

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

2

Март - Апрель



2024



НАУКА

— 1727 —

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Контролируемый синтез наночастиц высокоэнтропийных материалов. Оптимизация традиционных и создание инновационных стратегий <i>В.А. Полухин, С.Х. Эстемирова</i>	115
Пряхина. Коррозионно-электрохимическое поведение металлматричных композитов Al-нано- Al_2O_3 в водном растворе 0.5M NaCl <i>А.Г. Квашиничев, Л.А. Елишина, В.И. Пряхина</i>	166
Изучение фазовых равновесий в двухкомпонентной органической системе дифенил – <i>n</i> -докозан <i>А.И. Казакова, И.К. Гаркушин, И.Г. Яковлев</i>	179
Линейный анализ устойчивости процесса затвердевания в ограниченной области при наличии конвекции в жидкости <i>Е.В. Маковеева, И.Е. Корозникова, А.Е. Глебова, А.А. Иванов, Д.В. Александров</i>	189
Изучение состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния <i>А.В. Панфилов, А.В. Коробков, В.В. Бузмаков, В.В. Терешин, А.А. Ившина, А.В. Абрамов, Д.А. Данилов, А.В. Чукин, И.Б. Половов</i>	211

CONTENTS

Controlled synthesis of nanoparticles of high-entropy materials. Optimization of traditional and creation of innovation strategies <i>V.A. Polukhin, S.H. Estemirova</i>	115
Corrosion electrochemical behavior of metal matrix composites “Al-nano-Al ₂ O ₃ ” in 0.5M NaCl aqueous solution <i>A.G. Kvashnichev, L.A. Yolshina, V.I. Pryakhina</i>	166
Study of phase equilibria in the two-component organic system biphenyl – <i>n</i> -docosane <i>A.I. Kazakova, I.K. Garkushin, I.G. Yakovlev</i>	179
Linear stability analysis of a solidification process with convection in a bounded region of space <i>Makoveeva E.V., Koroznikova I.E., Glebova A.E., Ivanov A.A., D.V. Alexandrov</i>	189
Study of the composition of the KCl–AlCl ₃ –ZrCl ₄ –HfCl ₄ melt in relation to extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides <i>A.V. Panfilov, A.V. Korobkov, V.V. Buzmakov, V.V. Tereshin, A.A. Ivshina, A.V. Abramov, D.A. Danilov, A.V. Chukin, I.B. Polovov</i>	211

УДК: 541.1285;44.022.22: [546.3-14:546.3-161]

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОПТИМИЗАЦИЯ ТРАДИЦИОННЫХ И СОЗДАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ СТРАТЕГИЙ

© 2024 г. В.А. Полухин^{1,*}, С.Х. Эстемирова^{1,**}

¹*Институт Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

**E-mail: p.valery47@yandex.ru*

***E-mail: esveta100@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.12.2023

После доработки 18.01.2024

Принята к публикации 31.01.2024

В последнее десятилетие резко возросло разнообразие высокоэнтропийных материалов (ВЭМ) в том числе за счет расширения исследований в область аморфных, нано- и гетероструктур. Интерес к наноразмерным ВЭМ связан, прежде всего, с их потенциальным применением в различных областях, таких как возобновляемая и «зеленая» энергетика, катализ, хранение водорода, защита поверхности и др. Развитие нанотехнологий позволило разработать инновационный дизайн наноразмерных ВЭМ с принципиально новыми структурами, обладающими уникальными физическими и химическими свойствами. Решаются проблемы контролируемого синтеза с точно заданными параметрами химического состава, микроструктуры и морфологии. При этом происходит модернизация традиционных технологий, таких как быстрый пиролиз, механическое сплавление, магнетронное распыление, электрохимический синтез и др. Наряду с этим появились инновационные технологии синтеза, такие как карботермический удар, метод управляемого спилловера водорода. В обзоре проанализированы методы синтеза наноразмерных ВЭМ для различных применений, которые были разработаны в последние 6–7 лет. Большинство из них является результатом модернизации традиционных способов, а другая группа методик представляет инновационные решения, стимулированные и вдохновленные феноменом ВЭМ.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, высокоэнтропийные материалы, наноразмерные материалы, стратегии синтеза, функциональные свойства

DOI: 10.31857/S0235010624020014

ВВЕДЕНИЕ

Ожидается, что многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые базируются на стратегии высокой энтропии смешения, станут новыми материалами, критически значимыми во многих промышленных отраслях [1–4]. Первоначально ВЭС определялись как смесь 5 и более элементов с равной или почти равной концентрацией атомных процентов [5],

но теперь область составов начинается от 3 основных элементов, а область концентраций может варьироваться в достаточно широких пределах [6]. Существенно увеличилось разнообразие высокоэнтропийных материалов, касающееся структурно-фазового состояния и химического состава. В их число входят мультикомпонентные сплавы, которые содержат несколько основных и несколько дополнительных элементов (Multi Principal Element Alloys, МРЕА) [6], сложные концентрированные мультифазные сплавы (Compositionally complex alloys, ССА) [7]; в последние годы активно изучаются высокоэнтропийные металлоподобные соединения, в которых металлические связи между атомами металла и неметалла сосуществуют с ионно-ковалентными связями: нитриды, карбиды, бориды, силициды, оксиды [8–11]. Мультикомпонентные объемные металлические стекла (bulk metallic glasses, BMGs), которые начали исследоваться немного раньше, чем ВЭС, получили свое новое развитие в качестве высокоэнтропийных металлических стекол (high-entropy bulk metallic glasses, HE-BMGs).

Особая микроструктура и свойства ВЭС открывают множество потенциальных применений. Первые исследования ВЭС были сосредоточены на изучении механических свойств, предполагая их конструкционное назначение. Путем варьирования химического состава ВЭС, применяя различные методы получения, используя термическую обработку для модификации микроструктуры, достигались требуемые механические свойства, которые соответствовали, а зачастую и превосходили свойства традиционных конструкционных материалов [12]. Затем интерес исследователей охватил обширную область, связанную с защитными покрытиями [2, 13]. В настоящее время растет интерес к ВЭМ с точки зрения функциональных свойств для всевозможных физико-технических и химических применений [14]. Возможность настроить магнитную подсистему открывает перспективы для создания магнитомягких, а также магнитокалорических материалов [15, 16]. Значительное снижение теплопроводности из-за сильного химического беспорядка в ВЭС делает их привлекательными в качестве потенциальных термоэлектрических материалов [17]. Наиболее интенсивные исследования в настоящее время ведутся в областях, связанных с энергетикой: катализ [18], хранение водорода [19], суперконденсаторы [20], электродные материалы аккумуляторов [21], твердотельные электролиты [22] и некоторые другие.

Недавние исследования показали, что при уменьшении размера зерен ВЭС до наномасштаба, их свойства критически изменяются, благодаря наноразмерным эффектам (эффекты малого размера, поверхностные, макроскопические квантовые эффекты и т.д.) [3, 4, 23–27]. Наноструктурирование позволяет дополнительно регулировать характеристики ВЭС за счет целенаправленного изменения его электронной структуры, поверхностных свойств, создания внутренних и внешних дефектов кристаллической структуры, настройки морфологии и создания уникального дизайна. Ожидается, что ВЭС могут предложить синергетически улучшенные функциональные возможности для использования их в самых различных областях.

В этом обзоре мы фокусируем внимание на стратегиях синтеза наноразмерных высокоэнтропийных материалов. Большая часть методов базируется на ставших уже традиционными, хорошо отработанных технологиях создания ВЭС; но для создания наночастиц потребовалась их модернизация, особенно, принимая во внимание многокомпонентный, зачастую плохо смешивающийся состав. Другая группа методов разработана совсем недавно целенаправленно под

высокоэнтропийные наноразмерные материалы с учетом конкретных композиций и согласно поставленным задачам. В обзоре также затронуты перспективы применения наноразмерных ВЭМ, которые связывают с решением некоторых наиболее острых проблем современного мира.

1. ОБЩАЯ КОНЦЕПЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЭС И «ОСНОВНЫЕ ЭФФЕКТЫ»

Первым, кто использовал концепцию высокой энтропии для объяснения удивительного феномена многокомпонентных твердых растворов с простыми кристаллическими структурами и очень высокой растворимости компонентов в этих структурах, был профессор Yeh в 2004 году [5], который и ввел термин «высокоэнтропийные сплавы» [5]. Согласно классическим правилам Юма-Розери для образования бинарных твердых растворов замещения необходимо, чтобы размеры, валентности и электроотрицательности атомов имели определенные соотношения; энтальпия и энтропия смешения также должны отвечать строгим требованиям [28].

Zhang и др. [29], а также Guo и др. [30] провели обширные исследования влияния этих же параметров при образовании ВЭСов, используя большой статистический объем сплавов, и нашли, что эти требования аналогичны таковым для бинарных сплавов и интерметаллидов. Они подтвердили, что образование простых (ГЦК, ОЦК) фаз ВЭС зависит главным образом от энтальпии смешения (ΔH_{mix}), энтропии смешения (ΔS_{mix}) и разницы между размерами атомов (δ). По результатам исследований большого объема данных они сделали следующий вывод. Для образования ВЭС (включая упорядоченные и неупорядоченные фазы) одновременно должны соблюдаться следующие условия: энтальпия смешения должна составлять $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль, разница размеров атомов должна находиться в диапазоне $0 \leq \delta \leq 8.5\%$, энтропия смешения должна быть в пределах $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/(К·моль) [30]. Эти условия вполне логичны, поскольку большое положительное значение ΔH_{mix} может послужить причиной фазового расслоения, а слишком большое отрицательное ΔH_{mix} обычно способствует образованию интерметаллических фаз. Значение δ должно быть достаточно малым, поскольку слишком большая разница размеров атомов приводит к избыточной энергии деформации и дестабилизирует простые структуры. Значение ΔS_{mix} должно быть достаточно большим, поскольку оно является основным стабилизирующим фактором для простых фаз. Для разупорядоченных ВЭС условия их образования более строги: $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ кДж/моль, $0 \leq \delta \leq 4.3\%$, $12 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 17.5$ Дж/(К·моль) [29]. Важнейшим критерием образования однофазных ВЭС с простыми структурами является параметр, основанный на конкуренции энтальпии и энтропии: $\varepsilon = |T\Delta S_{\text{mix}}/\Delta H_{\text{mix}}|$ [31]. Большое значение ε предполагает более высокую вероятность формирования однофазного неупорядоченного твердого раствора [31]. Параметром, который используют для предсказания типа кристаллической структуры (ОЦК или ГЦК) является концентрация валентных электронов (valence electron concentration, VEC). Guo и др., исследовав большое количество ВЭС, установили, что когда VEC сплава превышает 8, твердый раствор кристаллизуется в ГЦК структуре, если VEC меньше 6.87 – предпочтительной является ОЦК фаза [32]. Сосуществование фаз ГЦК и ОЦК наблюдается при значениях VEC от 6.87 до 8 [32].

Благодаря обширным исследованиям и систематизации накопленных знаний, свойства и характеристики ВЭС сведены к *четырем основным эффектам* [7]. *Эффект высокой энтропии* способствует образованию неупорядоченных твердых растворов в эквимольных или почти эквимольных мультикомпонентных сплавах (составах), а также позволяет преодолеть барьер несмешиваемости элементов. *Эффект искажения решетки*, вызванный большой разницей радиусов атомов, находящихся в эквивалентных позициях, приводит к сильным локальным искажениям решетки, что ведет к ряду следствий: микродеформации тормозят скольжение деформаций, что улучшает механические свойства; на искажениях увеличивается рассеяние фононов, что приводит к уменьшению теплопроводности и электропроводности, энергия на поверхности зерен повышается за счет повышенной концентрации дефектов вблизи поверхности, что является важным фактором для усиления адсорбции, активации и конверсии молекул в электрокаталитических процессах [33]. *Эффект замедленной диффузии* возникает из-за разности конфигураций атомов, которая приводит к вариациям длин связей локального окружения и разнице потенциальной энергии в различных узлах кристаллической решетки. Стремясь занять атомные позиции с наименьшей потенциальной энергией, атомы попадают в ловушки, вследствие чего энергия активации диффузии в ВЭС выше, чем в одно- или двухкомпонентных сплавах. Помимо этого, элементы, имеющие различные скорости диффузии, конкурируют между собой, препятствуя фазовым превращениям, требующим скоординированной диффузии многих атомов [34]. Низкие значения коэффициентов диффузии атомов в ВЭС определяют медленный рост зерен [35] и обеспечивают стабильность фазового состояния. Этот эффект является благоприятным фактором для получения и сохранения нанокристаллического состояния [36]. *«Коктейль»-эффект* представляет собой синергетическую реакцию, возникающую из-за нескольких разнородных компонентов смеси, конечные свойства которой непредсказуемы и превосходят простую сумму свойств компонентов [37]. В некотором роде «коктейль»-эффект представляет собой совокупность трех первых эффектов: высокой энтропии, искажений решетки и замедленной диффузии, благодаря чему ВЭСы проявляют некоторые неожиданные свойства [38].

Наноразмерные ВЭСы сохраняют уникальные свойства макрокристаллических высокоэнтропийных сплавов [36, 39, 40] и показывают помимо этого ряд дополнительных преимуществ: увеличенная удельная площадь поверхности, более высокая поверхностная энергия и более сильные синергетические эффекты. В ряде случаев наноразмерные ВЭС демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с их макрокристаллическими аналогами. Например, в некоторых работах наблюдали более высокую температуру плавления [41] повышенную прочность [42], более высокую устойчивость к окислению [43].

2. ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НАНОЧАСТИЦ (НЧ) ВЭМ

Основные стратегии синтеза наночастиц ВЭС можно разделить на две категории: первая категория использует стратегию «сверху вниз», для реализации которой используются объемные слитки или металлические мишени с необходимым фазовым и химическим составом (например, метод дуговой плавки, кристаллизация из расплава). Другая категория использует стратегию «снизу

вверх», заключающуюся, в большинстве случаев, в восстановлении прекурсоров металлов (например, солей металлов). Примечательно, что существует разница в стратегиях синтеза обычных и наноразмерных ВЭСов. Крупнокристаллические ВЭСы в основном изготавливаются с помощью нисходящей стратегии, такой как дуговая плавка [44, 45], механическое сплавление [46], магнетронное распыление [47], электрохимический метод [48]. Что касается синтеза наноразмерных ВЭС, то для их изготовления применяются как нисходящий, так и восходящий подходы. Нисходящие методы синтеза НЧ-ВЭС более просты в использовании и могут обеспечить высокую продуктивность. Однако полученные НЧ-ВЭС обычно имеют неравномерный гранулометрический состав и широкое распределение по размерам (0.5–20 мкм) [48]. Напротив, стратегия «снизу вверх» (гидротермальный синтез, быстрый пиролиз, «мокрая» химия, электроосаждение и др.) происходит в мягких условиях ($< 200^\circ\text{C}$), что позволяет контролировать размер частиц (2–10 нм), но его выход все же остается далеким от массового производства [48].

Трудности синтеза наноструктурированных ВЭС включают следующие ключевые моменты: надежное регулирование термодинамических и кинетических факторов для гомогенного смешивания различных элементов с разными химическими и физическими свойствами (температура плавления, смешиваемость, потенциал восстановления); сложность контроля размера, состава, формы и фазовой структуры наночастиц из-за агрегации при повышенных температурах [49]. В настоящее время прилагаются большие усилия для создания новых методик создания НЧ-ВЭС и уже накоплен достаточно большой объем инновационных идей и разработок. Далее мы рассмотрим последние разработки технологий синтеза НЧ-ВЭС, которые включают усовершенствованные традиционные методы, а также некоторые новые стратегии синтеза НЧ.

3. ОПТИМИЗАЦИЯ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НЧ-ВЭС

3.1. Нанокристаллизация металлических аморфных сплавов/стекол

Создание нанокристаллической структуры возможно через аморфный предшественник. В этом случае нанокристаллический материал производится в два этапа: 1) формирование аморфного состояния путем закалки жидкого сплава или прокаткой объемных кристаллических образцов; 2) частичная или полная кристаллизация аморфного сплава путем отжига. В зависимости от целевых свойств конечных ВЭС применяются различные режимы термической обработки. В случае магнитотвердых нанокристаллических материалов необходима полная [50] или почти полная [51] кристаллизация. Для конструкционных и магнитомягких нанокристаллических ВЭС оптимальные механические и магнитные свойства достигаются после частичной кристаллизации аморфных предшественников [52, 53], что означает, что они представляют собой двухфазные материалы, состоящие из кристаллических НЧ и аморфной матрицы [54, 55].

Li и др. получили полностью рекристаллизованный ультрамелкозернистый ВЭС $\text{Al}_{0.1}\text{CrFeCoNi}$ с обильными двойниками (49.9%) и множественными деформациями с помощью ступенчатой холодной прокатки слитка и последующим кратковременным отжигом при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1.5, 2.5, 5 и 30 мин [56]. Средний размер зерен составил 580 нм, 1.4 мкм, 2.5 мкм и 4.2 мкм, соответственно времени отжига. Исходный ВЭС был получен методом вакуумной

индукционной левитационной плавки чистых металлов и обладал ГЦК-структурой. Было установлено, что двойники и микродеформации эффективно препятствовали скольжению дислокаций, что являлось причиной повышенной прочности и пластичности.

Группа Tirthu и др. получили исходный ВЭС $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2$ методом дуговой плавки, а затем подвергли его холодной прокатке и дальнейшей термической обработке при 800°C в течение часа [57]. Структура исходного слитка состояла из эвтектических мелких спиновидных областей с фазами ГЦК и ОЦК/ V_2 с пластинчатой морфологией. После прокатки материал имел ламеллярную нанокристаллическую структуру, а после кратковременного отжига приобрел ультратонкую микродуплексную структуру с преимущественной ГЦК фазой и средним размером зерна 420 нм. Полученный ВЭС обладал повышенной прочностью на разрыв (1100 МПа) и высоким пределом текучести (~880 МПа). Улучшение механических свойств авторы связали с ультрамелкозернистой морфологией микродуплекса и оптимальным балансом между мягкой ГЦК и жесткой V_2 фазами.

Sun и др. изучили нанокристаллизацию аморфного многокомпонентного сплава $\text{Fe}_{74.5}\text{Cu}_1\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Al}_2$ (Finemet) в процессе изотермического отжига при $T = 831$ К в течение 10, 30, 60 и 120 мин с последующей закалкой в воду [58]. Исходный аморфный ВЭС, был синтезирован методом дуговой плавки из высокочистых элементов, а затем подвергнут спиннингованию в атмосфере аргона со скоростью вращения диска около 50 м/с для получения лент. Кристаллизация аморфных лент происходила в две стадии, которые сопровождалась эндотермическими эффектами. Конечный материал представлял собой НЧ (30 нм) с ОЦК-структурой ($\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$) и небольшого количества НЧ Fe_2B , которые были включены в аморфную матрицу. Испытания показали, что отожжённый аморфно-нанокристаллический сплав имел повышенные показатели твердости и модуля Юнга [58].

3.2. Печной пиролиз

Традиционный метод пиролиза в пиролизных печах широко используется для получения НЧ металлов, благодаря простоте оборудования с большим выходом конечного продукта. Схема синтеза включает импрегнирование зернистых подложек (корунд, углеродные материалы) солями металлов и термическое разложение их в трубчатой печи.

Биметаллические катализаторы чаще всего синтезируют в реакторе, вводя подложку с прекурсорами в горячую зону реактора (пиролиз в неподвижном слое). Однако подобный синтез катализаторов на основе ВЭС может быть применим только при тщательном подборе компонентов, поскольку разница



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки ПБДС для синтеза НЧ-ВЭС [59].

в восстановительных потенциалах может привести к фазовому расслоению. Учитывая это, Li с сотрудниками [56] успешно выполнили синтез НЧ-ВЭС CoCrFeMnNi методом пиролиза нитратов металлов на активированном угле при $T = 1273$ К в течение 3 ч. Однофазный ВЭС CoCrFeMnNi кристаллизовался в ГЦК-фазе, имел развитую макропористую структуру с большой удельной поверхностью; средний размер кристаллитов не превышал 89 нм. Полученный катализатор показал отличные каталитические характеристики, сравнимые с катализаторами из благородных металлов.

Gao с коллегами [59] разработали простую стратегию пиролиза в быстро движущемся слое (Fast Moving Bed Pyrolysis, FMBP) для синтеза катализаторов ВЭС, содержащих до 10 металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Sn, Ir, Pt и Au). В качестве подложек они использовали углеродную сажу, оксид графена, γ - Al_2O_3 и цеолит (пермутит) (рис. 1). Реакция восстановления проходила при температуре 923 К в течение 5 с. Сплавы представляли собой нанодисперсные ГЦК-ВЭС с узким распределением частиц (около 2 нм). Испытания показали, что пятикомпонентный (FeCoPdIrPt) НЧ-ВЭС обладает высокой активностью (в 26 раз выше, чем у коммерческого Pt/C), и исключительной стабильностью (150 ч) при каталитическом расщеплении воды и выделении водорода.

3.3. Метод жидкофазной импульсной лазерной абляции

Метод лазерной абляции использует нисходящую стратегию получения наноразмерных материалов и заключается в облучении и абляции импульсным лазером высокой мощности металлической мишени в жидкой среде. В процессе облучения мишень нагревается, плавится и испаряется. При этом формируются наночастицы диспергированные в жидкой среде изучен [60, 61]. В зависимости от мощности лазера этот метод может обеспечить получение материала со скоростью примерно 1 г в минуту. Этот метод начал использоваться с начала 90-х годов и оказался полезен

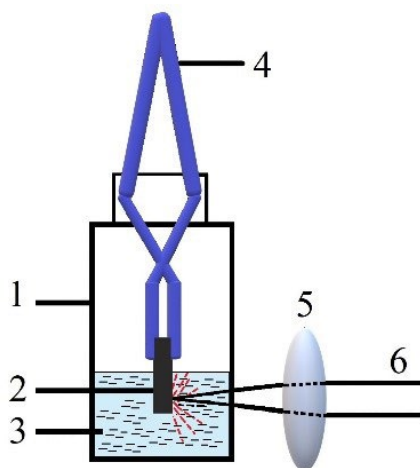


Рис. 2. Схема процесса лазерной абляции металлов в жидкости для получения НЧ-ВЭС: 1 – емкость с образцом; 2 – металл; 3 – растворитель; 4 – фиксирующий пинцет; 5 – линза; 6 – лазерный луч [63].

для получения НЧ-ВЭС (рис. 2) [62, 63]. Как правило, мишени для этого метода изготавливаются из объемных ВЭС, полученных методами дуговой плавки, сплавления или высокотемпературного твердофазного синтеза. Контроль химического состава и структурно-фазового состояния решается путем подбора режимов облучения и типа жидкости.

Waag и др. достигли высокой производительности (3 г/ч) сверхмалых НЧ-ВЭС CoCrFeMnNi (< 5 нм) со структурой ГЦК при пикосекундном импульсном лазерном облучении в водной среде без использования стабилизаторов [64]. При использовании этанола в качестве жидкой среды производительность уменьшалась в 50 раз. Jahangiri и др. при фемтосекундной импульсной лазерной абляции получили наночастицы (~ 18 нм) тугоплавкого высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr с ГЦК структурой [65]. Для определения влияния параметров процесса абляции, они варьировали плотность мощности лазерного импульса (0.1, 0.16 и 0.23 мДж/см²) и типа жидкости (дистиллированная вода, этанол, н-гексан). Система Spectra-Physics Spitfire Ace генерировала импульсы длительностью 120 фс вблизи длины волны 800 нм при частоте следования импульсов порядка 1 кГц. Наилучшие результаты (отсутствие примесей оксидов металлов, малый размер кристаллитов) были получены при использовании н-гексана в качестве жидкой среды, оптимальная плотность мощности лазерного импульса составила 0.1 мДж/см².

В исследовании Rawat и др. был использован метод двухэтапной лазерной абляции для синтеза неэкваторных НЧ-ВЭС $\text{Al}_{40}(\text{SiCrMnFeNiCu})_{60}$ [66]. На первом этапе мишень состава $\text{Al}_{40}(\text{SiCrMnFeNiCu})_{60}$ подверглась абляции в деионизированной воде с использованием наносекундного (8 нс) импульсного лазера с длиной волны 1064 нм и плотностью лазерного импульса 80 Дж/см². Коллоидный раствор наночастиц, сохранил исходное фазовое состояние (тип B2 AlFe и Cr_5Si_3). Повторное облучение коллоидного раствора привело к образованию на поверхности наночастиц Cu-Ni нанопреципитата с ГЦК-структурой.

3.4. Механосинтез монофазных НЧ-ВЭС и гибридных НЧ-ВЭМ в шаровых и вибрационных мельницах

Синтез НЧ-ВЭС в шаровых мельницах. Одним из традиционных методов получения наноматериалов является механическое сплавление порошков-прекурсоров в высокоэнергетической шаровой мельнице. Однако механосинтез требует много времени и сопровождается загрязнениями конечного продукта материалом мелющей гарнитуры, нежелательными фазовыми превращениями и рекристаллизацией. Для предотвращения всех этих процессов, а также для повышения эффективности синтеза, авторы [67] и [68] применили различные способы. Salemi и др. [67] получили однофазный экваторный ВЭС CuNiCoZnAl с ГЦК-структурой и размером кристаллитов 15 нм после 50 часов размола с помощью одновременного использования мелющих шаров (закаленная хромистая сталь) различного радиуса (20, 16 и 10 мм). Скорость вращения основного барабана составляла 350 об./мин. Shkodich и др. [68] получили однофазный твердый раствор CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой и размером кристаллитов 8 нм в водоохлаждаемой планетарной мельнице в течение 120 мин. Смесь порошков элементарных Co, Cr, Fe, Ni и Cu механоактивировалась в среде аргона с использованием шаров из нержавеющей стали диаметром 7 мм, скорость диска составила 700 об./мин.

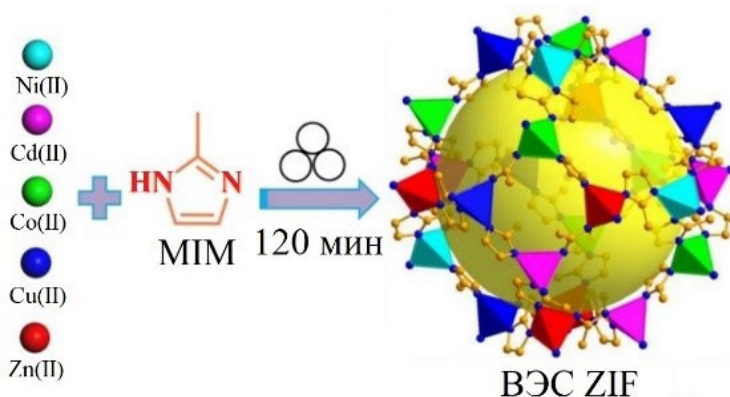


Рис. 3. Схема синтеза гибридных НЧ-ВЭС. Конечный высокопористый НЧ-ВЭС состоит из металлических кластеров и органических мостиковых лигандов на цеолит-имидазольном каркасе с большим количеством активных металло-органических центров (MIM – 2-метилимидазол) [69].

Синтез гибридных НЧ-ВЭМ. Метод «энтропийно-управляемой механохимии» был использован для синтеза гибридных высокоэнтропийных материалов на полиметаллическом цеолитовымидазольном каркасе (high-entropy zeolitic imidazolate framework – HE-ZIF) [69]. Материалы ZIF представляют собой подсемейство металлоорганических каркасов (МОК), обычно содержащих один или два металла, обладают высокой пористостью, богатым структурным разнообразием, исключительной химической и термической стабильностью и высокой каталитической активностью [70]. Материалы МОК находят применение в самых разнообразных областях: адсорбции, разделение газов, катализ, фотокатализ и др. Бурное развитие высокоэнтропийных материалов побудило создание высокоэнтропийных ZIF. Механохимия оказалась подходящим методом, поскольку не использует высокие температуры, которые приводят к разрушению органического материала. Хи и др. получили гибридный HE-ZIF с помощью измельчения в шаровой мельнице смеси оксидов ZnO, CuO, CdO, Ni(OAc)₂, Co(OAc)₂, с добавлением избыточного количества 2-метилимидазола в течение 120 мин [69]. Полученный HE-ZIF, содержащий пять металлов (Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) и Cu(II)), распределенные случайным образом на органическом каркасе (рис. 3) показал повышенную каталитическую конверсию CO₂ в карбонат, по сравнению с материалами ZIF, состоящими из одного или двух металлов. Причиной повышенной каталитической активности авторы считают возникновение синергетического эффекта пятикомпонентного сплава.

Синтез НЧ-ВЭС в вибрационной мельнице. Принципиально другой способ был разработан Кумар с сотрудниками [71]. Они спроектировали и создали вибрационную одношаровую криомельницу (рис. 4) с диаметром шара 5 см, материал гарнитуры WC. Размольная чаша мельницы располагалась в резервуаре с жидким азотом. Конструкция мельницы обеспечивала низкую температуру внутри мелеющей чаши – 160 ± 10°С, внутренний объем чаши продувался инертным газом для предотвращения окисления металлов. В качестве прекурсоров использовались три различных ВЭС: два сплава с ГЦК-структурой (Fe_{0,2}Cr_{0,2}Mn_{0,2}Ni_{0,2}Co_{0,2},

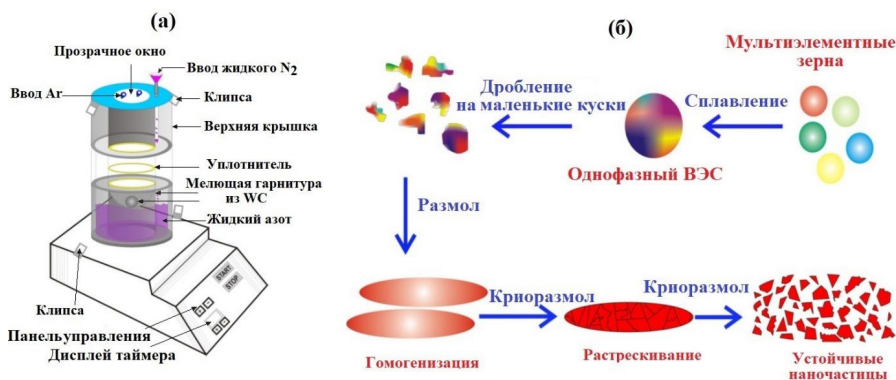


Рис. 4. (а) Схема одношаровой вибрационной криомельницы, изготовленной по индивидуальному заказу; (б) схема формирования НЧ-ВЭС в криогенной мельнице [71].

$\text{Cu}_{0.2}\text{Ag}_{0.2}\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.2}\text{Pd}_{0.2}$) и один сплав $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$ с ОЦК-структурой. Все исходные сплавы были приготовлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона с последующей гомогенизацией при 1000°C в течение 6 ч. Перед измельчением в мельнице слитки дробились на более мелкие кусочки.

В результате криогенного измельчения размер кристаллитов составил 4–9 нм при оценке методом просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновский дифракционный анализ дал немного больший диапазон – 19–51 нм.

3.5. Метод дугового разряда

Суть метода дугового разряда (arc-discharge method) заключается в испарении исходного материала посредством дугового разряда между электродами с последующей конденсацией и ростом наночастиц (рис. 5). Традиционно этот метод используется для создания металлических, оксидных и углеродных наноструктур (нанотрубок, фуллеренов) [72, 73]. Мао и др. [74] модифицировали метод дугового разряда для синтеза НЧ-ВЭС, состоящих из пяти и шести элементов (Co, Cr, Cu, Fe, Ni и Al). Авторы изготовили мишени из микрозернистых порошков металлов диаметром 50 мм и толщиной 10 мм, которые поместили на графитовый тигель, служивший анодом. Катодом служила графитовая игла диаметром 5 мм. Испарение мишени проводилось в смеси газов Ar и H₂. Наночастицы осаждались внутри камеры в виде сплава с размером частиц 80–180 нм. В данной работе было установлено влияние концентрации Al на эволюцию микроstructures, коррозионную стойкость и магнитные свойства наночастиц. Для образцов с высоким содержанием Al (8.54 и 15.73 мас.%) микроstructure представляла собой смесь ГЦК и ОЦК фаз, а свежеприготовленные наночастицы демонстрировали типичное магнитомягкое поведение. В то же время, в этих составах снижалась коррозионная стойкость в 10% растворе HCl. Для образца с содержанием Al 2.72 мас.% кроме фазы ОЦК наблюдалась упорядоченная фаза L1₂ типа M₃Al, которая способствует повышению коррозионной стойкости.

Метод дугового разряда использовали Liao и др. [75] для синтеза наноразмерных материалов с фототермическим эффектом, представляющих собой сложные структуры типа ядро-оболочка: НЧ-ВЭС, заключенные в многослойные графитовые



Рис. 5. Схема установки для синтеза НЧ-ВЭС методом дугового разряда [73]

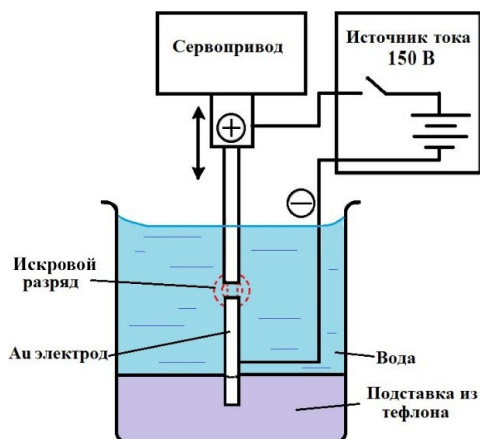


Рис. 6. Схема синтеза НЧ-ВЭС методом искрового разряда на постоянном токе [78].

оболочки (ВЭС С-НЧ). Цилиндрические мишени, спрессованные из порошков металлов (Fe, Co, Ni, Ti, V, Cr, Mn, Cu), помещались в камеру дуговой плазменной установки и использовались в качестве анода, катодом служили углеродные стержни. Камера заполнялась метаном в качестве реакционного газа. Продолжительность процесса синтеза в дуговом разряде ($U = 33 \text{ В}$, $I = 230 \text{ А}$) составляла 5–10 мин. Нанокapsулы FeCoNiTiVCuC , FeCoNiTiMnCuC и FeCoNiVMnCuC были представлены однофазными ГЦК ядрами, тогда как Cr-содержащие составы формировали двухфазные ГЦК и ОЦК частицы. Средний размер наночастиц составлял 20–30 нм, а толщина углеродной оболочки 2–3 нм. В образце с наибольшим количеством элементов FeCoNiTiVCrMnCuC скоростью испарения и эффективность преобразования энергии при одном солнечном облучении достигла практически значимых величин $2.66 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ и 98.2% соответственно.

Интересные результаты получили Bai с сотрудниками [76] при исследовании коррозионных свойств НЧ-ВЭС FeCoNiTiCu , полученного методом дугового

разряда. Цилиндрическая мишень была спрессована из порошков металлов и подвергнута испарению в камере, заполненной водородом. Процесс синтеза занял 5–6 минут, в результате чего был получен НЧ-ВЭС с ГЦК структурой и размером частиц 93 нм. Исследования эволюции материала при окислении в условиях нагрева на воздухе показало, что элементы начинают окисляться в следующем порядке Fe, Co, Ni и Cu. При этом обнаружилось, что НЧ трансформируются в структуры ядро/оболочка и полые структуры при различных температурах отжига.

3.6 Метод искрового разряда

Методика искрового разряда (spark discharge method) была разработана для получения наночастиц золота авторами [77], и позже адаптирована для синтеза наночастиц ВЭС [78]. Этот метод не требует сложного и дорогостоящего технического оборудования и позволяет получить наночастицы размером до 20 нм. Метод использует нисходящую стратегию получения наноматериала и основан на испарении поверхности электродов под воздействием разрядного тока, с последующей конденсацией паров и образованием наночастиц. В качестве электродов Wu и др. [78] использовали слитки ВЭС, полученные методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере аргона. Искру мощностью 500 Вт импульсами по 50 мкс генерировали с использованием источника постоянного тока между двумя движущимися друг к другу электродами цилиндрической формы 3 и 10 мм. Процесс проводился в резервуаре с дистиллированной деионизированной водой. Когда расстояние между двумя электродами достигало примерно 1 мм, появлялась искра и происходило испарение материала электрода (рис. 6). При этом атомы разных элементов испарялись и снова конденсировались в наночастицы, диспергированные в воде с образованием коллоидных суспензий. Чтобы избежать агломерации и сохранить НЧ в виде суспензии, в коллоидный раствор добавляли поливинилпирролидон (ПВП). Используя этот метод, Wu и др. [78] получили НЧ-ВЭС CoCrFeNiPt и $\text{CoFeNiCr}_{0,5}\text{Pd}_{0,8}$ размером ~ 20 нм, которые можно использовать в качестве катализаторов.

Feng и др. сообщили, что искровая плазма позволяет контролировать состав наночастиц ВЭС путем смешивания паров различных металлов. Благодаря простоте смешивания полученные наночастицы представляют собой однородную однофазную структуру и могут применяться для аддитивного производства. Feng с коллегами синтезировали стабильные наночастицы ВЭС (< 5 нм) путем закалки паровой смеси, содержащей различные металлические элементы (скорость закалки: 10^7 – 10^9 $\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$). Путем направленного потока воздуха и осаждения на поверхность был успешно синтезированы трехмерные наноструктурные бинарные FePd, трехкомпонентные IrCuPd, четырехкомпонентные AuAgCuPd, пятикомпонентные NiCrFeCuPd и шестикомпонентные NiCrCoMoCuPd (всего 55 сплавов) со случайным элементным составом [79].

3.7 Методы «мокрой» химии

«Мокрая» химия (*wet chemical methods*) – это совокупность методов получения нано- и ультрадисперсных неорганических порошков из водных и неводных растворов путем совместного восстановления солей металлов. Метод реализует

восходящую стратегию и может включать несколько стадий, включая нагрев (сольтотермический синтез). Процесс синтеза может занимать от нескольких часов до нескольких дней, поскольку химические реакции проводятся при низких температурах. До начала активных исследований ВЭС составы большинства синтезированных традиционными методами «мокрой» химии сплавов, не содержали больше трех различных металлов [80]. Для синтеза НЧ-ВЭС возникла необходимость усовершенствовать метод за счет вспомогательных стадий. Первыми попытку синтезировать НЧ-ВЭС предприняли Singh и др. [81] в 2015 году. Авторы сообщили о синтезе ВЭС FeCoCrCuNi с ГЦК структурой и сферической формой наночастиц размером ~26 нм. Хлориды металлов смешивали в бензиловом эфире и восстанавливали поэтапно при нагреве до 250°C в атмосфере аргона, сначала добавляя олеиновую кислоту и олеиламин, затем супергидрид (LiBEt₃H). Синтез ультрамелких (< 10 нм) однофазных НЧ-ВЭС является сложной задачей не только из-за большой разницы в химических и физических свойствах смешиваемых элементов. Для предотвращения агрегации наночастиц требуется использование стабилизирующих агентов.

Feng и др. [82] разработали синтез сверхмалых НЧ-ВЭС NiCoFePtRh со средним размером 1.68 нм. Синтез состоял из двух стадий. На первой стадии 7-, 6- и 4-водные сульфаты Fe, Ni, Co, Rh и Pt растворяли в растворе серной кислоты в камере, наполненной аргоном, добавляли сажу, насыщенный водный раствор боргидрида натрия. Затем полученные прекурсоры переносили в трубчатую печь и восстанавливали в токе H₂/Ar при 350°C в течение 3 часов до получения композита НЧ-ВЭС/С (5 мас. %). Композиты показали чрезвычайно высокие каталитические характеристики для электрокаталитического производства водорода.

Wu и др. [83] сообщили о получении НЧ-ВЭС, который содержал пять металлов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt), с помощью простого однореакторного полиольного синтеза, в котором в качестве восстановителя и, одновременно, растворителя использовался триэтиленгликоль. Полученные НЧ-ВЭС IrPdPtRhRu с различным соотношением металлов имели ГЦК структуру со средним диаметром частиц 5.5 нм. Полученные катализаторы показали гораздо более высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода в кислых и щелочных растворах, чем монометаллические НЧ и коммерческие Pt/С-катализаторы. Кроме того, они продемонстрировали более высокую стабильность.

