

РАСПЛАВЫ

4

Июль - Август



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Многокомпонентные сплавы и слоистые композиционные наноматериалы для водородных технологий <i>В. А. Полухин, С. Х. Эстемирова, Э. Д. Курбанова</i>	333
Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки хлоридов <i>f</i> -элементов <i>Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, К. Е. Селиверстов, П. Н. Мушников, К. Р. Каримов</i>	377
Низкотемпературный способ электролитического получения сплавов Al–PЗМ в криолитовых расплавах <i>А. В. Руденко, О. Ю. Ткачева, А. А. Катаев</i>	385
Способ получения высокоэнтропийного карбида в ионном расплаве <i>А. В. Вараксин, С. А. Петрова, А. А. Ремпель</i>	396
Молекулярно-динамическое моделирование расслоения в расплавах системы Bi–Ga <i>И. А. Балякин, А. А. Юрьев, Б. Р. Гельчинский</i>	406
Термохимическое исследование образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–В–С <i>Ф. Р. Капсаламова, С. А. Красиков, А. Ж. Терликбаева, Е. М. Жилина, А. М. Алимжанова</i>	414
Влияние кобальта на плотность и электросопротивление сплавов Al–Ni–Co–Ce в кристаллическом и жидком состояниях <i>Б. А. Русанов, В. Е. Сидоров, Е. В. Стерхов, С. А. Петрова, А. И. Русанова, А. А. Сабирзянов, Е. Е. Сидорова</i>	426
Ремпелю Андрею Андреевичу – 65 лет	437
Архипову Павлу Александровичу – 65 лет	439

CONTENTS

Multicomponent alloys and layered composite nanomaterials for hydrogen technologies <i>V. A. Polukhin, S. H. Estemirova, E. D. Kurbanova</i>	333
Corrosion behavior of 12Cr18Ni10Ti steel in LiCl–KCl melt containing additives of <i>f</i> -element chlorides <i>E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, K. E. Seliverstov, P. N. Mushnikov, K. R. Karimov</i>	377
Low-temperature electrolytic production of Al–REM alloys in cryolite melts <i>A. V. Rudenko, O. Yu. Tkacheva, A. A. Kataev</i>	385
Producing method of high entropy carbide in an ionic melt <i>A. V. Varaksin, S. A. Petrova, A. A. Rempel</i>	396
Molecular dynamics simulation of stratification in Bi–Ga melts <i>I. A. Balyakin, A. A. Yuryev, B. R. Gelchinski</i>	406
Thermochemical study of the formation of silicides, borides, carbides in Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C alloy <i>F. R. Kapsalamova, S. A. Krasikov A. Zh. Terlikbayeva, E. M. Zhilina, A. M. Alimzhanova</i>	414
The influence of cobalt on density and electrical resistivity of Al–Ni–Co–Ce alloys in crystalline and liquid states <i>B. A. Rusanov, V. E. Sidorov, E. V. Sterkhov, S. A. Petrova, A. I. Rusanova, A. A. Sabirzhanov, E. E. Sidorova</i>	426
To the anniversary of Rempel Andrey Andreyevich	437
To the anniversary of Arkhipov Pavel Alexandrovich	439

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

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ И СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2023 г. В. А. Полухин^а, *, С. Х. Эстемирова^а, Э. Д. Курбанова^а, **

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

**e-mail: kurbellya@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Стабильность высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) имеет большое значение для различных приложений во многих областях. Данный обзор затрагивает одно из наиболее актуальных направлений в этой сфере – создание устойчивых многокомпонентных мембранных сплавов с повышенными рабочими характеристиками. В обзоре представлен анализ результатов исследований эквиатомных и неэквиатомных четырех- и пятикомпонентных сплавов, которые успешно применяются в качестве мембранных сплавов для водородных технологий. Эффективным методом повышения прочности мембранных сплавов является специальная термическая обработка, в результате которой выделяются вторичные упрочняющие фазы, образуются сверхрешетки. Кроме того, формируется необычная морфология микрозерен в виде кубовидных блоков со скругленными вершинами, сфероидальных и эллипсоидных зерен, состоящих из выделенных в процессе термической обработки упрочняющих термодинамически устойчивых γ' и γ -фаз. Легирование является важным фактором упрочнения ВЭСов. Проведен анализ влияния легирования Ni или Cr на механические свойства ряда многокомпонентных составов. Показано, что легирующие пары Al + Ti или Al + Nb, структурированные в матрицы твердых растворов мембранных сплавов, повышают их прочность, термостабильность, кинетику водорода, стойкость к водородному охрупчиванию. В рамках молекулярной динамики исследован эффект деформационного упрочнения мембранных ВЭС многократной деформацией и установлен механизм создания синергетического эффекта. В обзоре также представлены сравнительно недавно полученные гекса- и пентагональные двумерные структуры, обладающие сверхвысокой прочностью и повышенной термостабильностью и превосходными фотокаталитическими свойствами, такие как дихалькогениды MX_2 и их пентагональные конфигурации, а также двумерные сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ и соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Все эти материалы являются эффективными катализаторами диссоциации воды и концентрирования водорода. Особое внимание уделено нейросетевому прогнозированию межатомных потенциалов, как эффективному методу теоретических исследований для поиска новых мембранных ВЭС.

Ключевые слова: многокомпонентные ВЭС, аморфные и кристаллические сплавы, мембранные сплавы, кинетика водорода, гидриды, термообработка, фазы B2, B2/L1₂, деформационное упрочнение, морфология, структуры ГЦК и ГПУ, ландшафт-локальные флуктуации, прочность, термостабильность, слоистые композиты, 2D-материалы, пента- и гексагональные координации, фотокатализ, термодинамические расчеты, нейросетевое прогнозирование

DOI: 10.31857/S0235010623040059, EDN: XHJMAJ

ВВЕДЕНИЕ

Создаваемые для водородных технологий многокомпонентные комплексные сплавы с четырьмя или большим числом элементов действительно обладают превосходными рабочими характеристиками по сравнению с традиционными однофазными сплавами [1–6]. Новый класс высокоэнтропийных сплавов обрел и соответствующую аббревиатуру – “ВЭС”. Первым ВЭС был эквиатомный однофазный сплав $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ с ГЦК-структурой (“сплав Кантора” [2]), обладающий высокими характеристиками прочности и вязкости даже при низких температурах [7, 8]. Одним из ключевых аспектов получения микро- и нанокристаллических, а также аморфных сплавов, обладающих сверхпрочностью и термостабильностью является такая несоизмерность радиусов атомов, входящих в состав сплава, которая вызывает сильные решеточные искажения, называемые барьерами Пайерлса [1]. Именно недостаточная прочность при повышенных температурах традиционных сплавов стимулировало разработки композиционно сложных ВЭС в направлении подбора элементов. И действительно разработки авторов [9, 10] эквиатомных или почти эквиатомных ВЭС вызвали необычайную заинтересованность исследователей в улучшении рабочих характеристик ВЭС для использования их в различных областях материаловедения, в том числе в водородных технологиях. Благодаря этим исследованиям удалось реально повысить характеристики прочности и пластичности мембранных сплавов при повышенных температурах (от 400 до 770°C [11–13]), а также хладостойких сплавов при криогенных температурах [14].

Несмотря на возросший интерес к ВЭС, на сегодняшний день синтез многих конструкционных и функциональных ВЭС, в том числе и мембранных, обладающих повышенными характеристиками прочности и термостабильности, остается сложной задачей. Важнейшим аспектом для последних из них является именно корреляция между рабочей температурой и эффективностью процесса выделения водорода в сочетании с такими характеристиками, как прочность, термостабильность и стойкость к водородному охрупчиванию. Использование ВЭС обещает значительные улучшения с точки зрения механических свойств по сравнению с классическими сплавами. Хорошо изученная зависимость для классических сплавов “структура–свойство” еще не совсем ясна для ВЭС, но очевидно, что превосходные механические характеристики можно формировать подбором химического состава и специальным режимом термообработки. Относительно химического состава, предъявляются требования, как к основным компонентам, так и к легирующим добавкам. Термообработкой добиваются выделения вторичных фаз [15], создания определенной морфологии микроструктуры, придающих повышенную структурную устойчивость и термостабильность.

Некоторые исследователи полагают, что проблемы прочности и термостабильности можно решить контролем фазовых превращений. В первопринципных модельных расчетах на примере ВЭС $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ с ГЦК-структурой было показано, что под действием пластической деформации происходит выделение стабильной упрочняющей фазы с ГПУ-структурой. В рамках молекулярной динамики был представлен механизм деформационного упрочнения с эффектом синергии. Частичная трансформация аустенитной ГЦК-фазы в мартенситную (ГПУ) под действием деформации сопровождалась двойникованием в зернах ГЦК/ГПУ и формированием двухфазной матричной структуры. Однако в реальном эквиатомном сплаве Кантора фаза ГПУ пока не обнаружена [1].

В последнее время исследователями признано, что типичные локальные атомные флуктуации в ВЭС в большинстве случаев влияют на движение дислокаций [16–21]. Действительно, упрочнение ВЭС достигается не только выделением упрочняющих вторичных фаз, но и движением дислокаций, образованных случайными локальными концентрационными флуктуациями в пределах усредненного состава. С рассмотре-

нием позиции каждого элемента, внедренного в эффективную матрицу, окружающую вторичные фазы, авторы в [17] предложили теорию пластической текучести для ВЭСов с ГЦК-структурой. Эта теория была подтверждена молекулярным моделированием на модельных сплавах Fe–Ni–Cr. Был также создан и потенциал межатомных взаимодействий в сплаве Cr–Co–Ni [18] с его последующим легированием до многокомпонентного ВЭС. Было выявлено, что в полученном ВЭС с новым составом изменялось и химическое упорядочение, сопровождающееся не только увеличением волнистости локального энергетического ландшафта, но и образованием активационных барьеров, существенно влияющих на динамику дислокаций.

Что касается недавно сконструированных гекса- и пентагональных двумерных материалов на основе элементов C, Si, Ge, B, а также сплавов $Cu_{1-x}Ni_x$, $Ti_{1-x}Ni_x$ и соединений $Bi_{1-x}Sb_x$ [19–21], то с их открытием появились новые перспективы развития не только наноэлектроники, спинтроники, но и синтеза сверхпрочных, термостабильных нанокомпозитов. Благодаря специально созданной геометрии эти 2D-материалы обладают уникальными свойствами: сверхпроводимостью, ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри, топологическим квантовым состоянием, гигантской внеплоскостной восприимчивостью к генерации второй гармоники, высокими характеристиками термостабильности и прочности сплавов, а также отрицательным коэффициентом Пуассона [22]. Основываясь на групповой симметрии пентагональных структур, появляется возможность получить понимание о зонном вырождении их электронных структур, а также зарядового транспорта и электрон-фононного взаимодействия с фотокаталитическим расщеплением молекул воды [23].

Для экспериментальных исследований всех особенностей структуры разрабатываемых мембранных нанокристаллических сплавов успешно используются такие современные методы, как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Эти методы позволяют всесторонне изучить кристаллическую структуру и фазовое состояние ВЭСов, размещение атомов водорода в координационных полиэдрах, морфологию микроструктуры; наблюдать в реальном времени динамику дислокаций с формированием энергетических рельефов [1–5].

В разделе 3 обсуждается развитие методов моделирования DFT с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий для поиска многоатомных сплавов для мембранного выделения водорода. В последнее десятилетие машинное обучение успешно используется для конструирования адекватных потенциалов, с применением которых повышается точность модельных расчетов, снижаются расчетные затраты. На примере мембранных сплавов TiZrHfTa и TiZrNbHf показана высокая перспективность применения этого метода искусственного интеллекта.

1. УПРОЧНЯЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ МЕМБРАННЫХ ВЭС, ПРОЧНОСТЬ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

1.1. Мембранные сплавы и кинетика водорода

Первоначально создавались молекулярно-динамические модели чистых расплавов, аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и никеля. Так, при существенном повышении температуры для сплавов Fe–Ni, Cr–Ni с содержанием Ni менее 30 ат. % наблюдалась фазовая трансформация мартенситного типа ГЦК → ОЦК с образованием интерметаллидов [8]. Соединения интерметаллидов Fe–Ni характеризуются четко определенным стехиометрическим составом и кристаллическим порядком, в то время как моделируемый аморфный сплав представляет собой сочетание флуктуационных плотностей. Аморфные сплавы с плотными и менее плотными конфигурациями представляют области “свободного объема”, способствующего интенсивной диффузии водорода [24, 25]. При испытаниях мембранных образцов на удар-

ную вязкость оказалось, что вязкость аморфно- и нанокристаллических сплавов также зависит от доли в них свободного объема [21]. В результате убывания свободного объема и выделяемого при этом тепла увеличивается доля нанокристаллической фазы, вследствие чего повышается их хрупкость.

Затем были выполнены молекулярно-динамические расчеты бинарных сплавов Ni–Fe, легированных Ti и Co, а также сплава Ni–Co, легированного титаном, с образованием в этих сплавах нанокристаллической матричной структурой B2–Ti (Fe, Co) и эвтектическими фазами ОЦК и B2–Ti (Fe, Co). Показано, что в мембранах в сплавах $Fe_{35-x}Co_xTi_{35}Nb_{30}$, легированных Ni, который замещает Co, в фазе B2–TiFe проявляется механическая хрупкость со снижением пластичности фазы B2. При этом ослабляется и устойчивость к росту водородного поглощения – вплоть до механического разрушения мембран [8]. Перспективны и другие сплавы, имеющие более сложные составы, с высокой или умеренной энтропией, к примеру, $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$, $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}V_{0.2}Hf_{0.2}$ и $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$ [8, 24]. Эти сплавы многофункциональны и, помимо мембранного выделения водорода, они обладают и аккумуляционными свойствами. Так что ВЭС, особенно сплавы с менее плотными конфигурациями, имеют “свободный объем”, способствующий более высокой подвижности диффузии D_H и проницаемости водорода Φ_H , определяющих интенсивность потока $J = D_H \Phi_H$ [13, 15, 26].

В рамках молекулярной динамики исследован эффект деформационного упрочнения мембранных ВЭС многократной деформацией и установлен механизм создания синергетического эффекта. В результате такого упрочнения происходит частичная трансформация аустенитной фазы в мартенситную с образованием двойникования в их зернах ГЦК/ГПУ и формированием двухфазной матричной структуры (разработки авторов [8, 27–30] на примере эквиатомных или почти эквиатомных композиционно сложных сплавов ВЭС). Повысился и практический интерес исследователей к таким необычным сплавам, с улучшенными характеристиками в области материаловедения [31–33].

