

УДК 536-12:54-143:546.62'74'64

© 2015 г. А. Л. Бельтюков¹, С. Г. Меньшикова, М. Г. Васин,
В. И. Ладьянов, А. Ю. Корепанов

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ Al–Ni–(La/Y/Ce)

Изучены температурные и временные зависимости вязкости жидких сплавов $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{86}Ni_8La_6$, $Al_{86}Ni_8Ce_6$ и расплавов бинарных систем Al–Ni и Al–Y с содержанием алюминия более 90 ат. %. Обнаружены немонотонные релаксационные процессы в расплавах Al–Y, Al–Ni–(La/Y/Ce) после перехода кристалл–жидкость, обусловленные разрушением неравновесного состояния, унаследованного от исходного гетерогенного твердого сплава и предложен их механизм.

Ключевые слова: расплав, вязкость, неравновесное и равновесное состояние расплава, релаксация.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе Al (80–90 ат. %) с переходными и редкоземельными металлами имеют высокую склонность к аморфизации и в аморфном состоянии отличаются высокими прочностными характеристиками по сравнению с литыми промышленными алюминиевыми сплавами при сохранении пластичности и коррозионной стойкости [1, 2]. Дальнейшее повышение аморфизирующей способности и улучшение свойств аморфных сплавов связано с возможностью воздействия на формирование их структуры в процессе сверхбыстрой закалки, т.е. на стадии получения путем температурно-временной обработки расплава [3].

Известно, что многие металлические расплавы, особенно многокомпонентные, сразу после плавления могут находиться в неравновесном состоянии, наследуемом от исходного многофазного твердого образца [4, 5]. Процесс их релаксации в состояние равновесия может длиться часами и часто имеет немонотонный характер. Кроме этого, в жидком состоянии могут фиксироваться также и метастабильные неравновесные состояния, из которых расплав без дополнительных воздействий (термических, механических и др.) выйти не может [4–6].

Для исследования особенностей релаксационных процессов обычно используются температурные и временные зависимости различных структурно-чувствительных свойств, в частности вязкости. На температурных зависимостях релаксационные процессы проявляются в виде необратимого изменения свойства при нагреве и последующем охлаждении, которое приводит к гистерезису политерм. При измерении свойств в изотермических условиях релаксационные процессы проявляются в виде немонотонного изменения его значений с течением времени. Часто временные зависимости имеют колебательный характер [7, 8].

В данной работе представлены результаты исследований температурных и временных зависимостей кинематической вязкости жидких сплавов $Al_{87}Ni_8Y_5$, $Al_{86}Ni_8La_6$, $Al_{86}Ni_8Ce_6$ (химический состав сплавов указан в ат. %) и расплавов бинарных систем Al–Ni и Al–Y с содержанием алюминия более 90 ат. % и предложен возможный механизм немонотонных релаксационных процессов, происходящих в них после плавления.

¹albeltyukov@mail.ru.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы Al–Ni и Al–Y были получены сплавлением алюминия марки А999 и лигатур $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}$ или $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в печи вискозиметра в атмосфере очищенного гелия при температуре 1100°C и изотермической выдержке не менее 1 ч. Лигатуру $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{15}$ получили сплавлением алюминия А999 и электролитического никеля (99.6 мас. %) в печи сопротивления при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре 1670°C в течение 30 мин. Лигатура $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и сплавы $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ были выплавлены в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Исходными компонентами при их выплавке служили металлы с содержанием (мас. %) основного элемента: алюминий 99.99, лантан 99.99, иттрий 99.8, церий 99.9 и электролитический никель 99.96.

Измерения вязкости проводили методом крутильных колебаний на автоматизированной установке по методике, подробно описанной в работе [9]. Все измерения проводили в защитной атмосфере очищенного гелия. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из Al_2O_3 . С целью исключения неконтролируемого влияния на процесс измерения образующейся на поверхности сплава оксидной пленки в тигель поверх образца помещали крышку, выполняющую роль второй торцевой поверхности [10]. Конструкция тигля с крышкой приведена в работе [11]. При изготовлении крышек использовали стаканчики из Al_2O_3 внешним диаметром на 0.5 мм меньше внутреннего диаметра тигля. В ходе эксперимента крышка плотно прилегала к верхней границе расплава и двигалась вместе с тиглем при совершении крутильных колебаний. Тигли и крышки предварительно отжигали в вакуумной печи при остаточном давлении 10^{-2} Па при температуре 1650°C и изотермической выдержке в течение 1 ч. Перед измерениями все образцы переплавляли при 1200°C в тигле с крышкой в печи вискозиметра с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Общая относительная погрешность измерения вязкости не превышает 4% при погрешности единичного измерения не более 2.5%.

Температуры плавления сплавов определили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [12] на анализаторе ВТА-983 с компьютеризированной системой регистрации. При термическом анализе регистрировали зависимость разности температур исследуемого образца и эталона от температуры эталона при нагреве и охлаждении с фиксированной скоростью. В качестве эталона использовали вольфрам. Все измерения проводили в защитной атмосфере очищенного гелия в тиглях из Al_2O_3 . Для уменьшения погрешности при определении температуры показания измерительной термопары были отградуированы по температурам фазовых превращений в чистых металлах (Sn, Bi, Al, Ag, Cu, Ni, Fe). Погрешность определения температуры в данном методе составляет $\pm 5^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (кривые 1–4) приведены типичные термограммы сплавов, полученные при нагреве со скоростью 100 град/мин. По термограммам определили температуры начала (t_s) и конца (t_l) процесса плавления сплавов. При данной скорости нагрева температура начала плавления сплавов бинарной системы Al–Y ($\sim 640^\circ\text{C}$) практически совпадает с температурой солидуса на диаграмме состояния ($\sim 639^\circ\text{C}$) [13], а температуры конца плавления сплавов превышают их температуры ликвидуса до 20°C . Это, по-видимому, связано с относительно высокой скоростью нагрева сплава при термическом анализе. При меньшей скорости нагрева (20 град/мин) температуры конца процесса плавления сплавов определить не удалось (рис. 1, кривая 5) в связи с недостаточной чувствительностью экспериментальной установки. Полученные нами температуры конца плавления сплавов приведены в таблице. Все дальнейшие исследования температурных (в режиме нагрева) и временных зависимостей вязкости проводи-