Сверхмалые частицы ВЭС для электрокаталитического окисления этанола синтезировала группа Jin и др. [84] простым одноэтапным методом без использования поверхностно-активных веществ для стабилизации частиц. Прекурсоры металлов Pt, Pd, Cd, Zn растворяли в олиеламинах, к раствору добавляли восстановитель – глюкозу, обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа, затем нагревали до 250°C и выдерживали при этой температуре в течение 9 часов. После промывки и центрифугирования были получены НЧ-ВЭС PtPdCdZnCo (НЧ = ~2.6 нм) со структурой ГЦК, который показал сверхвысокую массовую активность (2.86 и 11.1 А мг⁻¹_{Pt} в кислой и щелочной средах соответственно). Повышенная активность катализатора объясняется оптимизированным составом за счет введения других элементов (помимо Pt), работающих как каталитические центры, благодаря синергетическому эффекту ВЭС.

С помощью одноэтапного метода «мокрой» химии группа Wei с сотрудниками [85] создали НЧ-ВЭС PtCoMoPdRh размером 2.0–2.4 нм с удивительной

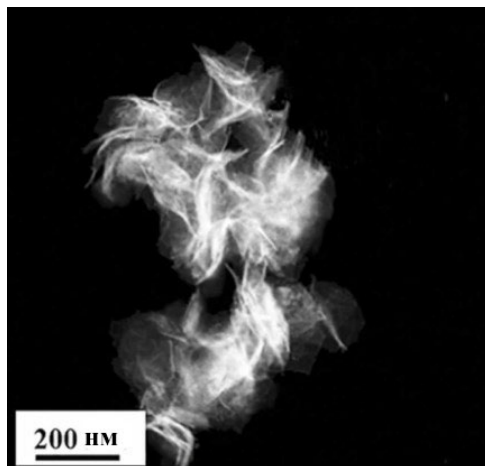


Рис. 7. Изображение микроструктуры НЧ-ВЭС PtCoMoPdRh, имеющей вид «эластичного наночетка», полученное с помощью высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (high-angleannular dark-field scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM) [85]

морфологией которой они дали название «эластичные наночетвы» (рис. 7). Авторы исследовали роль металлов в формировании «наночетов» PtCoMoPdRh и установили, что Pd играет ключевую роль в формировании пятикомпонентного ВЭС, а Mo способствует образованию «наночетов». Эффект скручивания «лепестков» «цветка», показанный на рис. 7 объяснен деформацией сжатия и растяжения вдоль кристаллографического направления (111) на 9.6 и 8.3 % соответственно относительно периода ГЦК решетки Pt, что является следствием многокомпонентности сплава. «Наночетвы» PtCoMoPdRh показали отличную каталитическую активность в реакции выделения водорода в щелочном электролите с массовой активностью $16.64 \text{ A мг}^{-1}_{\text{ВЭС}}$, что в 6.38 раза выше, чем у коммерческого Pt/C. Экспериментальные результаты в сочетании с теоретическими расчетами показывают, что снижение энергетических барьеров диссоциации воды и облегчение адсорбции H в основном объясняются наличием нескольких.

3.8 «Мокрая» химия с применением ультразвука

В отличие от традиционных методов «мокрой» химии, Liu и др. [80] использовали ультразвук (УЗ) для производства сверхмалых НЧ-ВЭС при облучении суспензии, содержащей прекурсора ВЭС. Акустическая кавитация, возникающая в процессе ультразвуковой обработки, способна мгновенно генерировать огромную энергию и давления ($T \sim 5000^\circ\text{C}$, $P \sim 2000 \text{ атм}$) в короткие промежутки времени (10^{-9} с) в локализованных микроскопических областях жидкости. Авторы синтезировали НЧ с размером частиц $\sim 3 \text{ нм}$ трех составов ВЭС: пятикомпонентного PtAuPdRhRu, четырехкомпонентного PtAuPdRh и трехкомпонентного PtAuPd. В качестве прекурсоров были использованы K_2PdCl_4 , HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , RuCl_3 и RhCl_3 , которые растворяли в эквимольных количествах в этиленгликоле с добавлением расчетного количества углеродного носителя X-72 (сажа). Смесь

подвергали ультразвуковому воздействию мощностью 750 Вт и частотой 20 кГц в течение 10 минут. Отфильтрованные и высушенные осадки представляли собой аморфные НЧ-ВЭС на углеродной основе, которые затем прокаливали в атмосфере N_2 при 500 или 700°C в течение 2 часов для получения стабильных нанокатализаторов ВЭС НЧ/С. Полученные нанокатализаторы обладали повышенной электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода, что объяснялось высокой энтропией ВЭС и сильным синергетическим эффектом.

Окежігі и другие [86] также использовали УЗ для синтеза высокоэнтропийного нанокатализатора AuPdPtRhRu с использованием спиртовых ионных жидкостей (рис. 8). Прекурсоры, углеродная основа и режимы ультразвуковой обработки были аналогичными тем, что применялись в [80], за одним исключением: авторы [86] получили AuPdPtRhRu/С без последующего прокаливания. Катализатор продемонстрировал превосходные каталитические характеристики для селективного гидрирования фенола в циклогексанон и превосходную производительность. Эта же группа использовала УЗ для синтеза высокоэнтропийных оксидов $CeHfZrSnErO_x$ со структурой флюорита для стабилизации нанокластеров благородных металлов в архитектуре ВЭО [87]. Полученный катализатор Pd/CeHfZrSnErO_x продемонстрировал хорошие каталитические характеристики при окислении CO, превосходя традиционный катализатор Pd/CeO₂ [87].

Kekha с сотр. [88] разработали двухэтапный способ получения НЧ-ВЭС/графен с антикоррозийными свойствами с использовали УЗ. На первом этапе порошок графита высокой чистоты механически измельчали совместно с порошками металлов (Ni, Cr, Co, Cu, Fe) в среде толуола в течение 80 часов в шаровой мельнице с гарнитурой из хромистой стали для получения механической высокодисперсной смеси металлов и графита. Затем этот композит обрабатывали ультразвуком в растворе спирта и лаурилсульфата натрия в течение 2 часов для синтеза твердого раствора ВЭС и эксфолиации графита. Различными

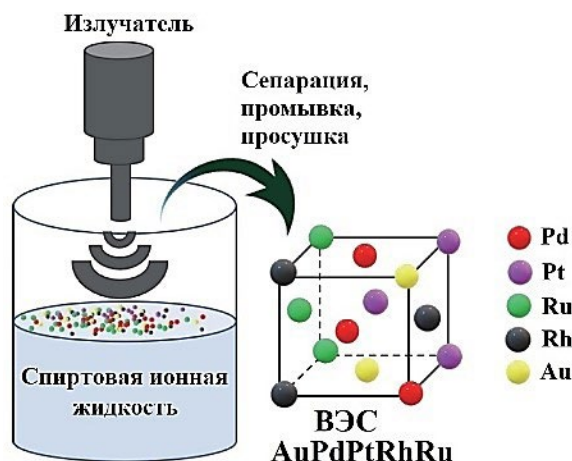


Рис. 8. Схема синтеза нанокатализаторов на основе ВЭС с помощью «мокрой» химии с применением УЗ и спиртовой ионной жидкости [86].

методами анализа было установлено, что композит представлял собой графен с декорированными на нем НЧ-ВЭС NiCrCoCuFe с ГЦК структурой. Испытания показали, что композит обладает превосходной коррозионной стойкостью и может быть использован в качестве защитного покрытия.

3.9 Темплатные методы

Темплатные методы являются простым и эффективным решением синтеза нанокompозитных материалов размером, морфологией, структурой и архитектурой которых можно эффективно управлять. Преимуществами являются также простота и дешевизна оборудования, а также относительно высокие скорости химических реакций. Методом хорошо зарекомендовал себя при синтезе наноматериалов в виде нанопроволок, нанолент, нанотрубок, нанолентов и других наноструктур, используемых в катализе, фотокатализе, адсорбции, разделении газов. Процесс синтеза включает в себя следующие основные этапы: 1) приготовление жесткого темплата; 2) введение прекурсоров в жесткий темплат; 3) удаление жесткого темплата. В последние годы темплатные методы получили импульс для дальнейшего развития при создании НЧ-ВЭС.

Массивы нанотрубок из пятикомпонентного сплава PdNiCoCuFe методом темплатного электроосаждения были получены Wang с сотр. [89]. Синтез включал 3 стадии: 1) электроосаждение ZnO на титановую подложку в растворе нитрата цинка и нитрата аммония (создания массива наностержней ZnO), электроосаждение сплава PdNiCoCuFe из хлоридов Pd, Fe, Co, Cu и Ni на поверхность наностержней; 2) растворение наностержней ZnO в растворе щелочи NaOH (рис. 9). Внутренний диаметр, толщина стенок и длина полученных нанотрубок сплава PdNiCoCuFe составили 300–400 нм, 150 нм и 1.8 мкм соответственно. Нанотрубки показали превосходную каталитическую активность и долговременную стабильность цикла электроокисления метанола, что было объяснено с точки зрения синергетического эффекта ВЭС [89].

Группа Huang и др. [90] разработали темплатный метод получения электрокатализаторов для разложения воды или кислородсодержащих сред для получения кислорода. Катализаторы представляли собой наностержни из пятикомпонентного ВЭС MnFeCoNiCu, выращенные на поверхности углеродной



Рис. 9. Схема изготовления нанотрубок ВЭС PdNiCoCuFe методом темплатного электроосаждения [89].

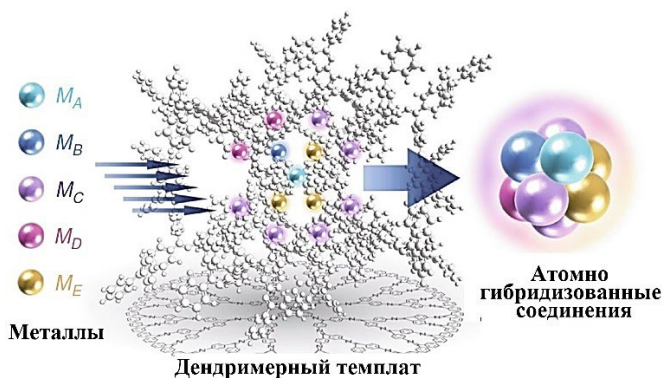


Рис. 10. Схема темплатного синтеза «субнанокластеров» ВЭС с использованием дендримера [91].

ткани. В качестве прекурсоров были использованы пятикомпонентные МОК выращенные в форме наностержней диаметром около 200 нм на поверхности углеродной ткани (темплат) сольвотермическим методом. Исходными металлсодержащими соединениями были $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2)$, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, в качестве растворителя использовалась 2,5-дигидрокситерефталевая кислота. Последующий пиролиз в атмосфере H_2/Ar при контролируемой температуре 350°C и 450°C и времени 1 и 2 часа для каждой стадии соответственно привел к образованию однофазных наночастиц ВЭС (MnFeCoNiCu) размером менее 5 нм. Наночастицы представляли собой ГЦК кристаллы с большой концентрацией различных дефектов кристаллической решетки (двойники, дислокации, дефекты упаковки), что способствовало повышению их каталитической активности. Исследование электрокаталитических свойств показало не только высокую каталитическую активность при разложении водного щелочного раствора, но и высокую долговечность по сравнению с биметаллическими наносплавами (CoNi , FeNi , FeCo , MoNi), а также тройными наносплавами (IrNiCo , NiCoFe) [90].

Tzukamoto и др. [91] использовали в качестве темплатифенилазотинный дендример для получения «субнанокластеров» ВЭС состава $\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Au}_3\text{Bi}_2\text{Sn}_6$. Соли металлов (GaCl_3 , InBr_3 , AuCl_3 , BiCl_3 , SnBr_2) осаждались на иминных центрах дендримера PyTPM-G4 с образованием комплекса дендримера с пятью солями металлов $(\text{GaCl}_3)_1(\text{InBr}_3)_1(\text{AuCl}_3)_3(\text{BiCl}_3)_2(\text{SnBr}_2)_6 @ \text{PyTPM-G4}$, а затем восстанавливались с помощью NaBH_4 (рис. 10). В результате были получены «субнанокластеры» размером ~ 1 нм. Авторы подчеркивают, что матрица дендримера способствует синтезу многокомпонентных субнанокластеров, позволяет контролировать их размер и подавляет агрегацию. Анализ энергии связи элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволил сделать вывод о наличии гибридации атомных орбиталей, что, по мнению авторов, делает возможным синтез мультикомпонентных сплавов.

Li с сотрудниками [92] предложили «синергетическую стратегию сдерживания» для контроля роста НЧ-ВЭС FeCoNiCuPd во время нагрева до 1273 К.

В качестве подложки (темплата) был выбран двумерный мезопористый нитрид углерода (C_3N_4), на который были нанесены прекурсоры металлов. Регулярные ароматические гетероциклы C–N служили координационными центрами для закрепления прекурсоров металлов и предотвращения роста кристаллитов. Затем этот гибридный материал был покрыт слоем полидофамина, чтобы еще больше ограничить рост наночастиц во время процесса нагрева. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что наночастицы FeCoNiCuPd диаметром около 150 нм были равномерно диспергированы на ультратонких углеродных нанолитах. Усиление электрокаталитических характеристик авторы объясняют синергетическим эффектом мультикомпонентного сплава.

Zhu и др. [93] получили НЧ высокоэнтропийного сплава FeCoNiCuPd на обогащенных азотом мезопористых углеродных нанолитах (nitrogen-rich mesoporous carbon, mNC) методом межфазной самосборки. Синтез включал два ключевых этапа: 1) подготовка органо-неорганических композитов с гомогенным распределением атомов металлов; 2) термообработка композита в атмосфере NH_3 или N_2 (рис. 11).

В раствор диблок-сополимеров PEO-*b*-PMMA (polyethyleneoxide-*b*-polymethylmethacrylate, полиэтиленоксид-полиметилметакрилат) в тетрагидрофуране при добавлении H_2O и этанола, происходило образование мицелл PEO-*b*-PMMA; в этот же раствор добавляли дофамин и соли металлов, которые реагировали между собой с образованием комплекса Me-катехоламин (metal-catecholamine, MC); в результате взаимодействия между мицеллами PEO-*b*-PMMA и MC образовался композит MC/PEO-*b*-PMMA. Затем этот композит осаждали на листах оксида графена (ГО). При этом частицы композита не только закрепились на поверхности ГО за счет электростатического притяжения, но и продолжили рост вокруг мономицелл образуя непрерывную сеть на поверхности ГО. После отжига полученного слоистого материала в атмосфере NH_3 или N_2 при температуре $750^\circ C$ авторы наблюдали наночастицы ВЭС FeCoNiCuPd на

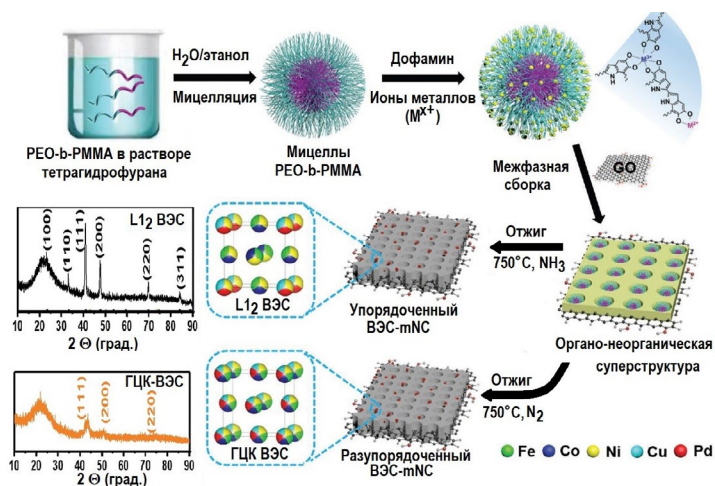


Рис. 11. Схема синтеза структурно упорядоченных НЧ-ВЭС на двумерных мезопористых углеродных нанолитах, богатых азотом (mNC) и рентгеновские дифрактограммы исходного неупорядоченного ВЭС-mNC и упорядоченного ВЭС-mNC catalysts [93].

двумерном мезопористом углеродном сэндвич-каркасе, обогащенном азотом. Интересно, что ВЭС с неупорядоченной ГЦК-фазой формировался при отжиге в атмосфере N_2 . При отжиге в атмосфере аммиака на поверхности углеродных нанолитов формировался упорядоченный ВЭС со сверхструктурой $L1_2$. Анализ показал, что в этой фазе упорядочиваются атомы Fe, Co, Pd и Cu, в то время как атомы Ni распределены по всей решетке случайным образом. Исследования каталитического восстановления кислорода показали, что наночастицы с упорядоченным ВЭС демонстрируют значительно улучшенные каталитические характеристики, высокую долговечность по сравнению с неупорядоченным ВЭС и коммерческие катализаторы Pt/C.

3.10 Микроволновый нагрев

Микроволновой (МК) нагрев – это нагрев материала за счет преобразования электромагнитной энергии в тепловую, в результате которого порошки уплотняются и спекаются с получением сплавов. По сравнению с традиционным спеканием метод МК спекания обладает многими преимуществами, такими как низкое энергопотребление, высокая скорость нагрева, короткое время спекания (в том числе за счет улучшения процессов диффузии элементов), замедленный рост зерен.

Танг и др. [94] разработали новый двухстадийный метод синтеза катализаторов на основе ВЭС, последняя стадия которого включала МК облучение. На первой стадии порошки Co, Cr, Fe, Ni и Mo механически активировались с помощью планетарной шаровой мельницы в течение 6 часов при скорости 250 об/мин. Затем к смеси добавляли порошок Mg в качестве агента, способствующего образованию пор, и перемешивали еще 2 часа. Полученную смесь прессовали в цилиндры, помещали в диэлектрический контейнер и спекали с помощью микроволнового нагрева в течение 20 мин в атмосфере аргона для предотвращения окисления. Спекание проходило с частотой 2.45 ГГц и мощностью 5 кВт; скорость микроволнового нагрева до 950°C составила 20–30 °C/мин. В процессе спекания магний испарялся, оставляя развитую пористую структуру ВЭС (рис. 12). Полученный катализатор $Co_{35}Cr_{15}Fe_{20}Ni_{20}Mo_{10}$ имел ГЦК структуру и содержал многочисленные дефекты упаковки и двойники. Дефектность увеличивала удельную активную поверхность катализаторов, обеспечивала большое количество активных центров, благодаря чему ВЭС $Co_{35}Cr_{15}Fe_{20}Ni_{20}Mo_{10}$

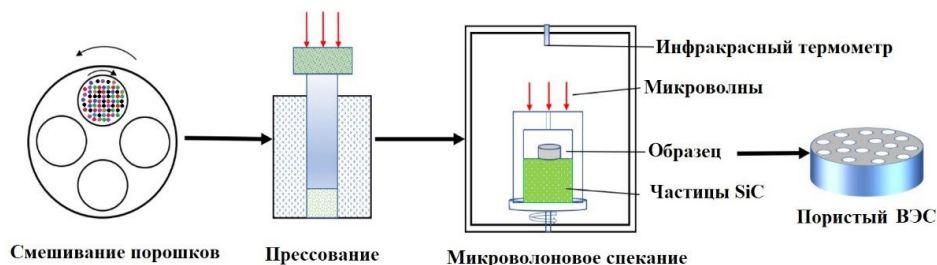


Рис. 12. Схема процесса приготовления пористого НЧ-ВЭС $CoCrFeNi$ методом микроволнового нагрева [95].

показал превосходные каталитические характеристики электрохимического расщепления воды и выделения кислорода. Та же группа в работе [95] наблюдала образование фосфатов Co и Ni с морфологией «наночветов», выращенные *in situ* на пористом высокоэнтропийном сплаве CoCrFeNiMo, который был получен методом, подобным тому, что был применен в [94]. Фосфаты металлов, по мнению авторов, могут способствовать образованию гидроксидов с высокой каталитической активностью на поверхности катализатора.

Qiao и др. [96] разработали метод синтеза наночастиц ВЭС МК спеканием с использованием подложки частично восстановленного оксида графена (ВОГ), которая обеспечивала равномерный нагрев прекурсоров. Прекурсоры, которые представляли собой соли металлов, растворяли в деионизированной воде и перемешивали. Смесь наносили на пленку оксида графена, высушивали и герметизировали в стеклянной емкости, наполненной аргоном, и подвергали МК нагреву в течение 10 с. Именно благодаря ВОГ, который из-за большого количества дефектов способен эффективно поглощать МК излучение, температура в композите достигала 1850 К. Такие условия позволили за несколько секунд получить НЧ-ВЭС PtPdFeCoNi со средним размером зерна ~12 нм. Более низкие температуры генерировались при использовании альтернативных углеродных подложек, таких как углеродные нановолокна и трехмерная карбонизированная древесина (>1400 К).

Группа Naig и др. [97] разработала износостойки покрытия на основе ВЭС различных составов $Al_xCoCrFeNi$ ($x = 0.1-3$), используя метод МК гибридного нагрева и исследовала их трибологические характеристики. Предварительно подготовленная смесь порошков Al, Co, Cr, Fe и Ni была нанесена на нержавеющую сталь 316L, помещена в корундовый тигель, который был покрыт графитовым листом, и установлена в микроволновую печь, работающую на частоте 2.45 ГГц и мощности 900 Вт. Максимальная температура составила 1560°C, скорость нагрева – 3.2 °C/с, продолжительность облучения – 8 минут. В результате получили три однофазных сплава с различным заданным содержанием Al, которые имели хорошую связь с подложкой. При увеличении содержания Al наблюдался фазовый переход от ГЦК к ОЦК структуре с выделением интерметаллидных фаз по границам ячеистых зерен (σ и В2). Покрытия из ВЭС продемонстрировали превосходную стойкость к разрушению при различных трибологических воздействиях.

МК спекание было успешно применено при синтезе высокоэнтропийных оксидов [98] и антимолибидов [99], разрабатываемых в последние годы в качестве электродного материала в аккумуляторах и суперконденсаторах. Высокоэнтропийные материалы, такие как оксиды, антимолибиды и др. представляют собой твердый раствор с простой кристаллической структурой (ОЦК, ГЦК), образованной множеством катионов с примерно равным молярным соотношением. Атомы каждого элемента в твердом растворе случайным образом занимают эквивалентные позиции кристаллической решетки, так что расположение атомов в дальнеупорядоченных и ближнеупорядоченных состояниях демонстрирует уникальную химическую и физическую сложность. Кроме того, высокая энтропия может стабилизировать кристаллическую структуру и препятствовать фрагментации и разрушению кристаллов во время зарядки и разрядки; высокая энтропия способствует увеличению реакционной способности активных центров,

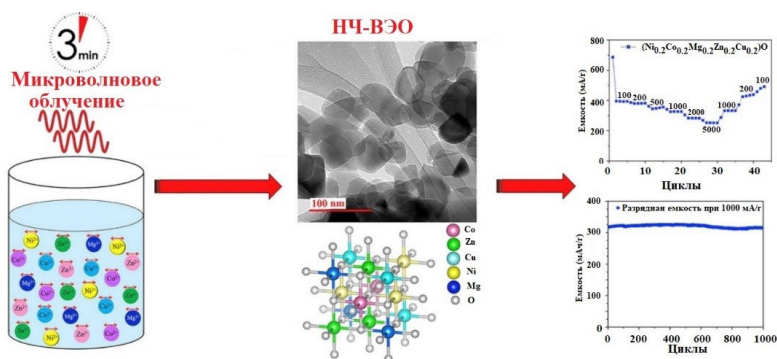


Рис. 13. Схема синтеза НЧ-ВЭО (Mg, Cu, Ni, Co, Zn)O с помощью микроволнового облучения [98].

что улучшает обратимую емкость накопителя энергии и, таким образом, обнаруживает более высокую плотность энергии.

Синтез оксида (Mg, Cu, Ni, Co, Zn)O [98] и антимонида NiCoFeZnSb [99] выполняли спеканием прекурсоров (нитраты, тригидраты, хлориды) растворенных в этаноле или деионизированной воде, в микроволновой печи при мощности 850–1000 Вт в течение 3 минут (рис. 13). Высокоэнтропийный оксид имел структуру каменной соли со средним размером частиц 44 нм [98]. Он продемонстрировал замечательную обратимую емкость более 250 мА/г при плотности тока 5 А/г и превосходное сохранение емкости более 98% после 1000 циклов при 1 А/г [98]. Антимонид NiCoFeZnSb имел гексагональную структуру $R\bar{3}m$ с размером зерна 10–100 нм [99]. Его емкость составила 1850 Кл/г, а долговечность цикла – 82.0% после 10 000 циклов.

Метод микроволнового спекания использовался в ряде работ для получения улучшенных механических характеристик композитов, содержащих ВЭС [100, 101]. Wang и др. получили гибридные композиты, которые представляли собой алюминиевую матрицу, армированную микро- и наночастицами Al_2O_3 (0–14 мас.%) и FeCoNiCrMn (ВЭС) (15 мас.%), которые, как было установлено, синергетически замедляли распространение межфазных трещин [100]. Gao и др. синтезировали мелкозернистый высокопрочный композит FeCoNi_{1.5}CrCu/Al, представляющие собой алюминиевую матрицу, армированную FeCoNi_{1.5}CrCu [101]. Между частицами ВЭС и матрицей образовался атомно-диффузионный слой со структурой твердого раствора ОЦК, который прочно связывал матрицу с арматурой.

Сверхбыстрая скорость (несколько минут), низкая температура, способность обеспечить наноразмерное состояние, высокая чистота продуктов в сочетании с низкой стоимостью затрат делают микроволновое спекание отличным методом синтеза широкого круга высокоэнтропийных материалов.

3.11 Методы напыления

Методики напыления используют стратегию «сверху вниз» и широко используются в качестве нанесения защитных покрытий. Процесс напыления происходит конденсацией из паровой (газовой) фазы на подложку (physical

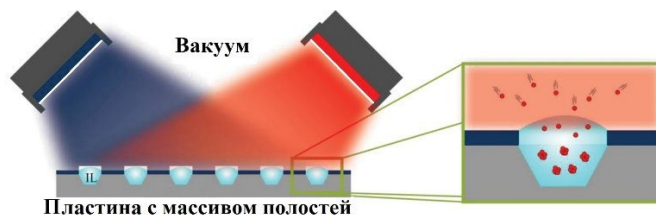


Рис. 14. Слева: схема комбинаторного совместного осаждения из двух распыляемых мишеней на подложку с массивом полостей, заполненных ионной жидкостью (ИЖ). Справа: Схема предполагаемого процесса формирования НЧ в ИЖ [102].

varior deposition, PVD), а фазовое состояние и толщина покрытий контролируется технологическими режимами и техническими характеристиками оборудования. При напылении используется электрически возбужденная газовая плазма в вакуумной системе. Ионы в плазме ускоряются к катоду, который при бомбардировке катода (мишени) выбивает из ее поверхности нейтральные атомы. Эти атомы с высокой кинетической энергией переносятся на поверхность подложки и конденсируются на ней, в конечном итоге образуя тонкие пленки или металлические наночастицы. Методики PVD были разработаны ранее для производства металлических, биметаллических, нитридных и др. покрытий. Производство покрытий из ВЭС потребовало модернизации существующих методик, которые получили название комбинаторных. Впервые комбинаторный метод был предложен König с сотрудниками [102] и заключался в совместном распылении двух элементарных мишеней, расположенных напротив друг друга. Угол наклона мишени в 28° по отношению к нормали к подложке приводил к приблизительно линейному градиенту состава на подложке (рис. 14).

Shi и др. [103] использовали комбинаторную методику магнетронного совместного распыления двух мишеней: эквимолярного состава CoCrFeNi и чистого Al для создания библиотеки ВЭС составов $\text{Al}_x(\text{CoCrFeNi})_{100-x}$ ($x = 4.5-40$). Бомбардировка ионами Ag^+ продолжалась в течение 2 минут для очистки, 60 мин для распыления мишеней и 2 минуты для удаления окисленных поверхностных слоев. Толщина покрытия составляла ~ 240 нм при скорости распыления около 4 нм/мин. Рентгенографическим и микроскопическими анализами было установлено, что с увеличением содержания Al кристаллическая структура ВЭС переходит от ГЦК к ОЦК модификации. Морфология пленок представляла собой цилиндрические столбики около 20–30 нм, содержащими обширные дефекты упаковки. С увеличением содержания Al ширина столбцов увеличивается до 30–40 нм, а морфология меняется на наклонные цилиндры. Также с увеличением Al ухудшаются коррозионные свойства пленок.

Schwarz и др. [104] использовали комбинаторную методику для изготовления серии ВЭС $\text{CoCrFeNi}_{1-x}(\text{WC})_x$ магнетронным напылением двух мишеней: эквимолярного CoCrFeNi и карбида вольфрама WC. Варьированием мощности осаждения обеих мишеней регулировалось содержание WC (до 17–18 ат.%). Рентгенографический анализ подтвердил образование однофазного ВЭС с ГЦК структурой. С увеличением содержания вольфрама твердость по Виккерсу монотонно возрастала от (651 ± 20) HV до (1108 ± 34) HV. При этом размер зерна увеличивался от (20 ± 8) нм до (353 ± 28) нм.

Cheng с сотрудниками [105] получил тугоплавкие НЧ-ВЭС $(\text{TiZrHf})_x(\text{NbTa})_{1-x}$ с ОЦК структурой и размером частиц 21–33 нм с помощью комбинаторной стратегии магнетронного распыления двух мишеней составов TiZrHf и NbTa . По мере увеличения x модуль упругости уменьшался от 153 до 123 ГПа, а твердость сначала снижалась с 6.5 ГПа ($x = 0.07$) до наименьшего значения (4.6 ГПа, $x = 0.48$), а затем увеличивалась до максимального значения (7.1 ГПа, $x = 0.90$). Вопрос о причине такой тенденции остался открытым.

Löffler и др. [106] успешно применили методику комбинаторного совместного магнетронного распыления одиночных мишеней для создания катализаторов восстановления кислорода, не содержащих благородные металлы. Высокая активность катализаторов достигалась высокоэнтропийной природой и синергетическим эффектом мультикомпонентных ВЭС Cr-Mn-Fe-Co-Ni , также известных как «канторовские сплавы» [107]. В качестве технологического газа использовался высокочистый Ar , а в качестве источников элементов – одноэлементные мишени размером 4 дюйма из хрома, марганца, железа, кобальта и никеля высокой чистоты. Вместо традиционной твердой подложки авторы использовали ионные жидкости. Полученный пятикомпонентный катализатор показал активность, сравнимую с катализатором из Pt , а последовательное удаление компонентов приводило к падению активности. Осажденный материал состоял из НЧ в кристаллическом и аморфном состояниях с узким распределением ($\sim 1.7 \pm 0.2$ нм).

Чтобы получить кристаллические НЧ, группа Garzón Manjón [108] использовала три способа обработки: 1) облучение электронным лучом *in situ* в ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп), 2) нагрев *ex situ* в вакууме и 3) использование процедуры мощного импульсного магнетронного распыления. Они обнаружили, что кристаллическая структура НЧ-ВЭС состава CrMnFeCoNi различается в зависимости от методов обработки. Например, во время электронно-лучевой кристаллизации *in situ* образуется ОЦК структура, тогда как более длительный отжиг *ex situ* приводит к образованию ГЦК структуры. Размер частиц ВЭС находился в диапазоне от 1.7–4.8 нм.

3.12 Метод селективного dealлоинга

Метод dealлоинга является популярным методом получения нанопористых материалов, в основе которого лежит избирательное травление одного или нескольких металлов в сплаве. Этот метод был разработан сравнительно недавно [109] и использовался для получения высокопористых бинарных или тройных сплавов [110, 111]. Получение высокопористых ВЭС требует специального подхода из-за необходимости учитывать большие различия характеристик атомов в многокомпонентных сплавах. В последнее время число публикаций, посвященных синтезу пористых ВЭС методом dealлоинга возросло. Как правило, процесс включает несколько стадий: сначала синтезируют однофазный ВЭС, затем из расплава методом спиннингования получают ленты, которые подвергаются dealлоингу с применением химических растворителей.

Методом dealлоинга группа Liu и др. [112] успешно синтезировали нанопористый ВЭС NiCoFeMoMn со сверхвысокой каталитической активностью. Исходный однофазный ГЦК сплав был синтезирован последовательно методом дуговой плавки, спиннингованием и одностадийным dealлоингом в 1.0 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для частичного вытравления Mn . Следует отметить, что элемент

Mn был выбран потому, что он легко образует твердые растворы с другими переходными металлами, такими как Ni, Cu, Fe, Co, V и т.д. В то же время достаточно низкий стандартный окислительно-восстановительный потенциал Mn^{2+}/Mn позволяет селективно растворять Mn в растворе слабой кислоты, сохраняя при этом другие элементы с более высокими окислительно-восстановительными потенциалами. Материал имел иерархический нанопористый скелет с небольшими нанопорами размером примерно 5 нм на поверхности и нанопорами размером примерно 40 нм внутри областей с сегрегацией на их границах Mo. Катализатор обладал высокой каталитической активностью для реакции выделения водорода и кислорода.

Помимо Mn, в стратегии деаллоинга широко используется Al, поскольку его также можно избирательно удалять химическими растворителями. Qui и др. [113] получили высокопористые катализаторы на основе 6- и 8-компонентных ВЭС, содержащих благородные металлы (AlNiCuPtPdAu, AlNiCuPtPdAuCoFe) и 6-компонентный ВЭС без благородных металлов (AlNiCuMoCoFe). Сначала были синтезированы сплавы-прекурсоры с высоким содержанием Al методом дуговой плавки и последующим спиннингованием, а затем большая часть Al была химически удалена 0.5 М раствором NaOH. Все катализаторы кристаллизовались в ГЦК-структуре и имели высокопористую микроструктуру с размерами лигандов $\sim 2-3$ нм. Все катализаторы продемонстрировали повышенную высокотемпературную стабильность (до 600°C) и активность окисления CO. Аналогичным способом были также успешно изготовлены нанопористые ВЭС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlNiCuPtPdAu}$ [113], $\text{Al}_1\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Ir}_1\text{X}_1$ ($\text{X}=\text{Mo}, \text{Nb}, \text{V}$) [114] и Al-Cu-Ni-Pt-Mn [115]. Подобным способом был синтезирован нанопористый композит типа сплав/(окси)гидроксид для бифункционального кислородного электрокатализа и воздушно-цинковых аккумуляторов, который представлял собой ВЭС AlFeCoNiCr , покрытый естественно окисленными многокомпонентными поверхностными оксидами [116].

Yoshizaki и др. [117] методом деаллоинга синтезировали и охарактеризовали катализаторы из нанометаллических ВЭС, содержащих 14, 15 и 23 элемента. Слитки прекурсоров полиметаллических сплавов: $\text{Al}_{89}\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{Re}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ (23 элемента, ВЭС23), $\text{Al}_{87}\text{Ag}_1\text{Au}_1\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Ir}_1\text{Mo}_1\text{Ni}_1\text{Pd}_1\text{Pt}_1\text{Rh}_1\text{Ru}_1\text{Ti}_1$ (14 элементов, ВЭС14) и $\text{Al}_{93}\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ (15 элементов ВЭС15) (ат. %) получали методом дуговой плавкой из чистых порошков металлов (>99.99%) в атмосфере чистого аргона. После проверки составов из

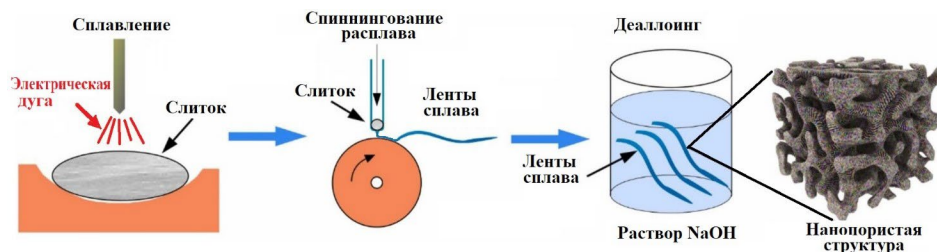


Рис. 15. Схема изготовления нанопористых ВЭС с использованием деаллоинга [117].

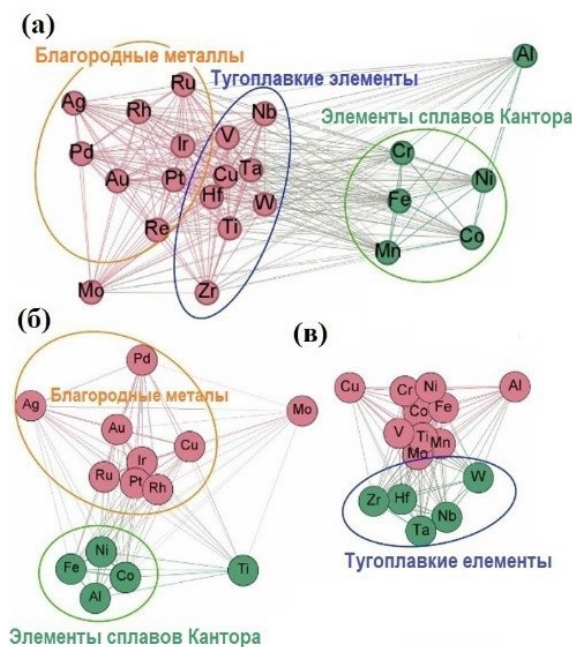


Рис. 16. Сетевое описание, визуализирующее родство твердых растворов между элементами в ВЭС, с использованием алгоритмов Gephi и ForceAtlas2: (а) ВЭС23, (б) ВЭС14 и (в) ВЭС15 [117].

слитков были изготовлены ленты толщиной около 20 мкм и шириной 2 мм путем переплавки и спиннингования на холодной поверхности вращающегося медного ролика со скоростью 40 м/с. Затем ленты выдерживали в 0.5 М растворе NaOH в течение 3 часов (рис. 15).

Структура сплавов была исследована методом сетевой визуализации с помощью алгоритмов Gephi и ForceAtlas2 [117]. В результате были получены элементные карты, которые показали, что в твердых растворах существует сродство между элементами. В атомной сети можно было различить группы «драгоценных элементов», «тугоплавких элементов» и «элементов канторовых сплавов», а также наблюдать взаимодействие между группами (рис. 16). Испытания каталитических свойств показали, что все нанопористые ВЭС демонстрируют замечательную термическую и фазовую стабильность до 873 К.

Группой Abid и др. [118] были разработаны и успешно синтезированы пены ВЭС CoCrFeMnNi (сплав Кантора) с различной степенью пористости. Исходный высокоэнтропийный сплав, полученный методом дуговой плавки, содержал медь, которая удалялась в процессе электрохимического деаллоинга в 5%-ном водном растворе азотной кислоты (70%) в течение 24 ч. Исследования показали, что медь плохо растворялась в ГЦК структуре твердого раствора и, вместо этого, сегрегировалась в междендритных областях. Возможно, благодаря именно этому, полученный материал показал превосходные электрохимические

характеристики, которые позволяют использовать их в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

Zheng и др. показали, метод деаллоинга может быть использован для получения нанопористого однофазного эквивалентного сплава CrCo: селективное растворение Ni в среднеэнтропийном сплаве CrCoNi выполнялось с использованием жидкого Bi [119]. Joо и др. также использовали жидкий металл (раслав Mg-10 ат.% Ca) для селективного растворения никеля в сплаве-прекурсор (TiVNbMoTa)₂₅Ni₇₅с ГЦК и ГПУ структурами для получения нанопористого TiVNbMoTa с ОЦК структурой [120]. Процесс растворения Ni происходил в две стадии и сопровождался двумя фазовыми превращениями: ГЦК ⇒ ГПУ ⇒ ОЦК. Используя метод деаллоинга в жидком металле (жидкий Mg), группа Okulov и др. получили нанопористый высокоэнтропийный сплав Ta_{19.1}Mo_{20.5}Nb_{22.9}V₃₀Ni_{7.5} (ат.%) из прекурсора (TaMoNbV)₂₅Ni₇₅ (ат.%) [121].

Деаллоинг позволяет создавать 3D-нанопористые материалы с уникальной топологией, протяженными взаимосвязанными порами и лигаменатами, большой площадью поверхности. Этот метод имеет огромный потенциал для синтеза нанопористых ВЭС с высокой проводимостью, эффективным массопереносом, высокой каталитической активностью для таких приложений, как катализ, электрохимическое преобразование и хранение энергии.