Создаются неэквиатомные ВЭС с улучшенными характеристиками прочности и термостабильности. При этом авторами был выбран за основу хорошо изученный тройной сплав Co–Ni–Cr с поэтапным его легированием элементами Al, Mo, Nb и Ti. Предварительно были проведены термодинамические расчеты фазовых превращений (с помощью Thermo-Calc) при варьировании содержания хрома в интервале от 0.1 до 8.4 ат. % [5]. Затем были проведены и экспериментальные исследования семикомпонентного сплава $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$ с варьированием концентраций Cr ($x = 2, 5, 8$) [32] с последующей термообработкой и наблюдением выделения вторичных фаз. В результате термообработки в сплавах выявлено существенное перераспределение концентраций элементов и формирование сверхрешеток с необычной морфологией микрочерен в виде кругло- и кубовидных, сфероидальных и эллипсоидных частиц γ' -фазы, окруженных матрицей γ фазы. Отражения сверхрешеток, соответствующих упорядочению $L1_2$, а также отражения, характерные для ГЦК-структуры, зафиксированы экспериментально методом SAEDP (selected area electron diffraction pattern) по электронной дифракционной картине выбранной области вдоль кристаллографической оси зоны [001] (рис. 1а).

Было установлено, что не только концентрация Cr влияла на прочностные характеристики, но и изменение морфологии микрочерен γ' -фазы. Твердость таких термообработанных сплавов измерялась методом Виккерса с нагрузкой 500 г и десятисекундной выдержкой. В сплаве с 2 ат. % Cr сумма концентраций Co и Ni в выделенных вторичных фазах составила 76.8 ат. % в позиции “А” кристаллической решетки, в то время как атомы Al, Mo, Nb, Ti и Cr располагались в позициях “В” решетки A_3B . Дальнейшее повышение хрома до 5 и 8 ат. % вызывало снижение концентрации сум-

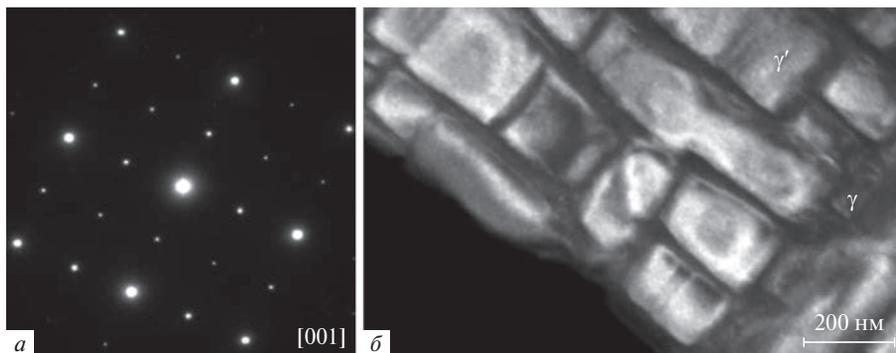


Рис. 1. *а)* Типичная электронная дифракционная картина выбранной области сплава с 2 ат. % Cr от оси зоны [001], показывающая крупные пятна сверхрешетки от выделенной упорядоченной фазы $L1_2$ и более мелкие пятна от основных отражений γ -матрицы; *б)* микроструктурная/кубовидная морфология γ' - и γ -фазы матрицы после 50 часовой закалки при 900°C [33].

мы элементов Co + Ni до 76.0 и 74.2 ат. % соответственно. Поскольку, как установлено, концентрация Ni увеличивается с добавлением Cr, возможно допустить, что атомы Cr замещают атомы Co в позиции “А”. При этом объемная доля упрочняющих выделенных при термообработках вторичных γ' -фаз фактически одинакова во всех трех сплавах. Однако в связи с несоответствием геометрии решеток различных фаз ($L1_2$, γ и γ') формируются дислокации в упругонапряженной матрице, обеспечивающей повышение прочностных характеристик во всех трех рассматриваемых сплавах. Также следует учесть фактор с планарными энергиями разломов во вторичных фазах. Так, в сплаве с 2 ат. % Cr атомы хрома занимают “В”-позиции кристаллических решеток фаз $L1_2$ - A_3B и A_3B - Ni_3Al [34]. Формирование упорядоченных фаз $L1_2$ и γ' -фазы (Ni_3Al и Co_3Ti) связано с поперечным скольжением винтовой дислокации и перестройкой плоскости {111} октаэдрической конфигурации на плоскость {100} кубической конфигурации [15, 34, 35]. Поперечное скольжение дислокаций при пиковой температуре связано именно с наличием упругой анизотропии в решетках с плоскостями {001} в отличие от сплавов с плоскостями {111} [36]. За пределами пиковой температуры падение прочности было объяснено развитием дислокациями типа $1/2\{110\}$ во вторичных фазах [37]. Теоретическими молекулярно-динамическими расчетами были подобраны подходящие концентрации хрома 2, 5 и 8 ат. % во всех трех рассматриваемых сплавах. Эффект легирования Cr был исследован также экспериментально в рамках определенных теоретических концентраций с последующими термообработками. Выявлена [32] морфология микроструктуры сплава после термических обработок и постепенного перераспределения элементов в связи с выделением в твердых растворах вторичных фаз, а также морфология растущих микроструктур γ' -фазы.

Проведенный химический анализ состава выявил четкое разделение элементов Ni, Al, Ti и Nb матричной γ -фазы и γ' -фазы в трех композициях сплава с содержанием хрома 2, 5 и 8 ат. %. Так что, реальное влияние на термостабильность и прочностные характеристики оказывала не только концентрация Cr, но и выделение упрочняющих вторичных фаз: микроструктурной матричной γ -фазы и микроструктурной/кубовидной γ' -фазы. На рис. 1 представлена электронная дифракционная картина выбранной области закаленного сплава с 2 ат. % Cr от кристаллографической оси зоны {00} и точечными отражениями решеточных микроструктур, соответствующих как упрочняющей фазе $L1_2$, так и фундаментальной фазе ГЦК. В темнопольном изображении, полу-

ченном методом ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп), для сплавов 5 и 8 ат. % Cr выделялись четкие отражения сверхрешеток фазы $L1_2$ наряду с отражениями выделенных вторичных γ' -фаз, равномерно окруженными γ -фазой матрицы.

Фазы $L1_2$ и B2 сформировались одновременно с выделением вторичной γ' -фазы Co–Cr, как и во многих бинарных системах при наличии образующихся пространственных плотных упаковок при сверхструктурном сжатии (как и в интерметаллидах Ni–Al). Фазы γ' вполне стабильны при температурах $<720^\circ\text{C}$, но при термообработке сплавов всех трех составов (с 2, 5 и 8 ат. % Cr) суммарно выделенные фазы $\gamma + \gamma'$ также стабильны и при более высоких температурах $<1100^\circ\text{C}$. При этом выделение вторичной фазы γ' в твердом растворе ограничено температурой сольвуса, т.е. ниже 1100°C , и границы солидуса – выше 1250°C во всех трех сплавах [32].

Поскольку стабильность высокоэнтропийных сплавов имеет большое значение как для конструкционных, так и функциональных материалов [2, 38, 39], разрабатывались ВЭС и с другими неэквивалентными составами для различных назначений. К ним относится высокоэнтропийный сплав $\text{Co}_{0,18}\text{Cr}_{0,20}\text{Fe}_{0,24}\text{Ni}_{0,19}\text{Ti}_{0,19}$ [40–42], свойства которого формировались ступенчатым легированием и длительной термообработкой (до 204 дней) с температурными вариациями – при 873, 1073 и 1273 К. После одного дня отжига при 873 К сплав оставался метастабильным. В конечном итоге была получена композиция состава $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,20}\text{Ti}_{0,06}$. Сплав приобрел стабильное двухфазное состояние с практически неразличимым химическим составом каждой из фаз и сходными параметрами кристаллических решеток (0.3597 и 0.3616 нм). Однако в процессе всех процедур изготовления сплава концентрация атомов Ti в многокомпонентном твердом растворе уменьшилась в три раза. При этом высвобожденные атомы Ti сработали как внутренний геттер для удаления кислорода и выводом оксидов на поверхность. В результате фазовых трансформаций была сформирована микроструктура с ОЦК-структурой (B2-фаза). После испытаний были определены характеристики сплава – сплав обладал не только высокой прочностью, но и важными функциональными свойствами. Стоит отметить, что многофазный ВЭС $(\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{35}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_5\text{Ta}_{15})_{95}\text{O}_5$, легированный всего лишь 0.5 ат. % кислорода приобретает высокую пластичностью и прочностью. Интересно, что именно в подвергнутом термообработке сплаве, содержащем кислород, и были выделены вторичные пластинчатые структуры ОЦК и ГПУ, усиливающие, как термическую стабильность, так и необычайную стойкость к высоким температурам [43]. Для улучшения пластичности в экспериментальный сплав (мас. %) Cr(31–33)–Ni(1–3)–W(0.1–0.4)–V(0.05–0.3)–Ti(~0.01) были введены добавки тугоплавких элементов: (мас. %) 0.2Ta–0.2Nb–0.06Hf–0.06Zr, согласно технологии, описанной в [44]. Были проведены испытания на растяжение при температуре 800°C с высоким деформационным растяжением 100 МПа при этом характеристики сплава действительно были существенно улучшены ($\Delta L/L < 30\%$ сгееп). Испытания подтвердили, что разработанный авторами [44] сплав действительно обладал не только термической стойкостью, но и существенным снижением скорости ползучести (на 30% меньше, чем в раннее полученном [45]).

1.2. Характеристики прочности и термостабильности

Заслуживает внимания композиция ВЭС $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}$, синтезированная лазерным послойным наплавлением порошков с предварительным их размолотом [2]. Параметры процесса наплавления были оптимизированы в широком диапазоне значений мощности лазера от 50 до 200 Вт, а также скорости послойного наплавления от 50 до 800 мм/с. Анализ показал, что синтезированные образцы представлены аморфной фазой и нанокристаллическими зёрнами Cu–Ti и Al–Ti, которые играли роль упрочняющих компонентов. Основная причина неполной аморфизации связана со значительной долей недостаточно проплавленного тугоплавкого порошка Zr. Синтезированные

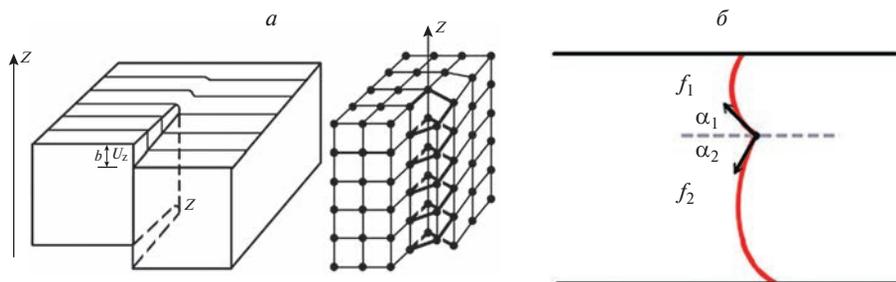


Рис. 2. Схема геометрии дислокации вокруг локального точечного пиннинга. *а)* упрощенная модель торможения движения линейной и винтовой дислокаций в кристаллах; *б)* торможение дислокации с приближением к точке пиннинга (указаны стрелками α_1 и α_2), как локального препятствия – потенциального барьера на фоне структурного ландшафта [1].

таким образом аморфно-нанокристаллические сплавы были отчасти схожи со сплавом Кантора $\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,2}$ [14–16] наличием нанозерен, а также плотных ГЦК-структур из спрессованных нанокристаллических порошков. Порошки для этих сплавов также были подготовлены механохимическим методом с применением планетарных мельниц [2]. Полученные послойным лазерным наплавлением ВЭС обладают как большим пределом упругой деформации, так и высокой прочностью, термопластической формруемостью, стойкостью к износу и коррозии. В прессованных и термообработанных нанокристаллических, как и в аморфных сплавах, важно отсутствие действующих трансляционных симметрий и кристаллических дефектов, как точечных, так дислокационных. Но в аморфных фазах также возможны вихревые нанодискликации [46–48]. В экспериментальных и теоретических исследованиях предполагается, что в ВЭС сильные точки пиннинга препятствуют движению дислокаций по их плоскости скольжения. Точки пиннинга возникают в результате сильных решеточных искажений. Таким образом, прослеживается дислокационное развитие/движение отдельных дислокаций и их коллективных скоплений, создающих векторы развития сдвиговых пластических деформаций (рис. 2), создающих искажения нанометрового масштаба в структурной матрице. При этом результаты коллективных сдвигов в скоплениях дислокаций фиксируются во временных интервалах *in-situ* с помощью ПЭМ; анализируется, каким образом дислокационные сдвиговые слои воспроизводят своеобразный ландшафт по мере деформации из выстроенных дислокационных атомных линий. Но локальные барьеры, препятствующие распространению дислокаций, создающие умеренный деформационный ландшафт, собственно, и определяют механизмы упрочнения в сплаве Кантора. На форму дислокации влияет взаимодействие ее с другими дислокациями; а по мере приближения ее к свободной поверхности при наличии внешней деформационной нагрузки может быть реализован и локальный эффект пиннинга. Так, ядро дислокации состоит, как минимум, из двух частичных дислокаций Шокли, энергетически разделенных дефектами упаковки ОЦК, ГЦК и ГПУ решеток.

Развитие как винтовых, так и линейных дислокаций, “высота” которых сопоставима с толщиной образцов, может закончиться разрушением образцов (согласно снимкам ПЭМ [49–54]). Налагаемое напряжение дислокационного сдвига оценивается с помощью простой модели дислокационного масштаба с испытанием модуля сдвига и фиксации величины распространения – радиуса вектора Бюргерса [55–58]. Но, с другой стороны, дислокации можно рассматривать как зонды, соизмеримые с локальной конфигурацией рассматриваемого сплава и фиксированным сигналом локального ис-

кривления дислокационных линий в атомных конфигурациях. При этом, используя дислокацию как зонд, “сканирующий” всю плоскость, фокусируясь всего лишь на двух вышеуказанных “сигналах”, можно четко выявить локальные точки пиннинга. В областях скопления дислокаций с точками пиннинга как раз и идут дислокационные развития по направлениям векторов Бюргерса. Пространственное расположение препятствий для пиннинга изменяется вдоль направления вектора Бюргерса. В принципе, можно идентифицировать каждую отдельную точку пиннинга. К сожалению, подробное диагностирование точек пиннинга в пространстве и времени пока еще ограничено недостаточной частотой кадров видеоборудования.

