

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

КУЧЕРЕНКО Євген Семенович

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЛАВЛЕННЯ І ШВИДКОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ
ДВОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1993

16 27.120

Роботу виконано на кафедрі фізики
Дніпропетровського металургійного інституту

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Ошкадьоров С.П.

доктор фізико-математичних наук, професор Борисов В.Т.

доктор фізико-математичних наук, професор Хаєнко Б.В.

Провідна організація - Інститут проблем лиття АН України.

Захист дисертації відбудеться "25" травня 1993р.

о 14 годині на засіданні спеціалізованої ради Д.016.23.01
в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича
за адресою:

252680, м.Київ, вул. Кржижанівського, 3. Інститут проблем
матеріалознавства ім. І.М.Францевича.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту
проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича.

Автореферат розіслано "15" квітня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д 016.23.01
канд. техн. наук

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Падерно Ю.Б.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00803022 (F)

1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Грунтовні положення класичної теорії фазових перетворень розвинуті на основі досліджень випаровування, конденсації, кристалізації, явищ розпаду в твердому стані. Плавлення є одним з важливих типів фазових перетворень. Але довгий час воно не було об'єктом широких досліджень, хоч і запропоновано декілька теоретичних моделей цього процесу.

Запропоновані моделі плавлення, однак, скоріше ілюструють схожість плавлення з деякими іншими явищами, наприклад, розупорядкуванням (Френкель, Леннард-Джонс-Девоншир, Міцусіма), або зв'язують плавлення з розривною міцністю кристала (Ліндеман, Джилварі), і неефективні при аналізі процесів, супроводжуваних плавленням сплавів. Разом з тим, саме плавлення сплавів представляє собою великий практичний інтерес. В наш час поширюються нові технологічні процеси виробництва й обробки сплавів, що включають до свого складу повне або часткове плавлення матеріалу: лазерне, електроннопроміневе та плазменне глазурування поверхні виробів, здобування композитів заливанням рідкого металу у твердий каркас, процеси пресування у напіврідкому стані, нові типи зварювання, а також інші технологічні засоби. Реактивні двигуни, газові турбіни, тепловиділяючі елементи АЕС потребують виробництва сплавів, що працюють при високих температурах, в умовах частих тепловмінь, при яких можливий перегрів матеріалу. У зв'язку з цим на перший план виступає проблема розробки наукових основ використання та урахування процесу плавлення в технології обробки сплавів і експлуатації в екстремальних умовах. Науково обгрунтований підхід до вирішення цієї актуальної проблеми фізики металів неможливий без ґрунтовних досліджень закономірностей плавлення основних типів металевих сплавів, котрі включали б вивчення зародження та механізмів росту рідкої фази, атомарної будови поверхні розподілу твердої та рідкої фаз в процесі плавлення, вплив швидкості нагрівання та будови сплаву на механізм його переходу в рідкий стан. В цьому ж переліку питань, що складають теоретичну основу використання процесів плавлення в технології, знаходяться дослідження впливу швидкості охолодження частково або повністю розплавлених сплавів на механізм їх кристалізації та структуру, котра в ряді технологій є зв'язуючою ланкою між умовами плавлення і властивостями набутого продукту. Незважаючи на досягнуті успіхи

в галузі експериментального вивчення і теоретичного розуміння процесів кристалізації при великій швидкості охолодження, ряд питань швидкої кристалізації сплавів залишається ще невирішеним. Не з'ясовані, наприклад, температурно-концентраційні умови на фронті затвердіння при швидкому охолодженні, їх вплив на структуру, що формується, котра в кінцевому підсумку й визначає потенційно корисні можливості таких сплавів. При цьому, як виявилось, нове розуміння викладених вище проблем швидкої кристалізації стало можливим завдяки з'ясуванню деяких нових закономірностей плавлення при швидкому нагріві.

Цілоком зрозуміло, що невирішеність викладених вище питань, обмеженість знань щодо закономірностей плавлення сплавів не тільки перешкоджають подальшому розвитку використання контролюемого плавлення та процесів швидкої кристалізації в сучасних технологіях видобування та обробки сплавів, але й є поважною перешкодою щодо розуміння поведінки матеріалів в екстремальних та аварійних теплових умовах.

Метод роботи є дослідження ґрунтовних закономірностей зародження і росту рідкої фази при плавленні основних типів металевих сплавів – твердих розчинів, евтектик та перитектик, а також ряду питань швидкої кристалізації, нові принципи розуміння яких обумовлені результатами дослідження процесів плавлення.

В поставленій науковій проблемі уявляється необхідним вирішувати такі основні задачі:

1. Встановити закономірності зародження й росту рідкої фази при плавленні металевих твердих розчинів.

2. Дослідити вплив швидкості нагріву на температуру й механізм плавлення.

3. Вивчити явища, що протікають при плавленні евтектичних та перитектичних сплавів.

4. Дослідити особливості кристалізації сплавів при швидкому охолодженні.

5. Виконати чисельними методами на ЕОМ теоретичний аналіз задач плавлення і кристалізації сплава в інтервалі швидкостей нагріву/охолодження $1 \dots 10^5$ К/с.

Наукова новизна. Уперше проведені систематичні дослідження механізмів плавлення твердих розчинів і встановлені нові закономірності зародження й росту рідкої фази в цих сплавах. Експериментально доведена дефектна природа внутрішньозерених центрів плавлення; встановлено явище перегріву твердих розчинів вище за

температуру солідусу при швидкому нагріві та існування граничної температури нагріву, що визначається температурою T_0 , при якій вільні енергії твердої та рідкої фаз одного й того ж складу дорівнюють одна одній. Доведена можливість безвибірною переходу атомів з твердої фази в рідку. Вперше мікроскопічно вивчені явища, що протікають при плавленні сплавів евтектичного типу; виявлено просторову некооперативність розчинення евтектичних фаз колоній, стійкість щодо оплавлення міжфазних границь, сполученість коалесценції фаз і особлива її роль в морфологічній трансформації структури колоній в процесі плавлення. На основі дослідження форм росту рідкої та форм розчинення твердої фаз обґрунтовано вплив домішки на атомну структуру поверхні кристалів під час плавлення. Вперше досліджено явища, що супроводжують перехід сплавів перитектичного типу в рідкий стан, з'ясовано вплив природи високотемпературної фази на вигляд твердо-рідких колоній, що утворюються при плавленні, і механізм протікання реакції, оберненої до перитектичної.

На підставі аналізу літературних даних та узагальнення експериментальних результатів запропоновано нову концепцію двостадійності кристалізації сплавів при швидкому охолодженні і обґрунтовано значення температури T_0 в цьому процесі. Сформульована концепція дозволила послідовно і з єдиних позицій з'ясувати ряд виявлених закономірностей формування дендритної ліквіації, неевтектичний механізм затвердіння ряду евтектик при швидкому охолодженні, особливості перитектичної кристалізації при швидкому охолодженні. На підставі встановлених у роботі закономірностей запропоновано способи експериментальної побудови на діаграмах стаю ліній T_0 .

Внаслідок теоретичного аналізу численими методами на ЕОМ плавлення та кристалізації сплаву в інтервалі температур здобуті нові дані з кінетики цих процесів при різних швидкостях нагріву та охолодження.

Практична цінність. Внаслідок виконання роботи закладено основи нового наукового напрямку в фізиці сплавів - теорії плавлення металевих сплавів, яке може стати базою нових технологій. Виявлені закономірності плавлення привели до розробки: способу термічної обробки мідних сплавів, що дозволив значно підвищити їх дрібнозернистість; способу термічної обробки напівпровідникових сплавів, що дозволив знизити їх крихкість; способу та пристрою безперервного розлиття сталі, новизну яких захищено авторськими

свідоцтвами на винаходи. Винахідами визнано також нові технічні рішення, запропоновані у зв'язку з виконанням даної роботи: спосіб визначення розчинності в твердому стані, спосіб виявлення дислокацій, спосіб виявлення границь зерен та інше.

Експериментальні результати дослідження структурних змін при частковому оплавленні сплавів дозволили надати практичні рекомендації щодо термічної обробки композиційних сплавів.

На захист винесено такі основні положення:

1. При зростанні швидкості нагріву тверді розчини перегріватимуться вище за температуру солідусу. Існує два механізми плавлення перегрітих твердих розчинів: перший полягає в рості окремих крапель по всьому об'єму зерен внаслідок їх множинного зародження на дефектах внутрішньозеренної структури, другий - в утворенні розплаву на границях з подальшою міграцією рідких прошарків усередину зерен, що приводить до формування твердо-рідких ламелярних (чарункових) структур. При великій швидкості нагріву тверді розчини плавляться безвибірно (бездифузійно) при температурі T_0 рівності вільних енергій твердої і рідкої фаз початкової концентрації сплаву.

2. В процесі плавлення кристал може мати як атомно-гладку, так і атомно-шорсткувату структуру поверхні в залежності від ентropії, типу домішки і температури, що обумовлює виникнення граничних або округлих форм росту рідких включень; однак взаємної односторонності атомної структури поверхні кристалу при плавленні структури при кристалізації немає.

3. Плавлення сплавів перитектичного типу протікає шляхом зародження й росту твердорідких колоній, розгалужені дендритні остови котрих в подальшому розчинаються. Форма і будова колонії визначаються природою високотемпературної фази. При великих швидкостях нагріву перитектичні фази можуть плавитися конгруентно за метастабільною діаграмою.