4 ИННОВАЦИОННЫЕ СТРАТЕГИИ

4.1 Синтез НЧ-ВЭС, с помощью спилловера водорода

Уникальный метод синтеза на основе спилловера водорода был предложен авторами [122]. Явление спилловера основано на поверхностной миграции диссоциированных атомов водорода, обусловленной градиентом его концентраций. Наночастицы ВЭС CoNiCuRuPd, были синтезированы на подложке TiO₂ (CoNiCuRuPd/TiO₂), методом импрегнирования оксида титана в водном растворе соответствующими прекурсорами (RuCl₃·nH₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Na₂PdCl₄) и последующим восстановлением в атмосфере H₂ при 400 °С. При выборе элементов руководствовались соотношениями атомных радиусов ($\delta < 6.6\%$) и допустимым диапазоном значений энтальпии смешения ΔH_{mix} (−11.6–3.2 кДж/моль), которые гарантируют образование пятикомпонентного

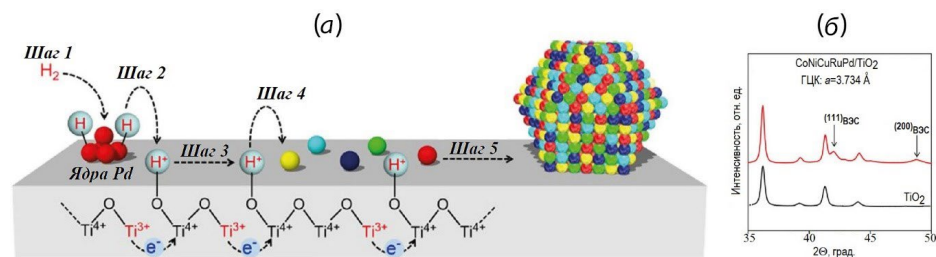


Рис. 17. (а) – последовательность элементарных стадий синтеза НЧ-ВЭС CoNiCuRuPd на подложке TiO₂ (101) методом спилловера водорода, полученная из расчетов ТФП, (б) – экспериментальные рентгеновские дифрактограммы НЧ-ВЭС (верхняя), осажденного на подложке TiO₂ (нижняя) [122].

твердого раствора. Кроме того, авторы учитывали значения восстановительных потенциалов (E^0) элементов $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^0$, $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$, среди которых палладий, имеющий самый высокий потенциал, играл основную роль в процессе спилловера водорода.

Механизм образования $\text{CoNiCuRuPd}/\text{TiO}_2$ включал следующие стадии (рис. 17). Прекурсор Pd^{2+} сначала частично восстанавливался в атмосфере H_2 с образованием ядер (рис. 17а). После этого H_2 диссоциировал на поверхности ядер Pd с образованием частиц Pd-H (стадия 1). На следующем этапе (стадия 2) происходило восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} и перенос атомов H от ядер Pd на границах раздела металл-носитель, что сопровождалось миграцией электронов от ионов Ti^{3+} к соседним ионам Ti^{4+} . Это способствовало последующей одновременной передаче протонов анионам O^{2-} , связанных с соседними ионами Ti^{4+} (стадия 3). Таким образом, атомы водорода, перемещаясь по поверхности TiO_2 , быстро достигали всех ионов металлов (стадия 4), которые одновременно восстанавливались с образованием НЧ-ВЭС (стадия 5), что сопровождалось регенерацией Ti^{4+} .

Формирование пятикомпонентного ВЭС на подложке TiO_2 подтверждено методом рентгеновской дифракции (рис. 17б). Анализ тонкой структуры рентгеновского поглощения *in situ* (XAFS) при нагревании, проведенные в атмосфере H_2 , подтвердили описанный выше механизм восстановления оксидов и образование сплава CoNiCuRuPd .

Полученный таким способом наноккомпозит $\text{CoNiCuRuPd}/\text{TiO}_2$, показал как хорошую каталитическую активность, так и чрезвычайно высокую прочность в процессе реакций гидрирования CO_2 . Теоретические исследования методом ТФП (density functional theory, DFT), показали, что «коктейль»-эффект и медленная диффузия являются следствием синергетического эффекта, вызванного комбинацией нескольких металлов, и что искажения решетки играют решающую роль в повышении прочности этого материала.

4.2 Карботермический удар

Возможности синтеза НЧ-ВЭС в последние 5 лет значительно обогатились за счет методов, основанных на стратегии быстрого джоулева нагрева, одним из которых является карботермический удар (Carbothermal shock, CTS) [123]. Реализуемый в этих методах подход «снизу вверх» позволяет создавать метастабильные наноматериалы с уникальными физическими и химическими свойствами. Сверхбыстрый синтез предусматривает необычные кинетические процессы, предоставляя широкие возможности для синтеза метастабильных материалов со множеством структурных дефектов (дислокации, дефекты упаковки, двойники, дефекты Френкеля и дефекты Шоттки и другие), которые определяют свойства для возможных функциональных приложений.

Метод CTS был разработан группой Yao с сотрудниками [123] в 2018 году для синтеза восьмикомпонентного ВЭС PtPdCoNiFeCuAuSn . Синтез включал 2 этапа. На первом этапе хлориды металлов растворяли в этаноле и наносили на специально подготовленные углеродные нановолокна. После сушки пленка из углеродного нановолокна, покрытая прекурсорами подвергалась воздействию электрических импульсов от источника постоянного тока в боксе, заполненном Ag (рис. 18). Нагрев образца достигал ~ 2000 К за 55 мс при скорости нагрева/охлаждения от $\sim 10^5$ К/с. Соли металлов одновременно разлагались и образовывали

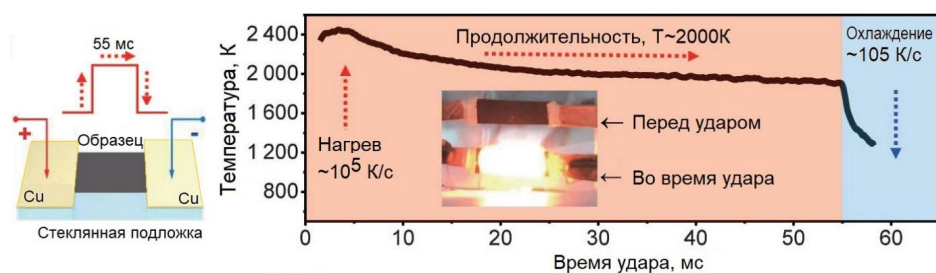


Рис. 18. Схема синтеза НС-ВЭС методом карботермического удара: подготовка образца и временная эволюция температуры во время теплового удара длительностью 55 мс [123].

капли металла на несмачиваемом углеродном носителе. Быстрое охлаждение позволяло подавить фазовое расслоение и успешно получить однофазные сплавы.

Полученный 8-компонентный ВЭС имел ГЦК структуру с размером частиц ~ 5 нм. Одним из достоинств метода является возможность синтезировать твердые растворы из элементов, имеющих большую разницу в геометрических размерах и электронной структуре. Так, например, Pt, Pd, Ni, Co, Fe, Au, Cu и Sn имеют диапазон значений атомных радиусов от 1.24 до 1.44 Å, большую разницу восстановительных потенциалов (от -0.25 до 1.5 В по сравнению со стандартным водородным электродом), различные предпочтительные кристаллические структуры (ГЦК, ОЦК, ГПУ, тетрагональная), а также различные температуры плавления (от 500 до 2000 К). Такие различия обычно препятствуют образованию твердых растворов. Авторы продемонстрировали универсальность метода, синтезировав твердые растворы с различным количеством разнородных элементов: однокомпонентные (Pt, Au и Fe), бинарные (PtNi, AuCu и FeNi), тройные (PtPdNi, AuCuSn и FeCoNi), (PtCoNiFeCu и PtPdCoNiFe), шестикомпонентные (PtCoNiFeCuAu), семикомпонентные (PtPdCoNiFeCuAu) и восьмикомпонентные (PtPdCoNiFeCuAuSn) твердые растворы.

В качестве проводящих подложек в этом методе используются различные углеродные материалы: углеродные нановолокна [123], пленка/аэрозоль восстановленного оксида графена (rGO) [123, 124], углеродные нанотрубки (УНТ) [123], бумага, ткань, карбонизированная древесина [125, 123].

Группа Abdelhafiz и др. [125] сообщила о синтезе *in situ* катализаторов на основе высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) из неблагородных металлов на углеродных волокнах с помощью CTS метода, используя сверхбыстрое циклическое изменение температуры. Многокомпонентные оксиды типа шпинель образовывались, по мнению авторов, именно благодаря отсутствию в составе благородных металлов. Наночастицы ВЭО трех и шести металлов (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, V) демонстрируют более высокую активность в катализе реакции выделения кислорода по сравнению с катализатором из благородного металла IrO₂. Синтезированные ВЭО также демонстрируют на два порядка более высокую стабильность, чем IrO₂.

Метод карботермического удара имеет большие перспективы синтеза не только ВЭС, но и более широкого круга материалов. С помощью точного контроля параметров термического удара (температура, продолжительность, скорость нагрева/охлаждения) можно эффективно настраивает структуру, размер и морфологию частиц. Синтез может быть адаптирован для крупномасштабного

производства наноматериалов, где быстрая и энергоэффективная процедура синтеза может обеспечить высокую производительность. Возможности СТС открывают также новые перспективы для создания и оптимизации любых материалов, у которых необходимо тщательно контролировать элементный состав и энтропию смешения.

5 ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВЭС

Наночастицы высокоэнтропийных сплавов имеют следующие основные предпосылки для их будущих применений: 1) высокая энтропия обеспечивает стабильность структуры, высокую механическую прочность, вязкость разрушения, стойкость к окислению и коррозии; 2) наличие в твердом растворе нескольких компонентов позволяет проявлять характеристики каждого из них, а также комбинированные свойства нескольких компонентов; 3) возможность большого выбора компонентов обеспечивает гибкую и точную настройку состава под конкретные задачи; 4) ультратонкий наноразмерный масштаб обеспечивает низкую плотность, большую удельную поверхность и высокую активность; 5) наноразмерные эффекты способствуют проявлению необычных электрических, магнитных, оптических и др. физических свойств. В связи с этим НЧ-ВЭС имеют огромные перспективы применения их в качестве конструкционных (в основном в виде защитных покрытий) и функциональных материалов. Мы проанализируем лишь некоторые из потенциальных применений наноразмерных ВЭС, которые были широко представлены в литературе в последние годы.

5.1 Защитные покрытия

Эксплуатационные характеристики материалов деталей машин и механизмов нередко зависят от качества их поверхности, которая подвергается наиболее интенсивному воздействию. Для повышения конструктивной прочности на поверхность изделий наносят покрытия, которые защищают их от химических и физических воздействий: коррозия, радиация, механические повреждения (истирание, удар). Кроме того, с помощью покрытий можно изменить магнитные и электрические свойства, а также повысить термостойкость. Разработка покрытий на основе ВЭС является одним из приоритетных направлений исследований в последние годы.

Исследования *радиационной стойкости* ВЭС в микро- и нано-состояниях активно ведутся многими группами. Эль-Атвани и др. [126] разработали тонкие пленки ВЭС на основе W с превосходной радиационной стойкостью. Пленки состава $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ с ОЦК структурой были получены магнетронным распылением, имели бимодальное распределение зерен (100 и 500 нм), а также уникальную пластинчатую структуру с толщиной полос 4 нм. Авторы наблюдали множество дефектов структуры, такие как точечные дефекты, сегрегация Cr и V по границам зерен и тройным стыкам в виде второй фазы, которая после облучения трансформируется в квазисферические выделения. Наряду с высокой радиационной устойчивостью пленки обладали повышенной твердостью (14 Гпа), которая увеличивалась после термического отжига и после облучения. Группа Su с сотрудниками [127] добилась высокой радиационной стойкости ВЭС $Ni_{19,8}Co_{19,8}Fe_{19,8}Cr_{19,8}Mn_{19,8}C_{0,5}N_{0,5}$ за счет внедрения элементов C и N в междоузлия ГЦК

решетки. Углерод и азот повышали химический ближний порядок, увеличивали деформацию решетки, понижали свободное междоузельное пространство, что создавало барьер диффузии междоузельных атомов и кластеров, создаваемых облучением, изменяя скорость и пути этих дефектов, тем самым замедляя рост пустот и развитие дислокационных петель. Обобщение и анализ обширных оригинальных результатов исследований радиационно упрочненных ВЭС, перспективы их применения был сделан в недавнем обзоре [128].

ВЭСы открывают большие перспективы для разработки материалов с исключительной *износостойкостью* и пониженным трением. За последнее десятилетие исследователи проявляют повышенный интерес к ВЭС с улучшенными трибологическими свойствами, недостижимые с помощью традиционных сплавов. Важная роль во многих исследованиях отводится наноразмерным эффектам. В работе [129] были разработаны и испытаны защитные тонкопленочные покрытия ВЭС FeNiCoCrMo_x ($x = 0; 0.15; 0.20; 0.25$) для нержавеющей сталей. Покрытия наносилились лазерным напылением и обеспечивали увеличение микротвердости на 90.5%, а также снижение скорости изнашивания на 38.9% относительно основного материала изделия. Методом ультразвуковой лазерной наплавки были получены наноламеллярные покрытия $\text{AlCoCrFeMn}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Nb}_x$ ($x = 0.4$ доэвтектический, 0.65 эвтектический и 0.8 заэвтектический сплавы) [130]. Все сплавы состояли из твердых растворов ОЦК и фаз Лавеса, но отличались микроструктурой зерен. Скорости изнашивания полученных покрытий ($5.5 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м для покрытия $x = 0.4$, $5.3 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м для покрытия $x = 0.65$ и $8 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м для покрытия $x = 0.8$) были существенно ниже, чем у большинства металлических и металло-керамических композиционных материалов. Для стабилизации наноразмерного состояния ВЭС FeCrNiMnAl с ОЦК структурой и формирования однородной микрокристаллической морфологии He и др. [131] использовали наночастицы CeO_2 . Композиционное покрытие увеличило среднюю микротвердость почти на 91.5%, а скорость изнашивания достигла $3.12 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. Фрикционные характеристики покрытия также оказались оптимальными,

Повышенная износостойкость может быть получена не только нанесением покрытий на поверхность изделий, но и при помощи модификации поверхности. Одним из таких методов является борирование, или диффузионное насыщение поверхности металлов и сплавов бором при нагревании и последующей выдержке в химически активной среде. В работе [132] методом порошкового борирования сплавов CoCrFeMnNi и CoCrFeNi , имеющих ГЦК кристаллическую решетку, удалось существенно увеличить микротвердость и износостойкость поверхности. Сплавы были получены методом дуговой плавки, борирование осуществлялось с помощью коммерческого агента, содержащего кремний (5% $\text{B}_4\text{C} + 5\% \text{KBF}_4 + 90\% \text{SiC}$). В результате обработки образовывался двойной слой, обогащенный кремнием и бором, а также фазы, обогащенные никелем. Yang и др. [133] исследовали влияние борирования на трибологические свойства и механизм изнашивания сплавов $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$ в диапазоне 20–600°C и установили, что борированные образцы показали более высокую износостойкость при 20–600°C, более низкие коэффициенты трения, чем неборированные сплавы. Износостойкость может быть также улучшена за счет создания аморфно-нанокристаллической структуры ВЭС, полученной отжигом аморфных прекурсоров. Например, Gloriant и др. [134] обнаружили,

что твердость и износостойкость ряда аморфных сплавов, включая объемные аморфные сплавы ZrAlNiCu, PdNiCuP, LaAlNiCoCu, значительно повышаются после нанокристаллизации, индуцированной отжигом. В 2009 году Ченг и др. [135] методом проволоочно-дугового напыления получил аморфно-нанокристаллическое покрытие FeBSiCrNbMnY на подложке из нержавеющей стали. Они обнаружили, что относительная износостойкость покрытия примерно в три раза выше, чем у покрытий из мартенситной нержавеющей стали.

Более полная информация по улучшению износостойкости поверхности ВЭС с помощью различных обработок представлена в обзоре [136]. Кроме того, в 2023 году Kumar опубликовал большой обзор, посвященный исследованию трибологических свойств покрытий на основе ВЭС, а также модифицированных поверхностей ВЭС, [137].

Проблема достижения высокой *коррозионной стойкости* ВЭС решается не только путем подбора необходимого химического состава, но и на уровне микро-структурных характеристик материала: варьирование размера зерен, частичная аморфизация (или частичная нанокристаллизация аморфных сплавов), дисперсионное упрочнение и т.д. Wang и др. исследовали влияние размера зерна ВЭС CoCrFeMnNi на коррозионное поведение в 0.5 М H₂SO₄ [138] и установили, что по мере уменьшения размера зерен коррозионная стойкость сначала возрастает, а затем снижается. Мелкозернистый ВЭС (<1.24 мкм) имеет протяженные границы зерен, которые ускоряют скорость растворения ионов и могут быстро образовывать пассивирующие пленки, однако из-за нестабильности они быстро разрушаются. Крупнозернистый образец (≥ 145.9 мкм) имел меньше каналов для диффузии ионов, что затруднило формирование пассивирующей пленки и снизило коррозионную стойкость. Однако Мао и др. [139] разработали сплав, содержащий Al, состава FeCoCrNiMnAl_{0.5} с размером зерна 50–100 нм для защиты стали Q235 от коррозии. Сначала двухфазный (ОЦК и ГЦК) сплав был получен методом интенсивного помола в шаровой мельнице, затем нанесен на сталь методом плазменного напыления на воздухе. В процессе напыления формировалось покрытие с ГЦК структурой и аморфного оксида алюминия в качестве пассивирующей пленки. Скорость коррозии покрытия составила 1/2 от скорости коррозии нержавеющей стали. Группа Li с сотрудниками разработали иерархические тонкие наноструктурированные пленки Fe_{25.2}Co_{25.2}Ni_{27.4}Cr_{22.2}, сочетающие высокую прочность и отличную коррозионную стойкость [140]. Пленки, состоящие из внешнего наноламеллярного слоя и внутреннего равноосного слоя, были получены двухэтапным магнетронным распылением с контролируемой температурой. Внешний наноламеллярный слой имел не только более высокую нанотвердость (~8.1 ГПа), но и более низкие значения поверхностного потенциала (~ -261 мВ), чем нижний слой (~5.9 ГПа и ~-150 мВ).

Активно разрабатываются аморфно-нанокристаллические сплавы, которые проявляют превосходные антикоррозионные свойства. К ним относятся сплавы на основе алюминия [141, 142], железа [143, 144, 145] и никеля [Bekish2010]. Тап с соавторами [142] показали, что коррозия магниевых сплавов снижается на два порядка в 0.6М растворе NaCl после нанесения аморфно-нанокристаллического сплава Al–Cu–Zn. Ye и др. [141] разработали серию аморфно-нанокристаллических пленок Cr–Al–Si–N с замечательными антикоррозионными характеристиками в морской воде для защиты нержавеющей стали 316L. Аморфно-нанокристаллические

покрытия на основе Fe (Fe–Cr–B–Si–Nb–W, Fe–Cr–Si–B–Mn, Fe–Co–Cr–Mo–C–B–Y) показали более высокий коррозионный потенциал и меньшую плотность тока коррозии, чем традиционные покрытия из хрома и нержавеющей стали 316L в растворе NaCl [143–145]. Присутствие в этих сплавах тугоплавких элементов, таких как Cr, Mo и W способствует образованию пассивирующей пленки и улучшает способность пленок к репассивации. Присутствие аморфной фазы в этих покрытиях смягчает вредное воздействие микроструктурных неоднородностей, которые подвержены локальному коррозионному воздействию. Xiao и др. синтезировали аморфно-нанокристаллический композиционный материал, FeMnCoCrNi, методом магнетронного распыления, который был представлен наночастицами, заключенными в аморфную оболочку [146]. Такое композитное покрытие продемонстрировало превосходные антикоррозионные характеристики благодаря тому, что Cr быстро диффундирует из внутренних слоев к поверхности, образует пассивирующую пленку. При отжиге аморфная оболочка становилась тоньше, а коррозионная стойкость понижалась [146].

5.2 Водородная энергетика

Водород имеет огромный потенциал для использования в качестве альтернативного топлива, если создать условия его безопасного и эффективного хранения. Хранение водорода в химически связанном состоянии в виде гидридов металлов с высоким соотношением H/металл ($H/M = 2$) является одним из основных, рассматриваемых в настоящее время, безопасных способов. Основными требованиями, предъявляемыми к материалам хранения водорода, являются хорошая водородная емкость, высокая кинетика гидрирования/дегидрирования, термодинамическая стабильность и циклическая устойчивость [147–149].

В 2016 году Sahlberg и др. [150] сообщили, что однофазный ОЦК-сплав TiVZrNbHf поглощает большое количество водорода соотношением атомов водорода и металла $H/M=2.5$. Это очень важное открытие послужило причиной для создания и изучения ВЭС, как материала для хранения водорода. Группа ученых Montero и др. [151] сосредоточились на оптимизации системы Ti–V–Zr–Nb и ее производных. Исходный четырехкомпонентный сплав $Ti_{0.325}V_{0.275}Zr_{0.125}Nb_{0.275}$ представлял собой однофазный ОЦК-сплав, который, поглощая водород до $H/M = 1.8$ (2.7 мас.%), образовывал дигидрид с ГЦК-решеткой [151]. Далее они изучили влияние добавления пятого элемента в количестве 10% по следующей формуле: $Ti_{0.30}V_{0.25}Zr_{0.10}Nb_{0.25}M_{0.10}$ ($M = Al, Mg, Ta$). Способность поглощения водорода составом $M=Al$ составила 1.6 H/M (2.6 мас.%) с образованием объемно-центрированного тетрагонального (ОЦТ) гидрида [151]. Основные улучшения от добавления Al связаны с десорбционными и циклическими свойствами материала: температура выделения водорода снизилась примерно на 100°C, и сплав показал превосходную циклическую стабильность и более высокую обратимую емкость хранения. Состав $M=Mg$ с ОЦК структурой при поглощении водорода трансформировался в гидридную ГЦК фазу с абсорбцией водорода при комнатной температуре $H/M = 1.7$, что составило 2.7 мас.%. При этом улучшились циклические свойства абсорбции/десорбции водорода по сравнению с исходным четырехкомпонентным сплавом [152]. Способность поглощения водорода составом $M = Ti$ достигла $H/M = 2.0$ (2.5 мас.%), при этом десорбционные свойства были также улучшены по сравнению с исходным сплавом [153].

Известно, что наиболее благоприятной для поглощения водорода с образованием твердых растворов внедрения является ОЦК фаза, поскольку плотность упаковки атомов в этой фазе самая низкая (0.68) [154]. Для сравнения ГЦК и ГПУ структуры имеют плотность упаковки 0.74. Именно поэтому ВЭСы с ОЦК изучаются наиболее интенсивно в качестве материалов для хранения водорода. Например, Shen и др. [155] разработали ВЭС TiZrHfMoNb с хорошей термической стабильностью и однофазной обратимостью $\text{ОЦК} \leftrightarrow \text{ГЦК}$ в циклах поглощения и выделения водорода. Silva и др. [156] получили три состава ВЭС для хранения водорода с ОЦК-структурой: $(\text{TiVNb})_{85}\text{Cr}_{15}$, $(\text{TiVNb})_{95.3}\text{Co}_{4.7}$ и $(\text{TiVNb})_{96.2}\text{Ni}_{3.8}$, в которых соотношение Н/М = 2 (3.1–3.2 мас.%). Karlsson и др. [157] разработали ВЭС HfNbTiVZr с ОЦК структурой, который претерпевает фазовое превращение в ОЦТ гидридную фазу с размещением водорода как тетраэдрических, так и октаэдрических междоузлиях.

Высокоэнтропийные сплавы с гексагональной структурой (фазы Лавеса, C14) также рассматриваются в качестве кандидатов для хранения водорода в связи с их высокой стабильностью, повышенной химической инертностью и большим сроком службы. Као и др. исследовали влияние Ti, V и Zr в сплаве CoFeMnTiVZr [158] на водородную емкость и циклическую стабильность. Подобные исследования были выполнены с гексагональными TiZrNbFeNi [159], ZrTiVNiCrFe [160], CoFeMnTiVZr [161], ZrTiVCrFeNi [162], TiZrCrMnFeNi [163], $\text{Ti}_x\text{Zr}_{2-x}\text{CrMnFeNi}$ ($x = 0.4-1.6$) [164]. Большой обзор материалов на основе ВЭС для твердотельного хранения водорода сделан в недавнем обзоре [165].

Улучшение свойств материалов для твердотельного хранения водорода может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц. Уменьшение размера частиц увеличивает площадь поверхности материала и тем самым увеличивает скорость адсорбции (поскольку адсорбция является поверхностным явлением). Более короткие пути диффузии уменьшают время достижения водородом активных центров металла или сплава, а дефекты кристалла улучшают термодинамику.

Влияние размера зерна на сорбцию/десорбцию водорода высокоэнтропийными сплавами изучали в нескольких работах [166–171]. Zhao и др. [166, 172] исследовали наноразмерные эквивалентные ВЭС CoCrFeNi и CoCrFeMnNi с ГЦК структурой и показали, что границы зерен действуют как ловушки водорода и, таким образом, значительно увеличивают содержание водорода в нанокристаллических образцах. Luo и др. [167] изучили нанокристаллические сплавы $\text{V}_{47}\text{Fe}_{11}\text{Ti}_{30}\text{Cr}_{10}\text{RE}_2$ ($\text{RE}=\text{La, Ce, Y, Sc}$) и показали, что микроструктура сплавов с многочисленными интерфейсами и границами зерен имеет множество дефектов, которые могут служить хорошими каналами для диффузии атомов водорода. Сплав $\text{V}_{47}\text{Fe}_{11}\text{Ti}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Y}_2$ показал выдающуюся емкость 3.41 мас.% при 295 K [167]. Verna и др. использовали нанокристаллический ВЭС $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{16}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{16}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{16}$ как катализатор в процессе гидрирования/дегидрирования соединения MgH_2 , являющегося наиболее часто используемым материалом для твердотельного хранения водорода. Катализатор ускорил кинетику гидрирования/дегидрирования MgH_2 : всего за 2 мин при температуре 300 °C гидрид магния сорбировал 6.1 мас.% водорода, процесс десорбции 5.4 мас.% занял 40 минут [168]. Циклическая устойчивость полученного композита также возросла. Несмотря на преимущества гидридов как сред хранения водорода [173], сильная химическая

связь в гидриде приводит к замедленной кинетике, которая, впрочем, может быть ускорена с помощью катализаторов на основе ВЭС.

5.3 Катализ

Поиск каталитических материалов на основе ВЭС в последние несколько лет ведется бурными темпами. К настоящему времени почти половина опубликованных работ, касающихся ВЭС, связана с катализом [174, 175]. Развитая поверхность является необходимым условием для катализа. Наночастицы высокоэнтропийных сплавов имеют естественные преимущества, такие как множество активных центров, высокая адсорбционная способность, наноразмерный эффект, решеточные деформации, поверхностные дефекты что, в сочетании с хорошей стабильностью, делает их хорошими кандидатами для катализа. Использование большого спектра компонентов в ВЭМ (ВЭС, ВЭО, разнообразные гетероструктуры) открывает перспективу использования их в широком диапазоне каталитических применений: разложение аммиака, окисление аммиака, восстановление кислорода, восстановление CO_2/CO , электролиз воды, выделение водорода и кислорода. Ожидается, что катализаторы на основе многокомпонентных соединений заменят или сократят использование драгоценных металлов, тем самым уменьшая экономические расходы.

Yao и др. [123] получили наночастицы высокоэнтропийного катализатора PtPdRhRuCe для реакции окисления аммиака, эффективность которого достигла почти 100% при относительно низкой температуре реакции (700 °C), а селективность составила >99% по отношению $\text{NO} + \text{NO}_2$ при длительных операциях. Элементы Ru и Ce были введены для улучшения общей каталитической активности и снижения содержания Pt.

Xie и др. [176] с помощью карботермического ударного метода синтезировали серию однофазных (ГЦК) наночастиц $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ($x + y = 70$) с различным соотношением Co/Mo (ВЭС– Co_xMo_y) для катализа разложения аммиака. Наиболее активный катализатор ВЭС– $\text{Co}_{25}\text{Mo}_{45}$ достиг массового удельного расхода $0.74 \text{ г}_{\text{NH}_3} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 500°C, что почти в 24 раза выше биметаллического Co-Mo катализатора и в 19 раз выше Ru-катализатора. Этот катализатор также продемонстрировал выдающуюся термическую и химическую стабильность, при незначительном снижении активности в течение 50 часов при непрерывной работе при 500°C.

Yao с коллегами [177] использовали модифицированный метод карботермического удара для синтеза катализаторов для реакции восстановления кислорода (РВК). Мультиметаллические нанокластеры PtPdRhNi и PtPdFeCoNi продемонстрировали гораздо более высокую активность РВК по сравнению с контрольным Pt-катализатором. Schuhmann с коллегами [106, 178] систематически исследовали электрокатализаторы ВЭС на основе переходных металлов для реакции восстановления кислорода, используя метод совместного магнетронного распыления в ионной жидкости. Наночастицы Cr-Mn-Fe-Co-Ni размером менее 2 нм продемонстрировали неожиданно высокую активность РВК, сравнимую с эффективностью Pt в тех же условиях. Активно разрабатываются высокоэнтропийные фотокатализаторы выделения кислорода на основе ВЭО TiZrNbTaWO₁₂ группой Edalati с сотрудниками [179].

Chen с сотрудниками [180] методом деаллоинга получили нанопористые сплавы НЧ-PtRuCuOsIr, потенциал водородной ячейки которых составил 0.900 В относительно обратимого водородного электрода сравнения (reversible hydrogen

electrode, RHE), что было выше полувольного потенциала коммерческих Pt/C-катализаторов. Катализатор НЧ-PtRuCuOsIr с трехмерной бинепрерывной лигаментно-канальной структурой демонстрирует значительно более высокую каталитическую активность и устойчивость в реакции восстановления кислорода на катоде, высокую каталитическую активность в отношении электроокисления метанола, а также хорошую устойчивость к СО на аноде по сравнению с коммерческим катализатором Pt C.

Электрохимическое расщепление воды — одна из ключевых «зеленых» технологий производства водорода. Однако медленная кинетика реакции выделения кислорода в значительной степени ограничивает общую эффективность расщепления воды. В настоящее время широко используемыми катализаторами анодной реакции выделения кислорода являются IrO₂ и RuO₂, но они имеют такие проблемы, как плохая коррозионная стойкость, стабильность и высокая стоимость. Вдохновленные выдающимися возможностями ВЭС Jin с коллегами синтезировали библиотеку нанопористых пятикомпонентных ВЭС на основе иридия AlNiCoIrX (X = Mo, Cu, Cr, V, Nb), используя простой метод сплавления и деаллоинга [114]. Все полученные пятикомпонентные ВЭСы показали отличные каталитические характеристики благодаря пористой структуре, облегчающей перенос электронов. Авторы предположили также, что улучшению каталитических характеристик способствовали ВЭС-эффекты, такие как эффект высокой энтропии и эффект медленной диффузии [114]. В частности, рекордно высокая электрокаталитическая активность реакции выделения кислорода была достигнута с использованием катализатора AlNiCoIrMo [114]. Вскоре Qiu и др. изготовили серию нанопористых ВЭС, не содержащих благородных металлов, AlCoNiFeX (X = Nb, Mo, Cr, V, Zr, Mn, Cu), которые были покрыты высокоэнтропийными (окси)гидроксидами(ВЭО) [181]. Было установлено, что решающую роль в повышении каталитической активности играет состав основного сплава, при этом наибольшую активность проявляет комбинация AlNiCoFeX (X = Mo, Nb, Cr).

Постоянное использование ископаемого топлива приводит к образованию огромных объемов антропогенных парниковых газов, главным образом, из-за увеличения содержания углекислого газа в атмосфере (СО₂). Преобразование СО₂ в ценные химические вещества, включая муравьиную кислоту, этанол и ацетон, а также топливо, играет важную роль в удовлетворении возобновляемых потребностей глобальных источников энергии, а также снижает экологические проблемы, вызванные выбросами СО₂. Однако реакция восстановления СО₂ в водных растворах сопровождается конкурентной реакцией выделения водорода и генерированием Н₂ в качестве побочного нежелательного продукта. Поэтому, в настоящее время активно исследуются высокоэффективные и селективные электрокатализаторы для восстановления СО₂ экспериментально и теоретическими методами [182, 183]. В частности, ВЭС и высокоэнтропийные составы (оксиды, сульфиды и др.) привлекают все большее внимание, как эффективные электрокатализаторы для восстановления СО₂. Pedersen и др. провели теоретическое исследование, объединив метод ТФП (Теория функционала плотности, density functional theory, DFT) и машинное обучение, и предложили новые катализаторы для селективного восстановления СО₂ и СО на основе ВЭС: CoCuGaNiZn и AgAuCuPtPd с ГЦК структурой. [184] Авторы предсказали энергии адсорбции СО и Н на всех участках поверхности (111)

обоих неупорядоченных ВЭС, что позволило оптимизировать композиции ВЭС с точки зрения селективности и каталитической активности. Данный подход продемонстрировал способность прогнозировать эффективность катализаторов без базовых знаний о каталитических свойствах, а также открыл возможность дальнейшей оптимизации состава. Nellaiappan и др. [185] реализовали это предсказание, синтезировав НЧ-ВЭС AuAgPtPdCu (размер зерна 16 ± 10 нм) методом плавления и криоразмола. Испытания полученного катализатора для электрокаталитической конверсии CO_2 показали, что ВЭС AuAgPtPdCu демонстрирует высокую фарадеевскую эффективность $\sim 100\%$ по отношению к газообразным продуктам при низком приложенном потенциале. Высокая электрокаталитическая активность была объяснена наличием в составе меди, а также синергическим эффектом, оказываемым совокупностью металлов, что также было подтверждено с помощью исследований ТФП. Ведутся исследования фотокаталитического восстановления CO_2 , например, с помощью высокоэнтропийных оксинитридов $\text{TiZrNbHfTaO}_6\text{N}_3$ [186], ZnCoCdNiCu-ZIF [69].

Показанные в данном разделе примеры потенциального применения НЧ-ВЭС являются лишь небольшой частью выполняемых в настоящее время исследований. Наночастицы высокоэнтропийных сплавов и их производные имеют бесчисленное множество вариантов. Накопление знаний об этом новом типе материалов может решить многие текущие теоретические и прикладные проблемы, раскрыть механизм взаимосвязи структура-состав-активность, чтобы в конечном итоге перейти к крупномасштабному инженерному применению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы показали прогресс в разработке новых стратегий синтеза наноразмерных высокоэнтропийных материалов, имеющих большое практическое значение для материаловедения. Мы обсудили ряд модернизированных традиционных методов и новейших разработок (такие, как, карбо-термический ударный метод (CTS), пиролиз в быстродвижущемся слое, метод управляемого спилловера водорода и др.) а также затронули методы теоретического моделирования и прогнозирования. Необходимо отметить, что каждый из упомянутых в обзоре методов имеет свои преимущества и недостатки. В частности, к преимуществам метода CTS, несомненно, можно отнести быстрый синтез ВЭС и сплавление разнородных элементов, благодаря чему быстро расширились библиотеки ВЭС. Однако синтезированные ВЭСы в основном закреплялись на специальных углеродных носителях, подготовка которых предполагает удлинение технологической цепочки. Кроме того, конечным продуктом являются гетероструктуры, а не монофазный материал. То же самое относится к методам печного пиролиза, как в неподвижном, так и в быстродвижущемся слое, которые используют гранулированные подложки. Метод искрового разряда является энергетически выгодным, поскольку использует непосредственное воздействие электрическим током, однако размер и морфологию синтезированных ВЭС трудно контролировать.

Теоретические методы прогнозирования образования ВЭС и их физико-химических свойств показали свою эффективность. Однако точность и универсальность теоретического прогноза во многом зависят от возможностей

инструментов, включая аппаратное и программное обеспечение. Тем не менее, вычислительные методы, включая расчеты ТФП и машинное обучение послужили ценным инструментом для открытия новых ВЭС и управления их физико-химическими процессами. Для достижения практического применения ВЭС полезно объединить экспериментальные подходы с теоретическим предсказанием с помощью вычислений, чтобы помочь открыть новые практически значимые материалы на основе ВЭС с уникальными свойствами.

Для масштабного получения НЧ-ВЭС необходимо дальнейшее развитие стратегий синтеза. Для этого существует целый комплекс разнообразных параметров: подбор подходящих прекурсоров металлов, варьирование соотношений металлов, использование для синтеза газо-, жидко- и твердофазных реакций, воздействие температурой и давлением, модификация поверхности наночастиц (введение решеточных дефектов в качестве активных центров), создание наноморфологий для увеличения площади поверхности. Практически неограниченное пространство для настройки параметров способствует дальнейшей оптимизации электронной структуры, магнитной подсистемы, размера частиц, морфологии, архитектуры. Это преимущество обеспечивает основу для применения ВЭС в передовых областях, включая фотокатализ, фототермический катализ, хранение энергии (суперконденсаторы, литиевые батареи, солнечные элементы). Очевидно, что использование ВЭС не ограничится этими областями, и будет расширяться по мере разработки новых составов. Соответственно будут прогрессировать методы и стратегии их синтеза. Непрерывный рост публикаций, привлечение значимого финансирования исследований ВЭС-тематики во многих странах говорят нам о том, что бурное развитие высокоэнтропийных материалов продолжится в ближайшем будущем.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий (тема 122013100200–2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu M., Ma X., Zhao K., Li X., Su D. // *iScience*. 2021. **24**. № 3. P. 102177. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102177>
2. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russ. Chem. Rev.* 2022. **91**. № 6). P. RCR5023.
3. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., et al. // *Mater. Today Adv.* 2019. **4**. P. 100027. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
4. Pavithra C.L.P., Dey S.R. // *Nano Select.* 2023. **4**. P. 48–78. <https://doi.org/10.1002/nano.202200081>
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6**. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
6. Miracle D.B. High entropy alloys as a bold step forward in alloy development // *Nat Commun.* 2019. **10**. P. 1805.
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
8. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., et al. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.
9. Lin M.-I., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)Ox films // *Thin Solid Films.* 2010. **518**. P. 2732–2737.
10. Gu J., Zou J., Sun S.K. et al. // *Sci. China Mater.* 2019. **62**. P. 1898–1909. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>

11. Chang S.-Y., Lin S.-Y., Huang Y.-C., Wu C.-L. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 3307–3314. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.041>
12. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2021. **120**. P. 100754.
13. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russ. Chem. Rev.* 2014. **83**. № 11. P. 1027–1061.
14. Gao M.C., Miracle D.B., Maurice D., Yan X., Zhang Y., Hawk J.A. High-entropy functional materials // *J. Mater. Res.* 2018. **33**. № 19. P. 3138–3155.
15. Perrin A., Sorescu M., Burton M.T. et al. // *JOM*. 2017. **69**. 2125–2129. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2523-3>
16. Law J.Y., Franco V. // *J. Mater. Res.* 2023. **38**. P. 37–51. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00712-0>
17. Fan Z., Wang H., Wu Y., et al. // *RSC Adv.* 2016. **6**. P. 52164–52170. <https://doi.org/10.1039/C5RA28088E>
18. Zhao K., Li X., Su D. // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2021. **37**. № 7. P. 2009077 (1–24). <https://doi.org/10.3866/pku.whxb202009077>
19. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., et al. // *Membranes*. 2022. **12**. P. 1157. <https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
20. Lei Z., Liu L., Zhao H. et al. // *Nat Commun.* 2020. **11**. P. 299. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14170-6>
21. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nat Rev Mater.* 2020. **5**. P. 295–309.
22. Bérardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoe N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // *J. Mater. Chem. A*. 2016. **4**. P. 9536–9541.
23. X. Huang, G. Yang, S. Li, et al. // *J. Energy Chem.* 2022. **68**. P. 721–751. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.026>
24. Yao Y.G., Dong Q., Brozena A., et al. High-entropy nanoparticles: synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery // *Science*. 2022. **376**. P. eabn3103.
25. Wan W., Liang K., Zhu P., He P., Zhang S. Recent advances in the synthesis and fabrication methods of high-entropy alloy nanoparticles // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. **178**. P. 226–246.
26. Yu L., Zeng K., Li C., et al. // *Carbon Energy*. 2022. **4**. № 5. P. 731–761. <https://doi.org/10.1002/cey2.228>
27. Zheng H., Luo G., Zhang A., Lu X., He L. // *ChemCatChem*. 2020. **13**. P. 806–817. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001163>
28. Cahn RW, Haasen P. *Physical metallurgy*. 4th ed. Cambridge: Univ Press; 1996.
29. Zhang Y., Zhou Y.J., JLin. P., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
30. Guo S., Liu C.T. // *Prog. Nat. Sci.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
31. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2012. **132**. P. 233–238.
32. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. P. 103505.
33. Wang C.W., Wang H.M., Li G.R., et al. // *Vacuum*. 2020. **181**. P. 109738. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109738>
34. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Materials Research Letters*. 2014. **2**. № 3. P. 107–123.
35. Liu W.H., Wu Y., He J.Y., Nieh T.G., Lu Z.P. // *Scr. Mater.* 2013. **68**. P. 526–529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.002>
36. Xiao L., Zheng Z., Huang P., Wang F. Superior anticorrosion performance of crystal-amorphous FeMnCoCrNi high-entropy alloy // *Scr. Mater.* 2022. **210**. P. 114454.
37. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Curr Sci.* 2003. **85**. № 10. P. 1404–1406.
38. Lei H., Chen C., Ye X. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. **28**. P. 3765–3774. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.003>
39. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science*. 2014. **345**. P. 1153.
40. Fan X.J., Qu R.T., Zhang Z.F. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **123**. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.01.017>

42. Ju S-P., Lee I-J., Chen H-Y. // *J. Alloys Compd.* 2021. **858**. P. 157681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157681>
43. Yan J., Yin S., Asta M. et al. // *Nat Commun.* 2022. **13**. P. 2789.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-30524-z>
44. Song B., Yang Y., Rabbani M., et al. In situ oxidation studies of high-entropy alloy nanoparticles // *ACS Nano.* 2020. **14**. № 11. P. 15131–15143.
45. Xiang T., Du P., Cai Z., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **117**. P. 196–206
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.12.014>
46. Song H., Lee S., Lee K. // *Int J Refract Hard Met* 2021. **99**. P. 105595.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105595>
47. Daryoush S., Mirzadeh H., Ataie A. // *Mater. Lett.* 2022. **307**. P. 131098.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098>
48. Kipkirui N.G., Lin T-T., Kiplangat R.S., et al. HiPIMS and RF magnetron sputtered Al_{0.5}CoCrFeNi₂Ti_{0.5} HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization // *Surf. Coat. Technol.* 2022. **449**. P. 128988.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128988>
49. Zhu Z., Meng H., Ren P. CoNiWReP high entropy alloy coatings prepared by pulse current electro-deposition from aqueous solution // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. **648**. P. 129404.
50. Sun Y., Dai S., High-entropy materials for catalysis: A new frontier // *Sci. Adv.* 2021. **7**. P. eabg1600.
51. Takeuchi A., Inoue A., Makino A. // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. **226–228**. P. 636–640.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10698-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10698-5)
52. Inoue A., Takeuchi A., Makino A., Masumoto T. Hard Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe–Nd–B Alloys Containing α -Fe and Intergranular Amorphous Phase // *Mater. Trans.* 1995. **36**. № 5. P. 676–685.
53. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Febased soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* 1988. **64**. P. 6044.
54. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2022. **14**. P. 512–520.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.512>
55. Kulik T. // *J Non Cryst Solids.* 2001. **287**. № 1. P. 145–161.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00627-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00627-5)
56. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. **2021**. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
57. Li J., Lu K., Zhao X., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **131**. P. 185–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.003>
58. Tripathy B., Malladi S.R.K., Bhattacharjee P.P. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. **831**. P. 142190.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142190>
59. Sun Y.Y., Song M., Liao X.Z., Sha G., He Y.H. Effects of isothermal annealing on the microstructures and mechanical properties of a FeCuSiBAl amorphous alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. **543**. P. 145–151.
60. Gao S., Hao S., Huang Z. et al. // *Nat Commun.* 2020. **11**. P. 2016.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15934-1>
61. Wong A., Liu Q., Griffin S., et al. Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports // *Science.* 2017. **358**. P. 1427–1430.
62. Ding K., Cullen D.A., Zhang L., et al. // *Science.* 2018. **362**. P. 560–564.
<https://doi.org/10.1126/science.aau4414>
63. Fojtik A., Giersig M., Henglein A. // *Phys. Chem.* 1993. **97**. № 11. P. 1493–1496.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19930971112>
64. Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M. Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids // *Appl. Spectrosc.* 1993. **47**. № 12. P. 1959–1964.
65. Waag F., Li Y., Ziefuß A.R., et al. Kinetically-controlled laser-synthesis of colloidal high-entropy alloy nanoparticles // *RSC Advances.* 2019. **9**. P. 18547–18558.
66. Jahangiri H., Morova Y., Asghari A., et al. // *Intermetallics.* 2023. **156**. P. 107834.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107834>
67. Rawat R., Singh B.K., Tiwari A., et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. **927**. P. 166905.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166905>
68. Salemi F., Abbasi M.H., Karimzadeh F. // *J. Alloys Compd.* 2016. **685**. P. 278e286.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.274>
69. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K.V., et al. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. **893**. P. 61839.