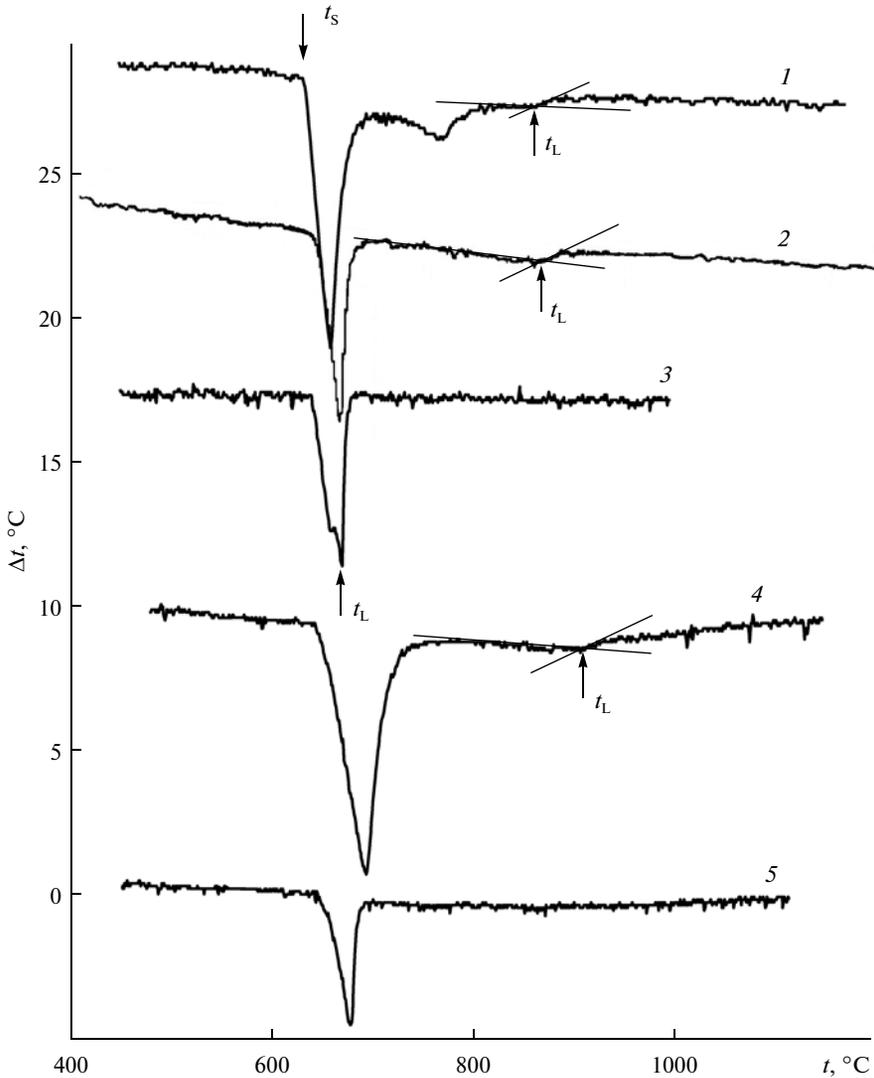


Рис. 1. Термограммы ДТА сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (2), Al_{99}Y_1 (3) и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (4), полученные при нагреве со скоростью 100 град/мин, и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (5) – при нагреве со скоростью 20 град/мин.

ли при температурах соответствующих однофазному жидкому состоянию сплавов, т.е. выше температур конца их плавления.

Типичные температурные зависимости вязкости расплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, полученные при нагреве и последующем охлаждении, приведены на рис. 2. На политермах наблюдается относительно резкое изменение значений вязкости в режиме нагрева и отрицательный гистерезис при последующем охлаждении. Аналогичные температурные зависимости вязкости были получены для жидких сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y/Tb})_2$ [14, 15]. Вид политерм, полученных при нагреве, и температура

Таблица

Температуры ликвидуса сплавов, времена релаксации расплавов при различных температурах и параметры аппроксимирующих уравнений температурных зависимостей вязкости, полученных в режиме охлаждения после длительных изотермических выдержек

Сплав	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$A \cdot 10^7, \text{м}^2/\text{с}$	$E_V \cdot 10^{-3}, \text{Дж/моль}$
$\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$	870	900	210 ± 20	1.29	9.23
		1050	130 ± 20		
		1200	75 ± 20		
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6^*$	860	900	250 ± 25	0.94	16.6
		1000	180 ± 20		
		1100	130 ± 10		
		1200	110 ± 10		
		1300	70 ± 10		
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6^*$	885	900	200 ± 20	1.28	13.2
		1000	160 ± 10		
		1100	135 ± 10		
		1200	80 ± 10		
Al_{99}Y_1	670	700	120 ± 20	1.7	9.1
		800	—		
Al_{95}Y_5	740	870	160 ± 20	1.4	13.4
		1070	80 ± 20		
$\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$	920	1000	200 ± 20	1.0	17.7
		1200	130 ± 20		

* Времена релаксации расплавов определены в работе [15].

начала гистерезиса вязкости зависят от режима измерений. В частности, при уменьшении длительности изотермической выдержки на каждой температуре происходит смещение температур резкого изменения вязкости и начала гистерезиса в область более высоких температур (рис. 2б). При повторном нагреве расплава без его кристаллизации политерма вязкости хорошо согласуется с температурной зависимостью, полученной в режиме охлаждения (рис. 2б, кривая 1).

При исследовании вязкости жидких сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ [15, 16] в изотермических условиях (изменения температуры не более $\pm 0.5^\circ\text{C}$) после нагрева образца от комнатной температуры, были получены немонотонные временные зависимости с ярко выраженным пиком на фоне уменьшающихся с течением времени значений (рис. 3). Относительная величина этого пика и значение времени, при котором он проявляется, уменьшаются при повышении температуры перегрева расплава по отношению к температуре ликвидуса. По временным зависимостям вязкости расплавов были определены значения времен релаксации как время, в течение которого в изотермических условиях устанавливаются постоянные значения вязкости (см. таблицу).

