СОДЕРЖАНИЕ

Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства коисталлических слитков или отливок	
П. С. Попель, В. Е. Сидоров, И. Г. Бродова, М. Кальво-Дальборг, У. Дальборг	3
Направленное затвердевание с двухфазной зоной с учетом зависимости плотности жидкой фазы от температуры и концентрации примеси	
Д. В. Александров, И. В. Александрова, А. А. Иванов, И. О. Стародумов, Л. В. Торопова	37
Плавление при сохранении локального порядка	
Л. Д. Сон, Г. М. Русаков	46
Совместное электровосстановление ионов хрома и бора и электрохимический синтез боридов хрома в галогенидно-оксидных расплавах	
Х. Б. Кушхов, М. Адамокова, О. Б. Ашинова, Р. Х. Карацукова	52
Влияние водорода на межатомные взаимодействия элементов в сплавах металлов и физико-химические свойства изделий	
Р. М. Белякова, В. А. Полухин, Л. К. Ригмант	65
Использование модели прямоугольной ямы в средне-сферическом приближении для расчета коэффициента самодиффузии в жидких благородных металлах	
Н. Э. Дубинин	83
Теоретическое и экспериментальное исследование самофлюсующихся материалов на основе никеля	
А. С. Криворогова, Н. И. Ильиных, С. А. Ильиных, Б. Р. Гельчинский	87
Электрохимический синтез гексаборидов стронция и бария	
Я. Б. Чернов, Д. О. Чухванцев, Д. А. Роженцев, Н. И. Шуров, Е. С. Филатов, Н. К. Ткачёв	98
Смоленскому Валерию Владимировичу – 70 лет	109

CONTENTS

The influence of thermal treatment of initial melt on the structure and properties of crystalline ingots or castings	
P. S. Popel', V. E. Sidorov, I. G. Brodova, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg	3
Directional solidification with a two-phase zone with allowance for the dependence of density of the liquid phase on temperature and impurity concentration	
D. V. Alexandrov, I. V. Alexandrova, A. A. Ivanov, I. O. Starodumov, L. V. Toropova	37
Melting in systems with conserving local order	
L. D. Son, G. M. Rusakov	46
Joint electro-recovery of chrome and boron ions and electrochemical synthesis of chromium borides in halogenide oxide melts	
Kh. B. Kushkhov, M. N. Adamokova, O. B. Ashinova, R. Kh. Karatsukova	52
Influence of hydrogen on intertomic interactions of elements in metal alloys and physical and chemical properties of products	
R. M. Belyakova, V. A. Polukhin, L. K. Rigmant	65
Employment of the square-well model in mean spherical approximation to calculate the self-diffusion coefficient in liquid noble metals	
N. E. Dubinin	83
Theoretical and experimental study of self-fluxing materials based on nickel	
A. S. Krivorogova, N. I. Ilinykh, S. A. Ilinykh, B. R. Gelchinski	87
Electrochemical synthesis of hexaboride strontium and barium	
Ya. B. Chernov, D. O. Chukhvantsev, D. A. Rozhentsev, N. I. Shurov, E. S. Filatov, N. K. Tkachev	98
To the 70th anniversary of V. V. Smolenski	109

УДК 538.9:544.2:669.0

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОГО РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ ИЛИ ОТЛИВОК

© 2020 г. П. С. Попель^{*a*, *}, В. Е. Сидоров^{*a*, *b*}, И. Г. Бродова^{*c*}, М. Кальво-Дальборг^{*d*}, У. Дальборг^{*d*}

^аУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^cИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^dУниверситет г. Руан, Руан, Франция *e-mail: pspopel@mail.ru

> Поступила в редакцию 21.06.2019 г. После доработки 12.08.2019 г. Принята к публикации 14.09.2019 г.

Рассмотрены современные представления о строении жидких металлов и сплавов. Показано, что в жидких металлических растворах могут существовать несколько типов микронеоднородности и микрогетерогенности. Их структурное состояние изменяется в результате вариации состава и предыстории, температуры и давления или влияния различных внешних воздействий. При последующем охлаждении с подходящей скоростью эти изменения могут сохраняться вплоть до ликвидуса и влиять на структуру и свойства затвердевшего сплава. Главное внимание обращено на влияние температуры нагрева жидкого металла. Для сплавов на основе алюминия показана возможность разработки оптимальных термических режимов выплавки с использованием результатов исследования структуры и свойств расплавов. Показано, что такая оптимизированная термическая обработка расплавов является эффективным способом повышения качества сплавов.

Ключевые слова: расплавы, микронеоднородность, микрогетерогенность, структурные превращения, перегрев, алюминиевые сплавы **DOI:** 10.31857/S0235010620010065

введение

Подавляющее большинство технологических процессов производства металлических сплавов включают перевод шихтовых материалов в расплавленное состояние и последующее затвердевание системы с различными, иногда очень высокими, скоростями охлаждения. В попытках улучшить структуру и служебные свойства слитков, отливок и деформированных полуфабрикатов технологи обращали большое внимание на поиск оптимальных условий затвердевания. И только первая стадия этого процесса — исходный расплав — традиционно оставался за пределами интересов металлургов. В большинстве случаев попытки повлиять на систему на этом этапе заключались в дополнительном легировании с целью оптимизации ее состава или в рафинировании для удаления вредных примесей.

Однако в последние 50—60 лет в научной периодике накопилось большое количество данных, которые свидетельствовали о том, что металлические расплавы являются весьма сложными динамическими системами. Они могут существовать в различных структурных состояниях и переходить из одного такого состояния в другое под действием различных внешних воздействий. Была установлена и роль структурного состояния исходного расплава в формировании структуры и свойств слитков, получаемых из этого расплава и в дальнейшем структуры и свойств деформированных полуфабрикатов. Применительно к сталям, чугунам и некоторым никелевым сплавам эти факты были систематизированы в монографии Б. Баума с сотрудниками [1], изданной в 1984 г. и в коллективной монографии [2]. И.Г. Бродова, П.С. Попель и Г.И. Эскин в книге [3] обобщили свои данные о влиянии обработки жидкого металла при производстве алюминиевых сплавов. Краткий обзор влияния температурной обработки расплавов на свойства аморфных материалов был сделан в [4].

В этой статье мы попытаемся рассмотреть влияние термической обработки исходных расплавов на структуру и свойства кристаллических металлических сплавов. Будет показано, что существует несколько типов микронеоднородности и микрогетерогенности жидких металлических растворов. Их структура зависит от состава, температуры и предыстории. Используя вариации температуры и давления и другие физические воздействия, эту структуру можно модифицировать. При подходящей скорости охлаждения удается сохранить изменения строения расплава вплоть до ликвидуса и сохранить эффект этих воздействий в структуре и свойствах закристаллизовавшегося сплава. Будет сформулирована идея о возможной эффективности оптимизированной термообработки расплава как простейшего внешнего воздействия на жидкометаллическую систему. Далее мы суммируем результаты применения этого воздействия, при производстве алюминиевых сплавов в традиционных металлургических процессах, которые характеризуются умеренными скоростями охлаждения (порядка $1-10^{3\circ}$ C/c).

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ ЖИДКИХ СПЛАВОВ

Ближний порядок и структурные превращения в жидкостях

В расплавленных металлах и сплавах сильное взаимодействие частиц существенно ограничивает их относительные расположения; результирующая корреляция носит название локального, или ближнего порядка. Природа этого упорядочения и размеры кластеров с сильно коррелированными положениями частиц зависят от состава материала, температуры и давления. Атомное упорядочение в малых кластерах простых веществ с плотной упаковкой атомов часто интерпретируется как фрагменты гексагональной плотной упаковки, или кубической гранецентрированной решетки, или икоссаэдров [5]. Этот локальный порядок может характеризоваться геометрическими параметрами, инвариантными по отношению к поворотам (например, координационными расстояниями и числами, характеристическими углами в кривых рассеяния). Для того, чтобы учесть ограничения, налагаемые на относительные положения частиц локальным порядком, систему описывают в терминах параметров локального (ближнего) порядка.

Металлические расплавы относятся к системам с сильным взаимодействием частиц. Поэтому есть основания ожидать, что ближнее упорядочение в них будет близко к кристаллическому. Мы предполагаем, что для таких систем локальный порядок сохраняется благодаря сильным взаимодействиям на близких расстояниях и несущественно изменяется даже после того, как глобальное упорядочение разрушается при плавлении. Последнее явление описывается как результат прорастания топологических дефектов с такой их плотностью, которая достаточно мала для идентификации локальной структуры [6, 7]. В терминах локального порядка при этом допускаются флуктуации ориентаций осей локальной симметрии с потерей их корреляции на некотором конечном расстоянии. В случае присутствия только одного вида ближнего упорядочения это приводит к ориентационной модели плавления [8, 9]. Взаимодействием атомов в однокомпонентном веществе может быть обусловлен дополнительный тип локального порядка. В твердом теле конкуренция между различными типами ближнего порядка приводит к полиморфным фазовым переходам. Следуя этой идее, была сформулирована схематическая модель вещества с гамильтонианом, записанным в терминах локальных кристаллических состояний кластеров и ориентаций в размещении этих кластеров, и исследованы фазовые переходы в этой модели [10]. Если дополнительный тип локального порядка может быть получен в результате полиморфного превращения вещества, эта модель предсказывает существование полиморфных структурных переходов в расплавах. Л. Сон и Г. Русаков [11] применили теорию локальных состояний, предложенную в [6], к чистым жидким металлам с различными видами локального упорядочения и показали существование температур и давлений, при которых вероятности этих упорядочений кардинально изменяются. Исследуя поведение свободной энергии вблизи этих точек, они классифицировали эти превращения в жидком металле как фазовые переходы первого порядка.

Железо является наиболее распространенным металлом, который демонстрирует полиморфные фазовые переходы вблизи точки плавления и для которого можно предположить наличие сильного локального упорядочения. Следовательно, естественно допустить, что для железа и систем на его основе могут иметь место полиморфные фазовые переходы в расплавленном состоянии.

И действительно, было зафиксировано множество аномалий на зависимостях свойство-температура жидкого железа в температурном интервале 1640—1680°С, которые можно интерпретировать как косвенные свидетельства преобразований локального порядка [12]. Некоторые авторы связывали эти эффекты с резкими изменениями содержания примесей. Однако в ходе измерений магнитной восприимчивости χ жидкого железа В. Сидоровым [13] было показано, что чем меньше концентрация примесей в образце, тем более отчетливо проявляется аномалия в виде скачка на кривой $\chi(T)$. Следовательно, эта аномалия связана не с примесями, а с изменением локального порядка жидкого железа. Эксперименты по дифракции рентгеновского излучения [14] показали, что ниже температуры аномалии T_{an} характерные межатомные расстояния и координационные числа жидкого железа соответствуют δ -структуре исходного кристалла, а при $T > T_{an}$ она становится γ -подобной.

В кристаллическом двухкомпонентном сплаве с ограниченной смешиваемостью компонентов обычно имеют дело с как минимум двумя типами локального порядка, каждый из которых соответствует фазе с доминированием одного из компонентов. Было показано, что для двух типов локального порядка, обусловленных двухкомпонентностью системы, в модели [10] имеют место два различных фазовых перехода: ориентационный переход порядок—беспорядок, идентифицируемый как плавление, и фазовый переход между фазами с различной концентрацией компонентов; этот последний переход имеет место как в кристаллическом, так и в расплавленном состояниях. Фазовая диаграмма этой модели, по-видимому, совпадает с хорошо известными диаграммами с эвтектическим и монотектическим равновесиями.

Используя теорию локальных состояний бинарных растворов [10], Л. Сон и Г. Русаков предположили существование ГЦК-подобного, ОЦК-подобного и цементито-подобного локальных упорядочений в расплавах Fe–C и рассчитали все известные линии фазовой диаграммы этой системы по всего нескольким ее известным точкам (рис. 1). Наиболее интересный факт: эта модель предсказывает возможность продолжения линии фазового перехода $\delta - \gamma$ в область жидкого состояния, где эта линия исчезает в критической точке. На рис. 1 в виде кружков нанесены положения аномалий магнитной восприимчивости, зафиксированные В. Сидоровым и др. в [13]. Они очень близки к расчетной кривой равновесия, экстраполированной в область жидкого состояния.



Рис. 1. Модифицированная фазовая диаграмма системы Fe–C [10]. Положения аномалий магнитной восприимчивости, определенные в [13], отмечены кружками.

Следовательно, структура бинарных и многокомпонентных жидких сплавов может рассматриваться как смесь кластеров на основе различных атомов, погруженных в жидкий преобладающий компонент. Например, структура расплавов Fe–B обычно представляется как кластеры на основе бора, окруженные матрицей жидкого железа. Следовательно, жидкие металлические растворы являются неоднородными в микро-скопическом масштабе, т.е. *микронеоднородными*.

Кластеры, обогащенные различными компонентами, не имеют четкой межфазной границы с окружающим расплавом: их локальный состав и локальная структура постепенно изменяются с ростом расстояния от центрального атома и совпадают с составом и структурой матрицы на расстоянии 1–2 нм.

Другой тип возможной микронеоднородности жидких сплавов, склонных к аморфизации, рассматривался в [15]. Авторы стартовали от наблюдения, что зависимость вязкости этих расплавов от температуры существенно отличаются от закона Аррениуса. Это можно интерпретировать как свидетельство роста структурных единиц вязкого течения при понижении температуры. Согласно их гипотезе, этот эффект связан с формированием крупномасштабных цепочек или сетей атомов металлоида, связанных ковалентными связями. Л. Сон и В. Сидоров [15] разработали оригинальный вариант статистической теории ассоциированных растворов, применимый на любом масштабе полимеризации. Ее применение к бинарной системе $A_x B_{1-x}$, где A – атомы могут быть связаны ковалентным образом, показали нерегулярное критическое поведение, характерное для неметаллических стеклообразующих систем. Этот переход был связан с преобразованием от глобулярной структуры ковалентных связей к разветвленной.

Таким образом, мы приходим к заключению, что существует несколько видов микронеоднородности жидких металлов и сплавов. Можно изменять масштаб и типы объ-

7

единения атомов путем изменения температуры расплава или различными внешними воздействиями на него.

Метастабильная микрогетерогенность

Наряду с вышеупомянутыми кластерами, цепочками и сетями, в бинарных и многокомпонентных жидких металлических растворах могут существовать более крупные области, обогащенные одним из компонентов, размером порядка 10-100 нм. Эти области отделены от окружающего расплава четкой межфазной границей [16]. Поэтому система в целом является гетерогенной на нанометрическом уровне, или микрогетерогенной. Первые убедительные свидетельства этого факта были обнаружены в седиментационных экспериментах [17]. Автор отметил необычное обогащение тяжелым компонентом нижней части эвтектических расплавов под действием естественной гравитации или их периферической части при вращении в центрифуге. При исследовании температурных зависимостей свойств и структуры ближнего порядка таких расплавов мы поняли [18], что эти микрогетерогенные состояния являются не термодинамически устойчивыми, а метастабильными или неравновесными (согласно классификации Гиббса, мы рассматриваем метастабильные состояния как равновесные, но обладающие ограниченной устойчивостью по отношению к внешним возбуждениям и имеющие ограниченное время жизни). Главной причиной их появления являются не особенности межатомного взаимодействия, а начальная гетерогенность расплава, возникшая из-за его предыстории (например, из-за плавления гетерогенного слитка с эвтектикой и первичными кристаллами, нагрева расслоенного расплава выше купола несмешиваемости, смешения компонентов при температуре, незначительно превышающей ликвидус или купол расслаивания и т.д.). После этого система релаксирует к термодинамически устойчивому состоянию истинного раствора, но этот процесс, вопервых, может протекать в аномально медленном кинетическом режиме, а во-вторых, может завершиться установлением метастабильного равновесия между дисперсными частицами, обогащенными одним из компонентов, и окружающим расплавом, обогащенным другим. Характерное время жизни этого метастабильного состояния при малом (10-50°С) перегреве над ликвидусом имеет порядок 1-10 ч.

При нагреве микрогетерогенного расплава выше определенной для каждого состава температуры он необратимо переходит в состояние истинного раствора. Это явление подтверждается ветвлением температурных зависимостей свойств, измеренных при нагреве и последующем охлаждении образцов (гистерезис свойств). Следовательно, абсцисса точки ветвления может быть классифицирована как *температура гомогенизации T*_h.

В качестве примера на рис. 2 показана зависимость поверхностного натяжения расплавов Ni–B от температуры [19]. Мы полагаем, что ниже точки ветвления T_h расплав, образовавшийся после плавления исходного слитка, является микрогетерогенным. Вблизи T_h он необратимо переходит в состояние истинного раствора. Нанося точки T_h для различных составов на фазовую диаграмму системы Ni–B, мы получаем куполообразную кривую, внутри которой существует метастабильная микрогетерогенность расплавов (рис. 3).

Довольно убедительными результатами в пользу метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов были получены и в ходе исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости χ расплава Au–Co эвтектического состава [20]. Эта система представляет особый интерес, поскольку ее точка эвтектики лежит несколько ниже точки Кюри $T_{\rm C}$ твердых растворов, богатых кобальтом. Следовательно, если дисперсные фрагменты исходных эвтектических фаз после плавления действительно сохраняются в этой системе, можно было ожидать существенных магнитных



Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Ni−B, полученные при нагреве после плавления (●) и при последующем охлаждении (○).

эффектов, связанных с исчезновением ферромагнетизма в дисперсных частицах на основе кобальта.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 4, подтверждают это предположение: на кривых $\chi(T)$, полученных при нагреве образца после плавления, ясно видна отчетливая аномалия вблизи температуры Кюри сплавов, богатых кобальтом. Если расплав не был перегрет существенно выше $T_{\rm C}$, зависимость $\chi(T)$, полученная при его охлаждении, воспроизводит кривую нагрева вместе с отмеченной аномалией. Однако если наследственная микрогетерогенность была разрушена в результате нагрева до



Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Ni–B. Пунктирная линия над ликвидусом ограничивает область метастабильной микрогетерогенности расплавов.



Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплава Au–27 ат. % Со, полученные при нагреве до 1240 (*a*) и до 1790°С (*б*) (\bullet) и при последующем охлаждении (\odot) [21]. Напряженность магнитного поля $H = 5.7 \cdot 10^5$ A · м⁻¹.

1800°С и система перешла в состояние гомогенного раствора, температурная зависимость восприимчивости ниже 1400°С отклоняется от кривой нагрева и не имеет особенностей вплоть до эвтектической температуры.

Еще один важный эффект ярко проявился в этих экспериментах и впоследствии был подтвержден при изучении других систем: после необратимого перехода расплава в гомогенное состояние образец затвердевал при значительно большем переохлаждении, чем не гомогенизированный образец. Известно, что уровень переохлаждения на фронте кристаллизации является главным фактором, определяющим рост кристалла и, следовательно, структуру и свойства формирующегося слитка. Следовательно, гомогенизирующий перегрев расплава должен оказывать существенное влияние на качество литого металла.

Мы провели также исследование дифракции электронов в сплаве Sn—Pb эвтектического состава [21]. Было показано, что после плавления образца максимумы радиальной функции распределения атомов, полученной в результате Фурье-преобразования его структурного фактора, совпадают с характерными межатомными расстояниями жидких свинца и олова. Это согласуется с представлением о микрогетерогенности расплава. При температуре 480°С максимумы и структурного фактора, и функции распределения существенно изменяют свою форму и свое положение, что свидетельствует об исчезновении микрообластей, обогащенных различными компонентами, и образовании гомогенного раствора. Когда температура расплава понижается после его нагрева выше 480°С, дифракционные кривые остаются неизменными, т.е. сохраняется микрогомогенное состояние. Позднее необратимые изменения структурного фактора этого расплава после его нагрева до 650°С были зафиксированы в ходе его исследования методом дифракции нейтронов [21].

Интересно отметить, что образцы, нагретые в жидком состоянии до температур ниже 430°С, затвердевали при последующем охлаждении в эвтектическую структуру с четко выраженным триплетом дифракционных колец, соответствующих кристаллическим свинцу и олову. Однако если расплав нагревали выше 480—580°С и таким образом переводили его в состояние истинного раствора, рефлексы свинца в дифракционной картине затвердевших образцов исчезали, а линии олова существенно смещались, что свидетельствовало о формировании аномально пересыщенного твердого раствора свинца в олове. Это финальное состояние неизменно восстанавливалось после ряда последовательных циклов плавления-кристаллизации данного твердого раствора. Оно также сохранялось и после длительной выдержки образцов при комнатной температуре. Таким образом, в этом исследовании было получено первое экспериментальное свидетельство того, что переход микрогетерогенного расплава в состояние гомогенного раствора (этот процесс мы называем *гомогенизацией расплава*) сопровождается радикальными изменениями структуры затвердевших образцов.

Первое прямое доказательство метастабильной микрогетерогенности эвтектического расплава Sn—Pb было получено при его исследовании методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [21]. Как сообщалось выше, согласно денситометрическим данным, его плотность при нагреве обнаруживает аномальное поведение, не существующее при последующем охлаждении (рис. 5*a*). Для того, чтобы понять, не связано ли это явление с какими-то структурными изменениями, были проведены измерения дифракции нейтронов при 250°С до и после того, как расплав был нагрет до 650°C. Как видно на рис. 5*б*, имеется отчетливое различие между этими измерениями, свидетельствующее не только о том, что в результате этой термообработки расплава происходит изменение его структуры, но и о том, что после нее расплав становится более однородным.

Дальнейшие исследования малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) подтвердили эту интерпретацию и дали возможность получить более детальную информацию о микроструктуре расплава. В частности, функции распределения частиц по размерам,



Рис. 5. (*a*) Плотность эвтектического расплава Pb—Sn как функция температуры при нагреве (\bullet) и последующем охлаждении (\circ). (*б*) Разница между статическими структурными факторами, измеренными при 250°C до и после нагрева расплава до 650°C (взято из [21]).

полученные из этих данных и приведенные на рис. 6, четко свидетельствует о том, что расплав содержал области с атомной концентрацией, отличной от окружающего расплава. Эти зоны неоднородности постепенно растворяются при нагреве до 650°С и частично рекомбинируют при последующем охлаждении. На рис. 6 можно видеть, что области двух различных размерных групп присутствуют в различных количествах при всех исследованных температурах: одна со средним размером около 1.8 ± 0.5 нм и еще одна, средние размеры которых немного изменяются с температурой в интервале от 30 до 90 нм.

Иногда необратимый переход расплавов в состояние истинного раствора проходит в несколько этапов. Например, на рис. 7 показана температурная зависимость плотности расплава Ni – 22.5 ат. % В [22]. Авторы установили, что после плавления образца и его изотермической выдержки в течение 5-20 ч с ростом его температуры значения плотности уменьшаются. Далее, при двух или трех "критических" температурах $T_{\rm C}$ вновь появляется нестабильность плотности, и она изменяется со временем в тече-



Рис. 6. Функция распределения частиц по размерам для расплавленного эвтектического сплава Pb–Sn при 250°C (■), при 350°C (○) и 650°C (▲) при нагреве и при 350°C (◇) и при 250°C (★) в ходе последующего охлаждения: (а) для малых атомных группировок и (*б*) для больших атомных группировок (взято из [22]).



Рис. 7. Температурные зависимости плотности расплава Ni–22.5 ат. % В при нагреве после плавления (\bullet), последующем охлаждении (\circ) и при вторичном нагреве после кристаллизации образца и его повторного плавления (Δ) [22].

ние 5–10 ч. После установления новой "равновесной" величины плотности, в ходе последующего нагрева снова наблюдается устойчивая линейная зависимость d(T), однако при следующей "критической" температуре ситуация повторяется. И только после завершения релаксации, при последней $T_{\rm C}$, зависимость d(T) становится линейной при последующем нагреве, охлаждении и термоциклировании без кристаллизации. Если же мы закристаллизуем образец и снова его расплавим, на кривой d(T) будут наблюдаться те же самые особенности, что и при первом нагреве (рис. 7). Мы



Рис. 8. Усредненный статический структурный фактор S(Q), измеренный при 904°C в течение 8.6 ч, начиная через 3.1 ч после начала температурного цикла. Вертикальные линии в нижней части рисунка показывают положения наиболее интенсивных дифракционных пиков Ni₃P, взятые из кристаллографических данных JCPDS.

полагаем, что этот расплав становится микрогомогенным после нескольких структурных превращений его микрогетерогенной структуры, которые и обусловливают нестабильность плотности при "критических" температурах. Убедительное подтверждение этих идей было недавно получено при использовании метода дифракции нейтронов для изучения временных зависимостей структуры расплава эвтектического состава Ni₈₁P₁₉ [23]. Этот образец выдерживался приблизительно при 900°С, т.е. гораздо выше точки плавления (около 850°C), в течение более трех часов, прежде чем начинали запись данных. Усредненный по времени статический структурный фактор S(Q), полученный в течение последующих 9 ч измерений при температуре 904°C, показан на рис. 8. Эта кривая S(Q) имеет форму, характерную для расплавленной системы, но на ней можно заметить некоторые небольшие пики, наложенные на плавную кривую. Можно заключить, что, несмотря на длительную изотермическую выдержку до начала измерения, в расплаве присутствуют хорошо определяемые кристаллические включения. Положения пиков, наблюдаемых на измеренной кривой, соответствуют первым пяти дифракционным пикам кристаллического никеля; никаких признаков кристаллического Ni₃P не наблюдалось.

Более детально были проанализированы изменения интенсивности дифракционных пиков Ni (220) и (311), имеющих место при первых измерениях при 904°С и последующих при 952°С (рис. 9). Измеренные интенсивности аппроксимированы экспоненциальной зависимостью. Было обнаружено, что времена структурной релаксации T в обоих случаях составляли около четырех часов для пика (220) и несколько меньше для пика (311). Аппроксимированные кривые удовлетворительно описывают приведенные экспериментальные данные, но необходимо подчеркнуть, что эти данные, конечно, могут быть описаны и другими подобными аналитическими выражени-



Рис. 9. Изменения со временем дифракционных пиков Ni (220) и (311): пик (220) при температуре 904 (*a*) и 952°С (*b*); пик (311) при 904 (*б*) и 952°С (*c*). Кривые получены как результат экспоненциальной аппроксимации экспериментальных данных.

ями. Однако это не отменяет того факта, что, очевидно, достаточно крупные для обнаружения в дифракционных экспериментах частицы никеля (т.е. большие, чем порядка 10 нм) существуют в эвтектическом расплаве Ni–P в течение десятков часов в интервале температур шириной в 100°C выше эвтектической температуры.

Специфический тип микрогетерогенности металлических расплавов связан с газовой подсистемой. Известно, что жидкие сплавы содержат значительные количества газовых компонентов. Например, содержание водорода в расплавленных алюминиевых сплавах существенно превышает его максимальную растворимость. Это означает, что значительная часть водорода существует в виде пузырьков или гидридов. В ходе термодинамического анализа [24] мы показали, что малые (порядка 10 нм) газовые пузырьки, в зависимости от пересыщения, температуры T и давления p, могут существовать в устойчивом или метастабильном равновесии с окружающим расплавом. Следовательно, пересыщенные металлические расплавы должны рассматриваться как нанодисперсные пены. Изменяя T и p, можно изменять дисперсность пены или переводить ее в состояние истинного газового раствора.

Термическая обработка расплава как перспективный метод производства сплавов

Итак, можно рассматривать следующие типы микронеоднородности и микрогетерогенности жидких металлических растворов:

• Микроскопическая неоднородность, которая обусловлена различными видами локального упорядочения и может быть изменена в результате изменения объемной доли кластеров или полиморфных изменений внутри кластеров;

• Среднемасштабная фрактальная неоднородность, которая обусловлена существованием двух или более типов межатомных взаимодействий и может быть изменена вследствие эволюции металлоидных цепочек: их удлинением, объединением в сети, коагуляцией в глобулы и т.д.;

• Наномасштабная метастабильная микрогетерогенность, которая обусловлена предысторией расплава и может быть изменена в результате преобразований объемной доли, размеров и состава дисперсных частиц или нано-пузырьков.

Учитывая, что различные виды микронеоднородности и микрогетерогенности обычно сосуществуют, приходится заключить, что металлические расплавы представляют собой очень сложные системы. Их структуру можно изменять в результате изменений температуры, или давления, или влияния на нее различными внешними воздействиями. При последующем охлаждении с подходящей скоростью эти изменения могут быть сохранены вплоть до температуры ликвидус и оказывать влияние на структуру и свойства затвердевшего (кристаллического, нанокристаллического или аморфного) сплава. Данные о структурных перестройках в металлических расплавах, представленные выше, позволяют обозначить наиболее перспективные способы внешних воздействий на жидкие металлы и сплавы с целью повышения качества литых, деформированных и быстро закаленных изделий из них.

Одним из них является обработка жидких сплавов мощными ультразвуковыми колебаниями, которая сопровождается развитием акустической кавитации и акустических потоков в объеме металла. В результате появления кавитационных пузырьков, их фрагментирования в более мелкие и последующего захлопывания может быть достигнута эффективная гомогенизация расплава [3]. Конечно, такая обработка расплава требует довольно сложного оборудования и может быть осуществлена только для не слишком высокотемпературных систем.

Температурная обработка жидких металлов и сплавов (перегрев над ликвидусом до некоторой температуры, изотермическая выдержка при этой температуре в течение определенного времени и последующее затвердевание с подходящей скоростью охлаждения) более проста, но не менее эффективна. Не предпринималось попыток применить ее к чистым жидким металлам с целью инициации фазовых переходов, описанных в работах Л. Сона и др., и сохранения высокотемпературной структуры при достаточно быстром охлаждении до кристаллизации. Однако она представляется довольно перспективным направлением улучшения кристаллической структуры металлов, склонных к таким переходам.

Наиболее радикальным способом представляется гомогенизирующая термическая обработка первоначально микрогетерогенных расплавов. Их перегрев над ликвидусом до температуры, превышающей точку необратимого перехода системы в состояние истинного раствора, позволяет существенным образом повлиять на условия формирования фаз в процессе затвердевания и на свойства затвердевших сплавов. Повыше-

ние максимальной температуры выплавки без выхода за пределы области метастабильной микрогетерогенности может привести к менее значительным, но также полезным эффектам. Изменения дисперсности и состава фаз микрогетерогенного расплава, достигаемые в процессе такой обработки, при достаточно высоких скоростях охлаждения могут сохраниться до начала кристаллизации, обеспечивая модифицирование литого металла.

Во многих случаях значительный перегрев жидкого сплава не может быть осуществлен в промышленных условиях вследствие недостаточной мощности плавильного оборудования, низкой стойкости огнеупоров и других технологических и экономических ограничений. Вследствие этого возникает проблема снижения температуры гомогенизации расплава до приемлемых величин. Эта проблема может быть решена путем введения в жидкий сплав малых количеств примесей, снижающих межфазное натяжение на границе дисперсных частиц микрогетероогенного расплава (это натяжение определяет термическую стабильность частиц) [25]. В этом случае мы имеем дело с модифицированием структуры расплава, которая может улучшить качество литого металла.

В следующих разделах мы рассматриваем детальные результаты практического применения температурной обработки жидких сплавов.

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗИРУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛИТКОВ И ОТЛИВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Исследование влияния термообработки исходного расплава на структуру и свойства сталей начали в 1970-е гг. Б. Баум с сотрудниками [1]. Они были первыми учеными, использовавшими зависимости свойств от температуры для определения характеристических температур нагрева жидкого металла. Поскольку эти и последующие их результаты обобщены в [1, 2], в данной статье мы ограничимся результатами изучения влияния термообработки расплавов на строение и свойства сплавов на основе алюминия с различными типами диаграмм состояния [3].

Алюминиевые сплавы с простой эвтектикой

Детальное исследование температур структурных перестроек в расплавах алюминий-кремний, являющихся основой промышленных силуминов, было начато денситометрическими исследованиями [26]. Было показано, что, если компоненты образца эвтектического состава смешивались при 1450°С, на температурной зависимости плотности, полученной при охлаждении от этой температуры, никаких аномалий, которые могли бы быть ассоциированы со структурными перестройками в расплаве, не отмечается (рис. 10*a*). Однако значения плотности, полученные после затвердевания и повторного расплавления образцов, оказываются примерно на 1% ниже, чем перед затвердеванием (рис. 10*b*). В температурном интервале между 950 и 1110°С авторы наблюдали аномальное уменьшение коэффициента термического расплава и не имеет в дальнейшем никаких специфических особенностей при любых вариациях температуры в интервале от эвтектической температуры до 1450°С. Подобные аномалии, но при несколько других температурах также наблюдались для образцов с составом, отличным от эвтектического.