70. Xu W., Chen H., Jie K., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. **58**. P. 5018–5022.
<https://doi.org/10.1002/anie.201900787>
71. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // *Russ. Chem. Rev.* 2016. **85**. P. 280.
72. Kumar N., Tiwary C.S. Biswas K. // *J Mater Sci.* 2018. **53**. P. 13411–13423.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2485-z>
73. Arora N., Sharma N.N. // *Diam Relat Mater.* 2014. **50**. P. 135–150.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
74. Khan W., Sharma R., Saini P. Carbon nanotube-based polymer composites: Synthesis, properties and applications // In *Carbon Nanotubes Current Progress of their Polymer Composites*. IntechOpen: London. UK. 2016.
75. Mao A., Ding P., Quan F., et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. **735**. P. 1167–1175.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.233>
76. Liao Y., Li Y., Ji L., et al. // *Acta Mater.* 2022. **240**. P. 118338.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118338>
77. Bai H., Su R., Zhao R.Z., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. **177**. P. 133–141.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.07.074>
78. Lunga J-K., Huang J-C., Tien D-C., et al. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water // *J. Alloys Compd.* 2007. **434–435**. P. 655–658.
79. Wu Q., Wang Z., He F. et al. High Entropy Alloys: From Bulk Metallic Materials to Nanoparticles // *Metall Mater Trans A.* 2018. **49**. P. 4986–4990.
80. Feng J., Chen D., Pikhitsa P.V., et al. // *Matter.* 2020. **3**. № 5. P. 1646–1663.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.07.027>
81. Liu M., Zhang Z., Okejiri F., et al. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. **6**. P. 1900015.
<https://doi.org/10.1002/admi.201900015>
82. Singh M.P., Srivastava C. Synthesis and electron microscopy of high entropy alloy nanoparticles // *Mater. Lett.* 2015. **160**. P. 419–422.
83. Feng G., Ning F., Song J., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. **143**. № 41. P. 17117–17127.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c07643>
84. Wu D., Kusada K., Yamamoto T., et al. // *Chem. Sci.* 2020. **11**. P. 12731.
<https://doi.org/10.1039/D0SC02351E>
85. Jin Y., Li R., Zhang X., et al. Ultrafine high-entropy alloy nanoparticles for extremely superior electrocatalytic methanol oxidation // *Mater. Lett.* 2023. **344**. P. 134421.
86. Wei M., Sun Y., Ai F., et al. // *Appl. Catal. B.* 2023. **334**. P. 122814.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122814>
87. Okejiri F., Yang Z., Chen H. et al. // *Nano Res.* 2022. **15**. P. 4792–4798.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3760-x>
88. Okejiri F., Fan J., Huang Z., et al. // *iScience.* 2022. **25**. № 5. P. 104214.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104214>
89. Rekha M.Y., Mallik N., Srivastava C. First Report on High Entropy Alloy Nanoparticle Decorated Graphene // *Sci Rep.* 2018. **8**. P. 8737.
90. Wang A-L., Wan H-C., Xu H., et al. // *Electrochim. Acta.* 2014. **127**. P. 448–453.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.076>
91. Huang K., Zhang B., Wu J., et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2020. **8**. P. 11938–11947.
<https://doi.org/10.1039/D0TA02125C>
92. Tsukamoto T., Kambe T., Nakao A. et al. // *Nat Commun.* 2018. **9**. P. 3873.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-06422-8>
93. Li H., Zhu H., Shen Q., et al. // *Chem. Commun.* 2021. **57**. P. 2637.
<https://doi.org/10.1039/D0CC07345H>
94. Zhu G., Jiang Y., Yang H., et al. // *Adv. Mater.* 2022. **34**. P. 2110128.
<https://doi.org/10.1002/adma.202110128>
95. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., Li X.B., Luo J.M. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. **79**. P. 171–177.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.079>
96. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. **885**. P. 160995.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160995>
97. H. Qiao, M.T. Saray, X. Wang, et al. Scalable Synthesis of High Entropy Alloy Nanoparticles by Microwave Heating // *ACS Nano* 2021. **15**. **9**. P. 14928–14937.

98. Nair R.B., Arora H.S., Boyana A.V., Saiteja P., Grewal H.S., Tribological behavior of microwave synthesized high entropy alloy claddings // *Wear*. 2019. **436–437**. P. 203028.
99. M. Kheradmandfard, H. Minouei, N. Tsvetkov, et al. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **262**. P. 124265. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124265>
100. Ren L., Liu J., Liu X., et al. Rapid synthesis of high-entropy antimonides under air atmosphere using microwave method to ultra-high energy density supercapacitors // *J. Alloys Compd.* 2023. **967**. P. 171816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171816>
101. Wang H.M., Su W.X., Liu J.Q., et al. // *J. Mater. Res. and Technology*, 2023. **24**. P. 8618–8634. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.100>
102. Gao L., Li G., Wang H., Yan Y. // *Materials Characterization*. 2022. **189**. P. 111993. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111993>
103. König D., Richter K., Siegel A., Mudring A.-V. Ludwig A. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. **24**. P. 2049–2056. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303140>
104. Shi Y., Yang B., Rack P.D., et al. // *Mater. Des.* 2020. **195**. P. 109018. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109018>
105. Schwarz H., Uhlig T., Lindner T., et al. // *Coatings*. 2022. **12**. P. 269. <https://doi.org/10.3390/coatings12020269>
106. Cheng C., Zhang X., Haché M.J.R. et al. // *Nano Res.* 2022. **15**. P. 4873–4879. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3805-1>
107. Löffler T., Meyer H., Savan A., et al. Discovery of a multinary noble metal–free oxygen reduction catalyst // *Adv. Energy Mater.* 2018. **8**. № 34. P. 1802269.
108. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
109. Garzón-Manjón A., Meyer H., Grochla D., et al. // *Nanomaterials*. 2018. **8**. P. 903. <https://doi.org/10.3390/nano8110903>
110. Sang Q., Hao S., Han J., Ding Y. Dealloyednanoporous materials for electrochemical energy conversion and storage // *EnergyChem*. 2022. **4**. № 1. P. 100069.
111. Asao N. Nanocatalysts fabricated by a dealloying method // *The Chemical Record*. 2015. **15**. P. 964–978.
112. Hakamada M., Mabuchi M. Fabrication, Microstructure, and Properties of Nanoporous Pd, Ni, and Their Alloys by Dealloying // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2013. **38**. № 4. P. 262–285.
113. Liu H., Qin H., Kang J., et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. **435**. № 1. P. 134898. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134898>
114. Qiu H.-J., Fang G., Wen Y., et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 6499–6506. <https://doi.org/10.1039/C9TA00505F>
115. Jin Z., Lv J., Jia H.L., et al. // *Small*. 2019. **15**. P. 1904180. <https://doi.org/10.1002/smll.201904180>
116. Li S., Tang X., Jia H., et al. // *Journal of Catalysis*. 2020. **383**. P. 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.024>
117. Fang G., Gao J., Lv J., et al. // *Appl. Catal. B*. 2020. **268**. P. 118431. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118431>
118. Yoshizaki T., Fujita T. // *J. Alloys Compd.* 2023. **968**. P. 172056. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172056>
119. Abid T., Akram M.A., Yaqub T.B., et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. **970**. P. 172633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172633>
120. Zeng L., You C., Cai X., et al. // *J. Mater. Res. and Technology*. 2020. **9**. № 3. P. 6909–6915. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.018>
121. Joo S.-H., Okulov I.V., Kato H. // *J. Mater. Res. and Technology*. 2021. **14**. P. 2945–2953. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.100>
122. Okulov A.V., Joo S.-H., Kim, H.S. et al. Nanoporous high-entropy alloy by liquid metal dealloying // *Metals*. 2020. **10**. P. 1396.
123. Mori K., Hashimoto N., Kamiuchi N. et al. // *Nat Commun*. 2021. **12**. P. 3884. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>
124. Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles // *Science*. 2018. **359**. P. 1489–1494.
125. Cui M., Yang C., Hwang S., et al. Multi-principal elemental intermetallic nanoparticles synthesized via a disorder-to-order transition // *Sci. Adv.* 2022. **8**. № 4. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abm4322>

126. Abdelhafiz A., Wang B., Harutyunyan A.R., Li J. // *Adv. Energy Mater.* 2022. **12**. P. 2200742.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202200742>
127. El-Atwani O., Li N., Li M., et al. // *Sci. Adv.* 2019. **5**. № 3.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aav2002>
128. Su Z., Ding J., Song M., et al. // *Acta Mater.* 2023. **245**. P. 118662.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118662>
129. Cheng Z., Sun J., Gao X., et al. // *J. Alloys Compd.* 023. **930**. № 2. P. 166768.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166768>
130. Wu H., Zhang S., Wang Z.Y., et al. // *International Int J Refract Hard Met* 2022. **102**. P. 105721.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105721>
131. Wen X., Cui X., Jin G., et al. // *Intermetallics*. 2023. **156**. P. 107851.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107851>
132. He R., Wu M., Jie D., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2023. **473**. P. 130026.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130026>
133. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. // *Surf. Coat. Technol.* 2019. **371**. P. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>
134. Yang R., Guo X., Yang H., Qiao J. // *Surf. Coat. Technol.* 2023. **464**. P. 129572.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129572>
135. Gloriant T. // *J. Non Cryst Solids*. 2003. **316**. № 1. P. 96–103.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01941-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01941-5)
136. Cheng J., Liang X., Xu B., Wu Y. // *J Non Cryst Solids*. 2009. **355**. № 34–36. P. 1673–1678.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.024>
137. Meijun L., Xu L., Zhu C., et al. // *J. Mater. Res. and Technology*. 2024. **28**. P. 752–773.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.011>
138. Kumar D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review // *Prog. Mater. Sci.* 2023. **136**. P. 101106.
139. Wang Y., Jin J., Zhang M., et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. **858**. P. 157712.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157712>
140. Mao X., Wang Y., Jiang J., et al. // *Mater. Lett.* 2022. **314**. P. 131855.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131855>
141. Li Y., Luo H., Li W., Xu C., Min N. // *Mater. Des.* 2023. **231**. P. 112049.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112049>
142. Ye Y., Liu Z., Liu W., et al. // *Tribology International*. 2018. **121**. P. 410–419.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.064>
143. Tan C., Zhu H., Kuang T., et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. **690**. P. 108–115.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.082>
144. Wang S.L., Zhang Z.Y., Gong Y.B., Nie G.M. // *J. Alloys Compd.* 2017. **728**. P. 1116–1123.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.251>
145. Qin Y., Wu Y., Zhang J., et al. // *T Nonferr Metal Soc.* 2015. **25**. № 4. P. 1144–1150.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63709-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63709-8)
146. Cheng, J.B., Wang, Z.H. Xu B.S. // *J Therm Spray Tech.* 2012. **21**. P. 1025–1031.
<https://doi.org/10.1007/s11666-012-9779-5>
147. Xiao L., Zheng Z., Huang P., Wang F. // *Scr. Mater.* 2022. **210**. P. 114454.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114454>
148. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum*. 2009. **283–286**. P. 149–154.
149. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 851–860.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080031>
150. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115.
<https://doi.org/10.1134/S0036029519020058>
151. Sahlberg M., Karlsson D., Zlotea C., et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys // *Sci Rep.* 2016. **6**. P. 36770.
152. Montero J., Zlotea, C., Ek G., et al. // *Molecules*. 2019. **24**. P. 2799.
<https://doi.org/10.3390/molecules24152799>
153. Montero J., Ek G., Laversenne L., et al. // *Molecules*. 2021. **26**. P. 2470.
<https://doi.org/10.3390/molecules26092470>
154. Montero J., Ek G., Laversenne L., et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. **835**. P. 155376.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>

155. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 887–897. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
156. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A Novel TiZrHfMoNb High-Entropy Alloy for Solar Thermal Energy Storage // *Nanomaterials (Basel)*. 2019. **9**. № 2. P. 248.
157. Silva B.H., Zlotea C., Champion Y., Botta W.J., Zepon G. // *J. Alloys Compd.* 2021. **865**. P. 158767. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158767>
158. Karlsson D., Ek G., Cedervall J., Zlotea C., et al. // *Inorg. Chem.* 2018. **57**. № 4. P. 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03004>
159. Kao Y-F., Chen S-K., Sheu J-H., Lin J-T, et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_{1-x}V_xZr₂ alloys // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2010. **35**. № 17. P. 9046–9059.
160. Floriano R., Zepon G., Edalati K., et al. Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 58. P. 33759–33770.
161. Zadorozhnyy V., Sarac B., Berdonosova E., et al. Evaluation of hydrogen storage performance of ZrTiVNi-CrFe in electrochemical and gas–solid reactions // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 8. P. 5347–5355.
162. Sarac B., Zadorozhnyy V., Berdonosova E., et al. Hydrogen storage performance of the multiprincipal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas–solid reactions // *RSC Adv.* 2020. **10**. P. 24613.
163. Kuncce I., Polanski M., Bystrzycki J. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2013. **38**. № 27. P. 12180–12189.
164. Edalati P., Floriano R., Mohammadi A., et al. // *Scr. Mater.* 2020. **178**. P. 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009>
165. Mohammadi A., Ikeda Y., Edalati P., et al. // *Acta Mater.* 2022. **236**. P. 118117. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118117>
166. Luo L., Chen L., Li L., et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **50**. Part D.P. 406–430. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.146>
167. Zhao Y., Park J.-M., Murakami K., Komazaki S., et al. // *Scr. Mater.* 2021. **203**. P. 114069. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114069>.
168. Luo L., Li Y., Yuan Z., et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. **913**. P. 165273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165273>.
169. Verma S.K., Mishra S.S., Mukhopadhyay N.K., Yadav T.P. Superior catalytic action of high-entropy alloy on hydrogen sorption properties of MgH₂ // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **50**. Part D.P. 749–762.
170. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Characteristics of amorphous, nano-crystalline, and crystalline membrane alloys // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
171. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Characteristics of amorphous, nano-crystalline, and crystalline membrane alloys // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
172. Polukhin V.A., Gafner Yu. Ya., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russ. Metall.* 2014. № 2. P. 112–125. <https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
173. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 797–817. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080110>
174. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Met. Sci. Heat Treat.* 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10. <https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
175. Sun Y., Dai S. High-entropy materials for catalysis: A new frontier // *Sci. Adv.* 2021. **7**. P. eabg1600.
176. Xu H., Jin Z., Zhang Y., Lin X., Xie G., Liub X., Qiu H.-J. Designing strategies and enhancing mechanism for multicomponent high-entropy catalysts // *Chem. Sci.* 2023. **14**. P. 771.
177. Xie P., Yao Y., Huang Z. et al. // *Nat Commun.* 2019. **10**. P. 4011. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11848-9>.
178. Yao Y., Huang Z., Li T., et al. High-throughput, combinatorial synthesis of multimetallic nanoclusters // *PNAS.* 2020. **117**. № 12. P. 6316–6322.
179. Garzón Manjón A., Löffler T., Meischein M., et al. // *Nanoscale.* 2020. **12**. P. 23570. <https://doi.org/10.1039/d0nr07632e>.
180. Edalati P., Itagoe Y., Ishihara H., et al. Visible-light photocatalytic oxygen production on a high-entropy oxide by multiple-heterojunction introduction // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2022. **433**. P. 114167.
181. Chen X., Si C., Gao Y., et al. // *J. Power Sources.* 2015. **273**. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.076>
182. Qiu H.-J., Fang G., Gao J. // *ACS Mater. Lett.* 2019. **1**. № 5. P. 526–533. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00414>

183. Shaikh J.S., Rittiruam M., Saelee T., et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. **969**. P. 172232.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172232>
184. Rittiruam M., Khamloet P., Ektarawong A., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2024. **652**. P. 159297.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159297>
185. Pedersen J.K., Batchelor T.A.A., Bagger A., Rossmesl J. High-entropy alloys as catalysts for the CO₂ and CO reduction reactions // *ACS Catalysis*. 2020. **10**. № 3. P. 2169–2176.
186. Nellaiappan S., Katiyar N.K., Kumar R., et al. High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO₂ and CO Reduction Reactions: Experimental Realization // *ACS Catalysis*. 2020. **10** № 6. P. 3658–3663.
187. Akrami S., Edalati P., Shundo Y., et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. **449**. P. 137800.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137800>

CONTROLLED SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF HIGH-ENTROPY MATERIALS. OPTIMIZATION OF TRADITIONAL AND CREATION OF INNOVATION STRATEGIES

V.A. Polukhin¹, S.H. Estemirova¹

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

In the last decade, the diversity of high-entropy materials (HEMs) has increased sharply, including due to the expansion of research into the field of amorphous, nano- and heterostructures. Interest in nanoscale HEMs is primarily associated with their potential application in various fields, such as renewable and green energy, catalysis, hydrogen storage, surface protection and others. The development of nanotechnology has made it possible to develop an innovative design of nanoscale HEMs with fundamentally new structures with unique physical and chemical properties. Problems of controlled synthesis with precisely specified parameters of chemical composition, microstructure and morphology are solved. At the same time, traditional technologies such as fast pyrolysis, mechanical alloying, magnetron sputtering, electrochemical synthesis, etc. are being modernized. Along with this, innovative synthesis technologies have appeared, such as carbothermic shock, the method of controlled hydrogen spillover. The review discusses various methods for the synthesis of nanoscale HEMs that have been developed in the last few 6–7 years for various applications. Some of them are modernization of traditional methods for producing HEM or nano-sized materials, while another group of techniques represents innovative solutions stimulated and inspired by the HEM phenomenon.

Key words: high-entropy alloys, high-entropy materials, nano-sized materials, synthesis strategies, functional properties

REFERENCES

1. Fu M., Ma X., Zhao K., Li X., Su D. // *iScience*. 2021. **24**. № 3. P. 102177.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102177>
2. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russ. Chem. Rev.* 2022. **91**. № 6). P. RCR5023.
3. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., et al. // *Mater. Today Adv.* 2019. **4**. P. 100027.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
4. Pavithra C.L.P., Dey S.R. // *Nano Select*. 2023. **4**. P. 48–78.
<https://doi.org/10.1002/nano.202200081>

5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6**. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
6. Miracle D.B. High entropy alloys as a bold step forward in alloy development // *Nat Commun.* 2019. **10**. P. 1805.
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
8. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., et al. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.
9. Lin M.-L., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)Ox films // *Thin Solid Films.* 2010. **518**. P. 2732–2737.
10. Gu J., Zou J., Sun S.K., et al. // *Sci. China Mater.* 2019. **62**. P. 1898–1909.
<https://doi.org/10.1007/s40843-019-9469-4>
11. Chang S.-Y., Lin S.-Y., Huang Y.-C., Wu C.-L. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 3307–3314.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.041>
12. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2021. **120**. P. 100754.
13. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russ. Chem. Rev.* 2014. **83**. № 11. P. 1027–1061.
14. Gao M.C., Miracle D.B., Maurice D., Yan X., Zhang Y., Hawk J.A. High-entropy functional materials // *J. Mater. Res.* 2018. **33**. № 19. P. 3138–3155.
15. Perrin A., Sorescu M., Burton M.T. et al. // *JOM.* 2017. **69**. 2125–2129.
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2523-3>
16. Law J.Y., Franco V. // *J. Mater. Res.* 2023. **38**. P. 37–51.
<https://doi.org/10.1557/s43578-022-00712-0>
17. Fan Z., Wang H., Wu Y., et al. // *RSC Adv.* 2016. **6**. P. 52164–52170.
<https://doi.org/10.1039/C5RA28088E>
18. Zhao K., Li X., Su D. // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2021. **37**. № 7. P. 2009077 (1–24).
<https://doi.org/10.3866/pku.whxb202009077>
19. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., et al. // *Membranes.* 2022. **12**. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
20. Lei Z., Liu L., Zhao H. et al. // *Nat Commun.* 2020. **11**. P. 299.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-14170-6>
21. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nat Rev Mater.* 2020. **5**. P. 295–309.
22. Bérardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // *J. Mater. Chem. A.* 2016. **4**. P. 9536–9541.
23. X. Huang, G. Yang, S. Li, et al. // *J. Energy Chem.* 2022. **68**. P. 721–751.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.026>
24. Yao Y.G., Dong Q., Brozena A., et al. High-entropy nanoparticles: synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery // *Science.* 2022. **376**. P. eabn3103.
25. Wan W., Liang K., Zhu P., He P., Zhang S. Recent advances in the synthesis and fabrication methods of high-entropy alloy nanoparticles // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. **178**. P. 226–246.
26. Yu L., Zeng K., Li C., et al. // *Carbon Energy.* 2022. **4**. № 5. P. 731–761.
<https://doi.org/10.1002/cey2.228>
27. Zheng H., Luo G., Zhang A., Lu X., He L. // *ChemCatChem.* 2020. **13**. P. 806–817.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202001163>
28. Cahn RW, Haasen P. *Physical metallurgy*. 4th ed. Cambridge: Univ Press; 1996.
29. Zhang Y., Zhou Y.J., JLin. P., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. **10**. № 6. P. 534–538.
30. Guo S., Liu C.T. // *Prog. Nat. Sci.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
31. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2012. **132**. P. 233–238.
32. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. P. 103505.
33. Wang C.W., Wang H.M., Li G.R., et al. // *Vacuum.* 2020. **181**. P. 109738.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109738>
34. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review // *Materials Research Letters.* 2014. **2**. № 3. P. 107–123.

36. Liu W.H., Wu Y., He J.Y., Nieh T.G., Lu Z.P. // *Scr. Mater.* 2013. **68**. P. 526–529.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.002>
37. Xiao L., Zheng Z., Huang P., Wang F. Superior anticorrosion performance of crystal-amorphous FeMnCoCrNi high-entropy alloy // *Scr. Mater.* 2022. **210**. P. 114454.
38. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Curr Sci.* 2003. **85**. № 10. P. 1404–1406.
39. Lei H., Chen C., Ye X. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. **28**. P. 3765–3774.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.003>
40. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science.* 2014. **345**. P. 1153.
41. Fan X.J., Qu R.T., Zhang Z.F. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **123**. P. 70–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.01.017>
42. Ju S-P., Lee I-J., Chen H-Y. // *J. Alloys Compd.* 2021. **858**. P. 157681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157681>
43. Yan J., Yin S., Asta M. et al. // *Nat Commun.* 2022. **13**. P. 2789.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-30524-z>
44. Song B., Yang Y., Rabbani M., et al. In situ oxidation studies of high-entropy alloy nanoparticles // *ACS Nano.* 2020. **14**. № 11. P. 15131–15143.
45. Xiang T., Du P., Cai Z., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **117**. P. 196–206
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.12.014>
46. Song H., Lee S., Lee K. // *Int J Refract Hard Met* 2021. **99**. P. 105595.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105595>
47. Daryoush S., Mirzadeh H., Ataie A. // *Mater. Lett.* 2022. **307**. P. 131098.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098>
48. Kipkirui N.G., Lin T-T., Kiplangat R.S., et al. HiPIMS and RF magnetron sputtered Al_{0.5}CoCrFeNi₂Ti_{0.5} HEA thin-film coatings: Synthesis and characterization // *Surf. Coat. Technol.* 2022. **449**. P. 128988.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128988>
49. Zhu Z., Meng H., Ren P. CoNiWReP high entropy alloy coatings prepared by pulse current electro-deposition from aqueous solution // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2022. **648**. P. 129404.
50. Sun Y., Dai S., High-entropy materials for catalysis: A new frontier // *Sci. Adv.* 2021. **7**. P. eabg1600.
51. Takeuchi A., Inoue A., Makino A. // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. **226–228**. P. 636–640.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10698-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10698-5)
52. Inoue A., Takeuchi A., Makino A., Masumoto T. Hard Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe–Nd–B Alloys Containing α -Fe and Intergranular Amorphous Phase // *Mater. Trans.* 1995. **36**. № 5. P. 676–685.
53. Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K. New Febased soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // *J. Appl. Phys.* 1988. **64**. P. 6044.
54. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials.* 2022. **14**. P. 512–520.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.512>
55. Kulik T. // *J Non Cryst Solids.* 2001. **287**. № 1. P. 145–161.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00627-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00627-5)
56. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. **2021**. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
57. Li J., Lu K., Zhao X., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. **131**. P. 185–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.003>
58. Tripathy B., Malladi S.R.K., Bhattacharjee P.P. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2022. **831**. P. 142190.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142190>
59. Sun Y.Y., Song M., Liao X.Z., Sha G., He Y.H. Effects of isothermal annealing on the microstructures and mechanical properties of a FeCuSiBAl amorphous alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. **543**. P. 145–151.
60. Gao S., Hao S., Huang Z. et al. // *Nat Commun.* 2020. **11**. P. 2016.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15934-1>
61. Wong A., Liu Q., Griffin S., et al. Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports // *Science.* 2017. **358**. P. 1427–1430.
62. Ding K., Cullen D.A., Zhang L., et al. // *Science.* 2018. **362**. P. 560–564.
<https://doi.org/10.1126/science.aau4414>

63. Fojtik A., Giersig M., Henglein A. // *Phys. Chem.* 1993. **97**. № 11. P. 1493–1496.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19930971112>
64. Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M. Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids // *Appl. Spectrosc.* 1993. **47**. № 12. P. 1959–1964.
65. Waag F., Li Y., Ziefuß A.R., et al. Kinetically-controlled laser-synthesis of colloidal high-entropy alloy nanoparticles // *RSC Advances.* 2019. **9**. P. 18547–18558.
66. Jahangiri H., Morova Y., Asghari A., et al. // *Intermetallics.* 2023. **156**. P. 107834.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107834>
67. Rawat R., Singh B.K., Tiwari A., et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. **927**. P. 166905.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166905>
68. Salemi F., Abbasi M.H., Karimzadeh F. // *J. Alloys Compd.* 2016. **685**. P. 278e286.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.274>
69. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K.V., et al. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. **893**. P. 61839.
70. Xu W., Chen H., Jie K., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. **58**. P. 5018–5022.
<https://doi.org/10.1002/anie.201900787>
71. Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., et al. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // *Russ. Chem. Rev.* 2016. **85**. P. 280.
72. Kumar N., Tiwary C.S., Biswas K. // *J Mater Sci.* 2018. **53**. P. 13411–13423.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2485-z>
73. Arora N., Sharma N.N. // *Diam Relat Mater.* 2014. **50**. P. 135–150.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>
74. Khan W., Sharma R., Saini P. Carbon nanotube-based polymer composites: Synthesis, properties and applications // *In Carbon Nanotubes Current Progress of their Polymer Composites.* IntechOpen: London. UK. 2016.
75. Mao A., Ding P., Quan F., et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. **735**. P. 1167–1175.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.233>
76. Liao Y., Li Y., Ji L., et al. // *Acta Mater.* 2022. **240**. P. 118338.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118338>
77. Bai H., Su R., Zhao R.Z., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2024. **177**. P. 133–141.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.07.074>
78. Lunga J.-K., Huang J.-C., Tien D.-C., et al. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water // *J. Alloys Compd.* 2007. **434–435**. P. 655–658.
79. Wu Q., Wang Z., He F. et al. High Entropy Alloys: From Bulk Metallic Materials to Nanoparticles // *Metall Mater Trans A.* 2018. **49**. P. 4986–4990.
80. Feng J., Chen D., Pikhitsa P.V., et al. // *Matter.* 2020. **3**. № 5. P. 1646–1663.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.07.027>
81. Liu M., Zhang Z., Okejiri F., et al. // *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. **6**. P. 1900015.
<https://doi.org/10.1002/admi.201900015>
82. Singh M.P., Srivastava C. Synthesis and electron microscopy of high entropy alloy nanoparticles // *Mater. Lett.* 2015. **160**. P. 419–422.
83. Feng G., Ning F., Song J., et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. **143**. № 41. P. 17117–17127.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c07643>
84. Wu D., Kusada K., Yamamoto T., et al. // *Chem. Sci.* 2020. **11**. P. 12731.
<https://doi.org/10.1039/D0SC02351E>
85. Jin Y., Li R., Zhang X., et al. Ultrafine high-entropy alloy nanoparticles for extremely superior electrocatalytic methanol oxidation // *Mater. Lett.* 2023. **344**. P. 134421.
86. Wei M., Sun Y., Ai F., et al. // *Appl. Catal. B.* 2023. **334**. P. 122814.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122814>
87. Okejiri F., Yang Z., Chen H. et al. // *Nano Res.* 2022. **15**. P. 4792–4798.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3760-x>
88. Okejiri F., Fan J., Huang Z., et al. // *iScience.* 2022. **25**. № 5. P. 104214.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104214>
89. Rekha M.Y., Mallik N., Srivastava C. First Report on High Entropy Alloy Nanoparticle Decorated Graphene // *Sci Rep.* 2018. **8**. P. 8737.
90. Wang A.-L., Wan H.-C., Xu H., et al. // *Electrochim. Acta.* 2014. **127**. P. 448–453.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.076>

91. Huang K., Zhang B., Wu J., et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2020. **8**. P. 11938–11947.
<https://doi.org/10.1039/D0TA02125C>
92. Tsukamoto T., Kambe T., Nakao A. et al. // *Nat Commun*. 2018. **9**. P. 3873.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-06422-8>
93. Li H., Zhu H., Shen Q., et al. // *Chem. Commun*. 2021. **57**. P. 2637.
<https://doi.org/10.1039/D0CC07345H>
94. Zhu G., Jiang Y., Yang H., et al. // *Adv. Mater*. 2022. **34**. P. 2110128.
<https://doi.org/10.1002/adma.202110128>
95. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., Li X.B., Luo J.M. // *J. Mater. Sci. Technol*. 2021. **79**. P. 171–177.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.079>
96. Tang J., Xu J.L., Ye Z.G., et al. // *J. Alloys Compd*. 2021. **885**. P. 160995.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160995>
97. H. Qiao, M.T. Saray, X. Wang, et al. Scalable Synthesis of High Entropy Alloy Nanoparticles by Microwave Heating // *ACS Nano* 2021. **15**. **9**. P. 14928–14937.
98. Nair R.B., Arora H.S., Boyana A.V., Saiteja P., Grewal H.S., Tribological behavior of microwave synthesized high entropy alloy claddings // *Wear*. 2019. **436–437**. P. 203028.
99. M. Kheradmandfard, H. Minouei, N. Tsvetkov, et al. // *Mater. Chem. Phys*. 2021. **262**. P. 124265.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124265>
100. Ren L., Liu J., Liu X., et al. Rapid synthesis of high-entropy antimonides under air atmosphere using microwave method to ultra-high energy density supercapacitors // *J. Alloys Compd*. 2023. **967**. P. 171816.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171816>
101. Wang H.M., Su W.X., Liu J.Q., et al. // *J. Mater. Res. and Technology*, 2023. **24**. P. 8618–8634.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.100>
102. Gao L., Li G., Wang H., Yan Y. // *Materials Characterization*. 2022. **189**. P. 111993.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111993>
103. König D., Richter K., Siegel A., Mudring A.-V. Ludwig A. // *Adv. Funct. Mater*. 2014. **24**. P. 2049–2056.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201303140>
104. Shi Y., Yang B., Rack P.D., et al. // *Mater. Des*. 2020. **195**. P. 109018.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109018>
105. Schwarz H., Uhlig T., Lindner T., et al. // *Coatings*. 2022. **12**. P. 269.
<https://doi.org/10.3390/coatings12020269>
106. Cheng C., Zhang X., Haché M.J.R. et al. // *Nano Res*. 2022. **15**. P. 4873–4879.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-3805-1>
107. Löffler T., Meyer H., Savan A., et al. Discovery of a multinary noble metal–free oxygen reduction catalyst // *Adv. Energy Mater*. 2018. **8**. № 34. P. 1802269.
108. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
109. Garzón-Manjón A., Meyer H., Grochla D., et al. // *Nanomaterials*. 2018. **8**. P. 903.
<https://doi.org/10.3390/nano8110903>
110. Sang Q., Hao S., Han J., Ding Y. Dealloyednanoporous materials for electrochemical energy conversion and storage // *EnergyChem*. 2022. **4**. № 1. P. 100069.
111. Asao N. Nanocatalysts fabricated by a dealloying method // *The Chemical Record*. 2015. **15**. P. 964–978.
112. Hakamada M., Mabuchi M. Fabrication, Microstructure, and Properties of Nanoporous Pd, Ni, and Their Alloys by Dealloying // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*. 2013. **38**. № 4. P. 262–285.
113. Liu H., Qin H., Kang J., et al. // *Chem. Eng. J*. 2022. **435**. № 1. P. 134898.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134898>
114. Qiu H.-J., Fang G., Wen Y., et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 6499–6506.
<https://doi.org/10.1039/C9TA00505F>
115. Jin Z., Lv J., Jia H.L., et al. // *Small*. 2019. **15**. P. 1904180.
<https://doi.org/10.1002/smll.201904180>
116. Li S., Tang X., Jia H., et al. // *Journal of Catalysis*. 2020. **383**. P. 164–171.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.024>
117. Fang G., Gao J., Lv J., et al. // *Appl. Catal. B*. 2020. **268**. P. 118431.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118431>
118. Yoshizaki T., Fujita T. // *J. Alloys Compd*. 2023. **968**. P. 172056.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172056>

119. Abid T., Akram M.A., Yaqub T.B., et al. // *J. Alloys Compd.* 2024. **970**. P. 172633.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172633>
120. Zeng L., You C., Cai X., et al. // *J. Mater. Res. and Technology.* 2020. **9**. № 3. P. 6909–6915.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.018>
121. Joo S.-H., Okulov I.V., Kato H. // *J. Mater. Res. and Technology.* 2021. **14**. P. 2945–2953.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.100>
122. Okulov A.V., Joo S.-H., Kim, H.S. et al. Nanoporous high-entropy alloy by liquid metal dealloying // *Metals.* 2020. **10**. P. 1396.
123. Mori K., Hashimoto N., Kamiuchi N. et al. // *Nat Commun.* 2021. **12**. P. 3884.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>
124. Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles // *Science.* 2018. **359**. P. 1489–1494.
125. Cui M., Yang C., Hwang S., et al. Multi-principal elemental intermetallic nanoparticles synthesized via a disorder-to-order transition // *Sci. Adv.* 2022. **8**. № 4.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abm4322>
126. Abdelhafiz A., Wang B., Harutyunyan A.R., Li J. // *Adv. Energy Mater.* 2022. **12**. P. 2200742.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202200742>
127. El-Atwani O., Li N., Li M., et al. // *Sci. Adv.* 2019. **5**. № 3.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aav2002>
128. Su Z., Ding J., Song M., et al. // *Acta Mater.* 2023. **245**. P. 118662.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118662>
129. Cheng Z., Sun J., Gao X., et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. **930**. № 2. P. 166768.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166768>
130. Wu H., Zhang S., Wang Z.Y., et al. // *International Int J Refract Hard Met* 2022. **102**. P. 105721.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105721>
131. Wen X., Cui X., Jin G., et al. // *Intermetallics.* 2023. **156**. P. 107851.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107851>
132. He R., Wu M., Jie D., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2023. **473**. P. 130026.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.130026>
133. Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T. // *Surf. Coat. Technol.* 2019. **371**. P. 389–394.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>
134. Yang R., Guo X., Yang H., Qiao J. // *Surf. Coat. Technol.* 2023. **464**. P. 129572.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129572>
135. Gloriant T. // *J. Non Cryst Solids.* 2003. **316**. № 1. P. 96–103.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01941-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01941-5)
136. Cheng J., Liang X., Xu B., Wu Y. // *J Non Cryst Solids.* 2009. **355**. № 34–36. P. 1673–1678.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.024>
137. Meijun L., Xu L., Zhu C., et al. // *J. Mater. Res. and Technology.* 2024. **28**. P. 752–773.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.011>
138. Kumar D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review // *Prog. Mater. Sci.* 2023. **136**. P. 101106.
139. Wang Y., Jin J., Zhang M., et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. **858**. P. 157712.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157712>
140. Mao X., Wang Y., Jiang J., et al. // *Mater. Lett.* 2022. **314**. P. 131855.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131855>
141. Li Y., Luo H., Li W., Xu C., Min N. // *Mater. Des.* 2023. **231**. P. 112049.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112049>
142. Ye Y., Liu Z., Liu W., et al. // *Tribology International.* 2018. **121**. P. 410–419.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.064>
143. Tan C., Zhu H., Kuang T., et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. **690**. P. 108–115.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.082>