При плавленні сплавів евтектичного типу регулярний фронт плавлення відсутній, що обумовлює просторову некооперативність розчинення евтектичних фаз. Міжфазні границі всередині колоній не з'являються місцями переважного виникнення розплаву.

4. При охолодженні з швидкістю $10^3 \dots 10^6$ К/с двокомпонентні розчини тверднуть двостадійно: на першій стадії на фронті кристалізації встановлюється температура, близька до T_0 , при якій формується дендритний остів сплаву рівноважного для цієї температури складу; на другій стадії решта розчину твердне в умовах по-

дальшого зниження температури з виникненням междендритного ліквіду.

Апробація роботи. Основні результати й положення дисертації були повідомлені на:

- VI Всесоюзній нараді по дослідженню діаграм стану, структури фаз і фазових перетворень (Москва, 1972), I Всесоюзній конференції з термодинаміки необертних процесів (Чернівці, 1972), IV Всесоюзній конференції з кристалохімії інтерметалевих сполук (Львів, 1983), I Всесоюзній нараді "Теплофізика метастабільних рідин в зв'язку з явищами кипіння й кристалізації" (Свердловськ, 1985), I, II і III Всесоюзних конференціях "Закономірності формування структури сплавів евтектичного типу" (Дніпропетровськ, 1979, 1983 і 1986), Всесоюзній нараді з аморфних сплавів (Москва, 1980), 7 і 8 Всесоюзних конференціях з росту кристалів (Москва, 1988 і Харків, 1992), V Всесоюзній нараді "Діаграми стану металевих систем" (Звенигород, 1989), III Всесоюзній конференції "Моделювання росту кристалів (Рига, 1990), VI Всесоюзній конференції з проблем зливка "Процеси розлиття, модифікування й кристалізації сталі й сплавів" (Волгоград, 1990), X Всесоюзній конференції "Поверхневі властивості розплавів і твердих тіл на різних границях розподілу" (Киржач, 1986), Всесоюзній конференції "Мартенситні перетворення в твердому тілі", присвяченій 90-річчю з дня народження академіка Г.В.Курдюмова (Косів, 1991);

- Республіканській конференції "Структура й фізичні властивості тонких плівок" (Ужгород, 1977), II Республіканській нараді з фізико-хімічного аналізу (Сімферополь, 1978), III Республіканській науково-технічній конференції "Сучасні методи наплавки й наплавочні матеріали" (Харків, 1981).

Публікації. По темі дисертації надруковано 62 наукових праці, з - поміж них 7 авторських свідочств на винаходи.

Структура й об'єм дисертації. Загальний об'єм праці 416 сторінок, в тому числі 104 рисунки і 5 таблиць. В списку літератури 365 найменувань.

Робота складається з 12 розділів. Перший є вступом, другий містить літературний огляд, в якому розглянуто фізичні теорії плавлення чистих металів, наведено відомі з літератури дані з можливості перегріву чистих металів, відомості з плавлення бінарних сплавів. Розглянуто теоретичні й експериментальні роботи, в яких обґрунтовано й розвинуто теорію безвибірної кристалізації, а також ефекти швидкого охолодження, методи аналізу на ЕОМ задач

кристалізації й плавлення.

В третьому розділі описано експериментальні методи дослідження. Розділи 4 - 11 присвячені отриманим результатам досліджень і їх обговоренню.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Значна частина експериментальних даних була отримана внаслідок досліджень плавлення перегрітої твердої фази. Перегрів гомогених твердих розчинів було досягнуто внаслідок їх швидкого нагріву на спеціально сконструйованій установці шляхом пере-пускання електричного струму від батареї акумуляторів безпосередньо через зразок (швидкість нагріву до 30 тис. К/с), а також шляхом зовнішнього підведення тепла від спірального нагрівача (швидкість нагріву до 100 К/с). Температуру вимірювали тонкими (\varnothing 0,05 мм) хромель-копельовими термопарами з записом показань на шлейфовому осцилографі. Мала товщина термопар і вварювання гарячих кінців безпосередньо в зразок на глибину до 0,06 мм забезпечили, як показала експериментальна перевірка, практично безінерційне вимірювання температури до швидкостей нагріву порядку 12 тис. К/с.

Зразки попередньо підлягали гомогенізаційній термічній обробці.

Структурні зміни в процесі плавлення вивчали мікроструктурно-гартувальним методом (метод стоп-гартування), який було реалізовано в різних варіантах: а) загартування зразків об'ємом 1...2 мм³ в воду або розплавлений галій від різних температур двофазної твердо-рідкої зони, що досягалися в процесі безперервного нагріву, і б) постадійне загартування після різних ізотермічних витримок при температурах, на 5...10 К вищих за евтектичну (перитектичну). При подальшому мікроскопічному дослідженні шліфів, травлених спеціально підібраними травильними розчинами, ділянки, що були оплавлені, чітко виявлялися на фоні нерозплавлених ділянок.

В дослідженнях швидкої кристалізації велику швидкість охолодження досягали загартуванням крапель рідини мідними поліровальними дисками.

Для вивчення структури й фазового складу застосовували комплекс прямих фізичних методів: рентгенівські дифрактометричні дослідження здійснювали на апаратах ДРОН УМ-2 та ДРОН-3 в поєд-

нанні з методами растрової електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу ("Camebax", MS-46). Використовували спеціальні методи (вимірювання інтегральної термо - е.р.с. в процесі плавлення і кристалізації, безпосереднє вимірювання швидкості росту дендритів), що проводилися на спеціально сконструйованому обладнанні.

3. ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВУ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕННЯ ГОМОГЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Дослідження закономірностей впливу швидкості нагріву на температуру плавлення має важливе значення в розумінні усього комплексу явищ, що спостерігаються при плавленні твердих розчинів.

Виявлено, що при зростанні швидкості нагріву гомогених сплавів Bi-Sb, що утворюють безперервну низку твердих розчинів, температура початку плавлення підвищується, і при певній критичній швидкості нагріву досягається граничний перегрів. Подальше зростання швидкості нагріву не дозволяє підвищити температуру початку плавлення вище за це граничне значення.

Граничні значення перегрівів ΔT досліджених сплавів системи вісмут-сурма, критичні швидкості нагріву U_0 , при яких досягаються граничні перегриви, температури початку плавлення при швидкому нагріві T_0 і солідусу T_s наведено в табл.1.

Таблиця 1

Граничні перегриви і критичні швидкості нагріву сплавів Bi-Sb

Склад сплаву, ат. %, Sb	ΔT , К	U_0 , К/с	T_0 , С	T_s , С
87,5	73	4300 ± 500	546	473
80,0	89	5000 ± 500	511	422
72,0	98	7200 ± 1000	481	383
63,0	100	10500 ± 2000	455	355
53,0	-	15500 ± 2000	-	-

В обмежених твердих розчинах свинець - вісмут, свинець - індій і олово - вісмут граничний перегрів досягається вже при низьких швидкостях нагріву, і не змінюється при підвищенні швидкості нагріву до 12 тис. К/с. Температури T_0 початку плавлення і

температури солідусу T_s сплавів Pb-Bi і Pb-In наведено в табл. 2, а Sn-Bi - на рис. 1. Для сплавів лінії температур T_0 лежать між кривими ліквідусу та солідусу діаграми стану.

Виявлено, що при швидкому нагріві плавлення твердих розчинів завершується точно при температурі ліквідусу.

Таблиця 2

Температури початку плавлення сплавів свинець - вісмут та свинець - індій при швидкому нагріві

Склад сплаву ат. %	T_0 , С	T_s , С	Склад сплаву ат. %	T_0 , С	T_s , С
Pb + 5 % Bi	312	290	Pb + 17 % In	296	273
Pb + 10 % Bi	290	262	Pb + 31 % In	268	230
Pb + 15 % Bi	265	235	Pb + 44 % In	241	200
Pb + 19 % Bi	247	214	Pb + 55 % In	217	-
Pb + 22 % Bi	231	197	Pb + 64 % In	198	-

Дослідження описаного явища (ефекту перегріву і існування граничної температури перегріву) дозволило конкретизувати

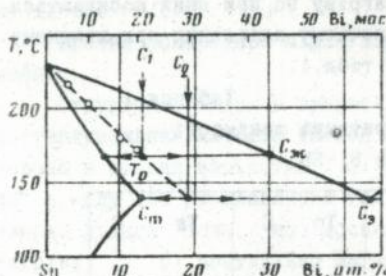


Рис. 1. Лінія температур T_0 твердих розчинів на основі олова системи Sn-Bi (штрихова лінія)

роль дифузійного перерозподілу компонентів в плавленні твердих розчинів, що приводить до різниці складів виникаючої рідини і початкової твердої фази. З набутих даних виходить, що при зростанні швидкості нагріву процес утворення рідкої фази, що лімітується повільністю дифузії в твердому стані, не встигає поглинати усе тепло, що підводиться до зразка; це й обумовлює появу перегріву.

Як показав виконаний в роботі аналіз гіпотетичних кривих залежності вільної енергії твердої фази та рідини від складу, при перегріві до температури T_0 рівності вільних енергій твердої та рідкої фаз початкового складу сплаву стає можливим процес безвибірнього (бездифузійного) переходу атомів з твердої фази в рідину. Термодинамічний розрахунок, проведений згідно моделі регулярних розчинів, показав, що експериментальна лінія температур

граничних перегрівів дійсно збігається з лінією температур T_0 рівності вільних енергій твердої та рідкої фаз.

