
ТЕПЛОФІЗИЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТВЕРДІННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

THERMAL-PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF METALS AND ALLOYS SOLIDIFICATION

ISSN 2077-1304. Met. lit'e Ukr., vol. 34, 2026, № 3 (346), 41-49

<https://doi.org/10.15407/steelcast2026.03.041>

УДК 669-154:546.3-19

А.М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф., зав. відділу, e-mail: anatoliivervkhovliuk@gmail.com,

<https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

Р.А. Сергієнко, канд. техн. наук, ст. дослідник, ст. наук. співроб., e-mail: rsruslan17@gmail.com,

<https://orcid.org/0000-0003-3613-9330>

О.А. Щерецький, д-р техн. наук, ст. наук. співроб., пров. наук. співроб., e-mail: 07shch@i.ua,

<https://orcid.org/0000-0001-9030-876X>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

Будова рідких металів та сплавів

В роботі представлено літературний огляд матеріалів з будови та фізико-хімічних властивостей рідких металів та сплавів. Рідкі сплави, склад яких відповідає твердим розчинам, можуть мати мікрооднорідну структуру. Одним з її компонентів є мікрообласті з координацією атомів, яка подібна вихідній кристалічній упаковці. При цьому фіксуються різного роду аномалії на температурних або концентраційних залежностях, а також з'являються перетини або екстремуми. На основі цих даних робиться висновок про структурні перебудови у розплавах, в тому числі і про руйнування мікронеоднорідностей. Відомо, що в теорії розплавів відсутній ідеальний структурний базовий елемент, на підставі якого можна побудувати модель «ідеального розплаву», і це є проблемою розвитку теорії рідкого стану однофазних і багатофазних металевих систем. Розплавлені метали та сплави складають групу металічних рідин — це велика частина класу неупорядкованих конденсованих систем. На сьогодні існуючі теорії та моделі мікронеоднорідної будови розплавів ділять на три великі групи: квазіхімічні, кластерні та колоїдні. Квазіхімічна теорія враховує упорядкування атомів в металевій рідині, тобто представляється, що вірогідність атомів 1-го та 2-го сорту на одному з двох сусідніх місць різні. Кластерна теорія розглядається в мікронеоднорідній моделі металічних розплавів як мікрогрупування атомів, які зберігають визначений ближній порядок при взаємному їх розташуванні і які об'єднані загальним коливальним рухом всієї групировки і в той же час наполовину зв'язаної в будь-який момент зі всією масою речовини в даному об'ємі. Колоїдна модель була сформульована для пояснення мікронеоднорідності евтектичних розплавів. Евтектичні розплави розглядались як класичні колоїдні системи з дисперсністю частинок порядку 1—10 нм.

Для бінарних розплавів з евтектичним типом діаграм стану показано можливість існування метастабільних станів при плавленні такої системи. Це пов'язано з існуванням критичних розмірів зародків дисперсної фази, при якій хімічні потенціали рівні та відповідають стану нестійкої рівноваги. Для мікрогетерогенних розплавів у визначених умовах (високі температури, близькі хімічні склади фаз, що контактують між собою) характерні достатньо низькі значення міжфазного натягу, тобто може протікати диспергування включень до утворення ліофільної системи. Представлені результати показують, що значне пересичення твердих розчинів та переміщення евтектичної точки в область більшої концентрації другого компонента призводить до появи квазіевтектичної структури в сплавах заевтектичних складів, перегрупування евтектичних фаз і первинних кристалів та зміни їх морфології.

Ключові слова: сплав, розплав, мікронеоднорідність, моделі, будова.

Вступ. Вивчення будови та фізико-хімічних властивостей рідких металів та сплавів, які являються основною сировиною металургійної промисловості, необхідно розглядати з позиції створення прогресивних технологічних процесів підвищення якості деталей машинобудування, приладобудування та інш.

Знання про будову рідкого стану є визначальним фактором у розвитку сучасних технологічних процесів обробки сплавів. Це надзвичайно важливо для цілеспрямованого управління повним комплексом властивостей конструкційних матеріалів, а також для розробки ефективних методів модифікування. В теорії розплавів відсутній ідеальний структурний базовий елемент, на підставі якого можна побудувати модель «ідеального розплаву», і це є проблемою розвитку теорії рідкого стану однофазних і багатофазних металевих систем.

Всі фізичні системи, за виключенням розбавлених газів, можна розглядати як системи зі взаємодією. Для того, щоб розрахувати фізико-хімічні властивості таких систем, необхідно визначити міжчасткову взаємодію. У випадку твердих тіл широко використовують наближення ідеального кристалу. Розчини, хоч і не мають дальнього порядку, але являються системами зі взаємодією.

Френкель Я.І. у своїй монографії писав «...відмінність є скоріше відмінністю у ступені впорядкованості, ніж якісною, оскільки рідкі тіла при температурах, що знаходяться поблизу точки кристалізації, виявляють значний ступінь локального (близького) впорядкування у відносному розташуванні та орієнтації їхніх молекул — того самого типу, як і той, що характеризує відповідні кристали» [1].

Результатом розвитку уявлень про носії структури рідкого металу стало створення великої кількості різноманітних моделей його стану.