144. Wang S.L., Zhang Z.Y., Gong Y.B., Nie G.M. // *J. Alloys Compd.* 2017. **728**. P. 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.251>
145. Qin Y., Wu Y., Zhang J., et al. // *T Nonferr Metal Soc.* 2015. **25**. № 4. P. 1144–1150. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63709-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63709-8)
146. Cheng, J.B., Wang, Z.H. Xu B.S. // *J Therm Spray Tech.* 2012. **21**. P. 1025–1031. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9779-5>
147. Xiao L., Zheng Z., Huang P., Wang F. // *Scr. Mater.* 2022. **210**. P. 114454. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114454>
148. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum.* 2009. **283–286**. P. 149–154.
149. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 851–860. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080031>
150. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115. <https://doi.org/10.1134/S0036029519020058>
151. Sahlberg M., Karlsson D., Zlotea C., et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys // *Sci Rep.* 2016. **6**. P. 36770.
152. Montero J., Zlotea, C., Ek G., et al. // *Molecules.* 2019. **24**. P. 2799. <https://doi.org/10.3390/molecules24152799>
153. Montero J., Ek G., Lavarsenne L., et al. // *Molecules.* 2021. **26**. P. 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules26092470>
154. Montero J., Ek G., Lavarsenne L., et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. **835**. P. 155376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155376>
155. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 887–897. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
156. Shen H., Zhang J., Hu J., et al. A Novel TiZrHfMoNb High-Entropy Alloy for Solar Thermal Energy Storage // *Nanomaterials (Basel).* 2019. **9**. № 2. P. 248.
157. Silva B.H., Zlotea C., Champion Y., Botta W.J., Zepon G. // *J. Alloys Compd.* 2021. **865**. P. 158767. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158767>
158. Karlsson D., Ek G., Cedervall J., Zlotea C., et al. // *Inorg. Chem.* 2018. **57**. № 4. P. 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03004>
159. Kao Y-F., Chen S-K., Sheu J-H., Lin J-T, et al. Hydrogen storage properties of multiprincipal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2010. **35**. № 17. P. 9046–9059.
160. Floriano R., Zepon G., Edalati K., et al. Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. **45**. № 58. P. 33759–33770.
161. Zadorozhnyy V., Sarac B., Berdonosova E., et al. Evaluation of hydrogen storage performance of ZrTiVNiCrFe in electrochemical and gas-solid reactions // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. **45**. № 8. P. 5347–5355.
162. Sarac B., Zadorozhnyy V., Berdonosova E., et al. Hydrogen storage performance of the multiprincipal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas–solid reactions // *RSC Adv.* 2020. **10**. P. 24613.
163. Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2013. **38**. № 27. P. 12180–12189.
164. Edalati P., Floriano R., Mohammadi A., et al. // *Scr. Mater.* 2020. **178**. P. 387–390. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.009>
165. Mohammadi A., Ikeda Y., Edalati P., et al. // *Acta Mater.* 2022. **236**. P. 118117. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118117>

166. Luo L., Chen L., Li L., et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **50**. Part D.P. 406–430. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.146>
167. Zhao Y., Park J.-M., Murakami K., Komazaki S., et al. // *Scr. Mater.* 2021. **203**. P. 114069. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114069>.
168. Luo L., Li Y., Yuan Z., et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. **913**. P. 165273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165273>.
169. Verma S.K., Mishra S.S., Mukhopadhyay N.K., Yadav T.P. Superior catalytic action of high-entropy alloy on hydrogen sorption properties of MgH_2 // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2024. **50**. Part D.P. 749–762.
170. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
171. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys // *Russ. Metall.* 2022. **2022**. № 8. P. 869–880.
172. Polukhin V.A., Gafner Yu. Ya., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russ. Metall.* 2014. № 2. P. 112–125. <https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
173. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 797–817. <https://doi.org/10.1134/S0036029522080110>
174. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Met. Sci. Heat Treat.* 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10. <https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
175. Sun Y., Dai S. High-entropy materials for catalysis: A new frontier // *Sci. Adv.* 2021. **7**. P. eabg1600.
176. Xu H., Jin Z., Zhang Y., Lin X., Xie G., Liub X., Qiu H.-J. Designing strategies and enhancing mechanism for multicomponent high-entropy catalysts // *Chem. Sci.* 2023. **14**. P. 771.
177. Xie P., Yao Y., Huang Z. et al. // *Nat Commun.* 2019. **10**. P. 4011. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11848-9>.
178. Yao Y., Huang Z., Li T., et al. High-throughput, combinatorial synthesis of multimetallic nanoclusters // *PNAS*. 2020. **117**. № 12. P. 6316–6322.
179. Garzón Manjón A., Löffler T., Meisch M., et al. // *Nanoscale*. 2020. **12**. P. 23570. <https://doi.org/10.1039/d0nr07632e>.
180. Edalati P., Itagoe Y., Ishihara H., et al. Visible-light photocatalytic oxygen production on a high-entropy oxide by multiple-heterojunction introduction // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2022. **433**. P. 114167.
181. Chen X., Si C., Gao Y., et al. // *J. Power Sources*. 2015. **273**. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.076>
182. Qiu H.-J., Fang G., Gao J. // *ACS Mater. Lett.* 2019. **1**. № 5. P. 526–533. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00414>
183. Shaikh J.S., Rittirum M., Saelee T., et al. // *J. Alloys Compd.* 2023. **969**. P. 172232. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172232>
184. Rittirum M., Khamloet P., Ektarawong A., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2024. **652**. P. 159297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159297>
185. Pedersen J.K., Batchelor T.A.A., Bagger A., Rossmeisl J. High-entropy alloys as catalysts for the CO_2 and CO reduction reactions // *ACS Catalysis*. 2020. **10**. № 3. P. 2169–2176.
186. Nellaiappan S., Katiyar N.K., Kumar R., et al. High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO_2 and CO Reduction Reactions: Experimental Realization // *ACS Catalysis*. 2020. **10**. № 6. P. 3658–3663
187. Akrami S., Edalati P., Shundo Y., et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. **449**. P. 137800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137800>

УДК: 541.13

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Al-нано-Al₂O₃ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 0.5M NaCl

© 2024 г. А.Г. Квашничев^а, Л.А. Елшина^{а,*}, В.И. Пряхина^б

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^б Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: yolshina@ihte.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023

После доработки 09.11.2023

Принята к публикации 15.01.2024

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение нанокomпозитов системы «алюминий-нанооксид алюминия», образованных при прямом химическом взаимодействии расплавленного алюминия с нанооксидом титана в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов при температурах выше 700°C. Равномерно распределенные по объему металлической матрицы кристаллы нанооксида алюминия в модификации α-Al₂O₃ были зафиксированы методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Скорость коррозии в 0.5M NaCl, определенная гравиметрическим методом, уменьшается в 3–4 раза при переходе от исходного алюминия к композитам «Al-Al₂O₃», при этом характер коррозии меняется с питтинговой на равномерную и класс коррозионной стойкости повышается с 3 (стойкий) до 2 (очень стойкий). Это связано с образованием на поверхности композита более плотного однофазного гидроксидного покрытия по сравнению с двухфазным рыхлым покрытием на алюминии. Потенциал коррозии не зависит от введения наночастиц оксида алюминия в алюминиевую матрицу.

Ключевые слова: расплавленные соли, in situ алюмоматричный композиционный материал, нанооксид алюминия, гравиметрическая коррозия.

DOI: 10.31857/S0235010624020029

ВВЕДЕНИЕ

Металлическим материалам, в том числе и на основе алюминиевых сплавов, можно придавать новые функциональные характеристики путем введения в них микро- и наноразмерных порошков оксидов, нитридов, карбидов металлов и неметаллов, а также новых углеродных материалов [1, 2]. Такие композиционные материалы отличаются по своим характеристикам от обычных алюминиевых сплавов большей надежностью при критических нагрузках и длительностью сроков эксплуатации. В композитах с металлической матрицей сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов с достоинствами наполнителя. Поэтому для металломатричных композиционных материалов характерны высокие значения прочностных

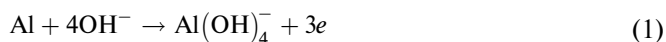
характеристик, модулей упругости, вязкости разрушения, они сохраняют стабильность своих характеристик в широких температурных пределах, обладают высокой электро- и теплопроводностью, а также малой чувствительностью к поверхностным дефектам [3–5].

С термодинамической точки зрения алюминий – достаточно коррозионно-активный материал. Его стандартный электродный потенциал составляет -1.663 В относительно нормального водородного электрода [6].

Однако такой высокий отрицательный потенциал приводит к образованию на воздухе защитной оксидной пленки на поверхности металла, препятствующей дальнейшему разрушению металла. Ее толщина обычно варьируется от 5 до 50 нм. Однако представление о важной роли оксидной пленки хоть и отражает специфичность коррозионного поведения алюминия, но не объясняет его поведение полностью в различных средах. Во-первых, следует учитывать сложность процесса пассивации алюминия, а не только конечное образование защитной пленки. Во-вторых, коррозионную стойкость алюминия и его сплавов можно оценить скоростью равномерной коррозии (т.е. по потерям массы) лишь в незначительной степени, и только в тех случаях, в которых превалирует процесс общего растворения. Такими процессами можно назвать коррозию в агрессивных кислых или щелочных средах, процессы, протекающие при высокой скорости движения раствора или же процессы, протекающие при высоких температурах в водных средах. В остальных же случаях коррозионная стойкость алюминия определяется процессами локальной коррозии, развивающейся по границам зерен, вдоль раздела металлических фаз в алюминиевых сплавах, на деформированных участках и т.д. [7, 8].

В нейтральных средах пассивирующая оксидная пленка тормозит не только сопряженную анодную реакцию растворения металла, но и катодную реакцию восстановления кислорода [9]. Наличие остаточного тока на чистом алюминии обусловлено наличием дефектов в оксидной пленке. Для алюминия это обуславливает существенное изменение коррозионного поведения по сравнению с пассивными металлами, например, железо или никель.

В нейтральных и щелочных растворах реакция растворения алюминия описывается ур. (1):



Эта реакция протекает через промежуточную стадию растворения твердого оксида или гидроксида по ур. (2):



Эта реакция является лимитирующей стадией анодного процесса растворения металла. Скорость растворения металла определяется диффузией ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- , и, в частности, скоростью доставки гидроксо-ионов к поверхности электрода.

Целью данного исследования было изучение коррозионного поведения образцов композита системы Al-Al₂O₃ в нейтральном растворе 0.5M NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение металлических композиционных материалов системы Al-Al₂O₃ проводили методом одностадийной реакции расплавленного алюминия с порошком диоксида титана в расплаве галогенидов щелочных металлов в печи вертикального нагрева в алундовом тигле по разработанному нами методу [10, 11]. В качестве исходного алюминия использовали высокочистый алюминий марки А95 чистотой 99.0 мас.%. Основной примесью технического алюминия было железо, около 1 мас.%. Размеры алюминиевых образцов были подобраны соответственно диаметру алундового тигля. Основу солевого флюса составляли легкоплавкие смеси расплавленных хлоридов натрия и калия. В составе солевого флюса использовали также небольшие добавки (до 2 мас.%) фторидов натрия, калия, аммония или алюминия. В качестве добавки использовали нанопорошки диоксида титана, полученные методом гальваностатической поляризации титанового электрода в расплаве CsCl-NaCl-5 мас.% NaNO₃ [12], в концентрациях от 0.5 до 1.0 мас.%. Соли тщательно измельчали и перемешивали с оксидной навеской, после чего насыпали их на дно тигля, сверху помещали алюминиевый образец, на который сверху насыпали солевой флюс, не содержащий добавок оксида. Температурный интервал, в котором проводили исследования, был определен, как 700–750°C. Время взаимодействия алюминия после расплавления алюминия и солевой смеси составляло от 3 до 5 ч. Полученный металлический материал выливали вместе с солью в холодный тигель с контролируемой скоростью охлаждения. После застывания соль растворяли, металлический королек взвешивали, определяли его плотность и изучали его химический состав и структуру.

Для определения массовой доли частиц оксида алюминия в полученном композиционном материале был проведен волюмометрический анализ при растворении образца композита в 30% соляной кислоте с последующим пересчетом выделившегося водорода на массу чистого алюминия в образце по реакции (3):



Из образцов исходного алюминия и алюминиевых композитов с различным содержанием оксида алюминия вырезали бруски размером 0.5×0.5×1.5 см, после чего заливали их в эпоксидную смолу и в качестве рабочего электрода использовали только торец со средней площадью электрода 0.3 см². Исследования электрохимической коррозии проводили в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом, рабочим электродом в которой служили исходный алюминий или образцы композиционного материала системы Al-Al₂O₃ с различным содержанием оксида алюминия.

Плотности коррозионных токов были найдены путем экстраполяции прямолинейных участков поляризационных кривых, построенных в координатах Тафеля. Абсолютные погрешности измерений плотностей токов и потенциалов

были рассчитаны с помощью дисперсии нескольких параллельных измерений для одного и того же образца.

Коррозию алюминиевых металлматричных композитов с различным содержанием оксида алюминия в них в растворе 0.5 М NaCl определяли гравиметрическим методами в ходе длительных 12 недельных коррозионных испытаний при комнатной температуре. Для проведения коррозионных испытаний из объема металлического композита с разным содержанием оксида алюминия вырезали по три образца, которые затем полировали на шлифовальных бумагах. Затем поверхности образцов обезжировали этиловым спиртом и высушивали. Образцы Al-Al₂O₃ композитов со средним размером 1.0×1.5×0.3 см свободно подвешивали в открытом стакане. Взвешивания проводили 1 раз в неделю: образцы отмывали дистиллированной водой от соли и продуктов коррозии, высушивали, взвешивали, обезжировали и снова помещали в раствор, объем раствора хлорида натрия составлял 100 мл, его корректировали в ходе эксперимента вследствие испарения из открытого стакана.

Все измерения проводились при комнатной температуре в условиях естественной аэрации.

Скорость гравиметрической коррозии исходного алюминия и алюминиевых композитов определяли по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \left(\text{г/см}^2 \cdot \text{ч} \right), \quad (4)$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$ – разность между начальной и конечной массой, г; S – площадь образцов, см²; τ – продолжительность выдержки, ч.

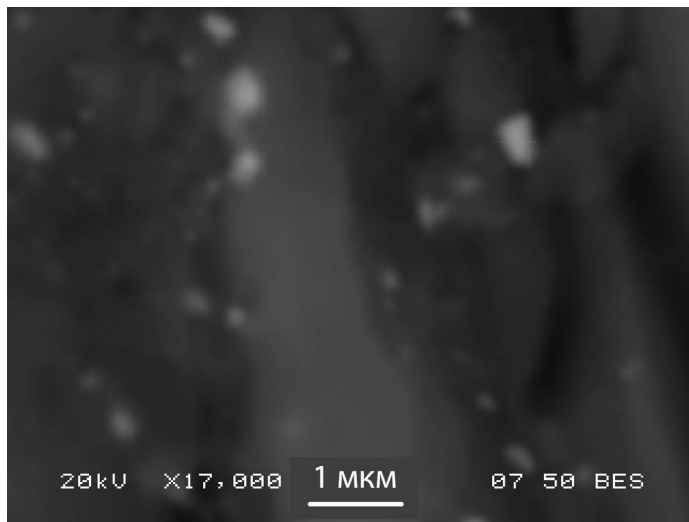


Рис. 1. Изображение поперечного сечения композита Al-Al₂O₃ во вторичном электронном излучении

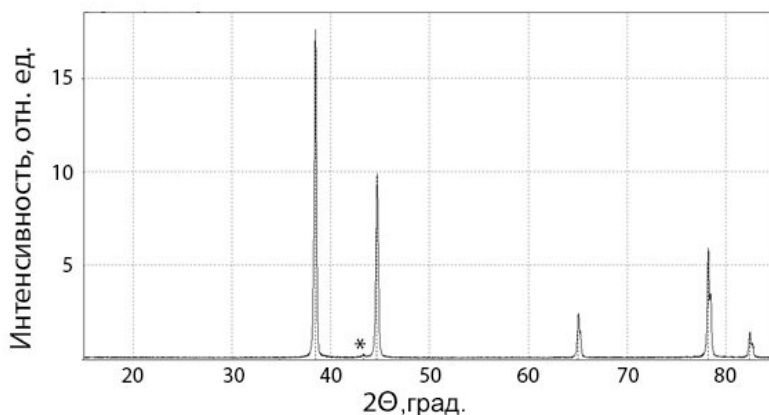


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма композита алюминий-оксид алюминия

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез частиц оксида алюминия протекает при взаимодействии алюминия с наноксидом титана по реакции (5) с образованием наноксида алюминия в объеме расплавленного алюминия и выделением индивидуального титана. Но т.к. температуры взаимодействия (700–800°C) невысоки, расплавления образуемого металлического титана не происходит.



$\Delta G_{700^\circ\text{C}} = -417.3$ кДж/моль; $\Delta G_{750^\circ\text{C}} = -410.7$ кДж/моль;
 $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -404.6$ кДж/моль.

Получаемые при этом алюминий-оксидные композиты отличаются равномерным распределением по объему алюминия частиц оксида размером до 200 нм, что приводит к высокой однородности свойств композитов (Рис. 1). Проведенное рентгенофазовое исследование продуктов взаимодействия расплавленного алюминия с наноксидом титана в среде расплавленных галогенидов щелочных

Таблица 1. Величины скорости коррозии алюминия и композитов Al-Al₂O₃ в растворе 0.5 М NaCl

	$v, (\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}) \cdot 10^{-7}$
Al	4.9 ± 0.8
Al-4.6Al ₂ O ₃ (мас.%)	3.2 ± 0.6
Al-7.8Al ₂ O ₃ (мас.%)	3.1 ± 0.6
Al-8.2Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.7 ± 0.5
Al-10.1Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.2 ± 0.6
Al-13.0Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.6 ± 0.5
Al-18.4Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.6 ± 0.5

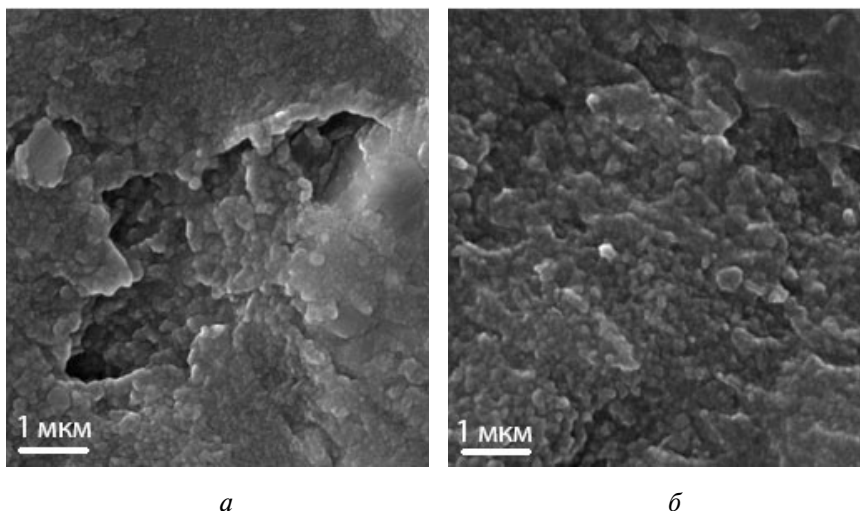


Рис. 3. Электронные изображения поверхности образцов после 3 месяцев выдержки в 0.5 растворе NaCl: *а* – алюминий, *б* – алюминий-оксидный композит

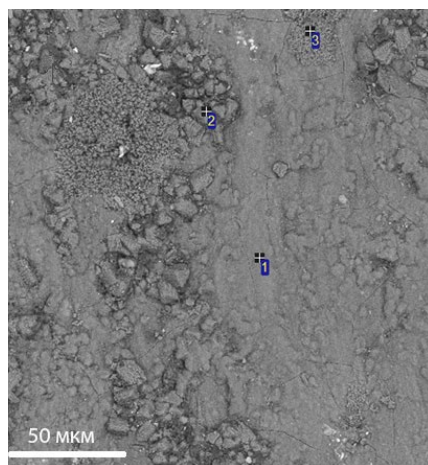
металлов при 700°C показало, что на рентгенограмме имеются пики, соответствующие алюминию и оксиду алюминия (*, Рис. 2). Формирование фазы алюминид титана может происходить только при температуре 800°C и выше и содержаниях титана в алюминии больше 1 мас.%, как видно из рисунка 2, в нашем случае алюминид титана не образуется.

Длительные коррозионные испытания являются традиционным методом определения коррозии металлов и сплавов. Коррозионные испытания проводили в стандартном для определения склонности алюминия и его сплавов к питтингообразованию (локальной коррозии) растворе 0.5 М NaCl в течение 12 недель.

Скорости гравиметрической коррозии алюминия и алюминиевых композитов после 12-недельного коррозионного теста, определенные по формуле (4), представлены в таблице 1. Скорости коррозии композитов существенно уменьшаются с повышением концентрации оксида алюминия в них. Абсолютные величины скоростей коррозии очень малы, скорость коррозии композита в 1.5–4 раза меньше скорости коррозии чистого алюминия, при этом скорость коррозии не меняется при увеличении концентрации оксида алюминия в исходном композите с 8 до 18%. Класс коррозионной стойкости алюминия – 3 (стойкий), класс коррозионной стойкости композита Al–Al₂O₃ повышается до 2 (очень стойкий).

Этот факт можно объяснить сравнением микрофотографий алюминия и алюминий-оксидного композитных материалов после их трехмесячной выдержки в растворе хлорида натрия, сделанных при одинаковом увеличении (Рис. 3).

На поверхности алюминия после выдержки в растворе хлорида натрия наблюдается образование рыхлого оксидного слоя с многочисленными залеченными питтингами (Рис. 3а), в то время как поверхность композита Al – 10.1Al₂O₃ (мас.%) закрыта бездефектным плотным оксидным слоем без образования



a

Спектр	O	Al
1	48.58	51.42
2	55.52	44.48
3	61.60	38.40

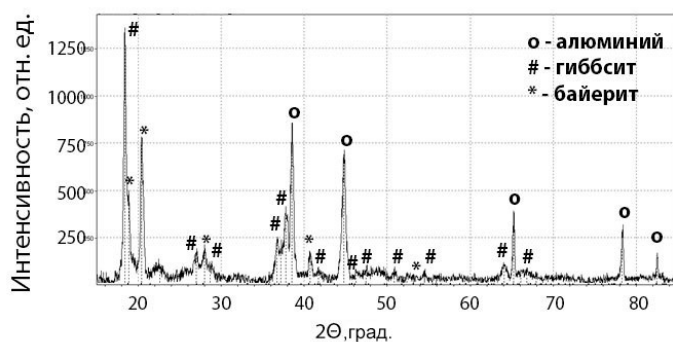
Рис. 4. Электронная микрофотография (a) и таблица содержаний алюминия и кислорода в различных точках оксидного покрытия на поверхности композита Al-10.1Al₂O₃ (мас.%), полученная по данным микрорентгеноспектрального анализа

питтингов (Рис. 3б), что и является причиной увеличения коррозионной стойкости композита по отношению к чистому металлу.

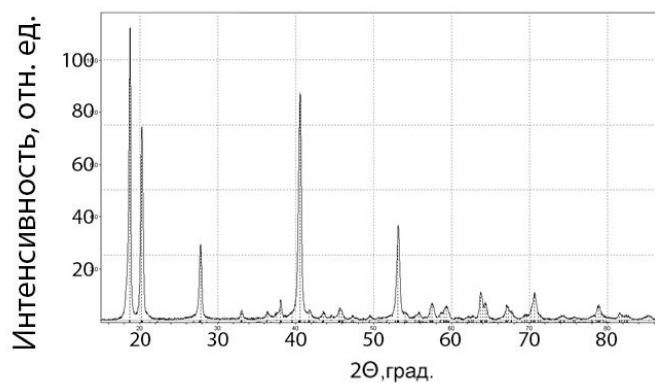
Проведенный микрорентгеноспектральный анализ поверхности композита Al – 10.1Al₂O₃ (мас.%) после трехмесячной выдержки в растворе 0.5 М хлорида натрия демонстрирует, что содержание алюминия и кислорода в различных точках поверхности меняется в зависимости от размерности оксидных кристаллов на поверхности (в более мелких кристаллах содержание кислорода выше) (Рис. 4).

Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции поверхностей алюминия и композита после 12-недельного коррозионного теста показали, что рыхлый слой на поверхности исходного алюминия состоит помимо собственно алюминия из гидроксидов алюминия структуры гиббсита и байерита (Рис. 5а). В то же время на поверхности композита Al-10.1мас.%Al₂O₃ (Рис. 5б) образуется однофазное покрытие, состоящее из гидроксида алюминия в модификации байерита.

Обзорный фотоэлектронный спектр образца Al – 10.1Al₂O₃ (мас.%) композита после 12 недельного коррозионного теста (Рис. 6) содержит только пики алюминия на 76.8, кислорода – на 533.8, углерода – 287, хлора – 201 и натрия – на 1074 эВ. Присутствие натрия и хлора на поверхности в следовых количествах объясняется недостаточной отмывкой хлорида натрия, в растворе которого был выполнен коррозионный тест, с поверхности достаточно развитого слоя



а



б

Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образцов алюминия (а) и алюминий-оксидного композита (б) после 12 недель выдержки в растворе 0.5 М NaCl

Таблица 2. Идентификация элементов и количественная оценка обзорного XPS-спектра поверхности образца Al-10.1Al₂O₃ (мас.%) композита после 12 недельного коррозионного теста в растворе 0.5M NaCl

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM, эВ	ат. %
O1s	533.80	711821.36	3.46	49.09
Al2p	76.80	119433.16	2.95	28.52
Cl2p	201.25	84624.72	3.79	5.26
C1s	286.98	74051.97	3.50	14.73
Na1s	1074.01	26067.83	3.29	1.05

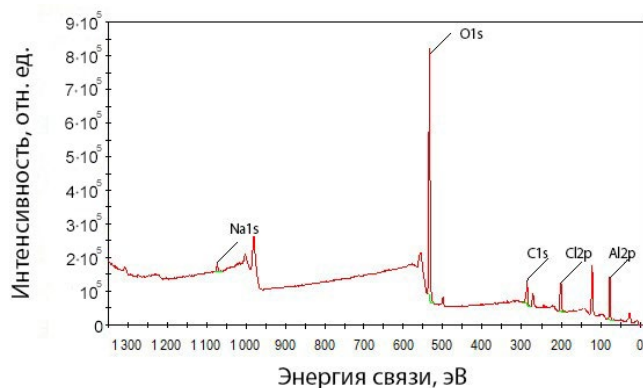


Рис. 6. Обзорный фотоэлектронный спектр образца Al-10.1Al₂O₃ (мас.%) композита после 12 недельного коррозионного теста в растворе 0.5M NaCl.

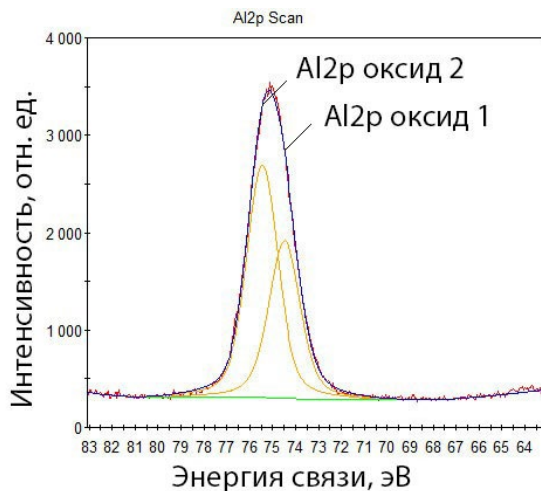


Рис. 7. Спектр высокого разрешения Al2p образца Al-10.1Al₂O₃ (мас.%) композита после 12 недельного коррозионного теста в растворе 0.5M NaCl.

гидроксида алюминия. Присутствие спутного пика углерода при 287 эВ объясняется органическими загрязнениями (например, с рук).

Элементный состав продуктов коррозии композита «алюминий-оксид алюминия» приведен в таблице 2.

Разложение пика Al2p высокого разрешения образца алюминий-оксидного композита после коррозионного теста на пики с вершинами на 74.48 и 75.45 эВ (алюминий только в оксидной форме) (Рис. 7) показывает, что вся поверхность композита после теста покрыта равномерным слоем оксида. Коррозия носит равномерный характер, без образования питтингов.

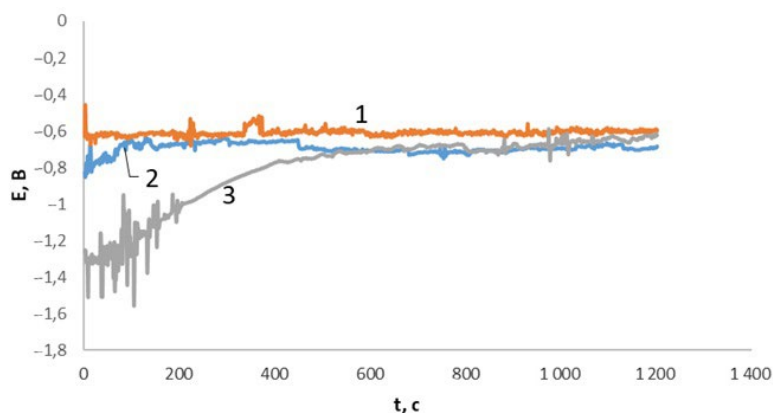


Рис. 8. Хронопотенциограммы исходного алюминия (1) и алюминиевых композитов, содержащих 2 – Al-13.5Al₂O₃ (мас.%) и 3 – Al-8.7Al₂O₃ (мас.%) в растворе 0.5M NaCl.

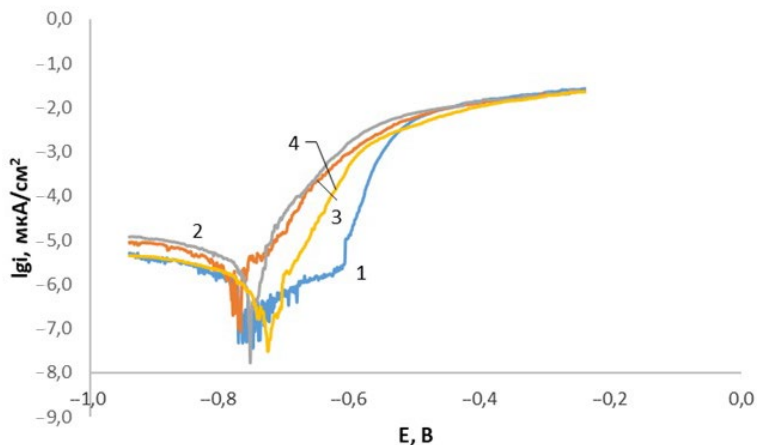


Рис. 9. Поляризационные кривые исходного алюминия (1) и исследуемых алюминиевых композитов, содержащих оксид алюминия в количестве: 2–8.2%, 3–7.8%, 4–13% в нейтральном растворе 0.5M NaCl.

На рис. 8 приведены хронопотенциометрические кривые исходного алюминия и композитов с различным содержанием оксида алюминия в них. Показано, что, как в случае исходного алюминия, так и оксид-содержащего композита величины потенциалов коррозии устанавливаются в течение первых 30 минут и остаются затем постоянными в течение всего времени измерения. Наличие наночастиц оксида алюминия в матрице исходного металла не изменяет величину потенциала коррозии в пределах погрешности в растворе 0.5M NaCl.

На рис. 9 приведены типичные поляризационные кривые исходного алюминия и исследуемых образцов композита, перестроенные в координатах Тафеля.

Таблица 3. Значения плотностей токов коррозии и потенциалов алюминия и исследуемых образцов композита системы Al-Al₂O₃ в растворе 3% NaCl

		$i_{кор}$, мкА/см ²	$E_{ст}$, В
Al	Al	1.0 ± 0.1	-0.807 ± 0.024
Al-Al ₂ O ₃ 4.6%	Al-4.6Al ₂ O ₃ (мас.%)	0.8 ± 0.3	-0.732 ± 0.042
Al-Al ₂ O ₃ 7.8%	Al-7.8Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.5 ± 0.4	-0.812 ± 0.019
Al-Al ₂ O ₃ 8.2%	Al-8.2Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.2 ± 0.2	-0.750 ± 0.038
Al-Al ₂ O ₃ 8.7%	Al-8.7Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.0 ± 0.7	-0.765 ± 0.039
Al-Al ₂ O ₃ 10.1%	Al-10.1Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.7 ± 0.9	-0.770 ± 0.063
Al-Al ₂ O ₃ 13.0%	Al-13Al ₂ O ₃ (мас.%)	0.9 ± 0.6	-0.805 ± 0.022
Al-Al ₂ O ₃ 13.5%	Al-13.5Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.5 ± 0.8	-0.741 ± 0.035
Al-Al ₂ O ₃ 18.4%	Al-18.4Al ₂ O ₃ (мас.%)	1.14 ± 0.08	-0.790 ± 0.021

Ход поляризационных кривых (особенно в области потенциалов коррозии) осложнен образованием гидроксида алюминия на поверхности с дальнейшим осыпанием его на дно электрохимической ячейки. Тем не менее, можно говорить, что ход катодных ветвей полностью совпадает. В то время как анодные ветви поляризационных кривых исходного алюминия и оксид-содержащих композитов отличны. Так, на анодной кривой исходного алюминия наблюдается два прямолинейных участка с разными наклонами, что может быть связано с образованием гидроксида алюминия в различных модификациях – гиббсита и байерита, в то время как на всех анодных ветвях поляризационных кривых имеется только один прямолинейный участок, который связан с образованием единственного продукта электрохимической коррозии – байерита.

Были рассчитаны величины плотностей токов коррозии для исходного алюминия и исследуемых композитов с различным содержанием оксида алюминия в них (Табл. 3).

Величины плотностей токов коррозии исходного алюминия и алюминиевых композитов, содержащих от 4 до 18 мас.% оксида алюминия, остаются практически в пределах погрешности определения, вероятно, вследствие постоянного осаждения и осыпания оксидной фазы на поверхности алюминиевых электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение композитов «алюминий- оксид алюминия», содержащие от 4 до 18 мас.% оксида алюминия в растворе 0.5 М NaCl при комнатной температуре. Показано, что образованные *in situ* наночастицы Al₂O₃, равномерно распределенные в объеме алюминиевой матрицы, изменяют характер коррозии по сравнению с исходным алюминием – с питтинговой до равномерной, при этом скорость коррозии, определённая гравиметрическим методом, уменьшается в 3–4 раза в зависимости от содержания нанооксида алюминия в алюминиевой матрице. Образующийся на поверхности композита плотный слой гиббсита препятствует дальнейшей коррозии алюминиевого композита, в то время как рыхлый слой многофазного гидроксидного покрытия на поверхности исходного алюминия не защищает его от коррозии.

Класс коррозионной стойкости меняется от 3 «стойкий» до 2 «очень стойкий». Введение наночастиц оксида алюминия в металлическую матрицу не изменяет потенциала коррозии, однако, меняет ход анодной поляризационной кривой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по теме 122020100210–9 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» и УЦКП «Современные нанотехнологии» (УрФУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.F. Schultz, J.B. Ferguson, P.K. Rohatgi. Microstructure and hardness of Al_2O_3 nanoparticle reinforced Al-Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing. // *Materials Science and Engineering A*. 2011. **530**. P. 87–97.
2. H. Su, W. Gao, Zh. Feng, Zh. Lu. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al_2O_3 particle reinforced aluminum matrix composites // *Materials and Design*. 2012. **36**. P. 590–596.
3. L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova, Enhancement of the mechanical properties of aluminum-graphene composites // *AIP Conf. Proc.* 2016. **1785**. № 1. 040093.
4. O.A. Chikova, A.B. Finkelstein, A. Schaefer, Microstructures, mechanical properties ingot $AlSi_7Fe_1$ after blowing oxygen through melt // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2017. **B23**. № 1. P. 4–11.
5. P. Ma, Y. Jia, P. Konda Gokuldoss, Zh. Yu, Sh. Yang, J. Zhao, Ch. Li. Effect of Al_2O_3 nanoparticles as reinforcement on the tensile behavior of Al-12Si composites // *Metals*. 2017. **359**. № 7. P. 11.
6. S. Khireche, D. Boughrara, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt% NaCl solution // *Corrosion Science*. 2014. **87**. P. 504–516.
7. D.K. Koli, G. Agnihotri, R. Purohit. A review on properties, behaviour and processing methods for Al-nano Al_2O_3 composites // *Procedia Materials Science*. 2014. **6**. P. 567–589.
8. B. Wang, L. Zhang, Y. Su, X. Mou, Y. Xiao, J. Liu. Investigation on the corrosion behavior of aluminum alloys 3A21 and 7A09 in chloride aqueous solution // *Materials and Design*. 2013. **50**. P. 15–21.
9. J. Ma, J. Wen, J. Gao, Q. Li. Performance of Al-0.5 Mg-0.02 Ga-0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al-air battery in NaCl solutions // *Journal of Power Sources*. 2014. **253**. P. 419–423.
10. L.A. Yolshina, A.G. Kvashnichenov. Chemical interaction of liquid aluminum with metal oxides in molten salts // *Materials and Design*. 2016. **105**. P. 124–132.
11. L.A. Yolshina, A.G. Kvashnichenov, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova. mechanical and thermal properties of aluminum matrix composites reinforced by in situ Al_2O_3 nanoparticles fabricated via direct chemical reaction in molten salts // *Appl. Sci.* 2022. **12**. № 17. P. 8907.
12. L.A. Elshina, A.G. Kvashnichenov, D.V. Pelegov. Electrochemical synthesis of titanium oxide nanopowders in a molten mixture of alkali chlorides and nitrates // *Russian Metallurgy*. 2021. № 8. P. 1029–1035.

CORROSION ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF METAL MATRIX COMPOSITES “Al-nano- Al_2O_3 ” IN 0.5M NaCl AQUEOUS SOLUTION

A.G. Kvashnichenov^a, L.A. Yolshina^a, V.I. Pryakhina^b

^a *Institute of High-Temperature Electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

^b *Ural Federal University named by B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The corrosion-electrochemical behavior of nanocomposites of the “aluminum-nano-aluminum oxide” system, formed by direct chemical interaction of molten aluminum with

titanium nanooxide in an environment of molten alkali metal chlorides at temperatures above 700°C, has been studied. Nanoalumina crystals in the α -Al₂O₃ modification, uniformly distributed throughout the volume of the metal matrix, were detected by means of electron microscopy and X-ray diffraction. The corrosion rate in 0.5M NaCl, determined by the gravimetric method, decreases by 3–4 times when moving from initial aluminum to Al-Al₂O₃ composites, while the nature of corrosion changes from pitting to uniform and the corrosion resistance class from 3 (resistant) to 2 (very persistent). This is due to the formation of a denser single-phase hydroxide coating on the surface of the composite compared to a two-phase loose coating on aluminum. The corrosion potential is not affected by the incorporation of aluminum oxide nanoparticles into the aluminum matrix.

Keywords: molten salts, in situ aluminum matrix composite material, aluminum nanooxide, gravimetric corrosion.

REFERENCES

1. B.F. Schultz, J.B. Ferguson, P.K. Rohatgi. Microstructure and hardness of Al₂O₃ nanoparticle reinforced Al-Mg composites fabricated by reactive wetting and stir mixing. // *Materials Science and Engineering A*. 2011. **530**. P. 87–97.
2. H. Su, W. Gao, Zh. Feng, Zh. Lu. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites // *Materials and Design*. 2012. **36**. P. 590–596.
3. L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova, Enhancement of the mechanical properties of aluminum-graphene composites // *AIP Conf. Proc.* 2016. **1785**. № 1. 040093.
4. O.A. Chikova, A.B. Finkelstein, A. Schaefer, Microstructures, mechanical properties ingot AlSi₇Fe₁ after blowing oxygen through melt // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2017. **B23**. № 1. P. 4–11.
5. P. Ma, Y. Jia, P. Konda Gokuldoss, Zh. Yu, Sh. Yang, J. Zhao, Ch. Li. Effect of Al₂O₃ nanoparticles as reinforcement on the tensile behavior of Al-12Si composites // *Metals*. 2017. **359**. № 7. P. 11.
6. S. Khireche, D. Boughrara, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt% NaCl solution // *Corrosion Science*. 2014. **87**. P. 504–516.
7. D.K. Koli, G. Agnihotri, R. Purohit. A review on properties, behaviour and processing methods for Al-nano Al₂O₃ composites // *Procedia Materials Science*. 2014. **6**. P. 567–589.
8. B. Wang, L. Zhang, Y. Su, X. Mou, Y. Xiao, J. Liu. Investigation on the corrosion behavior of aluminum alloys 3A21 and 7A09 in chloride aqueous solution // *Materials and Design*. 2013. **50**. P. 15–21.
9. J. Ma, J. Wen, J. Gao, Q. Li. Performance of Al-0.5 Mg-0.02 Ga-0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al-air battery in NaCl solutions // *Journal of Power Sources*. 2014. **253**. P. 419–423.
10. L.A. Yolshina, A.G. Kvashinchev. Chemical interaction of liquid aluminum with metal oxides in molten salts // *Materials and Design*. 2016. **105**. P. 124–132.
11. L.A. Yolshina, A.G. Kvashinchev, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova. mechanical and thermal properties of aluminum matrix composites reinforced by in situ Al₂O₃ nanoparticles fabricated via direct chemical reaction in molten salts // *Appl. Sci.* 2022. **12**. № 17. P. 8907.
12. L.A. Elshina, A.G. Kvashinchev, D.V. Pelegov. Electrochemical synthesis of titanium oxide nanopowders in a molten mixture of alkali chlorides and nitrates // *Russian Metallurgy*. 2021. № 8. P. 1029–1035.