Дополнительно были проведены измерения температурных зависимостей вязкости расплавов после длительной изотермической выдержки (рис. 4). В этих опытах перед

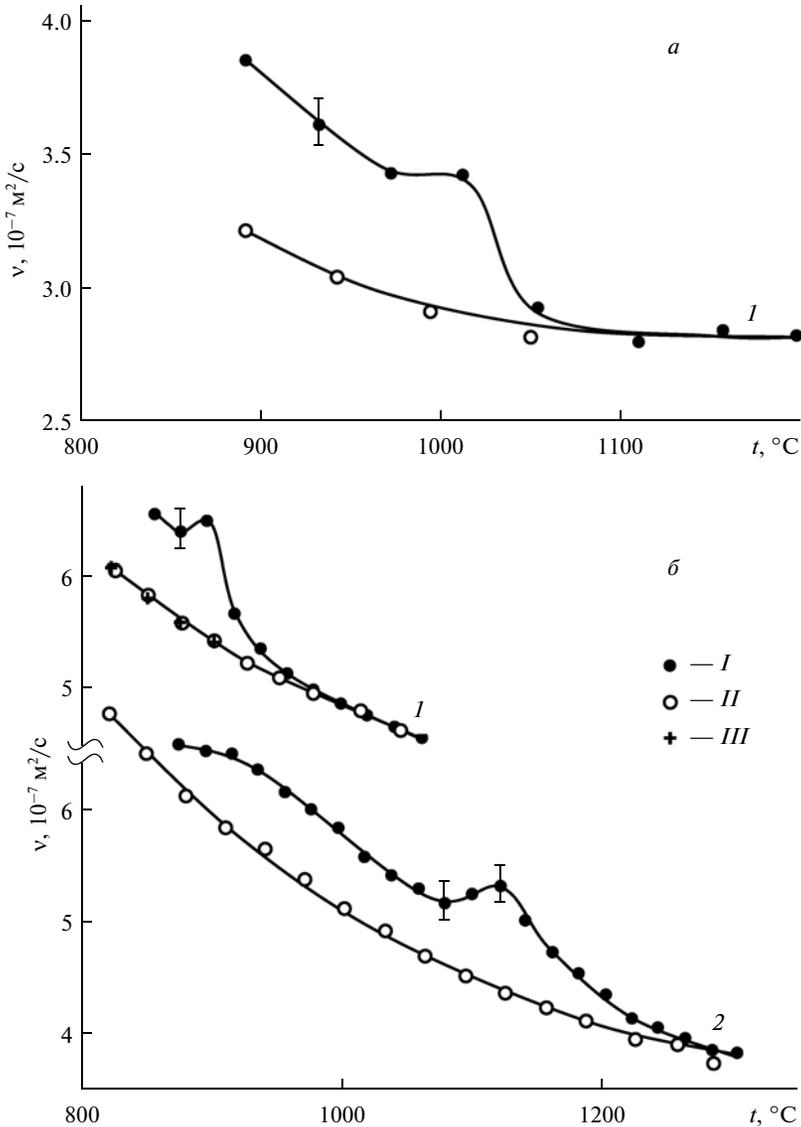


Рис. 2. Политермы вязкости расплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ [15] (б), полученные в режиме изотермических выдержек на каждой температуре в течение 30 мин (1) и 5 мин (2): I – нагрев; II – охлаждение; III – повторный нагрев без кристаллизации.

измерениями образец нагревали до заданной начальной температуры со скоростью 30–40 град/мин и проводили изотермическую выдержку, длительность которой превышала время релаксации расплава при данной температуре. Измерения вязкости проводили в режиме ступенчатого изменения температуры после изотермических выдержек на каждой температуре длительностью 15 мин. В этих условиях эксперимента были получены температурные зависимости вязкости расплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в режимах нагрева (после выдержки при 870°C в течение 300 мин) и охлаждения (после выдержки

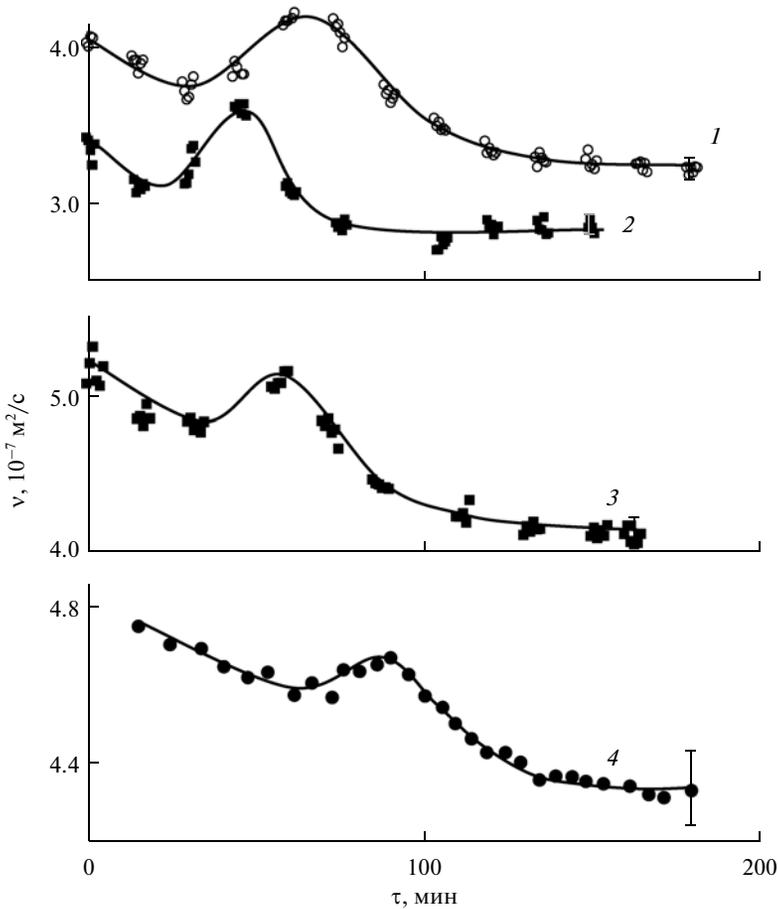


Рис. 3. Временные зависимости вязкости жидкого сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ при 1050°C (1) и 1200°C (2), а также расплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ (3) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ (4) при 1100°C [16].