Мікронеоднорідна будова металевих розплавів. Розплавлені метали та сплави складають групу металічних рідин — це велика частина класу неупорядкованих конденсованих систем. Направлена заміна властивостей металічних розплавів за допомогою зовнішніх дій та покращення за рахунок цього фізико-механічних характеристик — це є надзвичайно важлива технічна проблема, вирішення якої дає змогу відкрити нові можливості щодо їх використання. Абсолютна більшість реальних металічних рідин є взаємними розчинами. В процесі дослідження багатокомпонентних систем велику увагу приділяють ступеню мікронеоднорідності. Під останнім розуміють різницю в структурі ближнього порядку окремих мікрооб'ємів рідини. Окрім того, важливо знати, наскільки протягом часу може змінитися будова розплаву, як швидко досягається стан його стійкої рівноваги. Про мікронеоднорідну будову рідких металічних сплавів свідчать дані диференційних досліджень. У широкому температурно-концентраційному інтервалі в рідких металах та сплавах має місце неоднорідна структура у вигляді мікрообластей з різним ближнім порядком. В чистих

металах однією з упаковок є упаковка типу вихідної кристалічної ґратки. Доля областей з тією чи іншою конфігурацією атомів визначається індивідуальними особливостями металу та його температурою. У випадку двокомпонентних сплавів, а саме евтектичного типу, реалізується квазіевтектична структура, яка може зберігатися при перегрівках на 200—300 °С. В розплавлених інтерметалідних сполуках поблизу температур плавлення зазвичай спостерігається часткове зберігання упаковки типу кристалічної ґратки. Рідкі сплави, склад яких відповідає твердим розчинам, також можуть мати мікронеоднорідну структуру. Одним з її компонентів є мікрообласті з координацією атомів, яка подібна вихідній кристалічній упаковці. Значну частину інформації стосовно структурних перебудов, які протікають у металічних розплавах, було одержано в результаті вивчення їх структури. Фіксуються різного роду аномалії на температурних або концентраційних залежностях, а також з'являються перетини або екстремуми. На основі цих даних робиться висновок про структурні перебудови у розплавах, в тому числі і про руйнування мікронеоднорідностей. Зменшення величини екстремумів на політермах структурних властивостей металічної рідини з підвищенням температури говорять про існування процесів, які призводять до руйнування мікронеоднорідного стану розплаву. Неврівноваженість розплаву перед кристалізацією являється найбільшою вірогідною причиною кореляцій, які спостерігаються і які пов'язані з властивостями рідких та твердих зразків. Для повного протікання в розплаві процесу встановлення рівноваги потрібно достатньо часу, тому що ступінь його завершення, до моменту кристалізації, може бути різним. Вигляд зміни в часі структури розплаву відображається на окремих його властивостях, а у випадку кристалізації з різних етапів — на властивостях твердого металу. Практично одиничним підтвердженням гіпотези про метастабільну рівновагу мікронеоднорідностей в розплаві є необоротний характер їх руйнування в процесі нагріву до заданих температур або при будь-якій іншій енергетичній дії на розплав. Під мікронеоднорідним станом системи розуміється присутність в ній дисперсних частинок, які збагачені одним з компонентів, що знаходиться в середовищі іншого складу, і відділенні від нього міжфазною поверхнею. В цьому сенсі в подальшому буде використовуватись термін «мікророзшарований стан» [2—6].

В результаті термодинамічного аналізу показано, що при наближенні температури розплаву до температури евтектики, регулярний розчин компонентів евтектичної системи стає термодинамічно нестійким. Є.В. Колошников визначив області абсолютної нестійкості і метастабільної стійкості регулярно розчину, який знаходиться між спінодаллю та бінодаллю [7—9]. На думку автора, на діаграмах стану евтектичних систем ці області можуть продовжуватися до двох температур евтектики. При зниженні температури регулярний розчин спочатку знаходиться в метастабільному стані, з якого він може перейти в «нерегулярний» стан або флуктуаційним шляхом в