Розплав, що утворюється, має такий самий склад Co , що й початкова тверда фаза. При температурі T_0 він нестійкий, тому що переохолоджений відносно температури ліквідусу. Оскільки швидкість дифузії компонентів в рідкій фазі на декілька порядків перевищує швидкість дифузії в твердій фазі, рідка фаза складу Co після її появи розпадається на тверду й рідку фази рівноважних для температури T_0 складів. Як показали дослідження, двофазна твердо-рідка суміш, що утворюється в процесі розпаду, достатньо дисперсна - настільки, що подальше плавлення такої суміші проходить відповідно з кривими ліквідусу та солідусу рівноважної діаграми стану з закінченням плавлення при температурі ліквідусу початкового сплаву. Таким чином, перехід твердого розчину в рідкий стан при швидкому нагріві досить складний процес: перша його частина проходить безвибірно, друга - суто дифузійним шляхом.

4. ПРОЦЕСИ ЗАРОДЖЕННЯ Й РОСТУ РІДКОЇ ФАЗИ ПРИ ПЛАВЛЕННІ ГОМОГЕНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Мікроскопічну картину процесів зародження й росту рідкої фази було встановлено на гомогенізованих тривалим відпалом однофазних подвійних сплавах міді з 7...30% (мас.) Zn , 5...15% Ga ; 1,5...3,5% Si , 9% Ge , 7% Al , 5...10% Sn ; 7...10% Sb ; сплавах алюмінію з 5...14% Mg , 2% Cu ; сплавах сурми з 20...60% вісмуту; сурми з 5 і 10% Sn ; олова з 10% Bi .

Застосований в роботі спосіб виявлення границь зерен в перегрітих сплавах дозволив візуалізувати розподілення рідкої фази на міжзеренних границях різних типів. Встановлено, що границі зерен мають перевагу як місця зародження розплаву лише при невеликих перегрівах. Спостерігали три різних в відношенні плавлення типу границь: ті, що обплавлуються повністю - великокутні границі високої енергії; переривчасто - границі низької енергії; ті, що не обплавлуються - малюкутні границі.

Дослідження явищ при перегріві й особливо ефектів на когерентних границях двійників дозволило обґрунтувати дефектну природу внутрішньозеренних центрів плавлення. Встановлено, що в твердих розчинах на основі міді внутрішньозеренні центри плавлення з'являються при перегріві на 6...10° К вище за температуру солідусу, і їх густина порядку $1,8 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$, що близько до густини

ни дислокацій в відпаленому матеріалі (рис.2,а). Наклеп і повторна рекристалізація зменшують густину центрів плавлення. Виявлено, що в ділянках зерен, які прилягають обабіч до когерентних границь двійників відпау, формуються хмарини крапель-дисперснорідкі зони шириною $(1,2...2,4) \times 10^5$ м. У внутрішньозеренних двійників, що вкорочуються шляхом міграції некогерентних границь, попереднє положення когерентних границь може декоруватися ланцюжками або хмарками крапель рідини (рис. 2,б).



Рис.2. Плавлення твердих розчинів за механізмом безперервного (а,б - $\text{Cu}+\text{Zn}$) й переривчастого (в - $\text{Bi}+\text{Sb}$) виділення.

Загальна картина розподілу дефектів, що декоруються центрами рідкої фази, їх стійкість, ширина дефектних зон вказують на значну схожість виявлених дефектних зон поблизу когерентних границь рекристалізаційних двійників з зонами акомодатії у деформаційних двійників, які уявляють собою зони, насичені дислокаціями.

Середовищем зародження й подальшого росту центрів плавлення є тверда фаза, що обумовлює значну аналогію між плавленням й процесами розпаду в твердому стані. Систематичними дослідженнями встановлено, що плавлення значної більшості твердих розчинів має аналогію з явищем безперервного виділення, й викладене вище відноситься до формування двофазної зони у випадку плавлення за механізмом безперервного виділення в умовах однорідного нагріву. При плавленні в полі температурного градієнту двофазна зона виникає як перехідна між повністю твердою і повністю рідкою, і включає три основні області, кожна з яких відповідає певній стадії розвитку процесу плавлення: області оплавлення границь; області зародження центрів плавлення в об'єму зерен і подальшого підростання до моменту повного перекриття їх дифузійних полів; квазі-рівноважної області, що характеризуються умовами, близькими до рівноваги між рідкою й залишками твердої фази.

Встановлено, що при великих швидкостях нагріву, що перевищу-

ють певну критичну, двофазна зона не формується; замість неї по зразку рухається суцільний плоский фронт плавлення, за яким сплав повністю розплавлений. Проведений в роботі аналіз особливостей цього топологічного ефекту в будові сплаву в процесі плавлення дозволив зв'язати його з переходом до безвибірною плавлення; якісні оцінки привели до формулювання критеріальної умови переходу до безвибірною плавлення:

$$V_0 > \frac{D_s \cdot \Delta T}{L}$$

де V_0 - критична швидкість нагріву, D_s - коефіцієнт дифузії в твердій фазі, ΔT - інтервал температур між температурами солідусу і T_0 , L - відстань між центрами плавлення; оцінки V_0 , що виходять з цього нерівняння, узгоджуються з експериментальними значеннями.

Плавлення, що здійснюється за механізмом переривчастого виділення, виявлено й детально досліджено в сплавах вісмут-сурма. Воно відбувається так: прошарок розплаву, що виник на міжзеренних границях, інтенсивно мігрує (рис. 2, в) всередину перегрітих (а тому - пересичених) зерен, залишаючи позаду себе характерну для переривчастого виділення ламелярну (чарункову) структуру: чарунки рівноважного (для температури перегріву) рекристалізованого твердого розчину, розділені ламелями рідкої фази. Густина продуктів розпаду тим вище, чим вище перегрів над температурою солідусу.

Виявлено існування при високих температурах форми цього виду розпаду, не пов'язаної з рухом через кристал прошарку розплаву. Він включає автокаталітичне розростання всередині зерен прошарків розплаву по певним кристалографічним напрямкам, що приводить до зняття пересиченості зерен. Рекристалізація твердого розчину між прошарками при цьому не відбувається.

Плавлення неоднорідних твердих розчинів

При плавленні неоднорідних (відлитих, без подальшої термообробки) твердих розчинів з дендритною структурою на початкових стадіях плавлення спостерігається значне перевищення кількості рідкої фази над рівноважною кількістю, що обумовлено хімічною та фазовою неоднорідністю вихідних сплавів. Для здобуття даних щодо впливу умов охолодження вихідних сплавів при кристалізації на температурну залежність кількості $S_{ж}$ виникаючого при їх подальшому плавленні розплаву (переріз двофазної зони), проводили кількіс-

ну обробку термічних кривих плавлення сплавів олова з 10, 16 і 23 % (мас.) вісмуту. Одержані дані зіставляли з різними теоретичними моделями плавлення.

Встановлено, що при зростанні швидкості охолодження початкових сплавів від 6 К/с до 2×10^3 К/с криві $S_{\Sigma}(T)$ відходять від квазірівноважної залежності $S_{\Sigma}(T)$, розрахованої для кількості залишкового розплаву при нерівноважній кристалізації за правилом Шейла, й наближуються до рівноважної, розрахованої за правилом важеля, практично зливаючись з останньою для швидкоохолоджених зразків. При цьому після утворення 40-45% розплаву всі експериментальні криві значно зближуються.

Мікроскопічними дослідженнями встановлено, що початкова структура сплаву дійсно впливає на плавлення, але лише на першій стадії, в період формування двофазної зони. На проміжних стадіях плавлення відбувається релаксація структури, яка приводить до формування в усіх сплавах якісно однакової проміжної будови двофазної зони, що й обумовлює злиття на цих стадіях кривих $S_{\Sigma}(T)$ для сплавів з різною початковою структурою.

5. КОАЛЕСЦЕНЦІЯ ТВЕРДО-РІДКИХ СПЛАВІВ

На відміну від кристалізації, при плавленні коалесцентні процеси можуть відбуватись в двох, принципово різних структурах: в системі рідких крапель, розташованих в твердій матриці, або в системі кристалічних зерен, занурених в розплав. В крупнозернистих однорідних сплавах реалізується перший процес, в особливо мілкозернистих - другий, в проміжних структурах - одночасно обидва. Кінетику коалесценції і пов'язані з нею морфологічні ефекти вивчали на сплавах $\text{Cu} + 86,5\%$ (мас.) Zn , $\text{Al} + 9\%$ Mg , $\text{Al} + 7\%$ Cu . Показано, що як в системі коалесцюючих крапель всередині твердої фази, так і в системі зерен, занурених в розплав, в широкому інтервалі змінювання розмірів коалесцюючих об'єктів виконується відома закономірність: куб середнього розміру коалесцюючих об'єктів зростає пропорційно часу, а їх середня концентрація зменшується пропорційно оберненому часу. Але коефіцієнти швидкості коалесценції для розглянутих випадків різняться на декілька порядків згідно з різницею значень коефіцієнтів дифузії в матричній фазі.

Відповідність виявлених закономірностей теорії виявлено в експериментах з високою долею коалесцюючої фази: 0,64 - для твер-

дих частинок, $\varnothing,36$ - для рідких крапель, що розширює границі застосування теорії.

В сплавах з проміжним розміром зерен коалесценція одночасно обох фаз приводить до утворення специфічних структур - округлих зерен, кожне з яких містить точно в центрі краплю.

6. ПЛАВЛЕННЯ СПЛАВІВ ЕВТЕКТИЧНОГО ТИПУ

Явища, що спостерігаються при плавленні сплавів евтектичного типу з'умовлені двома основними причинами: міжфазною взаємодією евтектичних співкристалів і домішковим впливом на поверхневі процеси на фронті плавлення. Друга причина обумовлює атомарний механізм плавлення і структуру поверхні розподілу твердої і рідкої фаз, і виявляється при плавленні як евтектичного пакету, так і первинних кристалів.