УДК: 544.01:544.2:543.572.3

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ – *n*-ДОКОЗАН

© 2024 г. А.И. Казакова^{а,*}, И.К. Гаркушин^а, И.Г. Яковлев^а

^а Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

* e-mail: anna.kazakova96@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.11.2023

После доработки 21.12.2024

Принята к публикации 13.01.2024

Методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund рассчитана диаграмма плавкости системы дифенил – *n*-докозан и показано, что она относится к эвтектическому типу. Экспериментально с применением дифференциального сканирующего микрокалориметра исследованы индивидуальные вещества и их смеси. На кривой ДТА нагрева эвтектического сплава отмечен эндоэффект, отвечающий плавлению эвтектики. Представлено сравнение координат эвтектики, рассчитанных указанными методами, с экспериментальными данными. Для эвтектического сплава рассчитаны удельная энтальпия плавления, молярные значения энтропии и энтальпии плавления, объемная удельная энтальпия плавления и плотность для стандартных условий. Эвтектическая смесь может быть рекомендована к использованию в качестве теплоносителя, а также рабочего тела теплового аккумулятора.

Ключевые слова: эвтектика, дифенил, *n*-докозан, фазовые равновесные состояния

DOI: 10.31857/S0235010624020031

ВВЕДЕНИЕ

Применение эвтектических смесей органических веществ в системах терморегулирования и теплоснабжения благодаря комплексу теплофизических и транспортных свойств основано на использовании фазовых диаграмм двойных и более сложных систем [1–4]. Эвтектические смеси имеют низкие температуры плавления по сравнению с исходными компонентами и позволяют использовать их в качестве теплоносителей, топлива или теплоаккумулирующих веществ, растворителей [5–8].

Поиск новых составов теплоносителей, теплоаккумулирующих веществ, растворителей с оптимальными свойствами является важной задачей для современного производства. Поэтому проводятся систематические исследования систем из органических веществ, включающих *n*-алканы, циклоалканы, арены и их производные, дифенил и дифенил, хлорпроизводные *n*-алканов и алкенов [7]. Это позволит улучшить технологические процессы, основанные на применении смеси из указанных компонентов. Целью данной работы являются математическое моделирование двойной эвтектики в системе дифенил – *n*-докозан и экспериментальное исследование системы, а также расчет некоторых свойств эвтектики.

МЕТОДИКА

Моделирование координат двойных эвтектик и описание ликвидусов систем возможно с использованием методов Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Первый метод применяется для идеальных систем «жидкость – твердое тело» [9, 10], а два других метода в основном применяются для описания равновесия «жидкость – пар», и в некоторой модификации также для описания «жидкость – твердое тело» [10–14]. Эти методы позволяют в некоторой степени уменьшить количество эксперимента при исследовании систем.

Методика экспериментальных исследований, описанная в предыдущих работах [15], проведена с использованием дифференциального сканирующего микрокалориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) с навесками исходных веществ и смесей от 0.1 до 0.2 г. Свойства исходных веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства индивидуальных веществ

Вещество	Температура плавления, °С	Энтальпия плавления, кДж/моль	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Дифенил (ч.д.а.)	70.5 [16]	19.7 [16]	254 [16]	154.21 [16]
<i>n</i> -Докозан (ч.д.а.)	44.0 [16]	49.7 [16]	370 [17]	310.60 [16]

Диапазон исследования при записи температурной и дифференциальной кривых составлял от 0°С до 75°С.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В результате анализа ряда изученных систем дифенил – *n*-C_nH_{2n+2} [18], которые являются эвтектическими, можно предположить, что изучаемая система дифенил – *n*-докозан также будет относиться к эвтектической с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии.

В методе Шредера идеальным считается раствор с коэффициентами активности компонентов равными 1. Уравнение позволяет описать кривые ликвидуса первого и второго компонентов, которые пересекаются в эвтектике, определяемой системой уравнений (1) относительно x_i и T [9, 15]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln x_1 = \frac{\Delta_{nл} H_1 (T_e - T_{nл,1})}{RT_{nл,1} T_e} \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{nл} H_2 (T_e - T_{nл,2})}{RT_{nл,2} T_e}, \\ 1 = x_1 + x_2 \end{array} \right. \quad (1)$$

где $x_{1(2)}$ — мольная доля компонента; $\Delta_m H_{1(2)}$ — энтальпия плавления компонента, Дж/моль; $T_{nl,1(2)}$ — температура плавления чистого компонента, К; T_e — температура плавления эвтектики, К; R — универсальная газовая постоянная.

Диаграмма плавкости, построенная по системе уравнений (1), показана на рис. 1, а в таблице 3 приведены расчетные координаты эвтектики.

В методах UNIFAC и UNIFAC Dortmund [10–14] рассчитывали коэффициенты активности компонентов в эвтектической смеси. Для этого в уравнение Шредера введен коэффициент активности:

$$\ln(x_i \cdot \gamma_i) = \frac{\Delta_{nl} H_i (T_e - T_{nl,i})}{R \cdot T_{nl,i} \cdot T_e}, \quad (2)$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i .

Теоретически коэффициент активности компонента определяли с помощью методов UNIFAC [18, 19] и UNIFAC Dortmund [19, 20]. Оба этих метода основываются на уравнении:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (3)$$

где γ_i^C — комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R — остаточная часть коэффициента активности.

Методика расчета комбинаторной γ_i^C и остаточной частей γ_i^R коэффициента активности приведена в [21–26]. Отличие методов состоит в различных принципах расчета параметров группового взаимодействия [21–25]. Исходные вещества представлены в качестве групп атомов, на которые разбивается молекула при расчете (табл. 2).

Расчетные значения координат эвтектики методами UNIFAC и UNIFAC Dortmund приведены в таблице 3 и показаны на рисунке 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью микрокалориметра DSC-500 экспериментально исследована смесь у, близкая по составу к расчетной эвтектической, по методу UNIFAC: 44.0 мас.% дифенила и 56.0 мас.% *n*-докозана. На дифференциальной кривой

Таблица 2. Группы атомов в методах UNIFAC и UNIFAC Dortmund

Компонент	Метод UNIFAC		Метод UNIFAC Dortmund	
	Группа	Количество групп	Группа	Количество групп
Дифенил	АСН	12	АСН	10
			АС	2
<i>n</i> -Докозан	СН ₃	2	СН ₃	2
	СН ₂	19	СН ₂	19

Таблица 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по эвтектической смеси

Показатель	Эксперимент	Шредер	UNIFAC	UNIFAC Dortmund
Содержание <i>n</i> -докозана, мол. %	67.0	56.0	67.0	69.0
Содержание дифенила, мол. %	33.0	44.0/–33.33*	33.0/0*	31.0/6.06*
Температура плавления эвтектики, °С (К)	37.72 (310.87)	34.42 (307.57)/1.06*	37.87 (311.02)/0.05*	38.32 (311.47)/–0.19*
Коэффициент активности <i>n</i> -докозана в эвтектике	1.02		1.03	1.04
Коэффициент активности дифенила в эвтектике	1.46		1.47	1.59

Примечание: знак «—» означает превышение расчетных данных по сравнению с экспериментальными; знак «*» означает относительное отклонение, %

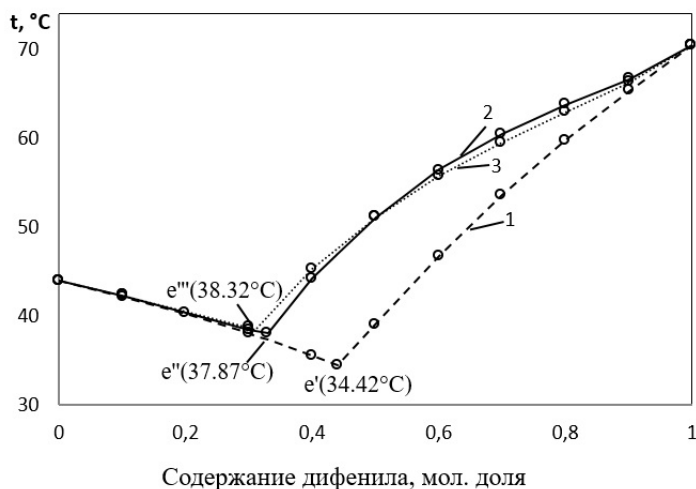


Рис. 1. Диаграммы плавкости системы $(Ph)_2 - C_{22}H_{46}$, рассчитанные по трем методам: 1 – Шредера; 2 – UNIFAC; 3 – UNIFAC Dortmund

ΔT отмечено два термоэффекта — при 37.72, и 39.51°C (Рис. 2). Поэтому для построения фазовой диаграммы системы дифенил – *n*-докозан (Рис. 3) дополнительно исследованы семь смесей компонентов.

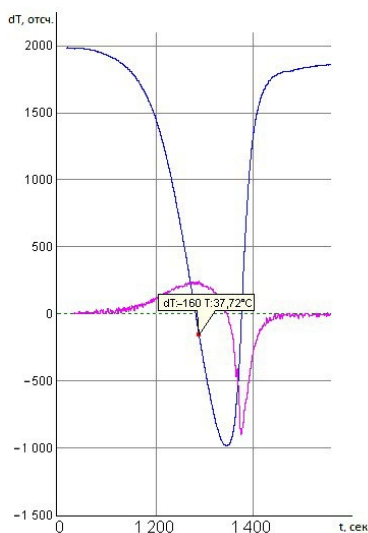


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания эвтектической смеси

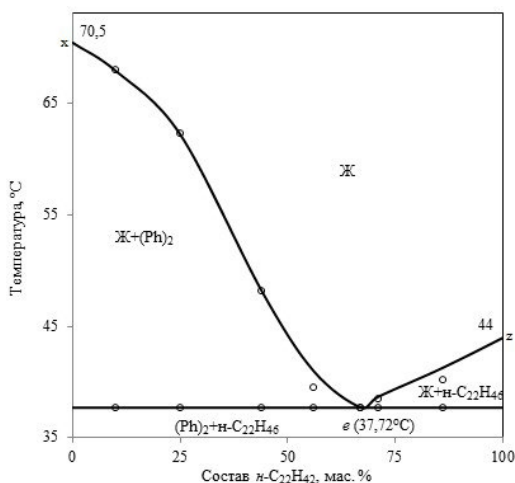


Рис. 3. Экспериментальная фазовая диаграмма системы дифенил – *n*-докозан

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

T - x -диаграмма двухкомпонентной системы включает однофазное поле жидкого состояния (выше кривых ликвидуса xez) и три двухфазных поля — твердых фаз в солидусе $n-C_{22}H_{46}+(Ph)_2$, а также поля $Ж+n-C_{22}H_{46}$ и $Ж+(Ph)_2$. Кривым ликвидуса и эвтектике фазовой диаграммы системы (Рис. 3) соответствуют моновариантные двухфазные равновесия ($Ж \rightleftharpoons n-C_{22}H_{46}$, линия xe ; $Ж \rightleftharpoons (Ph)_2$,

линия ez) и неинвариантное трехфазное равновесие $J \rightleftharpoons n-C_{22}H_{46} + (Ph)_2$, точка e . Кривые ликвидуса xe и ze пересекаются в эвтектической точке.

Экспериментальные данные отличаются от расчетных (табл. 3), что может свидетельствовать о наличии межмолекулярного взаимодействия между компонентами изученной системы. Расчет коэффициентов активности компонентов проведен по уравнению (4):

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_{nl} H_i (T_e - T_{nl,i})}{R \cdot T_{nl,i} \cdot T_e} - \ln x_i \quad (4)$$

Как видно из таблицы 3, значительные отклонения температуры плавления эвтектик и состава от данных эксперимента наблюдаются в методах Шредера и UNIFAC Dortmund. Метод UNIFAC практически точно прогнозирует состав и температуру плавления эвтектики в изученной системе дифенил – n -докозан. Также температура плавления эвтектической смеси, рассчитанная методом UNIFAC, имеет минимальное отклонение (0.15 К), в отличие от методов Шредера (3.30 К) и UNIFAC Dortmund (0.60 К) (рис. 4).

В таблице 4 приведены некоторые теплофизические свойства, рассчитанные по правилу аддитивности [27].

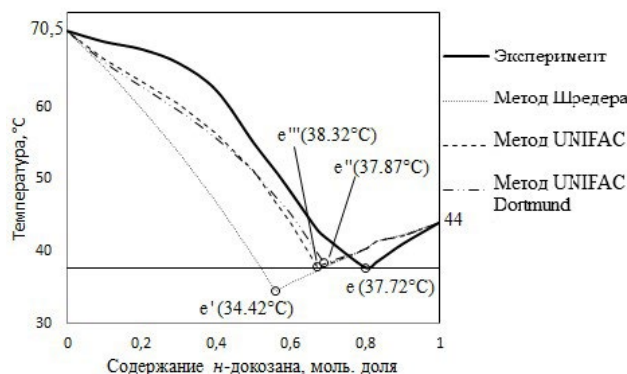


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Таблица 4. Свойства эвтектического расплава системы дифенил – n -докозан

Свойства	Энтальпия плавления			Молярная энтропия плавления, Дж/моль · К	Плотность, г/см ³
	Удельная, кДж/кг	Молярная, кДж/моль	Объемная, кДж/м ³		
Числовые значения	143.9	39.8	135.0	128.0	0.973

Теплофизические свойства, приведенные в таблице 4, показывают, что эвтектическая смесь может быть использована в качестве теплоаккумулирующего материала. Эвтектический расплав системы дифенил – *n*-докозан обладает среднеинтенсивной энтальпией плавления, соответствует экологическим требованиям и безопасности при эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассчитана диаграмма плавкости и экспериментально изучена система дифенил – *n*-докозан.

Рассчитан ликвидус двухкомпонентной системы дифенил – *n*-докозан методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund.

Экспериментально определено содержание компонентов и температура плавления эвтектики: дифенила – 33.0 мас. % (49.80 мол. %) и *n*-докозана – 67.0 мас. % (50.20 мол. %), температура плавления 37.72°C, построена фазовая диаграмма на основании экспериментальных данных.

Рассчитаны значения удельной, молярной и объемной энтальпии плавления, плотность и молярная энтропия плавления.

Полученные результаты экспериментальной работы сопоставлены с расчетными данными. Минимальное отклонение расчетного содержания компонентов в эвтектике от экспериментального отмечено при использовании метода Шредера, а при расчетах этим методом получено наименьшее отклонение по температуре плавления. Этот метод может быть использован для предварительной оценки координат эвтектик в системах из органических веществ перед планированием эксперимента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005 и № FSSE–2023–0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов И.Г., Бадыштов К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Техинформ, 1999.
2. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г. Теплоноситель. Патент РФ № 2656666. Оpubл. 06.06.2018 в БИ № 16.
3. Резницкий Л.А. Обратимое аккумулирование тепла. М. 1996.
4. Каган С.З., Чечеткин А.В. Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: Гос. науч. технич. изд. хим. литературы. 1951.
5. Бедрик Б.Г., Чулков П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов: Справ. изд. М.: Химия. 1989.
6. Колядо А.В., Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Мощенский Ю.В. Смесевой растворитель. Патент РФ № 2453588. Оpubл. 20.10.2011 в БИ № 29.
7. Гаркушин И.К., Люстрицкая Д.В., Агафонов И.А. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием *n*-декана и *n*-ундекана: Монография. Екатеринбург: УрО РАН. 2008.
8. Трофимов Е.А. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряженных с металлическими расплавами // Расплавы. 2012. № 2. С. 70–75.

9. Stephenson R.M., Malanowski S. Properties of organic compounds // Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Springer, Dordrecht. 1987.
10. Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza. Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models. Fluid Phase Equilibria. 2021. **535**. P. 112970.
11. Морозов С.А., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе дифенил – *n*-тетракозан // Журн. физ. химии. 2022. **96**. № 5. С. 628–633.
12. Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce. Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1,2-propyleneglycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPA equations of state and UNIFAC activity coefficient model // Fluid Phase Equilibria. 2020. **519**. P. 112651.
13. Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj. Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models // J. Molec. Liq. 2021. **333**. P. 115926.
14. Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В. Коэффициенты активности в системах тетрахлорэтилен – *n*-алкан // Журн. физ. химии. 2021. **95**. № 10. С. 1474–1480.
15. Казакова А.И., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе дифенил-*n*-нонадекан // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. **66**. № 6. С. 46–53.
16. NIST Chemistry WebBook, SRD69. <https://webbook.nist.gov/> Дата обращения 23.12.2022.
17. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие. Л.: Химия, Ленингр. отд.-ние. 1982.
18. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г., Аленова С.М. Фазовые равновесия в системах с участием дифенила, дифенилоксида, *n*-алканов и дикарбоновых кислот: монография. Самара: Самара гос.техн.ун-т. 2017.
19. Казакова А.И., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Исследование фазовых равновесий в двухкомпонентной системе дифенилоксид – *n*-нонадекан // Расплавы. 2024. № 1. С. 17–25.
20. Weidlich U., Gmehling J. UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, HE, and gamma-infinity. Ind. Eng. Chem. Res. 1987. **26**. P. 1372–1381.
21. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Therm. Acta. 2014. **590**. P. 1.
22. Hector T., Gmehling J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids // Fluid Phase Equilibria. 2014. **371**. P. 82–92.
23. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Л.: Химия. 1989.
24. Hector T., Uhlig L., Gmehling J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC // Fluid Phase Equilibria. 2013. **338**. P. 135–140.
25. Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M. Liquid-liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I // FluidPhase Equilibria. 2010. **295**. № 1. P. 93–97.
26. Constantinescu D., Gmehling J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6 // J.Chem. Eng. Data. 2016. **61**. № 8. P. 2738–2748.
27. Иоффе Б.В. Рефрактометрия как метод физико-химического анализа органических систем: Усп. хим. 1960. С. 137–161.

STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN THE TWO-COMPONENT ORGANIC SYSTEM DIPHENYL – *n*-DOCOSANE**A.I. Kazakova^{a,*}, I.K. Garkushin^a, I.G. Yakovlev^a**^a *Samara State Technical University, Samara, Russia*^{*}*E-mail: anna.kazakova96@yandex.ru*

The fusibility diagram of the diphenyl – *n*-docosane system was calculated by Schroeder, UNIFAC and UNIFAC Dortmund methods, and it was shown that it belongs to the eutectic type. Individual substances and their mixtures were studied experimentally using a differential scanning microcalorimeter. The endo-effect corresponding to the melting of the eutectic was noted on the DTA heating curve of the eutectic alloy. A comparison of the eutectic coordinates calculated by these methods with experimental data is presented. Specific fusion enthalpy, molar values of entropy and enthalpy of fusion, volumetric specific fusion enthalpy and density for standard conditions were calculated for an eutectic alloy. The eutectic mixture can be used as a heat carrier, as well as a working fluid of a heat accumulator.

Keywords: eutectic, diphenyl, *n*-docosane, phase equilibrium states.

REFERENCES

1. Anisimov I.G., Badystov K.M., Bnatov S.A. etc. Topliva, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye [Fuels, lubricants, technical fluids. Assortment and application]: Handbook. Ed. 2nd, revised. and additional Moscow: Tekhinform, 1999. [In Russian].
2. Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G. Teplonositel' [Coolant]. Patent of the RF № 2656666. Publ. 06.06.2018 in BI № 16. [In Russian].
3. Reznitsky L.A. Obratimoye nakopleniye tepla [Reversible heat storage]. M.: MGU. 1996. [In Russian].
4. Kagan S.Z., Chechetkin A.V. Organicheskiye vysokotemperaturnyye teplonositeli i ikh primeneniye v promyshlennosti [Organic high-temperature heat carriers and their application in industry]. M.: State scientific and technical ed. chemical lit. 1951. [In Russian].
5. Bedrik B.G., Chulkov P.V., Kalashnikov S.I. Rastvoriteli i sostavy dlya ochistki mashin i oriyentiry [Solvents and compositions for cleaning machines and mechanisms]: Ref. ed. M.: Chemistry. 1989. [In Russian].
6. Kolyado A.V., Garkushin I.K., Dorokhina E.V., Moschensky Yu.V. Smesevoy rastvoritel' [Mixed solvent]. Patent of the RF № 2453588. Publ. 10.20.2011 in BI № 29. [In Russian].
7. Garkushin I.K., Lyustritskaya D.V., Agafonov I.A. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov dvukhkomponentnykh sistem s uchastiyem *n*-dekana i *n*-undekana [Analysis, prediction and experimental study of series of two-component systems involving *n*-decane and *n*-undecane]: Monograph. Yekaterinburg: Ural Branch of the RAS. 2008. [In Russian].
8. Trofimov E.A. Fazovyye ravnovesiya v mnogokomponentnykh komponentakh, svyazannykh s metallicheskimy rasplavami [Phase equilibria in multicomponent systems conjugated with metallic melts] // Rasplavy. 2012. № 2. P. 70–75. [In Russian].
9. Stephenson R.M., Malanowski S. Properties of organic compounds // Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Springer, Dordrecht, 1987. P. 561.
10. Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza. Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models // Fluid Phase Equilibria. 2021. 535. P. 112970.
11. Morozov S.A., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Fazovyye ravnovesiya v dvukhkomponentnoy sisteme difenil – *n*-tetrakozan [Phase equilibria in the two-component system diphenyl – *n*-tetracosane] // Zhurn. fiz. khimiyi. 2022. 96. № 5. P. 628–633. [In Russian].

12. Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce. Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1,2-propyleneglycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPA equations of state and UNIFAC activity coefficient model // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. **519**. P. 112651.
13. Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj. Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models // *J. Molec. Liq.* 2021. **333**. P. 115926.
14. Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. Activity coefficients in tetrachlorethylene – n-alkane systems // *Journal physical chemistry*. 2021. **95**. № 10. P. 1474–1480. [In Russian].
15. Kazakova A.I., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Fazovyie ravnovesnyie sostoyaniya v dvukhkompontnoy sisteme difenil-n-nonadekan [Phase equilibrium states in the two-component system of diphenyl-n-nonadecane] // *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*. 2023. **66**. № 6. P. 46–53. [In Russian].
16. NIST Chemistry WebBook, SRD69. <https://webbook.nist.gov/> Request date 23.12.2022.
17. Reed R., Prausnitz J. Sherwood T. Properties of gases and liquids: reference book. allowance. L.: Chemistry, Leningrad. department, 1982.
18. Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G., Alenova S.M. Fazovyie ravnovesiya v sochetanii s upotrebleniyem difenila, difeniloksida, n-alkanov i dikarbonovykh kislot: monografiya [Phase equilibria in systems involving diphenyl, diphenyl oxide, n-alkanes and dicarboxylic acids: monograph]. Samara: Samara State Technical University. 2017. [In Russian]
19. Kazakova A.I., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Issledovaniye fazovykh ravnovesiy v dvukhkompontnoy sisteme difeniloksid – n-nonadekan [Study of phase equilibria in the two-component system diphenyloxide – n-nonadecane] // *Rasplavy*. 2024. № 1. P. 17–25. [In Russian]
20. Weidlich U., Gmehling J. UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, HE, and gamma-infinity // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. **26**. P. 1372–1381.
21. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J.J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Therm. Acta*. 2014. **590**. P. 1.
22. Hector T., Gmehling J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids // *Fluid Phase Equilibria*. 2014. **371**. P. 82–92.
23. Morachevsky A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. and others. Termodinamicheskaya plotnost' zhidkosti [Thermodynamics of liquid-vapor equilibrium]. L.: Chemistry. 1989. [In Russian]
24. Hector T., Uhlig L., Gmehling J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC // *Fluid Phase Equilibria*. 2013. **338**. P. 135–140.
25. Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M. Liquid-liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I // *FluidPhase Equilibria*. 2010. **295**. № 1. P. 93–97.
26. Constantinescu D., Gmehling J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6 // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. **61**. № 8. P. 2738–2748.
27. Ioffe B.V. Refraktometriya kak metod fiziko-khimicheskogo analiza sistem [Refractometry as a method of physical and chemical analysis of organic systems] // *Usp. khim.* 1960. P. 137–161. [In Russian]

УДК: 536.421.4

ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОЦЕССА ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В ОГРАНИЧЕННОЙ ОБЛАСТИ ПРИ НАЛИЧИИ КОНВЕКЦИИ В ЖИДКОСТИ

© 2024 г. **Маковеева Е.В.¹, Корозникова И.Е.¹, Глебова А.Е.¹,
Иванов А.А.¹, Александров Д.В.¹, ***

*¹Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

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

Поступила в редакцию 05.09.2023

После доработки 13.10.2023

Принята к публикации 02.12.2023

Данное исследование посвящено линейному анализу морфологической/динамической неустойчивости процесса направленного затвердевания в ограниченной области пространства при наличии конвекции в расплаве. Разработана линейная теория морфологической неустойчивости стационарного процесса направленной кристаллизации с плоской границей раздела фаз «твердое тело – жидкость», с учетом наличия конвекции в жидкости. Выписаны уравнения для возмущений температурного поля и межфазной границы, построено решение этих уравнений, выведено дисперсионное соотношение. Его анализ показал существование морфологической неустойчивости в широком диапазоне волновых чисел и при различных параметрах кристаллизующейся системы. Существование этой неустойчивости обусловлено возмущениями, которые поступают на границу раздела «твердое тело – жидкость» от охлаждаемой стенки через твердую фазу. Помимо этого, в работе показано, что плоская граница раздела «твердое тело – жидкость» может быть неустойчива к динамическим возмущениям, то есть к возмущениям с нулевым волновым числом (к возмущениям установившейся скорости затвердевания). Также имеется ветвь устойчивого решения для динамических возмущений. Кристаллизующаяся система может выбрать одну из этих ветвей (неустойчивую или устойчивую) в зависимости от действия конвекции. Результатом морфологической и динамической неустойчивости является появление двухфазной области перед плоской границей раздела «твердое тело – жидкость». Поэтому следующим шагом в работе стал анализ динамической неустойчивости стационарной кристаллизации с двухфазной областью. Эта область была заменена на поверхность разрыва, располагающуюся между чисто твердой и жидкой фазами. Анализ уравнений для амплитуд возмущений выявил существование динамической неустойчивости для широкого диапазона скоростей кристаллизации. Такая неустойчивость порождается возмущениями в твердом материале у охлаждаемой стенки и распространяется вплоть до границы раздела фаз. При достижении определенной скорости кристаллизации происходит би-

фуркация решений, что приводит к существованию одновременно неустойчивой и устойчивой ветвей. Система же, как и ранее, выбирает одну из них в зависимости от влияния конвекции. В общем случае, кристаллизующаяся система может быть морфологически/динамически неустойчива к малым возмущениям, которые поступают на границу раздела фаз вследствие флуктуаций теплообменного оборудования (например, флуктуаций температуры на охлаждаемой границе).

Ключевые слова: направленная кристаллизация, конвекция, линейный анализ устойчивости, аналитические решения.

DOI: 10.31857/S0235010624020048

ВВЕДЕНИЕ

Динамика межфазной границы (фронта кристаллизации), разделяющей твердую и жидкую фазы, определяет образование и рост элементов твердой фазы: например, рост дендритных кристаллов, перераспределение и поглощение примесей, а также рост и развитие различных микроструктур (это могут быть ячеистые, полосчатые, нерегулярные микроструктуры и микроструктуры смешанного типа) в кристаллизующемся материале [1–7]. Определив закономерности, которые отвечают за формирование различных типов микроструктур, а также за переходы между их различными типами, можно управлять процессом структурообразования с помощью физических и режимных параметров процесса затвердевания. Так, воздействовать на структурообразование материалов можно с помощью флуктуаций различных физических величин. Примерами флуктуаций могут быть: колебания температуры, постоянно присутствующие в природе; гидродинамические колебания скорости течения расплава, которые могут быть вызваны конвекцией; колебания концентрации примесей в жидкости, вызванные поступлением примесей извне или гидродинамическими колебаниями; механические колебания всей кристаллизующейся системы, вызванные сейсмическими процессами в природе или естественным фоном деятельности человека в лабораторной установке, и т.д. Такие флуктуации приводят к возмущениям температурных и градиентных полей, гидродинамическим возмущениям скорости движения жидкости, а это, в свою очередь, приводит к возмущению межфазной границы «твердое тело – жидкость» (фронта кристаллизации). Морфологические и динамические возмущения развиваются из-за неоднородности температурных и концентрационных полей, конвекции или концентрационного переохлаждения. В результате такие возмущения полностью меняют процесс затвердевания и приводят к формированию различных микроструктур. К примеру, морфологическая неустойчивость фронта кристаллизации влияет на развитие ячеистых структур, а эволюция «дендритного леса» в целом порождает двухфазную область [8–13]. Линейный анализ морфологической устойчивости с приложениями к проблемам кристаллизации впервые был развит Маллинзом и Секеркой [14–16]. Затем их

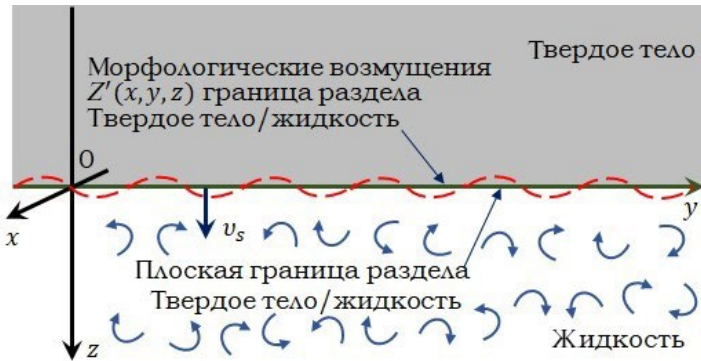
методика была расширена на описание различных особенностей процессов затвердевания [17–24].

Конвективные течения жидкости могут по-разному сказываться на процессе фазового превращения из жидкого состояния в твердое. Так, они могут выравнивать распределения температуры и концентрации в жидкости или, наоборот, создавать конвективные или холодные/горячие области в определенных местах у границы раздела «твердое тело – жидкость» [25, 26]. В результате этого в более холодных областях создаются благоприятные условия для роста твердой фазы и возникает морфологическая неустойчивость. На данный момент влияние конвекции на морфологическую/динамическую неустойчивость мало исследовано из-за сильной нелинейности математических моделей, разнообразия конвективных потоков и различных граничных условий на межфазной поверхности при наличии конвекции. Предыдущие исследования рассматривали либо определённые типы конвективных течений, либо течения в узком диапазоне параметров процесса. Например, для исследования влияния плоскопараллельного течения жидкости на устойчивость межфазной границы в работе [27], были применены упрощенные уравнения тепло- и массопереноса. В работах [28–30] авторы применили технику пограничного слоя для исключения малых нелинейных членов и упрощения уравнений модели. В работе [31] рассматривались пространственно-периодические течения жидкости для моделирования локализованных морфологических структур. Недавно для изучения влияния течений жидкости на устойчивость направленной кристаллизации была разработана математическая модель в неограниченной области пространства, основанная на законах кондуктивного тепло- и массопереноса [32, 33]. Эта теория продемонстрировала, что дисперсионное соотношение и кривая нейтральной устойчивости при наличии конвекции существенно зависят от скорости расширения на границе раздела фаз.

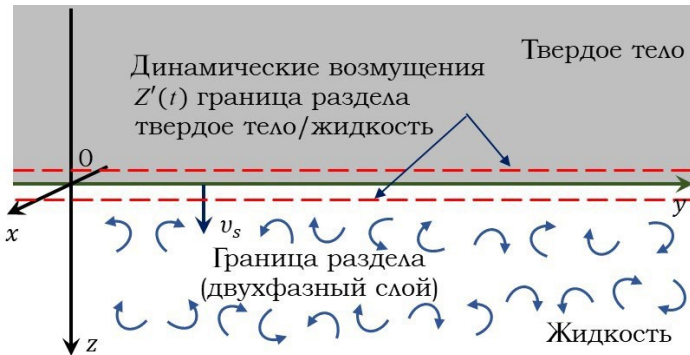
В настоящем исследовании теория морфологической/динамической устойчивости при наличии конвективных потоков получила дальнейшее развитие. Одним из основных факторов новизны является учет ограниченности области затвердевания. Это позволяет построить развивающиеся во времени (неустойчивые) решения для возмущений, поступающих из твердой и жидкой областей системы (например, от охлаждаемых границ в лабораторных установках или природных процессах). В данном исследовании рассмотрены и проанализированы два типа неустойчивости: морфологическая и динамическая. Сначала рассматривается квазистационарный процесс кристаллизации с плоской границей раздела твердой и жидкой фаз. В результате развития морфологической неустойчивости плоский фронт затвердевания разрушается и образуется двухфазная область, находящаяся между чисто твердой и жидкой фазами. Этот теоретический вывод, основанный на анализе модели, подтверждается экспериментами, описанными в работе [34]. Двухфазная область может также оказаться неустойчивой к динамическим возмущениям постоянной скорости кристаллизации. Поэтому далее в работе был проведен анализ динамической неустойчивости квазистационарного процесса затвердевания с двухфазной областью. Этот анализ показал, что динамические возмущения неустойчивы и приводят к флуктуациям скорости направленного затвердевания.

Процесс затвердевания с плоской границей раздела твердой и жидкой фаз

Рассмотрим направленную кристаллизацию бинарной жидкости (расплава или раствора) с постоянной скоростью при наличии плоской межфазной границы раздела. Пусть ось z совпадает с направлением затвердевания, которое вызвано определенными температурными градиентами в твердой и жидкой фазах. Рассматриваемый процесс начинается после охлаждения жидкости сверху и контролируется интенсивной конвекцией в жидкости, рис. 1а. Используя систему координат, которая движется с постоянной скоростью v_s вместе с границей раздела фаз, имеем следующие уравнения теплопереноса в твердом теле и жидкости:



а



б

Рис. 1. а – Схема морфологически неустойчивой кристаллизации с плоской границей раздела «твердое тело-жидкость»; б – схема динамически неустойчивой кристаллизации с поверхностью разрыва.

$$\frac{\partial \vartheta_l}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \vartheta_l = D_l \nabla^2 \vartheta_l + v_s \frac{\partial \vartheta_l}{\partial z}, z > Z'(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \vartheta_s}{\partial t} = D_s \nabla^2 \vartheta_s + v_s \frac{\partial \vartheta_s}{\partial z}, z < Z'(t), \quad (2)$$

где ϑ_l и ϑ_s – температуры в жидкой и твердой фазах, t – время, \mathbf{u} – вектор скорости жидкости, D_l и D_s – коэффициенты теплопроводности в жидкой и твердой фазах, v_s – скорость кристаллизации, $Z'(t)$ – координата границы раздела между твердым телом и жидкостью ($Z'(t) = 0$ в случае невозмущенного стационарного режима затвердевания). При достаточно интенсивной конвекции в жидкости, которая выравнивает распределение концентрации, процесс диффузии примеси можно не рассматривать [34].

На границе раздела фаз температура равна температуре фазового превращения, которая складывается из температуры фазового перехода чистого вещества ϑ_* и температурной поправки на кривизну границы раздела ГН. Также разность тепловых потоков определяет выделяющуюся теплоту кристаллизации L_V [34,35], то есть:

$$\vartheta_{int} = \vartheta_l = \vartheta_s = \vartheta_* + \text{ГН}, z = Z'(t), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & [c_l(\vartheta_\infty - \vartheta_l) + L_V] \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = \\ & = k_s \mathbf{n} \cdot \nabla \vartheta_s - f(\vartheta_l), z = Z'(t), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\text{ГН} = \vartheta_* \gamma / L_V$ – коэффициент Гиббса, Н – кривизна границы раздела, γ – межфазная энергия, L_V – параметр скрытой теплоты, \mathbf{n} – вектор нормали к границе раздела, c_l – удельная теплота, ϑ_∞ – температура жидкости вдали от фронта кристаллизации, k_s – теплопроводность твердого тела, $f(\vartheta_l)$ – конвективный тепловой поток. Следует отметить, что в случае плоской границы раздела между твердым телом и жидкостью $\text{Н} = 0$, а при малых морфологических возмущениях (линейная теория) $\text{Н} \approx \nabla^2 Z'(t)$. Конвективный тепловой поток $f(\vartheta_l)$ задается в следующем виде [34, 35]:

$$f(\vartheta_l) = 2^{4/3} \lambda k_l \left(\frac{\alpha(\vartheta_l) g}{D_l \varkappa} \right)^{1/3} (\vartheta_\infty - \vartheta_l)^{4/3}, \quad (5)$$

где λ – безразмерная постоянная, k_l – теплопроводность жидкости, $D_l = k_l / c_l$, \varkappa – кинематическая вязкость, α – коэффициент теплового расширения, g – ускорение свободного падения. Отметим, что α может быть функцией от ϑ_l : $\alpha(\vartheta_l) = 10^{-4} (2.25 + 0.159 \vartheta_l)$ – для изопропанола [34].

Морфологическая неустойчивость

Предположим, что теплообмен преобладает в направлении пространственной оси z . В этом случае установившиеся профили температуры в жидкой и твердой фазах имеют вид $\vartheta_{l0} = \vartheta_{l0}(z)$ и $\vartheta_{s0} = \vartheta_{s0}(z)$ (подстрочный индекс «0» обозначает установившиеся решения).

Из граничного условия (4) находим стационарный градиент температуры в твердом теле при $z=0$:

$$\frac{d\vartheta_{s0}}{dz} = G_s = \frac{[c_l(\vartheta_{\infty} - \vartheta_{int}) + L_V]v_s + f(\vartheta_{int})}{k_s}, \quad (6)$$

$$z=0,$$

где $\vartheta_{int} = \vartheta_*$ для плоской границы раздела твердой и жидкой фаз.

Используя уравнения теплопроводности (1) и (2), находим вторые производные при $z=0$ (здесь используется условие прилипания жидкости к твердому телу, т.е. $\mathbf{u}=0$ при $z=0$) в виде

$$\frac{d^2\vartheta_{s0}}{dz^2} = -\frac{\nu_s G_s}{D_s},$$

$$\frac{d^2\vartheta_{l0}}{dz^2} = -\frac{\nu_s G_l}{D_l},$$

$$z=0,$$

где $G_l = d\vartheta_{l0}/dz$ при $z=0$.

Далее, морфологически возмущаем плоскую границу раздела «твердое тело — жидкость». Далее, морфологически возмущаем плоскую границу раздела «твердое тело — жидкость» в виде $Z' = Z_A E(x, y, t)$ с $E = \exp(ik_x x + ik_y y + \omega t)$. Здесь x и y — декартовы координаты, направленные перпендикулярно оси затвердевания z , k_x и k_y — волновые числа возмущений вдоль этих направлений, i — мнимая единица, ω — частота возмущений. Возмущение границы раздела фаз Z' соответствует температурным возмущениям в твердой и жидкой фазах: $\vartheta_s = \vartheta_{sA} E \exp(\beta_s z)$, $\vartheta_l = \vartheta_{lA} E \exp(\beta_l z)$, где Z_A , ϑ_{sA} и ϑ_{lA} — амплитуды возмущений, а β_s и β_l — коэффициенты нарастания/затухания возмущений, которые найдены ниже. Из рассматриваемой линейной теории следует, что $|\vartheta_s| \ll \vartheta_{s0}$ и $|\vartheta_l| \ll \vartheta_{l0}$.