результаті введення в нього зовні неоднорідностей заданого масштабу. Подальше зниження температури переводить систему через спінодаль в лабільну для регулярного розчину область, в якій суттєва зміна його будови стає уже незворотною. Наряду з цим, П.С. Попель з співробітниками теоретично проаналізували дану гіпотезу [10, 11], а саме стійкість дисперсної частинки в розплаві в рамках градієнтного наближення термодинаміки неоднорідних систем. Розглядали рівновагу кулястої краплі з деякою концентрацією одного з компонентів бінарного розчину, яка знаходиться в розплаві другого складу. Дифузійне розчинення краплі приводить систему в стан термодинамічної стійкої рівноваги, яка відповідає глобальному мінімуму вільної енергії. Метастабільний ж рівновазі відповідають побічні мінімуми. В результаті були виявлені локальні мінімуми на поверхні вільної енергії. Таким чином, вперше було теоретично встановлено напрями для реалізації метастабільних мікрогетерогенних станів у розплавах з великою взаємною розчинністю компонентів. Структурний стан розплаву, який містить мікронеоднорідності, визначає умови його кристалізації. Структура розплаву, яка впливає на механізм та інші особливості кристалізації, певною мірою визначає і дефектність кристалу. Зміни властивостей розплаву і відповідно твердого металу являються результатами спільної дії двох факторів: зниження вмісту в розплаві різного роду домішок та зміни його структури. Незважаючи на залежність структури від складу, ці фактори необхідно розглядати окремо, оскільки при сталому складі розплаву структура може бути різною, а саме більш менш рівноважною. Це підтверджується ще і тим, що в ряду впливів на розплав склад металу не змінюється, а службові властивості помітно покращуються. Якщо впливи на рідкий метал дозволяють керувати структурою розплаву, значить вони дозволяють певною мірою регулювати механічні та інші службові властивості металопродукції. Вивчення впливу мікронеоднорідностей на процес кристалізації важливо для розвитку теорії утворення твердої фази з рідкого металічного розплаву. Відомо, що присутність готових центрів кристалізації в мікрогетерогенному розплаві повинно супроводжуватися зменшенням критичного переохолодження на фронті фазового переходу, яке необхідно для забезпечення помітної швидкості гетерогенного зародкоутворення [12—15]. Таким чином проведений аналіз показав, що розплави неоднорідні за структурою та хімічним складом. В зв'язку з цим більш правильно вважати, що при кристалізації не виникає, а тільки підсилюється мікронеоднорідність металів відповідно до швидкості охолодження. Мікронеоднорідність рідких і твердих металів та сплавів базується, в першу чергу, на елементах структурної неоднорідності, яка викликає хімічну нерівномірність в результаті міжчасткової взаємодії. Структурна та хімічна мікронеоднорідність рідких і твердих металів та сплавів взаємопов'язані і визначають неоднорідність фізичних властивостей готових виробів.

Теорії та моделі рідкого стану металевих систем.

На сьогодні існуючі теорії та моделі мікронеоднорідної будови розплавів ділять на три великі групи: квазіхімічні, кластерні та колоїдні. Квазіхімічна теорія враховує упорядкування атомів в металевій рідині, тобто представляється, що вірогідність атомів 1-го та 2-го сорту на одному з двох сусідніх місць різні. Квазіхімічні уявлення про будову рідких металевих розплавів розвивалися у працях В.А. Кожеурова [16], а також І.Т. Сриваліна та О.А. Єсіна, результати досліджень яких наведено й узагальнено у працях А.А. Вертмана та А.М. Самаріна [17] і П.В. Гельда та співавторів [18]. В основі методу лежать порівняння вірогідностей різних способів заповнення сусідніх місць. Вплив останньої частини розчину на характер заповнення вибраної пари місць залежить від параметра ε , який є функцією складу та енергії взаємодії. Параметр ε вводиться для зручності розрахунків, з кінцевих формул він може бути виключений, тому що вірогідності різних способів заповнення даної пари місць пропорційні середнім числам відповідних пар частинок. Подальше ускладнення квазіхімічної теорії враховує не тільки парну взаємодію АВ, але також більш складні утворення типу АВ₂. При цьому приймають, що енергія зв'язку центрального атома А з атомами, що знаходяться кругом нього, залежить від характеру заповнення другого координатного шару. При визначеній орієнтації атомів розчинника вірогідно утворення мікрогрупіровок зі структурою, яка відрізняється від структури чистих компонентів, тобто утворення квазісполук зі структурою, що не має аналогів у твердому стані [19].

Кластер розглядається в мікронеоднорідній моделі металічних розплавів як мікрогрупіровка атомів, які зберігають визначений ближній порядок при взаємному їх розташуванні і які об'єднані загальним коливальним рухом всієї групіровки і в той же час наполовину зв'язаної в будь-який момент зі всією масою речовини в даному об'ємі. Елементи безпорядку в даній моделі металічних розплавів вносяться рухом активованих атомів, тепловими коливаннями та дифузійними зміщеннями кластерів, які пов'язані з рухом кластерів, періодичними утвореннями і захопленнями міжкластерних розривів та релаксаційними зміщеннями атомів у середині кластерів, які пов'язані з тепловими коливаннями. Рідкі металічні розплави складаються з довгоживучих мікрогрупіровок (кластерів) та неупорядкованої зони з хаотичним розміщенням атомів. Період життя кластерів значно перевищує період одного циклу теоретичних коливань атомів у ньому. Представлення про кластери, які повністю знаходяться в неупорядкованій зоні, маловірогідно [20]. Кластер може бути лише умовно виділений за період часу, який більший періоду його теплових коливань біля якого-небудь положення рівноваги. На відміну від грубих допущень, коли кластери зрівнюють з мікрокристалами, більш правильно вважати кластером групіровку атомів, яка зберігає визначений ближній порядок при взаємному розміщенні і які об'єднані загальним коливальним рухом і в той же час в будь-який момент об'єднані

частково зі всією масою речовини в рідинні. З ростом температури відносна ат. част. активованих атомів швидко росте та досягає 100 % при температурі випаровування. Розміри кластерів з ростом температури швидко зменшуються, але одночасно збільшується їх число в одиниці об'єму металічного розплаву [13].

Виходячи з даної моделі, процес плавлення можна представити, як розпадання єдиної ґратки на кластери. Вони не мають чітких границь, оскільки ступінь упорядкування безперервно знижується від центру групівки до її периферії. Кластери в однокомпонентних металічних рідинах існують не довго, вони то руйнуються, то виникають на новому місці. В той же час, вони більш стійкі утворення, ніж флуктуації — випадкові і більш короточасові відхилення властивостей, наприклад, густини від середніх значень. Кластери, відповідно до даних І.А. Новохатського та В.І. Ладьянова, можуть проявляти властивості кристалічного поліморфізму.

