https://doi.org/10.15350/17270529.2022.3.31

УДК 544.3.01+544.032.4

Вязкость и затвердевание расплавов $Al_{100-x}Cu_x$ (x=5, 10, 17, 25 ат.%)

С. Г. Меньшикова

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Аннотация. С помощью метода затухающих крутильных колебаний в интервале температур от ликвидуса до 1200 °С исследованы температурные зависимости вязкости расплавов бинарной системы Al-Cu с содержанием 5, 10 (доэвтектические); 17 (эвтектический) и 25 (заэвтектический) ат.% меди. Для всех составов обнаружены особенности на политермах вязкости, связанные со структурным состоянием расплавов. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии выполнено сравнительное исследование образцов, полученных спиннингованием расплава в зависимости от температуры закалки (750 °С, 1200 °С) и состава сплава. В доэвтектическом сплаве с бóльшим содержанием меди, независимо от температуры закалки расплава, образуется более пересыщенный твердый раствор Al(Cu). Температурный режим обработки расплавов перед закалкой влияет на структуру и механические характеристики твердых образцов, сформированных при спиннинговании.

Ключевые слова: вязкость расплава, концентрация, сверхбыстрое охлаждение, затвердевание, микроструктура, спиннингование расплава.

✉ *Светлана Меньшикова, e-mail: svetlmensh@udman.ru*

Viscosity and Solidification of the $Al_{100-x}Cu_x$ (x=5, 10, 17, 25 at.%) Melts

Svetlana G. Menshikova

Udmurt Federal Research Center UB RAS (34, T. Baramzina St., Izhevsk, 426067, Russian Federation)

Summary. The method of damped torsional vibrations was used to study the temperature dependences of the viscosity of melts of the Al-Cu binary system containing 5, 10 (hypoeutectic); 17 (eutectic) and 25 (hypereutectic) at.% of copper. For all compositions near a temperature of 800 °C, a deviation of the viscosity polytherms from the Arrhenius dependence was found, which was associated with the features of the structural state of the melts. The samples were obtained by melt spinning; the comparative study of the samples was performed using X-ray diffraction analysis and electron microscopy taking into account the quenching temperature (750 and 1200 °C) and alloy composition. In a hypoeutectic alloy with a higher copper content, regardless of the melt quenching temperature, a more supersaturated Al(Cu) solid solution is formed. The temperature treatment of the melts before quenching affects the structure and mechanical characteristics of the solid samples formed during spinning. All samples are crystalline and represented by α-Al and Al_2Cu phases. The effect of the melt heat treatment on the morphology, size and lattice periods of the structural constituents of the alloys of all compositions is shown. The selected heat-treatment modes are reflected in the average value of the microhardness of the alloys. The hypoeutectic alloys with a higher copper content have higher microhardness values due to a more dispersed structure, a larger volume fraction of finely dispersed eutectics, and a more supersaturated Al(Cu) solid solution. In the hypereutectic alloys, higher microhardness values are in the alloys with a higher concentration due to a larger amount of the hard component - Al_2Cu aluminides.

Keywords: melt viscosity, concentration, ultrafast quenching, solidification, microstructure, melt spinning.

✉ *Svetlana Menshikova, e-mail: svetlmensh@udman.ru*

ВВЕДЕНИЕ

С развитием новой техники и повышением качества продукции предъявляются высокие требования к материалам, в частности, на основе алюминия, касающиеся жаропрочности, пластичности, вязкости разрушения, коррозионной стойкости и т.п. Совершенствование эксплуатационных характеристик сплавов возможно путем воздействия на них в жидком состоянии с последующим быстрым затвердеванием расплава [1]. Для оптимизации технологии выплавки большую роль играет информация о структуре и свойствах сплавов в жидком состоянии и исследование влияния состояния жидкой фазы на процессы затвердевания расплавов. Сведения о состоянии жидкой фазы можно получить при

исследовании температурных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплавов, таких как электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, вязкость, плотность. Вязкость считается одним из наиболее показательных структурно-чувствительных параметров, характеризующих особенности жидких металлических расплавов [2].

В настоящей работе исследуются сплавы на основе алюминия с добавками меди. Сплавы системы Al-Cu относятся к эвтектическому типу. На диаграмме фазовых равновесий в области, богатой алюминием, эвтектическая точка соответствует 17 ат.% Cu. Компоненты образуют между собой твердые растворы с ограниченной растворимостью. Эвтектика состоит из α-твердого раствора Cu в Al и упрочняющей фазы Al_2Cu [3]. При комнатной температуре медь растворяется в алюминии в количестве около 0.2 масс.%, а максимальная растворимость при эвтектической температуре 548 °C соответствует 5.7 масс.%. Любой сплав, содержащий до 5.7 масс.% Cu, можно перевести в однофазное α-состояние соответствующим нагревом. Это состояние фиксируется быстрым охлаждением – закалкой. На изменении растворимости соединения Al_2Cu в α-твердом алюминиевом растворе основана упрочняющая термическая обработка в Al-Cu сплавах. Подобные сплавы эвтектического типа находят широкое применение в качестве материалов для отливок и конструкционных материалов, поскольку имеют очень хорошие технологические качества. Данные свойства обеспечиваются вязкой матрицей и прочными включениями второй фазы. Наилучшие свойства сплавов характеризуются свойствами фаз эвтектики и выбором условий кристаллизации, приводящих к выгодной микроструктуре. Сплавы алюминия с медью востребованы в различных производственных сферах, широко используются в изготовлении воздушного транспорта и наземных конструкций, т.к. обладают относительно небольшим весом, высокой прочностью, низким коэффициентом трения, хорошими пластическими свойствами, однородной плотностью. Также сплавы отличаются относительно простой технологией получения, хорошо поддаются литью, ковке. После термообработки хорошо режутся и свариваются, имеют отличные механические свойства, жаростойки. В то же время жидкотекучесть и ликвация у них заметно хуже, чем, например, у силуминов. Механические свойства сплавов этой системы в термоупрочненном состоянии достигают, а иногда и превышают механические свойства низкоуглеродистых сталей. Их существенный недостаток – низкая коррозионная стойкость, поэтому необходимо использовать поверхностные защитные покрытия.