Различие между кривыми свойство-температура, полученными при нагреве до- и заэвтектических расплавов Al–Si до 1200–1400°С, было обнаружено и при исследовании их вязкости v [27]. Интересно, что в области температур, лежащей ниже точки ветвления, кривые нагрева v(T) для доэвтектических составов идут выше кривых



Рис. 10. (*a*) Температурные зависимости плотности, полученные при охлаждении расплава Al–Si эвтектического состава, приготовленного при 1450°С и (*б*) температурные зависимости плотности и коэффициента термического расширения, полученные после плавления этого образца (●, ○ обозначают экспериментальные данные, полученные при нагреве и охлаждении этого образца соответственно; линии представляют собой сглаживающий сплайн и его производную).

охлаждения. После прохождения эвтектической концентрации наблюдается инверсия гистерезиса вязкости: вязкость при охлаждении превышает вязкость при нагреве.

Полученные результаты были интерпретированы авторами на основе концепции наследственной метастабильной микрогетерогенности жидких эвтектических сплавов, т.е. аномалии кривых d(T) и v(T) были объяснены необратимыми переходами микрогетерогенного расплава, образовавшегося после плавления образцов, в состояние истинного раствора. Нанеся точки аномалий плотности и вязкости на фазовую диаграмму системы Al—Si, определили температурно-концентрационные границы области, в которой реализуются микрогетерогенные состояния жидких силуминов (рис. 11). Отсутствие ветвления температурных зависимостей вязкости для образца эвтектического состава привело авторов к заключению, что необратимые изменения вязкости связаны прежде всего с разрушением дисперсных частиц, сформированных из фрагментов первичной фазы исходного слитка. Состав этой фазы изменяется при прохождении через точку эвтектики, что и приводит к инверсии гистерезиса вязкости.

Для того, чтобы исследовать влияние гомогенизирующей термообработки расплава (ГТОР) на структуру закристаллизованных образцов при различных скоростях охла-



Рис. 11. Купол распада метастабильной микрогетерогенности в расплавах Al–Si, построенный с использованием температурных зависимостей плотности d (-···-), кинематической вязкости v (Δ) и удельного электросопротивления ρ (\Box).

ждения мы использовали [3] общепринятые процедуры закалки из жидкого состояния, обеспечивающие возможность нагрева расплавов до высоких температур, его охлаждения со скоростями в интервале $10^2 - 10^{6\circ}$ C/с с параллельным контролем температуры в большинстве случаев.

Эти опыты были проведены с заэвтектическим силумином, содержащим 17 мас. % Si [26]. Экспериментальные данные, характеризующие структурное состояние этого расплава, определенно указывают на то, что после плавления он является микрогетерогенным и, следовательно, имеются предпосылки для управления его структурой посредством гомогенизирующей термообработки. Образцы сплава Al–17Si (мас. %) были получены с использованием различных технологий: путем литья в графитовую форму ($V < 100^{\circ}$ C/c) и закалкой из жидкого состояния ($V = 10^2 - 10^{4\circ}$ C/c). Интервал температур перегрева составлял 100–500°С.

На рис. 12 приведены структуры, которые были зафиксированы после кристаллизации с различными скоростями расплава, подвергнутого гомогенизирующей термообработке с нагревом над ликвидусом до 1200° С и без такой обработки. Их сопоставление показывает, что после гомогенизирующей термообработки в структуре закристаллизованного металла исчезают первичные кристаллы кремния и вся структура становится квазиэвтектической, хотя концентрация кремния в нем превышает эвтектическую на 5% (рис. 12*в*, 12*г*). Если скорость охлаждения увеличить до $10^{6\circ}$ С/с, то после гомогенизирующего перегрева расплава в структуре кристаллических образцов на фоне глобулярной эвтектики отчетливо проявляются первичные дендриты α -твердого раствора, т.е. заэвтектический сплав начинает кристаллизоваться как доэвтектический.

Следовательно, гомогенизирующая термообработка расплава может рассматриваться как причина глубокого переохлаждения на фронте кристаллизации и после ее



Рис. 12. Структура сплава Al–17 ат. % Si, выплавленного без гомогенизирующего перегрева и закристаллизованного со скоростями (*a*) 10^2 и (*b*) $10^{5\circ}$ C/с, и после гомогенизирующей термической обработки в жидком состоянии и кристаллизации со скоростями (*в*) 10^2 и (*г*) $10^{5\circ}$ C/с (×200) [26].

применения стабильная фазовая диаграмма сплава превращается в метастабильную даже при обычных скоростях затвердевания. Сочетание высоких темпов охлаждения и ГТОР приводит к дальнейшему изменению фазовой диаграммы, а именно к появлению первичных кристаллов α-твердого раствора в сплавах с первоначально заэвтектических составом.

Алюминиевые сплавы с соединениями

Влияние термообработки исходных расплавов и скорости охлаждения на структуру слитков было исследовано для многих сплавов на основе алюминия с соединениями (Al–Zr, Al–Ti, Al–Mn, Al–Mg, Al–Sc и др.) [3]. Наиболее подробно недавно была изучена система Al–Cu [28–30].

Рассмотрим типичные эффекты на примере сплавов Al–Zr. Эта система была первой, для которой были определены характеристические температуры структурных перестроек в жидком состоянии.

Во-первых, в [31] мы изучили температурные зависимости плотности и вязкости образцов, содержащих до 1.5 мас. % Zr и приготовленных из реагентов высокой чистоты (йодидного Zr и Al с содержанием примесей не более 0.001%). Результаты, представленные на рис. 13*a*, показывают, что в температурном диапазоне от ликвидуса до 1800°C только в образце с минимальным содержанием циркония вблизи 1600°C наблюдаются признаки завершения перехода системы в состояние истинного раствора. Для более высоких концентраций второго компонента этот переход не завершается вплоть до наивысшей температуры исследуемого диапазона, о чем свидетельствует отсутствие совпадающих частей кривых d(T), полученных при нагреве и последующем охлаждении. Этот вывод был также подтвержден результатами вискозиметрического исследования, в котором были изучены сплавы указанной выше чистоты, содержащие до 2 ат. % Zr. В диапазоне температур до 1820 K не обнаружено никаких признаков необратимых изменений в структуре расплава.

Однако при изучении температурных зависимостей вязкости лигатуры Al–2Zr (мас. %) промышленной чистоты были получены довольно нетривиальные результаты, свидетельствующие о сложности процессов, сопровождающих повышение температуры образца На начальном участке этой кривой (приблизительно до 1050°C) значения вязкости увеличиваются при нагревании (рис. 136). Затем темп роста v замедляется и, наконец, устанавливается "нормальный" режим уменьшения вязкости с повышением температуры. Эта высокотемпературная зависимость сохраняется при дальнейшем охлаждении, а ниже 1200°C кривая v(T) отклоняется от кривой, полученной при начальном нагреве. Судя по представленным здесь результатам, образец коммерческой чистоты переходит в состояние истинного раствора вблизи 1230°C, т.е. при гораздо более низкой температуре, чем точка гомогенизации аналогичного сплава, выплавленного из высокочистых компонентов. Этот факт стал отправной точкой в формировании идеи модифицирования расплавов специально подобранными добавками для снижения температуры их гомогенизации.

Для того, чтобы исследовать влияние термической обработки и скорости охлаждения расплава на структуру сплавов Al–Zr, были изучены образцы заперитектических композиций, содержащие 0.6, 1.5, 2.0, 3.0 и 4.7 мас. % Zr. Установлено, что при низком перегреве расплава ($\Delta T < 150$ K) и низких скоростях охлаждения, независимо от концентрации второго компонента, в отливке в соответствии с равновесной фазовой диаграммой образуется интерметаллическое соединение Al₃Zr с тетрагональной кристаллической решеткой пространственной группы D0₂₃. Наиболее типичной формой роста его кристаллов являются ограненные удлиненные пластины (рис. 14*a*), размер которых уменьшается с ростом скорости охлаждения. По мере увеличения концентрации Zr, распределение этих кристаллов по сечению образца становится все более неравномерным, и их средний размер увеличивается с 60 до 250 мкм. Интерметаллические соединения этой модификации устойчиво растут при скоростях охлаждения, меньших чем $10^{2\circ}$ C/с для Al–1.5Zr (мас. %), $10^{3\circ}$ C/с для Al–2Zr (мас. %), $10^{4\circ}$ C/с для Al–3Zr (мас. %) и $10^{5\circ}$ C/с для Al–4.7Zr (мас. %).

Исследовано влияние строения исходного расплава на размер, морфологию и структуру алюминида в сплаве Al–2Zr (мас. %) [32, 33]. Исходная жидкость была перегрета до различных температур ($\Delta T = 100-460^{\circ}$ C). Изменение формы стабильных включений алюминида циркония в зависимости от скорости охлаждения V и перегрева над ликвидусом ΔT показано на рис. 15 (области I и II). Рис. 146 иллюстрирует типичный случай, когда вместо пластин образуются дендритные кристаллы с четко очерченными вершинами ветвей первого и второго порядка. Следует обратить внима-



Рис. 13. (*a*) Температурные зависимости плотности расплавов Al−Zr (○ – нагрев, ● – охлаждение; концентрация циркония дана в ат. %) и (*б*) температурные зависимости вязкости лигатуры Al−2 мас. % Zr (● – первый нагрев, + – охлаждение, ○ – повторный нагрев после затвердевания).

ние на формирование гораздо более дисперсных равноосных дендритов, имеющих специфическую лепестковую структуру; их морфология и размеры однозначно доказывают их первичное происхождение. Для каждого состава существует определенный диапазон скоростей охлаждения, в котором формируются первичные интерметаллиды подобной морфологии, структуры и размеров.

Рентгеновский фазовый анализ таких кристаллов показал, что они имеют состав Al_3Zr и кубическую упорядоченную структуру, аналогичную вторичной метастабильной фазе, зарождающейся в процессе распада пересыщенного α -твердого раствора. По мере увеличения концентрации Zr в сплаве условия для наиболее устойчивого роста интерметаллических соединений этой метастабильной модификации смещаются в сторону более высоких скоростей охлаждения. Исследовано влияние первичного пе-



Рис. 14. Формы роста кристаллов алюминида циркония (структура типа $D0_{23}$) в зависимости от параметров затвердевания для сплава Al–2 мас. % Zr: (*a*) V = 10 K/c, $\Delta T = 200$ K; (*b*) $V = 10^3$ K/c, $\Delta T = 360$ K.

регрева расплава на морфологическую устойчивость форм роста метастабильных алюминидов. Установлено, что при $\Delta T = 100^{\circ}$ С они растут в виде ограненных кристаллов кубической формы (рис. 16, область I' на рис. 15). При высокой ΔT дендритные формы становятся доминирующей формой роста кристаллов (область II' на рис. 15). При $\Delta T = 200-250^{\circ}$ С интерметаллиды имеют максимальный размер до 10 мкм и растут в виде дендритов с ярко выраженной анизотропией скоростей роста первичной и вторичной ветвей (рис. 166). При $\Delta T = 400^{\circ}$ С размер кристаллов уменьшается до 5 мкм и они принимают форму симметричных дендритов (рис. 166). Нагревание выше температуры гомогенизации сопровождается резким увеличением количества алюминидов и дополнительным уменьшением их размера до 1–2 мкм (Заштрихованная область на рис. 15). Таким образом, изменяя условия подготовки расплава, мы можем в широких интервалах изменять размер и морфологию кристаллов метастабильной фазы Al₃Zr.

Позже подобные результаты были получены при исследовании алюминидов в сплавах Al–Ti, Al–Fe, Al–Mn и Al–Sc. Обнаружены следующие общие закономерности:

 Устойчивой формой роста кристаллов при низких скоростях охлаждения и низких перегревах расплава является ограненная форма. Наиболее широкая область огра-



Рис. 15. Области роста кристаллов с различной морфологией алюминидов циркония (I – ограненные кристаллы; II – дендритные кристаллы).

ненных кристаллов образуется при росте алюминида скандия, тогда как самая узкая зона соответствует росту алюминида железа.

– С ростом скорости охлаждения и перегрева расплава наблюдается переход от ограненных к закругленным (древовидным, сферолитным или глобулярным) формам роста. Сферолитные формы встречаются в процессе затвердевания алюминидов Al₃Fe и Al₆Mn, в то время как глобулярные формы обнаруживаются при формировании алюминидов Al₃Sc.

— Перегрев расплава в сочетании с быстрой закалкой приводит к образованию метастабильных фаз Al_3Zr , Al_3Ti и Al_6Fe .

Приведенные выше результаты соответствуют перегреву расплава до температуры, лежащей ниже температуры гомогенизации $T_{\rm hom}$. Результаты металлографического исследования, изучения рентгеновской дифракции и спектрального рентгеновского анализа лент, подготовленных из сплава Al–0.6Zr (мас. %), представлены на рис. 17. Было показано, что ленты, которые были получены из расплава, перегретого до 1150°C, имеют более дисперсную структуру, чем ленты, полученные после его перегрева до 1220°C. Можно заметить отчетливое снижение количества первичных выделений метастабильной фазы Al₃Zr, расположенных в центрах модифицированных зерен α -твердого раствора, и укрупнение этих зерен с увеличением температуры литья (рис. 17*a*, 17*b*). Перегрев расплава в область температур, близких к $T_{\rm hom}$, изменяет фазовый состав расплава, и в результате вместо равновесной гетерогенной двухфазной структуры формируется метастабильный однофазный аномально пересыщенный α -твердый раствор (рис. 17*a*). Дополнительная выдержка расплава при такой температуре, а также охлаждение при пониженной температуре литья не приводят к качественным изменениям в структуре сплава.

Положительная роль гомогенизирующей термической обработки расплава при создании однофазных структур аномально насыщенного α-твердого раствора с переходными металлами подтверждается результатами, полученными при упрочнении сплава



Рис. 16. Трансформация форм роста кристаллов алюминида циркония (структура типа L1₂) в зависимости от перегрева исходного расплава ($V = 10^4$ K/c): (*a*) $\Delta T = 100$ K; (*b*) $\Delta T = 300$ K; (*b*) $\Delta T = 450$ K.



Рис. 17. Структура лент сплава Al–0.6 мас. % Zr, полученных после различных режимов термической обработки исходного расплава: снимок в обратно рассеянных электронах и снимок в рентгеновском K_{α} -излучении; $a, \delta - T < T_{\text{hom}}$; $b - T > T_{\text{hom}}$.

с более высоким содержанием Zr. Например, для сплава Al–2Zr (мас. %) такая структура образуется в лентах, получаемых при быстрой закалке со скоростью охлаждения $V = 10^{4\circ}$ C/c. В то же время, если расплав не подвергался предварительной гомогенизирующей термообработке, подавление первичной кристаллизации алюминидов в сплаве происходит при охлаждении со скоростями порядка $10^{5\circ}$ C/c.

Описанные выше закономерности изменения структуры были также обнаружены при кристаллизации сплавов Al–Ti заэвтектического состава.

Таким образом, применение гомогенизирующей термической обработки расплавов при кристаллизации сплавов алюминия с переходными металлами расширяет область существования аномально перенасыщенного α-твердого раствора на основе Al вследствие подавления роста первичных алюминидов и формирования однофазного состояния при более низких темпах охлаждения.

Сплавы алюминия с медью по сравнению с перечисленными выше сплавами с соединениями имеют наиболее сложную диаграмму состояния. На ней имеется две горизонтальные линии, соответствующие эвтектическим превращениям и пять горизонталей с перитектическими превращениями. Кроме того, присутствуют шесть эвтектоидных и семь перитектоидных реакций. Всего в этой системе существует пятнадцать фаз. Две из них являются твердыми растворами на основе Си и Al, шесть фаз образуются с участием жидкой фазы, остальные образуются в результате превращений в твердом состоянии. Авторы [29] исследовали плотность 17 сплавов Al-Cu различной концентрации, большинство из которых различаются фазовыми составами при температурах, соответствующих началу плавления. В системе со столь контрастными по плотности компонентами вероятным представлялось осаждение более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в менее плотной дисперсионной среде, богатой алюминием, и, наоборот, всплытие обогащенных алюминием частиц в среде, богатой медью. В гамма-плотномере пучок излучения просвечивал исследуемые образцы вблизи дна тигля, где концентрация меди могла существенно превышать расчетную концентрацию, задаваемую при шихтовке. Поэтому при выяснении условий гомогенизации расплавов было решено строить температурные зависимости не плотности ρ , а произведения $\rho\mu$, где μ — массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от локального состава просвечиваемой зоны.

Наиболее общей чертой полученных зависимостей $\rho\mu(T)$ является расхождение ветвей нагрева и охлаждения (гистерезис), свидетельствующее о необратимых изменениях состава и строения просвечиваемой зоны большинства изученных бинарных расплавов после их нагрева выше точки ветвления этих кривых (рис. 18). Наиболее выразительно гистерезис произведения $\rho\mu$ проявляется для образцов, обогащенных алюминием, где расхождение ветвей нагрева и охлаждения достигает 16%. Как и в [28], где отмечалось ветвление температурных зависимостей вязкости сплавов Al–Cu, авторы [29] связали это явление с необратимым разрушением метастабильного микрогетерогенного состояния расплавов, унаследованного от гетерогенных исходных кристаллических образцов. Аномально большие различия в зафиксированных значениях комплекса $\rho\mu$ для сплавов, богатых алюминием, могут быть объяснены только осаждением более плотных дисперсных частиц, обогащенных медью, в расплаве меньшей плотности.

Наиболее неожиданным результатом денситометрических опытов [29] явилось обнаружение гистерезиса температурных зависимостей $\rho\mu(T)$, полученных при плавлении гомогенных кристаллических образцов стехиометрических составов CuAl и особенно CuAl₂. Ранее при исследовании температурных зависимостей плотности расплавленных тугоплавких соединений (бориды 3*d*-переходных металлов) не обнаруживалось подобного явления и кривые $\rho(T)$, полученные при нагреве и охлаждении расплава, совпадали. Мы рассматривали этот факт как дополнительное подтверждение наследственного происхождения гетерогенности расплавов. В случае же соедине-



Рис. 18. Температурные зависимости произведения $\rho\mu$ некоторых сплавов Al–Cu: (*a*) Al₅Cu₉₅, (*б*) Al₄₅Cu₅₅, (*в*) Al₅₅Cu₄₅, (*c*) Al₇₅Cu₂₅, (*d*) Al₈₃Cu₁₇, (*e*) Al₉₅Cu₅ при нагреве (сплошные символы) и последующем охлаждении (пустые символы).

ний CuAl и CuAl₂ гистерезис $\rho\mu(T)$ не только существовал, но расхождение кривых и охлаждения было максимальным именно при стехиометрической концентрации, уменьшаясь по мере удаления от нее.

Оригинальное объяснение подобного явления мы нашли в работе Р.Е. Рыльцева и Л.Д. Сона [34]. По их данным, при плавлении сравнительно низкоплавких интерметаллических соединений, подобных CuAl и CuAl₂, в расплаве могут сохраняться прочные межатомные связи, свойственные наиболее тугоплавким интерметаллидам этой системы (в нашем случае Cu₃Al). На основе этих связей возможно формирование соответствующих дисперсных частиц интерметаллических фаз. Однако эта гипотеза нуждается в дополнительном подтверждении.

Проведены первые опыты по изучению влияния гомгенизирующей термообработки расплавов Al–Cu на структуру, формирующуюся после их кристаллизации [30]. С этой целью были выплавлены образцы, содержащие 10, 17.1, 25 и 32 ат. % Cu. Одна партия образцов нагревалась в жидком состоянии до 1400°C, т.е. выше температуры их гомогенизации, а вторая (контрольная) не подвергалась такой обработке. После установления одинаковой температуры расплава (720°C они были закристаллизованы в установке центробежного литья в массивный щелевой медный кокиль и имели форму дисков толщиной 2.1-2.4 мм, что соответствует одинаковой расчетной скорости охлаждения, близкой к $6 \cdot 10^3$ град/с. Исследование полученных кристаллических структур включало металлографический и фазовый анализ, измерения параметра решетки и микротвердости фазовых составляющих.

При сравнении структур, полученных при закалке указанных образцов, обнаружены отчетливые различия морфологии кристаллических фаз. Кроме того, отмечено, что после гомогенизирующей обработки расплавов изменяется кинетика кристаллизации и, как следствие, соотношение фаз в структуре и содержание в них меди; стимулируется переход к метастабильной кристаллизации и возрастает структурная неоднородность сплавов.

Алюминиевые сплавы с монотектиками

Так называемые псевдо-сплавы с очень мелкими и однородно распределенными включениями одного из компонентов могут быть получены в системах с ограниченной смешиваемостью в жидком состоянии. Некоторые из них обладают уникальными служебными свойствами (демпфирующими, трибологическими и т.д.). Основная проблема их производства связана с тенденцией к макроскопическому разделению при охлаждении и существенным обогащением нижней части слитка более плотным компонентом.

Известно, что макроскопическое расслоение таких жидкостей может быть подавлено при их затвердевании в условиях невесомости или в скрещенных электрическом и магнитном полях [35]. В этом случае наблюдается довольно равномерное распределение компонентов по высоте с выделениями размером порядка 1000 мкм. В результате затвердевания жидкого металла при скорости охлаждения $10^3 - 10^{6\circ}$ С/с в замонотектических сплавах может образоваться однородная структура с очень мелкими включениями [36]. Однако такие условия кристаллизации могут быть реализованы в промышленных технологических процессах только при получении металлических порошков или тонких лент, но не в крупномасштабном производстве массивных отливок.

Основываясь на положительном опыте, полученном для эвтектических сплавов, П.С. Попель и др. изучили возможность подавления или замедления макроскопического распада в массивных образцах расслаивающихся алюминиевых сплавов с помощью их термической обработки в жидком состоянии [37]. Признаки существования микрогетерогенности коллоидного масштаба в этих расплавах при небольшом перегреве над куполом макроскопической несмешиваемости были отмечены в ультраакустических экспериментах и в опытах по дифракции электронов [38], а также в исследовании малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [39].

При измерении вязкости этих расплавов в процессе первичного нагрева авторы выявили аномально высокий разброс ее значений (до 10-15%), который сохранялся до температур, специфичных для каждого состава. При дальнейшем нагревании и последующем охлаждении стабильные значения вязкости наблюдались вплоть до границы области расслоения. По мнению авторов, наблюдаемая нестабильность значений v связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости система переходит из макроскопически гетерогенного состояния в метастабильное микрогетерогенное типа микроэмульсии, которое, в свою очередь, разрушается при нагревании до указанных выше температур. В дальнейшем эти температуры будем называть температурами гомогенизации расплавов $T_{\rm hom}$.

Нанеся температуры, при которых значения вязкости стабилизировались, на фазовую диаграмму системы Al–In, авторы получили куполообразную кривую, ограничивающую область существования метастабильной коллоидной структуры (рис. 19). После этого влияние гомогенизирующей термообработки расплавов на структуру, формирующуюся при их кристаллизации с умеренными скоростями охлаждения (порядка 1°C/с) изучалось на образцах массой около 30 г, которые выплавлялись в открытой печи сопротивления. Было установлено, что для всех исследованных составов при



Рис. 19. Часть фазовой диаграммы и область существования метастабильной микрогетерогенности системы Al–In.

температуре нагрева расплавов ниже купола микроскопического расслоения, показанного на рис. 19, в закристаллизованных образцах фиксируется четкая граница между фазами, обогащенными различными компонентами (рис. 20*a*). Рентгеновский фазовый анализ подтвердил раздельное существование алюминия (вверху) и индия (внизу). Когда температура расплава поднимается и приближается к куполообразной кривой микрорасслоения, эта граница размывается, а далее, при $T > T_{\rm hom}$, макроскопическая сегрегация в слитках подавляется полностью. В этом случае их структура становится аналогичной квазиэвтектике (рис. 20*6*) и состоит из частиц индиевой фазы, равномерно распределенных по объему алюминиевой матрицы. Дальнейшее повышение температуры расплава существенно влияет на структуру слитка, способствуя измельчению дисперсных включений индиевой фазы в макроскопически однородном слитке.

Таким образом, в сплавах монотектических систем, затвердевших из расплава, подвергнутого предварительной гомогенизирующей термообработке, подавляется тенденция к макроскопическому расслоению, что позволяет получить отливки с включениями дисперсной индиевой фазы в макроскопически однородном слитке.

Промышленные алюминиевые сплавы

В этом разделе широкие возможности эффективного использования термической обработки расплава для управления структурой и свойствами в твердом состоянии иллюстрируются на примере ряда гранулированных и литейных сплавов.

Известно, что жаропрочность сплавов Al–Zr–Cr обеспечивается тугоплавкими добавками, которые выпадают в виде дисперсных интерметаллических соединений при переработке гранул или лент в полуфабрикаты. Технология производства полуфабрикатов из гранулированных сплавов требует равномерной тонкой структуры в состоянии *as cast*. Эта задача усложняется, однако, наличием кристаллов первичных алюми-



Рис. 20. Структура сплава Al–20 ат. % In, закристаллизованного со скоростью охлаждения V = 1 K/с от температур, лежащих (*a*) внутри области существования метастабильной микрогетерогенности (перегрев над ликвидусом $\Delta T = 70$ K) и (*б*) за пределами этой области ($\Delta T = 600$ K).

нидов в литой структуре. Их присутствие, резко ухудшающее механические свойства сплавов, ответственно за низкую устойчивостью переходных металлов в алюминии. Наиболее традиционным методом их устранения является использование технологий производства лент или порошков, в которых скорость охлаждения при закалке из жидкого состояния достигает 10⁴°C/с и более.

В нашем эксперименте мы использовали для тех же целей термическую обработку исходных расплавов в качестве альтернативы их высокоскоростной закалке. Было установлено, что для тройных сплавов Al–Zr–Cr с содержанием переходных металлов ниже 4.5% температуры гомогенизации с лежат между 1230 и 1250°C.

Было обнаружено появление в тройных сплавах метастабильной модификации соединения Al_3Zr при тех же условиях, что и в бинарных аналогах Al-Zr. По мере роста перегрева расплава округлые кубические формы роста сменяются дендритными формами, отличающимися степенью анизотропии скоростей роста вторичных ветвей. Предварительное нагревание расплава до температуры, близкой к температуре гомогенизации резко увеличивает количество алюминидов и уменьшает их размер. В результате образуется дисперсная, размером около 5 мкм, субдендритная структура α -твердого раствора. Когда температура расплава превышала $T_{\rm hom}$, в литой структуре



Рис. 21. Температурные зависимости кинематической вязкости v и плотности *d* сплава Ал9 в жидком состоянии (● нагрев, ○ охлаждение).

сплава Al–3Zr–1Cr (мас. %) наблюдался устойчивый рост дисперсных метастабильных алюминидов Al₃Zr. С повышением температуры расплава происходит дополнительное легирование α -твердого раствора цирконием (до 0.25–0.3%), сопровождающееся ростом его микротвердости на 20 МПа.

Резюмируя приведенные выше экспериментальные результаты, можно сделать вывод о том, что для улучшения структуры гранулированных жаропрочных сплавов системы Al–Cr–Zr можно использовать два различных режима термической обработки расплава.

Первый режим с $T > T_{hom}$ позволяет подавить первичную кристаллизацию алюминидов и получить структуру аномально пересыщенного α -твердого раствора при довольно умеренных темпах охлаждения. Увеличение степени легирования твердого раствора повышает его термическую устойчивость и улучшает механические свойства до $\sigma_{\rm B} = 380$ МПа, $\sigma_{0.2} = 340$ МПа и $\delta = 12\%$.

Второй режим, при нагревании расплава несколько ниже $T_{\rm hom}$, обеспечивает образование дисперсных кристаллов метастабильной фазы Al₃Zr и субдендритного α -твердого раствора. Такая структура дополнительно упрочнена по сравнению с не перегретыми образцами, особенно в тех случаях, когда содержание циркония превышает предел его растворимости (при данной скорости охлаждения).

Силумины, т.е. сплавы системы Al—Si используются в производстве отливок с высокими эксплуатационными свойствами, такими как герметичность, коррозионная стойкость и прочность. Типичным представителем этого класса сплавов является сплав Ал9 с почти эвтектическим составом и высокой прочностью благодаря легированию магнием. Однако использование этого сплава для производства отливок сложной геометрической формы требует повышения пластичности при сохранении того же уровня прочностных свойств.

Мы предложили использовать для этого термическую обработку расплава. Режимы нагрева расплава были выбраны на основе результатов измерений температурных зависимостей плотности и вязкости. Данные, приведенные на рис. 21, подтверждают тот факт, что этот расплав представляет собой сложную микрогетерогенную систему, сохраняющую метастабильное состояние как минимум до 950°C [40].

Показано, что повышение температуры литья подавляет образование крупных иглообразных кристаллов кремния и сопровождается рафинированием основных структурных составляющих: эвтектики и α -твердого раствора. С повышением температуры первичного нагрева расплава микротвердость дендритов α -твердого раствора в литом состоянии возрастает с 580 до 710 МПа и при этом возрастает относительное удлинение. Максимальная прочность на растяжение $\sigma_{\rm B}$ менее чувствительна к изменениям этой температуры. Если максимальная температура нагрева расплава была ниже $T_{\rm hom}$, эти эффекты не сохраняются при последующем охлаждении до температуры литья (720°С в наших экспериментах). Тем не менее, величины δ вдвое превышают те же значения, полученные по стандартной технологии, без термической обработки исходного расплава.

Альтернативные результаты были получены после перегрева расплава выше температуры гомогенизации. Установлено, что такая термическая обработка позволяет сохранить высокие значения $\sigma_{\rm R}$ и δ даже при низких температурах литья.

Полученные результаты доказали полезность термической обработки расплавов как технологического средства для улучшения свойств и качества коммерческих алюминиевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье мы попытались показать, что жидкие металлы являются очень сложными системами. Они могут изменять свое структурное состояние под влиянием вариации температуры или других внешних воздействий. С другой стороны, существует возможность сохранить характерные черты исходного расплава в закристаллизованных образцах в результате его охлаждения с подходящей скоростью. Это позволяет управлять структурой и свойствами закристаллизованных сплавов путем регулирования условий плавления и затвердевания. Приведенные здесь примеры свидетельствуют о высокой эффективности термической обработки исходных расплавов для улучшения структуры и свойств алюминиевых сплавов с различными типами диаграмм состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984.
- Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. и др., Металлические жидкости. Стали и сплавы, Екатеринбург: УрФУ, 2016.
- 3. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: application to aluminium alloy production, London & N.Y.: Taylor&Francis, 2001.
- Manov V., Popel P., Brook-Levinson E. et al. Influence of the thermal treatment of melt on the properties of amorphous materials: ribbons, bulks and glass coated microwires // Mater. Sci. Eng., 2001. A304-306. P. 3–54.
- Mitus A.C., Patashinsky A.Z. A statistical description of local structure of condensed matter // Physica A. 1988. 150. P. 383–391.
- Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // ЖЭТФ. 1985. 89. № 1. С. 315-328.
- Сон Л.Д., Статистические модели структуры и переходов в жидкости, Дис. ... докт. физ.мат. н., Екатеринбург: УрФУ, 2007.
- Mitus A.C., Patashinsky A.Z. Cluster model of melting and premelting of metals // Sov. Phys. JETP. 1981. 53. P. 798-801.
- 9. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. The theory of crystal ordering // Phys. Lett. 1982. 87A. P. 179.
- 10. Sidorov V.E., Son L.D., Rusakov G.M., Baum B.A. The peculiarities in crystallization of iron containing 2.0 wt % of carbon // High Temp. Mater. Proc. 1995. 14. № 4. P. 263–271.
- 11. Русаков Г.М., Сон Л.Д., Леонтьев Л.И., Шуняев К.Ю., Структурный переход жидкостьжидкость в системе с примесью // ДАН. 2006. **411**. № 4. С. 467–471.
- Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф., Свойства металлических расплавов, М.: Металлургия. 1988.
- Sidorov V.E., Gushchin V.S., Baum B.A. Magnetic structure of iron containing oxygen // Phys. stat. sol. (a). 1984. 85. P. 497–501.