Таким чином, кластерна теорія є першою вдаюю спробою наочного уявлення про будову рідини, яка відображає мікронеоднорідність. Це відноситься навіть до однокомпонентного розплаву, в якому відсутні посилення для рівноцінних сил взаємодії між атомами (всі атоми одного сорту) [21].

Проведені дослідження показали, що залежно від хімічного складу та температури перегріву кластерна будова розплаву змінюється не плавно, а екстремально. Існують області з більш слабким і сильнішим атомним упорядкуванням. При цьому температури утворення та розпаду кластерів і температура гомогенізації не є постійними величинами навіть для сплаву одного і того ж складу, а залежать від передісторії плавки і обробки сплаву.

Деякі результати досліджень розплавів на основі алюмінію і магнію, які одержано за допомогою високотемпературного рентгеноструктурного, диференціально-калориметричного і структурного методів, важко пояснити існуючими моделями рідкого стану. Тому було вдосконалено кластерну модель будови розплаву і представлено нами її, як полікластерну. Суть якої полягає в наступному. Вище температури ліквідус металеві розплави мають мікронеоднорідну будову. Їх структура постійно поетапно змінюється та проходить через декілька стадій при підвищенні температури, що і говорить про полікластерну модель, і включає: а) кластери, які несуть інформацію про вихідну кристалічну будову сплаву. Їх зазвичай називають такими, які кристалізуються ($K_{кр}$), тому що вони мають структуру, близьку до структури кристалічного сплаву, і можуть бути зародками. Такого типу утворення пришвидшують процес кристалізації та зменшують температуру переохолодження при кристалізації. Залежно від складу та структури вихідного сплаву, розплав може містити декілька різновидностей кластерів, що кристалізуються, кожний з яких відрізняється тільки для нього характерною внутрішньою будовою та складом. На їх кількість та структуру можна впливати умовами кристалізації сплаву, а саме швидкістю кристалізації. Однак вони можуть бути зруйновані перегрівом розплаву.

Руйнування кластерів відбувається не відразу, а в декілька стадій, тому можна говорити про ще один тип кластерів — перехідні кластери (K_n), або кластери з перехідною структурою. В розплаві, залежно від хімічного складу, можуть утворюватись квазікристалічні (які не кристалізуються) кластери ($K_{нк}$); б) кластери, які втратили вихідну структуру, але мають щільне пакування ікосаедричного типу. Вони не можуть слугувати зародками кристалізації (кластери, що не кристалізуються, $K_{нк}$). Квазікристалічні кластери збільшують температуру переохолодження, а для їх активації необхідна структурна перебудова та відповідні затрати енергії. Таких кластерів в розплаві може існувати безліч, що відрізняються між собою внутрішньою будовою та енергією. Їх руйнування з температурою відбувається в декілька етапів, що призводить до утворення кластерів, характерних для рідкого стану (K_p); в) перехідні кластери (K_n), які не мають зв'язку з вихідною кристалічною структурою твердого сплаву і мають рихле пакування упаковки. Для їх активації необхідні менші затрати енергії; г) кластери, які характерні для рідкого стану (K_p) (вони також не мають зв'язку з вихідною кристалічною структурою твердого сплаву). Такого типу угруповання ускладнюють кристалізацію та збільшують температуру переохолодження при кристалізації. Їх будова також змінюється залежно від температури розплаву, тому можемо говорити, що для кожного температурного інтервалу характерні ті чи інші кластери. Температурні інтервали існування та будова кластерів визначається всім комплексом властивостей вихідного сплаву; д) при термочасовій обробці розплаву може відбуватися тільки руйнування кластерів типу $K_{кр}$, а їх зворотній синтез мало ймовірний, тобто можливі тільки переходи: $K_{кр} \rightarrow K_{нк} \rightarrow K_n \rightarrow K_p$. Переходи між однотипними кластерами можливі та постійно відбуваються при зміні температури розплаву. В зв'язку з цим можна говорити про кластери різної структурної організації, а саме: $K_{кр}$, $K_{нк}$ — високоорганізовані; K_n — перехідні; K_p — структурно низькоорганізовані. Перебудови можливі тільки між кластерами близької структурної організації. Підвищення структурної організації кластерів в рамках термочасової обробки розплаву мало ймовірне.

Таким чином, структура металевого розплаву складається з відповідного набору кластерів різної внутрішньої будови. При цьому структура частини з них близька до структури кристалічних матеріалів. Вони можуть бути зародками кристалізації розплаву та кристалізуються без значних структурних перебудов (кластери, що кристалізуються). Інша їх частина має квазікристалічну будову і тому не може бути закристалізована без значних структурних перебудов (кластери, що не кристалізуються). Зрозуміло, що кожний кластер має свою внутрішню енергію, яка в свою чергу залежить від температури, причому ця залежність різна для різних кластерів, тому при зміні температури відбувається і зміна кластерної будови розплаву, одні кластери зникають, інші з'являються.