при 1100°C в течение 90 мин) и жидких сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ в режиме охлаждения после длительных изотермических выдержек при различных температурах ($900, 1000, 1100^\circ\text{C}$ для $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ и $1050, 1200^\circ\text{C}$ для $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$). Полученные таким образом температурные зависимости вязкости имеют монотонный характер и удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса

$$v = A \cdot \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right),$$

где E_v – энергия активации вязкого течения, R – газовая постоянная, T – температура, A – предэкспоненциальный множитель. Параметры аппроксимирующих уравнений температурных зависимостей вязкости приведены в таблице.

Для выяснения природы наблюдаемых на политермах и изотермах вязкости жидких сплавов Al–Ni–PЗМ особенностей были изучены температурные и временные зависимости вязкости расплавов бинарных систем Al–Ni и Al–Y с содержанием алюминия более 90 ат. %. Политермы были получены в режиме нагрева и последующего охлаждения

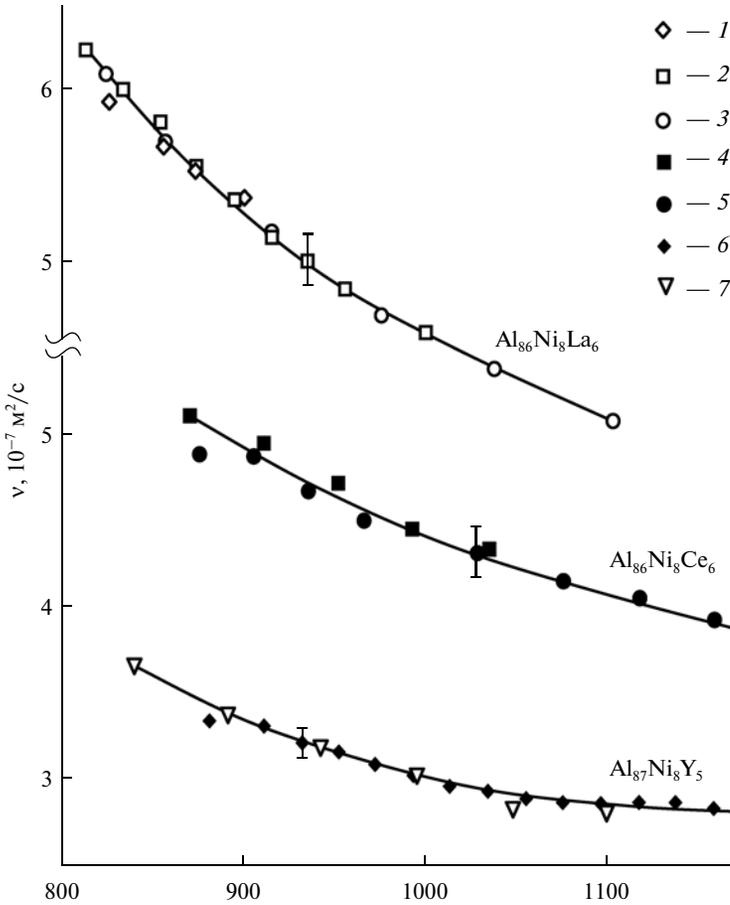


Рис. 4. Температурные зависимости вязкости расплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, полученные в режиме охлаждения после длительных изотермических выдержек при 900 (1), 1000 (2), 1100°C (3) для $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ и 1050 (4), 1200°C (5) для $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$, а также жидкого сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ в режиме нагрева после изотермической выдержки при 870°C (6) и в режиме охлаждения после выдержки при 1100°C (7).

расплава после изотермических выдержек на каждой температуре в течение 20 мин, а временные зависимости — при различных перегревах выше температуры ликвидуса после нагрева образца от комнатной температуры со скоростью 30–40 град/мин.

Температурные зависимости вязкости расплавов Al–Ni (рис. 5а), полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают и имеют монотонный характер [17]. Вязкость расплава Al–Ni при постоянной температуре (рис. 5б) не зависит от времени выдержки. Длительных релаксационных процессов в расплавах этой системы не обнаружено.

Температурные зависимости вязкости жидких сплавов Al_{95}Y_5 и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ приведены на рис. 6. Наблюдается относительно быстрое снижение значений вязкости в режиме нагрева вблизи ликвидуса и отрицательный гистерезис при последующем охлаждении. Аналогичные температурные зависимости вязкости ранее были получены для расплавов с содержанием иттрия менее 5 ат. % [18]. На рис. 7 приведены временные зависимости вязкости расплавов Al_{95}Y_5 и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при различных перегревах выше их темпера-