Нами проведены молекулярно-динамические расчеты с применением многочастичных потенциалов и выполнен анализ собственных результатов теоретических исследований [20, 21, 59, 60], а также результатов теоретических и экспериментальных исследований литературных данных [61–64]. Это позволило продвинуться в понимании структуры мембранных сплавов: расположение атомов в координационных полиэдрах, межатомные расстояния, кинетика водорода – диффузия и проницаемость. Для создания как мембранных, так и аккумулирующих сплавов с составами переходных металлов в зависимости от назначения – выделение водорода или его аккумулярование применяется легирование элементами V группы, а также Ti, Cr, Zr, Cu, Mb и Al [25]. Разработки таких эквиатомных или близких к эквиатомным высокоэнтропийных композиционно сложных сплавов направлены на улучшение характеристик прочности и пластичности при низких криогенных температурах [65], а также при повышенных температурах: от 400 до 770°C.

Синтезированные эквимольные и неэквимольные ВЭС обладают высокой водородопроницаемостью, благодаря хорошо подобранным составам, как с аморфной, так и нано- и микроструктурами. Действительно, в эквимольных сплавах, как уже говорилось выше, водород менее активен, что и повышает его проницаемость при пониженных температурах (300–350°C). Согласно данным рентгенографии основной фазой в эквимольном сплаве NbNiTiZrCo является ОЦК-фаза, в то время как в неэквимольном (Nb–Ni–Ti–Co) наряду с простой ОЦК-фазой выделяются вторичные фазы. Отметим, что именно благодаря выделению вторичных фаз B2–Ni(Ti, Zr) и B2–CoZr, а также γ , γ' и $L1_2$ в неэквимольных сплавах Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅, Cr₂₀Mn₆Fe₃₄Co₃₄Ni₆, как и Co_{51-x}Ni₃₀Al₁₀Mo₅Nb₂Ti₂Cr_x достигается успешная кинетика водорода – его интенсивная подвижность, а также и высокая проницаемость, обеспечивающие высокую производительность выделения водорода – его потока [25, 66, 67]. Однако, согласно молекулярно-динамическим расчетам понижение кинетики выделения водорода обусловлено повышенной концентрацией Nb (40 ат. % Nb!), приводящей к диффузионной активности водорода как в тетра-, так и в окта-центрах [68–73].

Повышение прочности и стабильности высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов достигается не только варьированием концентрации элементов, но и формированием упрочняющих аустенитных фаз за счет термических обработок со сложными температурными профилями [24, 28]. Так, влияние на атомную структуру тройных сплавов Fe–Ni–Co оказывают не только добавки Cr, но и добавки Mn, Ti, и Al, что важно при создании высокоэнтропийных сплавов с эквиатомными композициями (например, Fe_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}, Fe_{0.2}Cr_{0.2}Co_{0.2}Ti_{0.2}Al_{0.2} [15, 16, 29]). Хотя именно в легированных хромом неэквиватомных композиционных сплавах Co–Ni–Cr–Al–Mo в процессе термообработки выделяются вторичные упрочняющие фазы со структурой ГЦК и улучшенными прочностными характеристиками, а также повышенной термостабильностью и устойчивостью к водородному охрупчиванию. Термообработка способствует улучшению формирования устойчивых матриц с аустенитными фазами и микрокристаллическим упорядочением, как на уровне, собственно, нанозерен, так и на уровне зернограницных фаз, особенно важных для водородных технологий [62–64].

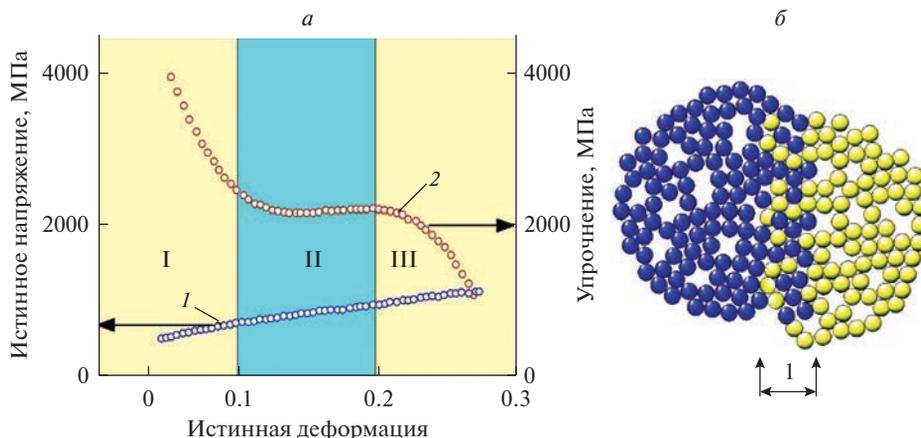


Рис. 3. *а)* деформационная нагрузка (кривая 1) и упрочнение (кривая 2) двухфазных ВЭС, I, II, III – этапы развития упрочнения при нагрузке растяжением: I – резкое падение упрочнения, связанное с преобладанием скольжения в исходной аустенитной фазе; II – медленное падение, связанное с частичной трансформацией ГЦК → ГПУ и деформационным нанодвойникованием ГЦК/ГПУ [61]; III – повышение скорости падения упрочнения и разрушение материала. *б)* зональная сдвиговая нагрузка (STZ – Share Transformation Zones) [21].

Нами также применялись подходы с моделированием деформационного упрочнения мембранных ВЭС в рамках метода молекулярной динамики [34, 61]. Так, применение многочастичных потенциалов с учетом механизма синергии многократного деформационного упрочнения с частичной трансформацией аустенитной фазы в мартенситную также было реализовано в экспериментах с деформационным упрочнением в двухфазных сплавах с двойникованием (ГЦК/ГПУ) [7, 15–18]. Методом молекулярной динамики также исследовались прочностные характеристики метастабильных ВЭС разных составов с приложением деформационных нагрузок. Были реализованы структурные превращения по типу релаксаций в матричных фазах зональных сдвиговых нагрузок (STZ – Share Transformation Zones), а также трансформации и уплотнения дендритно-упрочненных нанокристаллитов, плоскостных дислокационных решеточных скольжений в нанозернах при частичной трансформации ГЦК в ГПУ, рис. 3.

Установлено, что в рассматриваемых сплавах происходят деформационные трансформации дислокационного скольжения Шокли $(1/6 \langle 112 \rangle \{111\})$ с “диссоциацией” дислокации $1/2 \langle 110 \rangle \{111\}$. При этом, в нанозернах образуются дефекты со взаимным наложением координаций из упаковок ГЦК/ГПУ (в каждом нанозерне). Такое образование дефектов упаковки на каждой второй плоскости $\{111\}$ приводит к мартенситному переходу γ (ГЦК → ϵ (ГПУ) [55]. При идеальном соотношении параметров c/a мартенситных ГПУ-фаз после деформационной механообработки растяжением получается высокоэнтропийный сплав с пониженным значением соотношения параметров (c с 1.625 до 1.60). Еще более низкое соотношение c/a способствует активности “небазального” скольжения плоскостей в дополнение к обычному межплоскостному скольжению $\{0001\} \langle 1210 \rangle$. Для ВЭС характерно [2, 55] снижение скорости деформационного упрочнения и начала как пластичности, так и текучести при деформационных нагрузках, особенно на начальной стадии. Тогда как в мембранных сплавах с преимущественно металлическими межатомными связями в отсутствии трансляционной симметрии (периодичности) деформационные нагрузки ведут к диссипации напряже-

ний и их “размыванию”, перестройке возникших структурных кластерных неоднородностей, классифицируемых как “ τ -дефекты” (или “flowdefects”), а также зоны деформационного сдвига – “STZ-дефекты” (“shear deformation zones”, [74–76]) и их последующей плавной релаксации на атомном уровне с реформированием ближнего топологического порядка. Зоны же деформационного сдвига представлены планарными слоями из атомных рядов, сдвинутых со своих первоначальных местоположений с началом формирования теплового фронта в результате приложенной нагрузки [77].

Деформационные механизмы в кристаллах, в отличие от аморфных сплавов с дисклинационными дефектами, не так сложны, и могут быть детально отслежены, как диффузионный транспорт атомов, точечных дефектов, а также линейных скольжений дислокаций. Согласно аналитическим оценкам в рамках классической механики пластических процессов и молекулярно-динамическим расчетам, а также опытным данным [78, 79] зона деформационного напряжения включает порядка сотни атомов. Для аморфных сплавов на основе переходных металлов энергия деформационного напряжения в STZ-конфигурационном объеме в точке стеклования T_g составляет от 1 до 5 эВ. Для аморфных сплавов с активированными в них деформациями (например, нагревом), которые реализуются в атомных, точечных и дислокационных движениях, меняется их термодинамическое состояние с переходом через ряд метастабильных состояний, следуя подобию потенциального “ландшафта” с энергетическими барьерами. Интенсивность атомных движений ограничивается только релаксацией с невысокой диффузионной активностью, а, поскольку потенциальные барьеры атомами фактически не преодолены, то изменения конфигураций возможны только в результате кристаллизационных процессов, рис. 3 [80–82].

1.3. Мультислоевые и объемные микрокристаллические высокоэнтропийные мембранные сплавы, морфология

Химически и композиционно сложные материалы в виде наномультислоев (НМС) создаются методом магнетронного распыления с осаждением паровой фазы (PVD). В отличие от гетероструктурных материалов, получаемых методом CVD (химическое осаждение из газовой фазы), материалы, получаемые PVD, представляют собой гетероструктурные наномультислои, которые обладают более высокой прочностью и термостабильностью до 800°C (несмотря на внутренние напряжения). Наномультислои (НМС) получают путем чередования нанослоев металла или сплава с наличием химически инертного барьера (например, оксидов, нитридов или тугоплавких материалов). Они являются важным и инновационным решением для низкотемпературных технологий соединения двух или более металлических поверхностей, в частности для пайки твердым припоем [83, 84]. В этих материалах именно “ростовое напряжение” создает упрочнение наномультислоистых высококомпрессионных упорядоченных структур. Получаемые наномногослойные пакеты востребованы ввиду высоких характеристик, таких как термическая стабильность, теплопроводность. Таким же методом синтезируются и бинарные наномультислоевые материалы Cu/W с важными прочностными свойствами и эффектом противоположных напряженных состояний – растягивающими и сжимающими высокими нагрузками [85–88]. Наномультислои Cu/W были выращены и на подложках Si(001), имеющих сверху 90 нм аморфного слоя. Этот слой создает защиту от диффузионной проницаемости между подложкой Si во время высокотемпературного отжига, в процессе которого могут образоваться интерметаллиды Si–Cu [89]. НМС-материалы обладают выдающимися функциональными характеристиками и высокой надежностью [90], поэтому они востребованы в качестве полупроводниковых устройств [91, 93], радиационностойких покрытий [94], теплозащитных экранов, а также в компьютерных технологиях [95].

При создании мультислойового композита необходимо учитывать диффузионную подвижность элементов. Согласно классификации элементов и соединений по диффузионной подвижности, к I категории относятся элементы с низкой диффузионной подвижностью, такие как W, Ta, Cr и Fe, которые также обладают высокими температурами плавления и высокой пластичностью при сжатии и растяжении [21]. Ко II категории относятся элементы Cu, Al, Ag и Au. Для этой категории характерна, наряду с высокой пластичностью, высокая подвижность атомов, а температуры плавления этих металлов по сравнению с I категорией не высоки [96]. Так, при деформациях на растяжение или сжатие наномультислойных материалов из металлов II категории происходит почти 2.5-кратное изменение длины образцов. А мультислойные материалы на основе элементов обеих категорий (I и II), а также других несмешивающихся систем, таких как Cu/Mo, Ag/Cu, Cu/Cr, Cu/Nb при термообработках фактически превращаются в нанокompозит (NC) [83–88]. Далее с применением оборудования СЭМ и РФЭС исследуется влияние напряженного состояния и микроструктуры на термическую стабильность наномультислойов Cu/W при сжатии и растяжении. Необходимо отметить, что напряжения вольфрама и меди одинаковы и имеют тенденцию к релаксации. При этом параметры Пуассона, характеризующие внутрислойное смещение атомов, существенно не изменяются с температурой, а остаточное напряженное состояние микроструктуры влияет на термическую стабильность и теплопроводность наномультислойных материалов. Критическая взаимосвязь между внутренним напряжением и микроструктурой была четко показана в отношении таких свойств, как термическая стабильность, теплопроводность и прочность. При оптимально настроенном выборе параметров осаждения магнетронным распылением свойства наномультислойных материалов будут зависеть в том числе от деформационного напряжения и микроструктуры исходных наномультислойных образцов, учитывая, что режим температурного перехода от наномультислойных пакетов к нанокompозиту все же определяется именно свойствами наномультислойных образцов и, следовательно, может контролироваться.

Как и мультислойовые композиты нано- и кристаллические сплавы Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni [8, 29], легированные титаном, имеют сложный фазовый состав и морфологию зерен. Они представлены нанокристаллическими и кристаллическими фазами в виде комбинаций твердых растворов, включающих первичные ОЦК фазы Nb(V) и Ti, а также и эвтектические фазы {ОЦК – [Nb(V), Ti] + B2 – TiNi}. Эвтектическая фаза в обоих сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni – это часть дуплексной матричной структуры, предотвращающей водородную хрупкость материала. При этом необходимо включать и некоторые другие элементы в качестве фазовых стабилизаторов для формирования как аустенитных фаз (ГЦК), так и мартенситных (ОЦК) [40, 41]. Помимо варьирования состава многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов требуется также выполнение термообработок со сложными температурными профилями для формирования упрочняющих аустенитных фаз [43]. В мембранах легированных сплавах $Fe_{35-x}Co_xTi_{35}Nb_{30}$ ($x = 0, 5, 10, 15$), где доля Fe превышает таковую кобальта, в фазе B2–TiFe проявляется механическая хрупкость и снижение пластичности фазы B2, рис. 4 [29, 34]. Тогда как в суперсплавах на основе Ni сплава “MAR-M-247” [96], как и в упрочненных термообработкой сплавах $Co_{37.6}Ni_{35.4}Al_{9.9}Mo_{4.9}Cr_{5.9}Ta_{2.8}Ti_{3.5}$ [14, 97, 98] $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$ [32] при нагреве существенно снижается прочность.