Атомарний механізм плавлення і структура поверхні первинних кристалів

Вивчали вплив домішки на структуру поверхні первинних кристалів при плавленні шляхом спостереження форм росту рідкої фази і топології зовнішньої поверхні кристалів в сплавах (мас.%): Sb + 10, 20, 30% Pb, Sb + 5,8% In, Sb + 3, 5, 7% Zn, Sb + 10,15, 20% Sn, Bi + 4,10,20% Pb, Al + 9% Mg, Al + 20% Sn, Al + 5% In, Al + 7% Cu, Cu + 90% Bi, Cu + 10% Sb, Cu + 5% Ga, Cu + 4% Si, Cu + 7,15,20,22% Zn, In + 55% Sb, Ga + 67% Sb, Sn + 10% Bi, Cd + 2,8% Zn, Cd + 12% Bi, Zn + 15% Cd, Zn + 30% In, Zn + 3% Al.

Встановлено, що для плавлення застосовна та ж сама класифікація поверхонь розподілу, що й для кристалізації - на атомно-гладкі та атомно-шорсткуваті, але взаємно однозначної відповідності в атомній структурі поверхні при плавленні структурі тієї самої поверхні в процесі кристалізації немає. Атомно-шорсткувата структура в процесі плавлення властива всім дослідженим кристалам з низькою ентропією плавлення і ряду високоентропійних кристалів, гладка - антимонідам, кристалам вісмуту в певних умовах. Для кристалів сурми докладно вивчено вплив типу домішки і температури (рис.3): в сплавах Sb + Zn, In реалізуються атомно-шорсткуваті стани поверхні кристалів Sb в процесі плавлення, в сплавах Sb + Sn - гладкі, в сплаві Sb + Pb атомно-гладка структура при нагріві вище за $320...360^{\circ}\text{C}$ перетворюється на атомно-шорсткувату.

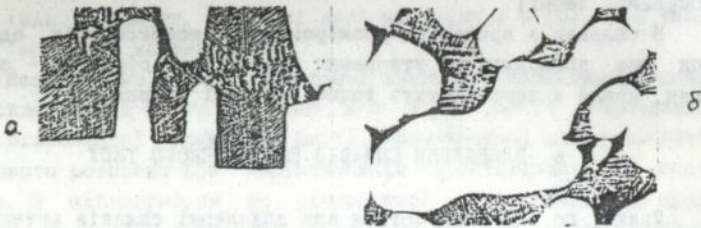


Рис.3. Форми розчинення кристалів Sb (світлі на знімках) при плавленні сплавів Sb + 10% Sn (a) і Sb + 8% In (б).

В процесах росту кристали Sb оформлені переважно атомно-гладкими поверхнями незалежно від типу домішки. Як і при рості, кристали з атомно-шорсткуватою поверхнею плавляться шляхом неупорядкованого відриву атомів від поверхні (нормальний механізм), атомно-гладкі - пошарно (тангенційними механізмами).

Внаслідок цього в першому випадку виникають округлі форми росту рідких включень всередині первинних кристалів, в другому - гранчасті. На зовнішній поверхні кристалів огранення могло виникати тільки на увігнутих ділянках, випуклі завжди заокруглювались внаслідок дії ребер кристалів при плавленні як джерел ступенів розчинення.

Аномальні ефекти: плавлення кристалів вісмуту

При плавленні кристалів вісмуту виявляється ряд аномальних ефектів. В сплавах $\text{Bi} + 2...10\% \text{In}$ спостерігали виникнення своєрідної структурної організації в розподіленні рідкої фази всередині твердої матриці при невеликих перегрівках вище за евтектичну температуру. Центральним елементом конструкції, що утворюється при плавленні, є рідкий куб з діагональними ребровими паростками розплаву. Симетрично, рівнобіжно граням куба, на деякій відстані від них, розташовані 1-3 рідких прошарки, які не доходять до міжсекторіальних границь.

При підвищенні температури конструкція руйнується, поверхня кристалів вісмуту стає округлою. В роботі обґрунтовується, що виявлена своєрідна структура в розташуванні ділянок розплаву не є ні "дендритом" плавлення, ні плавленням дендриту росту.

Друга група аномальних ефектів спостерігається при плавленні сплавів вісмуту з оловом і свинцем, і полягає в радикальній зміні

топологиї поверхні кристалів вісмуту при плавленні: раніше плоскі грані стають зубчато-пилчастими внаслідок утворення на поверхні мікрофасеток (101). В результаті проведеного в роботі аналізу цього ефекту зроблено висновок, що ефект обумовлений блокуванням руху ступенів розчинення атомами олова і свинцю внаслідок їх адсорбції в положенні "у напівкристала". Вивчення залежності інтегральної термо - е.р.с. від температури при плавленні великої групи до -, за - і евтектичних сплавів різних систем на основі вісмуту, а також ряду інших систем і чистих вісмуту і олова, показало, що роль "отрути" розчинення відіграють ті домішки, що присутні в кристалічній решітці вісмуту у вигляді аніонів.

Плавлення евтектичних сплавів

Процеси зародження й росту рідкої фази при плавленні евтектичних сплавів вивчали на евтектиках Al-Cu, Sb-Mn, Sb-In, Sb-Cu, Bi-Cd, а також Bi-Sn і Al-Si, початкову колоніальну структуру яких було сформовано в ході охолодження із швидкістю 1,2; 56; 450 K/хв.

В евтектиках першої групи рідка фаза зароджується на міжзерних границях, після чого просочує всю колонію в результаті виплавлення окремих її фрагментів. Виявлено, що більшість міжфазних границь всередині колоній не обплавлюються, і вони не діють як шляхи переважного розповсюдження розплаву. Фазові складові колонії розчиняються нерівномірно, фрагментами; в зв'язку з відсутністю регулярного фронту плавлення колонії немає змоги ввести поняття ведучої фази при плавленні в тому ж самому розумінні, що й для кристалізації. Відсутня й просторова кооперативність процесу.

Внаслідок просикування колоній розплавом різко прискорюється коалесценція, особливо в тонкодиференцованих евтектиках, котра на першій стадії плавлення відіграє головну роль в процесах трансформації й розпаду колоніальної структури.

Особливістю коалесценції в евтектичних сплавах є сполученність коалесцентного росту фаз, що приводить до формування між ними на значній площині контактів неоплавлених міжфазних границь. Лише в системах з адсорбційним блокуванням поверхневої кінетики однієї з фаз її коалесценція може бути пригнічена; приклад - евтектичні кристали вісмуту в евтектиці Bi-Sn.

При швидкому нагріві із швидкістю до 12 тис. K/с не виявлено експериментально фіксуємого перегріву евтектичних сплавів вище за

евтектичну температуру без розплавлення, що вказує на високу швидкість розчинення фаз евтектики. Останнє обумовлене високою мірою розгалуженості евтектичних співкристалів - дендритів в колонії і відсутністю необхідності в зміні складу контактуючих твердих фаз в процесі плавлення. Моделювання евтектик сумісним прокатуванням пакету по чергово складених фольг чистих металів, що утворюють діаграму стану евтектичного типу, показало, що такі "сандвічі" також завжди починають плавитися при температурі найбільш низької евтектики на діаграмі стану.

7. ПЛАВЛЕННЯ СПЛАВІВ ПЕРИТЕКТИЧНОГО ТИПУ

Плавлення сплавів перитектичного типу супроводжується одночасним ростом кристалів другої фази по реакції: $\alpha \rightarrow \beta + \lambda$.

Досліджували плавлення до-, за-, і перитектичних сплавів систем Cu-Cd, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Ge, Fe-Sb, Ni-Sb, Mn-Sn, Sb-Sn. Після виплавлення сплави відпалювали до 30 діб при температурах, кілька нижчих від перитектичної.

В результаті дослідження встановлено, що при однорідному нагріванні зворотнє перитектичне перетворення проходить шляхом росту в матричній перитектичній фазі двофазних твердо-рідких колоній. Ці колонії формуються на надлишкових кристалах високотемпературної β -фази, або на виникаючих зародках цієї фази. При цьому обрис виникаючої колонії визначається природою високотемпературної β -фази. В системі Cu-Cd монокристалним кістяком колонії є добре розвинений скелетний дендрит γ -фази, в системі Cu-Cd - пакет пластин ϵ -фази, що ростуть від базового кристала, в Ni-Sb - сферодендрит фази NiSb. Проміжки між гілочками і пластинами пакету заповнює рідка фаза, що росте разом з кістяком.

В системах Cu-Zn, Cu-Ge, Fe-Sb, Ni-Sb, Mn-Sn перетворення також може мати колоніальний характер, розвиваючись з окремих центрів. Але низький ступінь анізотропії кристалів високотемпературних фаз, що утворюються: ϵ - фази в системі Fe-Sb, фази NiSb - в системі Ni-Sb, Mn_5Sn - в Mn-Sn, δ - фази - в Cu-Zn, α - фази - в Cu-Ge, - приводять до того, що при наявності навіть незначного температурного градієнту в зразку формується єдиний фронт фазового переходу, повторюючи хід перитектичної ізотерми. При цьому двофазні продукти перетворення утворюються безпосередньо на фронті перетворення.