Вязкость жидких сплавов системы Al-Cu исследована большим количеством исследователей, например, в работах [4 – 8]. Рассмотрены температурные, временные и концентрационные зависимости вязкости расплавов Al-Cu в широком температурном диапазоне. Довольно подробно обзор по данному направлению проведен в работе [9]. Несмотря на большой объем исследований, до сих пор ведутся споры, касающиеся наличия или отсутствия аномалий на политермах структурно-чувствительных свойств, в том числе вязкости. Противоречий в интерпретации результатов выбранной системы довольно много.

Вопросы затвердевания расплавов системы Al-Cu также интенсивно исследуются. Хорошо освещены исследования процессов кристаллизации жидких сплавов при небольших (~1 град/с) и средних (~10^3 град/с) скоростях охлаждения в нормальных условиях и под влиянием сильных магнитных полей [10], в результате пластической деформации [11] и т.п. Однако, исследования структуры и свойств сплавов, полученных при больших скоростях охлаждения (~10^5 – 10^6 град/с) немногочисленны, имеется лишь несколько работ, в частности, [10, 11]. В результате быстрого охлаждения расплавов Al-Cu в работе [11] для состава $Al_{96}Cu_4$ (ат.%) был получен аномально пересыщенный твердый раствор меди в алюминии. Методом испарения в вакууме в работе [12] получены пленки сплавов Al-Cu с содержанием меди 10, 15 и 20 ат.% в аморфно-кристаллическом состоянии. Однако влияние температуры перегрева расплавов над ликвидусом при сверхбыстром охлаждении расплавов выбранной системы, в области, богатой алюминием, практически не изучено.

Таким образом, учитывая высокий интерес к сплавам данной системы, обнаруженные противоречия в интерпретации результатов, исследования вязкости и затвердевания расплавов в условиях сверхбыстрого охлаждения являются актуальными. Для исследования выбраны сплавы Al-Cu с содержанием меди 5, 10, 17 и 25 ат.%.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования вязкости расплавов проводили на высокотемпературном вискозиметре, автоматизированная установка подробно описана в работе [13]. Методика относится к нестационарным методам измерения вязкости и основана на регистрации крутильных колебаний системы цилиндрического тигля, заполненного исследуемым расплавом. Образцы для исследования вязкости заданных составов (с содержанием меди 5, 10, 17 и 23 ат.%) получали сплавлением особого чистого алюминия марки А(999) и лигатуры $Al_{70}Cu_{30}$ (ат.%) в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1200 ^{o}C и изотермической выдержке не менее 1 часа. Защитной атмосферой служил высокочистый гелий. Измерения проводили в корундовых тиглях с двумя торцевыми поверхностями трения. Температурные зависимости вязкости получали в режимах нагрева и последующего охлаждения. Для гомогенизации расплава перед началом измерений жидкие сплавы изотермически выдерживались в течение 10 минут. При расчете вязкости учитывали изменение плотности расплавов с изменением температуры, используя данные работ [14, 15].

С помощью методов металлографического анализа сравнивали структуры образцов выбранных составов, полученных спиннингованием расплава с разным структурным состоянием на быстровращающийся медный диск, т.е. в результате сверхбыстрого охлаждения расплава. Метод спиннингования подробно описан в работе [16]. Скорость охлаждения ~10^6 град/с. Образцы представляли собой ленты толщиной ~50 мкм, шириной ~10 мм. Для удобства приготовления шлифов для исследования образцы заливали бакелитом в запрессовочном станке "XQ-2B". Далее производилась шлифовка, полировка и травление поверхности образцов. Микроструктура полученных образцов наблюдалась в металлографическом микроскопе Neophot - 21, оснащенном системой автоматизации анализа и фотографирования структуры. Для определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали систему Quattro S – Санирующий электронный микроскоп (СЭМ) со стандартным детектором DBS (детектор направленного обратного рассеяния) ABS/CBS. Ошибка в определении процентного содержания элементов в образцах не более 5 %. С целью изучения структуры и фазового состава на аппарате Дрон-6 в монохроматизированном Cu-K_α излучении выполняли рентгеноструктурные измерения. Диапазон съемки углов 2θ составлял от 20 до 120°, шаг по углу 0.05^{o}, время экспозиции 20 с. Выбор режимов съемки производили исходя из необходимости достижения достаточной точности при определении углового положения дифракционных максимумов и интегральной интенсивности. Для обработки рентгенограмм использовали программу PHAN из пакета MIS&A. В программу вводили профили исследуемых образцов и проводили их обработку. Микротвердость (по Виккерсу, H_v) образцов определяли на микротвердомере ПМТ-3М. Нагрузка на индентор составляла 50 г с выдержкой 10 с. Значения H_v усредняли по 20 измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов системы Al-Cu приведены на рис. 1. Измерения выполнены в режиме ступенчатых нагрева и охлаждения с шагом по температуре 25 – 30 ^{o}C. Первый цикл нагрев-охлаждение на рис. 1 изображен закрашенными кружками – нагрев, белыми – последующее охлаждение. Повторный цикл нагрев-охлаждение после кристаллизации изображен треугольниками (закрашенные – нагрев, белые – охлаждение). Общая относительная погрешность определения вязкости не превышает 4 %.