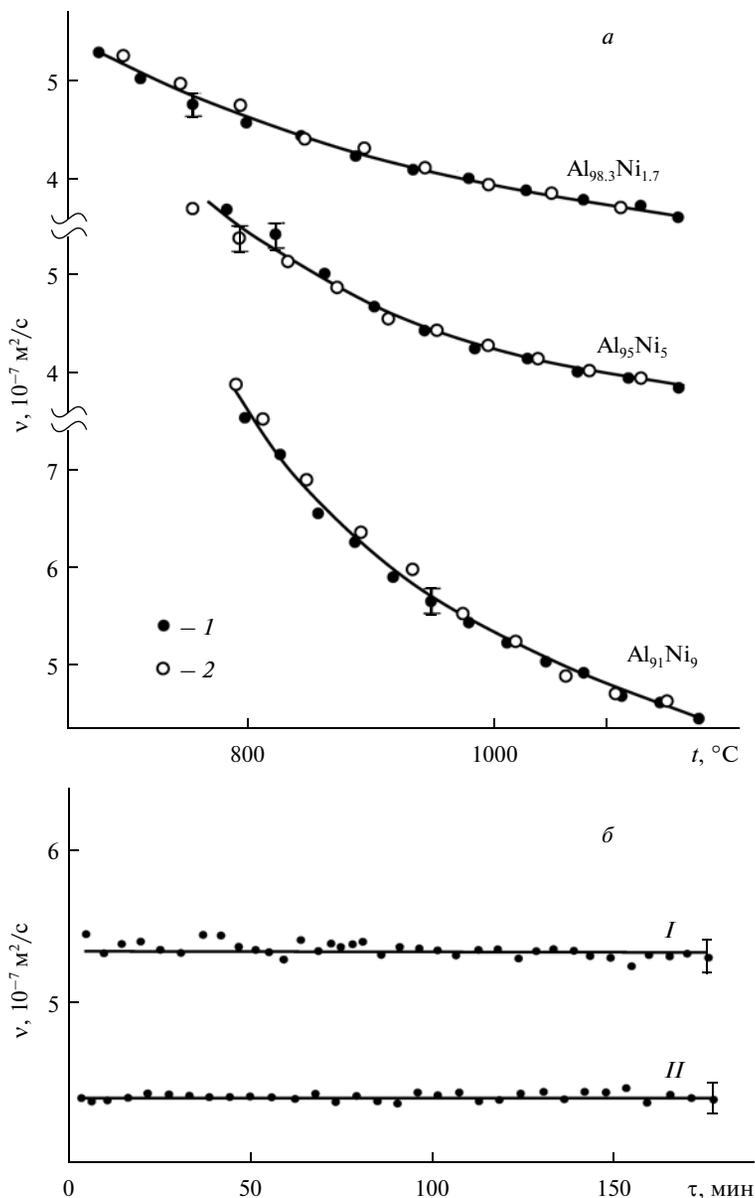


Рис. 5. Политермы вязкости расплавов Al–Ni (a) [17], полученные в режиме нагрева (I) и охлаждения (2), и временные зависимости вязкости жидкого сплава $\text{Al}_{95.5}\text{Ni}_{4.5}$ (б) при 760 (I) и 960°C (II).

тур ликвидуса [19]. Временные зависимости вязкости расплавов Al_{95}Y_5 при 870°C и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ при 1000 и 1200°C имеют немонотонный характер. Особенно ярко немонотонность проявляется на временных зависимостях вязкости расплава $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$. За исключением длительного роста значений в начале изотермической выдержки, эти временные зависимости качественно похожи на временные зависимости вязкости жидких спла-

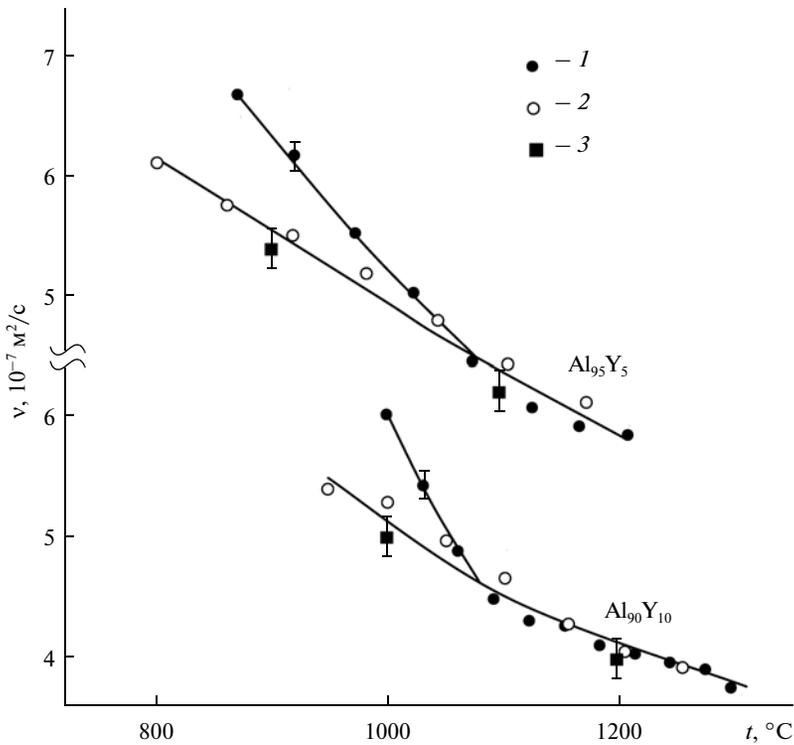


Рис. 6. Температурные зависимости вязкости расплавов Al–Y: 1 — режим нагрева; 2 — охлаждение; 3 — значения вязкости, установившиеся в течение длительных изотермических выдержек.

вов Al–Ni–(La/Y/Ce), рассмотренные ранее (рис. 3). Вязкость расплава Al_{95}Y_5 при 1070°C монотонно снижается в течение 80 мин (рис. 7а).

Кроме этого, было исследовано влияние длительности изотермической выдержки жидкого сплава Al_{95}Y_5 на его структуру в твердом состоянии. При этом образцы, запаянные в вакуумированные кварцевые ампулы, нагревали до 800°C , выдерживали в течение 20 и 120 мин и охлаждали закалкой в воду. Согласно рентгенофазовому анализу, полученные слитки содержат две фазы: α -твердый раствор на основе Al и соединение Al_3Y , что соответствует равновесной диаграмме состояния [13]. На снимке слитка, полученного после 20 мин выдержки при 800°C , наблюдаются кристаллы интерметаллида Al_3Y (рис. 8б), значительно различающиеся по размерам и форме: крупные дендритные кристаллы с линейными размерами от 100 до 500 мкм и кристаллы значительно меньшего размера преимущественно сферолитоподобной формы. Наличие крупных кристаллов Al_3Y в структуре слитка можно объяснить кристаллизацией сплава из двухфазной зоны. Следовательно, можно полагать, что сплав, нагретый до 800°C (его температура ликвидуса $\sim 740^\circ\text{C}$), в начале изотермической выдержки представляет собой гетерофазную систему, состоящую из жидкости и кристаллов соединения Al_3Y . Более мелкие кристаллы являются первичными кристаллами, образованными при кристаллизации расплава. Кроме этого, на шлифе присутствуют области протяженностью до 300 мкм, не содержащие первичных кристаллов Al_3Y , что может быть связано с неравномерным распределением иттрия в жидкой фазе образца перед закалкой.