Щодо колоїдної моделі, тобто мікрогетерогенної

будови рідких металічних розплавів, то вона була сформульована для пояснення мікронеоднорідності евтектичних розплавів. Вперше з'явилась у роботах Ю.А. Клячко [22], а потім була розвинута А.А. Вертманом, А.М. Самарінін [23, 24] та В.М. Залкінін [25–27]. Автори розглядали евтектичні розплави як класичні колоїдні системи з дисперсністю частинок порядку 1–10 нм. При цьому, на основі аналізу широкого експериментального матеріалу стосовно розплавів з евтектичним типом діаграм стану П.С. Попель показав, що стан гомогенного розчину є термодинамічно стійким при всіх температурах існування розплаву [10, 11]. Згідно з його представленнями, мікронеоднорідність, яка спостерігається після плавлення зразка, обумовлена довготривалим існуванням в розплаві мікрообластей, які є спадком від хімічно неоднорідного вихідного виливка, який збагачений різними компонентами. Ці області дослідником розглядалися як дисперсні частинки, а саме розплав — як мікрогетерогенна система, що складається з дисперсної та дисперсійної фаз. Мікрогетерогенний стан розплаву відрізнявся присутністю міжфазної поверхні, яка відокремлює включення від основного розплаву. Прямі докази існування в евтектичних розплавах дисперсних частинок, які збагачені одним з компонентів, і необоротні зміни структурного стану розплаву при нагріві були одержані У. і М. Дальборгами при вивченні малокутового розсіювання нейтронів у розплавах простих евтектик Sn-Pb та Al-Si.

Автори [27, 29] провели термодинамічний аналіз умов рівноваги дисперсних частинок з дисперсних середовищ для бінарних розплавів з евтектичним типом діаграм стану. Показали можливість існування метастабільних станів при плавленні бінарної системи. Вони пов'язані з існуванням критичних розмірів зародків дисперсної фази, при якій хімічні потенціали рівні та відповідають стану нестійкої рівноваги. Для мікрогетерогенних розплавів у визначених умовах (високі температури, близькі хімічні складі фаз, що контактують між собою) характерні достатньо низькі значення міжфазного натягу, тобто може протікати диспергування включень до утворення ліофільної системи.

Вплив мікронеоднорідної будови металевих розплавів на їх кристалізацію. Задовго до того, як була з'ясована природа структурних змін в розплавах, що супроводжуються гістерезисом температурних залежностей їх властивостей, Б.А. Баум з співробітниками виявили значні структурні зміни у виливках сталей і чавунів після перегріву в рідкому стані вище точки розгалуження цих кривих [30]. Це можна бачити на прикладі сталі X12. Дослідження її властивостей в рідкому стані показали, що нагрівання до температури 1640–1670 °C призводить до зміни на кривих в'язкості ν , які отримано при нагріванні і наступному охолодженні. Виявилося, що дендритна і евтектична структура, що утворюються при кристалізації розплаву, попередньо перегрітого вище точки розгалуження кривих ν (t), мають підвищену дисперсність в порівнянні з неперегрітими зразками. Встановлено, що після перегріву значно знижується

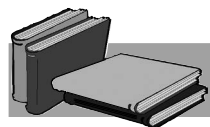
об'ємна частка евтектичних карбідів. Після того, як були сформульовані уявлення про метастабільну мікрогетерогенність рідких металевих розчинів, систематичне дослідження впливу гомогенізуючої термообробки розплавів на основі алюмінію на структуру отриманих з них кристалічних зразків провели П.С. Попель і І.Г. Бродова [31]. Один з перших вражаючих результатів отримано при вивченні структури заевтектичних сплавів алюмінію з 17 %, мас. част. кремнію, які було виплавлено при температурах, що лежать нижче або вище температури гомогенізації розплаву і закристалізовано зі швидкостями охолодження 10^2 та 10^5 °C/c [32]. Встановлено, що після гомогенізуючої термообробки розплаву в структурі литого металу зникають первинні кристали кремнію і вона стає квазіевтектичною, хоча мас. част. кремнію в ньому перевищує евтектичну мас. част. на 5 %, мас. Якщо швидкість охолодження збільшити ще на порядок, довівши її до 10^6 °C/c, то після гомогенізуючого перегріву розплаву в структурі кристалічних зразків на тлі глобулярної евтектики виразно проявляються первинні дендрити твердого розчину, тобто заевтектичний сплав починає кристалізуватися як доевтектичний. Узагальнюючи результати, які отримано при дослідженні впливу гомогенізуючого перегріву розплаву на структуру алюмінієвих сплавів, автори [31] виділяють наступні ефекти такої обробки: значне пересичення твердих розчинів, переміщення евтектичної точки в область більшої концентрації другого компонента, поява квазіевтектичної структури в сплавах заевтектичних складів, перегрупування евтектичних фаз і первинних кристалів та зміна їх морфології. Для металургійної практики має велике значення той факт, що внаслідок незворотності переходу системи з метастабільного мікрогетерогенного стану в стан істинного розчину, зазначені ефекти виявляються при будь-якій швидкості охолодження гомогенізованого розплаву перед його розливанням. Однак цілком природно було припустити, що найбільш яскраво вони будуть проявлятися після швидкого гартування розплаву.