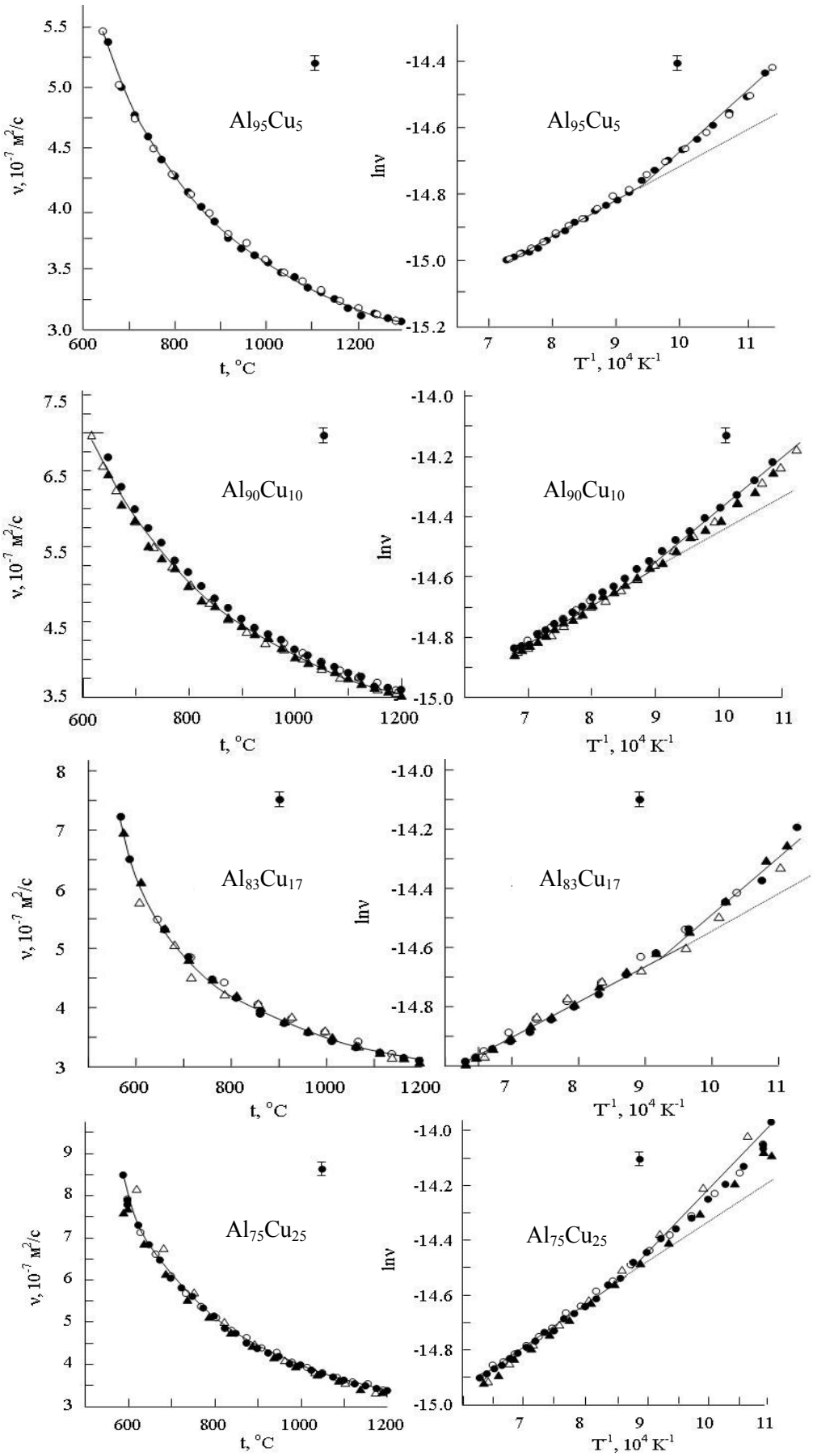

Рис. 1. Температурные зависимости вязкости расплавов Al-Cu в режиме нагрева (темные кружки) и охлаждения (светлые кружки) в координатах ν(t) и координатах lnν(1/T)

Fig. 1. Temperature dependences of the viscosity of Al-Cu melts during heating (dark circles) and cooling (light circles) in the coordinates ν(t) and coordinates lnν(1/T)

Как видно из рис. 1, вязкость жидких сплавов при повышении температуры уменьшается. При этом значения, полученные в режимах нагрева и последующего охлаждения, одинаковы во всем исследованном интервале температур. Для анализа данных температурных зависимостей вязкости воспользовались уравнением Аррениуса [13]:

$$\nu = Ae^{\frac{E_{act}}{RT}}, \quad (1)$$

где A – постоянная величина (изменяется незначительно при изменении вязкости и температуры в широком диапазоне), E_{act} – энергия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры $\ln\nu(1/T)$ также приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что зависимости $\ln\nu(1/T)$ в рассмотренном температурном интервале нельзя описать одной линейной функцией, необходимо разделение на два температурных интервала. Параметры уравнений вида (1), описывающих политермы вязкости расплавов, приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, энергия активации вязкого течения с увеличением содержания Cu в расплаве увеличивается. Известно, что элементарный акт процесса вязкого течения состоит в преодолении молекулярно-кинетической единицы потенциального барьера при переходе из одного положения в другое. Для этого необходимо обладать достаточной энергией. Эту энергию и представляет собой E_{act}. Таким образом, с увеличением концентрации меди в расплаве для вязкого течения требуется более высокая энергия активации. Для жидких сплавов Al-Cu обнаруженное отклонение температурных зависимостей вязкости от экспоненциальной предполагает возможность изменений в структуре расплава при его нагреве, при этом процессы, происходящие в расплаве, обратимы. Температура, при которой начинается отклонение, близка к температуре 800 ^{o}C.