Здатність виникаючої твердої фази до швидкого утворення роз-

галужених дендритних форм є вирішальним фактором в визначенні механізму зворотнього перитектичного перетворення. В системі Sn-Sb виникаюча в ході перетворення γ -фаза - сурма - росте у вигляді компактних човноподібних кристалів (з лініями Лізегангу усередині), що примушує другий продукт перетворення - рідку фазу - утворювати широкі оболонки навкруги кристалів сурми безпосередньо в ході перетворення.

Підвищення швидкості нагріву приводить до підвищення ступеня диференцовки елементів структури усередині колоній, появи сферолітних форм, перегріву вище за перитектичну температуру. В системі Cu-Cd при нагріві швидкість більш як 5×10^3 K/c зворотне перитектичне перетворення не реалізується, замість цього відбувається конгруентне плавлення перитектичної фази за метастабільною діаграмою.

8. ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ ПРИ ШВИДКОМУ ОХОЛОДЖЕННІ

Встановлена при вивченні плавлення закономірність існування граничної температури перегріву на фронті плавлення твердого розчину, що визначається температурою T_0 , - дозволила розвинути положення про її загальний характер, який виявляється і при кристалізації. Вказане положення зводиться до ствердження, що в інтервалі швидкостей охолодження $10^3 \dots 10^4$ K/c перша стадія кристалізації багатьох сплавів проходить при постійному переохолодженні на фронті, яке визначається, переважно, температурою T_0 рівності вільних енергій твердої і рідкої фаз вихідного складу сплаву. Розвинута на його основі концепція двостадійності кристалізації пояснює послідовно й несуперечно цілий ряд ефектів, що спостерігаються при швидкому затвердінні твердих розчинів, сплавів евтектичного й перитектичного типу.

Температурно-концентраційні умови на фронті швидкої
кристалізації твердих розчинів

Прямі вказівки на перехід при швидкому охолодженні до кристалізації при температурах, близьких до T_0 , були здобуті безпосередньо термічним аналізом. В спеціально сконструйованій установці температуру рідкої краплі в процесі охолодження з швидкістю від 300 до $1,5 \times 10^4$ К/с вимірювали тонкими ($\varnothing 0,05$ мм) термопарами з записом сигналу на шлейфовому осцилографі. На підставі статистичного аналізу значної кількості осцилограм було встановлено, що при підвищенні швидкості охолодження в досліджених бінарних сплавах Pb-Bi, Sn-Bi, Sn-Pb, Zn-Ga відбувається перерозподіл масовиділення твердої фази в інтервалі між кривими ліквідусу і солідусу, який полягає в зменшенні долі з подальшим припиненням виділення твердої фази в інтервалі між температурами ліквідусу і T_0 з одночасним збільшенням долі твердої фази, що кристалізується при температурі, близькій до T_0 . Після завершення першої стадії кристалізації, якій на термічних кривих відповідає площадка при температурі, близькій до T_0 , і при якій формується дендритний остов, подальша кристалізація проходить при температурі, що знижується, з заповненням міждендритних проміжків.

Причиною стабілізації процесу кристалізації на першій стадії при температурі, близькій до T_0 , є різке прискорення росту дендритів у випадку переохолодження розплаву нижче від температури T_0 . Кінетику росту дендритів в залежності від початкового переохолодження розплаву повільним охолодженням в "чистих" умовах, що виключали передчасне зародження кристалів, вивчали на сплавах з 5,8 і 10 (мас. %) вісмуту і з 1 і 3 % свинцю. В розплав, залитий в пробірку, вводили дві тонкі термопари, покриті скляною плівкою, з заданою відстанню між спаями. При фіксованому переохолодженні вводили затравку і вимірювали час проходження дендритом проміжку між спаями термопар по запису на осцилографі їх показань. Встановлено, що криві залежності швидкості росту від переохолодження складаються з двох ділянок: похилої для переохолоджень з інтервалу $T_L - T_0$, і ділянки різкого прискорення росту для переохолоджень, що починаються з температури T_0 й нижче. Існуючі теорії кристалізації дозволяють зв'язати це явище з безвибірною кристалізацією деякої частини розплаву (І.Л. Аптекарь і Д.С. Кам'янецька, В.Т. Борисов, Я.В. Гречний). З чисельних оцінок

ступіня початкового переохолодження розплаву нижче від T_0 в цих дослідах виходить, що частка розплаву, що твердне безвибірно, вельми мала, однак істотно, що можливість участі цього процесу при кристалізації і в умовах швидкого охолодження обумовлює вибір системою, що твердіє, як температури першої стадії кристалізації саме температури T_0 .

Дійсно, на фоні інтенсивного тепловідведення і одночасно при швидкому виділенні теплоти безвибірної кристалізації температура розплаву підвищується до T_0 , але не вище. Це приводить до того, що в широкому інтервалі швидкостей охолодження - від 10^3 до 10^6 K/c - на фронті кристалізації встановлюється температура, гранична між температурними ділянками дифузійного і безвибірною росту - температура T_0 . Внаслідок цього основна частина переохолодженого до T_0 початкового розплаву розпадається при цій температурі на тверду і рідку фази рівноважного для T_0 складу.

Для підтвердження відповідності складу твердої фази, що виділяється на першій стадії, концентрації солідусу для температури T_0 , рентгенографічно по періоду кристалічної решітки визначали склади C_1 серединних ділянок дендритних стволів для серії сплавів вісмуту з 42,5 ; 53 ; 63 ; 72; 80 ат.% сурми, загартованих із швидкістю $10^3 \dots 5 \times 10^5$ K/c. Відповідно з розробленою І.С.Мирошниченко методикою, значення C_1 розраховували по положенню головного максимуму інтерференційного контуру (в швидкоохолоджених сплавах цієї системи контур роздвоюється). Встановлено, що в зазначеному інтервалі швидкостей охолодження склади C_1 постійні і дійсно збігаються з концентраціями солідусу, якщо віднести процес їх утворення до температури T_0 . Аналогічну згоду одержано і для швидкоохолоджених твердих розчинів Al-Mg - за літературними даними про значення C_1 для цих сплавів.

Результати проведених рентгено- і термографічних, а також кінетичних досліджень дозволяють сформулювати концепцію двостадійності швидкої кристалізації сплавів. На першій стадії на фронті кристалізації встановлюється температура, близька до температури T_0 , для якої вільні енергії твердої і рідкої фаз початкового складу сплаву дорівнюють одна одній. При цій температурі формується дендритний остов сплаву рівноважного для T_0 складу. На другій стадії відбувається твердіння решти розплаву в умовах подальшого зниження температури; при цьому тверда фаза відкладається на поверхні первинних дендритів, формуючи міждендритний лікват.

Швидка кристалізація евтектичних розплавів

Дослідження проводили на евтектичних сплавах систем Pb-Sb, Al-Si, Sn-Bi, Pb-Bi з наявністю значної розчинності в твердому стані з боку фази з низькою ентропією плавлення, а також частково систем Sb-ZnSb, Sb-CuSb і Cd-Bi, де подібна розчинність відсутня. Рентгенографічним дослідженням встановлено, що в першій групі евтектик при кристалізації із швидкістю до $10^5 \dots 10^6$ K/c утворюються ті ж самі фази, що складають і рівноважну евтектику, однак відносна доля твердого розчину на основі низькоентропійної фази істотно зростає. Мікроскопічне дослідження показало, що високоентропійна фаза не є фазою, що веде кристалізацію. Першою кристалізується низькоентропійна фаза, формуючи дендритний остів сплаву. Фаза з високою ентропією плавлення кристалізується на другому етапі в міжгіллях дендритних стволів.

Феномен неевтектичної кристалізації евтектичних розплавів першої групи з'ясовується на основі концепції двостадійності швидкої кристалізації. Діаграма стану простого евтектичного типу містить дві лінії T_0 ; наприклад, для системи Al-Si це лінія T_0^a твердого розчину на основі Al і лінія T_0^{Si} кремнію. Лінія T_0^a йде значно більш положисто, ніж T_0^{Si} . Тому розплати до-, евтектичного й ряду заевтектичних складів при швидкому охолодженні переохолоджуються в першу чергу саме до температур T_0^a , в зв'язку з чим на першій стадії кристалізації з них випадають дендрити саме низькоентропійної фази - алюмінію, формуючи дендритний остів сплаву. Відповідно, кристали Si виділяються як вторинна фаза в міжгіллях дендритів першої фази.

Виконаний в дисертації подальший аналіз відносної долі низькоентропійної фази та її складу показав, що ця доля повинна істотно збільшитися, а склад перевищувати граничну рівноважну розчинність в твердій фазі, й визначатися метастабільним продовженням солідусу в двофазну ділянку діаграми стану. Обидва висновки підтверджуються як якісно, так і кількісно.

В системах з відсутністю розчинності в твердих фазах лінії T_0 обох фаз йдуть дуже круто, і швидким охолодженням температуру T_0 жодної з фаз не може бути досягнуто. В зв'язку з цим подібні ефекти в евтектиках Sb-InSb, Sb-CuSb, Cd-Bi не спостерігаються.

Вплив швидкості охолодження на дендритну ліквіацію

З літературних даних, для подвійних сплавів запропоновано три види залежності міри дендритної ліквіації від швидкості охолодження: 1) куполоподібна, 2) платоподібна, 3) після максимуму й часткового спаду - полога спадаюча крива.