Висновки

Наведені результати свідчать про високу ефективність гомогенізуючого перегріву вихідних розплавів з метою модифікування структури і підвищення якості сплавів в твердому стані. Очевидно, нарізла необхідність узагальнення отриманих даних і переходу від емпіричного визначення температур гомогенізації для кожного конкретного складу до теоретичного розрахунку цих температур для певних класів сплавів. Найбільш серйозна трудність такого переходу пов'язана, на нашу думку, з тим, що майже всі наявні результати отримані або на промислових багатокомпонентних сплавах, або на синтезованих в лабораторних умовах зразках, збереження хімічної чистоти яких під час експериментальних плавок не було гарантовано. Це зумовлено схильністю компонентів до окислення, взаємодії з матеріалом

тигля та атмосферою, а також високою леткістю окремих компонентів. Тому актуальним є проведення низки експериментів, які будуть спрямовані на вста-

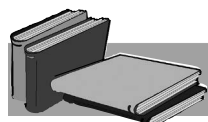
новлення впливу вихідної кристалічної структури на властивості розплаву і вплив його гомогенізуючої обробки на властивості литого сплаву.



ЛІТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Москва: Наука, 1976. 592 с.
2. Баум Б.А. Металлические жидкости. Москва: Наука, 1979. 120 с.
3. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1972. 247 с.
4. Арсеньев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. Москва: Металлургия, 1976. 376 с.
5. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. Москва: МГВМИ, 2006. 228 с.
6. Уббелюде А. Расплавленное состояние вещества. Москва: Металлургия, 1982. 375 с.
7. Калашников Е.В. О состоянии бинарной жидкой системы, имеющей точку эвтектики. *Журнал физической химии*. 1981. Т. 55. Вып. 6. С. 1416—1425.
8. Калашников Е.В. Концентрационная неустойчивость жидкого состояния бинарных металлических и полупроводниковых систем (эвтектические и другие системы). Ленинград. Препринт 1360. АН СССР: Физико-технический институт им. И.Ф. Иоффе. 60 с.
9. Калашников Е.В. Термодинамически неустойчивые состояния в эвтектических системах. *Журнал технической физики*. 1997. Т. 67. № 4. С. 7—12.
10. 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—49.
11. Попель П.С. Фазовый переход или распад метастабильных агрегатов. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1985. № 5. С. 34—41.
12. Цепелев В.С., Канашков В.В., Баум Б.А. и др. Свойства металлических расплавов. Екатеринбург: УГТУ — УПИ. 2008. Ч. 1. 358 с.
13. Цепелев В.С., Канашков В.В., Баум Б.А. Свойства металлических расплавов. Екатеринбург: УГТУ — УПИ. 2008. Ч. 2. 383 с.
14. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Микронеоднородность металлов и сплавов. Москва: Металлургия, 1985. 212 с.
15. Салпи И.В. Кристаллизация сплавов. Киев: Наукова думка, 1974. 239 с.
16. Кожуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков: статистическая термодинамика ионных растворов и применение ее к металлургическим шлакам. Свердловск: Металлургиздат, 1955. 164 с.
17. Вертман А.А., Самарин А.М. Методы исследования свойств металлических расплавов. Москва: Наука, 1969. 197 с.
18. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. Москва: Металлургия, 1973. 288 с.
19. Блейкмор Дж. Физика твердого состояния: пер. с англ. Москва: Металлургия, 1972. 488 с.
20. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Физико-химические основы рационального легирования сталей и сплавов. Москва: Металлургия, 1982. 376 с.
21. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах по данным электроннографии. Екатеринбург: УГТУ — УПИ, 1997. 384 с.
22. Клячко Ю.А. Опыт коллоидно-химического исследования металлов. Москва: Из-во Академии им. К.Е. Ворошилова, 1935. 92 с.
23. Вертман А.А. Микрогетерогенность металлических расплавов и проблема регулирования свойств отливок. *Физика и химия обработки материалов*. 1967. № 3. С. 132—141.
24. Вертман А.А., Самарин А.М., Якобсон А.М. О строении жидких эвтектик. *Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо*. 1960. № 3. С. 17—21.
25. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. Москва: Металлургия, 1987. 157 с.
26. Залкин В.М. О двух теориях начальной стадии контактного плавления. *Расплавы*. 2004. № 2. С. 93—95.
27. Залкин В.М. О микрогетерогенном строении эвтектических сплавов (растворов) в жидком состоянии. *Журнал физической химии*. 2005. Т. 79. № 4. С. 763—765.
28. Попель П.С., Баум Б.А. Термодинамический анализ одной из причин металлургической наследственности. *Известия АН СССР. Металлы*. 1986. № 5. С. 47—51.
29. Попель П.С., Демина Е.Л. Анализ процесса взаимного растворения жидкостей с ограниченной смешиваемостью. *Журнал физической химии*. 1986. Т. 60. № 7. С. 1602—1606.
30. Баум Б.А. Металлические жидкости. Москва: Металлургия, 1984. 208 с.

31. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum alloys Production. Taylor Francis, London and New York, 2002. 269 p.
32. И.Г., Попель П.С., Есин Е.О. и др. Морфологические особенности структуры и свойства заэвтектического силумина. *Физика металлов и металловедение*. 1988. Т. 65. № 6. С. 1149—1154.