Таблица 1. Параметры аппроксимирующих уравнений политерм вязкости расплавов Al-Cu

Table 1. Parameters of the approximating equations for the viscosity polytherms of Al-Cu melts

Concentration Cu, at.%	$A\cdot10^7$, m^2/sec		E_{act}, kJ/mol	
	до излома before breaking	**после излома** after a break	**до излома** before breaking	**после излома** after a break
5	0.83±0.07	1.24±0.02	13.30±0.03	9.57±0.01
10	0.50±0.02	1.10±0.04	17.04±0.07	10.06±0.03
17	0.45±0.04	1.14±0.08	18.79±0.03	10.87±0.02
25	0.34±0.07	0.98±0.04	21.50±0.02	12.20±0.07

Известно, что состояние расплава оказывает влияние на структуру и свойства получаемых в результате затвердевания сплавов. Поскольку при исследовании расплавов Al-Cu в интервале температур от ликвидуса до 1200 ^{o}C были обнаружены особенности температурных зависимостей вязкости, в работе выполнены сравнительные исследования образцов, полученных из расплавов с разным структурным состоянием из данного температурного диапазона. Образцы получали после нагрева расплавов до температур: 750 ^{o}C (вблизи ликвидуса сплавов), 1200 ^{o}C (перегрев чуть более 400 градусов над ликвидусом), а также до 1200 ^{o}C с остановкой на 750 ^{o}C. Время выдержки расплава на каждой температуре 10 минут. Для исследования выбирали как контактную с закалочным диском сторону лент, так и свободную.

Исследования, выполненные методом рентгеноструктурного анализа, показали, что структура сплавов состоит из двух кристаллических фаз α-Al (cF4/1, куб.) и Al_2Cu (tI12/2, тетр.).

На рис. 2 представлена структура сплавов, полученных в результате медленного охлаждения расплавов от температуры 750 ^{o}C. В структуре доэвтектических сплавов видны крупные первичные кристаллы фазы α-Al в виде дендритов с округлым сечением ветвей (на рис. 2, *a*,*b* фаза отмечена цифрой 1) и нормальная крупнопластинчатая эвтектика (α-Al+Al_2Cu) (на рис. 2, *a*,*b* эвтектика отмечена цифрой 2). Ведущей фазой в эвтектике является более тугоплавкая фаза, а именно, фаза Al_2Cu. В сплаве с 10 ат.% Cu объемная доля

первичной фазы α-Al меньше, она более тонко разветвленная, толщина осей второго порядка примерно в 5 раз меньше, чем в сплаве с 5 ат.% Cu. Микроструктура сплава эвтектического состава представлена на рис. 2, *c*. Видна однонаправленная эвтектическая структура (α-Al + Al_2Cu). В микроструктуре сплава заэвтектического состава видны крупные первичные кристаллы фазы Al_2Cu (на рис. 2, *d* отмечены цифрой 1), между первичными кристаллами располагается эвтектика (α-Al + Al_2Cu) (на рис. 2, *d* отмечены цифрой 2).

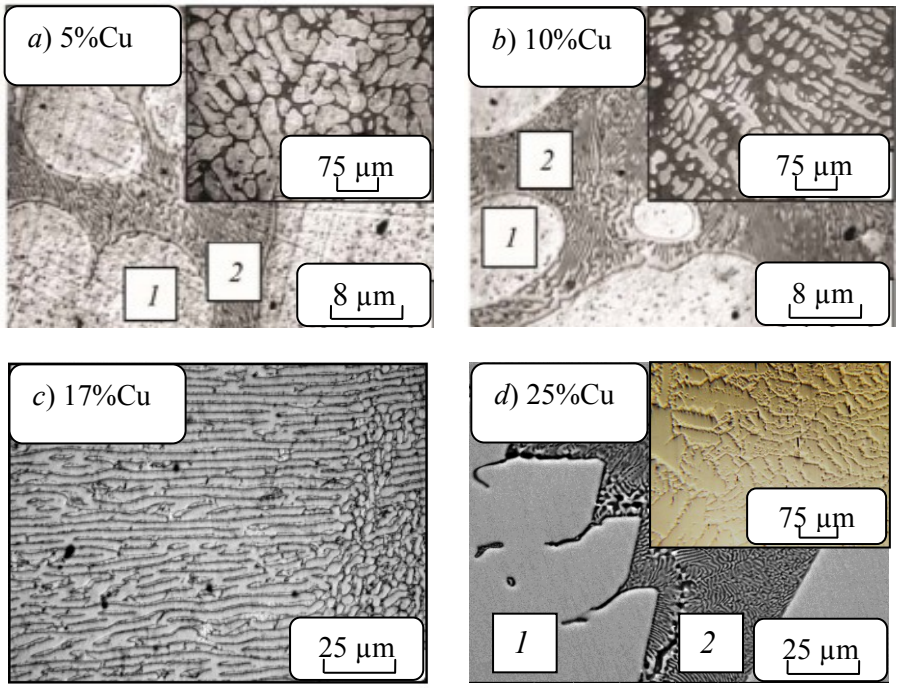

Рис. 2. Микроструктура сплавов $Al_{95}Cu_5$, $Al_{90}Cu_{10}$, $Al_{83}Cu_{17}$, $Al_{75}Cu_{25}$ (750 °C, 20 град/мин)
Fig. 2. Microstructure of the $Al_{95}Cu_5$, $Al_{90}Cu_{10}$, $Al_{83}Cu_{17}$, $Al_{75}Cu_{25}$ alloys (750 °C, 20 deg/min)

Перегрев расплавов до 1200 °C существенно не влияет на характер затвердевания, незначительно изменяется морфология, немного измельчается структура. Фазовый состав соответствует равновесной диаграмме состояний данной системы [3]. В работе [17] выполнены подобные исследования для сплавов с содержанием 67.8, 25, 82.9 и 90 ат.% Al. Показано, что перегрев расплавов от температуры выше ликвидуса на 50 °C до 1100 °C приводит к изменению содержания меди в α-Al фазе на 0.5 – 1.0 %, в зависимости от состава, что отражается на значениях параметра решетки составляющих сплавы фаз [17].

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы-ленты всех составов, независимо от режима получения, кристаллические. В доэвтектических сплавах основной структурной составляющей является α-Al, в промежутках фиксируется мелкодисперсная эвтектика (α-Al+Al_2Cu). Толщина эвтектической прослойки варьируется в пределах ~20 – 40 нм в зависимости от состава, в частности, для сплава $Al_{95}Cu_5$ составляет ~20 нм (рис. 3, *a*) [18].