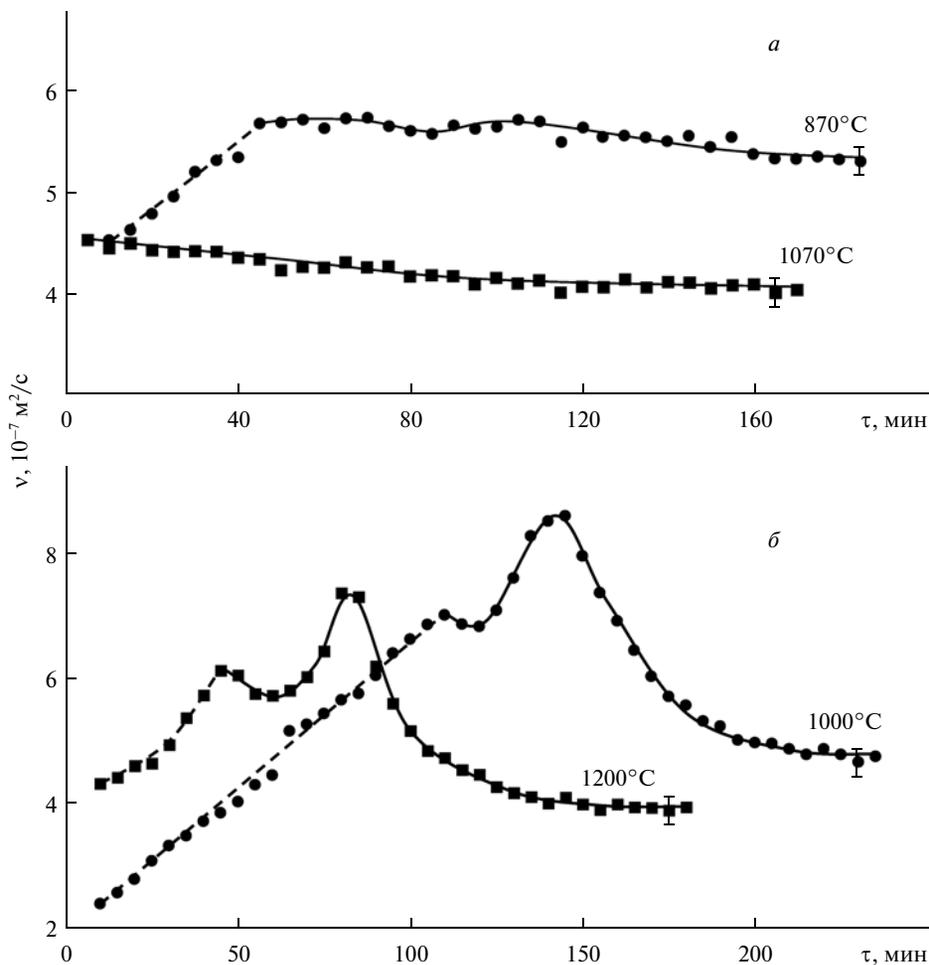


Рис. 7. Временные зависимости вязкости расплавов Al_{95}Y_5 (а) и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ (б) при различных температурах [19].

На снимке микроструктуры слитка, полученного после изотермической выдержки расплава при 800°C в течение 120 мин, наблюдаются кристаллы только интерметаллида Al_3Y (рис. 8б), образовавшиеся при кристаллизации жидкой фазы. Эти кристаллы равномерно распределены по всему объему образца. Следовательно, можно полагать, что данный образец перед закалкой является однофазным и иттрий равномерно распределен по его объему. С учетом этих результатов можно полагать, что длительный рост значений ν сплавов Al_{95}Y_5 и $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ в начале изотермических выдержек (рис. 7) не связан с увеличением вязкости, а является следствием изменения соотношения количества жидкой и твердой фаз в исследуемом сплаве при его плавлении. Используемая в работе методика измерения вязкости неприменима при изучении гетерофазных систем [20], однако такая форма представления результатов наглядно отражает процессы, происходящие в расплаве.

Длительные релаксационные процессы и гистерезис температурных зависимостей вязкости расплавов $\text{Al}-\text{Y}$ и жидких сплавов $\text{Al}-\text{Ni}$ – $(\text{La}/\text{Y}/\text{Ce})$, по-видимому, обуслов-