REFERENCES

1. Frenkel, Y. I. (1976). *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic theory of liquids]. Nauka [in Russian].
2. Baum, B. A. (1979). *Metallicheskie zhidkosti* [Metallic liquids]. Nauka [in Russian].
3. Wilson, D. R. (1972). *Struktura zhidkih metallov i splavov* [The structure of liquid metals and alloys]. Metallurgiya [in Russian].
4. Arsentiev, P. P., & Koledov, L. A. (1976). *Metallicheskie rasplavy i ih svoystva* [Metallic melts and their properties]. Metallurgiya [in Russian].
5. Elanskyi, G. N., & Elanskyi, D. G. (2006). *Stroenie i svoystva metallicheskikh rasplavov* [Structure and properties of metal melts]. MGVMY [in Russian].
6. Ubbelode, A. (1982). *Rasplavlennoe sostoyanie veschestva* [Molten state of substance]. Metallurgiya [in Russian].
7. Kalashnikov, E. V. (1981). O sostoyanii binarnoy zhidkoy sistemy, imeyushey tochku evtektiki [On the state of a binary liquid system with a eutectic point]. *Journal of Physical Chemistry*, 55(6), 1416-1425 [in Russian].
8. Kalashnikov, E. V. *Kontsentratsionnaya neustoychivost zhidkogo sostoyaniya binarnykh metallicheskikh i poluprovodnikovyykh sistem (evtekticheskie i drugie sistemy)* [Concentration instability of the liquid state of binary metallic and semiconductor systems (eutectic and other systems)]. Leningrad. Preprint 1360. USSR Academy of Sciences: Physical and Technical Institute named after I. F. Ioffe [in Russian].
9. Kalashnikov, E. V. (1997). *Termodinamicheski neustoychivyye sostoyaniya v evtekticheskikh sistemah* [Thermodynamically unstable states in eutectic systems]. *Journal of Technical Physics*, 67(4), 7-12 [in Russian].
10. Popel, P. S. (2005). *Metastabilnaya mikrogeterogennost rasplavov v sistemah s evtektikoy i monotektikoy i ee vliyanie na strukturu splava posle zatverdevaniya* [Metastable microheterogeneity of melts in eutectic and monotectic systems and its effect on the structure of the alloy after solidification]. *Melts*, (1), 22-49 [in Russian].
11. Popel, P. S. (1985). *Fazovyyi perehod ili raspad metastabilnykh agregatov* [Phase transition or decay of metastable aggregates]. *Izv. Vuzov. Ferrous metallurgy*, (5), 34-41 [in Russian].
12. Tsepelev, V. S., Kanashkov, V. V., Baum, B. A. et. al. (2008). *Svoystva metallicheskikh rasplavov* [Properties of metallic melts]. UGTU - UPY, part 1 [in Russian].
13. Tsepelev, V. S., Kanashkov, V. V., & Baum, B. A. (2008). *Svoystva metallicheskikh rasplavov* [Properties of metallic melts]. UGTU - UPY, part 2 [in Russian].
14. Ershov, G. S., & Pozniak, L. A. (1985). *Mikroneodnorodnost metallov i splavov* [Microinhomogeneity of metals and alloys]. Metallurgiya [in Russian].
15. Salpy, I. V. (1974). *Kristallizatsiya splavov* [Crystallization of alloys]. Naukova dumka [in Russian].
16. Kozhurov, V. A. (1955). *Termodinamika metallurgicheskikh shlakov: statisticheskaya termodinamika ionnykh rastvorov i primeneniye ee k metallurgicheskim shlakam* [Thermodynamics of metallurgical slags: statistical thermodynamics of ionic solutions and its application to metallurgical slags]. Metallurgizdat [in Russian].
17. Vertman, A. A., & Samarin, A. M. (1969). *Metodyi issledovaniya svoystv metallicheskikh rasplavov* [Methods of researching the properties of metallic melts]. Nauka [in Russian].
18. Geld, P. V., Baum, B. A., & Petrushevsky, M. S. (1973). *Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva* [Melts of ferroalloy production]. Metallurgiya [in Russian].
19. Blakemore, J. (1972). *Fizika tverdogo sostoyaniya: per. s angliys.* [Physics of the solid state: trans. from English]. Metallurgiya [in Russian].
20. Ershov, G. S., & Bychkov, Y. B. (1982). *Fiziko-himicheskie osnovy ratsionalnogo legirovaniya staley i splavov* [Physical and chemical foundations of rational alloying of steels and alloys]. Metallurgiya [in Russian].
21. Popel, S. Y., Spiridonov, M. A., & Zhukova, L. A. (1997). *Atomnoye uporyadocheniye v rasplavlennykh i amorfnykh metallakh po dannym elektronografii* [Atomic ordering in molten and amorphous metals according to electronography data]. UGTU — UPY [in Russian].
22. Klyachko, Yu. A. (1935). *Opyit kolloidno-himicheskogo issledovaniya metallov* [Experience of colloidal chemical research of metals]. Iz-vo Akademii im. K. E. Voroshilova [in Russian].