В заэвтектических сплавах основа – интерметаллиды Al_2Cu, в пространстве между которыми также располагается эвтектика (α-Al+Al_2Cu), для сплава $Al_{75}Cu_{25}$ ее толщина не превышает 60 нм (рис. 3, *b*). Состав полученных образцов, так же как и в случае с небольшими скоростями охлаждения, соответствует равновесной фазовой диаграмме, однако, как показано в работе [18], периоды решеток составляющих сплавы фаз отличаются от равновесных. Данные значения представлены в табл. 2 [18], а также в табл. 3. Ошибка в определении периода решеток фаз не превышает 0.00008 нм. Для сплавов доэвтектических составов $Al_{95}Cu_5$, $Al_{90}Cu_{10}$ (см. табл. 2) различий в значениях периодов решетки фаз с изменением температуры закалки лент не обнаружено. Для контактной и свободной сторон лент значения параметров одинаковы, поэтому в табл. 2 значения представлены для одной из

сторон, а именно, контактной. Как видно из табл. 2 с увеличением содержания меди в сплаве параметр решетки фазы α-Al уменьшается. Известно, что 1 % Cu уменьшает параметр решетки Al на 0.00049 нм. Таким образом, факт изменения значения параметра решетки фазы α-Al может быть связан с аномальным пересыщением α-Al медью. В значениях периода решетки фазы Al_2Cu нет существенных изменений. Морфологические особенности структуры и данные табл. 2 позволяют утверждать, что сплавы кристаллизуются по метастабильной диаграмме состояния и исходно доэвтектические попадают в область α-Al-твердого раствора.

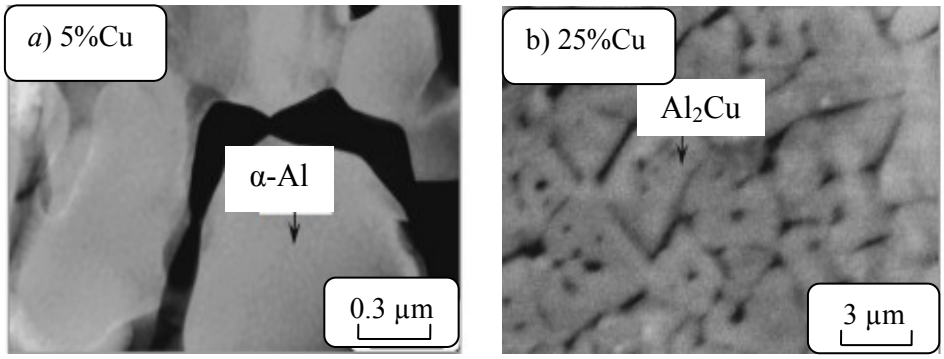

Рис. 3. Микроструктура лент $Al_{95}Cu_5$ (*a*) [18], $Al_{75}Cu_{25}$ (*b*) (1200°C→750 °C →закалка)
Fig. 3. Microstructure of the $Al_{95}Cu_5$ (a) [18], $Al_{75}Cu_{25}$ (b) ribbons (1200°C→750 °C → quenching)

Таблица 2. Периоды решеток составляющих сплавы фаз в лентах $Al_{95}Cu_5$ и $Al_{90}Cu_{10}$, нм [18]

Table 2. Lattice periods of the constituting alloys phases in the $Al_{95}Cu_5$ and $Al_{90}Cu_{10}$ ribbons, nm [18]

Табличные данные / Tabular data	$Al_{95}Cu_5$	$Al_{90}Cu_{10}$
a(α-Al) = 0.40490	a(α-Al) = 0.40407	a(α-Al) = 0.40364
a(Al_2Cu) = 0.60500 c(Al_2Cu) = 0.48800	a(Al_2Cu) = 0.60501 c(Al_2Cu) = 0.48802	a(Al_2Cu) = 0.60502 c(Al_2Cu) = 0.48801

Для заэвтектического сплава дальнейшие рентгеноструктурные исследования показали (см. табл. 3), что режим получения лент влияет на значения периодов решеток составляющих сплав фаз. Как видно из табл. 3, значения периодов решеток фаз не одинаковы для контактной и свободной сторон ленты, а также зависят от температуры закалки расплава.

Таблица 3. Периоды решеток составляющих сплав фаз для контактной и свободной сторон ленты $Al_{75}Cu_{25}$ в зависимости от режима получения, нм

Table 3. Lattice periods of the constituting alloy phases for the contact and free sides of the $Al_{75}Cu_{25}$ ribbons depending on the regime production, nm

750 °C→закалка 750 °C→hardening		**1200 °C→закалка** 1200 °C→ hardening		**1200 °C→750 °C→закалка** 1200 °C→750 °C→ hardening	
контактная contact	**свободная** free	**контактная** contact	**свободная** free	**контактная** contact	**свободная** free
a(α-Al) 0.40464 a(Al_2Cu) 0.60742 c(Al_2Cu) 0.60626	a(α-Al) 0.40428 a(Al_2Cu) 0.60669 c(Al_2Cu) 0.60603	a(α-Al) 0.40497 a(Al_2Cu) 0.60712 c(Al_2Cu) 0.48821	a(α-Al) 0.40496 a(Al_2Cu) 0.60696 c(Al_2Cu) 0.48807	a(α-Al) 0.40467 a(Al_2Cu) 0.607730 c(Al_2Cu) 0.48854	a(α-Al) 0.40428 a(Al_2Cu) 0.60670 c(Al_2Cu) 0.60604

Как оказалось, для выбранного и других заэвтектических сплавов, в частности сплава $Al_{70}Cu_{30}$ [18], перегрев до температуры 1200 °C без остановки на 750 °C измельчает структуру сплава, по сравнению с образцами, полученным от 750 °C без перегрева. Режим охлаждения 1200 °C→остановка на 750 °C приводит к укрупнению структуры, по

отношению к образцам, закаленным от 1200 °C. Для режима 1200 °C→остановка на 750 °C структура заэвтектического сплава $Al_{75}Cu_{25}$ представлена на рис. 3, *b*, аналогична образцу сплава состава $Al_{70}Cu_{30}$ [16], полученного при тех же условиях. Режим получения лент влияет на их характеристики. Для заэвтектических сплавов ленты, закаленные от температуры 750 °C, более хрупкие, чем закаленные от 1200 °C, в них присутствуют трещины. В лентах, закаленных от температуры 1200 °C, трещин нет.