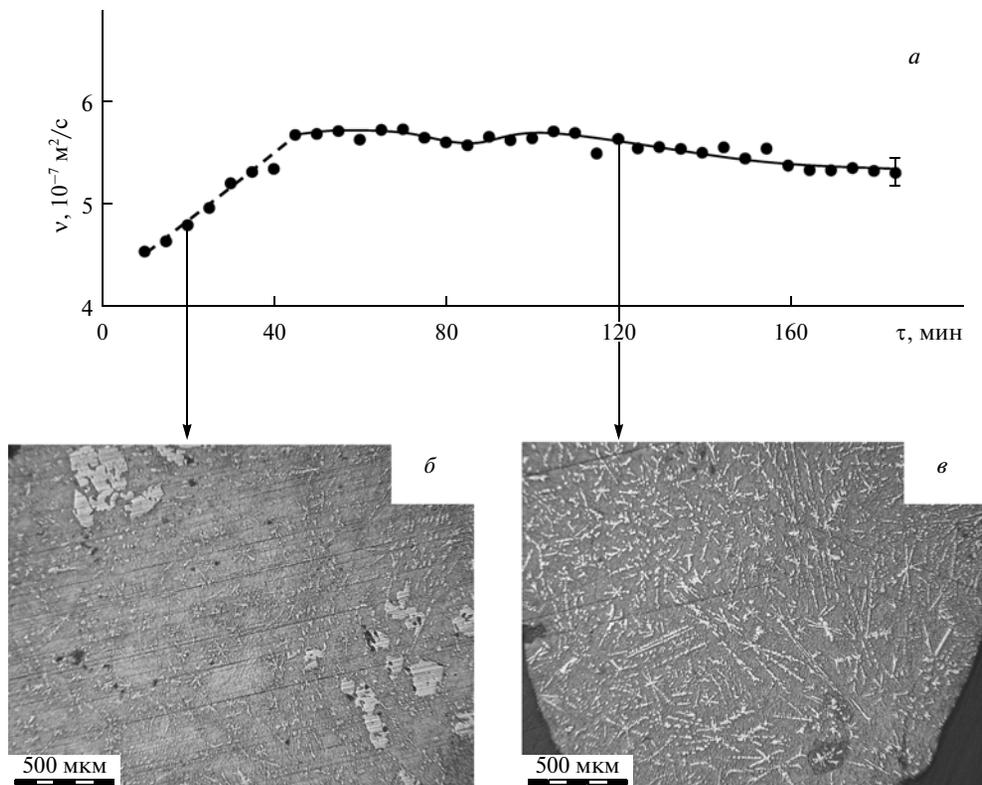


Рис. 8. Временная зависимость вязкости расплава (а) и микроструктура слитков сплава Al_{95}Y_5 , полученных закалкой в воду расплава после изотермической выдержки при 800°C в течение 20 мин (б) и 120 мин (в).

лены необратимым разрушением неравновесного состояния расплава, унаследованного от исходного гетерогенного твердого сплава. Это состояние в жидких сплавах может возникать вследствие наследования при плавлении атомных микрогруппировок с упорядочением по типу химических соединений, которые присутствуют в исходных твердых сплавах и имеют высокую температуру плавления. Рентгенофазовый анализ исходных твердых сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ показал наличие в каждом из них трех фаз: $\alpha\text{-Al}$ (твердый раствор на основе алюминия), Al_3Ni и соединения $\text{Al}_x\text{PЗM}_y$ (Al_3Y , $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ или $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ соответственно). Исходные бинарные сплавы Al–Ni и Al–Y в исследованном концентрационном интервале содержат две фазы: $\alpha\text{-Al}$ и Al_3Ni или Al_3Y соответственно. Учитывая отсутствие релаксационных процессов в расплавах бинарной системы Al–Ni, можно предположить, что причиной неравновесного состояния жидких сплавов Al–Y и Al–Ni–(La/Y/Ce) после плавления является остаточная неоднородность, связанная с существованием атомных микрогруппировок, локально упорядоченных по типу соединения $\text{Al}_x\text{PЗM}_y$, в частности в расплавах Al–Y и Al–Ni–Y это соединение Al_3Y , в расплавах $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ соответственно соединения $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$.

Немонотонный характер временных зависимостей вязкости расплавов при их релаксации, по нашему мнению, обусловлен конкурирующим влиянием двух совместных процессов разрушения неравновесных группировок: диспергированием и диссоциаци-

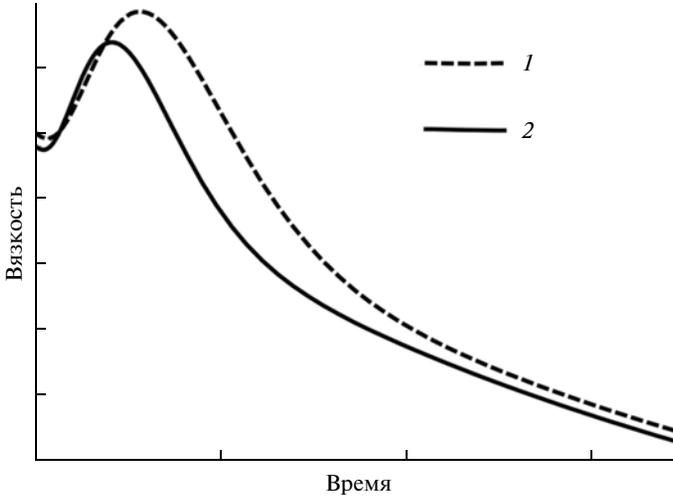


Рис. 9. Качественные временные зависимости вязкости неравновесных расплавов, вычисленные по уравнению (4) при температурах T_1 и T_2 , $T_1 < T_2$.

ей [16]. Первый процесс (диспергирование) приводит к увеличению концентрации неравновесных микрогруппировок в расплаве, второй (диссоциация) — к ее уменьшению. Функцию количества неравновесных микрогруппировок (“массы”) от времени для такого процесса можно представить в виде полуэмпирической зависимости

$$c(t, T) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{cut}}}\right) \cdot \left[c^* - (c^* - c_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{dis}}}\right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\tau_{\text{dis}} = \tau_0 \exp(E_{\text{dis}}/kT)$ — время диспергирования; $\tau_{\text{cut}} = \tau_0 \exp(E_{\text{cut}}/kT)$ — время диссоциации; c^* и c_0 — максимальная и начальная концентрации неравновесных микрогруппировок; E_{dis} и E_{cut} — энергии активации диспергирования и диссоциации соответственно; k — постоянная Больцмана.

Вязкое течение такого неравновесного расплава подобно течению в коллоидном растворе, в котором в качестве частиц дисперсной фазы выступают неравновесные атомные микрогруппировки. При таком подходе для описания динамической вязкости неравновесного расплава можно использовать уравнение Симха-Эйнштейна [21, 22] для дисперсной системы:

$$\eta \approx \eta_0(1 + \lambda\varphi), \quad (2)$$

где φ — объемная концентрация дисперсной фазы, λ — коэффициент формы частиц дисперсной фазы ($\lambda = 2.5$ в случае сферических частиц), η_0 — вязкость дисперсионной среды.