Ступінь дендритної ліквіації оцінювали по кількості надлишкової (надрівноважної) евтектики, яку визначали з термічних кривих плавлення зразків сплавів Sn-Bi і Sn-Pb, що тверднули в інтервалі швидкостей охолодження від 5 до 7×10^3 К/с. Встановлено, що після максимуму й часткового спаду в широкому інтервалі швидкостей, починаючи з швидкості близько 7×10^3 К/с, з'являється протяжне плато - ділянка стабілізації ступеня дендритної ліквіації. З концентраційних залежностей ступеня дендритної ліквіації в швидкоохолоджених сплавах виявлено, що існують склади C_2 сплавів, в яких при швидкому охолодженні дендритна ліквіація в межах твердого розчину відсутня. В досліджених системах це сплави Sn + 30% (мас.) Bi, Pb + 38 % Sn, Sn + 8,5% Pb.

Ефект з'явлення плато в інтервалі високих швидкостей охолодження визначається переходом до кристалізації дендритного остову на першій стадії при температурі T_0 (рис.1), й незмінністю температурного інтервалу $T_0 - T_2$ формування міждендритного ліквату на другій стадії, що й обумовлює незмінність розміру дендритної ліквіації в широкому інтервалі швидкостей охолодження. З кількісного аналізу діаграм стану вивчених систем з нанесеними на них експериментальними лініями T_0 виявлено, що склади C_2 відповідають перехрещенню ліній T_0 з евтектичною горизонталлю: з цих розплавів, переохолоджених до T_0 , випадають тверді розчини, склад яких відповідає максимальній рівноважній розчинності в твердій фазі.

Вплив швидкості охолодження на кристалізацію сплавів перитектичного типу

Вплив швидкості охолодження на ступінь завершеності перитектичної кристалізації докладно не вивчено з ряду причин: непридатності кількісних металографічних методів внаслідок різкого подрібнення структури, неможливості рентгенографічно відрізнити перитектичну фазу, що утворюється в ході перитектичної кристалізації, від тієї ж фази, що росте безпосередньо з розплаву при нерівноважному твердінні.

Вивчали вплив швидкості охолодження до 3×10^3 К/с на перитектичну кристалізацію сплавів Pb-Bi, Zn-Cu, Sn-Sb, Cu-Cd і Cu-Sn по термічним кривим плавлення охолоджених з різними швидкостями зразків. Їх аналіз дозволяє достовірно виявити внесок перитектичної кристалізації в утворення перитектичної фази. Доведено, що збільшення швидкості охолодження до 5×10^4 К/с спочатку приводить до істотного зростання виходу перитектичної кристалізації, після чого в широкому інтервалі швидкостей спостерігається стабілізація виходу. Постановка дослідів в різних варіантах показала, що стабілізація виходу зв'язана з стабілізацією ступеня розгалуженості дендритів первинної фази. З встановленого вигляду концентраційної залежності виходу перитектичної кристалізації при швидкому охолодженні виходить, що концентраційний інтервал реалізації перитектичного перетворення в цьому разі звужується.

В межах концепції двостадійності кристалізації при швидкому охолодженні набуті результати з'ясовані переходом до утворення дендритів первинної фази при температурі T_0 . Внаслідок постійності досягнутого при цьому переохолодження ступінь розгалуженості первинних дендритів фіксується, що й обумовлює після попереднього підвищення виходу перитектичної кристалізації подальшу його стабілізацію. Проведений в реферусмій роботі аналіз взаємного ходу ліній T_0 первинної і перитектичної фаз показав, що при швидкому охолодженні можливе звуження концентраційного інтервалу реалізації перитектичної кристалізації, що й спостерігається на досліді.

На основі встановлених в роботі закономірностей запропоновані експериментальні методи побудування ліній T_0 на діаграмах стану металевих сплавів різних типів.

9. ЧИСЕЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЗАДАЧ ПЛАВЛЕННЯ Й КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ НА ЕОМ

Теоретичний аналіз задач плавлення й кристалізації сплаву, що реалізується дифузійним шляхом в інтервалі температур при швидкості нагріву/охолодження $1 \dots 10^5$ К/с, було проведено чисельними методами на ЕОМ ЕС 1061. Задачі вирішувались для плоскої, циліндричної і сферичної геометрій фронту з урахуванням дифузії як в твердій, так і в рідкій фазі.

Концентраційні поля в твердій і рідкій фазах описували нестационарними рівняннями дифузії:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{1}{X^m} \cdot \frac{\partial}{\partial X} \left(X \cdot D_T \cdot \frac{\partial C_T}{\partial X} \right) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{\Sigma}}{\partial t} = \frac{1}{X^m} \cdot \frac{\partial}{\partial X} \left(X \cdot D_{\Sigma} \cdot \frac{\partial C_{\Sigma}}{\partial X} \right) \quad (2)$$

де $m = 0$ для плоского фронту, 1 - для циліндричного, 2 - сферичного. Рівняння масового балансу на фронті:

$$(C_L - C_S) \frac{d(Z/2)}{dt} = D_T \left(\frac{\partial C_T}{\partial X} \right)_{X=Z/2} - D_{\Sigma} \left(\frac{\partial C_{\Sigma}}{\partial X} \right)_{X=Z/2} \quad (3)$$

де C_L і C_S - склади рідкої та твердої фаз на фронті; $Z/2$ - координата фронту. Якщо лінії солідусу та ліквідусу - прямі, і кутовий коефіцієнт похилу першої - α , то $C_S = (T_a - T) / \alpha$; $C_L = C_S / k$, де T_a - температура плавлення чистого розчинника. Вважали, що температура змінюється однорідно, що припустимо, якщо співвіднести процес з плавленням зерна розміром L . Тоді при плавленні:

$$T = T_a - \alpha C_0 + vt - \frac{\lambda}{c} \left(\frac{Z - Z_0}{L} \right)^n$$

при кристалізації:

$$T = T_a - k\alpha C_0 - vt + \frac{\lambda}{c} \left(\frac{Z - Z_0}{L} \right)^n$$

Тут C_0 - вихідний склад сплаву, v - швидкість нагріву/охолодження, t - час, відлічуваний від моменту переходу сплавом температури солідусу (ліквідусу), λ - теплота плавлення, c - теплоємність сплаву, Z_0 - початковий розмір зародкового кристалу (центра плавлення), $n=1$ для плоского фронту, 2 - циліндричного, 3 - сферичного. Граничні та первісні умови, при плавленні:

$$\left(\frac{\partial C_{\Sigma}}{\partial X} \right)_{X=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial C_T}{\partial X} \right)_{X=L/2} = 0; \quad C = C_0; \quad t=0$$

при кристалізації:

$$\left(\frac{\partial C_T}{\partial X} \right)_{X=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial C_{\Sigma}}{\partial X} \right)_{X=L/2} = 0; \quad C = C_0; \quad t=0$$

Для чисельного рішення задачі будували дві сітки. точка сполуки яких була пов'язана з рухомим фронтом перетворення. Рівняння (1)...(3) записували в скінченних різницях з урахуванням додаткових складових, які визначали додаткову зміну складу в вузлах сітки внаслідок її перебудови на кожному часовому шарі. Розрахунки проводили для $L=10^{-2}$ см і 10^{-3} см, що по порядку величини відповідає розміру зерна і відстані між дислокаціями в сплаві.

Проведений чисельний аналіз дозволив виявити основні теоретичні закономірності впливу швидкості охолодження на кінетику дифузійного затвердіння (рис. 4). По мірі підвищення швидкості охолодження доля твердої фази, що виділилася, спочатку асимптотично наближується до значень, розрахованих за правилом нерівноважного важеля (правилом Шейла), після чого в вузькому інтервалі різко зменшується, обумовлюючи появу

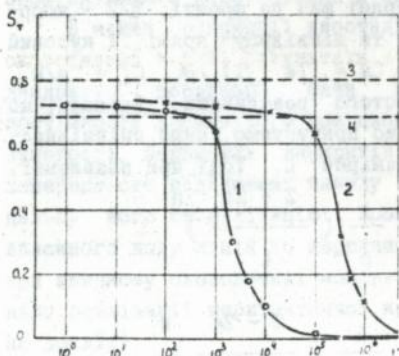


Рис. 4. Залежність доли твердої фази S_T від швидкості охолодження для $L=10^{-2}$ см /1/ і 10^{-3} см /2/; штрихові лінії відповідають значенням S_T , розрахованим за правилом рівноважного /3/ і нерівноважного /4/ важеля.

переохолодження в значному об'ємі рідкої фази. Критична швидкість охолодження, при якій спостерігається цей спад, залежить від розміру L , збільшується при зменшенні останнього. Розраховані криві плавлення твердого розчину показують, що кінетика цього процесу лімітується повільністю дифузії в твердій фазі, і перегрів вище за температуру солідусу виникає вже при малих швидкостях нагріву. Отримані залежності доли рідкої фази від температури з урахуванням експериментальних даних по зародженню розчину на дефектах при певних перегрівах приводять до висновку, що плавлення твердих розчинів - це процес, безпосередньо в ході якого характеристичний розмір системи L різко змінюється. Це обумовлює дуже низьке значення доли рідкої фази на першому етапі плавлення, і високе, що наближується до рівноважного - на завершальному.

зменшується, обумовлюючи появу переохолодження в значному об'ємі рідкої фази. Критична швидкість охолодження, при якій спостерігається цей спад, залежить від розміру L , збільшується при зменшенні останнього.

Розраховані криві плавлення твердого розчину показують, що кінетика цього процесу лімітується повільністю дифузії в твердій фазі, і перегрів вище за температуру солідусу виникає вже при малих швидкостях нагріву. Отримані залежності доли рідкої фази від температури з урахуванням експериментальних даних по зародженню розчину на дефектах при певних перегрівах приводять до висновку, що плавлення твердих розчинів - це процес, безпосередньо в ході якого характеристичний розмір системи L різко змінюється. Це обумовлює дуже низьке значення доли рідкої фази на першому етапі плавлення, і високе, що наближується до рівноважного - на завершальному.

10. ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Проведено систематичні дослідження плавлення гомогених твердих розчинів Cu+Zn, Ga, Al, Ge, Sn, Sb, Si; Pb+Bi, In, Sn; Al+Mg,Cu; Bi+Sb; Sn+Bi; In+Pb; Sb+Sn при різних швидкостях нагріву. Встановлено, що збільшення швидкості нагріву приводить до підвищення температури початку плавлення, і при певній швидкості досягається перегрів до граничної температури, що відповідає температурі T_0 рівності вільних енергій твердої і рідкої фаз вихідного складу сплаву. Плавлення при цій температурі проходить безвибірно.

2. Показано, що рідка фаза зароджується переважно на границях зерен; при зростанні перегріву можлива поява центрів плавлення на внутрішньозеренних дефектах кристалічної структури. На границях високої енергії утворюється безперервний прошарок рідини, на границях низької енергії - переривчастий; малокутні границі не оплавлюються.

Виявлено явище утворення хмарок краплин - дисперснорідких зон - поблизу когерентних двійникових границь і вздовж слідів зникнутих при відпалі двійників в ГЦК твердих розчинах на основі міді. Встановлено, що частину некогерентної поверхні двійника утворюють границі, які не оплавлюються.

3. Виявлено існування двох різних механізмів плавлення перегрітих твердих розчинів, морфологічно схожих з явищами безперервного й переривчастого виділення. В першому випадку рідка фаза виникає в об'єму зерен у вигляді численних окремих крапель, і подальше зростання кількості розплаву відбувається шляхом їх збільшення. При зростанні швидкості нагріву до певної критичної для даного сплаву змінюється топологія двофазної твердо-рідкої зони: від дисперсної протяжної зони відбувається перехід до плоского фронту плавлення внаслідок зміни дифузійного плавлення на безвибірне.

При плавленні за механізмом переривчастого виділення прошарок розплаву, що виникає на міжзеренних границях, мігрує всередину пересичених зерен, залишаючи позад себе ламелярну структуру: чарунки рівноважного для температури перегріву рекристалізованого твердого розчину, розділені ламелями рідкої фази. Виявлено при високих перегрівках особливу форму цього виділення, не пов'язану з рухом через кристал суцільного фронту плавлення. Вона полягає в розростанні всередині зерен системи прошарків розплаву по певним

кристалографічним напрямкам. Цей процес не супроводжується рекристалізацією матричної твердої фази.

4. На початкових стадіях плавлення твердих розчинів з дендритною структурою переріз двофазної зони S_{α} залежить від їх попереднього охолодження при кристалізації, яка визначає дендритний параметр, ступінь хімічної і фазової неоднорідності вихідної структури. Зростання швидкості охолодження від 6 K/c до $2 \cdot 10^3 \text{ K/c}$ приводить до відхилення температурної залежності S_{α} від кривої, розрахованої за правилами Шейла, і її наближення до рівноважної залежності. Релаксація структури сприяє на проміжних стадіях плавлення взаємному зближенню кривих S_{α} , незалежно від попередньої історії зразків. Одним з основних механізмів структурної релаксації є коалесценція.

5. В процесі плавлення границя розподілу твердої і рідкої фаз може мати як атомно-гладку, так і атомно-шорсткувату структуру, залежно від ентропії, типу домішки і температури, що обумовлює появу гранчастих або округлих форм росту рідких включень; однак взаємно однозначної відповідності атомної структури границі розподілу фаз при плавленні структури при кристалізації немає.

6. Досліджено аномальні ефекти при плавленні сплавів вісмуту. В сплавах вісмуту з $2 \dots 10\%$ індію на початкових стадіях плавлення виникає специфічна кубічно-шарувата структура в розподіленні рідкої фази всередині твердої. В сплавах вісмуту з оловом і свинцем змінюється топологія поверхні первинних кристалів вісмуту: вона приймає зубчасто-терасований вигляд внаслідок зміни стійких при рості граней (100) на стійкі при плавленні (101) , що обумовлено адсорбційною взаємодією атомів Pb і Sn із зламами ступенів розчинення, блокуючою їх рух. Аналіз даних виміру термо-е.р.с. показав, що в якості "отрути" розчинення виступають домішки аніонного типу.

7. У результаті дослідження плавлення евтектичних сплавів Al-Cu, Sb-Mn, Sb-In, Sb-Cu, Al-Si, Bi-Cd, Bi-Sn, Bi-Tl, Pb-Sn, In-Sn, Cd-Sn виявлено неоплавність міжфазних границь всередині евтектичних колоній, відсутність регулярного, єдиного для всієї колонії фронту плавлення. Поява розплаву в багатьох ділянках всередині колоній надає каталізуючого впливу на коалесценцію евтектичних фаз, яка проходить сполучено - з утворенням міжфазних контактів, що не оплавляються. Показано, що підвищенням швидкості нагріву до 12 тис. K/c неможливо перегріти евтектичну колонію без розплавлення вище за евтектичну температуру.

8. Виявлено, що плавлення перитектичних проміжних фаз в системах Cu-Cd, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Ge, Fe-Sb, Ni-Sb, Mn-Sn, Sb-Sn проходить сполучено з одночасним ростом кристалів високотемпературних фаз, що приводить до утворення тонкодиференцованих двофазних твердо-рідких колоній, остови яких - розгалужені монокристали високотемпературної фази. Показано, що її природа визначає морфологічний вигляд колоній, а також особливості перетворення при наявності температурного градієнту.

Фази з низьким ступінем анізотропії формують безперервний фронт перетворення, який повторює хід перитектичної ізотерми в зразку. Продукти перетворення, включаючи рідку фазу, утворюються безпосередньо на фронті. В сплавах з компактною формою росту кристалів високотемпературної фази реалізується специфічна форма перетворення - шляхом утворення окремих кристалів цієї фази, відділених від матричної перитектичної фази широкими рідкими оболонками.

Підвищення швидкості нагріву приводить до зростання ступеню диференцовки елементів всередині колоній, появи сферолітних форм їх росту, а в системах Cu-Cd і Cu-Sn - до перегріву вище за перитектичну температуру. Показано, що при високій швидкості нагріву доперитектичних сплавів можливе конгруентне плавлення перитектичної фази за метастабільною діаграмою.

9. Запропоновано й обгрунтовано концепцію двостадійності кристалізації сплавів при швидкому охолодженні. На першій стадії затвердіння на фронті кристалізації встановлюється температура, близька до температури T_0 рівності вільних енергій твердої та рідкої фаз. При цій температурі відбувається розпад початкового розчину на рівноважні для цієї температури склади твердої та рідкої фаз, спричиняючи до формування дендритного каркасу сплаву. На другій стадії відбувається затвердіння залишкового розплаву в умовах подальшого зниження температури; при цьому тверда фаза відкладається на поверхні первинних дендритів.

10. Виявлено, що при швидкому охолодженні евтектичних розплавів Pb-Sb, Sn-Bi, Al-Si, Pb-Bi можлива неевтектична кристалізація евтектичних фаз, яка полягає в зміні послідовності їх виділення, відсутності кооперативності росту, відхиленні співвідношення часток фаз від евтектичного. Показано, що першою виділяється, формуючи дендритний остов, та фаза, температура T_0 якої першою буде досягнута переохолодженням розплавом. Друга фаза, з більш низькою температурою T_0 , виділяється в міжгіллях першої як вторинна. Склад первинної фази може бути визначений з діаграми

стану, доповненої лінією T_0 і продовженням лінії солідусу в двофазну ділянку.

11. Виявлено, що залежність ступеня дендритної ліквідації від швидкості охолодження після максимуму й часткового спаду включає протяжне плато. Поява плато пов'язана з переходом при швидкому охолодженні до кристалізації дендритного остова при температурі, близькій до температури T_0 , й обумовлений цим постійністю температурного інтервалу T_0 - T_2 формування міждендритного ліквату.

12. Встановлено, що в перитектичних сплавах при підвищенні швидкості охолодження до $5 \cdot 10^2$ К/с частка фази, що утворюється шляхом перитектичної кристалізації, зростає, після чого в широкому інтервалі швидкостей охолодження її кількість стабілізується. Виявлена закономірність обумовлена переходом при швидкому охолодженні до кристалізації дендритного остова при температурі T_0 первинної фази, що приводить до фіксації ступеня її розгалуженості у зв'язку з постійністю досягнутого переохолодження.

13. Запропоновано експериментальні методи побудови ліній температур T_0 рівності вільних енергій твердої та рідкої фаз на діаграмах стану сплавів. Побудовано лінії T_0 систем Bi-Sb, Pb-Bi, Sn-Bi, In-Pb, Al-Ge, Pb-Sn, Sn-Ga, Zn-Ga.

14. Чисельними методами вирішено задачі плавлення й кристалізації двокомпонентного сплаву в інтервалі температур з урахуванням дифузії в твердій і рідкій фазах при швидкостях нагріву/охолодження $1 \dots 10^3$ К/с. Показано, що з зростанням швидкості охолодження частка твердої фази, що виділилась, спочатку асимптотично наближується до значень, що визначаються правилом нерівноважного важеля, після чого різко зменшується, приводячи до появи переохолодження розплаву.