Выбранные режимы термообработки расплавов влияют на морфологию и размер структурных составляющих образцов. Это отражается на значении микротвердости сплавов. В табл. 4 приведены средние значения микротвердости образцов, полученных в различных условиях. Для состава с содержанием 5 % Cu значение микротвердости варьируется от 700 МПа при 1200 °C до 1000 МПа при 750 °C. Для сплава, который содержит 10 % Cu, можно отметить, что микротвердость, при тех же условиях получения, значительно выше, чем микротвердость предыдущего образца. В данном случае ее значение варьируется от 1300 МПа при 1200 °C до 2000 МПа при 1000 °C. Перегрев $Al_{77}Cu_{23}$ сплава до температуры 1200 °C и последующая закалка без остановки на 750 °C измельчает структуру сплава, это отражается на его микротвердости: среднее значение увеличивается почти в 1.5 раза, по сравнению с образцом, полученным от 750 °C. Упрочнение обусловлено измельчением твердой фазы Al_2Cu. Режим охлаждения 1200 °C→750 °C приводит к укрупнению структуры, по отношению к образцу, закаленному от 1200 °C, что также отражается на его значении микротвердости, как видно из табл. 4.

Таблица 4. Микротвердость сплавов в зависимости от условий получения

Table 4. Microhardness of the alloys depending on the conditions of preparation

Состав Composition	**Микротвердость, МПа** Microhardness, MPa		
	750 °C	1200→750 °C	1200 °C
$Al_{95}Cu_5$	1000 ± 100	1000 ± 100	700 ± 100
$Al_{90}Cu_{10}$	1300 ± 100	2000 ± 100	1750 ± 100
$Al_{75}Cu_{25}$	2500 ± 100	3000 ± 100	4500 ± 100

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование сплавов бинарной системы Al-Cu указывают на отрицательные значения энтальпии смешения компонентов во всем диапазоне концентраций [19]. Отрицательная энтальпия смешения предполагает экзотермическое смешение, что указывает на тенденцию к предпочтительному взаимодействию разного рода атомов, в нашем случае, атомов алюминия и меди. Известно, что сразу после плавления большинство сплавов микронеоднородны, в них могут присутствовать микрогруппировки атомов, упорядоченные по типу исходных кристаллических фаз [1], которые быстро разрушаются либо при повышении температуры расплава, либо постепенно в течение длительного времени вблизи ликвидуса сплавов [20]. Фазовый состав всех исследованных образцов до и после эксперимента одинаков, сплавы состоят из двух фаз: α-Al и Al_2Cu в разных соотношениях, в зависимости от состава. В исследованном температурном диапазоне от ликвидуса до 1200 °C для сплавов всех составов отклонение наблюдается при одной и той же температуре. Если в рассмотренных расплавах присутствуют упорядоченные кластеры, они, скорее всего, состоят из атомов алюминия и интерметаллического соединения Al_2Cu. Данные работы [21] подтверждают предположение о существовании химически упорядоченных микрогруппировок в расплавах исследованной нами системы. Предполагается, что для каждого рассмотренного сплава уменьшение энергии активации вблизи температуры 800 °C связано с разрушением микрогруппировок атомов на основе интерметаллического соединения Al_2Cu при повышении температуры. При охлаждении микрогруппировки восстанавливаются, о чем свидетельствует обратимость политерм вязкости. Таким образом, температура 800 °C условно делит состояние исследованных расплавов на "низкотемпературное" и

"высокотемпературное". "Высокотемпературное" состояние более однородное, по сравнению с "низкотемпературным". Аналогичные отклонения температурных зависимостей вязкости ранее были обнаружены в сплавах бинарных систем Al-Co, Al-Fe в области составов до 10 ат.% (Co/Fe) [22, 23].

Варьирование температурных режимов перед спиннигованием расплавов показало, что морфология структурных составляющих сплавов – интерметаллидов и эвтектики изменяется, что отражается и на свойствах сплавов, в частности, микротвердости. Исследования показали, что доэвтектические сплавы с более высоким содержанием меди обладают более высокими значениями микротвердости, что связано с более дисперсной структурой, а также бóльшим количеством мелкодисперсной эвтектики в объеме. В заэвтектических сплавах более высокие значения микротвердости в сплавах с большей концентрацией обусловлены бóльшим количеством дисперсной твердой составляющей-фазы Al_2Cu. Таким образом, сплавы упрочняются по твердорастворному и дисперсионному механизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные (в интервале от ликвидуса до 1200 °C) зависимости вязкости расплавов Al-Cu (5, 10, 17 и 25 ат. % Cu). Для всех расплавов температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают. Вблизи температуры 800 ^{o}C обнаружено отклонение политерм вязкости от аррениусовской зависимости, связанное, предположительно, со структурными превращениями в расплавах. Температура 800 ^{o}C условно делит состояние расплавов на "низкотемпературное" и "высокотемпературное".

Исследованы образцы составов $Al_{95}Cu_5$, $Al_{90}Cu_{10}$, $Al_{83}Cu_{17}$, $Al_{75}Cu_{25}$, полученные при охлаждении их расплавов со скоростью 10^6 град/с в зависимости от температуры закалки (750 и 1200 ^{o}C). Все образцы кристаллические, представлены фазами α-Al, Al_2Cu.