23. Vertman, A. A. (1967). Mikroheterogenost metallicheskih rasplavov i problema regulirovaniya svoystv otlivok [Microheterogeneity of metal melts and the problem of regulating the properties of castings]. *Physics and chemistry of material processing*, (3), 132-141 [in Russian].
24. Vertman, A. A., Samarin, A. M., & Yakobson, A. M. (1960). O stroenii zhidkih evtektik [On the structure of liquid eutectics]. *Izvestiya AN USSR. REL Metallurgy and fuel*, (3), 17-21 [in Russian].
25. Zalkin, V. M. (1987). Priroda evtekticheskikh splavov i effekt kontaktnogo plavleniya [The nature of eutectic alloys and the effect of contact melting]. *Metallurgiya* [in Russian].
26. Zalkin, V. M. (2004). O dvuh teoriyah nachalnoy stadii kontaktnogo plavleniya [On two theories of the initial stage of contact melting]. *Rasplavy*, (2), 93-95 [in Russian].
27. Zalkin, V. M. (2005). O mikroheterogenom stroenii evtekticheskikh splavov (rastvorov) v zhidkom sostoyanii [On the microheterogeneous structure of eutectic alloys (solutions) in the liquid state]. *Journal of Physical Chemistry*, 79(4), 763-765 [in Russian].
28. Popel, P. S., & Baum, B. A. (1986). Termodinamicheskiy analiz odnoy iz prichin metallurgicheskoy nasledstvennosti [Thermodynamic analysis of one of the causes of metallurgical heredity]. *Izvestiya AN USSR. Metals*, (5), 47-51 [in Russian].
29. Popel, P. S., & Demina, E. L. (1986). Analiz protsessa vzaimnogo rastvoreniya zhidkostey s ogranichennoy smeshivaemostyu [Analysis of the process of mutual dissolution of liquids with limited miscibility]. *Journal of Physical Chemistry*, 60(7), 1602-1606 [in Russian].
30. Baum, B. A. (1984). Metallicheskie zhidkosti [Metallic liquids]. *Metallurgiya* [in Russian].
31. Brodova, I. G., Popel, P. S., & Eskin, G. I. (2002). Liquid Metal Processing: Applications to Aluminum alloys Production. Taylor Francis, London and New York. 269 p.
32. Brodova, I. G., Popel, P. S., Esyn, E. O. et al. (1988). Morfologicheskie osobennosti struktury i svoystva zaevtekticheskogo silumina [Morphological peculiarities of the structure and properties of post-eutectic silumin]. *Physics of metals and metal science*, 65(6), 1149-1154 [in Russian].

Надійшла/Received 25.06.2026

Прийнята/Accepted 28.07.2026

Опублікована/Published 28.09.2026

Summary

A.M. Verkhovliuk, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Head of the Department,
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

R.A. Sergienko, PhD (Engin.), Senior Researcher, Senior Research
Scientist, e-mail: rsruslan17@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0003-3613-9330>

O.A. Shcheretsky, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist, Leading
Researcher, e-mail: 07shch@i.ua, <https://orcid.org/0000-0001-9030-876X>

*Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the NAS of Ukraine
(Kyiv, Ukraine)*

Structure of Liquid Metals and Alloys

The paper presents a literature review of materials on the structure and physicochemical properties of liquid metals and alloys. Liquid alloys, the composition of which corresponds to solid solutions, can have a microhomogeneous structure. One of its components is microregions with coordination of atoms, which is similar to the original crystal packing. In this case, various anomalies are recorded in the temperature or concentration dependences, and intersections or extrema appear. Based on these data, a conclusion is made about structural rearrangements in melts, including the destruction of microheterogeneities. It is known that in the theory of melts there is no ideal structural basic element on the basis of which it is possible to build a model of an "ideal melt" and this is a problem in the development of the theory of the liquid state of single-phase and multiphase metal systems. Molten metals and alloys constitute a group of metallic liquids – this is a large part of the class of disordered condensed systems. Currently, existing theories and models of the microheterogeneous structure of melts are divided into three large groups: quasichemical, cluster and colloidal. Quasichemical theory takes into account the ordering of atoms in a metallic liquid, that is, it is assumed that the probability of atoms of the 1st and 2nd types in one of two neighboring places is different. Cluster theory is considered in the microheterogeneous model of metallic melts as a microgrouping of atoms that retain a certain short-range order with their mutual arrangement and which are united by the general oscillatory motion of the entire grouping and at the same time half-connected at any moment with the entire mass of matter in a given volume. The colloidal model was formulated to explain the microheterogeneity of eutectic melts. Eutectic melts were considered as classical colloidal systems with a particle dispersion of the order of 1-10 nm.

For binary melts with eutectic type of phase diagrams, the possibility of metastable states during melting of such a system was shown. This is due to the existence of critical sizes of nuclei of the dispersed phase at which the chemical potentials are equal and correspond to the state of unstable equilibrium. For microheterogeneous melts under certain conditions (high temperatures, close chemical compositions of the phases in contact with each other) are characterized by sufficiently low values of interfacial tension, i. e. dispersion of inclusions can occur to the formation of a lyophilic system. The presented results show that significant supersaturation of solid solutions and movement of the eutectic point to the region of higher concentration of the second component leads to the appearance of a quasi-eutectic structure in alloys of hypereutectic compositions, rearrangement of eutectic phases and primary crystals and a change in their morphology.

Keywords

Alloy, melt, microheterogeneity, models, structure.