После термических обработок сплавов $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$ ($x = 2, 5, 8$) были проведены механические испытания на сжатие, рис. 4б. График показывает три различных стадии изменения напряжения в зависимости от температуры во всех трех сплавах. На первом этапе напряжение уменьшается с ростом температуры до 670°C. При температурах выше 670°C напряжение нарастает с пиковым значением при 770°C. На последней стадии значение прочности снижается с повышением температуры

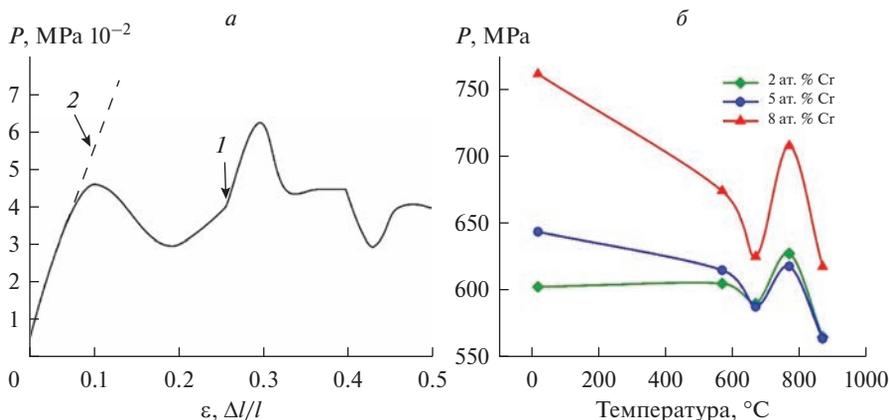


Рис. 4. Деформационные нагрузки: *a*) деформационные нагрузки со сменой режима от плавного на скачкообразный при ударной нагрузке $P \sim 4.5 \cdot 10^{-2}$ МПа со скоростью $d\varepsilon/dt \sim 10^{-2}$ /с при температуре $T \sim 650$ К; 1 – стекло $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}$ [46]; 2 – аморфный сплав того же состава, армированный слоями графена [20]; *б*) – зависимость напряжения от температуры в пиково-старенных сплавах $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$) [32].

вплоть до 900°C . Увеличение содержания Cr снижает прочность при комнатной температуре с 761 МПа для сплавов с 2 ат. % Cr до 645 и 604 МПа для сплавов с 5 и 8 ат. % Cr соответственно. При 770°C сплав с 2 ат. % Cr показывает максимальное значение прочности 707 МПа. Таким образом, рост содержания Cr снижает прочность для всех трех рассматриваемых сплавов. При более умеренных температурах вблизи границ сольвуса выделяются обе вторичные фазы $\gamma + \gamma'$, которые усиливают стабильность и прочность всех трех сплавов, что важно для мембранных сплавов.

Установлено также, что устойчивость к росту водородного поглощения резко снижается вплоть до механического разрушения в мембранных высокоэнтропийных эквивалентных сплавах $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ (рис. 5а), $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$ (рис. 5б) [15, 16, 29]. Для сплавов $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$ с содержанием Fe от 5 до 15 ат. % повышенная объемная доля фазы ОЦК-(Nb, Ti) способствует незначительному укрупнению эвтектической структуры, учитывая, что первичные ОЦК-(Nb, Ti) образуются преимущественно на границах эвтектических колоний [12]. Для аккумулялирования водорода также разработаны сплавы (как емкостей его хранения) с составами, включающими элементы Ti, Cr, V, Nb, Ta, из которых формируются фазы Лавеса на основе кластеров Фриауфа. Кластеры образованы из тетраэдров с усеченными вершинами, образующими гексагональные грани из атомов Cr [5, 20]. При гидрировании сплава $(\text{TiCr}_2\text{H}_x)$ с учетом того, что в междоузлиях размещены атомы Ti, а в вершинах гексагонов – атомы Cr (соотношение их радиусов: $R_{\text{Ti}}/R_{\text{Cr}} > 1/4$), в гексагонах ячеек Лавеса C14 возможно размещение до 18 атомов H (в одном кластере!).

1.4. Механические свойства

Для улучшения эксплуатационных свойств мембранных сплавов (прочность, термостабильность, кинетика водорода) предпринимаются различные подходы, включая микролегирование хромом и никелем, а также и тугоплавкими металлами Ta, Nb, Hf и Zr. Так, наиболее широко используемый сплав имеет следующий состав Cr–Ni–W–

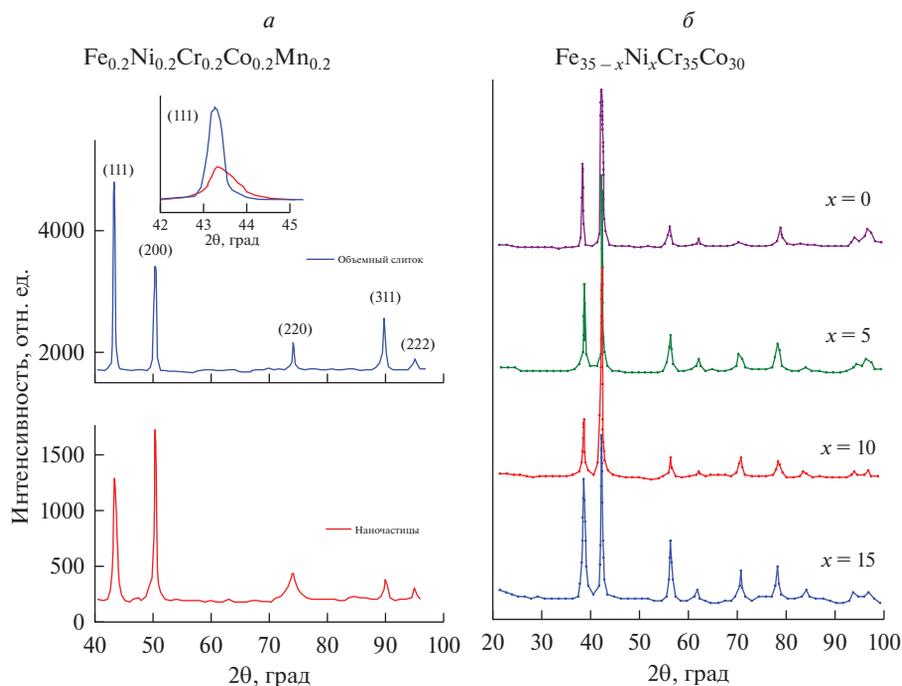


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы сплавов: а) высокоэнтропийного сплава $\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ в виде наноразмерного порошка и объемного слитка [2]; б) нанокристаллического сплава $\text{Fe}_x\text{Co}_{35-x}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}$ ($x = 0, 5, 10, 15$) [80].

V–Ti [96–102]. Обобщая результаты теоретических расчетов, мы можем сказать, что Ta, Hf и Nb, а также Zr в паре с Ni, являются эффективными добавками [80, 82, 98]. Но Zr, Hf, Ta и Nb увеличивают межатомные связи, способствуя упрочнению суперсплавов. Однако следует отметить, что расчеты справедливы только для однофазных “модельных” γ -сплавов. Как было выявлено исследованиями SEM, а также электронно-зондовый микроанализом (РСМА) тантал действительно был замечен в никелевой фазе. Обобщая эту информацию, можно сделать вывод, что легирование сплавов Cr–32Ni–3W небольшими добавками Ta, Nb, Hf и Zr способствует улучшению термостойкости и прочности. При этом термостойкость сплавов связана со скоростью диффузии, которая увеличивается с увеличением коэффициентов диффузии. Заметим, что термообработка при 900°C приводит к дисперсному упрочнению сплава за счет осаждения стабильных фаз на основе хрома и никеля, что подтверждается теоретическим расчетом [9, 34, 103].

Сплавы Cr–Ni–W–V–Ti с варьируемым составом являются двухфазными, представленными α -Cr- и γ -Ni-фазами, граничащими с α и γ эвтектическими фазами [43]. При этом объем никелевой γ -Ni-фазы составляет $\sim 30\%$. Согласно фазовой диаграмме Cr–Ni, растворимость Cr в никелевой фазе линейно уменьшается, начиная с температуры эвтектического превращения. Тогда как растворимость никеля в фазе α -Cr резко уменьшается с повышением температуры от ~ 1200 до 1100°C , но при понижении температуры содержание Ni убывает очень медленно [43].

Так, в процессе термической обработки многокомпонентных сплавов происходит выделение упрочняющих вторичных фаз – γ и γ' нано- и микроструктур [10, 12, 15].

Испытаниями было показано, что этот ВЭС обладает повышенной стойкостью к ползучести при температуре 800°C и напряжении 100 МПа. В этих разработанных ВЭС преобладают нано- и микроструктуры с упрочняющими выделенными вторичными фазами B2/L1₂ непосредственно в твердые растворы при рекристаллизации после применения термической или термомеханической обработки [10, 12, 15, 103]. Несмотря на то, что упрочняющая фаза L1₂ (из выделяемых вторичных фаз) была обнаружена лишь недавно, она вызвала значительный интерес именно из-за ее превосходных механических свойств — прочности, пластичности и термостабильности [102, 104, 105]. Фаза L1₂ в высокоэнтропийных сплавах, к примеру, CoNiCrFe/CoNiCr, при их легировании Al, Ti и Nb на основе пар Al + Ti или Al + Nb [106]. А фазы B2 формируются как ОЦК сверхструктуры в матрице твердого раствора и повышают рабочие характеристики мембранных сплавов: прочность, термостабильность, стойкость к образованию гидридов. Анализируя солидусную диаграмму рассматриваемых сплавов, можно видеть [106, 107], что с понижением температуры до ~800°C выделяются вторичные фазы (до 12.7%), что может отрицательно повлиять на микроструктурную стабильность и механические свойства этих сплавов, а также гидридообразование.

Возможно, такое усиление вызвано фазовым превращением, поскольку модели первого принципа предполагали стабильную фазу ГПУ при низких температурах [103, 106]. Авторы [106] наблюдали, что доля более прочной фазы ГПУ постепенно увеличивается в процессе пластической деформации в кантороподобном сплаве Cr₂₀Mn₆Fe₃₄Co₃₄Ni₆. Однако фаза ГПУ пока не обнаружена в эквивалентном сплаве Кантора [2]. В последнее время все больше исследователей склоняются к выводу, что локальные химические флуктуации (LCF) являются общей чертой в ВЭС [17] и, как считается, влияют на движение дислокаций [107, 108]. В статье [17] предложена теория для объяснения предела текучести при пластической деформации для ВЭС со структурой ГЦК, которая была подтверждена молекулярным моделированием на модельных сплавах Fe–Ni–Cr. Авторы [17], рассматривая каждый элементарный компонент как растворенное вещество, встроенное в эффективную матрицу окружающего сплава, пришли к выводу, что упрочнение в основном достигается за счет развития дислокаций. В этих исследованиях отслеживалось движение дислокаций с торможением скольжения или остановкой в точке пиннинга (рис. 2) как результат локальных искажений решеточных плоскостей. Так, движущиеся дислокации вызывают сдвиговые деформации с масштабами сдвигов от междоатомных (движение одиночной дислокации) до плоскостных (движение дислокационных скоплений).

Так что, в результате движений дислокаций может быть либо локальное разупорядочение, либо масштабные дислокационные плоскостные сдвиги вплоть до разрушения фаз. Реально даже одно наблюдаемое методом *in-situ* ПЭМ движение дислокации среди скопления движущихся дислокаций и ее вектора представляет собой идеальный зонд для изучения искаженных пластической деформацией ландшафтов [2, 109–111]. Упрочнение сплавов может быть усиленно разбиением скоплений дислокаций деформационными нагрузками неоднократной прокаткой. Так что связь между структурой и свойствами еще не до конца ясна, но принято считать, что хорошие характеристики термостабильности и прочности в значительной степени связаны с взаимодействием дислокаций со сложным энергетическим ландшафтом, образующимся в результате легирования [32].

Также были разработаны объемные высокоэнтропийные аморфные сплавы для различных применений, включая биомедицинские устройства, топливные элементы, конструкционные или инструментальные материалы [1, 2]. Так сплавы на основе Ti [14–20] и Zr [21–26] показали превосходную удельную прочность, высокие значения упругой деформации, практически значимые магнитные и оптические свойства [27]. Хорошо зарекомендовали себя металлические стекла BMGCS (bulk metallic glass com-

posites) [24, 46, 57], которые уже производятся компанией LPBF fabrication [86, 90] для различных применений.

Для синтеза сплава состава $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ были выбраны обычные порошки металлов Zr, Al, Cu и Ti с чистотой выше 99.5% и размерами зерен <45, <45, <63 и 53–105 мкм соответственно [57]. Эти порошки были обработаны механически с применением планетарных мельниц с получением однородного состава и с механическим легированием. Для синтеза аморфного высокоэнтропийного сплава $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ был разработан метод лазерного послойного сплавления порошков с быстрой закалкой, который имеет преимущество перед способами спекания и горячего прессования, используемыми для получения сплавов Кантора. Таким же методом, оптимизируя морфологию исходных порошков и распределение частиц по размерам, были созданы и другие высокоэнтропийные суперсплавы [112–120] с очень тонкой микроструктурой, высокой микротвердостью и превосходным качеством однородных объемных деталей. Для изучения микроструктуры ВЭС, была проведена оценка микротвердости. Согласно полученным данным диапазоны твердости, соответствующие различным фазам, составили от 220 до 870 HV. В структуре также представлены хорошо выраженные области с неоднородностью и с минимальной твердостью по диапазону 500–600 HV [119, 120], соответствующей соединениям ZrCu [129] и CuTi [57]. Достигнутое значение твердости по Виккерсу (870 HV) характеризует исключительно высокое упрочнение аморфного ВЭС $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ [120], хотя он и не является однородным по всему объему из-за присутствия незначительных интерметаллических соединений [14, 121].

2. ДВУМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СПЛАВЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ

2.1. Синтез и моделирование 2D-материалов

Хорошо зарекомендовали себя в водородных технологиях наноконпозиты – материалы, искусственно созданные из двух или более компонентов, отличающиеся по составу и имеющие выраженные межфазные границы (Si/Ag, в виде сэндвича 4H/Si₂C₄/4H, включая фазы: α -, β -, α' -, β' -, α'' - β'' -фазы). В качестве примера мы рассмотрим гекса- и пентагональные двумерные материалы на основе элементов Si, C, Ge, Ag, B, а также сплавы $Cu_{1-x}Ni_x$, $Ti_{1-x}Ni_x$ и соединения $Bi_{1-x}Sb_x$ [122, 123]). Их разработки открывают новые перспективы развития наноэлектроники, спинтроники, водородной энергетики [19].

Благодаря специальной геометрии эти 2D-материалы обладают уникальными свойствами: высокой каталитической способностью, сверхпроводимостью, ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри и топологическим квантовым состоянием, гигантской внеплоскостной восприимчивостью к генерации второй гармоники [23, 124, 125]. Анализ 2D-электронных структур на основе пятиугольников имеет решающее значение для выявления в них зарядопереноса вблизи состояний равновесия. Для удобства все рассматриваемые материалы будут далее обозначены префиксом “пента” [23], а для простоты латинской буквой *p*- или *P* (например, пентаграфен или *PG*).