- 14. Клименков Е.А., Гельд П.В., Баум Б.А., Базин Ю.А. О структуре ближнего порядка в жидких железе, кобальте и никеле // Докл. АН СССР. 1977. 230. С. 71.
- 15. Сон Л.Д., Сидоров В.Е. Полимеризация в стеклообразующих расплавах // Изв. Акад. наук. Сер. Физическая. 2001. **65**. № 10. С. 1402.
- 16. Kumar R., Sivaramakrishnan C.S. Stability of liquid Pb–Cd systems // J. Mater. Sci. 1969. 5. № 4. P. 377–382.
- 17. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
- Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions // High. Temp. Mater. Proc. 1995. 4. № 4. P. 219–233.
- 19. Popel P.S., Sidorov V.E. Microheterogeneity of liquid metallic solutions and its influence on the structure and properties of rapidly quenched alloys // Mater. Sci. Eng.1997. A226–228. P. 237–244.
- 20. Гольтяков Б.П., Попель П.С., Прохоренко В.Я., Сидоров В.Е. Магнитные эффекты, свидетельствующие о метастабильной микрогетерогенности расплавов Au-Co // Расплавы. 1988. **2**. № 6. С. 83-86.
- 21. Попель П.С., Манов В.П., Манухин А.Б. Влияние состояния расплава на структуру пленок Sn-Pb после затвердевания // Докл. АН СССР. 1985. **281**. № 1. С. 107–109.
- Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E. Structure and properties of some glassforming liquid alloys // Eur. Phys. J. B. 2000. 14. P. 639–648.
- Макеев В.В., Попель П.С. Объемные характеристики сплавов системы Ni–B в области от 1100 до 2170 К // ЖФХ. 1990. 64. С. 568–572.
- Dahlborg U., Gasser J.-G., Cuello G.J., Mehraban S., Lavery N., Calvo-Dahlborg M. Temperature and time dependent structure of the molten Ni81P19 alloy by neutron diffraction // J. Non-Cryst Solids. 2018. 500. P. 359–365.
- 25. Кузин С.Н., Попель П.С. Газовые пузырьки в расплавах и их роль в формировании пористого металла // Наследственность в литых сплавах. Тез. Докл. 5-й научно-технической конференции. Самара: СамГТУ. 1993. С. 116–119.
- 26. Матвеев В.М., Попель П.С., Чикова О.А. Влияние присадок Mg, Gd, Zn, Cd, Zr, Sc, B, Ti и Мп на термическую устойчивость микрогетерогенного состояния расплавов Al-5.4 ат. % Sn // Расплавы. 1995. № 2. С. 82-86.
- Попель П.С., Никитин В.И., Бродова И.Г. и др. Влияние структурного состояния расплава на кристаллизацию силуминов // Расплавы. 1987. 1. № 3. С. 31–35.
- Попель П.С., Коржавина О.А., Бродова И.Г. и др. Вязкость и электросопротивление расплавов Al—Si и влияние их структурного состояния на строение литого металла // Расплавы. 1991. № 1. С. 10–17.
- 29. Константинова Н.Ю., Попель П.С., Ягодин Д.А. Кинематическая вязкость жидких сплавов медь-алюминий // ТВТ. 2009. 47. № 3. С. 354–359.
- 30. Kurochkin A.R., Popel P.S., Borisenko A.V., Yagodin D.A. Divergence of temperature dependences of gamma-ray beam attenuation in the penetrated zone of Cu–Al melts at heating and subsequent cooling // High Temperature-High Pressure. 2015. 44. № 4. P. 265–283.
- Астафьев В.В., Курочкин А.Р., Яблонских Т.И. и др. Влияние гомогенизирующей термической обработки жидких сплавов алюминия с медью на структуру быстро закристаллизованных образцов // МиТОМ. 2017. № 8. С. 20–23.
- 32. Бродова И.Г., Замятин В.М., Попель П.С., Условия формирования метастабильных фаз при кристаллизации расплавов Al–Zr // Расплавы. 1988. **2**. № 6. С. 83–86.
- Brodova I.G., Bashlykov L.V., Polents I.V., Chikova O.A. Influence of heat melt treatment on the structure and the properties of rapidly solidified aluminum alloys with transition metals // Mater. Sci. Eng. 1997. A226–228. P. 136–140.
- 34. Brodova I.G., Polents I.V., Bashlykov L.V. et al. The forming mechanism of ultradispersed phases in ralidly solidified aluminum alloys // Nanostructured materials. 1995. **6**. № 1–4. P. 477–479.
- 35. Ryltcev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // Physica B. 2011. № 406. P. 3625–3630.
- Иванов И.И., Земская В.С., Кубасов В.К. и др. Плавление, кристаллизация и формообразование в невесомости. М.: Наука, 1979.
- 37. Добаткин В.И., Елагин В.И. Гранулируемые алюминиевые сплавы. М.:Металлургия, 1981.
- 38. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al–In // ФММ. 1992. № 9. С.111–115.
- Жукова Л.А., Попель С.И. Электронно-дифракционное исследование структуры расплавов // ЖФХ. 1982. 56. № 11. С. 2702.
- 40. Hohler J., Steeb J., Struktur von aluminium-indium Schmelzen mittels Rontgenweitwinkelbeugung // Z. Naturforsch. 1975. 30a. № 6–7. P. 771–774.
- 41. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия, М: Металлургия, 1983.

THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT OF INITIAL MELT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRYSTALLINE INGOTS OR CASTINGS

P. S. Popel¹, V. E. Sidorov^{1, 2}, I. G. Brodova³, M. Calvo-Dahlborg⁴, U. Dahlborg⁴

¹Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia ³Institute of Metal Physics named after M.N. Mikhejev, Yekaterinburg, Russia ⁴University of Rouen, Rouen, France

Modern notions about the structure of liquid metals and alloys are considered. It is shown, that several types of micro-inhomogeneity and micro-heterogeneity can exist in liquid metal solutions. Their structural state can be changed as a result of composition, prehistory, temperature or pressure variations or under the influence of other external factors. These changes can be saved while subsequent cooling down to liquidus with a suitable rate and influence the structure and properties of the hardened alloy. The main attention is drawn to the influence of temperature of liquid metal heating. It is shown the possibility to develop optimal thermal smelting modes using the results of the structure and properties of melts investigation. Such optimized heat treatment of melts is an effective way to improve the quality of aluminum-based alloys.

Keywords: micro-inhomogeneity, micro-heterogeneity, structural transformations, over-heating, aluminum alloys

REFERENCES

- 1. Baum B.A., Khasin G.F., Tjagunov G.V. Zhidkaja stal' [Liquid steel]. M.: Metallurgija Publ. 1984. (in Russian).
- Tjagunov G.V., Baryshev E.E., Tsepelev V.S. et al. Metallicheskije zhidkosti. Stali i splavy; [Metallic Liquids. Steels and alloys]; Yekaterinburg UrFU. 2016. (in Russian).
- 3. Brodova I.G., Popel P.S. and Eskin G.I., Liquid metal processing: application to aluminium alloy production, London & N.Y.: Taylor&Francis, 2001.
- Manov V., Popel P., Brook-Levinson E. et al. Influence of the thermal treatment of melt on the properties of amorphous materials: ribbons, bulks and glass coated microwires // Mater. Sci. Eng., 2001. A304–306. P. 3–54.
- Mitus A.C., Patashinsky A.Z. A statistical description of local structure of condensed matter // Physica A. 1988. 150. P. 383–391.
- 6. A.Z. Patashinsky and B.I. Shumilo. Teoriya kondensirovannogo veshchestva, osnovannogo na gipoteze lokal'nogo kristallicheskogo poryadka [A theory of condensed matter based on the hypothesis of local crystalline order] // Sov. Phys. JET. 1985. **89**. № 1. P. 315–328. (in Russian).
- 7. Son L.D. Statisticheskije modeli struktury I perekhodov v zhidkostjakh. Diss. doct. fiz.-mat. nauk [Statistical models of structure and transitions in liquids. Doct. Diss.]. Yekaterinburg, 2007. (in Russian).
- 8. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. Cluster model of melting and premelting of metals // Sov. Phys. JETP. 1981. 53. P. 798–801.
- 9. Mitus A.C., Patashinsky A.Z. The theory of crystal ordering // Phys. Lett. 1982. 87A. P. 179-182.
- 10. Sidorov V.E., Son L.D., Rusakov G.M., Baum B.A. The peculiarities in crystallization of iron containing 2.0 wt % of carbon // High Temp. Mater. Proc. 1995. 14. № 4. P. 263–271.
- Rusakov G.M., Son L.D., Leontjev L.I., Shunjaev K.Yu. Strukturnyy perekhod zhidkost'-zhidkost' v sistemu s primes'yu [Structural transition liquids-liquids in a system with an impurity] // Dokl. AN SSSR. 2006. 411. № 4. P. 467–471. (in Russian).
- Ostrovsky O.I., Grigorjan V.A., Vishkarev A.F. Svoystva metallicheskikh rasplavov [Properties of metallic melts]: M.: Metallurgija; 1988. (in Russian).
- Sidorov V.E., Gushchin V.S., Baum B.A. Magnetic structure of iron containing oxygen // Phys. stat. sol. (a). 1984. 85. P. 497–501.
- 14. Klimenkov E.A., Gel'd P.V., Baum B.A., Bazin Ju.A. O strukture blizhnego poryadka v zhidkikh zheleze, kobal'te i nikele [On the short range in liquid iron, cobalt and nickel] // Doklady AN SSSR. 1977. 230. P. 71. (in Russian).
- 15. Son L.D., Sidorov V.E. Polimerizatsiya v stekloobrazuyushchikh rasplavakh [Polymerization in glass forming melts] // Izvestija Academiji nauk. Series Physicheskaja. 2001. 65. № 10. P. 1402.

- 16. Kumar R., Sivaramakrishnan C.S. Stability of liquid Pb–Cd systems // J. Mater. Sci. 1969. **5**. № 4. P. 377–382.
- 17. Gavrilin I.V. Sedimentatsionnyy eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [Sedimentational experiment while liquid alloys investigation] // Izvestija AN SSSR. Metally. 1985. № 2. P. 66–73. (in Russian).
- Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M. Metastable colloidal states of liquid metallic solutions // High. Temp. Mater. Proc. 1995. 4. № 4. P. 219–233.
- Popel P.S., Sidorov V.E. Microheterogeneity of liquid metallic solutions and its influence on the structure and properties of rapidly quenched alloys // Mater. Sci. Eng.1997. A226–228. P. 237– 244.
- 20. Goltjakov B.P., Popel P.S., Prokhorenko V.Ja., Sidorov V.E. Magnitnyye effekty, svidetel'stvuyushchiye o metastabil'noy mikrogeterogennosti rasplavov Au–Co [Magnetic effects confirming metastable microheterogeneity of Au–Co melts] // Rasplavy. 1988. 2. № 6. P. 83–86. (in Russian).
- 21. Popel P.S., Manov V.P., Manukhin A.B. Vliyaniye sostoyaniya rasplava na strukturu plenok Sn–Pb posle zatverdevaniya [The influence of the melt state on the structure of Sn–Pb films after hard-ening] // Doclady AN SSSR.1985. **281**. № 1. P. 107–109. (in Russian).
- Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Sidorov V.E. Structure and properties of some glassforming liquid alloys // Eur. Phys. J. B. 2000. 14. P. 639–648.
- 23. Makejev V.V., Popel P.S. Ob''yemnyye kharakteristiki splavov sistemy Ni–B v oblasti ot 1100 do 2170 K [Volume properties of Ni-B alloys in the interval from 1100 to 2170 K] // Zhurnal phyzitcheskoj chimiji. 1990. **64**. P. 568–572. (in Russian).
- Dahlborg U., Gasser J.-G., Cuello G.J., Mehraban S., Lavery N., Calvo-Dahlborg M. Temperature and time dependent structure of the molten Ni81P19 alloy by neutron diffraction // J. Non-Cryst Solids. 2018. 500. P. 359–365.
- 25. Kuzin S.N., Popel P.S. Gazovyye puzyr'ki v rasplavakh i ikh rol' v formirovanii poristogo metalla [Gaz bubbles in melts and Their role in porous metal formation] // Heredity in cast alloys. Thesis of reports at 5-th Science and technics conference, 1993. Samara: SamGTU. 1993. P. 116–119. (in Russian).
- 26. Matvejev V.M., Popel P.S., Chikova O.A. Vliyaniye prisadok Mg, Gd, Zn, Cd, Zr, Sc, B, Ti i Mn na termicheskuyu ustoychivost' mikrogeterogennogo sostoyaniya rasplavov Al–5.4 at % Sn [The influence of Mg, Gd, Zn, Cd, Zr, Sc, B, Ti and Mn additions on the thermal stability of microheterogeneous state of Al–5.4 at % Sn melts] // Rasplavy. 1995. № 2. P. 82–86. (in Russian).
- 27. Popel P.S., Nikitin V.I., Brodova et al. Vliyaniye strukturnogo sostoyaniya rasplava na kristallizatsiyu siluminov [The influence of melt structural state on crystallization of silumines] // Rasplavy. 1987. 1. № 3. P. 31–35. (in Russian).
- Popel P.S., Korzhavina O.A., Brodova I.G. et al. Vyazkost' i elektrosoprotivleniye rasplavov Al–Si i vliyaniye ikh strukturnogo sostoyaniya na stroyeniye litogo metalla [Viscosity and electrical resistivity of Al–Si melts and the influence of their structural state on cast metal structure] // Rasplavy. 1991. № 1. P. 10–17. (in Russian).
- 29. Konstantinova N.Ju., Popel P.S., Yagodin D.A. Kinematicheskaya vyazkost' zhidkikh splavov med'–alyuminiy [Kinematic viscosity of liquid copper-aluminum alloys] // Teplophisica vysokikh temperature. 2009. **47**. № 3. P. 354–359. (in Russian).
- 30. Kurochkin A.R., Popel P.S., Borisenko A.V., Yagodin D.A. Divergence of temperature dependences of gamma-ray beam attenuation in the penetrated zone of Cu−Al melts at heating and subsequent cooling // High Temperature-High Pressure. 2015. 44. № 4. P. 265–283.
- 31. Astafjev V.V., Kurochkin A.R., Jablonskikh N.I. et al. Vliyaniye gomogeniziruyushchey termicheskoy obrabotki zhidkikh splavov alyuminiya s med'yu na strukturu bystro zakristallizovannykh obraztsov [The influence of homogenizing heat treatment of liquid aluminum-copper alloys on the structure of rapidly quenched samples] // Metallovedenije I termoobrabotka metallov. 2017. № 8. P. 20–23. (in Russian).
- 32. Brodova I.G., Zamjatin V.M., Popel P.S. Usloviya formirovaniya metastabil'nykh faz pri kristallizatsii rasplavov Al–Zr [Conditions for metastable phases forming at crystallization of Al–Zr melts] // Rasplavy. 1988. 2. № 6. P. 83–86. (in Russian).
- Brodova I.G., Bashlykov L.V., Polents I.V., Chikova O.A. Influence of heat melt treatment on the structure and the properties of rapidly solidified aluminum alloys with transition metals // Mater. Sci. Eng. 1997. A226–228. P. 136–140.
- 34. Brodova I.G., Polents I.V., Bashlykov L.V. et al. The forming mechanism of ultradispersed phases in ralidly solidified aluminum alloys // Nanostructured materials. 1995. **6**. № 1–4. P. 477–479.
- 35. Ryltcev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // Physica B. 2011. № 406. P. 3625–3630.

- Ivanov I.I., Zemskaja V.C., Kubasov et al. Plavlenije, kristallizacija I formoobrazovanije v nevesomosty [Melting, crystallization and form statement at low gravity] M.: Nauka Publ., 1979. (in Russian).
- 37. Dobatkin V.I., Elagin V.I. Granulirovannyje aluminievyje splavy [Granulated aluminum alloys] M.: Metallurgija Publ., 1981. (in Russian).
- 38. Popel P.S., Chikova O.A., Brodova I.G., Polentz I.V. Osobennosti strukturoobrazovaniya pri kristallizatsii splavov Al–In [Peculiarities of structure forming at crystallization of Al–In alloys] // Phizika metallov I metallovedenije. 1992. № 9. P. 111–115. (in Russian).
- Zhukova L.A., Popel S.I. Elektronno-difraktsionnoye issledovaniye struktury rasplavov [Investigation of melts structure using electron diffraction] // Zhurnal physicheskoj chimiji.1982. 56. № 11. P. 2702. (In Russian).
- 40. Hohler J., Steeb J., Struktur von aluminium-indium Schmelzen mittels Rontgenweitwinkelbeugung // Z. Naturforsch. 1975. 30a. № 6–7. P. 771–774.
- 41. Batalin G.I., Beloborodova E.A., Kazimirov V.P. Termodinamica I strojenije zhidkikh splavov na osnove aluminija [Thermodynamics and structure of liquid aluminum-based alloys], M.: Metallurgija Publ., 1983. (In Russian).
УДК 536.421.4

НАПРАВЛЕННОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ С ДВУХФАЗНОЙ ЗОНОЙ С УЧЕТОМ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ

© 2020 г. Д. В. Александров^{*a*}, *, И. В. Александрова^{*a*}, А. А. Иванов^{*a*}, И. О. Стародумов^{*a*}, Л. В. Торопова^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, кафедра теоретической и математической физики, Лаборатория многомасштабного математического моделирования, Екатеринбург, Россия

*e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.05.2019 г. После доработки 28.05.2019 г. Принята к публикации 16.06.2019 г.

Исследован процесс квазистационарной кристаллизации бинарной системы с двухфазной областью при учете зависимости плотности жидкой фазы от температуры и концентрации примеси. Определены аналитические решения нелинейной системы уравнений тепло- и массопереноса. Найдены распределения концентрации примеси, температуры и доли твердой фазы, скорость процесса затвердевания и положения межфазных границ твердая фаза–двухфазная область и двухфазная область– жидкая фаза.

Ключевые слова: фазовые переходы, направленная кристаллизация, двухфазная область

DOI: 10.31857/S0235010620010028

ВВЕДЕНИЕ

Процессы структурно-фазового превращения из жидкого состояния в твердое лежат в основе многих технологических процессов получения материалов с необходимыми свойствами [1-6]. Часто такие процессы протекают при наличии области (двухфазной зоны), заполненной растущими элементами твердого материала и жидкостью. Особенности процесса кристаллизации в двухфазной зоне определяют формирующиеся свойства твердого материала, получаемого путем затвердевания из жидкого состояния.

Первые математические модели затвердевания с двухфазной зоной были предложены в работах [6–8]. Эти модели описываются нелинейными интегро-дифференциальными уравнениями переноса тепла и примеси при наличии движущихся границ структурно-фазовых превращений, законы движения которых неизвестны и должны быть определены из решения задачи. Отметим, что общих методов решения таких задач не существует и каждый отдельный процесс требует разработки особенных (зачастую уникальных) подходов к решению модели.

Следует специально подчеркнуть разработанный ранее метод перехода к новой независимой переменной (доле твердой фазы в двухфазной зоне) для интегрирования нелинейных уравнений квазиравновесной двухфазной области (когда переохлаждение компенсируется выделяемой теплотой фазового превращения при росте твердой фазы), кристаллизующейся с постоянной скоростью [9–12]. Аналитический метод, основанный на разложении искомых функций в степенные ряды по автомодельной



Рис. 1. Схематическая иллюстрация процесса направленной кристаллизации с двухфазной областью.

переменной, был разработан в статьях [13, 14] для описания процесса кристаллизации бинарного расплава, когда скорость движения границ двухфазной зоны обратно пропорциональна квадратному корню из времени. Затем этот метод был применен в работах [15, 16] для описания автомодельной кристаллизации трехкомпонентных систем с двумя областями фазового превращения — основной и котектической двухфазными зонами. Аналитические методы описания нестационарной кристаллизации, когда динамика движения межфазных границ квазиравновесной двухфазной области зависит от временных изменений температуры на охлаждаемой поверхности, были предложены в серии работ [17–23]. Отметим также еще методы аналитического решения уравнений неравновесной двухфазной зоны (когда в модели учитывается нуклеация и рост кристаллов), развитые в работах [23–26].

В настоящей работе предложен метод решения нелинейных уравнений квазиравновесной двухфазной области, затвердевающей с постоянной скоростью, когда плотность жидкой фазы определяется линеаризованным уравнением состояния (зависит от температуры и концентрации примеси в области фазового превращения).

МОДЕЛЬ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА

Рассмотрим процесс направленной кристаллизации бинарной системы вдоль пространственной оси ξ (рис. 1). Двухфазная область располагается между чисто твердым материалом ($\xi < \Sigma(\tau)$) и чисто жидкой фазой ($\xi > \Sigma(\tau) + \delta$) и имеет протяженность δ . Здесь τ и $\Sigma(\tau)$ обозначают время и координату межфазной границы твердый материал двухфазная область. Уравнения теплопроводности и диффузии примеси в области фазового превращения ($\Sigma(\tau) < \xi < \Sigma(\tau) + \delta$) имеют вид:

$$\rho_m C_m \frac{\partial \theta_m}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\lambda_m \frac{\partial \theta_m}{\partial \xi} \right) + L_V \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [(1-\phi)\sigma_m] = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_m \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} \right) - k\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial \tau}, \tag{2}$$

где температура θ_m и концентрация примеси σ_m связаны уравнением линии ликвидус

$$\theta_m = \theta_L \left(\sigma_0 \right) + \Gamma \left(\sigma_m - \sigma_0 \right). \tag{3}$$

Здесь введены следующие обозначения: ρ_m и C_m – плотность и теплоемкость двухфазной системы, λ_m и D_m – коэффициенты теплопроводности и диффузии примеси в двухфазной области, L_V и k – скрытая теплота кристаллизации и коэффициент распределения примеси, φ и Γ – доля твердой фазы в двухфазном регионе и коэффициент наклона линии ликвидус, σ_0 и θ_L – характерная концентрация примеси и темпе-

ратура ликвидуса. Коэффициенты переноса в двухфазном слое запишем в соответствии с правилом смесей [27]

$$\rho_m C_m(\varphi) = \rho_l C_l(1-\varphi) + \rho_s C_s \varphi, \quad \lambda_m(\varphi) = \lambda_l(1-\varphi) + \lambda_s \varphi, \quad D_m(\varphi) = D_l(1-\varphi), \quad (4)$$

где ρ_l и ρ_s – плотности жидкой и твердой фаз, C_l и C_s – их теплоемкости, а D_l – коэффициент диффузии примеси в расплаве (диффузией примеси в твердой фазе пренебрегаем).

Плотность жидкой фазы будем описывать линеаризованным уравнением состояния

$$\rho_{l} = \rho_{0} \left[1 - \alpha^{*} \left(\theta_{m} - \theta_{L} \left(\sigma_{0} \right) \right) + \beta^{*} \left(\sigma_{m} - \sigma_{0} \right) \right], \tag{5}$$

где ρ_0 — характерная плотность, а α^* и β^* — коэффициенты расширения, соответствующие температуре и концентрации примеси.

Граничные условия на межфазных поверхностях твердая фаза—двухфазная область ($\xi = \Sigma(\tau)$) и двухфазная область—жидкость ($\xi = \Sigma(\tau) + \delta$), имеют вид [6–10]

$$\lambda_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial \xi} - \lambda_m \frac{\partial \Theta_m}{\partial \xi} = L_V \left(1 - \varphi_* \right) \frac{d\Sigma}{d\tau}, \quad (1 - k) \left(1 - \varphi_* \right) \sigma_m \frac{d\Sigma}{d\tau} + D_m \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = \Sigma(\tau), \quad (6)$$

$$\sigma_m = \sigma_l, \quad \frac{\partial \sigma_m}{\partial \xi} = \frac{\partial \sigma_l}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial \theta_m}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta_l}{\partial \xi}, \quad \varphi = 0, \quad \xi = \Sigma(\tau) + \delta.$$
(7)

Здесь θ_s и θ_l – температуры в твердой и жидкой фазах, а σ_l и ϕ_* – концентрация примеси в расплаве и доля твердой фазы на границе $\xi = \Sigma(\tau)$.

Будем рассматривать процесс направленной кристаллизации при фиксированных градиентах температуры в твердой (g_s) и жидкой (g_l) фазах, а распределение концентрации примеси в расплаве — моделировать стандартным уравнением диффузии примеси, т.е.

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \xi} = g_s, \quad \xi < \Sigma(\tau), \quad \frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} = g_l, \quad \xi > \Sigma(\tau), \quad \frac{\partial \sigma_l}{\partial \tau} = D_l \frac{\partial^2 \sigma_l}{\partial \xi^2}, \quad \xi > \Sigma(\tau) + \delta, \quad (8)$$
$$\sigma_l \to \sigma_0, \quad \xi \to \infty.$$

Отметим, что δ , g_s и g_l считаются неизменными величинами в установившемся процессе затвердевания с постоянной скоростью $d\Sigma/d\tau = u_s$. Модель этого процесса кристаллизации (1)–(8) является нелинейной дифференциальной моделью в частных производных с двумя движущимися границами фазового превращения. Общих методов решения таких задач не существует, а рассматриваемый ниже метод является оригинальным подходом, позволяющим получить аналитические решения модели (1)–(8).

МЕТОД РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ С ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТЬЮ

Для удобства дальнейшего решения введем безразмерные переменные и параметры следующим образом:

$$x = \frac{u_s}{D_l} (\xi - u_s \tau), \quad c_m = \frac{\sigma_m}{\sigma_0}, \quad c_l = \frac{\sigma_l}{\sigma_0}, \quad T_m = \frac{\theta_m}{m\sigma_0}, \quad \Lambda_0 (\varphi) = \frac{\lambda_m (\varphi)}{\lambda_s},$$

$$\tilde{\beta} = (\beta^* + m\alpha^*) \sigma_0, \quad R = \frac{\rho_s C_s}{\rho_l C_l}, \quad m = -\Gamma, \quad T_0 = \frac{\theta_0}{m\sigma_0}, \quad \theta_0 = \theta_L (\sigma_0) - \Gamma \sigma_0,$$

$$a_1 = \frac{\lambda_s}{\rho_0 C_l D_l}, \quad a_2 = \frac{L_V}{\rho_0 C_l m\sigma_0}, \quad \widetilde{L_V} = \frac{L_V D_l}{\lambda_s m\sigma_0}, \quad G_s = \frac{g_s D_l}{u_s m\sigma_0}, \quad G_l = \frac{g_l D_l}{u_s m\sigma_0},$$

$$\varepsilon = \frac{u_s \delta}{D_l}, \quad g (c_m, \varphi) = \left[1 + \tilde{\beta} (c_m - 1)\right] (1 - \varphi) + R\varphi.$$
(9)

Вышеприведенная модель (1)-(8) при подстановке переменных (9) примет вид

$$g(c_m, \varphi)\frac{dc_m}{dx} + a_1 \frac{d}{dx} \left[\Lambda_0(\varphi) \frac{dc_m}{dx} \right] + a_2 \frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad 0 < x < \varepsilon,$$
(10)

$$T_m = T_0 - c_m, \quad 0 < x < \varepsilon, \tag{11}$$

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-\varphi\right)c_{m}\right] + \frac{d}{dx}\left[\left(1-\varphi\right)\frac{dc_{m}}{dx}\right] + kc_{m}\frac{d\varphi}{dx} = 0, \quad 0 < x < \varepsilon,$$
(12)

$$G_s + \Lambda_0 \left(\varphi_* \right) \frac{dc_m}{dx} = \widetilde{L_V} \left(1 - \varphi_* \right), \quad \varphi = \varphi_*, \quad x = 0, \tag{13}$$

$$(1-k)c_m + \frac{dc_m}{dx} = 0, \quad x = 0, \quad \varphi_* \neq 1$$
 или $\varphi_* = 1, \quad x = 0,$ (14)

$$c_m = c_l, \quad \frac{dc_m}{dx} = \frac{dc_l}{dx} = -G_l, \quad \varphi = 0, \quad x = \varepsilon, \tag{15}$$

$$\frac{d^2c_l}{dx^2} + \frac{dc_l}{dx} = 0, \quad x > \varepsilon, \quad c_l \to 1, \quad x \to \infty.$$
(16)

Интегрируя сейчас первое уравнение (16) и учитывая граничные условия (15) и (16) при $x = \varepsilon$ и $x \to \infty$, получим безразмерное распределение концентрации примеси в жидкой фазе

$$c_l(x) = 1 + G_l \exp(\varepsilon - x), \quad x > \varepsilon.$$
(17)

Для отыскания концентрационного профиля в двухфазной зоне (при $0 < x < \varepsilon$), найдем производную $dc_m/dx = c_{mx}$ из уравнений (10) и (12) в виде

$$\frac{dc_m}{dx} = \frac{[f_1(\phi) - f_2(\phi)c_m]dc_m/d\phi - f_3(\phi) - f_4(\phi)c_m}{f_5(\phi)},$$
(18)

где

$$f_{1}(\varphi) = (1-\varphi) \Big[a_{1}\Lambda_{0}(\varphi) + (\tilde{\beta}-1)(1-\varphi) - R\varphi \Big], \quad f_{2}(\varphi) = \tilde{\beta}(1-\varphi)^{2},$$

$$f_{3}(\varphi) = a_{2}(1-\varphi), \quad f_{4}(\varphi) = (1-k)a_{1}\Lambda_{0}(\varphi), \quad f_{5}(\varphi) = a_{1} \Big[(1-\varphi)\frac{d\Lambda_{0}}{d\varphi} + \Lambda_{0}(\varphi) \Big].$$

Подставляя теперь производную dc_m/dx из формулы (18) в уравнение переноса примеси (12), получаем стандартную задачу Коши для определения концентрации примеси $c_m(\phi)$ в области фазового перехода ($\dot{c_m} = dc_m/d\phi$, $df_5/d\phi = 0$)

$$\frac{d^2 c_m}{d\phi^2} = \frac{F(c_m, c_m, \phi) f_5(\phi) - (1 - \phi) h_1(c_m, c_m, \phi)}{(1 - \phi) h_2(c_m, \phi)},$$
(19)

$$c_m = 1 + G_l, \quad \frac{dc_m}{d\phi} = \frac{f_3(0) + (1 + G_l)f_4(0) - G_lf_5(0)}{f_1(0) - (1 + G_l)f_2(0)}, \quad \phi = 0,$$
(20)

где введены обозначения

$$h_{1}(c'_{m}, c_{m}, \varphi) = \left[f'_{1}(\varphi) - f'_{2}(\varphi)c_{m} - f_{2}(\varphi)c'_{m} \right]c'_{m} - f'_{3}(\varphi) - f'_{4}(\varphi)c_{m} - f_{4}(\varphi)c'_{m},$$

$$h_{2}(c_{m}, \varphi) = f_{1}(\varphi) - f_{2}(\varphi)c_{m}, \quad F(c'_{m}, c_{m}, \varphi) = (1 - k)c_{m} - (1 - \varphi)c'_{m} + c_{mx}(c'_{m}, c_{m}, \varphi)$$

и использованы выражения (15), (17) и (18).



Рис. 2. Концентрация примеси в зависимости от доли твердой фазы в двухфазной области. Вертикальные линии обозначают координату межфазной границы – твердая фаза–двухфазная область, на которой $\varphi = \varphi_*$. Для расчета использовались параметры: $\lambda_l/\lambda_s = 0.565$, $\tilde{\beta} = 0.75$, $\tilde{L}_V = 0.538$, R = 0.623, k = 0.68, $a_1 = 4958$, $a_2 = 2.669$, $G_l = 0.057$, $G_s = 0.57$.

Отметим, что при рассмотрении случая $\phi_* \neq 1$, из граничных условий (13) и (14) можно определить пограничное значение концентрации примеси

$$c_m(\phi_*) = \frac{G_s - L_V(1 - \phi_*)}{(1 - k)\Lambda_0(\phi_*)}.$$
(21)

Подставляя в левую часть выражения (21) концентрацию примеси из решения задачи Коши (19), (20), определим значение доли твердой фазы ϕ_* на границе твердый материал—двухфазная область.

Далее, из первого выражения (14) следует уравнение

$$(1-k)c_m(\varphi_*) + c_{mx}(\varphi_*) = 0$$

для отыскания u_s , в котором $c_{mx}(\varphi_*)$ определяется формулой (18). Если теперь $\varphi_* = 1$, то скорость кристаллизации u_s находится из условия (13).

Учитывая теперь, что

$$\frac{dc_m}{dx} = \frac{dc_m}{d\phi} \frac{d\phi}{dx},$$

найдем выражения для безразмерной толщины двухфазной области ε и зависимости $x(\phi)$, определяющей распределение доли твердой фазы $\phi(x)$ в двухфазном регионе в виде обратной функции

$$\varepsilon = -\int_{0}^{\varphi_{*}} \frac{dc_{m}/d\varphi_{1}}{c_{mx}(\varphi_{1})} d\varphi_{1}, \quad x(\varphi) = \varepsilon + \int_{0}^{\varphi} \frac{dc_{m}/d\varphi_{1}}{c_{mx}(\varphi_{1})} d\varphi_{1}, \tag{22}$$

где $c_{mx}(\varphi_1)$ и $dc_m/d\varphi_1$ подставляются из (18)–(20).

Специально отметим, что аналитическое решение (18)–(22) задачи о квазистационарной кристаллизации двухфазной области с учетом непостоянной плотности жидкости, построено в параметрическом виде (параметром является доля твердой фазы в двухфазном регионе).