Розраховані криві плавлення твердого розчину показують, що його кінетика лімітується дифузією в твердій фазі й перегрів вище за температуру солідусу з'являється вже при малих швидкостях нагріву. Плавлення - процес, в ході якого різко змінюється характеристичний розмір системи. Це обумовлює низьке значення доли рідкої фази на першій стадії плавлення, й високе, яке наближується до рівноважного, - на завершальній.

15. Результати проведених досліджень дозволяють надати практичні рекомендації, якими можна керуватися при виборі режимів термообробки з оплавленням. На ґрунті виявлених закономірностей розроблено способи термічної обробки, розливу й дослідження сплавів, новизну яких захищено авторськими свідоцтвами на винаходи.

Основний зміст дисертації опубліковано в роботах:

1. Салли И.В., Кучеренко Е.С. Плавление твердых растворов при больших скоростях нагрева // Известия АН СССР. Металлы, - 1972. - N 6. - С.105-107.
2. Кучеренко Е.С. Зарождение и рост жидкой фазы при плавлении твердых растворов // Известия АН СССР. Металлы, - 1973. - N 6. - С.116-121.
3. Салли И.В., Кучеренко Е.С. Плавление эвтектик при больших скоростях нагрева // Журнал физической химии. - 1974. - Т.48. - N 7. - С.1689-1691.
4. Салли И.В., Кучеренко Е.С. Влияние деформации и скорости нагрева на плавление твердых растворов свинец-висмут и олово-висмут // Металлофизика: Респ. межвед. сб. - К.: Наукова думка, 1973. - N 49. - С.90-93.
5. Кучеренко Е.С., Салли И.В. Исследование механизма плавления в бинарных сплавах // Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. - М.: Наука, 1974. - С.89-93.
6. Кучеренко Е.С. Метастабильное контактное плавление // Металлофизика: Респ. межвед. сб. - К.: Наукова думка, 1975. - N 59. - С. 86-89.
7. Кучеренко Е.С. Прерывистый распад с выделением жидкой фазы // Физика металлов и металловедение. - 1975. - Т.39. - N 4. - С.815-820.
8. Кучеренко Е.С. Солидус и линия равных свободных энергий системы Pb-In // Журнал физической химии. - 1975. - Т.49. - N 5. - С.1285-1286.
9. Кучеренко Е.С. Миграция границ при наличии межзеренной жидкой прослойки // Известия ВУЗов. Физика. - 1976. - N 11. - С.99-102.
10. Кучеренко Е.С. Кинетика плавления твердых растворов при больших скоростях нагрева // Известия АН СССР. Металлы. - 1977. - N 4. - С.96-101.
11. Кучеренко Е.С. Кинетика роста дендритов в переохлажденных двойных расплавах на основе олова // Известия АН СССР. Металлы. - 1978. - N 2. - С.116-119.
12. Кучеренко Е.С. Условия дендритной кристаллизации сплава Bi-Sb при быстром охлаждении // Известия АН СССР. Металлы. - 1978. - N 4. - С.115-119.

13. Кучеренко Е.С. Температурный режим кристаллизации двойных сплавов при быстром охлаждении // Известия АН СССР. Металлы. - С.85-89.

14. Кучеренко Е.С. Структурный механизм плавления перитектической промежуточной фазы в системе Sb-Sn // Известия АН СССР. Металлы. -1981.- N 1. - С.198-201.

15. Кучеренко Е.С., Кучеренко Н.В. Обратное перитектическое превращение в сплавах Cu-Cd, Cu-Sn и Fe-Sb // Известия АН СССР. Металлы. - 1982. - N 6. - С.181-186.

16. Кучеренко Е.С., Кучеренко Н.В. Механизм плавления и структура поверхности кристаллов // Кристаллография. - 1982. - Т. 27. - N 3. - С.556-560.

17. Кучеренко Е.С. Образование дисперсножидких зон на когерентных границах в перегретых ГЦК - кристаллах // Кристаллография. - 1983. - Т.28. - N 1. - С.188-189.

18. Кучеренко Е.С. Механизм плавления эвтектических сплавов Al-CuAl₂, Sb-Cu₂Sb, Sb-InSb // Известия АН СССР. Металлы.- 1983.- N 1. - С.168-173.

19. Кучеренко Е.С. Плавление перитектических промежуточных фаз в системах Cu-Zn и Cu-Ge // Известия АН СССР. Металлы.- 1981. - N 6. - С.197-200.

20. Кучеренко Е.С. Явления на границах рекристаллизационных двойников в перегретых гранецентрированных кубических кристаллах // Физика металлов и металловедение. - 1983. - Т.56. - N 1 - С. 155-159.

21. Кучеренко Е.С., Лисянский И.Б. Кинетика плавления неоднородных сплавов // Известия АН СССР. Металлы. - 1985. - N 3.-С. 88-93.

22. Кучеренко Е.С. Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию сплавов перитектического типа // Известия АН СССР. Металлы. - 1985. - N 6. - С.69-75.

23. Кучеренко Е.С. Плавление межзеренных и межфазных границ // Физика металлов и металловедение. - 1986. - Т.61. - N 2. - С. 297-300.

24. Кучеренко Е.С. Влияние скорости охлаждения на дендритную ликвацию и количество эвтектики в доэвтектических сплавах // Известия АН СССР. Металлы. - 1986. - N 2. - С.72-75.

25. Кучеренко Е.С. Методы описания процессов неравновесной кристаллизации и плавления // Журнал физической химии. - 1986. - Т.68. - N 7. - С.1618-1622.
26. Кучеренко Е.С. Двухфазная зона и переход к безызбирательному плавлению // Известия АН СССР. Металлы - 1986. - N 5. - С. 92-96.
27. Кучеренко Е.С. Поверхностные явления при плавлении эвтектик // Известия АН СССР. Металлы. - 1988. -N 2. - С.181-186.
28. Кучеренко Е.С. Обратное перитектическое превращение в сплавах Ni-Sb, Mn-Sn и Sn-Sb // Известия АН СССР. Металлы - 1988. - N 5.- С.192-196.
29. Кучеренко Е.С. Архитектоника жидкой фазы при плавлении сплавов висмут-индий // Кристаллография. - 1988.-Т.33 - N 3.- - С.791-792.
30. Кучеренко Е.С. Адсорбционные явления и термо-э.д.с. при плавлении сплавов висмута // Известия АН СССР. Металлы. - 1989. - N 4. - С.51-54.
31. Кучеренко Е.С., Хлынец В.П. Быстрая кристаллизация эвтектических расплавов // Известия АН СССР. Металлы. - 1989.-N 3.- С. 68-73.
32. Кучеренко Е.С. Поверхностные и контактные явления при плавлении металлических сплавов // Адгезия и контактное взаимодействие: Сб.научн.тр./ Под ред. Ю.В.Найдича. - К., Наукова думка, 1988. - С.133-136.
33. Кучеренко Е.С. Плавление кристаллов висмута и антимонидов индия, галлия и алюминия // Адгезия расплавов и пайка материалов: Респ.межвед.сб.- К.: Наукова думка, 1989.- N 22. - С.37-41.
34. Кучеренко Е.С., Фильштейн С.Л. О двухфазной зоне при плавлении сплавов Al-Mg // Известия АН СССР. Металлы.- 1989.- N 6.- С.37-42.
35. Кучеренко Е.С. Коалесценция твердо-жидких сплавов // Расплавы. - 1991. - N 3. - С.10-15.
36. Кучеренко Е.С. Численный анализ неравновесных роста и плавления двухкомпонентного кристалла // 8 Всесоюзная конференция по росту кристаллов: Расширен.тез.докл.- Харьков, 1992. - С.61.
37. А.с. 546429 СССР, МКИ⁴ В22D, 11/00. Способ разливки стали/ Ефимов В.А., Салли И.В., Легенчук В.И., Вихляев В.Б., Кучеренко Е.С., Осипов В.П., Платонов В.В., Горский О.И., Сапко В.Н.- 2с.

38. А.с. 707682 СССР, МКИ⁴ В22D, 11/04. Устройство для непрерывного литья слитков круглого поперечного сечения / Кучеренко Е.С., Салли И.В. - 2с.

39. А.с. 834475 СССР, МКИ⁴ G01N, 25/02. Способ определения растворимости легирующего компонента в сплаве в твердом состоянии / Кучеренко Е.С., Кордюк С.Л. - 2с.

40. А.с. 1539625 СССР, МКИ⁴ G01N, 25/00. Способ выявления дислокаций / Кучеренко Е.С., Кордюк С.Л. - 2 с.

41. А.с. 1550391 СССР, МКИ⁴ G01N, 25/00. Способ выявления границ зерен в однофазных сплавах алюминия / Кучеренко Е.С., Кордюк С.Л. - 2 с.

42. А.с. 1608242 СССР, МКИ⁴ C22F, 1/08. Способ термической обработки медных сплавов / Кучеренко Е.С., Кордюк С.Л., Бушуев В.Г. - 2с.

43. А.с. 1731860 СССР, МКИ⁴ C 22 F, 1/16. Способ термической обработки сплавов висмут-сурьма / Кучеренко Е.С. - 2с.

Підписано до друку 23.03.1993.

Формат 60x84/16. Папір друк. № 2. Друк офсетний.
Фіз.друк.арк. 2,0. Обліт.-вид.арк. 1,88. Умов.друк.арк. 1,80.
Тираж 100 пр. Замовлення 224. Безкоштовно.

Дніпропетровський металургійний інститут,
320035, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 4

ДЗ Д-4ст1, 320005, Лодманське шосе, 3-б.

464860

AB 27.120

AB 27.120

БЕЗКОШТОВНО