В работах [16, 126] рассмотрены прочностные и функциональные характеристики комплекса материалов, созданных с применением теории DFT (Density Functional Theory) модельных пентагональных монослоев *p*-Si₂C₄ с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водорода: водород/*p*-Si₂C₄/водород. Основываясь на групповой симметрии пентагональных структур, можно получить представление о зонном вырождении в их электронных структурах, а также зарядового транспорта и электрон-фононного взаимодействия с применением теории деформационного потенциала. Вслед за гексагональным графеном были выстроены альтернативные пентагональные 2D-структуры типа графена [127–129] с другими элементами из неидентичных пятиугольников (как их сторон и углов), а также из идентичных копий пятиугольников.

Создаваемые альтернативные пентагональные 2D-структуры классифицированы как варианты мозаичных плоскостей MX_2 из фаз α - и β -фаз с подобранными химическими элементами. Эти структуры имеют сходство их геометрических мозаик с тройными координационными узлами, состыкованных пятиугольников: p -CNP [132, 130] и p -BCN [131, 132] с моноклинной пространственной симметрией. Они получены заменой одних элементов на димеры поляризованных радикалов BN и NP в мозаиках α -фаз PG и пента-CN₂, соответственно, а также их производных, классифицированных как " α' -фазы". С помощью такой процедуры были созданы конфигурации тройных структур на основе β -фазы: пентагональные конфигурации Pd–S–Se и Pd–Se–Te [130, 133]. На основе β' -фазы были созданы структуры с другой симметрией, отличающиеся от компоновки α' -фазы. Отличие состоит в том, что в конфигурации поляризованных радикалов S–Se и Se–Te внедрены атомы Pd. Они внедрены непосредственно в плоскости их пентагональных решеток уже, в итоге, обновленных конфигураций. В то время как другая пентагональная структура Pd–S–Se с ионной симметрией и другой пространственной симметрией [134], отличающаяся от β' -фазы Pd–S–Se [130, 135, 136] с поляризацией, классифицируется как β'' -фаза.

Таковыми же заменами можно получить троичные плоскостные пентагональные структуры, заменив атом M и его соседей по вектору решетки b в суперячейке α -фазы пента-MX₂, и получив, в результате, соединение с формулой MNX₄, классифицируемой как α'' -фаза. Элементарная ячейка такой структуры содержит атом металла, два атома N и восемь атомов X и обладает ромбической пространственной симметрией [127, 140–144]. Существует еще один вариант получения производной MX₂-замена димеров X₂ [137–144, 133] в пента-слоях (два атома X₂ = C₂P₂) (например, пента-Zn₂C₂P₂) [143, 144]. Тем же методом – заменой каждого второго димера поляризованным радикалом BN – была создана и пентагональная 2D-фаза p -BN₂ [139, 147, 148]. Этой же процедурой можно получить 2D-пентагональные мозаики, но уже с частичной заменой в составе атомов B и N.

В статье [130] подобными методами были получены в общей сложности 23 пентагональные мозаики, но среди них не было 2D-пентагональных конфигураций, содержащих более шести атомов в элементарных ячейках по типу α'' -фазы.

2.2. Деформация и прочность 2D-материалов

Механические свойства листов на основе пятиугольников были тщательно изучены (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) [23]. Механическая устойчивость материала описывается критериями Борна–Хуанга [149, 150], основанными на компонентах тензора упругости C_{ij} со значениями i и j от 1 до 6 в обозначениях Фойгта [151–153]. Эти критерии применимы для обозначения типов (растяжение и сдвиг), и направлений (векторов напряжения и деформации). Для двумерной системы все компоненты тензора вне плоскости равны нулю, и только C_{11} , C_{12} , C_{22} и C_{66} отличны от нуля. В результате критерии сводятся к $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{66} > 0$, а $C_{11} \cdot C_{22} > C_{12}^2$. Для двумерных структур с орторомбической симметрией, компоненты тензора могут быть дополнительно сведены к значениям $C_{11} > 0$, $C_{66} > 0$ и $C_{11} > C_{12}$, характерных для тетрагональных двумерных систем. При этом характеристики 2D-материалов обычно описываются в единицах ГПа · нм (эквивалентно Н/м), а не в ГПа.

Выявлено, что в структурах, созданных из элементов с малыми радиусами (более легкие), при механических нагрузках преобладают высокие значения модулей Юнга. Например, для изоэлектронных листов пента-MX₂ модули Юнга α -фазы пента-CN₂ и пента-XC (X : P, As, Sb) составляют 315, 60.33, 37.32 и 8.65 ГПа · нм [154–156], а для фазы пента-PdX₂ (X : S, Se, Te) вдоль направлений x/y 56.5/78.3, 37.7/61.5 и 23.2/51.0 ГПа · нм

соответственно [157, 158]. Значения уменьшаются по мере увеличения атомной массы атомов X. Это также относится и к атомам M. Например, модули Юнга пента-SiN₂ [154] и *p*-GeC₂ [140] ниже, чем у пента-CN₂ [154] и PG [140, 159] соответственно. Основная причина этой тенденции заключается в том, что легкие элементы обычно имеют меньший размер атома, что приводит к более сильному связыванию и, следовательно, к более высоким силовым константам, которые в сумме приводят к высоким модулям Юнга. Напротив, атомы X с большими радиусами (As, Se) в узлах с трехкратными координациями, не могут эффективно образовывать π -связи из-за большой длины связи X–X. А атомы M тяжелых переходных металлов (такие как Pd и Pt) в узлах с четырехкратными координациями могут привести к обратному донорству, когда их *d*-электроны заполняют орбитали X-димеров. Таким образом, структуры на основе пятиугольников из легких элементов с малыми радиусами (с короткими межатомными расстояниями), имеют более высокие модули Юнга и, следовательно, обладают более высокой прочностью.

Для однофазных листов MX₂, за исключением их гидрированных производных (PtP₂H₂ и H-Pt₂N₄), модуль Юнга вдоль оси Y больше, чем вдоль оси X до 100%. Например, модули Юнга фазы *p*-PdSe₂ вдоль векторов решетки *a* и *b* составляют 37.7 и 61.5 ГПа·нм [157, 160] соответственно, что свидетельствует о значительной анизотропии жесткости. В то же время в соединениях MX₂ (например, M = S, M = Ni, Zn, Ag и Cd), представленных листами α - и β -фазы [161], модули Юнга листов α -фазы (за исключением фазового листа *p*-NiS₂), выше, чем у листов β -фазы в обоих осевых направлениях. Это легко объясняется на основе характера длины межатомных связей в этих структурах. Так, в соединениях с одинаковой химической формулой MX₂, имеющих слои α - и β -фаз, *sp*³-орбитали межатомной связи M–X α -фазы более локализованы вокруг атома M, чем в *dsp*²-орбиталях в листах β -фазы. Именно короткая длина межатомных связей M–X создает более прочные химические связи в листах α -фазы, что дает высокие значения модуля Юнга.

Были проведены эксперименты [159, 162] по определению такой механической характеристики как коэффициента Пуассона σ [156, 157]. Коэффициент Пуассона (σ), как показатель деформация сжатия в перпендикулярном приложенной нагрузке направлении, согласно Фейнману, является положительной величиной менее 1/2. Однако, для ряда пентагональных 2D- материалов коэффициент Пуассона отрицателен [148].

2.4. Катализ с применением 2D-пентагональных сплавов

Все упомянутые выше 2D-пентагональные сплавы являются эффективными фотокатализаторами расщепления воды, в следствие чего они считаются наиболее перспективными для создания аккумуляторов солнечной энергии. Одним из наиболее исследованных материалов в этом направлении является пентагональный 2D-слоевой дихалькогенид PdSe₂ [162], обладающий высокой стабильностью и хорошими рабочими характеристиками. Для PdSe₂ были проведены исследования электронных и оптических свойств монослоя PdSe₂ с применением теории функционала плотности (DFT). Результаты показывают, что монослой PdSe₂ проявляет анизотропные оптические, электронные и механические свойства из-за низкой степени симметрии решетки. Кроме того, получены подходящие положения полосовой щели и края полосы, что приводит к высокой эффективности преобразования солнечной энергии в водород (STH) до 12.59%. Используя неадиабатическую молекулярную динамику (NA-MD) в сочетании с зависящей от времени DFT (TD-DFT), оценивается шкала времени рекомбинации электрон–дырка. По сравнению с обычными материалами [25, 155], а также с рассмотренными выше гекса- и пентагональными 2D-материалами, именно

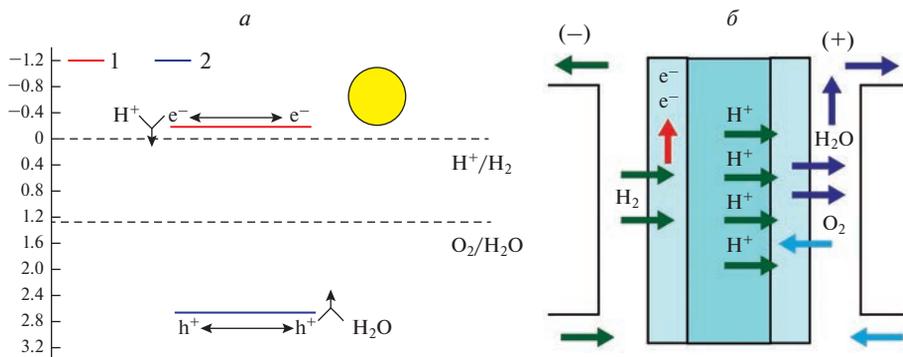


Рис. 6. а) краевая полоса зонной структуры V_S (эВ); схематическая диаграмма положения края полосы монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$, рассчитанная на основе DFT-функционала [19, 162]; б) принцип действия водородного электрогенератора, основанный на реакции окисления водорода [163].

монослойный 2D-PdSe_2 материал, не смотря на медленный процесс электронно-дырочной рекомбинации (с временной шкалой порядка 1.9 нс), в действительности представляется перспективным кандидатом для расщепления воды ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$).

Теоретическим методом скрининга в рамках теории функционала плотности [19] с размещением атомов водорода на обеих поверхностях 2D -пентагонального материала была построена модель монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4$, в виде сэндвича $\text{Si}_2\text{C}_4/4\text{H}$. При его исследовании выявилось, что такой материал может быть реально применим в качестве полупроводника с запрещенной зоной, варьирующейся от 2.06 до 3.41 эВ, рис. 6а [19] и использоваться в генераторах водорода. Принцип действия водородного электрогенератора, основанный на реакции окисления водорода (H^+/H_2), показан на рис. 6б.

Существуют и другие 2D -пентагональные сплавы из переходных металлов, демонстрирующие хорошие каталитические свойства. Соединения $p\text{-NiSe}_2$ [162], $p\text{-PdS}_2$, $p\text{-NiTe}_2$ [162], $p\text{-PdSSe}$ [134], $p\text{-ZnS}_2$ [163] при абсорбировании имеют почти идеальное значение химического потенциала -0.03 эВ. Что касается $p\text{-PdSe}_2$, то его первичная 2D -конфигурация не пригодна для катализа [162], однако его пентагональная морфология может быть эффективно изменена процессом литирования/делитирования с созданием гетероструктур и существенным улучшением его фотокаталитических характеристик. В работе [23] также показано, что и 2D -пентагональный SiAs_2 может быть использован для расщепления воды [23]. А с применением 2D -пентагонального TiP катализатора реализовалась реакция восстановления соединения NH_3 [164].

Теоретически методом DFT были созданы 2D -материалы на примере пентагональных монослоев $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водородом: водород/ $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ /водород. Выявлено, что динамически наиболее стабильным из них является слой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ с его двухсторонней водородной адсорбцией и хорошими фотокаталитическими свойствами [19]. В работе также представлены гекса- и пентагональные двумерные материалы (элементы C, Si, Ge, B, сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ и соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, CN_2 , BN_2 , PdSe_2), а также наноленты 2D : $p\text{-Si}$ и $p\text{-Ge}$ [4], а также Si/Ag [165].

С созданием новых уникальных двумерных материалов открываются перспективы развития мембранных технологий выделения и концентрирования водорода, нанoeлектроники, спинтроники, компьютерной техники; они могут быть использованы в

качестве портативных тензодатчиков, датчиков давления, газовых датчиков и катализаторов при диссоциации воды с выделением водорода и кислорода.

3. НЕЙРОСЕТЕВОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕМБРАННЫХ ВЭС

В настоящее время поиск многоатомных сплавов, включая сплавы для мембранного выделения водорода, ведется при помощи моделирования DFT с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий. Главным фактором, определяющим быстродействие является корректный подбор дескрипторов [3] – параметров подобия электронных состояний атомов, структур и др., их числовым преобразованием для дальнейших нейросетевых расчетов. Полученные методом DFT характеристики моделируемого сплава преобразуются в числовые ряды логической или математической обработкой, с последующим описанием дескрипторами. Эффективность прогнозирования межатомных взаимодействий полностью зависит от качества дескрипторов, т.е. ошибок моделирования и числовых рядов.

Классические потенциалы могут иметь фиксированную функциональную форму, которая имеет определенное физическое значение. В этой связи можно упомянуть знаменитый потенциал Леннарда-Джонса или Менделева [167], или другие создаваемые различными группами ученых “математические” потенциалы без фиксированной формы, но с превосходными характеристиками. Потенциалы могут быть приспособлены не только к экспериментальным характеристикам, но к теоретическим данным, смоделированным методом *ab initio*, включающим информацию о структурах, электронных связях, кинетике атомов, и др. Примером “математических” потенциалов, основанных на данных *ab initio*, является потенциал нейронной сети высокой размерности, предложенный Белером и Паринелло в 2007 году [164].

В настоящее время методом DFT-моделирования и нейросетевого прогнозирования разрабатываются адекватные потенциалы (прежде всего в многоатомных системах) для высокоэнтропийных материалов (сплавы, керамика). Этим методом были выполнены *ab initio* расчеты характеристик многокомпонентных сплавов TiZrHfScMo, TiZrHfMoNb, VZrNbHfTa и др. [3, 169] в разных конденсированных состояниях. На основе рассчитанных характеристик (т.е. численных значений, называемых дескрипторами) с применением нейросетевого прогнозирования были сконструированы аналитические потенциалы, что существенно повысило производительность классического MD-моделирования [170]. Также в работах [171, 172] на основе данных *ab initio* расчетов в рамках DFT, с последующим компьютерным “обучением” были получены ВЭС IrPdPtRhRu, CoCuGaNiZn и AgAuCuPdPt, которые разрабатывались как эффективные катализаторы для реакций восстановления O₂, CO₂ и CO.