Далее разлагаем граничные условия (3) и (4) в ряд Тейлора в окрестности невозмущенной границы раздела при $z=0$. Учитывая только линейные члены в возмущениях, получаем следующие выражения при $z=0$ (см. Приложение)

$$\vartheta_{sA} - \vartheta_{lA} + (G_s - G_l)Z_A = 0, \quad (8)$$

$$\vartheta_{lA} + (\Gamma k_h^2 + G_l)Z_A = 0, \quad (9)$$

$$k_s \beta_s \vartheta_{sA} + (c_l v_s - f') \vartheta_{lA} - \left(\frac{k_s v_s G_s}{D_s} + f' G_l - c_l v_s G_l + c_l \varpi (\vartheta_\infty - \vartheta_{int}) + L_v \varpi \right) Z_A = 0, \quad (10)$$

где $k_h^2 = k_x^2 + k_y^2$ и $f' = df / d\vartheta_l$ при $\vartheta_l = \vartheta_{int}$, то есть

$$f' = 2^{4/3} \lambda k_l \left[\frac{\alpha(\vartheta_{int}) g}{D_l \varpi} (\vartheta_\infty - \vartheta_{int}) \right]^{1/3} \times \left(\frac{5 \cdot 10^{-6} (\vartheta_\infty - \vartheta_{int})}{\alpha(\vartheta_{int})} - \frac{4}{3} \right). \quad (11)$$

Уравнения теплопереноса (1) и (2) приводят к следующим соотношениям при $z = 0$

$$(\varpi - \beta_l v_s - (\beta_l^2 - k_h^2) D_l) \vartheta_{lA} + U_z G_l Z_A = 0, \quad (12)$$

$$\beta_s = -\frac{v_s}{2D_s} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4D_s}{v_s^2} (\varpi + k_h^2 D_s)} \right), \quad (13)$$

где $U_z = -\partial u_{z0} / \partial z$ при $z = 0$ – скорость расширения (u_{z0} – установившаяся z – компонента скорости жидкости).

Объединяя уравнения (9) и (12), получаем β_l в виде:

$$\beta_l = -\frac{v_s}{2D_l} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4D_l}{v_s^2} \left(\varpi + k_h^2 D_l - \frac{U_z G_l}{\Gamma k_h^2 + G_l} \right)} \right). \quad (14)$$

Также важно отметить, что знаки \pm в выражениях для β_s и β_l определяют, будут ли возмущения затухать или же усиливаться. К примеру, если возмущения возникают в твердой фазе при $z < 0$ на некотором расстоянии от межфазной границы $z = 0$, то они будут затухать или усиливаться, в случае отрицательного или положительного значения β_s . Если же возмущения возникают в жидкости вдали от межфазной границы и распространяются в ее сторону, то они будут затухать или усиливаться в зависимости от знака β_l (отрицательного или положительного). В реальных лабораторных установках или природных процессах это соответствует ограниченной области процесса кристаллизации: твердые стенки расположены на определенных расстояниях $z < 0$ в твердом материале и $z > 0$ в жидкой фазе.

Из уравнений (8) и (9) получаем дисперсионное соотношение:

$$\varpi \Pi_2(\varpi, k_h) = \Pi_1(\varpi, k_h), \quad (15)$$

где

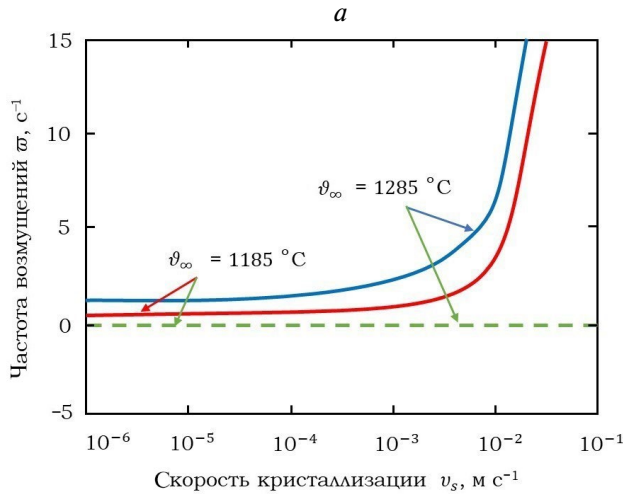
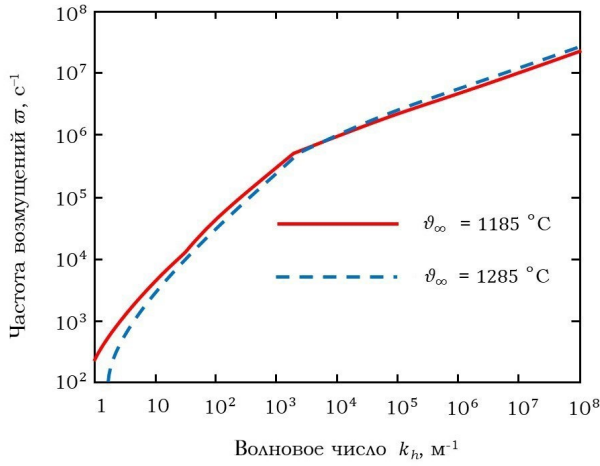
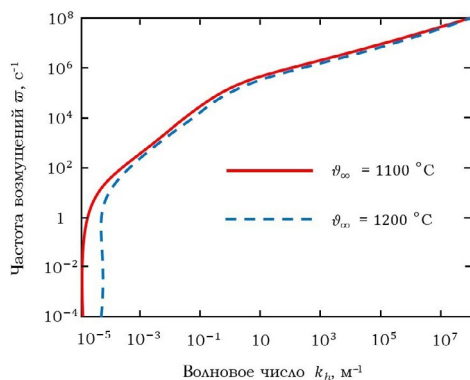


Рис. 2. *a* – Дисперсионные кривые, построенные в соответствии с выражением (15), $v_s = 10^{-6}$ м/с; *б* – частота возмущений в зависимости от скорости кристаллизации при $k_h = 0$ (динамические возмущения), показанная в соответствии с выражением (15). Для каждой температуры имеется два решения: одно решение устойчивое, при $\varpi = 0$, второе – неустойчивое, при $\varpi > 0$. Физические параметры взяты для расплавленного металла из работы [34] (табл. 1).

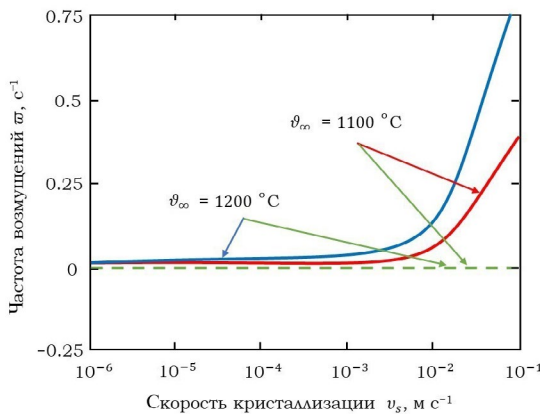
$$\Pi_1(\varpi, k_h) = f' \Gamma k_h^2 - c_l v_s \Gamma k_h^2 - \frac{k_s v_s G_s}{D_s} - k_s \beta_s (\Gamma k_h^2 + G_s), \quad (16)$$

$$\Pi_2(\varpi, k_h) = c_l (\vartheta_\infty - \vartheta_{int}) + L_V. \quad (17)$$

На рис. 2а приведены дисперсионные кривые, рассчитанные в соответствии с соотношением (15) для расплавленного металла, параметры которого приведены



а



б

Рис. 3. а – Дисперсионные кривые, построенные в соответствии с выражением (15), $v_s = 10^{-6}$ м/с; б – частота возмущения в зависимости от скорости кристаллизации при $k_h = 0$ (динамические возмущения), показанная в соответствии с выражением (15). Для каждой температуры имеется два решения, одно решение устойчивое, при $\varpi = 0$, второе – неустойчивое, при $\varpi > 0$. Физические параметры взяты для магмы [34] (табл.1).

Таблица 1. Теплофизические параметры.

Параметр	Металл	Магма
Температура жидкости вдали от фронта кристаллизации, ϑ_{∞}	1185 °C	1100 °C
Температура фазового перехода чистого вещества, ϑ_*	1085 °C	1000 °C
Удельная теплота, c_l	$3 \cdot 10^7$ Дж/м ³ ·°C	2×10^6 Дж/м ³ ·°C
Теплопроводность твердого тела, k_s	244 Вт/м·°C	1 Вт/м·°C
Теплопроводность жидкости, k_l	166 Вт/м·°C	1 Вт/м·°C
Параметр скрытой теплоты, L_V	$1700 \cdot 10^6$ Дж/м ³	$1350 \cdot 10^6$ Дж/м ³
Кинематическая вязкость, \varkappa	$0.004 \cdot 10^{-4}$ м ² /с	10^{-2} м ² /с
Коэффициент теплового расширения, α	$2 \cdot 10^{-4}$ °C ⁻¹	$5 \cdot 10^{-5}$ °C ⁻¹
Безразмерная постоянная, λ	0.056	0.056
Коэффициент диффузии, D_C	10^{-9} м ² /с	$2 \cdot 10^{-11}$ м ² /с
Коэффициенты теплопроводности в жидкой фазе, D_l	$5.533 \cdot 10^{-6}$ м ² /с	$5 \cdot 10^{-7}$ м ² /с
Коэффициенты теплопроводности в твердой фазе,	$8.414 \cdot 10^{-6}$ м ² /с	$5 \cdot 10^{-7}$ м ² /с

в работе [34]. Анализ уравнения (15) показал наличие только вещественных решений. Из графиков видно, что процесс направленной кристаллизации при наличии интенсивной конвекции является морфологически неустойчивым (ϖ растет с увеличением волнового числа k_h и уменьшением температуры жидкости вдали от фронта кристаллизации ϑ_{∞} , см. рис. 2а и рис. 3а). Такое поведение следует из $\varpi > 0$, рассчитанного в широком диапазоне волновых чисел k_h . При этом для всех точек, показанных на рис. 2а, значение β_s отрицательно. Физически это означает, что возмущение температуры твердой фазы, возникающее на некотором расстоянии от фронта кристаллизации при $z < 0$ (например, флуктуация температуры на охлаждаемой стенке), уменьшается с ростом z и возмущает границу раздела «твердое тело – жидкость» при $z = 0$. Также важно отметить, что $\beta_s < 0$ и $\beta_l < 0$ описывают затухающие возмущения, распространяющиеся от охлаждаемой границы при $z < 0$ в жидкую фазу при $z > 0$.

На рис. 3а приведены дисперсионные кривые, рассчитанные аналогично металлу из уравнения (15), для магмы, данные также были взяты из работы [34]

и представлены в табл. 1. На рис. 2а и рис. 3а видно, что поведение кривых подобно для металла и магмы. Значения $\beta_s < 0$ и $\beta_l < 0$, как и в случае металла, описывают затухающие возмущения, распространяющиеся от охлаждаемой твердой стенки к жидкости. Другими словами, при кристаллизации двух разных систем частота возмущений ω в зависимости от волнового числа k_h имеет подобное поведение.

Обнаруженная морфологическая неустойчивость является следствием возмущений, возникающих на охлаждаемой стенке при $z < 0$. В случае бесконечной области кристаллизации такого решения не существует из-за требования затухания возмущений при $z \rightarrow -\infty$. Следствием обнаруженной неустойчивости является развитие морфологических возмущений в жидкости на границе раздела фаз и появление двухфазной области, заполненной дендритоподобными структурами, как это было показано в экспериментах [34].

Кроме морфологических возмущений с $k_h \neq 0$, в кристаллизующейся системе могут существовать и динамические возмущения с $k_h = 0$, представляющие собой возмущения установившейся скорости кристаллизации v_s . На рис. 2б показана зависимость частоты возмущений от скорости v_s при двух различных температурах ϑ_∞ , для металла, а на рис. 3б представлена та же зависимость при двух разных температурах, для магмы. Были обнаружены две ветви решения, одна из которых является динамически неустойчивой ($\omega > 0$, сплошная линия на рисунках 2б и 3б), а другая – устойчивой ($\omega = 0$, пунктирная линия на рисунках 2б и 3б). Отметим, что корень $\omega = 0$ из уравнения (15) находится аналитически для динамических возмущений при $k_h = 0$. Кроме этого, $Z' = Z_\Lambda$ и $dZ'/dt = 0$, т.е. система имеет нулевое возмущение скорости и кристаллизуется с установившейся скоростью v_s . Какая из этих двух ветвей решения будет реализована, зависит от того, усиливает ли конвекция (создавая неоднородности в полях температуры и концентрации) или ослабляет (выравнивая температуру и концентрацию) динамические возмущения вблизи границы раздела твердое тело/жидкость. Ответ на этот вопрос зависит от характера конвективных течений и расположения кристаллизующегося объекта.

Отметим, что двухфазная область часто возникает в различных геофизических явлениях замерзания льда и застывания магмы, а также в металлургических и химических процессах равновесной и неравновесной кристаллизации расплавов и растворов [36–44]. Этим объясняется необходимость разработки теории динамической устойчивости таких процессов под действием конвекции. При возникновении двухфазной области между чисто твердой и жидкой фазами малые температурные возмущения могут вызвать новый сценарий колебательной кристаллизации, когда двухфазный слой динамически неустойчив и колеблется вблизи своей установившейся скорости затвердевания. Такой процесс существенно изменяет распределение примеси в твердом материале и приводит к явлению слоистой ликвации примеси, возникающей в результате динамических колебаний двухфазной области. Для описания этого эффекта в рамках интенсивной конвекции в жидкости далее развита модель с поверхностью разрыва и выполнен анализ ее устойчивости к малым динамическим возмущениям. Эта поверхность разрыва отражает свойства реальной двухфазной области с помощью нового граничного условия. Данное условие представляет собой равенство градиента температуры фазового перехода и градиента температуры жидкой фазы на границе раздела. Кроме этого, это условие определяет отсутствие

переохлаждения перед поверхностью разрыва (двухфазной областью) в жидкости. Такой анализ динамической устойчивости проводится ниже в духе ранее разработанных теорий без конвекции [42, 43].

Динамическая неустойчивость затвердевания с двухфазной областью

Рассмотрим узкую квазиравновесную двухфазную область, возникающую перед плоской межфазной границей между твердым телом и жидкостью. Переохлаждение в двухфазной зоне полностью компенсируется скрытой теплотой. Для простоты анализа мы далее заменяем двухфазную область поверхностью разрыва между чисто твердой и чисто жидкой фазами [44, 45] (рис. 1б). Отметим также, что конвекция заторможена в междендритных промежутках, что приводит к накоплению там примеси. Поэтому в математическую модель направленной кристаллизации с двухфазной областью (поверхностью разрыва) требуется включить концентрацию примеси C_l бинарной системы. Таким образом, модель состоит из уравнений теплопроводности (1), (2) и уравнения диффузии примеси в жидкой фазе (диффузией примеси в твердом материале пренебрегаем):

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla C_l = D_c \nabla^2 C_l + v_s \frac{\partial C_l}{\partial z}, \quad z > Z'(t), \quad (18)$$

где D_c – коэффициент диффузии [46, 47], а $Z'(t)$ – определяет динамические возмущения границы раздела, которая заменяет двухфазную область ($Z' = 0$, если рассматривается стационарный сценарий кристаллизации). Поскольку температура фазового перехода зависит от концентрации примеси, граничное условие (3) следует переписать следующим образом:

$$\vartheta_{int} = \vartheta_l = \vartheta_s = \vartheta_* + F(C_l), z = Z'(t), \quad (19)$$

где функция $F(C_l)$ определяется из фазовой диаграммы ($F(C_l) = mC_l$ для линейной фазовой диаграммы, m – равновесный наклон линии ликвидус).

Условие теплового баланса (4) выполняется на границе раздела $Z'(t)$. Для замыкания математической модели необходимо записать условие квазиравновесности границы раздела фаз [44, 45]:

$$\frac{\partial \vartheta_l}{\partial z} = F'(C_l) \frac{\partial C_l}{\partial z}, z = Z'(t), \quad (20)$$

где $F'(C_l) = dF/dC_l$ и $F' = m$ в случае линейного уравнения линии ликвидус.

В результате математическая модель направленной кристаллизации с двухфазной областью, замененной на поверхность разрыва фаз, состоит из уравнений (1), (2), (18), и граничных условий (4), (19) и (20).

В случае стационарного процесса затвердевания также выполняются выражения (6) и (7) при $Z' = 0$. Из уравнения диффузии примеси (18) при $z = 0$, получаем

$$\frac{d^2 C_{I0}}{dz^2} = -\frac{v_s G_C}{D_C}, G_C = \frac{dC_{I0}}{dz}. \quad (21)$$

Подстрочным индексом «0», как и ранее, обозначены решения, соответствующие установившемуся состоянию.

Двухфазная область может быть динамически неустойчивой, в то время как ее скорость кристаллизации колеблется около квазистационарной скорости v_s . Поэтому ниже анализируется динамическая неустойчивость кристаллизации с поверхностью разрыва (рис. 1б). В этом случае возмущения имеют тот же вид с $E = \exp(\varpi t)$ и $C'_I = C_{IA} E \exp(\beta z)$, где β – коэффициент нарастания/затухания возмущений для концентрации примеси, а C_{IA} – амплитуда возмущений концентрации примеси.

Подставляя теперь возмущения в граничные условия (4), (19) и (20), получаем четыре уравнения для амплитуд возмущений при $z = 0$. Как и прежде, сейчас выполняются уравнения (8) и (10). Два других уравнения имеют следующий вид:

$$\vartheta_{IA} - F' C_{IA} + (G_I - F' G_C) Z_A = 0, \quad (22)$$

$$\beta_I \vartheta_{IA} - (\beta F' + G_C F'') C_{IA} + \left(\frac{v_s G_C F'}{D_C} - \frac{v_s G_I}{D_I} - G_C^2 F'' \right) Z_A = 0, \quad (23)$$

где $F'' = 0$ в случае линейного уравнения линии ликвидус.

Уравнения (1), (2) и (18) позволяют выразить $\beta_I(\varpi)$, $\beta_s(\varpi)$ и $\beta(\varpi)$ следующим образом:

$$\beta_I = -\frac{v_s}{2D_I} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4D_I}{v_s^2} \left(\varpi + \frac{U_z G_C}{a} \right)} \right), \quad (24)$$

$$\beta_s = -\frac{v_s}{2D_s} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4D_s \varpi}{v_s^2}} \right), \quad (25)$$

$$\beta = -\frac{v_s}{2D_C} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4D_C}{v_s^2} \left(\varpi + \frac{U_z G_C}{b} \right)} \right), \quad (26)$$

где

$$b(\varpi) = -\frac{k_s \beta_s (F' G_C - G_s) + (c_l v_s - f') G_C F' - (L_V + c_l (\vartheta_\infty - \vartheta_{int})) \varpi - k_s v_s G_s / D_s}{k_s \beta_s F' + (c_l v_s - f') F'}$$

$$a(\varpi) = F' [b(\varpi) + G_C] - G_I.$$

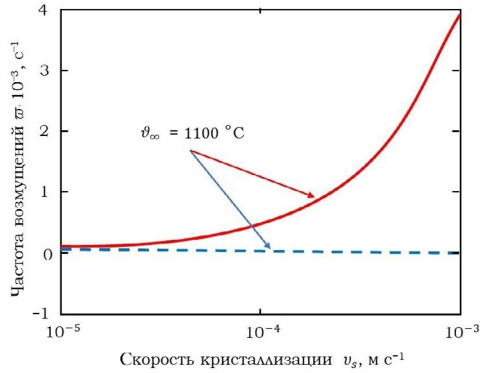


Рис. 4. Зависимость частоты динамических возмущений от скорости кристаллизации в соответствии с выражением (27) для магмы. Физические параметры магмы приведены в табл. 1 по данным работ [34, 46].

Как и ранее, знаки β_l , β_s и β определяют направление эволюции возмущений, распространяющихся к границе раздела из твердой или жидкой фаз.

Теперь, исключая амплитуды возмущений из уравнений (8), (10), (22) и (23), получаем следующее выражение для ϖ :

$$\frac{v_s G_c F' / D_c - v_s G_l / D_l - G_c^2 F'' + \beta_l (F' G_c - G_l)}{(\beta_l - \beta) F' - G_c F''} + b(\varpi) = 0. \quad (27)$$

Знак ϖ (действительной части ϖ) в уравнении (27) определяет устойчивость/неустойчивость процесса к малым динамическим возмущениям (устойчивость наступает при $\varpi < 0$, а неустойчивость – при $\varpi > 0$).

Анализ выражения (27) для магмы показал наличие только вещественных корней. Они показаны на рис. 4 в плоскости $\varpi(v_s)$ для различных температур ϑ_∞ (значения расчетных параметров для магмы взяты из работ [34, 46, 47], табл. 1).

На рисунке отражено, что частота возмущений положительна. Двигаясь слева направо вдоль горизонтальной оси v_s , мы видим, что ϖ имеет два решения. Оба решения означают неустойчивость. Первое решение (положительные значения ϖ , сплошная линия), означает неустойчивость и увеличивается при увеличении скорости кристаллизации. Второе решение (также положительные значения ϖ , пунктирная линия), показывает неустойчивое решение, которое асимптотически приближается к нулю при увеличении скорости кристаллизации. Важным моментом является то, что $\beta_s < 0$, $\beta_l < 0$ и $\beta < 0$ для всех точек на рис. 4. Как и ранее, это означает, что возмущение, возникающее на охлаждаемой стенке при $z < 0$, распространяется через границу раздела фаз (поверхность разрыва) в жидкую фазу и приводит к динамическим возмущениям. В обоих случаях конвекция будет создавать локальные неоднородности полей температуры и концентрации, которые в свою очередь будут приводить к неустойчивости.

Аналогичное поведение частоты возмущений было получено для расплавленного металла: были найдены две кривые, означающие неустойчивость. То есть возмущение, исходящее от охлаждаемой стенки, будет усиливаться ($\pi > 0$, неустойчивость) за счет конвекции. В результате разрывная граница становится динамически неустойчивой и квазистационарный процесс кристаллизации с постоянной скоростью v_s разрушается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было изучено влияние малых морфологических/динамических возмущений на процесс направленной кристаллизации в конечной области с учетом интенсивной конвекции в жидкости. Прежде всего, исследован вопрос об устойчивости плоской границы раздела твердое тело/жидкость, движущейся в установившемся режиме, к малым морфологическим возмущениям поля температуры и скорости кристаллизации. Для этого выведено дисперсионное соотношение, определяющее частоту возмущений, как функцию волнового числа и других параметров системы. Анализ этого соотношения для расплавленного металла и магмы показал, что π положительна в широком диапазоне волновых чисел. Этому решению соответствуют отрицательные значения коэффициентов усиления/затухания возмущений β_s и β_l . Отрицательные знаки этих коэффициентов свидетельствуют о том, что морфологические возмущения распространяются вдоль направления кристаллизации z . А именно, при колебаниях температуры на охлажденной стенке (при $z < 0$) на некотором расстоянии от границы раздела фаз это возмущение распространяется на жидкую фазу и делает границу раздела твердое тело/жидкость морфологически неустойчивой. Кроме того, показано, что плоская граница раздела твердое тело/жидкость может быть неустойчива к динамическим возмущениям с нулевым волновым числом (возмущениям установившейся скорости кристаллизации v_s) в широком диапазоне v_s . Отметим, что здесь неустойчивая ветвь решений одновременно сосуществует с устойчивой. При этом кристаллизующийся расплав/раствор выбирает одну из них в зависимости от влияния конвекции, которая может либо усиливать, либо ослаблять динамические возмущения, исходящие от твердой фазы (охлаждаемой стенки). Эта морфологическая/динамическая неустойчивость развивается со временем и приводит к образованию двухфазного слоя между чисто твердым материалом и жидкостью.

Для изучения устойчивости такого процесса к динамическим возмущениям (возмущениям установившейся скорости кристаллизации с двухфазной зоной) проведен линейный анализ динамической устойчивости с конвекцией. Результатом этой теории, в которой двухфазная область заменена поверхностью разрыва, является уравнение для частоты динамических возмущений в зависимости от физических параметров системы. Анализ этого уравнения показал, что динамические возмущения могут эволюционировать от твердого тела к жидкому материалу. А именно, если возмущение возникает на охлаждаемой стенке при $z < 0$, то оно уменьшается и распространяется в жидкую фазу при $z > 0$ при $\beta_s < 0$, $\beta_l < 0$ и $\beta < 0$. Это возмущение может эволюционировать со временем и приводить к динамической неустойчивости в широком диапазоне скоростей кристаллизации v_s . Система имеет две ветви решений (обе неустойчивые), которые сосуществуют одновременно. Конвекция в расплаве

приводит к усилению динамических возмущений. В результате поверхность разрыва, имитирующая двухфазную область, оказывается неустойчивой к малым динамическим возмущениям скорости кристаллизации, т.е. устойчивый процесс с двухфазной областью разрушается. В системе образуется более сложный сценарий кристаллизации с неустановившейся скоростью и переменной толщиной двухфазного слоя.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы. Плоская граница раздела твердое тело/жидкость (двухфазная область) может оказаться неустойчивой к малым морфологическим/динамическим возмущениям при наличии интенсивной конвекции в жидкости, если рассматривать конечную область кристаллизации. Ключевым фактором здесь является конечность области кристаллизации, ограниченной твердыми стенками, что характерно для любого реального процесса, происходящего в природе, лаборатории или на промышленном предприятии. А именно, зарождение возмущений происходит на твердых стенках из-за флуктуаций теплообменного оборудования, которые приводят к морфологической/динамической неустойчивости. Если бы мы проводили данное исследование в бесконечной области, то были бы вынуждены отбросить решения, найденные из условий ограниченности возмущений на бесконечном расстоянии от границы раздела фаз. Это позволяет сделать вывод о том, что конечность области кристаллизации и ее протяженность являются основными факторами, влияющими на морфологическую/динамическую неустойчивость.

Это означает, что ряд теорий устойчивой/неустойчивой кристаллизации с конвекцией (а возможно, и при ее отсутствии) необходимо пересмотреть с учетом ограниченности области кристаллизации. К этому, например, относится теория устойчивого роста вершины дендрита, позволяющая отбирать установившуюся скорость роста кристалла в зависимости от кривизны и переохлаждения [48–52]. Другой пример – устойчивость границы раздела лед/океан к морфологическим возмущениям с учетом конечной глубины жидкости [53–55].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23–19–00337).

ПРИЛОЖЕНИЕ

В этом разделе мы поясняем математический вывод граничных условий (8)–(10), используя в качестве примера граничное условие (8): $\vartheta_z = \vartheta_s$. Итак, разлагая это равенство в ряд Тейлора при $z = 0$ и сохраняя только линейные члены, получаем

$$\vartheta_{s0} + \left(\frac{d\vartheta_{s0}}{dz} \right)_{z=0} Z' + \vartheta'_s = \vartheta_{i0} + \left(\frac{d\vartheta_{i0}}{dz} \right)_{z=0} Z' + \vartheta'_i, z = 0.$$

Отметим, что возмущения предполагаются достаточно малыми, чтобы все граничные условия можно было перенести на невозмущенную границу $z = 0$.

Тогда, имея в виду невозмущенное равенство $\vartheta_{s0} = \vartheta_{l0}$ при $z = 0$, приходим к следующему выражению:

$$\vartheta'_s - \vartheta'_l + (G_s - G_l)Z' = 0, z = 0.$$

Теперь, чтобы получить уравнение (8), учтем в этом равенстве возмущения ϑ'_s , ϑ'_l и Z' . Аналогичным образом можно получить выражения (9) и (10).

Теперь покажем, как получить β_l из выражения (14). Для этого введем стационарные проекции скоростей жидкости u_{x0} , u_{y0} , u_{z0} и их морфологические возмущения u'_x , u'_y и u'_z . Учитывая это, получаем $u_x = u_{x0} + u'_x$, $u_y = u_{y0} + u'_y$ и $u_z = u_{z0} + u'_z$. Теперь, принимая во внимание $\vartheta_{l0} = \vartheta_{l0}(z)$, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \vartheta'_l}{\partial t} - v_s \frac{d\vartheta_{l0}}{dz} - v_s \frac{\partial \vartheta'_l}{\partial z} + (u_{x0} + u'_x) \frac{\partial \vartheta'_l}{\partial x} + (u_{y0} + u'_y) \frac{\partial \vartheta'_l}{\partial y} + (u_{z0} + u'_z) \left(\frac{d\vartheta_{l0}}{dz} + \frac{\partial \vartheta'_l}{\partial z} \right) = \\ & = D_l \left(\frac{d^2 \vartheta_{l0}}{dz^2} + \frac{\partial^2 \vartheta'_l}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \vartheta'_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta'_l}{\partial y^2} \right). \end{aligned}$$

Важными аспектами выполненного анализа являются следующие факторы:

(i) В теории учитываются только линейные члены по морфологическим и динамическим возмущениям.

(ii) Учитывается, что уравнение стационарной теплопроводности имеет вид:

$$-v_s \frac{d\vartheta_{l0}}{dz} = D_l \frac{d^2 \vartheta_{l0}}{dz^2}.$$

(iii) Учитываются граничные условия прилипания жидкости к межфазной границе:

$$u_{x0} = u_{y0} = u_{z0} = 0, \text{ при } z = 0.$$

(iv) Учитывается линейный вид возмущения скорости жидкости:

$$u'_z = u_{z0} + \frac{\partial u_{z0}}{\partial z} Z' + u'_z = 0, \text{ при } z = 0 \text{ или } u'_z = U_z Z', \text{ при } z = 0.$$

Отметим, что подстановка в это уравнение возмущений, приводит к выражениям (12) и (14) при $z = 0$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Dantzig J.A., Rappaz M. Solidification: 2nd Edition – Revised & Expanded. EPFL Press, Lausanne. 2017.
2. Fisher D., Kurz W. Fundamentals of solidification // Fundamentals of Solidification. 1998. P. 1–316.
3. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Patterns in soft and biological matters // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2020. 378. № 2171. P. 20200002.

4. Kurz W., Fisher D.J., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000 // *International Materials Reviews*. 2019. **64**. № 6. P. 311–354.
5. Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018 // *International Materials Reviews*. 2021. **66**. № 1. P. 30–76.
6. Galenko P.K., Toropova L.V., Alexandrov D.V., Phanikumar G., Assadi H., Reinartz M., Paul P., Fang Y., Lippmann S. Anomalous kinetics, patterns formation in recalescence, and final microstructure of rapidly solidified Al-rich Al-Ni alloys // *Acta Materialia*. 2022. **241**. P. 118384.
7. Alexandrov D.V., Galenko P.K. The shape of dendritic tips // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2020. **378**. № 2171. P. 20190243.
8. Александров Д.В., Дубовой Г.Ю., Малыгин А.П., Низовцева И.Г., Торопова Л.В. Затвердевание трехкомпонентных систем с нелинейной фазовой диаграммой // *Расплавы*. 2017. № 1. С. 3–17.
9. Александров Д.В., Низовцева И.Г., Александрова И.В., Иванов А.А., Стародумов И.О., Торопова Л.В., Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. К теории направленного затвердевания при наличии области фазового превращения // *Расплавы*. 2020. № 5. С. 469–479.
10. Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Towards the theory of phase transformations in metastable liquids. Analytical solutions and stability analysis // *European Physical Journal Special Topics*. 2020. **229**. P. 365–373.
11. Wang H., Liu F., Wang K., Zhai H. Oscillatory morphological stability for rapid directional solidification: effect of non-linear liquidus and solidus // *Acta Materialia*. 2011. **59**. № 14. P. 5859–5867.
12. Makoveeva E.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Directional crystallization with a mushy region. Part 1: linear analysis of dynamic stability // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1119–1127.
13. Makoveeva E.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Directional crystallization with a mushy region. Part 2: nonlinear analysis of dynamic stability // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1129–1139.
14. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // *Journal of Applied Physics*. 1964. **35**. № 2. P. 444–451.
15. Sekerka R.F. A stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion // *Journal of Applied Physics*. 1965. **36**. № 1. P. 264–268.
16. Sekerka R.F. Morphological stability // *Journal of Crystal Growth*. 1968. **3**. P. 71–81.
17. Cserti J., Tichy G. Stability of anisotropic liquid-solid interfaces // *Acta Metallurgica*. 1986. **34**. № 6. P. 1029–1034.
18. Wilson L.O. The effect of fluctuating growth rates on segregation in crystals grown from the melt // *Journal of Crystal Growth*. 1980. **48**. № 3. P. 435–458.
19. Wheeler A.A. The effect of a periodic growth rate on the morphological stability of a freezing binary alloy // *Journal of Crystal Growth*. 1984. **67**. № 1. P. 8–26.
20. Wollhöver K., Scheiwe M.W., Hartmann U., Körber C. On morphological stability of planar phase boundaries during unidirectional solidification of binary aqueous solutions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1985. **28**. № 5. P. 897–902.
21. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2004. **47**. № 6–7. P. 1383–1389.
22. Laxmanan V. Morphological transitions in the rapid solidification regime: a re-examination of the fundamental validity of the absolute stability concept of Mullins and Sekerka // *Acta Metallurgica*. 1989. **37**. № 4. P. 1109–1119.
23. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability // *Journal of Crystal Growth*. 2000. **210**. № 4. P. 797–810.
24. 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 // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011. **54**. № 5–6. P. 1144–1149.
25. Solomon T.H., Hartley R.R., Lee A.T. Aggregation and chimney formation during the solidification of ammonium chloride // *Physical Review E*. 1999. **60**. № 3. P. 3063.
26. Katz R.F., Worster M.G. Simulation of directional solidification, thermochemical convection, and chimney formation in a Hele-Shaw cell // *Journal of Computational Physics*. 2008. **227**. № 23. P. 9823–9840.
27. Delves R.T. Theory of stability of a solid-liquid interface during growth from stirred melts // *Journal of Crystal Growth*. 1968. **3**. P. 562–568.
28. Coriell S.R., Hurlé D.T.J., Sekerka R.F. Interface stability during crystal growth: the effect of stirring // *Journal of Crystal Growth*. 1976. **32**. № 1. P. 1–7.

29. Favier J.J., Rouzaud A. Morphological stability of the solidification interface under convective conditions // *Journal of Crystal Growth*. 1983. **64**. № 2. P. 367–379.
30. Forth S.A., Wheeler A.A. Coupled convective and morphological instability in a simple model of the solidification of a binary alloy, including a shear flow // *Journal of Fluid Mechanics*. 1992. **236**. P. 61–94.
31. Chen Y.J., Davis S.H. Directional solidification of a binary alloy into a cellular convective flow: localized morphologies // *Journal of Fluid Mechanics*. 1999. **395**. P. 253–270.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. **55**. № 11–12. P. 3196–3204.
33. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. Morphological stability analysis of a planar crystallization front with convection // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1109–1117.
34. Kerr R.C., Woods A.W., Worster M.G., Huppert H.E. Solidification of an alloy cooled from above Part 1. Equilibrium growth // *Journal of Fluid Mechanics*. 1990. **216**. P. 323–342.
35. Turner J.S., Huppert H.E., Sparks R.S.J. Komatiites II: Experimental and theoretical investigations of post-emplacment cooling and crystallization // *Journal of Petrology*. 1986. **27**. № 2. P. 397–437.
36. Peppin S.S. L., Aussillous P., Huppert H.E., Worster M.G. Steady-state mushy layers: experiments and theory // *Journal of Fluid Mechanics*. 2007. **570**. P. 69–77.
37. Peppin S.S. L., Huppert H.E., Worster M.G. Steady-state solidification of aqueous ammonium chloride // *Journal of Fluid Mechanics*. 2008. **599**. P. 465–476.
38. Huguet L., Alboussiere T., Bergman M.I., Deguen R., Labrosse S., Lescœur G. Structure of a mushy layer under hypergravity with implications for Earth's inner core // *Geophysical Journal International*. 2016. **204**. № 3. P. 1729–1755.
39. Alexandrov D.V., Netebra 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 // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196.
40. Nizovtseva I.G., Alexandrov D.V. The effect of density changes on crystallization with a mushy layer // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2020. **378**. № 2171. P. 20190248.
41. Makoveeva E.V. Steady-state crystallization with a mushy layer: a test of theory with experiments // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. P. 1165–1169.
42. Galenko P.K., Danilov D.A. Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. **216**. № 1–4. P. 512–526.
43. Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Dynamic stability of a solidification process of a binary melt in the presence of a broad quasiequilibrium mushy region // *Scripta Materialia*. 1996. **35**. № 7. P. 787–790.
44. Buevich Y.A., Iskakova L.Y., Mansurov V.V. Design of processes involving directional solidification with an equilibrium two-phase zone // *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 1991. **29**. № 2. P. 286–293.
45. Alexandrov D., Buevich Y., Mansurov V., Vabishevich P., Churbanov A. Directional solidification of binary melts in the presence of a mushy region // *Numerical Methods in Engineering'96 (Paris, 9–13 September 1996)*. 1996. C. 697–706.
46. Чернов А.А. Об одной модели затвердевания магмы в процессе эксплозивного вулканического извержения // *Прикладная механика и техническая физика*. 2003. **44**. № 5. С. 89–90.
47. Долбак А.Е., Жачук Р.А., Ольшанецкий Б.З. Диффузия Си по чистой поверхности Si (111) // *Физика и техника полупроводников*. 2001. **35**. № 9. С. 1063–1066.
48. Pelcé P. *Dynamics of Curved Fronts*. Academic Press, Boston, MA. 1988.
49. Bouissou P., Pelcé P. Effect of a forced flow on dendritic growth // *Physical Review A*. 1989. **40**. № 11. P. 6673.
50. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth with the six-fold symmetry: theoretical predictions and experimental verification // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. **108**. P. 98–103.
51. Kessler D.A., Koplik J., Levine H. Pattern selection in fingered growth phenomena // *Advances in Physics*. 1988. **37**. № 3. P. 255–339.
52. Торопова Л.В., Александров Д.В., Галенко П.К. К вопросу об устойчивом росте анизотропного дендрита при конвективном теплопереносе в жидкой фазе у поверхности дендрита // *Расплавы*. 2018. № 3. С. 320–329.
53. Feltham D.L., Worster M.G. Flow-induced morphological instability of a mushy layer // *Journal of Fluid Mechanics*. 1999. **391**. P. 337–357.
54. Feltham D.L., Worster M.G., Wettlaufer J.S. The influence of ocean flow on newly forming sea ice // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2002. **107**. – № C2. P. 1119.
55. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of solidification with a phase transition zone // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2011. **112**. P. 596–601.

LINEAR STABILITY ANALYSIS OF A SOLIDIFICATION PROCESS WITH CONVECTION IN A BOUNDED REGION OF SPACE

Makoveeva E.V.¹, Koroznikova I.E.¹, Glebova A.E.¹,
Ivanov A.A.¹, Alexandrov D.V.¹

¹*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The morphological/dynamic instability of crystallization process in a bounded region in the presence of intense convection in liquid is studied. The paper considers a linear theory of morphological instability with a flat solid-liquid interface on the example of molten metal and magma. The mathematical model includes heat transfer equations and convective type boundary conditions at the interface. The equations for perturbations of the temperature field and interfacial boundary are found, allowing to obtain the dispersion relation. Its analysis has shown the existence of morphological instability of the flat interfacial boundary for a wide range of wavenumbers. Dynamic perturbations (perturbations of the quasi-stationary crystallization velocity) were also analyzed and two solutions for the perturbation frequency were obtained. One of them is stable and the other one is unstable. The system selects one of them depending on the action of convection. The result of morphological and dynamic instability is the appearance of a two-phase region in front of a flat solid-liquid interface. Therefore, the paper also considers the dynamic instability of stationary crystallization with a two-phase region replaced by a discontinuity surface. In this case, the dynamic instability was also found for a wide range of crystallization velocities.

Keywords: directional crystallization, convection, linear stability analysis, analytical solutions

REFERENCES

1. Dantzig J.A., Rappaz M. Solidification: 2nd Edition – Revised & Expanded. EPFL Press, Lausanne. 2017.
2. Fisher D., Kurz W. Fundamentals of solidification // Fundamentals of Solidification. 1998. P. 1–316.
3. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Patterns in soft and biological matters // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2020. **378**. № 2171. P. 20200002.
4. Kurz W., Fisher D.J., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000 // International Materials Reviews. 2019. **64**. № 6. P. 311–354.
5. Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018 // International Materials Reviews. 2021. **66**. № 1. P. 30–76.
6. Galenko P.K., Toropova L.V., Alexandrov D.V., Phanikumar G., Assadi H., Reinartz M., Paul P., Fang Y., Lippmann S. Anomalous kinetics, patterns formation in recalescence, and final microstructure of rapidly solidified Al-rich Al-Ni alloys // Acta Materialia. 2022. **241**. P. 118384.
7. Alexandrov D.V., Galenko P.K. The shape of dendritic tips // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2020. **378**. № 2171. P. 20190243.
8. Alexandrov D.V., Dubovoi G. Yu., Malygin A.P., Nizovtseva I.G., Toropova L.V. Solidification of ternary systems with a nonlinear phase diagram // Russian Metallurgy (Metally). 2017. **2017**. P. 127–135.
9. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V., Ivanov A.A., Starodumov I.O., Toropova L.V., Gusakova O.V., Shepelevich V.G. On the Theory of Directional Solidification in the Presence of a Mushy Zone // Russian Metallurgy (Metally). 2021. **2021**. P. 170–175.
10. Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Towards the theory of phase transformations in metastable liquids. Analytical solutions and stability analysis // European Physical Journal Special Topics. 2020. **229**. P. 365–373.