Рис. 3. Зависимость пространственной переменной от доли твердой фазы в двухфазной области. Вертикальные линии обозначают координату межфазной границы – твердая фаза–двухфазная область, на которой $\varphi = \varphi_*$ и x = 0.



Рис. 4. Концентрация примеси в двухфазной области и жидкой фазе в зависимости от пространственной координаты. Вертикальные линии обозначают координату межфазной границы – двухфазная область—жидкая фаза. Концентрационные профили в жидкой фазе (точечные линии) лежат справа от вертикальных линий при различных концентрациях примеси **б**₀.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье развито теоретическое описание процесса направленной кристаллизации с областью фазового превращения — двухфазной зоной. На рис. 2–4 показано характерное поведение выведенных в работе аналитических решений (18)–(22).

Поскольку решение построено в параметрическом виде (параметром является ϕ), на рис. 2 и 3 изображены зависимости концентрации примеси и пространственной координаты от этого параметра: с ростом ϕ концентрация c_m возрастает, а x – уменьшается. При исключении параметра ф можно построить зависимость концентрации примеси от координаты х, которая показана на рис. 4. Здесь, как и ожидалось, вследствие эффекта вытеснения примеси растущей твердой фазой, c_m с ростом x уменьшается. Распределения концентрации примеси в жидкой фазе, показанные на этом же рисунке точечными линиями, получены с помощью явной зависимости $c_l(x)$ (формула (17)). Отметим, что концентрационные профили в двухфазной зоне $c_m(x)$ и жидкой фазе $c_l(x)$ совпадают на межфазной границе двухфазная область — жидкость ($x = \varepsilon$). Увеличение исходной концентрации σ_0 примеси в расплаве приводит к возрастанию протяженности ε двухфазного региона и доли твердой фазы ϕ_* на границе x = 0 твердый материал — двухфазная область. Концентрационное распределение σ_s в твердой фазе можно получить из выражения $\sigma_s = k \sigma_0 c_m$, вычисленное на границе x = 0, которое возникает вследствие эффекта захвата примеси твердым материалом с коэффициентом распределения k. Отметим, что по известному распределению концентрации примеси в двухфазной области можно легко получить распределение температуры с помощью выражения (11). Распределения же температуры в чисто твердой и жидкой фазах задаются известными температурными градиентами G_s и G_l.

Важно отметить, что развитая теория может быть применена к описанию направленной кристаллизации различных веществ, встречающейся в науках о материалах и природных процессах. Предложенный в настоящей работе метод интегрирования нелинейных уравнений тепло- и массопереноса в двухфазной области может быть обобщен на описание более сложных процессов нестационарного затвердевания или кристаллизации с учетом нуклеации зародышей в метастабильной жидкости в духе ранее развитых теорий [17–19, 24, 25].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-19-00008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Flemings M. Solidification Processing. N.Y.: McGraw Hill. 1974.
- 2. Chalmers B. Principles of Solidification. N.Y.: Wiley. 1964.
- Alexandrov D.V., Aseev D.L., Nizovtseva I.G., Huang H.-N., Lee D. Nonlinear dynamics of directional solidification with a mushy layer. Analytic solutions of the problem // Int. J. Heat Mass Trans. 2007. 50. P. 3616–3623.
- 4. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification // Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publ. 1989.
- 5. Alexandrov D.V., Aseev D.L. Directional solidification with a two-phase zone: thermodiffusion and temperature-dependent diffusivity // Comp. Mater. Sci. 2006. **37**. P. 1–6.
- 6. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка. М.: Металлургия. 1987.
- Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // Q. J. Appl. Maths. 1983. 36. P. 505–539.
- 8. Fowler A.C. The formation of freckles in binary alloys // IMA J. Appl. Math. 1985. 35. P. 159-174.
- Alexandrov D.V., Aseev D.L. One-dimensional solidification of an alloy with a mushy zone: Thermodiffusion and temperature-dependent diffusivity // J. Fluid Mech. 2005. 527. P. 57–66.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Unidirectional solidification with a mushy layer. The influence of weak convection // Acta Mater. 2006. 54. P. 2401–2406.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // Phys. Earth Planet. Inter. 2011. 189. P. 134–141.
- Alexandrov, D.V., Malygin, A.P. The steady-state solidification scenario of ternary systems: Exact analytical solution of nonlinear model // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 3755–3762.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // Int. J. Heat Mass Trans. 2006. 49. P. 763–769.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Malygin A.P. Self-similar solidification of binary alloys // Acta Physica Polonica A. 2009. 115. P. 795–799.

- Alexandrov D.V., Ivanov A.A. The Stefan problem of solidification of ternary systems in the presence of moving phase transition regions // J. Exper. Theor. Phys. 2009. 108. P. 821–829.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // Int. J. Heat Mass Trans. 2009. 52. P. 4807–4811.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Analytical description of seawater crystallization in ice fissures and their influence on heat exchange between the ocean and the atmosphere // Dokl. Earth Sci. 2006. 411. P. 1407–1411.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. Solidification of leads: Approximate solutions of non-linear problem // Ann. Glaciol. 2006. 44. P. 118–122.
- Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nonlinear dynamics of the false bottom during seawater freezing // Dokl. Earth Sci. 2008. 419. P. 359–362.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. Sea ice dynamics induced by external stochastic fluctuations // Pure Appl. Geophys. 2013. 170. P. 2273–2282.
- Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. Time-dependent crystallization in magma chambers and lava lakes cooled from above: The role of convection and kinetics on nonlinear dynamics of binary systems // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 1189–1196.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. Art. no. 20170216.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V. Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. Art. no. 20170217.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a non-equilibrium mushy layer // Int. J. Heat Mass Trans. 2006. 49. P. 4903–4909.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone // Dokl. Phys. 2006. 51. P. 291–295.
- 26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems // Int. J. Heat Mass Trans. 2011. 54. P. 1144–1149.
- Batchelor G.K. Transport properties of two-phase materials with random structure // J. Fluid Mech. 1974. 6. 227–255.

DIRECTIONAL SOLIDIFICATION WITH A TWO-PHASE ZONE WITH ALLOWANCE FOR THE DEPENDENCE OF DENSITY OF THE LIQUID PHASE ON TEMPERATURE AND IMPURITY CONCENTRATION

D. V. Alexandrov¹, I. V. Alexandrova¹, A. A. Ivanov¹, I. O. Starodumov¹, L. V. Toropova¹

¹Ural Federal University, Department of theoretical and mathematical physics, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Yekaterinburg, Russia

A quasi-stationary process of directional crystallization of a binary melt with a two-phase region has been studied theoretically. The model takes into account the dependence of the melt density on temperature and impurity concentration. Exact analytical solutions of a nonlinear system of heat and mass transfer equations are obtained. The impurity concentration and temperature profiles, the crystallization rate, and the fraction of the solid phase in the two-phase region are determined. It is shown that with an increase of the initial impurity concentration in the melt, the width of the two-phase region increases.

Keywords: phase transitions, directional crystallization, two-phase region

REFERENCES

- 1. Flemings M. Solidification Processing. N.Y.: McGraw Hill. 1974.
- 2. Chalmers B. Principles of Solidification. N.Y.: Wiley. 1964.
- 3. Alexandrov D.V., Aseev D.L., Nizovtseva I.G., Huang H.-N., Lee D. Nonlinear dynamics of directional solidification with a mushy layer. Analytic solutions of the problem // Int. J. Heat Mass Trans. 2007. **50**. P. 3616–3623.
- 4. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification // Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publ. 1989.
- 5. Alexandrov D.V., Aseev D.L. Directional solidification with a two-phase zone: thermodiffusion and temperature-dependent diffusivity // Comp. Mater. Sci. 2006. **37**. P. 1–6.

- Borisov V.T. Teoriya dvukhfaznoy zony metallicheskogo slitka [Theory of a two-phase zone of a metal ingot] M.: Metallurgiya. 1987. (In Russian).
- Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // Q. J. Appl. Maths. 1983. 36. P. 505–539.
- 8. Fowler A.C. The formation of freckles in binary alloys // IMA J. Appl. Math. 1985. 35. P. 159–174.
- Alexandrov D.V., Aseev D.L. One-dimensional solidification of an alloy with a mushy zone: Thermodiffusion and temperature-dependent diffusivity // J. Fluid Mech. 2005. 527. P. 57–66.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Unidirectional solidification with a mushy layer. The influence of weak convection // Acta Mater. 2006. 54. P. 2401–2406.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // Phys. Earth Planet. Inter. 2011. 189. P. 134–141.
- Alexandrov, D.V., Malygin, A.P. The steady-state solidification scenario of ternary systems: Exact analytical solution of nonlinear model // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 3755–3762.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // Int. J. Heat Mass Trans. 2006. 49. P. 763–769.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Malygin A.P. Self-similar solidification of binary alloys // Acta Physica Polonica A. 2009. 115. P. 795–799.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A. The Stefan problem of solidification of ternary systems in the presence of moving phase transition regions // J. Exper. Theor. Phys. 2009. 108. P. 821–829.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // Int. J. Heat Mass Trans. 2009. 52. P. 4807–4811.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Analytical description of seawater crystallization in ice fissures and their influence on heat exchange between the ocean and the atmosphere // Dokl. Earth Sci. 2006. 411. P. 1407–1411.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. Solidification of leads: Approximate solutions of non-linear problem // Ann. Glaciol. 2006. 44. P. 118–122.
- Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nonlinear dynamics of the false bottom during seawater freezing // Dokl. Earth Sci. 2008. 419. P. 359–362.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. Sea ice dynamics induced by external stochastic fluctuations // Pure Appl. Geophys. 2013. 170. P. 2273–2282.
- Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. Time-dependent crystallization in magma chambers and lava lakes cooled from above: The role of convection and kinetics on nonlinear dynamics of binary systems // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 1189–1196.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. Art. no. 20170216.
- Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V. Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. Art. no. 20170217.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a non-equilibrium mushy layer // Int. J. Heat Mass Trans. 2006. 49. P. 4903–4909.
- Aseev D.L., Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone // Dokl. Phys. 2006. 51. P. 291–295.
- 26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems // Int. J. Heat Mass Trans. 2011. 54. P. 1144–1149.
- Batchelor G.K. Transport properties of two-phase materials with random structure // J. Fluid Mech. 1974. 6. 227–255.

УДК 538.913

ПЛАВЛЕНИЕ ПРИ СОХРАНЕНИИ ЛОКАЛЬНОГО ПОРЯДКА

© 2020 г. Л. Д. Сон^{*a*, *b*, *c*, *, Г. М. Русаков^{*a*, *b*, *d*}}

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^bУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия ^cУральский технический институт связи и информатики, Екатеринбург, Россия ^dИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: ldson@yandex.ru

> Поступила в редакцию 22.05.2019 г. После доработки 06.06.2019 г. Принята к публикации 17.07.2019 г.

Для простых веществ, ближний порядок в которых не меняется при плавлении, предлагается феноменологическая статистическая модель, основанная на статистике локальных ориентаций, которые описываются полем элементов группы вращений. Показано, что модель приводит к универсальной теории плавления с одним феноменологическим параметром, которая адекватна как в трехмерном, так и двумерном случае.

Ключевые слова: плавление, ближний порядок, группа вращений **DOI**: 10.31857/S0235010620010077

ВВЕДЕНИЕ

При переходе простого (однокомпонентного) вещества из кристаллического состояния в жидкое, локальный порядок может довольно сильно измениться (например, при плавлении германия и кремния), а может и сохраниться, как у многих металлов. В данной работе мы обсуждаем второй случай. Если локальный порядок сохраняется, то плавление можно представить как потерю глобального ориентационного порядка из-за спонтанного увеличения количества топологических дефектов – дислокаций и дисклинаций. Для двумерных кристаллов такой подход является традиционным. Он основан на теории топологических фазовых переходов Березинского–Костерлица– Таулесса [1, 2], которая была применена к двумерному плавлению Нельсоном и Гальпериным [3]. В этой теории плавление представляется как последовательность двух непрерывных фазовых переходов, приводящих к появлению в системе свободных сначала дислокаций, а потом дисклинаций. Между этими переходами может существовать т.н. гексатическая фаза, в которой трансляционные корреляции спадают экспоненциально, а ориентационные – по степенному закону. Для детального изучения можно рекомендовать обзор [4].

Для трехмерных систем такой подход также существует [5, 6], несмотря на то, что в трехмерном веществе топологические дефекты являются не точками, а линиями, что создает математические трудности. В рамках подхода показано, что плавление может быть представлено как появление в системе посредством перехода первого рода равновесной сети топологических дефектов бесконечной длины.

Основным предположением теории как в двумерном, так и в трехмерном случае является то, что плотность дефектов как в упорядоченном состоянии (кристалле), так и в разупорядоченной среде (жидкости) является небольшой — только в этом случае статистически значимые конфигурации системы можно описать в терминах областей с хорошо определенным локальным порядком, и дефектов, где этот порядок нарушен; последние организованы в одномерные (в трехмерных системах) и точечные (в двумерных) дефекты, и обеспечивают когерентное сопряжение между собой упорядоченных кластеров. Вакансии в системе также присутствуют, но они могут быть представлены как пара близких дислокаций (в двумерной системе) или как малая дислокационная петля (в трехмерной). При выполнении этого предположения конфигурации конденсированной системы (как кристаллической, так и жидкой) оказываются параметризованы двумя полями: полем ориентаций локально упорядоченных областей и полем плотности топологических дефектов. Такое возможно отнюдь не для всех веществ, а только для тех, в которых локальный порядок во-первых, не меняется при плавлении, а во-вторых, область, занимаемая локально упорядоченным веществом, является связной как в кристалле, так и в жидкости. Возможность последнего утверждения была проверена в работе [7], где в результате численного моделирования было показано, что не очень большая плотность линейных дефектов приводит к функции радиального распределения, характерной для жидкости, так что для расчетов термодинамических величин можно использовать традиционный [8, 9] формализм.

Поля локальных ориентаций и плотности дефектов не являются независимыми и связаны условием совместности [6], так что можно оставить только одно из них. В [5, 6] рассматривалась статистика дефектов, но было показано, что возможна также формулировка, основанная на статистике ориентаций. В несколько огрубленном виде она представлена в [10]. В настоящей работе мы даем ее усовершенствованный вариант.

ПЛАВЛЕНИЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ ПОТТСА

Общий вид теории, основанной на статистике ориентаций, приведен в [10], и выглядит следующим образом. Пусть в каждой точке пространства задана ориентация локального порядка, так что мы имеем поле $U(\mathbf{r})$ – элементов группы вращений (двумерных или трехмерных, согласно размерности пространства). Для того, чтобы применить статистику Гиббса, нам необходимо записать энергию системы как функционал этого поля (эффективный гамильтониан), а затем вычислить статисумму:

$$H_{\rm eff}\left\{U\right\} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' U(\mathbf{r}) \hat{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}'), \quad Z = \int DU \exp\left(-\frac{H_{\rm eff}\left\{U\right\}}{T}\right). \tag{1}$$

В [11] было показано, как можно получить (1) из микроскопической модели путем суммирования по конфигурациям дефектов, обеспечивающих данное поле ориентаций. Для исследования модели (1) в [10] было использовано простое, но эффективное приближение. Вместо непрерывной группы рассматривалось разбиение группового пространства на *n* ориентационных ячеек, так что ориентация каждого кластера задавалась грубо – указывался лишь номер ячейки. При этом ядро взаимодействия \hat{K} конструировалось следующим образом. Если в соседствующих кластерах ориентации совпадали (попадали в одну ориентационную ячейку), то выигрыш в энергии составлял –*J*. Если ориентации были разными, то энергия приравнивалась к нулю. Величина *J* представляет собой энергию дефектов, которые нужно создать, чтобы обеспечить разориентацию соседних локальных кластеров. Таким образом, параметры *J*, *n* характеризуют глубину и ширину ориентационного взаимодействия. Нетрудно заметить, что получившаяся модель представляет собой модель Поттса с *n* состояниями. Ес свой-

ства легко исследовать в приближении среднего поля. Очевидно, что основное состояние системы – когда все локальные ориентации одинаковы (попадают в одну ориентационную ячейку). Оно реализуется при нулевой температуре. С ростом температуры появляется вероятность попасть в другую ячейку, но по-прежнему вероятность попасть в выделенную ячейку ω ~ 1, а остальные – равновероятны, и вероятность по-



Рис. 1. Графическое решение уравнения (3) при различных температурах. Ордината решения дает вероятность (0.

пасть в них $\frac{1-\omega}{n-1}$. Рассматривая некоторый кластер и полагая, что соседние с ним распределены по ориентациям в соответствии с этими вероятностями, получаем, что его энергия равна – *J*v ω , если его ориентация попадает в выделенную ячейку, и $\frac{Jv(1-\omega)}{n-1}$ в остальных n-1 случаях. Здесь v – количество ближайших соседей. Поскольку локальный кластер так же, как и система в целом, подчиняется статистике Гиббса, получаем

$$\omega = \frac{\exp\left(\frac{J\nu}{T}\omega\right)}{\exp\left(\frac{J\nu}{T}\omega\right) + (n-1)\exp\left(\frac{J\nu(1-\omega)}{T(n-1)}\right)}.$$
(2)

Обозначив $x = \frac{Jv(n\omega - 1)}{T(n-1)}$, перепишем это уравнение в удобном для графического решения виде

$$\frac{T(n-1)}{J\nu n}x + \frac{1}{n} = \frac{1}{1 + (n-1)\exp(-x)}.$$
(3)

Графическое решение представлено на рис. 1.

При высокой температуре (кривая *a*) существует только одно решение $\omega = \frac{1}{n}$ (все ориентации равновероятны, что соответствует жидкости). При температуре $T_{\rm c} = \frac{Jv(n-2)}{2(n-2)\ln(n-1)}$ (кривая *b*) происходит переход к решению $\omega \sim 1$ (кристалл), ко-

торое устойчиво при низких температурах. Несмотря на очевидную грубость, модель качественно неплохо описывает плавление: оно представляется переходом первого рода, причем кристалл можно перегреть лишь на малую величину, в то время как жид-кость можно значительно переохладить. Основные недостатки модели — наличие низ-котемпературной точки абсолютной неустойчивости жидкости (кривая c на рис. 1), что приводит к невозможности аморфного состояния, а также идентичное описание плавления в двумерном и трехмерном случаях. Ниже мы предлагаем решение модели (1), свободное от этих недостатков. Отметим, что идея такого решения была предложена в [10].

уравнение

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ГРУППЕ И ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

В модели (1) $U(\mathbf{r})$ – элемент группы вращений в представлении унитарных матриц

$$U_{ij}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}'_i(\mathbf{r})\mathbf{e}_j, \quad \det U = 1, \tag{4}$$

где $\mathbf{e}'_i(\mathbf{r})$ — векторы базиса, соответствующего ориентации локального порядка в точке \mathbf{r} , а \mathbf{e}_j — векторы глобального базиса. Используем преобразование к сопряженному полю Ω :

$$Z = \int D\Omega DU \exp\left(-\frac{H\left\{U,\Omega\right\}}{T}\right),$$

$$H\left\{U,\Omega\right\} = \frac{T}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \,\Omega(\mathbf{r}) \hat{K}^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \Omega(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \operatorname{Sp}\Omega U.$$
(5)

Теперь необходимо вычислить локальный интеграл по группе вращений

$$F(\Omega) = \int dU \exp(\operatorname{Sp}\Omega U)$$
(6)

с использованием инвариантной меры на группе. Такой интеграл вычислен в [12]:

$$F(\Omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2(\det \Omega)^k}{k!(k+1)!\dots(k+d-1)!},$$
(7)

где d — размерность пространства. Поле Ω является свободным, можно функциональный интеграл по нему вычислить методом перевала, что соответствует приближению среднего поля. Для средней Ω естественно предположить изотропный вид $\langle \Omega_{ii} \rangle = \delta_{ii}$, тогда средняя матрица поворота тоже изотропна:

$$\langle U_{ij} \rangle = \frac{1}{T} \sum_{k,l} \int d\mathbf{r}' \, K_{ijkl}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \Omega_{kl} \rangle = y \delta_{ij}. \tag{8}$$

Обозначив

$$K = \frac{1}{d} \sum_{i,j,k,l} \int d\mathbf{r}' K_{ijkl} (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{ij} \delta_{kl}, \qquad (9)$$

получим удельный термодинамический потенциал среднеполевой теории в виде:

$$f = \frac{T}{2K}x^2 + \ln\Phi_d(x), \quad \Phi_d(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2x^{kd}}{k!(k+1)!\dots(k+d-1)!}.$$
(10)

Минимизация (10) по x дает уравнение на однородное перевальное значение:

$$\frac{T}{K}x = \frac{\Phi'_d(x)}{\Phi_d(x)}.$$
(11)

Для двумерной системы $\Phi_2(x)$ есть модифицированная функция Бесселя нулевого порядка, и уравнение (11) предсказывает переход второго рода при температуре $T_c = K$ от упорядоченной фазы ($x \neq 0, y \sim 1$) к разупорядоченной (x = 0, y = 0). Нетрудно, однако, заметить, что в двумерной системе модель (1) в предположении (8) представляет собой известную *XY* модель, свойства которой известны (см., например, [2]). Таким образом, (11) дает решение *XY* модели в приближении среднего поля. При учете флуктуаций ориентационный порядок разрушается также и ниже T_c , а переход становится непрерывным.

Для трехмерной системы графическое решение (11) представлено на рис. 2. Оно дает переход первого рода от ориентационно упорядоченной фазы ($x \neq 0, y \sim 1$, кристалл) к разупорядоченной (x = 0, y = 0, жидкость).

Это решение похоже на решение на рис. 1, но для него жидкость сохраняет метастабильную устойчивость вплоть до нулевой температуры.



Рис. 2. Графическое решение уравнения (10). Правая часть уравнения ведет себя как x^2 при $x \to 0$, и стремится к единице при $x \to \infty$. (*a*) Высокая температура, (*b*) низкая температура.

выводы

• Рассмотренная теория справедлива для веществ, в которых локальный порядок сохраняется при плавлении, а область, составленная из локально упорядоченных кластеров, остается связной.

• Вторым допущением является выражение (8), нарушение которого включит в рассмотрение неизотропные жидкости (жидкие кристаллы).

• В теории имеется один явный феноменологический параметр K — он задает температуру плавления. Вторым (скрытым) параметром является количество атомов, участвующих в интеграле (9). Оно определяет молярную теплоту перехода. Это число зависит только от типа локальной симметрии. Таким образом, молярная теплота перехода, измеренная в единицах температуры плавления, должна быть универсальна для веществ с одинаковым локальным порядком.

• Рассмотренная теория дает адекватное описание как в двумерном, так и трехмерном случае. В последнем случае она предсказывает метастабильность жидкости вплоть до нулевой температуры, в отличие от работы [10].

Работа поддержана РФФИ (проекты 18-03-00433, 18-02-00643).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Березинский В.Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии І. Классические системы // ЖЭТФ. 1970. 59. С. 907–920.
- 2. Kosterlitz J.M., ThoulessD.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // J. Phys. C. 1973. 6. № 7. P.1181–1203.
- 3. Halperin B.I., Nelson D.R. Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B. 1979. 19. № 5. P. 2457.
- Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. Переход Березинского-Костерлица-Таулеса и двумерное плавление // УФН. 2017. 187. № 9. С. 921–951.
- Обухов С.П. Дислокационный механизм плавления кристаллов // ЖЭТФ. 1982. 83. № 11. С. 1978–1984.
- Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // ЖЭТФ. 1985. 89. № 1. С. 315.
- Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // Phil. Mag. A. 1984. 50. № 4. L7–L10.
- Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals // Thermochim. Acta. 2011. 518. P. 9–12.

- 9. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // J. Alloys and Compounds. 2019. **803**. P. 1100–1104.
- Митусь А.С., Паташинский А.З. Теория кристаллического упорядочения // ЖЭТФ. 1981.
 80. № 4. С. 1551.
- Паташинский А.З., Сон Л.Д. Жесткость конденсированного вещества при высоких температурах // ЖЭТФ. 1993. 103. № 3. С. 1087–1099.
- 12. Creutz M. On invariant integration over SU(N) // J. Math. Phys. 1978. 19. P. 2043.

MELTING IN SYSTEMS WITH CONSERVING LOCAL ORDER

L. D. Son^{1, 2, 3}, G. M. Rusakov^{1, 2, 4}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia ²Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia ³Ural Technical Institute of Communications and Informatics, Yekaterinburg, Russia ⁴Institute of Metal Physics UB RAS, Yekaterinburg, Russia

For simple substances, in which short range order conserves during melting, we suggest phenomenological statistical model based on the statistics of local orientations, which are desscribed in terms of the field of rotational group elements. It is shown that the model provides a universal melting theory with single phenological parameter, which is valid both in two and three dimensional sysytems.

Keywords: melting, short-range orer, rotational group

REFERENCES

- Berezinskiy V.L. Razrusheniye dal'nego poryadka v odnomernykh i dvumernykh sistemakh s nepreryvnoy gruppoy simmetrii I. Klassicheskiye sistemy [Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems with a continuous symmetry group I. Classical systems] // ZHETF. 1970. 59. P. 907–920. (In Russian).
- 2. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // J. Phys. C. 1973. 6. № 7. P.1181–1203.
- 3. Halperin B.I., Nelson D.R. Dislocation-mediated melting in two dimensions // Phys. Rev. B. 1979. 19. № 5. P. 2457.
- 4. Ryzhov V.N., Tareeva E.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. Perekhod Berezinskogo–Kosterlitsa–Taulesa i dvumernoye plavleniye [The Berezinsky–Kosterlitz–Thouless transition and two-dimensional melting] // UFN. 2017. 187. № 9. P. 921–951. (In Russian).
- 5. Obukhov S.P. Dislokatsionnyy mekhanizm plavleniya kristallov [Dislocation mechanism of crystal melting] // ZHETF. 1982. 83. № 11. P. 1978–1984. (In Russian).
- 6. Patashinskiy A.Z., Shumilo B.I. Teoriya kondensirovannogo veshchestva, osnovannaya na gipoteze lokal'nogo kristallicheskogo poryadka [The theory of condensed matter based on the hypothesis of a local crystalline order] // ZHETF. 1985. 89. № 1. P. 315. (In Russian).
- 7. Doyama M., Cotterill R.M.J. Atomic configurations of disclinations by computer simulations // Phil. Mag. A. 1984. 50. № 4. L7–L10.
- Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. Straightforward calculation of the WCA entropy and internal energy for liquid metals // Thermochim. Acta. 2011. 518. P. 9–12.
- 9. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // J. Alloys and Compounds. 2019. **803**. P. 1100–1104.
- 10. Mitus' A.S., Patashinskiy A.Z. Teoriya kristallicheskogo uporyadocheniya [Theory of crystalline ordering] // ZHETF. 1981. 80. № 4. P. 1551. (In Russian).
- 11. Patashinskiy A.Z., Son L.D. Zhestkost' kondensirovannogo veshchestva pri vysokikh temperaturakh [Rigidity of condensed matter at high temperatures] // ZHETF. 1993. 103. № 3. P. 1087–1099. (In Russian).
- 12. Creutz M. On invariant integration over SU(N) // J. Math. Phys. 1978. 19. P. 2043.

УДК 54.544.6.018

СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ХРОМА И БОРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2020 г. Х. Б. Кушхов^а, М. Адамокова^а, О. Б. Ашинова^{а, *}, Р. Х. Карацукова^а

^аФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: oksanaashinova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г. После доработки 20.05.2019 г. Принята к публикации 02.06.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс электровосстановления кислородсодержащих ионов хрома CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ и их совместное электровосстановление с фторборат-ионом BF_4^- в эквимольном расплаве KCl–NaCl при температуре 1073 К. Показано, что электровосстановление CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ происходит в две стадии с образованием на первой стадии оксида хрома Cr_2O_3 . На второй стадии также осаждается Cr_2O_3 в случае электровосстановления CrO_4^{2-} и смеси Cr_2O_3 и металлического хрома в случае электровосстановления CrO_4^{2-} . Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава KCl–NaCl может взаимодействовать с ионом $Cr_2O_7^{2-}$ с образованием оксифторидных комплексов хрома $CrO_2F_4^{2-}$ и бора BOF_2^- , BOF. Совместным электровосстановление оксифторидных комплексов хрома и бора показана возможность осуществление электрохимического синтеза фаз боридов хрома в галогенидно-оксидном расплаве.

Ключевые слова: вольтамперометрия, галогенидно-оксидные расплавы, электровосстановление, хромат- и бихромат-ионы, оксид-фторидные комплексы хрома и бора, электрохимический синтез, бориды хрома

DOI: 10.31857/S0235010619060094

введение

Соединения металлов с бором — бориды представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающиеся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, а также металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, в специфической электронной структуре [1, 2].

В частности, бориды хрома, благодаря своим свойствам твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности, достаточно востребованы в современной технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов [3–6].

Из справочных данных [1] следует, что хром образует с бором ряд соединений – бориды состава Cr₃B₄, CrB, Cr₅B₃, Cr₂B, CrB₄.

Основными методами получения боридов хрома является прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток в диапазоне температур 1150–1350°C в атмосфере водорода или аргона [7] магниеборотермический метод. Чистота боридов хрома при этом не выше 97%.

Впервые возможность получения боридов хрома электролизом ионных расплавов показана в работах [8, 10]. Бориды хрома получены последовательным изменением содержания оксида Cr_2O_3 в расплаве, состоящем из CaB_4O_7 , B_2O_3 CaF_2 . Позднее в работе [11] упоминается получение боридов хрома состава Cr_xB_y электролизом расплава $KCl-KF-Cr_2O_3-KBF_4$ при температурах 1023–1073 К и напряжении на ванне 5.0– 6.013 В. Электрохимический синтез боридов хрома осуществляли в хлоридно-криолитном расплаве $NaCl-Na_3AlF_6$, содержащим хромат натрия и оксид бора [12]. В зависимости от состава и параметров электролиза на катоде осаждались индивидуальные фазы Cr_2B , CrB, CrB_4 так и их смеси в различном соотношении. Оптимизацию процесса синтеза авторы [12] сводили к определению режимов получения однофазного тетраборида хрома CrB_4 . Возможность получения боридов тугоплавких металлов, в том числе боридов хрома, электролизом расплавов показана также в работе [13].

Необходимо отметить, что бориды хрома полученные в работе [11], были в значительной степени загрязнены бором, карбидом бора, графитом.

Недостатком работ [9–12], по нашему мнению, является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменных реакций в расплаве происходит его постепенное перерождение в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов хрома и бора. Кроме того, эти электролиты плохо растворимы в воде и получение чистого целевого продукта боридов хрома весьма проблематична.

Цель настоящей работы — исследование возможности совместного электровосстановления ионов бора и хрома и реализация процесса электрохимического синтеза боридов хрома.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Совместное электровосстановление ионов хрома и бора изучали на фоне эквимолярной смеси хлоридов калия и натрия. В качестве источника хрома использовали хромат- и бихромат калия. Источником ионов бора использовали фторборат калия. Использованные в качестве фонового электролита хлориды калия и натрия марки о. с. ч. сушили в вакуумном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Затем переплавляли в платиновом тигле. Хромат, бихромат калия, фторборат калия марки х. ч. сушили в вакуумном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе марки LabStar.

Для создания рабочей температуры 823–1023 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом, в которой являлись силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора OBEH-TPM-1, используя хромель-алюмелевую термопару. Использование различных термоизоляционных материалов в изготовлении печи позволило достичь точность поддержания температуры ±1°С.

Вольтамперные измерения и электролиз проводили в кварцевой герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона (рис. 1).

В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки CУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. В качестве индикаторного электрода использовали платиновую проволоку d = 0.5-1.0 мм, глубина погружения 1.0–1.5 см. в качестве электрода сравнения применяли платиновую пластинку или проволоку d = 0.5 мм закрученную в спираль для увеличения площади поверхности электрода. Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохими-



Рис. 1. Схема высокотемпературной кварцевой электрохимической ячейки: *1* – кварцевый стакан; *2* – штуцер для вакуумирования ячейки; *3* – фторопластовая втулка; *4* – пробки из вакуумной резины; *5* – загрузочное устройство; *6* – рубашка охлаждения; *7* – серпентиновые шайбы; *8* – электрод сравнения; *9* – рабочий электрод; *10* – токоподводы к аноду; *11* – накопительный вольфрамовый катод; *12* – термопара.

ческий комплекс Autolab Nova 2013 согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применялся источник тока БП-5А.

Для определения фазового, химического, гранулометрического состава катодных осадков использовались рентгенофазовый анализ на дифрактометре D2 Phaser, рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан MAKS GV, лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analysette-22 NanoTec plus.