Целью дальнейшего моделирования является выбор наилучших составов и структурных атомных композиций с наиболее оптимальной синергией каталитической активности. Так, в работе [173] были проведены *ab initio* расчеты сплавов TiZrHfTa и TiZrNbHf с ОЦК-структурой. Эти сплавы, как альтернатива суперсплавам на основе никеля, демонстрируют превосходные свойства, такие как высокая прочность, термостабильность и мембранные характеристики. При таких высоких прочностных характеристиках сплавы не пластичны в связи с локальными искажениями решеточных ОЦК-структур. И чтобы достичь сдвиговой пластичности были подобраны составы, обладающие ближним порядком и локальными решеточными искажениями. Как показал эксперимент [174], при тщательном подборе состава можно достичь хорошей пластичности с эффектом индуцированной трансформации-фазового перехода ОЦК → ГПУ. Экспериментальные результаты были близки к предварительно проведенным теоретическим исследованиям – моделированию DFT и нейросетевому прогнозированию. Возможно, упомянутый выше ближний порядок может кардинально

изменить некоторые механические свойства ВЭС, реализуя доминирующее деформационное поведение: от мартенситного превращения до двойникования в решеточных ячейках ОЦК–ГПУ, а также появления дислокационного скольжения (например, CrMnFeCoNi [173–177]).

С применением нейросетей – конструированием потенциалов методом машинного обучения – была воссоздана модель высокоэнтропийного сплава ($Zr_{20}Hf_{20}Ti_{20}Nb_{20}Ta_{20}$) с прогнозированием энергией межатомного взаимодействия [178]. При конструировании потенциала были подтверждены не только межатомные взаимодействия, но и определены константы ячеек и их упругость. Присутствием монофазных твердых растворов были объяснены несколько увеличенные константы 0.46 до 0.47 нм, уменьшение фоновой проводимости, а также изменение других параметров [179]. При варьировании термодинамических параметров были предсказаны такие характеристики, как деформация, прочность, которые впоследствии совпали с экспериментом. С введением потенциалов машинного обучения, решаются многие сложные проблемы для сплавов (упрочнение, термостабильность и др.) не только в реальных экспериментах, но и в теоретических исследованиях с применением традиционных методов классического моделирования. Необычайные характеристики были обнаружены в керамических высокоэнтропийных системах [180] – боридах [181], карбидах [182], силицидах [183], оксидах (например, $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) [184]. Так что машинное обучение, как одно из направлений искусственного интеллекта, является весьма перспективным методом в атомистическом моделировании, которое бурно развивается в последние годы [168, 169].

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные эквимоллярные и неэквимоллярные ВЭС обладают высокой водородопроницаемостью, которая зависит от их микроструктуры и фазового состава. Так, ВЭС состава $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ обладал высокой устойчивостью к гидридообразованию, благодаря мелкодисперсной структуре, представленной фазами B2 и $L1_2$ и обогащенной ниобием фазой ОЦК [3, 12, 24, 29]. Поскольку эквимоллярный сплав обладает меньшей энергией активации при выделении водорода необходимо снижение его рабочей температуры до 570–630 К и повышение давления. Как диффузия, так и проницаемость зависят от многих факторов, наиболее важными из которых являются открытые структуры упомянутых фаз – ОЦК, B2 и $L1_2$ [12, 20, 28]. Однородная пластинчатая микроструктура сплава $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ с ОЦК-симметрией способствует как активному диффузионному движению, так и активной проницаемости водорода [8, 24, 29]. Исходя из результатов молекулярно-динамического моделирования молекулярный водород адсорбируется на поверхности мембран с диссоциацией $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ и последующим продвижением H^+ через междоузлия кристаллических решеток фаз ОЦК, B2 и $L1_2$ [8, 25, 41]. Также через эти же фазы B2 и $L1_2$ в сплавах на основе Nb–Cr и Ni–Cr идет каналирование водорода, обеспечивая кинетические характеристики диффузии (D_H) и проницаемости (Φ_H), которые характеризуют водородный поток ($J = D_H \Phi_H$). К примеру, металлы V группы имеют большой параметр ОЦК-решетки (порядка 0.306 нм) и обладают большим свободным объемом, тогда как значения параметра элементарной ячейки эквимоллярных сплавов на основе Ni, Ti, Zr, Co немного уступают. Низкая энергия связи водорода в промежуточных узлах эквимоллярных сплавов может обеспечить лучшую диффузионную подвижность водорода D_H в их решетках и меньшее поглощение водорода, что снижает риск водородного охрупчивания.

Тройные аморфные, нано- и микроструктурные сплавы Nb–Ti–Co и Nb–Ti–Ni, как известно, также обладают высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию по сравнению с кристаллическими сплавами [24, 26–28].

Основываясь на данных рентгенографии, основной фазой в эквимолярном сплаве NbNiTiZrCo является ОЦК-фаза. Эта же ОЦК-фаза преобладает в неэквимолярном сплаве на основе элементов Nb–Ni–Ti–Co [68]. Следует также отметить, что присутствие вторичных фаз B2-(Ni–Ti–Zr) и B2-CoZr в неэквимолярном сплаве брутто состава Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅ может негативно повлиять на его водородопроницаемость [25]. При этом, предполагается, что высокая проницаемость сплава Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅ при более высоких температурах (400–500°C) обеспечивается, главным образом, более проницаемой ОЦК-решеткой фаз на основе Nb, в то время как для эквимолярного сплава ОЦК-NbNiTiZrCo высокая диффузионная способность водорода обеспечивают меньшую энергию активации и более высокую проницаемость при более низких температурах. Кроме того, следует отметить, что искажения кристаллической решетки в ВЭС из-за разницы в размерах атомов в структуре вносят дополнительный вклад в увеличение растворимости водорода.

Как следует из теоретических расчетов, легирующие элементы Ta, Hf и Nb являются важным фактором в создании высокоэнтропийных сплавов, и особенно в создании мембранных сплавов на основе Zr–Ni [31, 69]. Аналогичные расчеты были проведены и для создания мембранных сплавов на основе матрицы ОЦК хрома и фаз B2 и L1₂ [17, 24, 29]. В работах [8–10] проведен расчет по поиску элементов, повышающих когезионную прочность твердого раствора на основе никеля, который имеет тенденцию к сегрегации на границах зерен. При этом именно наличие когезионной прочности α -Ni и α -Cr, легированных переходными металлами Ta, Nb и Hf, позволило создать высокоэнтропийные суперсплавы, а также и мембранные сплавы с тем же набором элементов, соответствующие всем необходимым для мембран требованиям [29].

Важнейшим фактором при создании многокомпонентных мембранных сплавов с повышенными прочностными характеристиками является выделение упрочняющих вторичных фаз. В статье [8] для ВЭС с составом NiFeCrAlCu была проведена рекристаллизация с применением термообработки ~930°C с целью выделения вторичных упрочняющих фаз, включая разупорядоченную ГЦК-фазу, с менее высокой когерентностью прочности и пластичности [65]. Установлено, что разупорядочение оказывает влияние на качество механических характеристик при повышенных температурах.

В многокомпонентных сплавах, содержащих Cr, в результате нагрева и рекристаллизации также выделяются вторичные фазы: ГЦК, γ , а также нанокристаллическая γ' -фаза в объеме микроструктурной матрицы [120, 175]. При этом, в γ - и γ' -фазах преобладает Cr. Например, в сплаве CoNiCrAlMo в результате термообработки выделилась упрочняющая γ -фаза со структурой ГЦК, а в легированных бинарных сплавах Ni–Cr после термообработки выделенная вторичная фаза была представлена γ' -фазой, которая образовалась непосредственно в матрице сплава. Таким образом, именно Cr способствует выделению вторичных фаз, которые создают сильный упрочняющий эффект [8]: повышают качественные механические характеристики, усиливают термическое упрочнение, термостабильность, а также оптимальные параметры и мембранных сплавов [66, 69, 118, 119] что и было предсказано расчетом DFT [11].

Выделение упрочняющих вторичных фаз наблюдалось также в сплавах, созданных легированием элементами Ni, Al, Ti и Nb тройного Co–Ni–Cr. Поэтапным варьированием состава были получены многокомпонентные сплавы, в которых при последующей термической обработке выделялись вторичные упрочняющие фазы. Вторичные фазы также образуются при легировании этого же тройного сплава Co–Ni–Cr элементами Al, Mo, Nb, Ti [28]. После термообработки в этих сплавах были зафиксированы вторичные нанофазы γ' с преобладанием кобальта и хрома в матричных структурах.

Например, в сплаве CoNiCrAlMoNbTi были обнаружены фазы Ti_2Cr_2 , Ti_2Cr_5 , Ti_2Cr_8 после термообработки $<720^\circ\text{C}$. При более высоких температурах в интервале сольвуса $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ были обнаружены выделенные вторичные фазы γ и γ' [3, 28, 30].

Поскольку сплавы двухфазные, то расчеты на основе многочастичных потенциалов выполнялись, соответственно, для структур $\alpha\text{-Cr}$ и $\gamma\text{-Ni}$, также включая и эвтектические α - и γ -фазы на основе никеля и хрома. В суперсплавах ВЭС на основе никеля и кобальта при термообработке с выделением вторичных фаз γ и γ' было зафиксировано образование зародышей наносферических кластеров с последующим формированием нанокубических кристаллитов [15, 29, 34]. Такие синергетические превращения определяются межфазной энергией и энергией упругой деформации [35–37]. По мере выделения вторичных γ и γ' фаз нарастает упруго-анизотропная деформация кубических образований в относительно нежесткой матричной структуре. Изначально жесткие стыки ребер нанокубиков становятся скругленными; происходит искажение координационных трансляций [100] наряду со структурной анизотропией [40, 41].

С помощью “Thermo-Calc 2021a” проведено термодинамическое моделирование высокоэнтропийных сплавов с использованием базы данных “High Entropy Alloy Database” и определением температур сольвуса и ликвидуса на примере $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$). В результате анализа сплавов были установлены температуры сольвуса в интервале $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$. Отмечено, что увеличение содержания Cr в $\text{Co}_{51-x}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_x$ коррелирует с уменьшением энергии деформационной упругости и изменением морфологии упрочняющих вторичных γ' -фаз от кубовидных микрозерен до сфероидальных [33]. А при дальнейшем легировании до 8 ат. % Cr наблюдается рост вторичных фаз (γ и γ') и возникают решеточные трансформации с образований эллипсоидальных форм в изотропной матрице.

В сплавах $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ методом SAEDP (Selected Area Electron Diffraction Pattern [32]) были обнаружены другие особенности морфологии – тонкие пластинчатые микроструктуры. Подобный тип структуры зафиксирован также в ВЭС: $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$, $\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$, $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}$, $\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Hf}_{20}$, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, $\text{Co}\text{--}30\text{Ni}\text{--}10\text{Al}\text{--}5\text{V}\text{--}4\text{Ta}\text{--}2\text{Ti}$. Такая структура положительно влияет на диффузию и проницаемость в связи с развитой зернограничной поверхностью [32, 180, 181]. При этом, как растворимость, так и кинетика (диффузия и проницаемость) водорода зависят от симметрии кристаллической структуры, причем предпочтительными являются фазы на основе ОЦК (например, ОЦК-(Nb–Ni–Ti–Zr–Co), B2 и L1_2 кристаллических решеток [28, 182]. Металлы V группы (Nb, Ta, V) обеспечивают высокую диффузионную подвижность через тетраэдрические междоузлия и хорошую проницаемость водорода (параметры решеток: Nb – 0.3306, Cr – 0.306 нм) [29, 30].

Прочностные характеристики ВЭС, к примеру, сдвиговые деформации, зависят от трех основных факторов [7, 1]: дефекты структуры, включая несоответствия размера атомов, занимаемых ими пор; развитие дислокаций; значение модуля прочности. Разберем это на примере сплавов $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$). Все три сплава обладают высоким пределом прочности ~ 707 МПа в пиковой температуре 770°C . Сдвиговые деформации и дислокации напрямую связаны с несоответствием параметров решетки в γ и γ' фазах, которое обеспечивает напряженное состояние. Увеличение содержания Cr увеличивает несоответствие параметров кристаллических структур и приводит к ослаблению когерентности. Второй фактор касается взаимодействия дислокации с упругонапряженной матрицей, которое обеспечивает повышение прочностных характеристик всех трех рассматриваемых сплавов. Третий фактор связан с прочностными характеристиками выделенных вторичных фаз (γ и γ' -фаз), формированием микрозеренной морфологии. Пониженная прочность (при КТ) сплавов с 5 и 8 ат. % Cr по сравнению со сплавом с 2 ат. % Cr обусловлена снижением когерентно-

сти и энергии структурных упаковок. В рассмотренных ВЭС с 5 и 8 ат. % Cr выявлено три стадии изменения пределов прочности в зависимости от температуры включая аномалию в диапазоне температур 670–870°C, как промежуточную стадию. Аналогичная аномалия предела прочности также наблюдалась и в ВЭС-ах на основе Co–Al–W и Co–Ti–Cr [15, 17, 25, 61]. Наличие аномалии предела прочности в упорядоченных по типу $L1_2$ γ -Ni₃Al и γ -Co₃Ti сплавах было объяснено развитием поперечного скольжения винтовой дислокации со смещением октаэдрических плоскостей {111} в кубические плоскости {100} [63, 64]. Сегмент с поперечным скольжением закрепляется в плоскости {100}, что и приводит к известным дефектам Кира–Вильсдорфа (KW). Аномалия в сплаве Co–Al–W была вызвана активацией множества мод внутри γ -вторичных фаз при повышенных температурах [61]. Напротив, в некоторых сплавах (MAR-M-247 [62] и Co–30Ni–10Al–5V–4Ta–2Ti [23]) изменение предела прочности с нагревом происходит только в две стадии, когда прочность первоначально увеличивается с температурой, достигая пикового значения, за которым следует снижение.

Существенное улучшение механических свойств ВЭС по сравнению с таковыми для “классических” сплавов, тесно связаны с дислокационными движениями, формирующими энергетический ландшафт и факторами, препятствующими этим движениям – межплоскостным трениям. Значение таких сдвиговых плоскостных трений определяется силой межатомных взаимодействием в кристаллической структуре, а также химическим составом. При рассмотрении механизмов упрочнения в ГЦК-металлах и сплавах необходимо учитывать и решеточные трения. Трение решетки, или барьер Пайерлса, считается одним из ключевых аспектов, определяющих прочностные характеристики. Наличие в кристаллической ГЦК-структуре пяти различных атомов обуславливает существенные локальные искажения решетки, в результате чего изменяется энергетический ландшафт и формируются дислокационные скопления. Движение дислокации может образовать плоское ядро из двух частичных дислокаций, сформированных в структурах ГЦК.