Показано влияние термообработки расплавов на морфологию, размер и периоды решеток структурных составляющих сплавов всех составов. Выбранные режимы отражаются на среднем значении микротвердости сплавов. Доэвтектические сплавы с более высоким содержанием меди обладают более высокими значениями микротвердости из-за более дисперсной структуры, бóльшей объемной доли мелкозернистой эвтектики, более пересыщенного твердого раствора Al(Cu). В заэвтектических сплавах более высокие значения микротвердости в сплавах с большей концентрацией вследствие бóльшего количества твердой составляющей-алюминидов Al_2Cu.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН в рамках гранта РНФ № 22-22-00674.

Studies were performed using equipment of Core shared research facilities "Center of physical and physical-chemical methods of analysis, investigations of properties and characteristics surface, nanostructures, materials and samples" of UdmFRC UB RAS within the framework of the Russian Science Foundation grant No. 22-22-00674.

Автор выражает искреннюю благодарность А.Ю. Корепанову за помощь в выполнении вискозиметрического эксперимента, а также А.А. Суслову за получение быстрозакаленных лент и полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.

REFERENCES

1. Brodova I. G., Popel' P. S., Barbin N. M., Vatolin N. A. *Iskhodnye rasplavy kak osnova formirovaniya struktury i svoystv alyuminievykh splavov* [Melts as the basis for the formation of the structure and properties of aluminum alloys]. Yekaterinburg: UrO RAN Publ., 2005. 370 p.

2. Баум Б. А., Клименков Е. А., Тягунов Б. А., Базин Ю. А. О природе аномалий на политермах свойств металлических расплавов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1984. № 11. С. 54-57.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х томах. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

4. Лыкасов Д. К., Чикова О. А. Вязкость жидких сплавов Al-Cu // Расплавы. 2007. № 4. С. 31-36.

5. Константинова Н. Ю., Попель П. С., Ягодин Д. А. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь-алюминий // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47, № 3. С. 354-359.

6. Sun M., Bian X. Abnormal changes in the viscosity behavior of $Al_{80}Cu_{20}$ melt and its relationship to the glass-forming ability // Materials Letters, 2002. vol. 56, iss. 5, pp. 620-623. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00565-7

7. Замятин В. М., Насыйров Я. А., Классен Н. И., Базин Ю. А., Баум Б. А. Аномалии на политермах вязкости жидких сплавов системы алюминий-медь // Журнал физической химии. 1986. Т. 60, № 1. С. 243-245.

8. Хуснутдинов Р. М., Мокшин А. В., Меньшикова С. Г., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Вязкостные и акустические свойства расплавов AlCu // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2016. Т. 149, № 5. С. 994-1004. http://dx.doi.org/10.7868/S0044451016050084

9. Меньшикова С. Г., Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Об особенностях вязкости расплавов $Al_{70}Cu_{30}$ и $Al_{65}Cu_{35}$ // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 23. С. 140-143.

10. Li C., Ren Z., Ren W., Wu Y., Zhong Y., Deng K. Nucleation and growth behavious of primary phase in Al-Cu hypereutectic alloy in high magnetic fields // Progress in Electromagnetics Research Letters, 2010, vol. 18, pp. 71-84. http://dx.doi.org/10.2528/PIERL10061301

11. Плотников В. А. Акустическая диссипация энергии при распаде пересыщенных твердых растворов // Письма в журнал технической физики. 2001. Т. 27, вып. 21. С. 84-89.

12. Habibi S., Jaleh B., Namdarmanesh A., Shamlo M. Effect of heat treatment on microhardness of some Al-Cu alloys prepared by vacuum coating // Material Science and Applications, 2014, no. 5, pp. 491-495. http://dx.doi.org/10.4236/msa.2014.58053

13. Бельтюков А. Л., Ладьянов В. И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 2. С. 155-161.

2. Baum B. A., Klimenkov E. A., Tyagunov B. A., Bazin Yu. A. O prirode anomaliy na politermakh svoystv metallicheskikh rasplavov. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya* [Izvestiya Vuzov. Ferrous Metallurgy], 1984, no. 11, pp. 54-57. (In Russian).

3. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: Spravochnik. V 3-kh tomakh. T. 1* [State Diagrams of Binary Metallic Systems: A Handbook. In 3 volumes. Vol. 1]. Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1996. 992 p.

4. Lykasov D. K., Chikova O. A. Vyazkost' zhidkikh splavov Al-Cu [Viscosity of Al-Cu Liquid Alloys]. *Rasplavy* [Melts], 2007. no. 4, pp. 31-36. (In Russian).

5. Konstantinova N. Y., Popel' P. S., Yagodin D. A. The kinematic viscosity of liquid copper-aluminium alloys. *High Temperature*, 2009, vol. 47, no. 3, pp. 336-341. https://doi.org/10.1134/S0018151X09030067

6. Sun M., Bian X. Abnormal changes in the viscosity behavior of $Al_{80}Cu_{20}$ melt and its relationship to the glass-forming ability. *Materials Letters*, 2002. vol. 56, iss. 5, pp. 620-623. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00565-7

7. Zamyatin V. M., Nasyyrov Ya. A., Klassen N. I., Bazin Yu. A., Baum B. A. Anomalii na politermakh vyazkosti zhidkikh splavov sistemy alyuminiy-med' [Anomalies in the viscosity polytherms of liquid alloys of the aluminum-copper system]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1986, vol. 60, no. 1. pp. 243-245. (In Russian).

8. Khusnutdinoff R. M., Mokshin A. V., Menshikova S. G., Beltyukov A. L., Ladyanov V. I. Viscous and acoustic properties of AlCu melts. *Journal Experimental and Theoretical Physics*, 2016, vol. 122, pp. 859-868. https://doi.org/10.1134/S1063776116040166

9. Men'shikova S. G., Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I. Ob osobennostyakh vyazkosti rasplavov $Al_{70}Cu_{30}$ i $Al_{65}Cu_{35}$ [On viscosity percularities of the $Al_{70}Cu_{30}$ and $Al_{65}Cu_{35}$ melts]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 23, pp. 140-143. (In Russian).