Электроосаждение борида хрома проводили в потенцио- и гальваностатическом режимах. После окончания электролиза катодный осадок отмывали в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали и взвешивали порошок борида хрома.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование электровосстановления хромат и бихромат-ионов в эквимольном расплаве KCl—NaCl

Вольтамперные зависимости электровосстановления хромат-иона CrO_4^{2-} на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения предоставлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при добавлении в расплав хлоридов натрия и калия, хромата калия концентрацией порядка $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и более, на циклических вольтам-



Рис. 2. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl (1 : 1)–K₂CrO₄, полученные при последовательном добавлении хромата калия $C_{K_2CrO_4} \cdot 10^4$ моль/см³: *I* – фоновый электролит KCl–NaCl; *2* – 1.0; *3* – 2.0; *4* – 3.0; *T* = 1023 K, *V* = 0.1 В/с. Электрод сравнения – платино-кислородный.

перных зависимостях до волны восстановления катионов фонового электролита (волна C) появляются две волны восстановления ионов хрома при потенциалах: -(1.4-1.45) В (волна A) и -(2.1-2.35) В (волна B). На анодной ветви также наблюдается три волны электроокисления продуктов катодного цикла: волна C' (электроокисление щелочных металлов), волны A' и B' (электроокисления продуктов катодного цикла). Как видно из рисунка, потенциалы катодных волн (A и B) и анодных (A и B) сильно различаются по потенциалам. Высоты волн, как первой (волна A) так и второй (волна B), линейно возрастают с увеличением концентрации хромата калия в расплаве (рис. 3).

Аналогично, нами изучено электровосстановления бихромат-иона в эквимольном расплаве KCl–NaCl при 1023 К. При добавлении бихромат-иона в эквимольный расплав KCl–NaCl происходит появление в катодном цикле циклической вольтамперограммы также трех хорошо воспроизводимых волн: первая (волна А) при потенциалах: –(1.4–1.5) В, –(1.9–2.1) В – вторая (волна В) и –(2.3–2.4) В – третья (волна С) (рис. 4).

Отличительная особенность анодного цикла циклической вольтамперограммы (кривая 2) состоит в том, что в областях потенциалов катодных волн на анодном цикле не наблюдаются волны анодного растворения продуктов катодного цикла. Волны анодного растворения наблюдаются в значительно более положительной области потенциалов, положительнее -0.5 В (волны А' и В'). Как видно из рис. 4, при возрастании концентрации бихромат-ионов в расплаве происходит рост первой и второй катодных волн восстановления бихромат-ионов. Можно также заметить, что имеет место небольшое смещение волны в область положительных потенциалов. Причиной может служить изменение потенциала электрода сравнения при повышении концентрации бихромат-ионов, приводящие к изменению концентрации ионов кислорода в



Рис. 3. Зависимость плотности тока первого катодного пика электровосстановления хромат иона от концентрации в расплаве KCl–NaCl (1 : 1)– K_2 CrO₄ на платиновом катоде. V = 0.1 B/c, T = 1023 K.



Рис. 4. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl (1 : 1)–K₂Cr₂O₄ полученные при последовательном добавлении бихромата калия $C_{K_2Cr_2O_7} \cdot 10^4$ моль/см³): *I* – фоновый электролит KCl–NaCl (1 : 1); *2* – 0.5; *3* – 1.0; *4* – 1.5. Электрод сравнения – платино-кислородный.

расплаве. При концентрациях бихромат ионов больше 1 · 10⁴ моль/см³ на анодной ветви при потенциалах –(1.5–1.6) В появляется небольшая волна D. По-видимому, появление этой волны связано с растворением металлического хрома, содержащегося в небольшом количестве в катодном осадке выделяющийся на второй волне B.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы при разных скоростях поляризации от 0.1 до 1.0 В/с для первой волны А восстановления бихромат-ионов. С увеличением скорости поляризации происходит рост высоты волны восстановления и ее смещение в относительную область потенциалов. Из рис. 5 также видно су-



Рис. 5. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl (1 : 1)–K₂Cr₂O₄, полученные при последовательном увеличении скорости развертки потенциала: I – фоновая кривая KCl–NaCl (1 : 1), скорость поляризации: 2 - 0.1; 3 - 0.2; 4 - 0.5; 5 - 1.5 B/c; $C_{K_2Cr_2O_7} = 1 \cdot 10^4$ моль/см³, T = 1023 K. Электрод сравнения – платино-кислородный.

щественное (~1.0 В) различие в потенциалах пиков катодной волны восстановления и волны окисления продукта катодного цикла. Столь большое различие в потенциалах волн на циклической вольтамперной зависимости может свидетельствовать о необратимости электродного процесса протекающего на первой волне электровосстановления бихромат-ионов.

Объяснение природы электродных реакций, протекающих при электровосстановлении хромат- и бихромат-ионов и установлении форм электрохимически активных частиц, участвующих в этих процессах, возможно на основе кислотно-основных равновесий, имеющих место в эквимольном расплаве, содержащем хромат и бихроматионы. Как было установлено Ю.К. Делемарским, В.И. Шаповалом, О.Г. Циклаури [14, 15] в хлоридном расплаве KCl–NaCl, содержащем хромат-ион имеет место кислотно-основное равновесие

$$2\mathrm{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_7^{2-} + \mathrm{O}^{2-}.$$
 (1)

Поэтому в эквимольном расплаве KCl–NaCl–K₂CrO₄ будут содержаться ионы CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$, равновесные концентрации этих ионов будут определяться константой устойчивости CrO_4^{2-} по реакции (1). Потенциостатический электролиз расплава



Рис. 6. Результаты РФА катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl–NaCl–K₂CrO₄ при потенциале –1.40 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. $C_{K_2CrO_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, T = 1023 K.

KCl–NaCl (1 : 1)–K₂CrO₄ (2.0 · 10⁻⁴ моль/см³) при потенциалах первой и второй волн при температуре 1023 К дает один продукт Cr₂O₃ (рис. 6). Потенциостатический электролиз расплава KCl–NaCl (1 : 1)–K₂Cr₂O₇ (2.0 · 10⁻⁴ моль/см³) при потенциалах первой волны восстановления дает продукт, также состоящий из оксида хрома, а при потенциалах второй волны восстановления дает продукт состоящий из смеси оксидов хрома и металлического хрома (рис. 7).

На основании результатов анализа циклических вольтамперных зависимостей расплавов KCl–NaCl–K₂CrO₄ и KCl–NaCl–K₂Cr₂O₇ и кислотно-основных равновесий, реализуемых в этих расплавленных системах можно предположить следующие механизмы электровосстановления хромат и бихромат-ионов.

На первой волне в расплаве KCl-NaCl-K₂CrO₄:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 6e \to Cr_2O_3 + 2CrO_4^{2-} + 3O^{2-},$$
(2)

на второй волне в расплаве KCl-NaCl-K₂CrO₄:

$$2\text{CrO}_4^{2-} + 6e \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{O}^{2-},$$
 (3)

$$CrO_4^{2-} + 3e \rightarrow CrO_2^{-} + 2O^{2-}.$$
 (4)

На первой волне в расплаве KCl-NaCl-K₂Cr₂O₇:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 6e \to Cr_2O_3 + 2CrO_4^{2-} + 3O^{2-}.$$
 (5)

На второй волне в расплаве KCl-NaCl-K₂Cr₂O₇:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e \rightarrow Cr + CrO_4^{2-} + 3O^{2-},$$
 (6)

$$2CrO_4^{2-} + 6e \to Cr_2O_3 + 5O^{2-}.$$
 (7)



Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава KCl– NaCl–K₂Cr₂O₇ при потенциале –2.10 В относительно платино-кислородного электрода сравнения. $C_{K_3CrO_4} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, T = 1023 K.

Совместное электровосстановления ионов хрома и бора в эквимольном расплаве KCI–NaCl

Выше приведенные экспериментальные данные по электровосстановлению кислородсодержащих ионов хрома (CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$) свидетельствует о том, что процесс электровосстановления ионов хрома осуществляется в две стадии. На второй стадии электровосстановления бихромат-иона протекающая при потенциалах близких к потенциалам разложения эквимольной расплавленной смеси хлоридов щелочных металлов возможно выделение металлического хрома. Для электрохимического получения боридов хрома необходимо иметь представление о механизме совместного электровыделение этих элементов из эквимольного расплава KCl–NaCl. В связи с этим, нами были проведены исследования по изучению процесса совместного электровосстановления ионов хрома с фтор-борат-ионами на платиновом электроде в хлоридном расплаве. Эксперименты по изучению процесса совместного электровосстановления бихромат-ионов и тетраборат-ионов проводили следующим образом. В начале в фоновый электролит KCl–NaCl (1 : 1) добавляли дихромат калия K₂Cr₂O₄ получили

вольтамперные зависимости электровосстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$. Затем в расплав $KCl-NaCl-K_2Cr_2O_4$ добавляли KBF_4 и получали вольтамперные в зависимости от совместного электровосстановления ионов $Cr_2O_7^{2-}$ и BF_4^- . Результаты вольтамперометрических измерений совместного электровосстановления ионов бора и дихроматионов на платиновом электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl представлены на рис. 8. Как видно, из рисунка (кривая 2) при добавлении KBF_4 происходит возрастание и смещение первой (волна A) и второй (волна B) волны электровосстановления бихроматионов в область более отрицательных потенциалов. По-видимому, смещение потенциалов в отрицательную область связано с изменением потенциала электрода сравнения при введении в расплав фторбората калия. Волны восстановления бихроматионов становятся более выраженными, на них появляются диффузионные пики.



Рис. 8. Вольтамперные зависимости расплава KCl–NaCl–K₂Cr₂O₄–KBF₄ полученные на платиновом электроде относительно квазиобратимого платино-кислородного электрода сравнения при последовательном добавлении бихромата калия $I - C_{K_2Cr_2O_7} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; $2 - C_{KBF_4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; $3 - C_{KBF_4} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$; T = 1023 K, V = 0.1 B/c.

При увеличении концентрации фторбората калия высота первой волны A уменьшается, а вторая волна B растет. В анодном цикле циклической вольтамперограммы с добавлением KBF_4 высоты волн A и B анодного растворения уменьшаются (кривая 2), а при увеличении концентрации KBF_4 волна B вообще исчезает (кривая 3). Растворение продукта катодного цикла происходит при потенциалах положительнее -0.5 B, хотя при потенциалах -1.1-1.0 B имеется очень слабо выраженная волна B'.

Изменение вольтамперных зависимостей электровосстановления бихромат-ионов при введении фторборат ионов можно объяснить на основе кислотно-основных взаимодействий в расплаве KCl–NaCl–K₂Cr₂O₄–KBF₄. Бихромат-ион может взаимодействовать с ионом KBF₄⁻ по следующей реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 4BF_4^- = 2CrO_2F_4^{2-} + 2BOF_2^- + BOF + BF_3.$$
 (8)

Фторборат-ион играет роль не только источника бора, но и является акцептором ионов O^{2-} для образования оксифторидрых комплексов хрома $CrO_2F_4^{2-}$ и бора BOF_2^{-} , BOF.



Рис. 9. Рентгеннограмма катодного продукта, полученного при совместном электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита NaCl–KCl–K₂Cr₂O₇–KBF₄, при T = 1073 K, E = -2.7 B, $C_{K_2Cr_2O_7} = 3.0$ мол. %, $C_{KBF_4} = 3.0$ мол. %.

Электрохимические реакции, которые протекают на катоде, можно записать следующим образом

$$CrO_2F_4^{2-} + 6e \rightarrow Cr + 4F^- + 2O^{2-},$$
 (9)

$$BOF_2^- + 3e \to B + O^{2-} + 2F^-,$$
 (10)

$$xCr + yB \to Cr_xB_y \tag{11}$$

на аноде:

$$2O^{2-} - 4e \to O_2. \tag{12}$$

Поскольку потенциалы восстановление оксифторидных комплексов хрома и бора существенно различаются (более 0.7 В), следовательно, синтез боридов хрома возможен в кинетическом режиме. Для подтверждения возможности получения боридов хрома в галогенидно-оксидном рапславе KCl-NaCl-K₂Cr₂O₄-KBF₄ нами проведен потенциостатический электролиз при потенциалах завершения второй волны восстановления. Концентрация бихромата калия и фторбората калия в расплаве изменялись в интервале 1.0–5.0 мол. %. Потенциал электролиза составлял 2.5–2.7 В относительно платино-кислородного электрода. Для накопительного электролиза в качестве катода применяли вольфрамовую проволоку диаметром 3.0 мм. Как показали проведенные электролизы материал катода платина или вольфрам не влияет на состав катодного продукта. Анодном и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. Температура электролиза 1023 К. Потенциостатический электролиз продолжительностью 1.0 ч приводит к образованию на катоде металло-солевого осадка в виде "груши". По окончании электролиза катодный осадок отмывали от электролитов в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали при температуре 150°C.

Полученные порошки катодных осадков подвергнуты рентгенофазовому анализу на порошком дифрактометре D2 PHASER. Результаты анализа представлены на рис. 9.

Результаты РФА подтверждают, что катодный осадок состоит из смеси фаз боридов хрома CrB_2 , Cr_5B_3 , Cr_2B_3 .



Рис. 10. Гранулометрический анализ катодного продукта, полученного при электрохимическом восстановлении ионов хрома и бора из электролита NaCl–KCl–K₂Cr₂O₇–KBF₄, при T = 1073 K, E = -2.7 B, $C_{K_2Cr_2O_7} = 3.0$ мол. %, $C_{KBF_4} = 3.0$ мол. %. Катод – вольфрамовая проволока, анод – графитовый тигель.

Исследование гранулометрического состава катодных осадков на лазерном анализаторе размера частиц показал, что синтезированные порошки боридных фаз хрома состоят из трех фракций: первая — 35—200 нм; вторая — 0.7—4.0 мкм; третья — 4.0— 20 мкм (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что электровосстановление ионов CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ в эквимольном расплаве NaCl–KCl происходит в две стадии с образованием на первой стадии Cr_2O_3 . На второй стадии также осаждается Cr_2O_3 в случае электровосстановления CrO_4^{2-} и смеси Cr_2O_3 и металлического хрома в случае электровосстановления $Cr_2O_7^{2-}$. 2. Установлено, что фторборат-ион на фоне эквимольного расплава NaCl–KCl мо-

2. Эстановлено, что фтороорат-ион на фоне эквимольного расплава NaCi– кСi может взаимодействовать с ионом $Cr_2O_7^{2-}$ с образованием оксифторидных комплексов хрома $CrO_2F_4^{2-}$ и бора BOF_2^- , BOF. Показано, что совместным электровосстановлением оксифторидных комплексов хрома и бора возможно осуществление электрохимического синтеза в кинетическом режиме фаз боридов хрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М. Атомиздат, 1975.
- Самсонов Г.Б., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев, изд. АН УССР, 1960.
- 3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // Acta Chem Scand. 1949. 3. P. 595–602
- 4. Серебрякова Т.И., Неров В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М. Металлургия, 1991.
- 5. Серебрякова Т.И., Самсонов Г.В. Исследование условий получения боридов хрома // Журнал прикладной химии. 1967. **60**. № 1. С. 3–8.
- 6. Серебрякова Т.И., Конвенская Б.А. Физические сывойства боридных фаз хрома // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. **2**. № 12. С. 2134–2138.
- 7. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов // Успехи химии. 1956. 25. № 2. С. 190-241.
- Эпельбаум В.А., Севастьянов Н.Г., Гуревич М.А., Ормонт Б.Ф., Жданов Г.С. О фазах, образующихся в системе Cr-В // ЖНХ. 1958. 3. № 11. С. 254-255.

63

- 9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acod. Sci.Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
- Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // Comptes rendus Acad. Sci.Paris. 1953. 236. P. 805–809.
- 11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. 106. № 9. P. 815–818.
- 12. Малышев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Электролитические порошки силицидов и боридов хрома // Порошковая металлургия. 1994. № 1. С. 11–15.
- Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
- 14. Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Циклаури О.Г. Изучение кинетики электровосстановления хроматов в расплаве NaCl-KCl // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 9. С. 941–945.
- 15. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Циклоури О.Г., Василенко В.А. Потенциометрическое изучение кислотно-основных реакций по Люксу в расплавленной эвтектике хлоридов калия и натрия // Укр. хим. журн. 1974. **40**. № 1. С. 8–13.

JOINT ELECTRO-RECOVERY OF CHROME AND BORON IONS AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDES IN HALOGENIDE OXIDE MELTS

Kh. B. Kushkhov¹, M. N. Adamokova¹, O. B. Ashinova¹, R. Kh. Karatsukova¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova", Nalchik, Russia

By the method of a cyclic voltammetry the process of electroreduction of oxygen-containing

ions of chrome CrO_4^{2-} and $Cr_2O_7^{2-}$ and processes of their joint electroreduction with fluor-

borat-ion BF₄⁻ in equimolar KCl-NaCl melt at temperature 1073 K were studied. It is

shown that the electroreduction of CrO_4^{2-} and $Cr_2O_7^{2-}$ ions occurs in two stages with formation of chrome oxide Cr_2O_3 at the first stage. At the second stage in a case of electroreduc-

tion of CrO_4^{2-} ions Cr_2O_3 forms and a mix Cr_2O_3 and metal chrome forms in a case of elec-

troreduction of $Cr_2O_7^{2-}$ ions. It is established that the fluorborat-ion in the equimolar KCl-

NaCl background melt can interact with chrome ions $Cr_2O_7^{2-}$ with formation of oxyfluoride

chrome complexes, and boron complexes $CrO_2F_4^{2-}$, BOF_2^{-} , BOF. The possibility of electrochemical synthesis of chrome boride phases in halide-oxide melts by the method of joint electroreduction of oxyfluoride complexes of chrome and boron complexes is showed.

Keywords: voltammetry, halide-oxide melts, electrodeposition, chromate – and dichromate ions, oxide-fluoride complexes of chrome and boron, electrochemical synthesis, borides of chrome

REFERENCES

- 1. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A. Boridy [Borida] M., Atomizdat, 1975. (in Russian).
- 2. Samsonov G.B., Markovskiy L.YA., Zhigach A.F., Valyashko M.G. Bor, yego soyedineniya i splavy [Boron, its compounds and alloys]. Kiyev, izd. AN USSR, 1960. (in Russian).
- 3. Kiessling R. The binary system chromium-boron. I phase analysis and structure of the zeta-andtheta-phases // Acta Chem Scand. 1949. 3. P. 595–602.
- 4. Serebryakova T.I., Nerov V.A., Peshev P.D. Vysokotemperaturnyye boridy [High-temperature borides]. M. Metallurgiya, 1991. (in Russian).
- 5. Serebryakova T.I., Samsonov G.V. Issledovaniye usloviy polucheniya boridov khroma [Study of the conditions for producing chromium borides] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1967. 60. № 1. P. 3–8. (in Russian).

- Serebryakova T.I., Konvenskaya B.A. Fizicheskiye syvoystva boridnykh faz khroma [Physical advances of chromium boride phases] // Izv. AN SSSR. Neorganicheskiye materialy. 1966. 2. № 12. P. 2134–2138. (in Russian).
- 7. Samsonov G.V., Markovskiy L.Ya. Khimiya boridov [Chemistry of borides] // Uspekhi khimii.1956. 25. № 2. P. 190–241. (in Russian).
- Epel'baum V.A., Sevast'yanov N.G., Gurevich M.A., Ormont B.F., Zhdanov G.S. O fazakh, obrazuyushchikhsya v sisteme Cr−B [About phases formed in the Cr−B system] // ZHNKH. 1958.
 Nº 11. P. 254–255. (in Russian).
- 9. Andrieux M.L. Su la preparation et les propriety des borides de columbium // Comptes rendus Acod. Sci.Paris. 1927. **184**. P. 91–92.
- Andrieux L., Marion S. Preparation des borides de chrome par electrolysis ingle // Comptes rendus Acad. Sci. Paris. 1953. 236. P. 805–809.
- 11. Miller G. Electrolytic Production of Boron // J. Electrochem. Soc. 1959. 106. № 9. P. 815–818.
- Malyshev V.V., Kushkhov KH.B., Shapoval V.I. Elektroliticheskiye poroshki silitsidov i boridov khroma [Electrolytic powders of silicides and chromium borides] // Poroshkovaya metallurgiya. 1994. № 1. P. 11–15. (in Russian).
- Kaptay G., Kuznetsov S.A. High-temperature electrochemical syntheses of borides from ionic melts // Plasmas and Ions. 1999. № 2. P. 45–56.
- 14. Shapoval V.I., Delimarskiy Yu.K., Tsiklauri O.G. Izucheniye kinetiki elektrovosstanovleniya khromatov v rasplave NaCl-KCl [Study of the kinetics of the electroreduction of chromates in NaCl-KCl melt] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. 40. № 9. P. 941–945. (in Russian).
- 15. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Tsiklouri O.G., Vasilenko V.A. Potentsiometricheskoye izucheniye kislotno-osnovnykh reaktsiy po Lyuksu v rasplavlennoy evtektike khloridov kaliya i natriya [Potentiometric study of acid-base reactions according to Lux in the molten eutectic of potassium and sodium chlorides] // Ukr. khim. zhurnal. 1974. **40**. № 1. P. 8–13. (in Russian).

УДК 539.213.2;541.128

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ МЕТАЛЛОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ

© 2020 г. Р. М. Белякова^{*a*}, В. А. Полухин^{*a*}, Л. К. Ригмант^{*a*}, *

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: l.rigmant@yandex.ru

> Поступила в редакцию 19.11.2018 г. После доработки 21.02.2019 г. Принята к публикации 03.04.2019 г.

В представленной работе исследованы процессы гидрирования чистых металлов и сплавов на их основе, активизирующие межатомные взаимодействия элементов с абсорбированным водородом, а также различного рода флуктуации, полиморфные переходы и образования фазово-структурных композиций, изменяющих физикохимические свойства производимых из них изделий. Показано, что водород является тонким инструментом настройки процессов кластерного упорядочения и формирования нанофазных композитов с различными типами симметрийных форм (кристаллических и некристаллических), его присутствие обеспечивает целенаправленное структурирование и получение высококачественных сплавов с принципиально новыми физико-химическими свойствами. Дан комплексный анализ результатов исследования, полученных с привлечением компьютерных и экспериментальных методов, с объяснением процессов и механизмов, и предложены варианты оптимальных решений по прогнозированию синтеза функциональных материалов.

Ключевые слова: стеклование, расплав, ПАЭ (поверхностно активный элемент), Ме (металл), М (металлоид), ТПУ (топологически плотно упакованные) фазы, межатомные взаимодействия, виды связей, полиморфные и фазовые переходы, аморфные и квазикристаллические композиции (композиты), фазы в матрицах изделий: ферриты (α , δ), аустенит (γ), графит, карбиды (Ме_xC_{1-x}), перлит, мартенсит **DOI:** 10.31857/S023501062001003X

введение

Представляемая работа посвящена углубленному исследованию влияния поверхностно активного элемента (ПАЭ) водорода, абсорбируемого сплавами, на межатомные взаимодействия составляющих элементов, что в конечном итоге определяет функциональные свойства получаемых материалов. На атомарном уровне проведен детальный анализ механизмов межатомных перераспределений элементов под воздействием водорода, а также структурные трансформации образующихся в объеме сплава кристаллических и диссипативных квазикристаллических структурных фазовых композиций (кластеров, макрокластеров, интерметаллидов типа Франка–Каспера и др.). В гетероструктурных многокомпонентных сплавах на основе металлов интенсификация разнонаправленных диффузий элементов в режимах "твердое \leftrightarrow нагрев \leftrightarrow сплавление \leftrightarrow расплав \leftrightarrow охлаждение" под влиянием различных внешних воздействиях ускоряет процессы образований и релаксаций сформированных высокой степенью упорядочения элементов низкоэнтропийных диссипативных дизсий без межкристаллитных трещин необходима точная диагностика всех фазовых и структур-

ных переформирований в изменяющихся внешних условиях и поиск в каждом случае конкретного инженерного решения для устранения нежелательных последствий. Например, в [2] показана возможность термической обработкой перестраивать карбидную фазу углерода в сплавах Fe-Cr-Ni (0.45C-25Cr-35Ni). В работе [3] показано, что при охлаждении сплава ферритного состава Fe-5.80% Ni-0.01% C образовавшиеся пластинчатые кристаллы ε-фазы, ухудшающей свойства α-фазы, претерпевали обратное преврашение ($\epsilon \rightarrow \alpha$) под воздействием ударной волны с $P = 15 \Gamma \Pi a$ в течение микросекунды. В процессе охлаждения высокоуглеродистых расплавов на основе железа применением обработки магнием и другими поверхностно-активными элементами удалось вызвать расщепление межфазных поверхностей в зонах графит ↔ расплав с образованием структур кристаллов графита шаровидных форм топологически плотных упаковок (ТПУ) статьи [7]. Особо следует отметить, что при разработке новых перспективных технологий неукоснительно выполнялись требования по тестированию производимых металлоизделий на предельные температурные, скоростные и деформационные режимы нагрузок во избежание преждевременных их поломок в процессе эксплуатации.

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Компьютерными исследованиями методом молекулярной динамики (МД-метод) проведена диагностика кооперативной динамики межатомных взаимодействий элементов в интервалах температур нагрева от 300 К до 1/3 T_{nn} кластерных [4–7] и до T_{nn} объемных систем железа [6]. В исследуемых зонах произведены сравнительные оценки коэффициентов самодиффузии элементов. При нагреве кластеров (малых объектов) к началу плавления отчетливо проявилось увеличение количества флуктуаций плотности и перераспределений кинетической и потенциальной энергий, а также наноразмерные эффекты, инициируемые переходами ГЦК-кубооктаэдров в икосаэдры с изомеральными трансформациями образований, нарушающими структурную стабильность в объемах исследуемых систем. Классификация новообразований позволила авторам выявить механизм процессов возникновения и аннигиляции взаимно конкурирующих гетероструктурных изомеров в кластерных композитах и оценить среднестатистический масштаб когерентно реализуемых их структурных "бифуркаций" (от регулярных когерентно локальных к разупорядоченным [8]). Иллюстрация формирования гетероструктуры интерфейса в процессе нагрева к началу плавления кластера Pd₅₆₁/G с образованием ринг-кластеров Pd₁C₆, как аналога структурной изомеризации, представлена на рис. 1 [4, 5]. Треугольники на рисунке показывают периодическую структуру из собранных и термически активированных кластеров-узлов.

2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АТОМНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФОРМИРУЮЩИХСЯ ФАЗОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Сформировавшиеся при охлаждении сплавов структуры, остаются стабильными с положительными значениями в них свободной энергии Гиббса (ΔG), связанной через изменение температуры (*T*) и давления (*P*), с энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$) [7]. Константа скорости (*k*) их межатомного упорядочения в режимах "твердое \leftrightarrow нагрев \leftrightarrow плавление \leftrightarrow расплав \leftrightarrow охлаждение сплавов", согласно уравнению Аррениуса, определяется их энергией активизации (E_a) и

положительными значениями $\Delta S \ (k = k_0 e^{-E_0/RT})$. С увеличением *T* в сплавах кинетически более устойчивыми оказываются метастабильные структуры композиций кристаллических модификаций, а с ростом *P* более стабильными становятся образовавшиеся малоразмерные фазовые композиции. Типичными представителями материа-



Рис. 1. Формирование гетероструктуры интерфейса Pd_{561}/G через образование ринг-кластеров Pd_1C_6 , аналога изомеризации к началу $T_{\Pi\Pi}$: (*a*) вид сверху, (*b*) вид сбоку.

лов, структурируемых малоразмерными композициями, являются стекла ("жидкость" с очень высокой вязкостью) [1, 8]. Именно в них из-за крайне низкой скорости для образования поперечных (межмолекулярных) связей тормозится переход в новые структурные модификации. Исследованиями в [7] в матрицах изделий, на границах между зернами, зафиксированы малоразмерные фазовые композиции. Они структурируются по оси сдвиговой деформации кластерами одного состава элементов (α , β , γ , δ) с варьирующимися положениями от незначительных изменений до полного их межатомного разупорядочения в кластерах. Сами же кластеры компонуются тетраэдрами сильной ковалентной химической связи в плотно упакованные (ТПУ) решетки малоразмерных фазовых композиций с уникальными физико-химическими свойствами. Установлено также, что структурированием осью геликоидально закрученной спирали возможно формировать и объемные материалы с повышенными физико-химическими характеристиками свойств. На рис. 2 представлена иллюстрация геликоидально закрученной спирано закрученной спирали 15/4 и собранный из таких спиралей микрокластер.



Рис. 2. Иллюстрация интерметаллидных фаз в микрокластерах: (*a*) фрагмент спирали 30/11, жирными линиями показана геликоидально закрученная спираль 15/4; (*б*) микрокластер, структурированный винтовой геликоидальной осью [2].

Ковалентной связью формируются объемные материалы не только из элементов нейтральных атомов, но также из молекулярных микрокластеров с ковалентной связью, примером которых является материал высочайшей прочности — нитевидный графит, структурированный геликоидально закрученными ковалентной связью углеродными базисными слоями с отсутствием в них расклинивающих эффектов, характерных для межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых связей базисных слоев в графите. Повышенным свойством пластичности ("сжатие ↔ растяжение") обладают сформированные из подструктур спиралью 15/4 фазовые композиты политопов Франка-Каспера и β-Mn. В зонах кристалл ↔ расплав исследованиями фиксировались полиморфные фазовые переходы, перестройки ТПУ структур в ОЦК-модификации, а также формирования структурных конфигураций (квазикристалов). Формируемые квазикристаллические сплавы без периодической трансляционной симметрии все же обладают дальним координационным порядком (ДКП) с икосаэдрическими осями симметрии. Квазикристаллические структуры в трехмерное пространство встраиваются преимущественно с симметриями 5-го порядка, а иногда 8, 10 и 12-го и обладают способностью когерентно рассеивать падающее излучение. Разработанные в [2, 8–16] методы исследований позволяют детально изучать формирующиеся фазы, фазовые композиции и морфологию их встраивания в матрицы металлоизделий.

2.1. Влияние ПАЭ на межатомные взаимодействия элементов в сплавах

Все присутствующие в многокомпонентных сплавах на основе металлов ПАЭ стимулируют динамику межатомных взаимодействий элементов. Активизируется структурирование образовавшихся фаз и их композиций, изменяются размеры зерен и границы между ними, оказывая влияние в итоге на функциональные свойства получаемых изделий. Компьютерными исследованиями [17–20] (МД-методом с включением квантовых расчетов потенциальных функций) для кластеров сплава $Pd_{10.8}Si_{0.2}$, $Fe_{1-x}P_x$ при 70 К и $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ при T = 300 К построены функции радиального распределения (ФРР) и соответствующие им структурные факторы S(k), рис. 3. В температурно-



Рис. 3. Расчетные функции радиального распределения (ФРР) и структурные факторы S(k) стекла $Pd_{10.8}Si_{0.2}$: (*a*) расчетные ФРР сплава $Pd_{10.8}Si_{0.2}$ при T = 70 К для атомов 1 - Si, 2 - Pd, 3 - разноименных, <math>4 -общая; (δ) соответствующие им S(k).

временны́х режимах переходов состояний в цикле "твердое ↔ нагрев ↔ плавление ↔ ↔ расплав ↔ охлаждение" установлено, что при изменении состояний кластеры приобретают избыточную энергию и становятся термически нестабильными. На построенных расчетных и экспериментальных кривых функций ФРР и S(k) для кластеров в состояниях стекол $Pd_{10,8}Si_{0,2}$, $Fe_{1-x}P_x$ [15–17] и $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ [9] зафиксированы изменения, вызванные переохлаждением расплава. Был определен ряд параметров, отвечающих необходимым условиям стабилизации полученного состояния, тормозящего начало процесса спонтанной гомогенной нуклеации. Так на кривых структурных факторов *S*(*k*) в жидкофазной коротковолновой (малоугловой) области при высокоскоростном затвердевании расплава фиксировались предпики, а в интервалах нагрев ↔ плавление в той же области – гистерезис, сопутствующий кристаллизационной девитрификации в вышеуказанном цикле. На главном и последующих пиках функций радиального распределения (Φ PP) и *S*(*k*) появлялись субпики, иллюстрирующие скопления, образованные межузельными атомами с зонами вакансионных стоков и с зарождением в сплавах диссипативных структур. В зонах переходов состояний кристалл ↔ расплав фиксировались полиморфные фазовые перестройки ТПУ структур в ОЦК-модификации, а также формирования структурных конфигураций квазикристалов [21-26]. Регистрация всех формирующихся фаз и фазовых композиций позволила с единых позиций объяснить механизм их формирования в переохлажденной жидкости при форсированных охлаждениях металлических систем.