Дислокации могут восприниматься как “зонды” при определении локальных энергетических максимумов с дислокационным торможением, а иногда и как точечный пиннинг (точкой “закрепления”). С применением просвечивающей электронной микроскопии *in situ* (ПЭМ) появилась возможность изучения динамики развития дислокаций: их движения, торможения, возможный точечный пиннинг, пересечение потенциальных локальных барьеров с фиксируемой структурой, формирование композиционно-пространственного “ландшафта”. Такие непосредственно наблюдаемые геометрические траектории дислокационных движений, хотя и являются лишь качественными, но все же дают нам представление об их сложном развитии с трехмерными траекториями и со взаимодействиями в дислокационных скоплениях [1]. Одним из наиболее изученных ГЦК-сплавов [7] вышеуказанными методами является сплав CoCrFeMnNi (сплав “Кантор” [2]), обладающий высокой прочностью и ударной вязкостью даже при криогенной температуре [9]. Однако даже с применением экспериментальных методов, основанных на дифракции электронов, STEM-EDS (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия – энергодисперсионная спектроскопия) и АРТ (атомно-зондовая томография), трудно наблюдать какую-либо химическую неоднородность, упорядоченные структуры, движение медленных дислокационных на атомном уровне при криогенных температурах даже в сплаве CoCrFeMnNi [1].

Так что плоскостные решеточные трения, а также наличие элементов с несоизмерными атомными радиусами, существенно затрудняют диффузионные обмены, что повышает прочностные характеристики. Это особенно верно для сплавов, где локальный порядок может быть изменен последовательными сдвигами дислокаций, скользящими по одной и той же плоскости, а, в конечном счете, образованием дислокационных ядер. При этом 3D-реконструкция микроструктуры дислокаций на снимке ТЕМ по сути являются проекцией реальных линейных дислокаций на экспериментальный

экран. Дислокации можно рассматривать как зонды, которые при движении “собирают” информацию о локальной конфигурации структуры сплава. Действие дислокации представляет “реакцию” на локальное расположение атомов в поле напряжений, и траектория дислокации реагирует изгибом линии. Внутри каждого пикселя сигналы (кривизна и скорость) усредняются как по пространству, так и по времени. Пространственное усреднение сигналов всех рассматриваемых дислокаций приводит к так называемым крупнозернистым дислокационным полям среди микроструктурных ландшафтов.

Исследуя процессы термической активации на основе измерений напряженно-деформированного состояния при различных температурах и скоростях деформации для семейства высокоэнтропийных однофазных сплавов с твердым раствором из эквивалентных ГЦК, установлено [9], что упрочнение сплава достигается не влиянием решеточных трений, а деформационной обработкой. Выявлено также что в двухфазном неэквивалентном сплаве $\text{Co}_{34}\text{Fe}_{34}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_6\text{Mn}_6$ доля более прочной фазы ГПУ постепенно увеличивается при пластической деформации фазы ГЦК [16, 17]. При этом какой-либо химической неоднородности или упорядочения в этих фазах не наблюдалось [6].

Проведен также анализ двумерных слоистых нанокмозитов. Определено влияние функционализации поверхности (с адсорбированными атомами водорода, фтора и хлора) на структурные, электронные и оптические свойства монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ на основе результатов, полученных с использованием теории функционала плотности (DFT). При этом, выявлено, что гидрированный монослой PSG динамически стабилен, в то время как фторированные и хлорированные монослои динамически нестабильны. Установлено, что синтезированный монослой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ представляет собой полупроводник с непрямой шириной запрещенной зоны 2.06 эВ с PBE (3.01 и 3.41 эВ с HSE06 и GW соответственно). Тогда как монослой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ обладает поглотительной способностью УФ видимой области. Это создает потенциальную применимость монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ в качестве антиотражающего слоя в солнечных элементах – детекторах поглощения вредных ультрафиолетовых излучений, оставляя только спектр видимой области. Кроме того, положение краев полосы монослоя гидрированного $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ могут полностью удовлетворять окислительно-восстановительным потенциалам фотокаталитического расщепления воды. Следовательно, открывается возможность управлять шириной запрещенной зоны с помощью двухосной деформации, положением края полосы. Учитывая оптические свойства монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$, а также его высокие фотокаталитические характеристики монослоевой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ является перспективным кандидатом для применения в новом поколении нано- и оптоэлектроники, особенно в защите от УФ-излучения, солнечных элементах и фотокаталитическом расщеплении воды (для производства водорода и кислорода).

Исследования высокоэнтропийных мембранных сплавов ведутся с помощью машинного обучения в настоящее время. Было выявлено, что высокоэнтропийные сплавы со структурами ОЦК, В2, L12 [3] являются более перспективными для мембранных технологий, чем интерметаллические соединения, обладающие высокой объемной плотностью (например, Mg_3TiNi_2 [185] и $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ [5]). В работе [186] исследованы процессы успешного наводороживания высокоэнтропийного сплава TiZrHfScMo с ОЦК структурой. Проведены также DFT и нейросетевые расчеты для полного рассмотрения процессов гидридообразования и размещения водорода в специфических междоузлиях с высокими энергетическими потенциалами и ковалентными связями $\text{Me}-\text{H}$. Поскольку процесс поглощения водорода идет по типу химической сорбции, между водородом и некоторыми элементами могут образовываться ковалентные связи. При этом процентное содержание водорода в образуемых энергетически стабильных гидридах варьируется от 0.05 до 2.14 мас. %. Однако процесс не является линейным, поскольку зафиксировано снижение энтальпии с ростом концентрации водорода

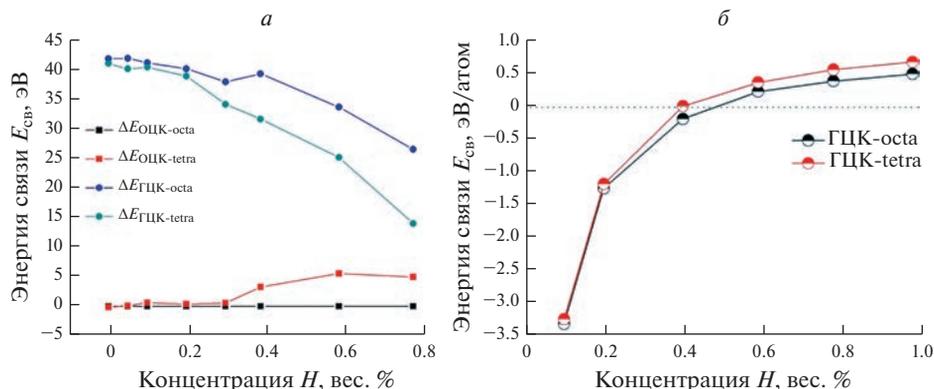


Рис. 7. а) различие энергий связи как функция содержания водорода для ОЦК и ГЦК структур, обозначения ОЦК-octa., ОЦК-tetra., ГЦК-octa. и ГЦК-tetra. относятся к заполнению водородом октаэдрических/тетраэдрических междоузлий ОЦК/ГЦК TiZrHfMoNb; б) расчетная энергия связи для ГЦК гидридов TiZrHfMoNb (обозначение те же) [177].

да до 1.72 мас. %, а потом идет опять увеличение энтальпии с ростом концентрации водорода 2.14 мас. % [8]. Константы решетки для вычислительных моделей соответствовали результатам рентгенографии. Для чистого сплава TiZrHfMoNb было показано, что фаза ОЦК энергетически более выгодна, чем фаза ГЦК, поскольку общая энергия фазы ОЦК на 0.25 эВ/атом ниже, чем у фазы ГЦК. Что касается гидрированного TiZrHfMoNb, то рассматривались как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты для размещения H с различным их заполнением. Показано, что чем больше энергия связи, тем сильнее взаимодействие между водородом и атомами ВЭС. При этом в сплаве TiZrHfMoNb со структурами фаз ОЦК и ГЦК в окта- и тетра-координациях содержание водорода варьируется от 0.1 до 0.98 мас. %. Концентрационная зависимость энергии связи в различных координациях в ОЦК и ГЦК структурах для гидридов TiZrHfMoNb с различным содержанием водорода показана на рис. 7а и 7б соответственно.

Как показано на рис. 7а, наблюдается снижение энергии связи с увеличением содержания водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, т.е. взаимодействие между водородом атомов сплава TiZrHfMoNb становится слабее при увеличении концентрации водорода. Как показано на рис. 7б, изменение энергии связи в октаэдрических координациях фазы ГЦК отличается от таковой в тетраэдрических координациях фазы ОЦК. В условиях низкого содержания водорода гидриды ГЦК проявляют отрицательные энергии связи как для окта-координации, так и для тетра-координации. Когда содержание водорода увеличивается, взаимодействие между водородом и атомами сплава TiZrHfMoNb становится сильнее, на что указывают увеличенные энергии связи [176]. Когда заполнение водородом достигает порядка 0.59 мас. % для октаэдров и менее 0.39 мас. % для тетраэдров значения энергии связи $E_{\text{в}}$ становятся положительными. Высокие значения энергии связи в ГЦК-фазе означают и более высокую склонность образования гидридов. Так что и образования гидридов существенно больше в ГЦК-фазе. Что касается гидрированного TiZrHfMoNb, то рассматривались как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции для H с различным содержанием. Установлено, что с увеличением содержания водорода нарастает неупорядоченность атомов водорода и реализуется нестабильность ОЦК-структуры с последующим ее превращением ОЦК \rightarrow ГЦК [176].

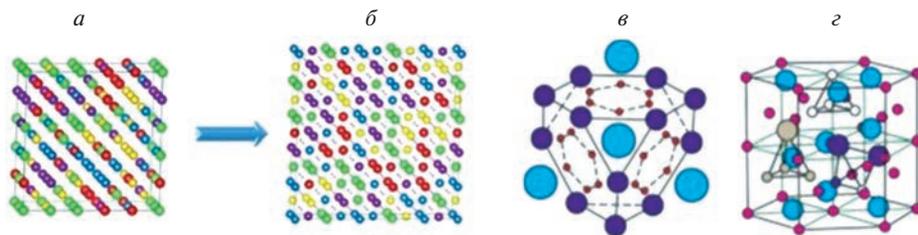


Рис. 8. Схематическое фазовое превращение в высокоэнтропийном сплаве TiZrHfMoNb: ОЦК (а) → ГЦК (б) [177] → кластер Фриауфа (в) → ячейки фаз Лавеса C14 [8] (г).

Учитывая, что атомы Ti и Sc в гидрированном сплаве TiZrHfScMo отдают электроны, а атомы Mo и Hf их приобретают, то с ростом концентрации H силы связей $\langle \text{Ti-H} \rangle$ снижаются, в то время как связи $\langle \text{Hf-H} \rangle$ и $\langle \text{Mo-H} \rangle$ усиливаются [9, 176]. Можно констатировать, что в сплаве TiZrHfScMo реализуется химическая сорбция с наличием и ковалентных связей, что безопасно использование этого сплава для хранения водорода. Для аккумулялирования водорода также разработаны сплавы с составами, включающими элементы Ti, Cr, V, Nb, Ta, из которых формируются фазы Лавеса на основе кластеров Фриауфа, рис. 7. Эти кластеры образованы упаковкой тетраэдров с усеченными вершинами, в узлах которых размещены атомы Ti и Cr ($R_{\text{Ti}}/R_{\text{Cr}} > 1/4$) (к примеру, сплав $\text{Ti}_{0.35}\text{Nb}(\text{V})_{0.40}\text{Cr}_x$ [23, 187]).

Моделирование процессов наводороживания как чистых металлов, так и ВЭС может быть эффективно с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий, а также и в виде аналитических потенциалов. Так в статье [187] были проведены расчеты *ab initio* молекулярной динамики для жидкого галлия в диапазоне температур от 303 до 1400 K (в суперячейке использовалось 500 атомов и для каждой температуры выполнялось 10000 шагов по 1 фс). Полученные данные для поверхности потенциальной энергии и сил, действующих на атомы, были использованы в качестве обучающего набора для построения нейросетевого потенциала высокого качества с почти идеальным воспроизведением структуры *ab initio* на уровне парных корреляций — функции радиального распределения, а также коэффициента самодиффузии. Полученные теоретические данные хорошо совпали с экспериментальными результатами других авторов [188]. На основе нейросетевого потенциала (с использованием в расчетах 4000 атомов с применением классического МД были проведены расчеты температурной зависимости вязкости с использованием 10 независимых траекторий (каждая 200000 фс); полученные компьютерные хорошо совпали с экспериментальными данными [189, 190].

Нейросетевое прогнозирование межатомных взаимодействий в многокомпонентных сплавах, включая ВЭС, имеет возможность на основе данных DFT воссоздавать реальные потенциалы межчастичных взаимодействий в системах с последующим классическим МД моделированием, детально рассчитывать практически все свойства в масштабах пространства и времени [191–195]. Именно с применением потенциалов, полученных нейросетевым методом, имеющих точность подобную таковой в *ab initio* расчетах, значительно, на 5 порядков, увеличивается производительность МД метода.

С точки зрения вычислительных затрат машинное обучение сопоставимо с моделированием методом МД, но его точность сравнима с методом DFT. К тому же, многие структурные задачи (например, точечные дефекты, дислокации, границы раздела, границы зерен, расплавов), которые трудно решить традиционными методами, могут быть решены с помощью машинного обучения. Кроме того, получение с примени-

ем нейросетевого прогнозирования универсальных потенциалов значительно снизило вычислительные затраты по сравнению с методами, основанными на DFT. Типичные масштабы пространства и времени моделирования с использованием потенциалов машинного обучения составляют десятки тысяч атомов и наносекунд, что намного больше, чем с использованием МД методов, основанных на DFT. Однако они все еще намного меньше, чем в моделировании с традиционными потенциалами, где миллионы или даже миллиарды атомов могут быть практически обработаны. Поэтому, развитие возможностей машинного обучения, повышение точности, минимизация вычислительных затрат является актуальной задачей [196–198]. Этот метод является пока единственным, позволяющим корректно описывать особенности важнейших характеристик, чувствительных к набираемой статистике, к примеру, структурных факторов, диффузии атомов, температурной зависимости вязкости [169].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведен анализ высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов ВЭС и выявлено влияние легирования на характеристики прочности и термостабильности. В сплавах Co–Ni–Cr–Fe или Co–Ni–Cr, с эквимольными и неэквимольными составами при их легировании Al, Ti, и Nb формируется фаза $L1_2$ на основе пар Al + Ti или Al + Nb, которая повышает прочность, термостабильность, улучшает кинетику водорода (диффузию, проницаемость), а также стойкость к водородному охрупчиванию. Были изучены их микроструктура, фазовый состав, энергия связи водорода в междоузлиях, а также водородопроницаемость при 570–630 К. Выявлено, что в рассматриваемых ВЭС (Co–Ni–Cr–Fe или Co–Ni–Cr) после термической обработки образуется микрорезеренная структура с выделенными под влиянием Cr вторичными фазами. Основная матрица микрорезерен представлена фазами: $L1_2$ -фаза упорядоченного типа, B2 – также упорядоченная фаза и разупорядоченная ОЦК-фаза.