10. Li C., Ren Z., Ren W., Wu Y., Zhong Y., Deng K. Nucleation and growth behavious of primary phase in Al-Cu hypereutectic alloy in high magnetic fields. *Progress in Electromagnetics Research Letters*, 2010, vol. 18, pp. 71-84. http://dx.doi.org/10.2528/PIERL10061301

11. Plotnikov V. A. Acoustic energy dissipation during phase separation in oversaturated solid solutions. *Technical Physics Letters*, 2001, vol. 27, no. 11, pp. 928-930. https://doi.org/10.1134/1.1424396

12. Habibi S., Jaleh B., Namdarmanesh A., Shamlo M. Effect of heat treatment on microhardness of some Al-Cu alloys prepared by vacuum coating. *Material Science and Applications*, 2014, no. 5, pp. 491-495. http://dx.doi.org/10.4236/msa.2014.58053

13. Bel'tyukov A. L., Lad'yanov V. I. An automated setup for determining the kinematic viscosity of metal melts. *Instruments and Experimental Techniques*, 2008, vol. 51, no. 2, pp. 304-310. https://doi.org/10.1134/S0020441208020279

14. Курочкин А. Р., Попель П. С., Ягодин Д. А., Борисенко А. В., Охапкин А. В. Плотность сплавов медь-алюминий при температурах до 1400°С по результатам измерений гамма-методом // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51, № 2. С. 224-232.

15. Меньшикова С. Г. Молекулярно-динамическое моделирование локальной структуры расплавов // Химическая физика и мезоскопия. 2021. Т. 23, № 1. С. 80-89. https://doi.org/10.15350/17270529.2021.1.8

16. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.

17. Константинова Н. Ю. Вязкость расплавов медь-алюминий и влияние их гомогенизирующей термообработки на структуру после кристаллизации: дисс. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2009. 134 с.

18. Меньшикова С. Г., Ширинкина И. Г., Бродова И. Г., Ладьянов В. И., Суслов А. А. Исследование структуры и свойств сплавов алюминия с медью, полученных в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава // Металловедение и термическая обработка металлов. 2018. № 3 (753). С. 45-52.

19. Kanibolotsky D. S., Beloborodova O. A., Kotova N. V., Lisnyak V. V. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002, vol. 70, pp. 975-983. https://doi.org/10.1023/A:1022285010138

20. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 с.

21. Mudry S., Shtablavyi I., Shcherba I. Liquid eutectic alloys as a cluster solutions // Archives of Materials Science and Engineering, 2008, vol. 34, iss. 1, pp. 14-18. http://www.amse.acmsse.h2.pl/vol34_1/3413.pdf

22. Бельтюков А. Л., Меньшикова С. Г., Ладьянов В. И., Корепанов А. Ю. Вязкость жидких сплавов Al-Co с содержанием кобальта до 15 ат.% // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 5. С. 707-715. https://doi.org/10.7868/S0040364416050070

23. Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Lad'yanov V. I. The Viscosity of Binary Al-Fe Melts in the Al-rich Area // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, vol. 410, pp. 1-10. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.028

14. Kurochkin A. R., Popel' P. S., Yagodin D. A., Borisenko A. V., Okhapkin A. V. Density of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1400°C determined by the gamma-ray technique. *High Temperature*, 2013, vol. 51, no. 2, pp. 197-205. https://doi.org/10.1134/S0018151X13020120

15. Men'shikova S. G. Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie lokal'noy struktury rasplavov [Molecular dynamic simulation of the local structure of Al-Cu melts in liquid and supercooled states]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2021. vol. 23, no. 1, pp. 80-89. (In Russian). https://doi.org/10.15350/17270529.2021.1.8

16 Miroshnichenko I. S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Hardening from the liquid state]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1982. 168 p.

17. Konstantinova N. Yu. *Vyazkost' rasplavov med'-alyuminiy i vliyanie ikh gomogeniziruyushchey termoobrabotki na strukturu posle kristallizatsii* [Viscosity of copper-aluminum melts and the effect of their homogenizing heat treatment on the structure after crystallization]. Diss. kand. fiz.-mat. nauk. Ekaterinburg. 2009. 134 p.

18. Menshikova S. G., Shirinkina I. G., Brodova I. G., Lad'yanov V. I., Suslov A. A., A study of the structure and properties of aluminum alloys with copper produced under superfast cooling of melt. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018.vol. 60, no. 3. pp. 177-184. https://doi.org/10.1007/s11041-018-0257-7

19. Kanibolotsky D. S., Beloborodova O. A., Kotova N. V., Lisnyak V. V. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, vol. 70, pp. 975-983. https://doi.org/10.1023/A:1022285010138

20. Arsent'ev P. P., Koledov L. A. Metallicheskie rasplavy i ikh svoystva [Metal melts and their properties]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. 376 p.

21. Mudry S., Shtablavyi I., Shcherba I. Liquid eutectic alloys as a cluster solutions. *Archives of Materials Science and Engineering*, 2008, vol. 34, iss. 1, pp. 14-18. http://www.amse.acmsse.h2.pl/vol34_1/3413.pdf

22. Bel'tyukov A. L., Men'shikova S. G., Lad'yanov V. I., Korepanov A. Yu. Viscosity of liquid Al-Co alloys with a cobalt content up to 15 at. %. *High Temperature*, 2016, vol. 54, no. 5, pp. 667-674. https://doi.org/10.1134/S0018151X16050072

23. Bel'tyukov A. L., Menshikova S. G., Lad'yanov V. I. The Viscosity of Binary Al-Fe Melts in the Al-rich Area. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 410, pp. 1-10. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.028

Поступила 05.07.2022; принята к опубликованию 30.09.2022
Received July 05, 2022; accepted September 30, 2022

Информация об авторе

Меньшикова Светлана Геннадьевна, *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Российская Федерация, e-mail: svetlmensh@udman.ru*

Author information

Svetlana G. Menshikova, *Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russian Federation, e-mail: svetlmensh@udman.ru*