Детальный анализ всех формирующихся фазово-структурных композиций на границе с расплавом, активных нестационарных источников неравновесных состояний для вакансионных стоков, создающих дополнительные условия к возникновению новых атомных конфигураций, позволил выявить структурную размерность зерна в кластере Fe, составившего порядка 100 нм с внедрением в его октаэдрических междоузлий водорода (Fe-H) до 10^{-2} атомных долей. Все известные на настоящий момент фазовые композиции, образовавшиеся при форсированном охлаждении расплавов с малой областью их координационного упорядочения (например, состава Ti-Ni-V и Al₆Mn), являются "метастабильными". Специфика структурирования их кристаллических и стеклообразующих фаз зависит как от взаимных атомных размеров элементов, составляющих основу также и высокоэнтропийных сплавов (Zr-Ni-Al-Cu, Zr-Ті-Си-Ni-Ве, Мg-Си-У и др.), так и от скорости охлаждения расплавов [1, 27-32]. Под влиянием выбранных условий при охлаждении сплава в формируемом металлоизделии любая образовавшаяся метастабильная структура может быть стабилизирована кинетически. "Стабильные" фазы с большей областью их координационного упорядочения образуются при охлаждении расплавов (Al-Cu-Fe, Al-Zn-Mg) со скоростями ниже критических режима стеклования.

2.2. Роль водорода в энергии силовых полей при межатомных взаимодействиях элементов в сплавах металлов

Многовариантными исследованиями влияния водорода как поверхностно-активного элемента на сплавы металлов [10–17] установлено, что полная энергия силовых полей при межатомном взаимодействии (Me \leftrightarrow H) включает в себя энергию эффективного прямого кулоновского (+) и косвенного взаимодействия атомов Н с ионами Ме (H $\leftrightarrow e^- \leftrightarrow Me^{+-}$), до 30% фононные флуктуации экситонных пар электронного газа в зонах e^--e^+ ($m_H \ll m_{Me}$) и эффекты квантовых взаимодействий в области ($T < T_{\kappa p}$). Водород, обладая исключительной теплопроводностью, растворимостью (в объеме Pd до 850 объемов H_2) и диффузией практически через все металлы и сплавы, активизирует межатомные взаимодействия всех элементов в металлических системах "открытого типа". Стимулируются формирования разнообразных интерметаллидов и сложных фаз карбидов, малоразмерных фазовых композиций, полиморфных перестроек в модификациях $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$. В материалах из молекулярных композиций слабая Ван-дер-Ваальсова связь между молекулами может быть усилена водородом на 2-3 порядка. При переходах из состояний твердое ↔ жидкое в сплавах фиксировались самые высокие диффузионные торможения электрон экранированных протонов (H⁺) и образование водородсодержащей фазы. Подобные формирования были выявлены экспериментальными исследованиями в кластерах Pd-Cu-P [7, 17, 28] и в гидрированных кластерах H:Pd₈₀Si₂₀ с появлением ярко выраженной светящейся линии окружности, (рис. 4 справа) [15, 20].

При этом электронная плотность в межатомных взаимодействиях смещается с уплотнением к элементу с большей электроотрицательностью. Так что водород между ними из-за крайне малой размерности его иона вообще не фиксируется (в физике известен как эффект "раздетости" атома). В соединениях водорода с 6-ти валентным халькогеном теллуром водород нейтрализует значительное количество его "плавающих" связей и облегчает валентные переходы $p^+ \leftrightarrow H^0$, повышая склонность сплавов к аморфизации. Технологию обработки расплава поверхностно-активными элементами (Te + H₂) применили при отливке чугунных прокатных валков, востребованных в промышленности. В результате увеличения глубины отбеленной зоны валка и очистки ее от фазовых включений графита была повышена твердость и стойкость к износу при



Рис. 4. Иллюстрация диффузионного гало кластера Pd₈₀Si₂₀ и гидрированного H:Pd₈₀Si₂₀ с появлением четко выраженной светящейся линии окружности.

эксплуатации прокатных валков и повышено качество выпускаемой бумажной продукции [7].

Во взаимодействиях $Me \leftrightarrow H$ со слабыми энергиями силовых полей водород с частичной ионизацией переходит в возбужденное состояние увеличенного атомного радиуса и мостиковой связью с Ме внедряется в междоузлия его расширяющихся решеток. С энергиями силовых полей, достаточными для ионизации водорода, с металлической связью при эндотермических (Fe, Ni и др.) и экзотермических (Ti, Zr, Pd) взаимодействиях Ме ↔ Н в виде протонов водород может проникать в самые глубинные электронные оболочки металла или находиться с ним в соединениях гидридов. Следует отметить, что все металлы, связанные с водородом металлической связью, при эксплуатации изделий в деформационных режимах работы сохраняют повышенную прочность и пластичность, поскольку при смещении атомов в условиях нагрузки не происходит ее разрыва. Щелочноземельные Me (Ba, Ca, Mg, Be) с интенсивными энергиями силовых полей образуют гидриды (H⁻Me⁺) с потерей металлической связи. Переходные Ме и сплавы на их основе, обладающие одновременно металлической и ионно-ковалентной связями, структурируются при охлаждениях с преобладанием одной из них. В композициях, образованных свободными *s*-электронами реализуется преимущественно металлическая связь, а композиции, формирующиеся нескомпенсированными d или f электронами, структурируются ионно-ковалентной связью. В структурах металлически связанных композиций, чем меньше затрачиваемая работа, необходимая для удаления электронов из Ме, распределенных по энергетическим уровням, тем сильнее и выше их пластичность. Фазовые композиции металлоидов (М) в сплавах с ионно-ковалентной связью, осуществляемой парой электронов, одновременно принадлежащих 2-м соседним элементам (Те, С, Si и др.), отличаются повышенной хрупкостью, и при сдвигах уровней зонной структуры, вызванных изменением направленности связи, могут произойти нарушения в геометрии кристаллической решетки. Наиболее эффективно водород взаимодействует с элементами (неметаллами и полупроводниками группы халькогенов), обладающими мощными энергиями силовых полей. Например с азотом водород образует аммиак (NH₃), с углеродом многочисленные углеводороды (C \leftrightarrow H), с халькогенами, (выделяя O₂ в отдельную группу с H_2O) халькогениды. При степени окисления (2⁻) халькогены, как и водород (CuO + $H_2 \rightarrow$ \rightarrow Cu + H₂O), способны отнимать кислород от оксидов.

Диффузионные процессы при межатомных взаимодействиях элементов в фазовых композициях с металлической связью идут со скоростями, многократно превышающими таковые процессы в металлоидах с ионно-ковалентными взаимодействиями элементов. Диффузия водорода из гидридных молекулярных кластерных композиций с локализованным внутри молекул короткодействующим межатомным взаимодействием элементов с сильной ковалентной связью атом ↔ атом затруднена, что увеличивает его содержание в охлажденном изделии на 30% со склонностью их к разрушению.

2.3. Полиморфизм и фазовые переходы в сплавах на основе металлов

Изделия, структурируемые включениями полиморфных композиций бездефектных микрокластеров из элементарных ячеек ("строительных блоков") со свойствами "легкого" деформирования гексагональных плотноупакованных (ГПУ) решеток с ковалентными связями (как и фазах Лавеса), существенно улучшают их физико-химические и эксплуатационные свойства. Варьирование размерностью и составом полиморфных композиций с многовариантными фрактальными соотношениями в формируемых диссипативных структурах и в условиях форсированных затвердеваний расплавов позволяет получать материалы с принципиально новыми физико-химическими свойствами без использования дополнительных воздействий на сплавы (легирование, модифицирование и др.). В сплавах на основе переходных металлов фиксируются апериодические композиции с элементами главных подгрупп (преимущественно Mg, Al, Si, или Te). В "рыхлые" решетки ОЦК с сообщающимися порами и высокими скоростями самодиффузии атомов (ионов) фаз феррита (α - и δ -Fe) без изменения ее параметров легко внедряются элементы малоразмерных атомов (С, Н, N, В). В "плотные" с изолированными порами ГЦК решетки фазы аустенита (ү-Fe) путем замещения Fe внедряются атомы элементов (Cu, Mn, Al, Si, Mn, Ni, Cr и др.), которые располагаются также в ее междоузлиях, дислокациях, дефектных и вакантных зонах и в границах зерен.

Валентные электроны внедрившихся элементов полностью или частично коллективизируются с образованием межатомных металлических связей. В исследуемых нами сплавах железа при высокоскоростных охлаждениях плотная ГЦК решетка с заторможенной диффузией внедрившихся в нее элементов перестраивается в ОЦК тетрагональную решетку. Свойства данной решетки определяются степенью ее тетрагональности, зависящей от содержащихся в измененных энергетических состояниях электронов ионизированных атомов в кристаллах и формы его межатомных пор для их внедрения. Так с изменением решетки формируется фаза мартенсита с внедрением в нее углерода до концентрации 2.03%, увеличивающей склонность получаемого изделия к хрупкому разрушению, в отличие от кристаллов феррита (ОЦК структуры сплава Fe–C) с внедренными в них ионизированными атомами углерода (α – до 0.025% C и δ – до 0.08% C), характеризующейся повышенной пластичностью, термостойкостью и высокими скоростями диффузионных передвижек.

Отличительной особенностью технологий высокоскоростных затвердеваний для получения необходимых функциональных и эксплуатационных свойств конечного продукта является крайне высокая чувствительность к вводимым в расплавы элементам. Так, с введением в расплав Cu (до 1%) активизируется процесс зародышеобразования и количество структурируемых фазовых композитов, ограничивается их размерность. Образующиеся по границам фазы α-Fe кластеры Cu, как следствие положительной энтальпии смешения Cu с Fe, служат центрами спонтанной нуклеации фрагментируемых фаз с переводом процесса гомогенной (первой) стадии кристаллизации в гетерогенную (вторую). Полиморфными модификациями структур сплавов железа являются зародыши изомеров (молекул) с одинаковым количественным составом и разным атомным расположением элементов в пространстве сформированных
фазовых композиций (политопов). Первыми в расплаве структурируются полиморфные модификации фазовых композиций с минимальной поверхностной энергией атомов для образования изомеров. Относительно оси групповой симметрии их частотные спектры характеризуются тремя типами осцилляций (ω), две из которых ассоциируются с продольными (параллельными) ω_{II} . и одна с поперечными (перпендикулярными) ω_{\perp} осцилляциями. В металлической связи величина продольных частот в 2 раза превышает соответствующие значения частот поперечных, а для ковалентных связей разница в значениях частот продольных и поперечных мод оказалась даже выше в 3 раза для Pd_nH. При $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$ полиморфных перестройках во вновь образующихся фазах Fe фиксируются скачки роста и снижений диффундирующего в них водорода.

Построенные нами методом Делоне симплициальные каналы в кластерах (Ме_n-H) позволили установить, что водород, как ПАЭ вызывает существенную модификацию ближнего упорядочения и дисторсию межатомных расстояний, переводя пентагонально-пирамидальные структурные образования Ме₇Н в октаэдральные с выходом одного из атомов металла во вторую координацию (Me₆H + Me). Десорбционные процессы водорода на поверхность из объема кластерных фрагментов с металлическим типом связи идут со скоростями, многократно превышающими таковые процессы из гидридных кластеров неметаллов с ионно-ковалентными связями. Зародыши новой фазовой композиции гидрида могут появиться только после десорбции очередной порции водорода, и для них характерно появление малого числа фазообразующих композиций. Присутствие абсорбируемого промышленными сплавами железа водорода активизирует разнонаправленные диффузионные межатомные взаимодействия элементов сплава в структурируемых фазах (аустените, феррите, мартенсите, карбидах и др.), определяет их размерность, характер структурирования в различных направлениях, формируя морфологию матриц и свойства металлоизделий. Интерметаллидные углеродные макрокластеры, активно абсорбирующие водород формируют прямолинейные формы фазы графита, повышающие хрупкость и склонность к трещинообразованию изделий. Для понимания процессов, происходящих при пространственной организации сформированных фазовых композитов, в работах [8, 11–17] МД-методом, а также статистико-геометрическим анализом многогранников Вороного и Делоне нами были исследованы процессы образования и структурного роста фазовых композитов в кластерах Fe-C с их когерентным и некогерентным объединением при дальнем упорядочении. На стадиях разогрева, плавления и форсированного охлаждения исследованы характер взаимозависимостей физико-химических параметров. морфология границ и неоднородности внутренней структуры разупорядоченных систем. В зависимости от скорости температурных изменений в интервалах "нагревплавление" и "охлаждение-затвердевание" кластера установлена роль динамики атомов элементов в поверхностных зонах и определены статистические температуры структурных преобразований атомных конфигураций [6, 7, 25].

Было показано, что в жидкой фазе протекают лабильные перестройки наноразмерных образований посредством непрерывных реконструкций многогранников периодической кристаллической упаковки в апериодическую спиральную упаковку икосаэдров (I_{λ}), (при охлаждении и затвердевании жидкого кластера наблюдается обратный процесс). В температурном режиме "нагрев—плавление" фиксируется формирование регулярных координаций квазиравновесной структуры с последующим ее разрушением, изомеризацией регулярных координаций и с образованием коротко живущих фазово-структурных композиций плотноупакованных икосаэдрических координаций динамического характера. В условиях высокоскоростных затвердеваний кластера организация более крупных атомных группировок плотноупакованных икосаэдрических координаций обеспечивает рост показателей термостабильных и прочностных характеристик кластера.

Согласно [20, 25, 28] в процессе охлаждения при формировании наиболее устойчивых зародышеобразующих центров в характере релаксационных процессов проявляются два типа упорядочения (α и β) со специфическими корреляционными функциями скоростей и сдвиговых напряжений, с неаррениусовой температурной зависимостью соответствующих им коэффициентов диффузии и сдвиговой вязкости. Именно эта область соответствовала температурному интервалу кроссоверов – динамического, T_D с изменением атомной динамики, характеризуемой резким ростом вязкости, и структурного кроссовера, T_A ($T_D > T_A$) с последующим формированием когерентных кластерных образований в масштабе среднего упорядочения [28] и стеклования T_g (T_g – температура стеклования), $T_D > T_A > T_g$.

Таким образом, масштаб среднего упорядочения и симметрия кластеров ближнего порядка зависела не только от скорости закалки, но и от выбора потенциальной функции, а также от ее параметризации. При соответствующих межатомных расстояниях Rполиномиальная форма потенциальной функции с параметрами волнового вектора (k) и фазового сдвига (Ф), соответственно, задают частоту (период) и фазовый сдвиг осцилляций ветви притяжения, а также положение основной потенциальной ямы. Вариацией параметров, зависимых от формы осцилляционной ветви притяжения потенциалов взаимодействия, определяется специфика формируемых координаций ближнего упорядочения, характер упаковки и распределение углов между атомными связями. Так, при значениях k = 6.25 и $\phi = 0.62$ реализуется икосаэдрическая структура с пятикратной симметрией ориентационного порядка, при значениях k = 7.50 и $\phi = 0.53$ моделируется фазовый композит с периодической структурой двукратной симметрии [20]. От процедуры параметризации парного потенциала взаимодействия при одинаковых кинетических условиях, но разных параметрах параметризации зависит достижение разной степени переохлаждения с началом характерных этапов структурирования, нуклеации и фазообразования [11, 14]. В рамках компьютерного моделирования с применением специфически параметризованных потенциальных функций в [20, 25, 29] для усиления межатомных корреляций в качестве альтернативы дисклинационным сетям в масштабах ближнего порядка $R < 2^{1/2} R_0$ (R_0 соответствует первому минимуму V(R) и среднестатистическому значению межатомных расстояний в рассматриваемой системе) были предложены подгоночные константы k и ϕ . В результате исследований в указанном масштабе были выделены регулярные политетраэдрические конфигурации, описана их симметрия, а также проведен статистико-геометрический анализ их когерентной сшивки в глобальной структуре.

При использовании параметрических констант k и ϕ , определяющих формы зависимостей осцилляций полиномиальной формы потенциальной функции, нами детально исследованы структурные свойства, энергетика и характер межатомных связей для высоко симметричных кластеров малых и средних размеров с числом атомов не более 100 [25, 29]. Было показано, что такие кластеры с оптимизированной структурой, как первичные строительные блоки, в значительной мере определяют стабильность и более крупных функциональных кластеров с размерами 5–10 нм. Начальная стадия наноструктурирования контролировалась скоростью снижения температуры и степенью переохлаждения расплава, реализуясь через формирование пространственного (объемного) распределения кластерных узлов (их сети) с разным типом атомных координаций и порядком осей ориентационных симметрий [22–28]. С увеличением скорости охлаждения из жидкого состояния в объеме после охлаждения кластера увеличивалась доля структурных композитов преимущественно икосаэдрических симметрий. Значения частот продольных и поперечных мод для ковалентных связей оказались выше в 3 и более раза, чем для металлических связей (к примеру, для Pd_nH ω_{II} ~ $\sim 2400~\text{см}^{-1}$ продольных частот и $\omega_{\!\perp}\sim 1200~\text{см}^{-1}$ (поперечных частот), а для Si $\omega_{\!\perp}\sim$ ~ 600 см⁻¹ и ω_{μ} ~ 2000 см⁻¹). Для изотопов водорода динамика адсорбированных атомов на изолированных кластерах с металлическим типом связи (Ме₄₋₁₀-H), с элементами Me: Ni, Pd, характеризовалась ион-электронным дисперсионным характером межчастичного взаимодействия, в кластерах с ковалентным типом связи (Si_n-H) диполь-дипольным. Активационная энергия для (Ме-Н) обусловлена деформацией локальной структуры, а для (Si-H) с разрывом химических связей. Фазовые переходы первого рода (монотропные) протекают относительно медленно с возможностью изучения их нестабильных полиморфных модификаций до перехода в необратимую форму. Переходы второго рода (обратимые) протекают при термодинамическом равновесии ($\Delta G = 0$) со скоростью превращений структурируемых в расплаве композитов без возможности фиксирования промежуточных (метастабильных) фаз, напрямую зависящих от расположения в пространстве всего комплекта атомов элементов и их электронов в определенных энергетических состояниях с ионно-ковалентными химическими связями. Электроны атомов в металлах с большим координационным числом (Z) кристаллических решеток, заполняя промежутки между ионами и проникая во внутренние зоны, придают металлическим связям свойство пластичности. Композиции из полуметаллов характеризуются хрупкой решеткой и относительно малым Z = 8 - p, (р – число валентных электронов). Таким образом, ближний порядок в них обеспечивался короткодействующим влиянием, зависящим от плотности межатомных связей, взаимного отталкивания валентных электронов и пространственных ограничений между атомами, объединенных пар электронов двух ближайших ионов ковалентными связями.

2.4. Технология получения наноразмерных композиций и материалов "finemet"

Проведенными исследованиями состояний глубоких переохлаждений расплавов при сверхскоростном охлаждении (от 5000 до 1250-1400 К) в МД-модели кластерных композиций Fe_{1 - x}P_x при продолжительном температурном режиме повышенной структурной динамики зафиксированы температурный интервал метастабильных состояний кроссоверов — начального динамического, T_D с образованием фононных прекурсоров по типу экситонов Регеля поперечных мод, как в полупроводниках [28], и структурного, T_A с формированием когерентных кластерных группировок вплоть до масштаба среднего упорядочения и начала стеклования, Tg. Энергия локальных возбуждений Дебаевской частоты в начальной стадии охлаждения расплавов в среднем 450 мэВ, а энергия фононных прекурсоров (экситонов Регеля) оказывалась менее 5% и не достаточной для отклонения кинетических характеристик от зависимостей Аррениуса. В сокращенном интервале кросссоверов от T_D до T_A метастабильного состояния при сверхскоростном охлаждении расплава МД-модели Fe (от 5000 до 1500 К) эти периоды идентифицированы с приближением в область $T_A \sim$ вблизи 2300 К и до T_o 1950 К, а частотная энергия экситонов соответствовала энергии в ~250 мэВ (почти 20% от энергии частоты Дебая в 750 мэВ). Именно при охлаждении в температурном интервале кроссоверов от T_D до T_A ($T_D > T_A$) и до температуры стеклования T_g фиксировался аномально высокий рост показателя вязкости, совпадающий с началом процесса релаксаций растущих кластерных конфигураций вплоть до формированием среднего порядка и затухания локальных возбуждений продольных мод диффузионной компоненты функции Ван-Хова [13].

При выборе составов для получения наноразмерных кристаллических и аморфных сплавов необходимо отбирать элементы с существенной разницей в размерах их атомных радиусов ($R_{pd} - 4R_{Si}$) и формировать составы, соответствующие сложным фазам

по типу таковых Франка-Каспера [20, 28]. Это как раз и обеспечивает образование в композициях некристаллических структур – преимущественно с симметрией пятого порядка, икосаэдрических и геликоидальных (дробной симметрии), когерентных упаковок с преобладанием направленных гибридизированных связей. В температурном профиле скорости охлаждения расплава для получения глубоко переохлажденного состояния необходима фиксация температурных интервалов метастабильных состояний кроссоверов T_D и T_A вплоть до температуры стеклования, $T_g (T_D > T_A > T_g)$ [28]. В проведенных исследованиях, основанных на результатах моделировании фрагментарных композиций, их структур и атомной динамики, изменение свободной энергии контролировалось фиксированием формирующихся наиболее диссипативных структур (мезофаз). Это достигалось направленным изменением условий их самоорганизации с оптимизацией функциональных характеристик получаемых фазовых композиций, характеризующихся значительным запасом энергии по сравнению со своими кристаллическими аналогами. Для бинарных аморфных и нанокристаллических сплавов Me^1-Me^2 нами определен размерный критерий $1/25 < R_A/R_B >$ больше 0.88, при этом доля формируемой и развитой межзеренной границы должна была быть не выше 50% от общего объема зерна. Для выбора состава сплавов на основе металл-металлоид: Ме-М существенно для процессов стеклования различие валентностей в пропорциях (5, 6) и (3–5), соответственно. Стабилизация полученных состояний аморфных фазовых композиций эффективно осуществляется гидрированием, снижающим степень эвтектических минимумов при переохлаждении расплавов металлических систем и определяющим стехиометрию формирующихся композиций с их валентностью, электроотрицательностью, атомными радиусами взаимодействующих в них элементов [29-31]. МД-исследованиями [1, 2, 14-17, 28] показана возможность производства композитных материалов "FINEMET" с аморфными и кристаллическими структурами легированных двухкомпонентных сплавов на основе железа типа Me¹-Me¹¹ и Ме-М (металл-металлоид). Исследованиями также выявлено эффективное влияние аномально интенсивной подвижности водорода на формирование фазовых композитов. Установлено, что в условиях сверхскоростных охлаждений в переохлажденном гидрированном расплаве при прохождении электрон-экранированным протоном H⁺ диффузионных каналов Me-Me в сплавах H:Fe₈₀B₂₀ и H:Fe₈₀P₂₀ изменяется характерное перераспределение элементов, сопровождаемое деформацией межатомных расстояний с уменьшением сечений в "седловых" конфигурациях (треугольниках из атомов Ме). При формировании фазовых композитов в узкой зоне, разделяющей их границы, существенно уменьшается количество и плотность "плавающих" связей (носителей заряда) и появляется горизонтальная диффузия $p^+ \leftrightarrow H^0$. Соответствующей геометрией граничной поверхности в стыках зерен кристаллических и некристаллических симметрий достигается оптимизация свойств. При выполнении всех перечисленных требований для формирований наноразмерных фазовых композитов сплавы "FINEMET" обретают свои уникальные свойства в получаемых из них изделиях. Десорбция водорода из объема сплавов в процессе их охлаждения протекает с образованием и деградаций многочисленных структурных фазовых композитов со скоростями, обусловленными межатомными связями элементов в них. Десорбция Н₂ из структур фазовых композитов с металлическими межатомными связями элементов протекает без затруднений. Из фазовых композитов с ковалентно-ионными межатомными химическими связями с локализованной внутри молекулы наиболее сильной ковалентной связью элементов (атом \leftrightarrow атом) десорбция H₂ возможна только после удаления из уже имеющихся очередных порций H₂ [7-15].

Нами проведен анализ не только бинарных, но и тройных аморфизованных сплавов (Zr–Cu–Ti), полученных закалкой с выверенными скоростями охлаждения $\Delta T/\Delta t \sim 104-107$ K/c. В процессе стеклования именно при данных скоростях удалось



Рис. 5. Рентгенограмма интенсивности (N_c – в условных единицах) в зависимости от угла отражения (Z, 2 Θ°), полученная для гидрированного мембранного аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ после проведенных экспериментов по водородопроницаемости. Стрелками и цифрами отмечены проявившиеся фазы при послеоперационном нагреве сплава от 450 до 530 К. Фазы: 1 – Zr, 2 – $Z_{2.26}Cu_{1.74}$, 3 – $ZrH_{1.82}$, 4 – CuTi, 5 – ZrTi [28].

обойти процессы нанокристаллических фазообразований, исходя из кинетической диаграммы T-T-t. Так для тройной композиции $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ мембранного состава [28] благодаря присутствию Тi, как следует из анализа дифракционных данных, рис. 5, была достигнута стабилизация полученных аморфных состояний со снижением рабочих температур кристаллизации и стеклования [28]. Исходя из теоретических оценок [7] это должно способствовать и более высокой растворимости, и проницаемости водорода в мембранных материалах с этими составами.

В выбранном интервале содержания циркония в рассматриваемом нами расплаве $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ как раз идет дегидрирование, так что при этом большая часть атомов водорода не покидает расплав. Эффект самого присутствия в составе Ti, как легирующего компонента, может проявиться существенным улучшением служебных характеристик мембран — их термостабильности, длительности надежного функционирования и устойчивости к деформационным нагрузкам, к примеру, на сгиб и растяжение.

Таким образом, кристаллизация сплавов, обладающих несколькими полиморфными модификациями, отличается тем, что последовательность их формирований ощутимо зависит от энергии адсорбции атомов ПАЭ на поверхности образующегося зародыша фазовой композиции. В сплавах железа при заторможенности диффузионных процессов в условиях форсированных охлаждений присутствующие ПАЭ выполняют функцию инициаторов диффузионных процессов. В условиях пространственных ограничений взаимных отталкиваний элементов в результате плотной упаковки с локализованным влиянием атом ↔ атом формируются кластеры, макрокластеры и объемные материалы, а также наноразмерные композиты из молекул с локализованной ковалентной связью элементов внутри молекулы. Перераспределяя атомы элементов в сплаве и стимулируя образование фрагментов для новых фаз и полиморфных композиций, поверхностно-активные элементы непосредственно оказывают влияние на морфологию их структурирования в матрицах и свойства производимого из сплава продукта. При этом на основе полиморфных структур формируются фазовые композиты нанокластерными "строительными блоками", состоящими из молекул с элементами нейтральных (атом \leftrightarrow атом) и гибридизированных (атом \leftrightarrow ион) атомов, структурируя композиты ковалентными, ковалентно-ионными, либо водородными меж- и внутри молекулярными химическими межатомными связями. С меж- и внутримолекулярной водородной связью структурируются гидридные композиты фаз, характеризующиеся смещением в молекулах к элементу с большей электроотрицательностью. В плотно упакованных молекулах гидридов из-за минимальных размеров ионов H^+ и H^- водород не фиксируется. Так что специфика стохастических процессов структурных превращений в полиморфных системах обусловлена существованием областей с различным содержанием в них ПАЭ. В сплавах железа условием сохранения метастабильных состояний является ограниченная динамика атомов компонентов при исключительном доминировании кооперативных механизмов диффузии, определяющих невысокие скорости течения релаксационных процессов. Все приведенные выше факторы по природе своего действия взаимосвязаны. Полученные результаты исследований показали, что при разработке технологий, связанных с форсированными охлаждениями расплавов для получения изделий из сплавов железа с прогнозируемыми функциональными и эксплуатационными свойствами, необходим контрольный анализ на количественное содержание в составах сплавов помимо водорода и других поверхностно-активных элементов [31, 32].

Вариацией концентраций добавок в расплавы возможно оптимизировать структурируемую долю той или иной фазы для обеспечения во всем объеме сплава формирования наиболее диссипативной мезофазной структуры с определением ее концентрации, отвечающей точке бифуркации протекающего процесса. На локальном уровне в расплаве протекает процесс образования и структуризация взаимосогласованных координационных симметрийных форм ближнего и дальнего упорядочения. В точках бифуркации возможны варианты формирования структур между окта- и кубооктаэдрической, аморфной, икосаэдрической, квазикристаллической и других динамических гибридных форм упорядочения [20, 28].

Оптимизируя кинетику фазовых переходов в направлении самоорганизации диссипативных структур, водород эффективно повышает их метастабильность, препятствуя нуклеации кристаллических фаз, и в то же время способствует перераспределению атомов и когерентному сращиванию некристаллических кластерных структурных блоков. Таким образом, водород является тонким инструментом настройки процессов кластерного упорядочения и формирования нанофазных композитов с различными типами симметрийных форм (кристаллических и некристаллических). В условиях форсированных охлаждений гидрированных сплавов при целенаправленном управлении атомной динамикой элементов для формирования структурных блоков нанофазных композитов с различными типами симметрийных форм упорядочения и структурирования в матрицах возможно получать высококачественные при эксплуатации металлоизделия, а также изделия с принципиально новыми физико-химическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В формирующихся фазовых композициях из бинарных сплавов (TMe–M) первостепенное значение имеют молекулы, из которых они структурируются: относительный размер, форма, масса и уровень полярности межатомных связей элементов внутри нее. Энергия их решеток определяется степенью показателя плотности при заполнении пространства ионами (окружение катионов анионами и анионов катионами более тяжелых масс и высокой степенью полярности связей элементов в молекуле).

2. Изменения термодинамических и агрегатных состояний (аллотропических, фазовых и структурных) металлических сплавов в условиях пространственных ограничений взаимных отталкиваний элементов в результате плотной упаковки с локализованным влиянием атом ↔ атом, а также наноразмерные кластеры из молекул элементов (атом ↔ ион) с локализацией ковалентной связи внутри молекулы определяют условия для формирующихся и деградирующих локализованных композитных фаз с возможностью их контроля по изменению количества растворенного в них водорода.

3. Для получения бинарных сплавов на основе Fe с наноразмерными (кристаллическими и аморфными) структурами "FINEMET" необходимо соблюдение определенных требований при выборе элементов для составов, а именно: наличие глубоких эвтектических минимумов и валентностей в сочетаемых элементах, стехиометрических соединений интерметаллидных кластерных фрагментов, электроотрицательностей и атомных радиусов элементов. Для структурирования фазовых композитов требуется соответствующая геометрия стыков в зернограничных поверхностях, равенство объемов с развитой границей между зернами композитов (до 50% от общего объема материала), отсутствие дефектов в зернах и границах между ними.

4. Обязательным условием в получении аморфных композиций является выполнение условий температурных и скоростных режимов охлаждений для формирования узкой зоны между переохлажденным расплавом и образующимися из него фазовыми композициями разделяющей их границы. При гидрировании, а также в присутствии элементов с активной для абсорбции водорода поверхностью на границах происходит уменьшение значительного количества "плавающих" связей. В результате межатомных взаимодействий с водородом снижается плотность состояний носителей заряда, появляется горизонтальная диффузия $p^+ \leftrightarrow H^0$ с повышением склонности к аморфизации образующихся композиций, стабилизируются полученные состояния.

5. Межатомные химические связи элементов определяют скорость десорбционных процессов водорода из объема и с поверхности сплава. В фазовых композициях с ковалентно-ионными связями десорбционные процессы заторможены, поскольку зародыши новых фаз в них могут сформироваться только после удаления из уже сформировавшихся композиций соответствующих порций водорода. Десорбция водорода из фаз и их композиций с металлической связью многократно выше.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Института металлургии УрО РАН и при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-10-3-28.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Suryanarayma C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology and Engineering. Second Edition. CRC. Press. Taylor&Francis. 2017.
- 2. Kraposhin V.S., Talis A.L., Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 101–108.
- Зельдович В.И., Хомская И.В., Грязнов Е.Ф., Демчук К.М., Мартемьянов Д.Н., Соболенко Т.М., Тесленко Т.С. Мартенситные превращения, вызванные действием высоких статических и динамических давлений // Физика металлов и металловедение. 1990. № 1. С. 151– 158.
- 4. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Dependence of the thermal stability of the interface states of d metals (Cu, Pd, Ti, Ni) and Al with graphene on the character of sorption and diffusion mobility in a contact zone // Rus. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
- 5. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. 84. № 5. P 498–539.
- 6. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification d-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Termoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. № 8. P. 633–646.
- Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. Effect of Admixtures of Surface-Active Elements in Fe-C-Si Alloys Under Rapid Solidification of Melt on the Quality of Structural // Metal science and heat treatment. 2016. 58. № 3-4. P. 187–191.
- 8. Ulrich Muller. Inorganic Structural Chemistry, Philipps-Universitat Marburg, Germani, 2008.
- 9. Hsieh H.Y. Short-range ordering in amorphous Al₉₀Fe_{1-x}Ce_{10x} // J. Non-Cryst Solids. 1991. **135**. № 2–3. P. 248–254.
- 10. Габис И.Е., Чернов И.А. Кинетика разложения гидридов металлов. Караганда: Издательско-полиграфический центр казахстанско-российского университета. 2014.

- Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // Matter. Science Eng. 1988. 99. № 2. P. 551–554.
- 12. Полухин В.А., Ватолин Н.А., Белякова Р.М., Пастухов Э.А. Влияние водорода на форму функций распределения аморфного железа по данным молекулярно-динамического исследования // Докл. АН СССР. 1987. 287. № 6. С. 1391–1394.
- 13. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
- 14. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
- Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys Pd_{1-x}Si_x, Fe_{1-x}P_x in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. 57. № 3. P. 176–179.
- 16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Simulation of partial distribution-functions for Pd_{1 − x}Si_x glass // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1984. **274.** № 4. P. 851–854.
- 17. Pastuchov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // Defect and Diffusion Forum. 2009. 283–286. № 1. P. 149–154.
- Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, Atomic Dynamics, and Thermal Destruction of the d Metal/Graphene Interface Structure // Russian Metallurgy (Metally). 2017. № 2. P. 116–126.
- Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. 88. № 6. P. 995–999.
- 20. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin, N.A. Formation of a Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 95–109.
- Kolotova L.N., Norman G.E., Pisarev V.V. Glass transition of aluminum melt. Molecular dynamics study // J. Non-Cryst. Solids. 2015. № 429. P. 98–103.
- 22. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals // Melts. 1989. 1. № 5. P. 413–444.
- 23. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // Colloid J. 2011. **73.** № 6. P. 761–767.
- 24. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // Metals and Metallography. 1981. **51.** № 1. P. 50–55.
- 25. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy (Metally). 2010. № 8. P. 681–698.
- 26. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1975. **73**. № 6. P. 761–767.
- Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructered Materials: Fundamental and Applications. TMS. John Wiley and Sons. 2013.
- Полухин В.А., Сидоров Н.И., Ватолин Н.А. Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизуемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании // Расплавы. 2018. № 5. С. 495–534.
- 29. Белякова Р.М., Полухин В.А., Сидоров Р.И. Формирование структуры и свойств многокомпонентных сплавов на основе железа в зависимости от условий затвердевания и гидрирования расплавов // Расплавы. 2018. № 5. С. 594–606.
- Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal Stability and Deformation Mechanisms in Graphene- or Silicene-Reinforced Layered and Matrix Metallic Composites // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 8. P. 685–699.
- 31. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. Progress in Materials Science. 2011. № 56. P. 379–473.
- 32. Ватолин Н.А., Белякова Р.М., Полухин В.А. и др. Способ получения аморфной ленты (Н₂ барботаж расплава перед разливкой; охрупчивающее гидрирование аморфных лент перед размолом), патент № 1551, 1993.

INFLUENCE OF HYDROGEN ON INTERTOMIC INTERACTIONS OF ELEMENTS IN METAL ALLOYS AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PRODUCTS

R. M. Belyakova¹, V. A. Polukhin¹, L. K. Rigmant¹

¹Institute of Metallurgy Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

In the article there are presented, the hydrogen treatments of both pure metals and alloys based on them, where the activating interatomic interactions of elements were realized with absorbed hydrogen enhanced various fluctuations, polymorphic transitions, formations of phase-structural compositions that change the physicochemical properties of manufactured products. It is shown that hydrogen may be a fine instrument for tuning clustering processes and forming nanophase composites with various types of symmetry forms (crystalline and non-crystalline), its presence provides targeted structuring and obtaining high-quality alloys with fundamentally new physicochemical properties. A comprehensive analysis of the research results obtained with the involvement of computer and experimental methods, with an explanation of the processes and mechanisms, is given, and variants of optimal solutions for predicting the synthesis of functional materials are proposed.

Keywords: glass transition, melt, PAE (surface active element), Me (metal), M (metalloid), TCP (topologically closely packed) phases, interatomic interactions, types of bonds, polymorphic and phase transitions, amorphous and quasicrystalline compositions (composites), phases in the matrix of products: ferrites (α , δ), austenite (γ), graphite, carbides (MeXC1-X), perlite, martensite

REFERENCES

- 1. Suryanarayma C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology and Engineering. Second Edition. CRC. Press. Taylor&Francis. 2017.
- 2. Kraposhin V.S., Talis A.L., Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 101–108.
- Zeldovich V.I., Khomskaya I.V., Gryaznov E.F., Demchuk K.M., Martem'yanov D.N., Sobolenko T.M., Teslenko T.S. Martensitnyye pevrashcheniya, vyzvannyye deystviyem vysokikh staticheskikh i dinamicheskikh davleniy [Martensitic transformations caused by the action of high static and dynamic pressures] // Fizika metallov i metallovedeniye. 1990. № 1. P. 151–158. (In Russian).
- 4. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Dependence of the thermal stability of the interface states of d metals (Cu, Pd, Ti, Ni) and Al with graphene on the character of sorption and diffusion mobility in a contact zone // Rus. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
- Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. 84. № 5. P. 498–539.
- 6. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification d-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Termoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. № 8. P. 633–646.
- Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. Effect of Admixtures of Surface-Active Elements in Fe-C-Si Alloys Under Rapid Solidification of Melt on the Quality of Structural // Metal science and heat treatment. 2016. 58. № 3–4. P. 187–191.
- 8. Ulrich Muller. Inorganic Structural Chemistry., Philipps-Universitat Marburg, Germani, 2008.
- 9. Hsieh H.Y. Short-range ordering in amorphous Al₉₀Fe_{1 − x}Ce_{10x} // J. Non-Cryst Solids. 1991. **135**. № 2–3. P. 248–254.
- Gabis I.E., Chernov I.A. Kinetics of decomposition of metal hydrides. [Kinetika razlozheniya gidridov metallov] Publishing house "Arch and. TO". Karaganda (Kazakhstan), 2014. (In Russian).
- Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // Matter. Science Eng. 1988. 99. № 2. P. 551–554.
- 12. Polukhin V.A., Vatolin N.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Vliyaniye vodoroda na formu raspredeleniya amorfnogo zheleza po dannym molekulyarno-dinamicheskogo issledovaniya [Effect of Hydrogen on the Form of the Distribution Functions of Amorphous Iron According to Molecular-Dynamic Research] // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1987. 287. № 6. P. 1391–1394. (In Russian).

- Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling of amorphous metals] M.: Nauka ,1985. (In Russian).
- Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
- Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys Pd_{1-x}Si_x, Fe_{1-x}P_x in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. 57. № 3. P. 176–179.
- 16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Simulation of partial distribution-functions for Pd_{1 − x}Si_x glass // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1984. 274. № 4. P. 851–854.
- 17. Pastuchov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // Defect and Diffusion Forum. 2009. 283–286. № 1. P. 149–154.
- Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, Atomic Dynamics, and Thermal Destruction of the d Metal/Graphene Interface Structure // Russian Metallurgy (Metally). 2017. № 2. P. 116–126.
- Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. 88. № 6. P. 995–999.
- 20. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of a Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 95–109.
- 21. Kolotova L.N., Norman G.E., Pisarev V.V. Glass transition of aluminum melt. Molecular dynamics study // J. Non-Cryst. Solids. 2015. № 429. P. 98–103.
- 22. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals // Melts. 1989. 1. № 5. P. 413–444.
- 23. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // Colloid Journal. 2011. **73.** № 6. P. 761–767.
- 24. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // Metals and Metallography. 1981. **51.** № 1. P. 50–55.
- 25. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy (Metally). 2010. № 8. P. 681–698.
- 26. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1975. **73.** № 6. P. 761–767.
- Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructered Materials: Fundamental and Applications. TMS. John Wiley and Sons. 2013.
- Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Predkristallizatsionnyye izmeneniya strukturno-dinamicheskikh kharakteristik amorfizuyemykh metallicheskikh rasplavov pri glubokom okhlazhdenii, steklovanii i gidrirovanii [Pre-crystallization Changes in the Structural-Dynamic Characteristics of Amorphous Metal Melts during Deep-Cooling, Glass-Transformation, and Hydrogenation] // Rasplavy. 2018. № 5. P. 495–534. (In Russian).
- 29. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov R.I. Formirovaniye struktury i svoystv mnogokomponentnykh splavov na osnove zheleza v zavisimosti ot usloviy zatverdevaniya i gidrirovaniya rasplavov [Formation of the structure and properties of multicomponent alloys based on iron, depending on the conditions of solidification and hydrogenation of melts] // Rasplavy. 2018. № 5. P. 594–606. (In Russian).
- Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal Stability and Deformation Mechanisms in Graphene- or Silicene-Reinforced Layered and Matrix Metallic Composites // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 8. P. 685–699.
- 31. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. Progress in Materials Science. 2011. № 56. P. 379–473.
- 32. Vatolin N.A., Belyakova R.M., Polukhin V.A. and others. Sposob polucheniya amorfnoy lenty (H₂ barbotazh rasplava pered razlivkoy; okhrupchivayushcheye gidrirovaniye amorfnykh lent pered razmolom) [The method of obtaining an amorphous ribbon (H₂ melt sparging before casting; embrittlement hydrogenation of amorphous ribbons before grinding)], patent № 1551, 1993. (In Russian).

УДК 544.034.1,544.273

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ В СРЕДНЕ-СФЕРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

© 2020 г. Н. Э. Дубинин^{а, b, *}

^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: ned67@mail.ru

> Поступила в редакцию 29.03.2019 г. После доработки 15.04.2019 г. Принята к публикации 28.06.2019 г.

В рамках приближения линейных траекторий с использованием модельного парного потенциала прямоугольной ямы рассчитан коэффициент самодиффузии в жидких благородных металлах. Для описания структуры жидкости к данному потенциалу применена полуаналитическая модификация средне-сферического приближения. Показано, что используемый подход позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Ключевые слова: коэффициент самодиффузии, приближение линейных траекторий, модель прямоугольной ямы, средне-сферическое приближение, жидкий благородный металл

DOI: 10.31857/S0235010620010041

Модель прямоугольной ямы (square well – SW) в средне-сферическом приближении (mean spherical approximation – MSA) [1] недавно была успешно применена в рамках приближения линейных траекторий (linear trajectory approximation – LTA) [2, 3] для расчета коэффициента самодиффузии атомов щелочных металлов в чистых жидких металлах [4, 5] и в их бинарных сплавах [6]. Решение MSA в работах [4–6] осуществлялось полуаналитическим методом, развитым в работе [7].

В настоящей работе данный подход применен к расчету названного свойства в жидких благородных металлах вблизи их температур плавления.

Коэффициент самодиффузии, D, рассчитывается по соотношению Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{\beta\xi},\tag{1}$$

где $\beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$; $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана; T – температура; ξ – коэффициент трения, который в данной работе рассчитывается в приближении линейных траекторий, предложенном для субстанций с парным потенциалом, имеющим твердо-остовную (hard-core – HC) часть, $\varphi_{\rm HC}(r)$, при $r < \sigma$ (где σ – диаметр HC) и дополнительную (additional) часть, $\varphi_{\rm add}(r)$, при $r \ge \sigma$ [2, 3]:

$$\xi = \xi_{\rm HC} + \xi_{\rm add} + \xi_{\rm cross}.$$
 (2)

Первый член в правой части выражения (2) обусловлен вкладом от $\phi_{HC}(r)$ и рассчитывается по следующей формуле [2]:

$$\xi_{\rm HC} = \frac{8}{3} \rho(\pi m/\beta)^{1/2} \sigma^2 g(\sigma), \qquad (3)$$

где ρ – средняя атомная плотность; *m* – атомная масса; *g*(*r*) – парная корреляционная функция, определяемая здесь численно путем обратного Фурье-преобразования:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 \mathrm{d}q.$$
(4)

Структурный фактор, S(q), вычисляется с помощью уравнения Орнштейна—Цернике в обратном пространстве [8]:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)},$$
 (5)

1 0

где $c(q) - \Phi$ урье-образ прямой корреляционной функции, который определяется нами путем полуаналитического решения MSA [7]:

$$c(q) = \left(\frac{4\pi}{q^3}\right) \left\{ \sum_{m=1}^{n+2} x^{2-m} \frac{\partial^m \sin(x)}{\partial x^m} \sum_{l=0}^n b_l \prod_{k=0}^{m-2} (l+1-k) + \sum_{m=1}^{[(n+1)/2]} \frac{(-1)^{m+1} (2m)! b_{(2m-1)}}{x^{2m-1}} \right\} - \beta \varphi_{\text{add}}(q),$$
(6)

где $x = q\sigma$; b_l — коэффициенты, определяемые численно симплексным методом из условия g(r) = 0 при $r < \sigma$; [(n + 1)/2] — целая часть (n + 1)/2 (для проведения наших расчетов берем n = 5); $\varphi_{add}(q)$ — Фурье-образ потенциала $\varphi_{add}(r)$. Для используемого в настоящей работе потенциала прямоугольной ямы данная характеристика имеет следующий вид:

$$\varphi_{\rm add}(q) = 4\pi\varepsilon[\sin(\lambda x) - \sin(x) - \lambda x \cos(\lambda x) + x \cos(x)]/q^3, \qquad (7)$$

где є и $\sigma(\lambda - 1)$ – глубина и ширина SW соответственно.

Второй и третий вклады в правой части выражения (2) являются вкладами от $\varphi_{add}(r)$ [2] и от перекрестной корреляции (cross correlation) между $\varphi_{HC}(r)$ и $\varphi_{add}(r)$ [3], соответственно, и определяются выражениями:

$$\xi_{\rm add} = -\frac{(\beta m\pi)^{1/2}}{12\pi^2} \int_0^\infty [S(q) - 1] \varphi_{\rm add}(q) q^3 \mathrm{d}q, \tag{8}$$

$$\xi_{\rm cross} = -\frac{1}{3}\rho(\beta m/\pi)^{1/2}g(\sigma)\int_{0}^{\infty} [x\cos(x) - \sin(x)]\varphi_{\rm add}(q)dq.$$
(9)

Расчеты выполнены для чистых Cu, Ag и Au в жидком состоянии при температурах, для которых имеется экспериментальная информация по среднему атомному объему, $\Omega = 1/\rho$ [9]. Значения параметров SW взяты из работы [10]. Все используемые входные данные приводятся в табл. 1.

Полученные значения D, как и в случае расплавов щелочных металлов [4–6], в пределах 20% отклоняются в меньшую сторону от экспериментальных значений, которые взяты из работ [11] и [12] для Си и Аg, соответственно (табл. 2). Также в табл. 2 приводится значение D для Au, полученное молекулярно-динамическим (MD) моделированием [13].

	<i>Т</i> , К	Ω, a.e. [9]	σ, a.e. [10]	ε, a.e. [10]	λ[10]
Cu	1423	89	4.25	-0.00095	1.68
Ag	1273	130	4.91	-0.00158	1.75
Au	1423	128	4.91	-0.00190	1.73

Таблица 1. Входная информация, используемая для расчета

Таблица 2. Коэффициент самодиффузии D, 10^{-9} ${\rm m}^2/{\rm c}$

	Cu	Ag	Au	
Наши результаты	3.91	2.36	2.39	
Эксперимент и MD моделирование	4.73 [11]	2.82 [12]	3.87 [13] (при <i>T</i> = 1479 K))	

Таким образом, проведенное исследование в совокупности с расчетами [4–6] показывает, что LTA-SW-MSA подход позволяет получать удовлетворительные результаты для коэффициента самодиффузии в жидких металлах, которые при отсутствии другой информации могут быть прогнозирующими вследствие стабильного по направлению и величине отклонения от имеющихся экспериментальных данных.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-3-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // Phys. Rev. 1966. **144**. P. 251–258.
- 2. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // Phys. Fluids. 1961. 4. P. 681-691.
- 3. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // J. Chem. Phys. 1967. **46**. P. 4043–4047.
- 4. Dubinin N.E. Self-diffusion coefficients of liquid alkali metals described by the square-well model within the mean spherical approximation // Indian J. Pure Appl. Phys. 2015. **53**. P. 392–394.
- Dubinin N.E. The SW-MSA calculation of self-diffusion coefficients in liquid lithium and rubidium // Acta Phys. Polon. A. 2016. 129. P. 310–312.
- 6. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // J. Alloys Compounds. 2019. **803**. P. 1100–1104.
- Dubinin N.E. Filippov V.V., Vatolin N.A. Structure and thermodynamics of the one- and twocomponent square-well fluid // J. Non-Cryst. Solids. 2007. 353. P. 1798–1801.
- 8. Ornstein L.S., Zernike F. Interference of Rontgen rays // Proc. Acad. Sci. 1914. 17. P. 793.
- 9. Waseda Y. The Structure of Non-crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
- 10. Mishra R.K., Lalneihpuii R. Test of the universal scaling law for square well liquid metals // J. Non-Cryst. Solids. 2016. **444**. P. 11–15.
- 11. Henderson J., Yang L. Trans. Met. Soc. AIME. 1961. 221. P. 72.
- 12. Leak V.G., Swalin R.A. Trans. Met. Soc. AIME. 1964. 230. P. 426.
- Bogicevic A., Hansen L.B., Lundqvist B.I. Simulations of atomic structure, dynamics, and self-diffusion in liquid Au // Phys. Rev. E. 1997. 55. P. 5535–5545.

EMPLOYMENT OF THE SQUARE-WELL MODEL IN MEAN SPHERICAL APPROXIMATION TO CALCULATE THE SELF-DIFFUSION COEFFICIENT IN LIQUID NOBLE METALS

N. E. Dubinin^{1, 2}

¹Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Eltsin, Yekaterinburg, Russia

Self-diffusion coefficient in liquid noble metals is calculated in the framework of the linear trajectory approximation using the square-well model pair potential. Semi-analytical modification of the mean spherical approximation is applied to this potential for description the structure of the liquid. It is shown that the approach used allows to obtain the results which are in a good agreement with experimental data.

Keywords: self-diffusion coefficient, linear trajectory approximation, square-well model, mean spherical approximation, liquid noble metal

REFERENCES

- 1. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // Phys. Rev. 1966. **144**. P. 251–258.
- 2. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // Phys. Fluids. 1961. 4. P. 681-691.
- 3. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // J. Chem. Phys. 1967. 46. P. 4043–4047.
- 4. Dubinin N.E. Self-diffusion coefficients of liquid alkali metals described by the square-well model within the mean spherical approximation // Indian J. Pure Appl. Phys. 2015. **53**. P. 392–394.
- Dubinin N.E. The SW-MSA calculation of self-diffusion coefficients in liquid lithium and rubidium // Acta Phys. Polon. A. 2016. 129. P. 310–312.
- 6. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // J. Alloys Compounds. 2019. **803**. P. 1100–1104.
- 7. Dubinin N.E. Filippov V.V., Vatolin N.A. Structure and thermodynamics of the one- and twocomponent square-well fluid // J. Non-Cryst. Solids. 2007. **353**. P. 1798–1801.
- 8. Ornstein L.S., Zernike F. Interference of Rontgen rays // Proc. Acad. Sci. 1914. 17. P. 793.
- 9. Waseda Y. The Structure of Non-crystalline Materials Liquids and Amorphous Solids, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
- Mishra R.K., Lalneihpuii R. Test of the universal scaling law for square well liquid metals // J. Non-Cryst. Solids. 2016. 444. P. 11–15.
- 11. Henderson J., Yang L. Trans. Met. Soc. AIME. 1961. 221. P. 72.
- 12. Leak V.G., Swalin R.A. Trans. Met. Soc. AIME. 1964. 230. P. 426.
- Bogicevic A., Hansen L.B., Lundqvist B.I. Simulations of atomic structure, dynamics, and self-diffusion in liquid Au // Phys. Rev. E. 1997. 55. P. 5535–5545.

УДК 544.2:544-971;544.344;669

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

© 2020 г. А. С. Криворогова^{*a*}, Н. И. Ильиных^{*b*, *c*, *, С. А. Ильиных^{*b*}, Б. Р. Гельчинский^{*b*}}

^аУральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия ^bИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^сУральский технический институт связи и информатики (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики", Екатеринбург, Россия *e-mail: ninail@bk.ru

> Поступила в редакцию 18.06.2019 г. После доработки 02.07.2019 г. Принята к публикации 21.08.2019 г.

Представленная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию самофлюсующихся материалов на основе никеля: Ni-0.5C-15Cr-3.2Si-2B (ПГСР-2) и Ni-1C-17Cr-4.1Si-3.6В (ПГСР-4). Данные материалы широко применяются для получения износостойких покрытий на различные детали машин и механизмов, которые наносятся газопламенным напылением, плазменным напылением и наплавкой. Исследование закономерностей взаимосвязи структуры и свойств покрытий с основными технологическими параметрами представляет интерес для решения как прикладных, так и теоретических задач. Кроме этого, для проектирования и оптимизации процессов нанесения газотермических покрытий необходимы сведения о структуре жидких сплавов, так как термическая обработка расплава может сильно влиять на свойства затвердевших материалов. Одним из эффективных направлений решения этой проблемы является применение методов компьютерного моделирования. Проведено термодинамическое моделирование равновесного состава указанных выше самофлюсующихся материалов. Показано, что при равновесном нагревании ПГСР-2 и ПГСР-4 в конденсированной фазе возможно образование Ni, Cr, C, Ni₂B, Ni₂B, Ni₂B, Ni₂Si, NiSi, CrB, CrSi. Кроме этого, при нагревании ПГСР-4 в конденсированной фазе, наряду с указанными выше компонентами, образуются соединения Cr₅B₃, CrB₂, Cr₃C₂. Экспериментально исследованы микротвердость и микроструктура покрытий, полученных методом плазменного напыления. Показано, что покрытие ПГСР-2 характеризуется наличием пористости по всей толщине, поры имеют неправильную форму и размеры от нескольких микрон до 100 мкм, а покрытие из порошка ПГСР-4 характеризуется высокой плотностью, низкой пористостью, ровной границей с подложкой. Микротвердость покрытия ПГСР-4 существенно выше, чем у покрытия ПГСР-2, а уровень микротвердости обоих покрытий, в среднем, в 3.0-4.0 раза превышает микротвердость основы.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, состав, покрытие, никель, самофлюсующийся материал, микроструктура, микротвердость

DOI: 10.31857/S0235010620010053

введение

В настоящее время производство машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях, невозможно без использования газотермических покрытий, наносимых с целью экономии высоколегированных материалов, упрочнения поверхностей и придания им особых свойств для защиты от воздействия высоких температур, термоэрозионного и абразивного износа, а также при восстановлении геометрических размеров поверхностей изношенных деталей [1–7].

В качестве материалов для нанесения газотермических покрытий используются самофлюсующиеся сплавы [6, 7], которые имеют относительно низкие температуры плавления и, как правило, требуют термообработки после распыления. Разработаны сплавы на основе никеля или кобальта, которые используют бор, фосфор или кремний, по отдельности или в комбинации, в качестве депрессантов температуры плавления и флюсующих агентов [6].

Для проектирования и оптимизации процессов нанесения газотермических покрытий необходимо усовершенствовать наши представления о структуре жидких сплавов, так как термическая обработка расплава может сильно влиять на свойства затвердевших материалов [8—11].

Исследование закономерностей взаимосвязи структуры и свойств покрытий с основными параметрами процесса, характеризующими качество покрытий, представляет собой сложную и многогранную задачу. Одним из эффективных направлений решения этой проблемы является применение методов компьютерного моделирования, при которых возможно получение максимального объема информации об изучаемом процессе при минимуме дорогостоящих экспериментальных исследований.

Уникальные свойства газотермических покрытий (механические, электрические, теплофизические, оптические и другие) определяются условиями их формирования [1–7].

В настоящее время существуют различные способы нанесения покрытий: лазерная наплавка, газопламенное напыление проволокой или стержнями, газопламенное напыление порошком, газопламенное напыление пластиков, сверхзвуковое газопламенное напыление, детонационное напыление, плазменное напыление, электродуговая металлизация, холодное напыление. Общим для всех этих способов является наличие диспергированного напыляемого материала, ускоряемого газовой струей. При большинстве способов нанесения покрытий частицы напыляемого материала размером 5-200 мкм, находясь в расплавленном состоянии, со скоростью 50-1000 м/с ударяются о практически холодную напыляемую поверхность (подложку). Происходит расплющивание этих частици, иногда, частичное разбрызгивание. При этом они резко охлаждаются, формируя расплющенную частицу с кристаллической или аморфной структурой. Эти частицы наслаиваются друг на друга, образуя чешуйчатую структуру покрытия. Чешуйки отделены друг от друга оксидной пленкой, которая в ряде случаев образует керамический каркас покрытия. Таким образом, формирование покрытия происходит путем постепенного наложения отдельных, дискретно твердеющих с высокой скоростью частиц друг на друга в слоях и последовательного послойного формирования всего материала. Частицы, формирующие покрытие, имеют различную температуру, скорость и находятся в различных агрегатных состояниях. Поэтому напыленное покрытие характеризуется высокой степенью неоднородности, слоистым характером и высокой открытой пористостью, что обусловлено, помимо дискретного характера массопереноса, еще и спецификой процесса, заключающейся в быстропротекающей (10⁻³-10⁻⁵ с) высокотемпературной (5000-15000 К) обработке частиц материала и их последующим высокоскоростным (100-300 м/с) соударением с поверхностью основы. Существенные изменения происходят в ряде случаев с химическим составом материала вследствие взаимодействия частиц с газами окружающей атмосферы и плазмой, а также их термической обработкой во время нагрева. Кристаллическая структура частиц, слагающих покрытие, определяется как явлениями, про-

No	Технологинеский параметр	Размерность	Величина показателей		
1 42	технологический параметр	1 asmephoerb	подслой	покрытие	
1	Напряжение на дуге	В	160-165	165-175	
2	Сила тока на дуге	А	150-160	1750-1800	
3	Давление плазмообразующего газа	кгс/см	4-5	4-5	
4	Расход воздуха	л/мин	45-50	50-66.7	
5	Дистанция напыления	ММ	150-200	150-200	
6	Скорость вращения детали	об./мин	90-120	90-120	
7	Подача плазмотрона	мм/об.	2-6	2-6	
8	Грануляция порошка	МКМ	63-100	63-100	
9	Расход охлаждающей воды	л/мин	8-10	8-10	
10	Давление охлаждающей воды	кгс/см	4-6	4-6	
12	Толщина слоя за один проход плазмотрона	МКМ	20-40	30-50	
13	Расход транспортирующего газа	л/мин	3-4	3-4	
14	Угол наклона	град	90	90	

Таблица 1. Оптимальный технологический режим плазменного напыления покрытий

текающими в плазме при их нагреве и ускорении, так и процессами взаимодействия с основой.

Целью настоящей работы является исследование свойств самофлюсующихся сплавов Ni–0.5C–15Cr–3.2Si–2B и Ni–1C–17Cr–4.1Si–3.6B, а также покрытий на их основе, полученных методом плазменного напыления.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Компьютерный эксперимент проведен с использованием методики термодинамического моделирования [12–15]. В качестве программного обеспечения для моделирования фазового и химического равновесия использовался программный комплекс TERRA [12–14].

Для нанесения покрытий использовалась установка плазменного напыления 15-ВБ-02 (КИЕВ-7) (ПН). При выборе режимов напыления учитывался ряд факторов, оказывающих влияние на структуру и свойства плазменных покрытий (скорость и температура напыляемых частиц, дистанция напыления, фракция применяемого порошка, состав и расход плазмообразующих газов и др.). Разработан оптимальный режим напыления, параметры которого представлены в табл. 1. В качестве материала подложки для напыления использован дюралюминий, так как ряд деталей авиационной, бытовой и другой техники изготавливается именно из этого материала.

Исследования микротвердости и структуры покрытия проводились на поперечном металлографическом шлифе. Микротвердость измеряли по стандартной методике микротвердомером ПМТ-3, оснащенным монитором и цифровой видеокамерой. Ис-

следование микроструктуры напыленной струей плазмы поверхности проводилось посредством компьютерного металлографического анализа с использованием системы анализа изображения "SIAMS-600".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

а) Термодинамическое моделирование состава и равновесных характеристик сплавов системы Ni-C-Cr-Si-B

Моделирование выполнено в интервале температур 300–3000 К при общем давлении $P = 10^5$ Па в атмосфере аргона. Исходный состав моделируемых систем соответствовал составу порошковых самофлюсующихся материалов на основе никеля (мас. %): ПГСР-2 (Ni – 79.3, C – 0.5, Cr – 15, Si – 3.2, B – 2) и ПГСР-4 (Ni – 74.3, C – 1, Cr – 17, Si – 4.1, B – 3.6). Содержание аргона для обеих систем составляло 1 мас. %.

При моделировании учитывались следующие элементы, ионы и соединения: *газообразные*: Ar, электронный газ e⁻, Ni, C, Cr, Si, B, C₂, C₃, C₄, C₅, Si₂, Si₃, SiC, Si₂C, Si₂C, Si₂C, Si₂C₂, Si₃C, B₂, BC, B₂C, BC₂, Cr₂, CrC₂; *конденсированные*: Ni, C, Cr, Si, B, Ni₃C, NiB, Ni₃B, Ni₂B, Ni₄B₃, NiSi, NiSi₂, Ni₂Si, Ni₇Si₁₃, SiC, SiB₁₄, B₄Si, B₆Si, B₄C, CrB, CrB₂, Cr₃B₄, Cr₅B₃, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, CrSi, CrSi₂, Cr₃Si, Cr₅Si₃.

Информация о свойствах некоторых компонентов была взята из базы данных TER-RA.PROPS и из литературы [15–20]. Однако, следует отметить, что в доступной литературе сведения о термодинамических свойствах ряда бинарных соединений в конденсированном состоянии (твердом и жидком) отсутствуют, а иногда и противоречивы. Поэтому, с использованием различных расчетных методов (см., например, [21–23]), в настоящей работе были рассчитаны термодинамические свойства (стандартные энтальпии и энтропии образования, температурные зависимости теплоемкостей).

Рассчитаны температурные зависимости равновесного состава и термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов ПГСР-2 и ПГСР-4. Показано, температурные зависимости термодинамических характеристик исследованных систем не являются монотонными, а имеют изломы, которые можно объяснить фазовыми превращениями.

На рис. 1 представлены температурные зависимости содержания компонентов сплавов ПГСР-2 (*a*) и ПГСР-4 (δ). Как видно из рис. 1*a*, в конденсированной фазе, образующейся при нагревании ПГСР-2, возможно существование Ni, Cr, C, Ni₃B, Ni₂B, NiB, Ni₂Si, NiSi, CrB, CrSi. Из рис. 1 δ видно, что при нагревании ПГСР-4 в конденсированной фазе, наряду с казанными выше компонентами, образуются соединения Cr₅B₃, CrB₂ Cr₃C₂. Содержание других компонентов незначительно.

б) Микроструктура покрытий

Важнейшей особенностью структуры покрытий, получаемых при плазменном напылении, является высокая степень дисперсности, которая определяет комплекс эксплуатационных характеристик.

На рис. 2 представлена микроструктура покрытия ПГСР-2. Покрытие характеризуется наличием пористости по всей толщине, поры имеют неправильную форму и размеры от нескольких микрон до 100 мкм. Участок покрытия на границе с подложкой характеризуется более равномерной структурой.

На рис. 3 представлена микроструктура покрытия ПГСР-4. Покрытие из стандартного Ni–Cr–B–Si порошка характеризуется высокой плотностью, низкой пористостью, ровной границей с подложкой. Поры малы и расположены далеко друг от друга. Встречаются также очень маленькие по размерам поры, образованные, по-видимому,



Рис. 1. Температурные зависимости содержания компонентов сплава (а) ПГСР-2, (б) ПГСР-4.

в результате дегазации расплавленного материала частиц при их кристаллизации. Оксидные пленки тонкие, но расположены вдоль границ раздела "основа—покрытие" достаточно близко друг к другу, что свидетельствует о выгорании частиц порошка.

в) Микротвердость покрытий

Измерение микротвердости относится к микромеханическим испытаниям, которые были разработаны для металлографических исследований свойств отдельных структурных составляющих сплавов. Прибор для определения микротвердости обеспечивает возможность выбора участка микроструктуры, где будет произведено вдав-



Рис. 1. Окончание

ливание; благодаря малым размерам отпечатка можно измерять микротвердость отдельных фаз или даже отдельных зерен. Данные о микротвердости используют для изучения неоднородности распределения растворимых примесей по зерну, исследования пластической деформации, построения диаграмм фазового равновесия и т.д.