Поскольку неравновесные микрогруппировки не образуют кристаллическую структуру, они могут существовать в виде кластеров, размерность которых (x) не совпадает с пространственной размерностью ($x < 3$), т.е. является фрактальной. Масса таких микрогруппировок с увеличением их характерного линейного размера увеличивается медленнее объема, поэтому

$$\varphi = c^{x/3}, \quad (3)$$

а $\lambda > 2.5$. В начале изотермической выдержки расплава концентрация этих микрогруппировок достаточно мала и не оказывает существенного влияния на вязкость. По мере диспергирования, когда концентрация неравновесных микрогруппировок приближается к некоторому максимальному значению, их влияние на вязкость становится более существенным, но затем в результате дальнейшей релаксации и уменьшения числа микрогруппировок их влияние на вязкость снова уменьшается. Динамика этого процесса необратима, а временную зависимость вязкости можно выразить из уравнения (2) с учетом выражений (3) и (1) следующим образом:

$$\eta(t) = \eta_0 \left[1 + \lambda \exp(-t/\tau_{\text{cut}}) \cdot [c^* - (c^* - c_0) \cdot \exp(-t/\tau_{\text{dis}})]^{x/3} \right]. \quad (4)$$

Временные зависимости вязкости неравновесного расплава, полученные по формуле (4) при различных температурах, приведены на рис. 9. Полученные кривые качественно согласуются с временными зависимостями вязкости, полученными в эксперименте (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования температурных и временных зависимостей вязкости расплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ и жидких бинарных сплавов Al–Ni и Al–Y с содержанием алюминия более 90 ат. %. Обнаружены немонотонные релаксационные процессы в расплавах Al–Y и Al–Ni–(La/Y/Ce), которые вызваны распадом неравновесного состояния. Это состояние в жидких сплавах возникает вследствие наследования при плавлении атомных микрогруппировок с упорядочением типа химических соединений $\text{Al}_x\text{PЗM}_y$, которые присутствуют в твердых сплавах. В частности, неравновесное состояние расплавов Al–Y и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ возникает вследствие наследования микрогруппировок с упорядочением типа соединения Al_3Y . Показано, что для перехода расплавов в равновесное состояние вблизи ликвидуса необходимы длительные изотермические выдержки, при этом повышение температуры расплавов приводит к снижению времени их релаксации.

2. Предложен механизм немонотонной релаксации неравновесных микрогетерогенных расплавов, предполагающий совместное влияние на вязкость процессов диспергирования и диссоциации неравновесных атомных микрогруппировок. Проведена теоретическая качественная оценка временной зависимости вязкости расплавов, которая хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-П-2-1044, и гранта РФФИ № 13-02-01149.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Y., Poon S. J., Shiflet G. J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminium. – Science, 1988, **241**, p. 1640–1642.
2. Kim Y., Hiraga K., Inoue A., Masumoto T. and Jo H. Crystallization and high mechanical strength of Al-based amorphous alloys. – Mater. Trans, 1994, **35**, p. 293–296.
3. Manov V., Rubstein A., Voronel A. et al. Effect of melt temperature on the electrical resistivity and crystallization temperature of $\text{Al}_{91}\text{La}_5\text{Ni}_4$ and $\text{Al}_{91}\text{Ce}_5\text{Ni}_4$ amorphous alloys. – Mater. Sci. Eng., 1994, **179/180**, p. 91–96.
4. Баум Б. А. О взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний. – Расплавы, 1988, **2**, № 2, с. 18–32.
5. Замятин В. М., Баум Б. А. Неравновесность металлического расплава и другие факторы, определяющие качество металлопродукции. – Расплавы, 2010, № 3, с. 12–20.
6. Попель П. С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания. – Расплавы, 2005, № 1, с. 22–48.

7. Баум Б.А., Игошин И.Н., Шульгин Д.Б. и др. О колебательном характере процесса релаксации неравновесных металлических систем. — *Расплавы*, 1988, **2**, № 5, с. 102–105.
8. Ладьянов В.И., Логунов С.В., Пахомов С.В. Об осциллирующих релаксационных процессах в неравновесных металлических расплавах после плавления. — *Металлы*, 1998, № 5, с. 20–23.
9. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов. — *Приборы и техника эксперимента*, 2008, № 2, с. 155–161.
10. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Олянина Н.В. Об особенностях измерения вязкости металлических расплавов методом крутильных колебаний. — *Расплавы*, 2009, № 6, с. 19–27.
11. Олянина Н.В., Бельтюков А.Л., Гончаров О.Ю., Ладьянов В.И. Влияние поверхностной пленки на результаты измерения вязкости расплава $\text{Co}_{83}\text{V}_{17}$ методом крутильных колебаний. — *Расплавы*, 2012, № 2, с. 83–90.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа. — М.: ИИЛ, 1978. — 526 с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х т. / Под общей ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, т. 1, 1996. — 992 с.
14. Ладьянов В.И., Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г. и др. О вязкости стеклообразующих расплавов $\text{Al}_{86}(\text{Ni},\text{Co})_8\text{Gd}_4(\text{Y}/\text{Tb})_2$. — *Металлофизика и новейшие технологии*, 2005, **27**, № 5, с. 687–695.
15. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G. et al. Viscosity of glass forming $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8(\text{La}/\text{Ce})_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y}/\text{Tb})_2$ melts. — *Physics and Chemistry of Liquids*, 2008, **46**, No 1, p. 71–77.
16. Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г., Васин М.Г. и др. О немонотонных релаксационных процессах в неравновесных nanoобразующих расплавах Al–PM–P3M. — *Изв. РАН. Серия физическая*, 2011, **75**, № 11, с. 1514–1517.
17. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И. Об особенностях вязкости расплавов Al–Ni с содержанием никеля до 10 ат.%. — *Расплавы*, 2012, № 2, с. 55–62.
18. Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г., Бельтюков А.Л., Маслов В.В. Влияние температуры и времени изотермической выдержки на вязкость и процессы кристаллизации расплавов Al–Y вблизи эвтектического состава. — *Изв. РАН. Серия физическая*, 2010, **74**, № 8, с. 1226–1228.
19. Меньшикова С.Г., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Исследование вязкости расплавов системы Al–Y, содержащих до 10 ат.% иттрия. — *Перспективные материалы*, 2011, Спец. выпуск (13), с. 533–537.
20. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. — М.: Гостехиздат, 1955. — 206 с.
21. Simha R. The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, № 1, p. 25–34.
22. Smidsrod O., Moe Storker T. *Biopolimer*. — Trondheim: Tapir Academic Press., 2008. — 399 p.