11. Wang H., Liu F., Wang K., Zhai H. Oscillatory morphological stability for rapid directional solidification: effect of non-linear liquidus and solidus // *Acta Materialia*. 2011. **59**. № 14. P. 5859–5867.
12. Makoveeva E.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Directional crystallization with a mushy region. Part 1: linear analysis of dynamic stability // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1119–1127.
13. Makoveeva E.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. Directional crystallization with a mushy region. Part 2: nonlinear analysis of dynamic stability // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1129–1139.
14. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // *Journal of Applied Physics*. 1964. **35**. № 2. P. 444–451.
15. Sekerka R.F. A stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion // *Journal of Applied Physics*. 1965. **36**. № 1. P. 264–268.
16. Sekerka R.F. Morphological stability // *Journal of Crystal Growth*. 1968. **3**. P. 71–81.
17. Cseri J., Tichy G. Stability of anisotropic liquid-solid interfaces // *Acta Metallurgica*. 1986. **34**. № 6. P. 1029–1034.
18. Wilson L.O. The effect of fluctuating growth rates on segregation in crystals grown from the melt // *Journal of Crystal Growth*. 1980. **48**. № 3. P. 435–458.
19. Wheeler A.A. The effect of a periodic growth rate on the morphological stability of a freezing binary alloy // *Journal of Crystal Growth*. 1984. **67**. № 1. P. 8–26.
20. Wollhöver K., Scheiwe M.W., Hartmann U., Körber C. On morphological stability of planar phase boundaries during unidirectional transient solidification of binary aqueous solutions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1985. **28**. № 5. P. 897–902.
21. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2004. **47**. № 6–7. P. 1383–1389.
22. Laxmanan V. Morphological transitions in the rapid solidification regime: a re-examination of the fundamental validity of the absolute stability concept of Mullins and Sekerka // *Acta Metallurgica*. 1989. **37**. № 4. P. 1109–1119.
23. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability // *Journal of Crystal Growth*. 2000. **210**. № 4. P. 797–810.
24. 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 // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011. **54**. № 5–6. P. 1144–1149.
25. Solomon T.H., Hartley R.R., Lee A.T. Aggregation and chimney formation during the solidification of ammonium chloride // *Physical Review E*. 1999. **60**. № 3. P. 3063.
26. Katz R.F., Worster M.G. Simulation of directional solidification, thermochemical convection, and chimney formation in a Hele-Shaw cell // *Journal of Computational Physics*. 2008. **227**. № 23. P. 9823–9840.
27. Delves R.T. Theory of stability of a solid-liquid interface during growth from stirred melts // *Journal of Crystal Growth*. 1968. **3**. P. 562–568.
28. Coriell S.R., Hurle D.T.J., Sekerka R.F. Interface stability during crystal growth: the effect of stirring // *Journal of Crystal Growth*. 1976. **32**. № 1. P. 1–7.
29. Favier J.J., Rouzaud A. Morphological stability of the solidification interface under convective conditions // *Journal of Crystal Growth*. 1983. **64**. № 2. P. 367–379.
30. Forth S.A., Wheeler A.A. Coupled convective and morphological instability in a simple model of the solidification of a binary alloy, including a shear flow // *Journal of Fluid Mechanics*. 1992. **236**. P. 61–94.
31. Chen Y.J., Davis S.H. Directional solidification of a binary alloy into a cellular convective flow: localized morphologies // *Journal of Fluid Mechanics*. 1999. **395**. P. 253–270.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. **55**. № 11–12. P. 3196–3204.
33. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. Morphological stability analysis of a planar crystallization front with convection // *European Physical Journal Special Topics*. 2023. **232**. P. 1109–1117.
34. Kerr R.C., Woods A.W., Worster M.G., Huppert H.E. Solidification of an alloy cooled from above Part 1. Equilibrium growth // *Journal of Fluid Mechanics*. 1990. **216**. P. 323–342.
35. Turner J.S., Huppert H.E., Sparks R.S.J. Komatiites II: Experimental and theoretical investigations of post-emplacement cooling and crystallization // *Journal of Petrology*. 1986. **27**. № 2. P. 397–437.
36. Peppin S.S. L., Aussillous P., Huppert H.E., Worster M.G. Steady-state mushy layers: experiments and theory // *Journal of Fluid Mechanics*. 2007. **570**. P. 69–77.

37. Peppin S.S. L., Huppert H.E., Worster M.G. Steady-state solidification of aqueous ammonium chloride // *Journal of Fluid Mechanics*. 2008. **599**. P. 465–476.
38. Huguét L., Alboussière T., Bergman M.L., Deguen R., Lesœur G. Structure of a mushy layer under hypergravity with implications for Earth's inner core // *Geophysical Journal International*. 2016. **204**. № 3. P. 1729–1755.
39. Alexandrov D.V., Natreba 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 // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196.
40. Nizovtseva I.G., Alexandrov D.V. The effect of density changes on crystallization with a mushy layer // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2020. **378**. № 2171. P. 20190248.
41. Makoveeva E.V. Steady-state crystallization with a mushy layer: a test of theory with experiments // *The European Physical Journal Special Topics*. 2023. P. 1165–1169.
42. Galenko P.K., Danilov D.A. Selection of the dynamically stable regime of rapid solidification front motion in an isothermal binary alloy // *Journal of Crystal Growth*.— 2000. **216**. № 1–4. P. 512–526.
43. Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Dynamic stability of a solidification process of a binary melt in the presence of a broad quasiequilibrium mushy region // *Scripta Materialia*. 1996. **35**. № 7. P. 787–790.
44. Buevich Y.A., Iskakova L.Y., Mansurov V.V. Design of processes involving directional solidification with an equilibrium two-phase zone // *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. 1991. **29**. № 2. P. 286–293.
45. Alexandrov D., Buyevich Y., Mansurov V., Vabischevich P., Churbanov A. Directional solidification of binary melts in the presence of a mushy region // *Numerical Methods in Engineering'96* (Paris, 9–13 September 1996). 1996. C. 697–706.
46. Chernov A.A. A model of magma solidification during explosive volcanic eruptions // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. 2003. **44**. P. 667–675.
47. Dolbak A.E., Zhachuk R.A., Olshanetsky B.Z. Diffusion of Cu over a clean Si (111) surface // *Semiconductors*. 2001. **35**. P. 1018–1021.
48. Pelcé P. *Dynamics of Curved Fronts*. Academic Press, Boston, MA. 1988.
49. Bouissou P., Pelcé P. Effect of a forced flow on dendritic growth // *Physical Review A*. 1989. **40**. № 11. P. 6673.
50. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth with the six-fold symmetry: theoretical predictions and experimental verification // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017. **108**. P. 98–103.
51. Kessler D.A., Koplik J., Levine H. Pattern selection in fingered growth phenomena // *Advances in Physics*. 1988. **37**. № 3. P. 255–339.
52. Toropova L.V., Alexandrov D.V., Galenko P.K. K voprosu ob ustoychivosti rosta anizotropnogo dendrita pri konvektivnom teploperenose v zhidkoy faze na poverkhnosti dendrita [On the question of stable growth of an anisotropic dendrite in the case of convective heat transfer in the liquid phase at the surface of dendrite] // *Rasplavy*. 2018. № 3. P. 320–329. [In Russian]
53. Feltham D.L., Worster M.G. Flow-induced morphological instability of a mushy layer // *Journal of Fluid Mechanics*. 1999. **391**. C. 337–357.
54. Feltham D.L., Worster M.G., Wettlaufer J.S. The influence of ocean flow on newly forming sea ice // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2002. **107**. № C2. P. 1119.
55. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of solidification with a phase transition zone // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2011. **112**. P. 596–601.

УДК: 546.02

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

© 2024 г. А.В. Панфилов^{а,*}, А.В. Коробков^б, В.В. Бузмаков^б, В.В. Терешин^б, А.А. Ившина^в, А.В. Абрамов^в, Д.А. Данилов^в, А.В. Чукин^в, И.Б. Половов^в

^а АО «ТВЭЛ», Москва, Россия

^б АО «Чепецкий механический завод», Удмуртская Республика, Глазов, Россия

^в УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*E-mail: AVPanfilov@tvel.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024

После доработки 19.01.2024

Принята к публикации 23.01.2022

В 2021 г. в АО ЧМЗ введено в эксплуатацию производство высокочистой циркониевой губки для производства компонентов ядерного топлива. Одним из основных этапов производства является очистка циркония от гафния до остаточной концентрации менее 0.01 мас. %. Очистка осуществляется методом ректификационного разделения смеси тетрахлоридов циркония и гафния в расплаве $KCl-AlCl_3$. Опыт эксплуатации установки разделения тетрахлоридов циркония и гафния показал, что для определения эксплуатационных свойств расплава недостаточно знать содержание в нем K, Al, Zr, Hf.

В процессе эксплуатации установки расплав $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ изучен комплексом независимых методов: рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода, определение остаточного содержания циркония после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа. В замороженных плавах методом рентгеновской дифрактометрии определено содержание фаз $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 и $AlCl_3$ на фоне матричной фазы $KAlCl_4$. Установлено, что фаза KCl не образуется.

Изучено содержание $ZrCl_4$, $AlCl_3$ и K_2ZrCl_6 в расплаве на разных участках технологической схемы установки. Установлено, что в расплаве узла приготовления разделяемой смеси тетрахлоридов циркония и гафния, ректификационной колонны и испарителя присутствует $ZrCl_4$ и $AlCl_3$ или K_2ZrCl_6 , в зависимости от избытка или недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl . В расплаве после десорбционной колонны $ZrCl_4$ и $AlCl_3$ отсутствуют, в ряде случаев обнаружен K_2ZrCl_6 , причем его содержание коррелирует с содержанием Zr, определенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В замороженных плавах установлено содержание рентгеноаморфной компоненты, которая содержит до 1.5 мас. % алюминия и до 3.5 мас. % циркония. Методом восстановительного плавления в присутствии углерода в замороженных плавах установлено содержание кислорода до 1.8 мас. %, который входит в состав рентгеноаморфной компоненты, предположительно состоящей из $AlOCl$ и $ZrOCl$.

Исследовано остаточное содержание циркония в пробах расплава после отгонки летучих компонентов потоком аргона при температуре 550°C

при различном содержании AlCl_3 . По результатам исследований разработана методика определения соотношения AlCl_3/KCl , основанная на различии в физико-химических свойствах компонентов расплава. Показано, что мольное соотношение Al/K , рассчитанное по массовым долям Al и K в расплаве, выше мольного соотношения AlCl_3/KCl , полученного по разработанной методике. На основе полученных результатов организована корректировка состава расплава при эксплуатации установки разделения хлоридов циркония и гафния в АО ЧМЗ.

Ключевые слова: тетрахлорид циркония, хлорид алюминия, хлоралюминат калия, гексахлорцирконат калия, рентгеновская дифрактометрия.

DOI: 10.31857/S0235010624020055

ВВЕДЕНИЕ

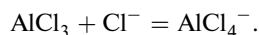
Содержание гафния в циркониевых сплавах для изготовления деталей тепловыделяющих сборок водоохлаждаемых ядерных реакторов на тепловых нейтронах не должно превышать 0.01 мас.%. В то же время, в природе гафний всегда сопутствует цирконию, в циркониевых рудах содержание гафния составляет 2.0–2.5 мас.% от содержания циркония, что приводит к необходимости очистки циркония от гафния.

Разделение циркония и гафния методом экстрактивной ректификации – один из наиболее эффективных методов получения этих металлов высокой чистоты. Его преимущество по сравнению с другими применяемыми методами – жидкостной экстракцией и фракционной перекристаллизацией, – существенное сокращение числа технологических стадий и, соответственно, снижение расходов сырья, материалов и энергоносителей. [1, 2].

Экстрактивная ректификация основана на фракционной перегонке тетрахлоридов циркония и гафния, растворённых в легкоплавком и малолетучем экстрагенте-носителе. Практическое применение нашёл солевой расплав $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ с мольным соотношением $\text{AlCl}_3/\text{KCl} = 1.04\text{--}1.10$ [3].

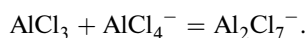
В системе $\text{AlCl}_3\text{--KCl}$ имеет место образование соединения KAlCl_4 , в связи с чем система может быть условно разделена на две подсистемы, существенно различающиеся по свойствам, описанным ниже.

1) Подсистема, соответствующая мольному соотношению $\text{AlCl}_3/\text{KCl} < 1$, состоящая из KCl и KAlCl_4 , и характеризующаяся низким давлением паров и относительно высокой температурой кристаллизации (от 250 до 776°C). Ионный состав расплава преимущественно определяется равновесиями:

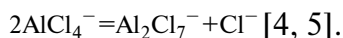


Концентрация ионов Cl^- определяется избытком KCl .

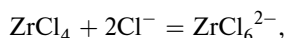
2) Подсистема, соответствующая мольному соотношению $\text{AlCl}_3/\text{KCl} > 1$, состоящая из KAlCl_4 и AlCl_3 и характеризующаяся высоким давлением паров и низкой температурой кристаллизации (от 250 до 128 °C). Избыточный хлорид алюминия связывает ионы AlCl_4^- по уравнению



Концентрация хлорид-ионов определяется равновесием реакции



Тетрахлориды циркония и гафния в расплаве $AlCl_3 - KCl$ могут находиться в молекулярной либо ионной форме в зависимости от равновесия реакций:



Существует узкий диапазон концентраций ионов Cl^- , при которых гафний находится преимущественно в форме $HfCl_4$, а цирконий остается преимущественно в форме $ZrCl_6^{2-}$, именно в этом диапазоне наблюдается более высокая летучесть $ZrCl_4$ по сравнению с $HfCl_4$ и возможно эффективное разделение хлоридов циркония и гафния [5–7].

В условиях недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl тетрахлориды циркония и гафния связываются в нелетучие K_2ZrCl_6 и K_2HfCl_6 [8–10], что приводит к снижению эффективности разделения хлоридов циркония и гафния.

Таким образом, мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ в расплаве $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ должно поддерживаться в узком интервале, так как имеет большое влияние на летучесть $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, которая определяет эффективность ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния [11].

В соответствии с проектным решением, на созданной в АО ЧМЗ установке разделения хлоридов циркония и гафния для контроля состава расплава предусмотрен отбор проб циркулирующего расплава и определение массовой доли Zr , Hf , Al , K методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ оценивалось расчетным способом по массовым долям Al и K в пробах.

Опыт эксплуатации установки показывает, что определения массовых концентраций K , Al , Zr , Hf в пробах недостаточно для объективной оценки состава расплава, так как химическая форма соединений, в которые входит тот или иной элемент, оказывает влияние на эффективность процесса экстрактивной ректификации. В частности, повышенная гигроскопичность компонентов расплавов приводит к образованию соединений алюминия, циркония и гафния с кислородом ($AlOCl$, Al_2O_3 , $ZrOCl_2$, ZrO_2 , $HfOCl_2$, HfO_2) [12], тем самым снижая содержание хлоридов элементов, участвующих в технологических процессах. На рис. 1 показано повышение мольного соотношения Al/K в расплаве установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе эксплуатации, связанное с накоплением в расплаве оксидных форм алюминия. При этом повышение мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, которое определяет эффективность разделения хлоридов циркония и гафния, не происходит.

Таким образом, потребовалась разработка дополнительных способов контроля состава расплава $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ для эффективного осуществления процесса экстрактивной ректификации $ZrCl_4$ и $HfCl_4$.

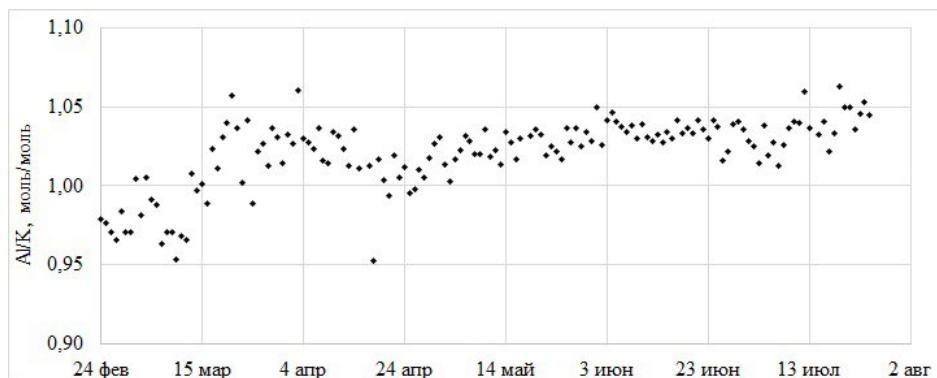


Рис. 1. Динамика изменения мольного соотношения Al/K в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе эксплуатации.

МЕТОДИКА

Пробы расплава, отобранные из технологического оборудования установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ, охлаждались до комнатной температуры, после чего исследовались комплексом физико-химических методов:

1) Определение массовой доли Zr, Al, K, Hf методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в растворах, полученных из исследуемого образца плава. Измерения проводились на спектрометре ICP-OES Optima 4300 в ЦЗЛ АО ЧМЗ.

2) Исследование фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии по специально разработанной методике с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвелда. Измерения проводились на дифрактометре X'PERT PRO MPD (MalvernPanalytical, Нидерланды) с быстродействующим твердотельным детектором PIXCEL во ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [13].

3) Определение содержания кислорода методом восстановительного плавления в присутствии углерода по специально разработанной методике. Исследования проводились на анализаторе HoribaEMGA620W/C (Horiba, Япония) во ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [14].

4) Исследование остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа. Исследования проводились в ЦНИЛ АО ЧМЗ на оригинальной установке, схема которой представлена на рис. 2.

Исследование проводилось следующим образом. Исследуемый плав массой 400–450 г расплавляли в кварцевом сосуде при 350°C в шахтной печи в атмосфере высокочистого аргона. В расплав вводили навеску $ZrCl_4$ из расчета получения концентрации Zr 6 мас.%, после растворения навески от расплава отбирали пробу. После чего расплав разогревали до 550°C и через трубку из кварцевого стекла осуществляли барботаж расплава высокочистым аргоном с расходом 360±40 л/ч в течение 30 минут, после завершения барботажа от расплава отбирали пробу. Далее в расплав вносили навеску $AlCl_3$ из расчета увеличения

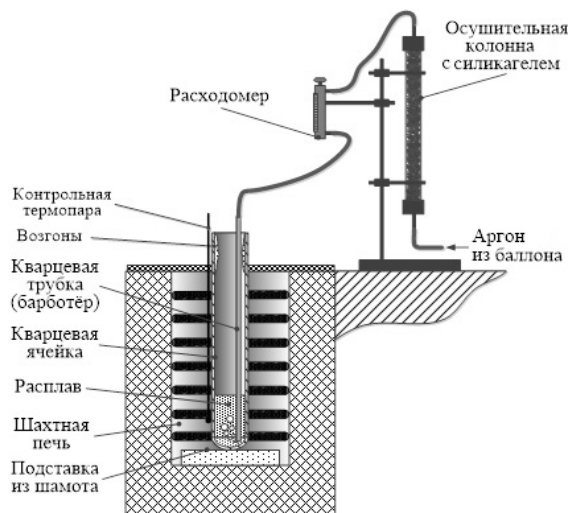


Рис. 2. Принципиальная схема установки определения остаточного содержания циркония в расплаве

мольного соотношения Al/K на 0.05, после чего повторяли барботаж расплава аргоном в течение 30 минут при $550^{\circ}C$ и повторно отбирали пробу расплава. В пробах плава определяли содержание Zr , Al , K .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принцип работы установки разделения хлоридов циркония и гафния описан в [15]. Схема установки с обозначением мест отбора проб расплава показана на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгеновской дифрактометрии было подтверждено, что основной кристаллической фазой замороженных хлоралюминатных плавов выступает $KAlCl_4$. Помимо основной фазы, в зависимости от точки пробоотбора, в пробах идентифицируются фазы $ZrCl_4$, $AlCl_3$, K_2ZrCl_6 . Фаза KCl в пробах не зафиксирована. Кроме того, дифрактометрические профили исследуемых проб указывают на наличие в пробах рентгеноаморфной компоненты, присутствие которой предположительно обусловлено оксидными и оксихлоридными соединениями циркония и алюминия. На рис. 4 приведены типичные дифрактометрические профили исследуемых проб.

В пробах из УП-1, УП-2 и УП-3 на фоне основной фазы $KAlCl_4$ идентифицирована фаза $ZrCl_4$ и, в некоторых случаях, было зафиксировано образование фаз $AlCl_3$ или K_2ZrCl_6 в зависимости от избытка или недостатка $AlCl_3$ по отношению к KCl . Выявлена корреляция между содержанием циркония, определенным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, и содержанием циркония в цирконий-содержащих фазах

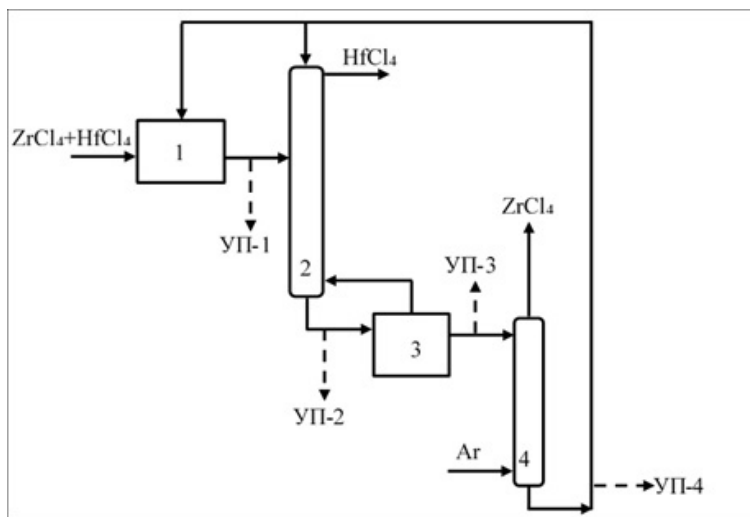


Рис. 3. Принципиальная схема установки: 1 – узел приготовления разделяемой смеси хлоридов циркония и гафния; 2 – ректификационная колонна; 3 – испаритель; 4 – десорбционная колонна; точки пробоотбора: УП-1 – после растворения разделяемой смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплаве $KCl - AlCl_3$; УП-2 – после ректификационной колонны; УП-3 – после кипятыльника ректификационной колонны; УП-4 – после десорбции $ZrCl_4$ потоком инертного газа.

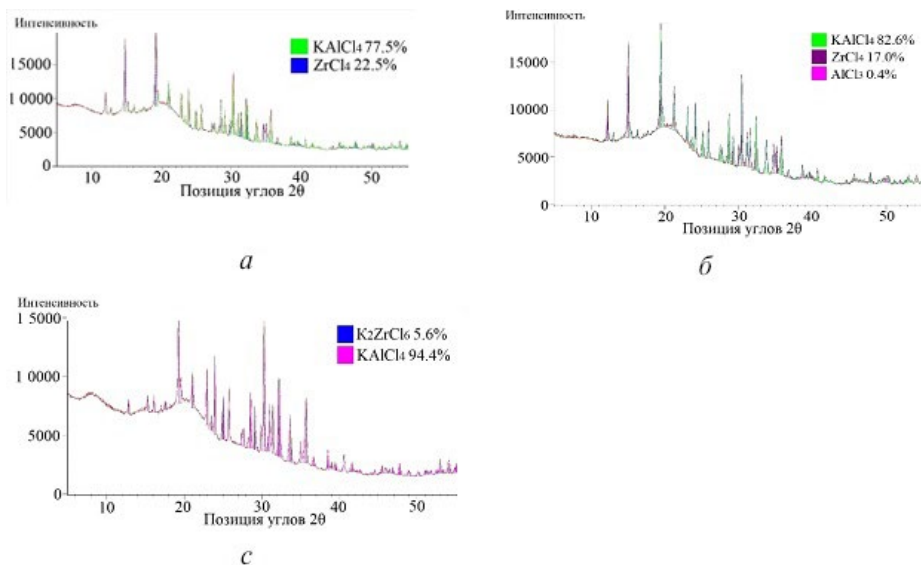


Рис. 4. Типичные дифрактограммы замороженных плавов: а – присутствие фаз $KAlCl_4$ и $ZrCl_4$; б – присутствие фаз $KAlCl_4$, $ZrCl_4$ и $AlCl_3$; в – присутствие фаз $KAlCl_4$ и K_2ZrCl_6 .

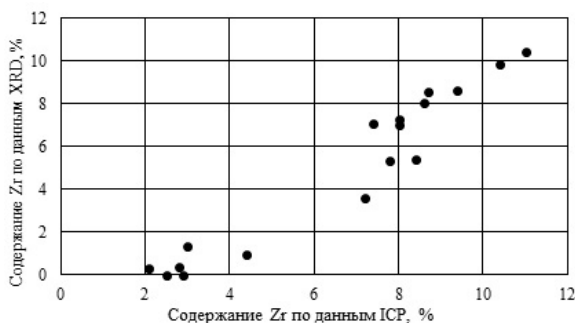


Рис. 5. Корреляция между содержанием Zr в кристаллических фазах $ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 и содержанием Zr, определенным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

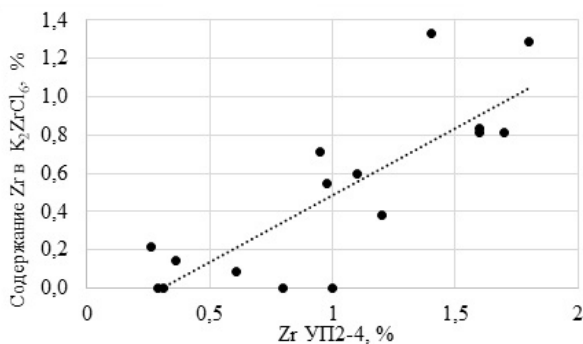


Рис. 6. Корреляция между Zr, определенным спектрометрическим методом в УП-4, и содержанием Zr в фазе K_2ZrCl_6 .

$ZrCl_4$ и K_2ZrCl_6 (рис. 5), при этом необходимо отметить, что от 0.25 до 3.5% Zr находится в рентгеноаморфной форме.

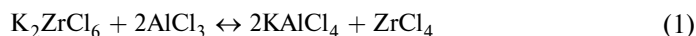
В пробах плавов, отобранных из точки пробоотбора УП-4, фаза $ZrCl_4$, как правило, отсутствует, что указывает на эффективность процесса десорбции в десорбционной колонне. В ряде случаев обнаружена фаза K_2ZrCl_6 , причем содержание циркония, определенное спектрометрическими методами, коррелирует с содержанием циркония в цирконий-содержащей фазе K_2ZrCl_6 (рис. 6), что позволяет косвенным образом судить о составе расплава исходя из остаточного содержания циркония в УП-4.

По результатам исследования остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов предложена методика определения мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, основанная на том, что при барботировании исходного расплава аргоном в течение 30 мин при температуре $550^\circ C$ $ZrCl_4$ полностью отгоняется, оставшийся Zr находится в форме K_2ZrCl_6 . При введении в пробу навески $AlCl_3$ происходит его взаимодействие с находящимся

Таблица 1. Результаты исследования остаточного содержания циркония в расплаве после отгонки летучих компонентов

Этап испытаний по методике	Массовая доля элементов, мас. %			Массовая доля кристаллических фаз, мас. %
	Zr	Al	K	
Исходный расплав	1.8	13.2	19.0	KAlCl ₄ –95.2 K ₂ ZrCl ₆ –4.8
После растворения ZrCl ₄	6.3	11.6	16.4	KAlCl ₄ –94.3 ZrCl ₄ –4.8 K ₂ ZrCl ₆ –0.9
После отгонки 30 мин., 550°C	1.0	13.2	19.0	KAlCl ₄ –95.1 K ₂ ZrCl ₆ –4.9
После добавления AlCl ₃ и отгонки 30 мин., 550°C	0.39	13.2	18.1	KAlCl ₄ –100
После добавления второй навески AlCl ₃ и отгонки 30 мин., 550°C	0.34	14.1	19.2	KAlCl ₄ –100

в расплаве гексахлорцирконатом калия, в результате чего образуется более устойчивый KAlCl₄ [8, 9]



Повторная продувка расплава аргоном в течение 30 мин при температуре 550°C приводит к отгонке образовавшегося ZrCl₄. Оставшийся Zr находится в кислородсодержащих формах: ZrOCl₂, ZrO₂.

Для проверки предложенной методики проба расплава из УП-4 была исследована по разработанной методике с отбором на всех этапах дополнительных проб для их последующего анализа методом рентгеновской дифрактометрии, результаты представлены в табл. 1.

Отдельным экспериментом показано, что повторное введение хлорида алюминия практически не привело к снижению концентрации циркония.

Полученные результаты подтвердили наличие фазы K₂ZrCl₆ в исходном расплаве и расплаве после отгонки и отсутствие данной фазы после введения хлорида алюминия и последующей отгонки летучих соединений.

Таким образом, массовая концентрация K₂ZrCl₆ определяется по формуле

$$C_{K_2ZrCl_6} = \frac{(C_{Zr_1} - C_{Zr_2})}{0.239},$$

где C_{Zr1} – концентрация циркония после десорбции из исходного расплава, мас.%; C_{Zr2} – концентрация циркония после десорбции из расплава, мас.%, откорректированного хлоридом алюминия; 0.239 – массовая доля циркония в K_2ZrCl_6 .

В соответствии с уравнением реакции (1), количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , может быть рассчитано по формуле

$$n_{AlCl_3} = \frac{2 * C_{K_2ZrCl_6}}{382.14},$$

где n_{AlCl_3} – количество $AlCl_3$, израсходованного на взаимодействие с K_2ZrCl_6 , моль/г; 2 – стехиометрический коэффициент перед $AlCl_3$ в уравнении (1); $C_{K_2ZrCl_6}$ – массовая доля K_2ZrCl_6 ; 382.14 – молекулярная масса K_2ZrCl_6 , г/моль.

Мольное соотношение $AlCl_3/KCl$ рассчитывается по формуле

$$\frac{AlCl_3}{KCl} = \frac{0.0048 - n_{AlCl_3}}{0.0048},$$

где 0.0048 – количество $AlCl_3$ и KCl в чистом $KAlCl_4$, моль/г.

В табл. 2 приведены результаты расчета мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ по разным методикам.

Из табл. 2 следует, что мольное соотношение $AlCl_3/KCl$, рассчитанное по «общему» содержанию Al и K по данным спектрального анализа, выше соотношения, рассчитанного исходя из содержания фаз $KAlCl_4$, $AlCl_3$, K_2ZrCl_6 и рассчитанного по описанной выше методике. Это предположительно обусловлено тем, что часть алюминия находится в форме рентгеноаморфного $AlOCl$.

Методом восстановительного плавления в присутствии углерода в замороженных плавах определено содержание кислорода, которое составляет до 1.8 мас.%. Химическая форма, в которой находится кислород, однозначно не установлена, предположительно это рентгеноаморфные $AlOCl$ и $ZrOCl_2$.

Таблица 2. Результаты оценки мольного соотношения $AlCl_3/KCl$ по разным методикам

Дата отбора	По общему содержанию Al и K	По содержанию кристаллических фаз	По остаточному содержанию циркония после отгонки
25.07.2023	1.083	0.865	0.914
06.09.2022	1.051	1.000	0.976
22.07.2022	1.058	1.000	0.973
23.06.2022	1.029	0.973	0.961
16.11.2021	1.007	0.948	0.970
27.10.2021	1.059	1.000	0.975
13.05.2021	1.022	0.982	0.979

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расплав установки разделения хлоридов циркония и гафния АО ЧМЗ в процессе ее эксплуатации изучен комплексом независимых методов: рентгеновская дифрактометрия, восстановительное плавление в присутствии углерода, определение остаточного содержания циркония после отгонки летучих компонентов потоком инертного газа.

2. В замороженных плавах методом рентгеновской дифрактометрии на фоне основной фазы $KAlCl_4$ обнаружены фазы $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 и $AlCl_3$. Изучено изменение фазового состава плавов на разных участках технологической схемы.

3. В замороженных плавах обнаружена рентгеноаморфная составляющая, в которой находится до 1.5 мас.% алюминия и до 3.5 мас.% циркония. Наличие кислорода в рентгеноаморфных фазах подтверждено методом восстановительного плавления. Предположительно алюминий и цирконий находятся в данном случае в форме $AlOCl$ и $ZrOCl_2$ соответственно.

4. Разработан метод определения мольного соотношения $AlCl_3/KCl$, основанный на разнице в физико-химических свойствах компонентов расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman C. The metallurgy of zirconium. International Atomic Energy Agency. 2022. 1. P. 466.
2. Skaggs R., Rogers D., Hunter D. Review of Anhydrous Zirconium-Hafnium Separation Techniques. Information circular. United States Department of the Interior, Bureau of Mines. 1984.
3. Besson P., Guerin J., Brun P., Bakes M. Process for the separation of zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof. US Pat. 4021531. 1977.
4. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука. 1993.
5. Delpech S. Molten salts for nuclear applications. Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications / Ed.F. Lantelme, H. Groult. /Amsterdam. Boston. Heidelberg et al.: Elsevier. 2013. 24. P. 497–520.
6. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
7. Салюлев А.Б., Хохлов В.А., Москаленко Н.И. Электропроводность расплавленных смесей $KAlCl_4-ZrCl_4$ в широком интервале температур // Расплавы. 2018. № 5. С. 1–8.
8. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука. 1966.
9. Flengas S., Dutrizak J., A new process for the separation of hafnium from zirconium // Metal. Trans. 8B. 1977. P. 377–385.
10. Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния. М.: Металлургия. 1979.
11. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терешин В.В. Изучение процесса десорбции тетрахлорида циркония из расплава $KCl-AlCl_3$ // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2022. 4. № 115. С. 58–65.
12. Ivshina A.A., Abramov A.V., Chukin A.V., Polovov I.B., Danilov D.A., Denisova O.V. and Karpov V.V. // AIP Conference Proceedings. 2022. <https://doi.org/10.1063/5.0088853>
13. Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashova D.V., Lisienko D.G., Volkovich V.A., Chukin A.V. and Rebrin O.I. Indirect methods of determination of K: Al mole ratio in molten chloroaluminates // The Electrochemical Society. 2014. 64. № 4. P. 461–472.
14. Kartashova E.S., Danilov D.A., Polovov I.B. // AIP Conf. Proc. 2022. 2466. № 1. P. 050016. <https://doi.org/10.1063/5.0088865>.
15. Дулепов Ю.Н., Звонков И.Н., Скиба К.В., Чинейкин С.В., Шипулин С.А., Крицкий А.А., Панфилов А.В., Каримов И.А., Коробков А.В. Способ повышения эффективности ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния. Патент РФ. 2745521. 2020.

STUDY OF THE COMPOSITION OF THE $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4 - HfCl_4$ MELT IN RELATION TO EXTRACTIVE RECTIFICATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM CHLORIDES

**A.V. Panfilov^{a,*}, A.V. Korobkov^b, V.V. Buzmakov^b, V.V. Tereshin^b, A.A. Ivshina^c,
A.V. Abramov^c, D.A. Danilov^c, A.V. Chukin^c, I.B. Polovov^c**

^a SC «TVEL», Moscow, Russia

^b SC «Chepetsky Mechanical Plant», Glazov, Russia

^c Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

In 2021, Chepetsk Mechanical Plant SC put into operation the production of a zirconium sponge of nuclear purity for the production of nuclear fuel components. The purification of zirconium from hafnium is carried out by extractive rectification in a $KCl-AlCl_3$ melt. The experience of the plant operation has shown that the elemental analysis of the melt for the content of K, Al, Zr, Hf is not enough to determine its operational properties.

During the operation of the plant at various points of the technological scheme, the composition of the melt $KCl-AlCl_3-ZrCl_4-HfCl_4$ was studied by a complex of independent methods using specially developed methods.

The content of the phases $ZrCl_4$, K_2ZrCl_6 and $AlCl_3$ against the background of the matrix phase $KAlCl_4$ was studied in frozen melts by X-ray diffractometry. The regularities of changes in the content of $ZrCl_4$, $AlCl_3$ and K_2ZrCl_6 according to the technological scheme of the installation are established.

The content of the X-ray amorphous component, which contains up to 1.5 wt% aluminum and up to 3.5 wt% zirconium, has been established in frozen melts. By the method of reducing melting in the presence of carbon in frozen melts, the oxygen content of up to 1.8 wt% was determined, which is part of the X-ray amorphous component, presumably consisting of $AlOCl$ and $ZrOCl_2$.

A method for determining the $AlCl_3/KCl$ ratio based on the difference in the physicochemical properties of the melt components has been developed. Based on the results obtained, the melt composition was adjusted during the operation of the zirconium and hafnium chloride separation unit at ChMP JSC.

Keywords: zirconium tetrachloride, aluminum chloride, potassium chloraluminat, potassium hexafluorocirconate, X-ray diffractometry.

REFERENCES

1. Coleman C. The metallurgy of zirconium. International Atomic Energy Agency. 2022. 1. P. 466.
2. Skaggs R., Rogers D., Hunter D. Review of Anhydrous Zirconium-Hafnium Separation Techniques. Information circular. United States Department of the Interior, Bureau of Mines. 1984. P. 25.
3. Besson P., Guerin J., Brun P., Bakes M. Process for the separation of zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof. US Pat. 4021531. 1977.
4. Ivanovskij L.E., Khokhlov V.A., Kazancev G.F. Fizicheskaya himiya i elektrohimiya hloraluminatnyh rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloraluminat melts]. M.: Nauka. 1993. 251 p. [In Russian].

5. Delpech S. Molten salts for nuclear applications.— In: Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications / Ed.F. Lantelme, H. Groult. / Amsterdam. Boston. Heidelberg et al.: Elsevier. 2013. **24**. P. 497–520.
6. Salyulev A.B., Zakir'yanova I.D., Vovkotrub E.G. Issledovanie produktov vzaimodeystviya $ZrCl_4$ i $HfCl_4$ s hloridami shchelochnykh metallov i s pentahloridom fosfora metodom spektroskopii KR [Investigation of the products of the interaction of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy] // Rasplavy. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian].
7. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Elektroprovodnost' rasplavlennykh smesey $KAlCl_3$ – $ZrCl_4$ v shirokom intervale temperatur [Electrical conductivity of molten $KAlCl_3$ – $ZrCl_4$ mixtures in a wide temperature range] // Rasplavy. 2018. № 5. P. 1–8. [In Russian].
8. Morozov I.S. Primenenie hlora v metallurgii redkih i cvetnykh metallov [Application of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. M.: Nauka. 1966. 253 p. [In Russian].
9. Flengas S, Dutrizak J., A new process for the separation of hafnium from zirconium // Metal. Trans. **8B**. 1977. P. 377–385.
10. Nekhamkin L.G. Metallurgiya cirkoniya i gafniya [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgiya. 1979. 208 p. [In Russian].
11. Panfilov A.V., Korobkov A.V., Buzmakov V.V., Tereshin V.V. Izuchenie processa desorbtsii tetrahlorida cirkoniya iz rasplava KCl – $AlCl_3$ [Study of the desorption of zirconium tetrachloride from the KCl – $AlCl_3$ melt] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedenie i novye materialy. 2022. **115**. № 4. P. 58–65. [In Russian].
12. Ivshina A.A., Abramov A.V., Chukin A.V., Polovov I.B., Danilov D.A., Denisova O.V. and Karpov V.V. // AIP Conference Proceedings. 2022. <https://doi.org/10.1063/5.0088853>
13. Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashova D.V., Lisienko D.G., Volkovich V.A., Chukin A.V. and Rebrin O.I. Indirect methods of determination of K: Al mole ratio in molten chloroaluminates // The Electrochemical Society. 2014. **64**. № 4. P. 461–472.
14. Kartashova E.S., Danilov D.A., Polovov I.B. // AIP Conf. Proc. 2022. **2466**. № 1. P. 050016. <https://doi.org/10.1063/5.0088865>.
15. Dulepov Yu.N., Zvonkov I.N., Skiba K.V., Chinejkin S.V., Shipulin S.A., Krickij A.A., Panfilov A.V., Karimov I.A., Korobkov A.V. Sposob povysheniya effektivnosti rektifikatsionnogo razdeleniya tetrahloridov cirkoniya i gafniya [A method for increasing the efficiency of rectification separation of zirconium and hafnium tetrachlorides]. Pat. RU2745521. 2020. [In Russian].