Изображения отпечатков проводимых измерений микротвердости представлены на рис. 4, численные результаты измерений представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, микротвердость покрытия ПГСР-4 существенно выше, чем у покрытия ПГСР-2. Уровень микротвердости покрытий ПГСР-2 и ПГСР-4, в среднем, в 3.0–4.0 раза превышает микротвердость основы.



Рис. 2. Микроструктура покрытия ПГСР-2, изображение ×500.0.



Рис. 3. Микроструктура покрытия ПГСР-4, изображение ×500.0.



Рис. 4. Изображения отпечатков проводимых измерений микротвердости, изображение ×500.0: (*a*) ПГСР-2, (*б*) ПГСР-4.

		-		
N⁰	Название	ПГСР-2	ΠΓCΡ-4	
		HV	HV	
1	Покрытие	310.5	558.1	
2	Покрытие	261.7	540.4	
3	Покрытие	289.4	407.4	
4	Покрытие	318	447	
5	Покрытие	257	702.7	
6	Покрытие	267.5	526.7	
7	Покрытие	277.6	591.9	
8	Подложка	94.7	99.6	

Таблица 2. Результаты измерений микротвердости покрытий ПГСР-2 и ПГСР-4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термодинамическое моделирование равновесного состава самофлюсующихся сплавов на основе никеля: Ni–0.5C–15Cr–3.2Si–2B (ПГСР-2) и Ni–1C–17Cr–4.1Si–3.6B (ПГСР-4), экспериментально исследованы микротвердость и микроструктура покрытий, полученных методом плазменного напыления.

Результаты моделирования показывают, что при равновесном нагревании ПГСР-2 и ПГСР-4 в конденсированной фазе возможно образование Ni, Cr, C, Ni₃B, Ni₂B, NiB, Ni₂Si, NiSi, CrB, CrSi. Кроме этого, при нагревании ПГСР-4 в конденсированной фазе, наряду с указанными выше компонентами, образуются соединения Cr_5B_3 , CrB_2 Cr_3C_2 .

Показано, что покрытие ПГСР-2 характеризуется наличием пористости по всей толщине, поры имеют неправильную форму и размеры от нескольких микрон до 100 мкм. Участок покрытия на границе с подложкой характеризуется более равномерной структурой. Покрытие из порошка ПГСР-4 характеризуется высокой плотностью, низкой пористостью, ровной границей с подложкой. Поры малы и расположены далеко друг от друга. Микротвердость покрытия ПГСР-4 существенно выше, чем у покрытия ПГСР-2, а уровень микротвердости обоих покрытий в среднем, в 3.0–4.0 раза превышает микротвердость основы.

Таким образом, можно сделать вывод, что изменение содержания легирующих добавок приводит к существенному изменению как состава сплавов, так и механических свойств покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление / Пер. с японского. Под ред. Степина В.С., Шестеркина Н.Г. М.: Машиностроение. 1985.
- 2. Хасуй А. Техника напыления. М.: Машиностроение. 1975.
- 3. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука. 1977.
- Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов.Справочник. Киев: Наукова Думка, 1987.
- 5. Борисов Ю.С, Борисова А.Л. Плазменные порошковые покрытия. К.: Техніка, 1986.
- Tucker R.C. J. Introduction to Coating Design and Processing // ASM Handbook. 1994. 5. P. 497– 509.
- 7. Фролов В.А. Поклад В.А., Рябенко Б.В. и др. Технологические особенности методов сверхзвукового газотермического напыления (обзор) // Сварочное производство. 2006. № 11. С. 38–47.
- 8. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука. 1972.
- 9. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
- Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.

- 11. Ватолин Н.А. Металлические расплавы. Состояние исследований // Вестник АН СССР. 1983. № 8. С. 62–73.
- Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука. 1983.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- 14. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. С. 240–249.
- 15. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН. 2006.
- H. Yokokawa. Tables of Thermodynamic properties of Inorganic compounds // J. Nat. Chem. Laboratory for Industry Japan. 1988. 83. P. 27.
- Barin I., Knacke O., Kubashewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New-York, 1977.
- Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986, 1987. 1, 2.
- 19. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999.
- Knacke O., Kubaschewski O., Hesselman K. Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1997.
- 22. Vassiliev V.P., Taldrik A.F., Ilinykh N.I. New Correlative Method of Thermo-dynamic Analysis of the Inorganic Compounds // MATEC Web of Confer-ences. 2013. 3. № 01078.
- 23. Васильев В.П., Ильиных Н.И., Тальдрик А.Ф. Связь термодинамических свойств с Периодическим законом // Расплавы. 2015. № 3. С. 61–65.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF SELF-FLUXING MATERIALS BASED ON NICKEL

A. S. Krivorogova¹, N. I. Ilinykh^{2, 3}, S. A. Ilinykh², B. R. Gelchinski²

¹Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russia ²Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ³Ural Technical Institute of Telecommunications and Informatics, Yekaterinburg, Russia

The presented work is devoted to the theoretical and experimental study of self-fluxing materials based on nickel: Ni-0.5C-15Cr-3.2Si-2B (PGSR-2) and Ni-1C-17Cr-4.1Si-3.6B (PGSR-4). These materials are widely used to obtain wear-resistant coatings on various parts of machines and mechanisms that can be obtained by flame spraying, plasma spraying and surfacing. The investigation of the relationships between the structure and properties of coatings with the main technological parameters is of interest for solving both applied and theoretical problems. In addition, information on the structure of liquid alloys is necessary for the design and optimization of thermal spraying processes, since heat treatment of the melt can greatly affect the properties of hardened materials. One of the effective ways to solve this problem is the use of computer simulation methods. Thermodynamic modeling of the equilibrium composition of the above self-fluxing materials was carried out. It is shown that with equilibrium heating of PGSR-2 and PGSR-4 in the condensed phase, the formation of Ni, Cr, C, Ni₃B, Ni₂B, NiB, Ni₂Si, NiSi, CrB, CrSi is possible. In addition, when heating PGSR-4 in the condensed phase, along with the above components, Cr₅B₂, Cr₈₂, Cr₃C₂ compounds are formed. The microhardness and microstructure of coatings obtained by plasma spraying were experimentally studied. It was shown that the PGSR-2 coating is characterized by the presence of porosity over the entire thickness; the pores have an irregular shape and size from a few microns to 100 microns. High density, low porosity, and an even border with the substrate characterize the PGSR-4 powder coating. The microhardness of the PGSR-4 coating is significantly higher than that of the PGSR-2 coating,

and the average microhardness of both coatings is 3.0–4.0 times higher than the microhardness of the base.

Keywords: thermodynamic modeling, composition, coating, microstructure, microhardness

REFERENCES

- 1. Khasui A., Morigaki O. *Naplavka i napilenie* [Hard Facing and Sputtering]. M.: Mashinostroenie, 1985. (in Russian).
- 2. Khasui A. Technica napilenija [Spraying technique]. M.: Mashinostroenie. 1975. (in Russian).
- 3. Kudinov V.V. Plasmennie pokritija [Plasma coatings]. M.: Nauka. 1977. (in Russian).
- 4. Borisov Ju.S., Charlamov Ju.A., Sidorenko S.L. et al. *Gasotermicheskie pokritija is poroshkovich materialov* [Thermal coatings of powder materials] / Spravochnic. Kiev: Naukova Dumka, 1987. (in Russian).
- 5. Borisov Ju.S., Borisiva A.L. *Plasmennie poshkovie pokritija* [Plasma powder coatings]. Kiev: Technica, 1986. (in Russian).
- Tucker R.C. J. Introduction to Coating Design and Processing // ASM Handbook. 1994. 5. P. 497– 509.
- 7. Frolov V.A., Poclad V.A., Rjabenko B.V. at al. Technological features of supersonic gas thermal spraying methods (review) // Svarochnoe proisvodstvo. 2006. № 11. P. 38–47. (in Russian).
- 8. Frenkel Ja.I. *Vvedenie v teriju metallov* [Introduction to Metal Theory]. L.: Nauka. 1972. (in Russian).
- 9. Vilson D.R. *Struktura zhidkich metallov i splavov* [Structure of liquid metals and alloys]. M.: Metallurgija, 1972. (in Russian)
- 10. Vatolin N.A., Pastuchov E.A. *Difrakcionnie issledovanija stroenija visokotemperaturnich rasplavov* [Diffraction investigations of the structure of high-temperature melts]. M.: Nauka, 1980. (in Russian).
- 11. Vatolin N.A. Metallic melts. Research status // Vestnic AN SSSR. 1983. № 8. P. 62–73. (in Russian).
- 12. Sinjarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. *Primenenie EVM dlja termodinamicheskich paschetov metallurgicheskich processov* [The use of IBM for the thermodynamic calculations of metallurgical processes]. M.: Nauka, 1983. (In Russian).
- 13. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v visokotemperaturnych neorganicheskich sistemach* [Thermodynamic modeling in the high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgia, 1994. (In Russian).
- 14. Trusov B.G. Programmatic system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures // Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Priborostroenie [Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University N.E. Bauman. Ser. Instrument making], 2012. P. 240–249. (In Russian).
- 15. Ilinykh N.I., Kulikova T.V., Moiseev G.K. *Sostav I ravnovesnye characteristiki metallicheskich rasplavov binarnych sisten na osnove zeleza, nikelja i aljuminija* [Composition and equilibrium characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. (In Russian).
- Yokokawa H. Tables of Thermodynamic properties of Inorganic compounds // J. Nat. Chem. Laboratory for Industry Japan. 1988. 83. P. 27.
- Barin I., Knacke O., Kubashewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg–New-York, 1977.
- Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams // American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986, 1987. 1, 2.
- 19. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999.
- Knacke O., Kubaschewski O., Hesselman K. Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Ilinykh N.I. Temperaturnie zavisimosti privedennoi energii Gibbsa nekotorich neorganicheskich veshestv (alternativny bank dannich ACTRA. OWN) [Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ACTPA.OWN)]). Yekaterinburg: UB RAS, 1997. 239 p. (in Russian).
- 22. Vassiliev V.P., Taldrik A.F., Ilinykh N.I. New Correlative Method of Thermo-dynamic Analysis of the Inorganic Compounds // MATEC Web of Conferences. 2013. **3**. № 01078.
- 23. Vassiliev V.P., Ilinykh N.I., Taldrik A.F. Relationship of thermodynamic properties with the Periodic Law // Rasplavy. 2015. № 3. P. 61–65.

УДК 544.31

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

© 2020 г. Я. Б. Чернов^{*a*}, Д. О. Чухванцев^{*a*}, Д. А. Роженцев^{*a*}, Н. И. Шуров^{*a*}, Е. С. Филатов^{*a*}, ^{*b*}, *, Н. К. Ткачёв^{*a*}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: e.filatov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 27.11.2018 г. После доработки 06.04.2019 г. Принята к публикации 25.06.2019 г.

Получены порошкообразные гексабориды стронция и бария методом электрохимического синтеза из их расплавленных хлоридов с добавками оксидов при непрерывном введении оксида бора. Определен их химический и фазовый состав, содержание примесей (не более 2%) и выход по току. Объяснено нетипичное образование гексаборидов не на поверхности катода, а в прилегающем к нему слое электролита, которое наблюдается в расплавах, содержащих хлорид натрия.

Ключевые слова: гексаборид, стронций, синтез, электрохимия **DOI:** 10.31857/S0235010620010090

введение

Гексабориды щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в течение четырех десятилетий находятся в центре многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Этот интерес обусловлен уникальным сочетанием их свойств. Гексабориды кальция, стронция и бария демонстрируют низкую плотность (около 2.5 г/см³), высокую твердость (25–30 ГПа), высокую температуру плавления (более 2200°С), хорошую электропроводность при высоких температурах, а также химическую устойчивость [1].

Кроме этого, гексабориды ЩЗМ обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление и низкий коэффициент линейного расширения в довольно широких температурных диапазонах. Известно применение гексаборида кальция в качестве наиболее эффективного раскислителя при получении чистых меди и серебра. Он также является ценным компонентом — модификатором при производстве абразивных инструментов и конструкционной жаростойкой керамики.

Открытие необычного типа ферромагнетизма у гексаборидов CaB_6 и SrB_6 около двадцати лет назад вызвало новый всплеск интереса к ним. Довольно высокая температура Кюри (600 K) стала неожиданностью, поскольку эти соединения не имеют частично занятых 3*d* или 4*f*-орбиталей [2–4]. Теперь эти соединения рассматриваются как перспективные материалы для спинтроники – электроники нового поколения.

Из справочных данных [5] следует, что все щелочноземельные металлы образуют единственные бориды состава MeB₆ кубической структуры.

Известные методы получения гексаборидов ЩЗМ включают прямой синтез из элементов в виде спрессованных таблеток при температурах до 2000°С (CaB₆) и термохимический синтез из смеси карбонатов стронция [6] или бария [7] с карбидом бора и углеродом при 1300–1400°С. Чистота гексаборидов ЩЗМ при этом не выше 97%. В работе [8] методом термолиза диборанов B_2H_6 на подложке SrO при 700°C получено пористое покрытие из нанонитей SrB₆.

Известна единственная работа по электрохимическому синтезу BaB₆ [9] из расплава BaCO₃ + LiF + B₂O₃ при 875°C. Получен кристаллический порошок кубической структуры с размерами частиц 60–150 мкм. Недостатком этой работы по нашему мнению является неудачный выбор электролита, т.к. вследствие обменной реакции

$$BaCO_3 + LiF \rightarrow BaF_2 + Li_2O + CO_{2r}^{\dagger}.$$
 (1)

происходит его постепенное перерождение в вязкий тугоплавкий расплав с прогрессивно замедляющейся диффузией ионов Ba^{2+} и B^{3+} . Таким образом, использование такого электролита для непрерывного и длительного электросинтеза BaB_6 весьма проблематично.

Цель настоящей работы — разработка непрерывного способа получения гексаборидов стронция и бария методом первичного электровосстановления компонентов из оксидного сырья на инертной подложке.

ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ранее нами получен патент на способ получения гексаборида кальция электролизом расплава $CaCl_2-CaO-B_2O_3$ [10]. Учитывая сходство химических свойств Ca, Sr,Ba и их соединений, мы выбрали подобные расплавы для электросинтеза гексаборидов SrB₆ и BaB₆. Для этого мы провели две группы опытов с разными по составу электролитами.

В *первой* серии опытов в качестве электролитов с целью снижения температуры синтеза были выбраны эвтектические смеси: хлорида стронция с 47 мол. % NaCl (пл. 544°C) [11] и хлорида бария с 55 мол. % NaCl (пл. 654°C) [12]. Для их приготовления использовали химически чистые хлориды стронция SrCl₂· 6H₂O, бария BaCl₂ · 2H₂O, натрия NaCl, и оксид BaO (ГОСТ 10203-78). Оксиды стронция и бария для очистки от карбонатов прокаливанием с углеродом при 850°C в течение 10 ч в шахтной печи. Оксиды ЩЗМ хранили в сухом боксе из-за их гигроскопичности и способности поглощать углекислый газ с обратным образованием карбонатов. Перед проведением эксперимента соли просушивались в камерной печи при 400°C в течение 4 ч.

Для опытов была изготовлена электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля емкостью 200 см³ с расплавленной солью, графитового анода площадью 40 см² и катода из молибденовой проволоки. Для защиты токоподводов катода и анода от окисления использовали корундовые трубки. Во время опыта их фиксировали специальными держателями.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На столе в корундовый тигель загружали раздробленную эвтектику $MeCl_2 + NaCl c$ добавкой 5 мас. % порошка оксида MeO (с использованием респиратора и очков), помещали тигель в печь и разогревали ее до 850°С. После полного расплавления электролита на его поверхность загружали оксид бора B_2O_3 особой чистоты (ТУ 6-09-35558-78), который и после расплавления из-за малой плотности находился на поверхности расплава (см. рис. 1).

В разогретый расплав опускали электроды, как показано на рис. 1, и проводили сначала очистной электролиз постоянным током плотностью 0.20 A/cm² в течение 15 мин, а затем вели электроосаждение боридов катодной плотностью тока 0.15 A/cm² в течение 2–3 ч. После окончания электролиза катоды извлекали из электролита, ка-



Рис. 1. Электрохимическая ячейка: *1* – молибденовый катод, *2* – графитовый анод, *3* – алундовый чехол, *4* – корундовый тигель, *5* – оксид бора В₂O₃, *6* – эвтектическая смесь солей с добавкой MeO.



Рис. 2. Молибденовый катод после электролиза.

тодный осадок отмывали от соли в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали и взвешивали порошок борида.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полной неожиданностью для нас оказалось отсутствие осадков на катодах (см. рис. 2).

После окончания опыта расплавленный электролит выливали в графитовый стакан для охлаждения, застывший расплав раскалывали, в его объеме обнаружили много темных вкраплений (см. рис. 3), поэтому было сделано предположение, что практически весь катодный продукт в виде порошка находится в застывшем электролите.



Рис. 3. Застывший электролит NaCl + MeCl₂ после раскалывания.



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок порошка SrB₆.

Для извлечения порошка электролит растворяли в кипящей дистиллированной воде, подкисленной соляной кислотой, при этом порошок боридов оседал на дно стакана. Осадок переводили на бумажный фильтр, дополнительно промывали его дистиллированной водой и спиртом. Фильтр с порошком выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80°С. Полученный порошок был почти черного цвета, под микроскопом – серого (рис. 4, 5).

Результаты химического анализа синтезированных порошков представлены в табл. 1, 2.

Из результатов химического анализа следует, что по атомному соотношению бора к стронцию (6.184) порошок соответствует соединению SrB_6 с небольшим избытком элементарного бора. Наличие примесей алюминия и железа обусловлено контактом электролита с корундовым тиглем в течение всего эксперимента, их количество мож-



Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок порошка ВаВ₆.

но кратно уменьшить заменой корундового тигля например на высокочистый графит или стеклоуглерод.

Полученные порошки были также подвергнуты рентгенофазовому анализу на дифрактометре Rigaku D/Max-2200. Результаты анализа представлены ниже на рис. 6 и 7.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕКСАБОРИДОВ В ОБЪЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

По нашему мнению, расплавленный оксид бора на поверхности расплава медленно взаимодействует с оксидом MeO, растворенным в расплаве NaCl + MeCl₂ с образованием диссоциированного метабората

$$MeO + B_2O_3 = MeB_2O_4 = Me^{2+} + [B_2O_4]^{2-}$$
. (2)

Далее на катоде в соответствии с законами электрохимической термодинамики в первую очередь должны разряжаться ионы бора из анионного комплекса $[B_2O_4]^{2-}$ по реакции:

$$[\mathbf{B}_2\mathbf{O}_4]^{2-} + 6e^- \to \mathbf{B}_2 + 4\mathbf{O}^{2-}.$$
 (3)

Элемент	Содержание			
Элемент	мас. %	ат. %		
Al	1.75	1.43		
В	41.39	84.54		
Na	0.13	0.13		
Fe	0.084	0.03		
Sr	54.27	13.67		

Таблица 1. Элементный анализ порошка борида стронция

	Содержание		
Элемент	мас. %	ат. %	
Al	1.269	1.33	
В	32.27	84.2	
Ba	64.59	13.25	
Fe	0.462	0.23	

Таблица 2. Элементный анализ порошка борида бария

При достижении предельной диффузионной плотности тока разряда ионов бора на катоде совместно с В³⁺ в кинетическом режиме должны разряжаться ионы ЩЗМ с деполяризацией за счет образования гексаборидов по брутто-реакции:

$$Me^{2+} + 3[B_2O_4]^{2-} + 20e^- \rightarrow MeB_6 + 12O^{2-}.$$
 (4)

Основной вопрос по результатам первой серии опытов — почему отсутствует осадок гексаборидов на катоде? Причина такого явления заключается, вероятно, в механизме формирования катодного осадка, а именно в том, что восстановление ионов Me^{2+} и B^{3+} происходило не на катоде, а в прикатодном слое электролита.

Известно, что из чистых эвтектических расплавов CaCl₂–NaCl и BaCl₂–NaCl первым на катоде выделяется натрий [13] и он способен растворяться в электролите [14] с образованием делокализованных электронов. Этот растворенный натрий способен



Рис. 6. Дифрактограмма порошкового осадка борида стронция из первой серии опытов, идентичная эталону гексаборида SrB₆.



Рис. 7. Дифрактограмма порошкового осадка борида бария из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида ВаВ₆.

восстанавливать ионы B^{3+} из боратного комплекса и ионы Me^{2+} в прикатодном слое по брутто-реакции

$$20\mathrm{Na}_{\mathrm{solv}} + 3[\mathrm{B}_{2}\mathrm{O}_{4}]^{2-} + \mathrm{Me}^{2+} \to \mathrm{Me}\mathrm{B}_{6} + 20\mathrm{Na}^{+} + 12\mathrm{O}^{2-}.$$
 (5)

Такой механизм "вторичного восстановления ионов на катоде" в общем виде описан и объяснен в монографии Барабошкина [16].

В качестве заключения по этой серии опытов необходимо указать, что хотя возможность электросинтеза гексаборидов ЩЗМ в данных расплавах доказана, сам процесс синтеза в этом электролите носит разовый характер с предельным накоплением целевого продукта, после чего необходимо прекращать электролиз (во избежание короткого замыкания электродов), выливать электролит и растворять его в воде полностью, чтобы извлечь порошковый гексаборид.

Такой процесс не соответствует современным требованиям к непрерывности технологического процесса и сильно удорожает целевой продукт. В связи с этим с целью улучшения технологических перспектив электросинтеза гексаборидов ЩЗМ мы провели серию опытов с электролитами без NaCl.

Во второй серии опытов в качестве электролитов были выбраны расплавы эвтектических составов: SrCl₂—SrO (5 мол. %), пл. 825°С и BaCl₂—BaO (12.5 мол. %), пл. 899°С [17] без NaCl для исключения влияния растворенного натрия на качество сцепления осадка с катодом. Методика проведения опытов и режимы электролиза были такими же, что и в предыдущей серии. Отличие только в температурах опытов: 875°С для синтеза SrB₆ и 950°С для BaB₆. Результаты второй серии опытов представлены ниже.

Прежде всего следует отметить, что во второй серии опытов катодные осадки были лучше сцеплены с катодной спиралью, (см. рис. 8).

Образование порошкового осадка гексаборидов можно представить первичной реакцией совместного восстановления ионов бора из боратных комплексов и ионов ЩЗМ в кинетическом режиме по реакции (4).



Рис. 8. Катодный осадок ВаВ₆.



Рис. 9. Электронно-микроскопический снимок порошка ВаВ₆ из второй серии опытов.

При электроосаждении сплавов, интерметаллидов и неорганических соединений в кинетическом режиме катодные осадки получаются как правило в виде порошков. Сплошные покрытия получаются крайне редко и в специальных условиях.

Полученные в этой серии опытов порошки были также подвергнуты рентгенофазовому анализу. Результаты анализа представлены ниже на рис. 10 и 11.

Сравнивая дифрактограммы порошков гексаборидов стронция (рис. 6 и 10) и гексаборидов бария (рис. 7 и 11) из первой и второй серий опытов, можно констатировать их полное сходство.

Результаты химического анализа синтезированных порошков без учета малых примесей (≤0.01%) представлены в табл. 3 и 4.

Элемент	Содержание			
элемент	мас. %	ат. %		
Al	1.53	1.55		
В	40.54	83.64		
Sr	57.24	14.57		
Si	0.55	0.44		
Fe	0.07	0.03		

Таблица 3. Элементный анализ порошка SrB₆ из второй серии опытов



Рис. 10. Дифрактограмма порошкового осадка борида стронция из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида SrB₆.



Рис. 11. Дифрактограмма порошкового осадка борида бария из второй серии опытов, идентичная эталону гексаборида BaB₆.

Чистота целевых продуктов по данным химического анализа не хуже 98%. Значимыми примесями являются алюминий, кремний и железо. Выход целевых продуктов по току составляет $84 \pm 2\%$.

	Содержание		
Элемент	мас. %	ат. %	
В	31.26	85.21	
Ba	68.64	14.73	
Fe	0.10	0.06	

Таблиі	(a 4.	Элементный	анализ по	рошка ВаВ	6 ИЗ ВТО	рой се	рии	опытов
--------	-------	------------	-----------	-----------	----------	--------	-----	--------

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разных по составу хлоридно-оксидных расплавленных электролитах методом высокотемпературного электрохимического синтеза получены порошки гексаборидов стронция и бария из оксидных соединений бора и ЩЗМ.

Их состав идентифицирован методами химического элементного и рентгенофазового анализов, которые подтвердили достаточно высокую чистоту продуктов.

С привлечением литературных данных о природе растворов щелочных металлов в их расплавленных солях объяснен экспериментальный факт формирования осадков гексаборидов стронция и бария не на катоде, а в прикатодном слое электролита, содержащего хлорид натрия.

Авторы выражают глубокую благодарность за деятельное участие в проведении экспериментов сотрудникам ЦКП "Состав вещества" С.В. Плаксину, Н.И. Москаленко и Б.Д. Антонову за проведение химических и рентгенофазовых анализов катодных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Matkovich V.I. Boron and refractory borides. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- Tromp H.J., Van Gelderen P., Kelly P.J., Brocks G., Bobbert P.A. CaB₆: a new semiconducting material for spin electronics // Physical Review Letters. 2001. 87. P. 016401.
- 3. Souma S., Komatsu H., Takahashi T., Kaji R., Sasaki T., Yokoo Y., Akimitsu J. // Physical Review Letters. 2003. **90**. P. 027202.
- https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.027202
- Rhyee J.S., Cho B.K. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of CaB6 // J. Applied Physics. 20004. 95. P. 6675–6677.
- 5. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. Машиностроение, 1996.
- 6. Shu-Qi Z. Synthesis of strontium hexaboride powder by the reaction of strontium carbonate with boron carbide and carbon // J. materials science letteres. 2003. **21**. P. 313 315.
- Guanghui M. Reaction synthesis and formation mechanism of barium hexaboride // Materials Letters. 2003. 57. P. 1330–1333.
- Panchatapa J. Synthesis and characterization of single-crystal strontium hexaboride nanowires // Nano Letters. 2008. 8. P. 3794–3798.
- 9. Jose T.P. Electrochemical synthesis and characterization of BaB₆ from molten melt // J. of Mining and Metallurgy. 2009. **45**. P. 101–109.
- 10. Каримов К.Р., Шуров Н.И., Чернов Я.Б., Филатов Е.С. Электрохимический способ получения порошка гексаборида кальция. Пат. РФ № 2539593. 05.12.2014.
- 11. Бухалова Г.А., Бурлакова В.М. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1968. 11. С. 955.
- 12. Максина Н.В., Сосновская Л.К., Финкельштейн Н.А., Рютина Н.М. // Журн. неорг. химии. 1973. **18**. С. 1098.
- Морачевский А.Г., Шестёркин И.А., Буссе-Мачукас В.Б. Натрий. Свойства, производство, применение. СПб: Химия. 1992.
- Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // Molten salts chemistry. Interscience Publishers, 1964.
- 15. Richter D., Emons H.H. // Z. Chem. 1966. 6. № 11. P. 407–416.
- 16. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
- 17. Neumann B., Kroeger C., Juettner H. // Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 1935. **41**. № 10. P. 725–736.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF HEXABORIDE STRONTIUM AND BARIUM

Ya. B. Chernov¹, D. O. Chukhvantsev¹, D. A. Rozhentsev¹, N. I. Shurov¹, E. S. Filatov^{1, 2}, N. K. Tkachev¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Powdered strontium and barium hexaborides were obtained by the method of electrochemical synthesis from their molten chlorides with the addition of oxides with the continuous introduction of boron oxide. Their chemical and phase composition, the content of impurities (no more than 2%) and the current efficiency were determined. An atypical formation of hexaborides not on the surface of the cathode, but in the adjacent electrolyte layer, which is observed in melts containing sodium chloride, is explained.

Keywords: hexaboride, strontium, synthesis, electrochemistry

REFERENCES

- 1. Matkovich V.I. Boron and refractory borides. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- Tromp H.J., Van Gelderen P., Kelly P.J., Brocks G., Bobbert P.A. CaB₆: a new semiconducting material for spin electronics // Physical Review Letters. 2001. 87. P. 016401.
- Souma S., Komatsu H., Takahashi T., Kaji R., Sasaki T., Yokoo Y., Akimitsu J. // Physical Review Letters. 2003. 90. P. 027202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.027202
- Rhyee J.S., Cho B.K. The effect of boron purity on electric and magnetic properties of CaB6 // J. Applied Physics. 20004. 95. P. 6675–6677.
- Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: Spravoch-nik [Diagrams of the state of binary metal systems: Reference book]. Mashinostroyeniye, 1996. (in Russian).
- 6. Shu-Qi Z. Synthesis of strontium hexaboride powder by the reaction of strontium carbonate with boron carbide and carbon // J. materials science letteres. 2003. **21**. P. 313–315.
- Guanghui M. Reaction synthesis and formation mechanism of barium hexaboride // Materials Letters. 2003. 57. P. 1330–1333.
- Panchatapa J. Synthesis and characterization of single-crystal strontium hexaboride nanowires // Nano Letters. 2008. 8. P. 3794–3798.
- 9. Jose T.P. Electrochemical synthesis and characterization of BaB₆ from molten melt // J. Mining and Metallurgy. 2009. **45**. P. 101–109.
- 10. Karimov K.R., Shurov N.I., Chernov YA.B., Filatov Ye.S. Elektrokhimicheskiy spo-sob polucheniya poroshka geksaborida kal'tsiya [Electrochemical method for producing calcium hexaboride powder]. Pat. RF № 2539593. 05.12.2014. (in Russian).
- 11. Bukhalova G.A., Burlakova V.M. // Izv. Vuzov. Khimiya i khim. Tekhnologiya. 1968. **11**. P. 955. (in Russian).
- Maksina N.V., Sosnovskaya L.K., Finkel'shteyn N.A., Ryutina N.M. // Zhurn. neorg. khimii. 1973. 18. P. 1098(in Russian).
- 13. Morachevskiy A.G., Shestorkin I.A., Busse-Machukas V.B. Natriy. Svoystva, pro-izvodstvo, primeneniye [Sodium. Properties, production, application]. SPb: Khimiya. 1992. (in Russian).
- Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // Molten salts chemistry. Interscience Publishers, 1964.
- 15. Richter D., Emons H.H. // Z. Chem. 1966. 6. № 11. P. 407–416.
- 16. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. (in Russian).
- Neumann B., Kroeger C., Juettner H. // Z. Elektrochem. Angew. Phys.Chem. 1935. 41. № 10. P. 725–736.
СМОЛЕНСКОМУ ВАЛЕРИЮ ВЛАДИМИРОВИЧУ - 70 ЛЕТ



10 октября 2019 г. исполнилось 70 лет доктору химических наук, главному научному сотруднику лаборатории радиохимии Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) Смоленскому Валерию Владимировичу.

Он родился 10.10.1949 г. в г. Свердловске. В 1972 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности "Технология электрохимических производств". В том же году поступил на работу в Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне ИВТЭ УрО РАН). В 1978 г. защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата химических наук, в 1994 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук.

Его научные интересы связаны с исследованием физико-химических и электрохимических свойств продуктов деления и актинидов в расплавленных солевых средах. Им выполнены пионерские работы в области высокотемпературной радиохимии соединений урана, плутония, америция, кюрия и компьютерного моделирования построения диаграмм Пурбе. Найдены условия пирохимического получения оксидов урана заданного состава с контролируемой величиной кислородного коэффициента, которые используются в настоящее время в качестве ядерного топлива на атомных электростанциях. Получены уникальные данные о поведении америция и кюрия в расплавленных хлоридах щелочных металлов, определены основные закономерности получения твердых растворов UO_2 — PuO_2 — ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Исследованы условия переработки высокоактивных радиохимических отходов в системе "жидкий металл—солевой расплав". Валерий Владимирович руководит и лично участвует в научных исследованиях по грантам Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), а также – в выполнении научных проектов в рамках федеральных целевых программ "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России" и по международным программам. На протяжении многих лет плодотворно сотрудничает с научно-исследовательским институтом атомных реакторов (г. Димитровград), работал по контрактам во французском ядерном центре Магсоule (Маркуль) и испанском ядерном центре CIEMAT (СИЕМАТ). С 2017 г. – профессор Харбинского инженерного университета (Китай). Член ученого совета и специализированного диссертационного совета ИВТЭ УрО РАН по защите кандидатских и докторских диссертаций. Награжден грамотами Президиума РАН и УрО РАН. По результатам исследований опубликовано более 300 печатных работ, в том числе 4 монографии, получено 13 авторских свидетельств и патентов.

Мы желаем юбиляру крепкого здоровья на долгие годы, не останавливаться на достигнутом, новых творческих свершений и успехов. С юбилеем, уважаемый Валерий Владимирович!