Показано, что в ОЦК-сплавах на основе Nb, Ni, Ti, Zr, Co водород имеет сильные связи с атомами металлов и высокую растворимость в фазовых областях, обогащенных Nb. Но с уменьшением энергии связи водорода, как в тетраэдрических, так и в октаэдрических междоузлиях решетки ОЦК, водород развивает более высокую кинетику – диффузии и проницаемости. Установлено, что в аморфном сплаве $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$, температура выделения водорода ниже (300–350°C), чем в кристаллическом сплаве Кантора $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$. Кроме того, водород в аморфном сплаве обладает более низкой энергией активации, более высокой кинетикой, а также более высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию.

Важным моментом для повышения прочности мембранных сплавов является специальная термическая обработка, в результате которой выделяются вторичные упрочняющие фазы и формируется морфология, также способствующая упрочнению материалов. На примере ВЭС $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$ ($x = 2, 5, 8$) было показано, что снижение концентрации элементов с большими радиусами атомов (замещение сравнительно меньшими атомами Cr) способствует сокращению концентрации вторичной γ -фазы и увеличению доли вторичной γ' -фазы (включающей Co и Cr) в процессе термообработки. Увеличение концентрации вторичной γ' -фазы сопровождается ростом микрорезерен и изменением их морфологии от кубовидной до сфероидальной и эллипсоидальной. Происходит перегруппировка элементов Ni, Al, Ti и Nb внутри и между фазами. При высоких температурах образуется стабильное поле фаз $\gamma + \gamma'$. Обе выделенные вторичные фазы $\gamma + \gamma'$ способствуют усилению стабильности и прочности сплавов. А также зафиксированы аномалии прочности в упорядоченных фазах $L1_2$, γ' - Ni_3Al и γ' - Co_3Ti , которые были вызваны поперечным скольжением винтовых дислокаций со сменой плоскостей в октаэдрической структуре [198], с замыканием Ке-

ар–Вилсдорфа (Kear–Wisdorfa). Поперечное скольжение дислокаций при максимальной температуре объясняется наличием упругой анизотропии и понижением противофазной граничной энергии плоскостей $\langle 100 \rangle$, по сравнению с плоскостями $\langle 111 \rangle$. Именно термическая обработка сплавов с составами Co–Al–W и Co–Ni–Al–W повлияла на улучшение их структуры – снижения искажений решеток в упаковках плоскостей.

Особо отметим, что с ростом концентрации Cr в $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$) изменяется морфология микроструктуры выделенных упрочненных вторичных γ и γ' фаз: в сплаве с 2 ат. % Cr наблюдаются кубовидные кристаллиты с острыми вершинами, в сплаве с 5 ат. % Cr – кубовидные со скругленными вершинами, в сплаве с 8 ат. % Cr – сфероидальные и эллипсоидальные кристаллиты. Показано, что все три сплава обладают положительным пределом текучести при температуре 770°C . Сплав с 2 ат. % Cr показал наиболее высокий предел прочности ~ 707 МПа при 770°C .

В сплавах с вариативными составами (мас. %) Cr(31–33)–Ni(1–3)–W(0.1–0.4)–V(0.05–0.3)–Ti(~ 0.01), легированных тугоплавкими элементами Ta, Nb, Hf и Zr, зафиксирован эффект высокой термостойкости с существенным снижением скорости ползучести.

Проведен также анализ 2D-материалов с прочностными и функциональными характеристиками с применением теории DFT и построением моделей с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водородом: водород/ p - Si_2C_4 /водород. Выявлено, что наиболее динамически стабильным из них был слой p - Si_2C_4 -4H с его двухсторонней водородной адсорбцией и хорошими свойствами. Также проведен анализ новых слоистых нанокмозитов, гекса- и пентагональных 2D-материалов со сверхпрочными, термостабильными характеристиками (на основе C, Si, Ge, B, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, CN_2 , BN_2 , PdSe_2). Показано, что армирование как гекса- так и пентагональных решеток графена, силицена, германена, селена и др. при их послойной упаковке возможно формирование 2D-материалов с заданными свойствами. Таким образом разработки 2D-материалов на основе гекса- и пентагональных двумерных структур перспективны для дальнейшего развития наноэлектроники, спинтроники, компьютерной техники, а также фотокаталитического расщепления воды.

Большие успехи в поиске новых мембранных высокоэнтропийных сплавов достигнуты с помощью одной из новейших технологий искусственного интеллекта – нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий. На примере мембранного ВЭС TiZrHfMoNb показаны преимущества этого метода для конструирования межчастичных потенциалов без потери точности результатов, но со значительным выигрышем в вычислительных затратах. С помощью этого метода было показано, что фаза ОЦК в сплаве TiZrHfMoNb энергетически более выгодна, чем фаза ГЦК, поскольку общая энергия фазы ОЦК ниже, чем у фазы ГЦК. Гидрирование сплава происходит как в окта-, так и в тетраэдрических пустотах ОЦК и ГЦК структур, причем гидридообразование в тетра-пустотах ГЦК структуры имеет наибольшую вероятность.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C., Song H., Oliveros D. Fraczkiewicz A., Legros M., Sandfeld S. // Acta Materialia. 2022. 241. № 12. P. 118394 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118394>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater Sci Eng A. 2004. 375–377. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. 91. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>

4. 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>
5. Zepon G., Leiva D.R., Strozi R. B., Bedoch A., Figueroa S.J.A., Ishikawa T.T., Botta W.J. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. **43**. № 3. P. 1702–1708.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>
6. Zhang M., George E.P., Gibeling J.C. // *Acta Mater.* 2021. **218**. P. 117181.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117181>
7. Oliveros D., Fraczkiewicz A., Dlouhy A., Zhang C., Song H., Sandfeld S., Legros M. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **272**. P. 124955.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124955>
8. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* № 8. 2022. P. 887–897.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
9. Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J. // *Acta Mater.* 2019. **165**. P. 228–240.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
10. Zhao Y.L., Yang T., Tong Y., Wang J., Luan J.H., Jiao Z.B., Chen D., Yang Y., Hu A., Liu C.T., Kai J.-J. // *Acta Mater.* 2017. **138**. P. 72–82.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.029>
11. Baler N, Mv A.S., Godha A., Makineni S. K. // *Materialia*. 2022. **22**. P. 101424.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101424>
12. Gwalani B., Gorsse S., Choudhuri D., Styles M., Zheng Y., Mishra R.S., Banerjee R. // *Acta Mater.* 2018. **153**. P. 169–185.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.009>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 9. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
14. Li D.Y., Zhang Y. // *Intermetallics* 2016. **70**. P. 24–28.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
15. Gwalani B, Soni V, Choudhuri D, Lee M., Hwang J.Y., Nam S.J., Ryu H., Hong S.H., Banerjee R. // *Scr. Mater.* 2016. **123**. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.019>
16. Pandey P., Kashyap S., Palanisamy D., Sharma A., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2019. **177**. P. 82–95.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.011>
17. Varvenne C., Luque A., Curtin W.A. // *Acta Mater.* 2016. **118**. P. 164–176.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.040>
18. Ma E. // *Scr. Mater.* 2020. **181**. P. 127–133.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.021>
19. Maymoun M., Oukahou S., Elomrani A., Lamhani M., Bahou Y., Hasnaoui A., Sbiaai K. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **590**. P. 152972 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152972>
20. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 6. 2018. P. 685–699.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518080153>
21. Polukhin V.A., Estemirova S.K., Kurbanova E.D. // *AIP Conf Proc.* 2020. **2315**. P. 050019.
<https://doi.org/10.1063/5.0036724>
22. Shen Y., Wang Q. // *Physics Reports* 2022. **964**. № 6. P. 1–42.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2022.03.003>
23. Zheng K., Cui H., Luo H., Yu J., Wang S., Tan C., Wang L., Li X., Tao L.-Q., Chen X. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. **8**. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
24. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. // *Membranes*. 2022. **12**. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
25. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080122>
26. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. // *Mater. Res. Express.* 2020. **7**. P. 066505.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab98ca>
27. Chen S., Oh H.S., Gludovatz B., Kim S.J., Park E.S., Zhang Z., Ritchie R.O., Yu Q. // *Nat. Commun.* 2020. **11**. P. 826.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14641-1>
28. Pandey P., Raj A., Baler N., Chattopadhyay K. // *Materialia*. 2021. **16**. P. 101072.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101072>

29. 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>
30. Zhou H.J., Xue F., Chang H., Feng Q.E. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. **34**. P. 799–805.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.04.012>
31. Han Z., Liu X., Zhao S., Shao Y., Li J., Yao K. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2015. **25**. P. 365–369.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.001>
32. Pandey P., Pantawane M. V., Baler N., Ravi R., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Materials Science and Technology.* 2022. № 7. P. 2114615(1–15).
<https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2114615>
33. Mehta A., Sohn Y. // *Metall Mater Trans A.* 2020. **51**. P. 3142–3153.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05742-z>
34. Breidi A., Allen J., Mottura A. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 97–108.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.042>
35. Yang T., Zhao Y.L., Fan L., Wei J., Luan J.H., Liu W.H., Wang C., Jiao Z.B., Kai J.J., Liu C.T. // *Acta Mater.* 2020. **189**. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.059>
36. Yamaguchi M., Umakoshi Y. // *Prog. Mater. Sci.* 1990. **34**. P. 1–148.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(90\)90002-Q](https://doi.org/10.1016/0079-6425(90)90002-Q)
37. Suzuki A., Pollock T.M. // *Acta Mater.* 2008. **56**. P. 1288–1297.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.014>
38. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction.* Singapore: Springer Nature. 2019.
39. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Zhukovskyi M., Orlova T., Mukasyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2022. **931**. P. 167470.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167470>
40. Mishra R.K., Shahi R.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. **442**. P. 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.124>
41. Linden Y., Pinkas M., Munitz A., Meshi L. // *Scr. Mater.* 2017. **139**. P. 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.015>
42. Liu D., Wang Q., Wang J., Chen X.F., Jiang P., Yuan F.P., Cheng Z.Y., Ma E., Wu X.L., // *Mater. Today Nano.* 2021. **16**. P. 100139.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100139>
43. Rumyantseva S.B., Simonov V.N. // *Russ. Metall.* 2022. № 6. P. 649–653.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522060209>
44. Iroc L.K., Tukac O.U., Tanrisevdi B.B., El-Atwani O., Tunes M.A., Kalay Y.E., Aydogan E. // *Mater. Des.* 2022. **223**. P. 111239.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111239>
45. Razumovskiy V.I., Scheiber D., Razumovskii I.M., Butrim V.N., Trushnikova A.S., Varlamova S.B., Beresnev A.G. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018. **2018**. P. 9383981.
<https://doi.org/10.1155/2018/9383981>
46. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. № 9. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
47. Agraval P., Haridas R.S., Agraval P., Mishra R.S. // *Addit Manuf.* 2022. **60**. P. 103282.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103282>
48. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russ. Metall.* 2010. № 6. P. 681–688.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
49. Yu H.Z., Mishra R.S. // *Mater. Res. Lett.* 2021. **9**. P. 71–83.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1847211>
50. Lee S., Duarte M.J., Feuerbacher M., Soler R., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Oh S.H., Dehm G. // *Mater. Res. Lett.* 2020. **8**. P. 216–224.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1741469>
51. Momprou F., Xie R.-X // *J. Microsc.* 2021. **282**. № 1. P. 84–97.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12982>
52. Bobylev S.V., Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // *Phys. Rev. B.* 2006. **73**. P. 064102(1–8).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064102>
53. Galashev A.Y., Polukhin V.A. *Computer investigation of the stability and structure of Si and SiO₂ nanoparticles.* New York. Nova Science Publishers, Inc., 2011.
54. Sandfeld S., Hochrainer T., Gumbsch P., Zaiser M. // *Philos. Mag.* 2010. **90**. № 27–28. P. 3697–3728.
<https://doi.org/10.1080/14786430903236073>
55. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2013. **61**. № 15. P. 5743–5755.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
56. Sandfeld S., Po G. // *Model Simul Mat Sci Eng.* 2015. **23**. P. 085003.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085003>

57. Hadibeik S., Spieckermann F., Nosko M., Khodabakhshi F., Sohi M.H., Eckert J. // *Adv. Eng. Mater.* 2022. P. 2200764.
<https://doi.org/10.1002/adem.202200764>
58. Wang P., Bu Y., Liu J., Li Q., Wang H., Yang W. // *Mater. Today*. 2020. **37**. P. 64–73.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.02.017>
59. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
60. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *J. Surf. Investig.* 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
<https://doi.org/10.1134/S1027451014050279>
61. Haridas R.S., Agrawal P., Yadav S., Agrawal P., Gumaste A., Mishra R.S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. **18**. P. 3358–3372.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.016>
62. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
63. 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>
64. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. **42**. P. 11411–11421.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.127>
65. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. // *Science*. 2014. **345**. P. 1153–1158.
<https://doi.org/doi:10.1126/science.1254581>
66. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. // *J. Alloys Compd.* 2015. **645**. P. 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>
67. 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>
68. Fontana A.D., Sirini N., Comaglia M., Laura, A.M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
69. Li X.Z., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
70. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{1-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Phys. Met. Metallogr.* 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
71. 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.
72. Ding Q., Zhang Y., Chen X., Fu X., Chen D., Chen S., Gu L., Wei F., Bei H., Gao Y., Wen M., Li J., Zhang Z., Zhu T., Ritchie R.O., Yu. Q. // *Nature*. 2019. **574**. P. 223–227.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1617-1>
73. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *EPJ Web of Conferences*. 2011. **15**. P. 03002.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20111503002>
74. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
75. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Minor A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
76. 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>
77. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. // *Scripta Materialia*, 2017. **127**. P. 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
78. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
79. Laplanche G, Kostka A, Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2017. **128**. P. 292–303.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
80. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Li H., Guo J., Fu H. // *J. Membrane Science*. 2018. **553**. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
81. Zhang Y., Zhang B., Li K., Zhao G.-L., Guo S.M. // *J. Alloys Compd.* 2018. **734**. P. 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.044>

82. Zhu K., Li X., Liu G., Yang Y., Guo J., Wang Z., Liu D. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 55. P. 30720–30730.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.101>
83. Janczak-Rusch J., Kaptay G., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. **23**. № 5. P. 1608–1613.
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-0928-5>
84. Kaptay G., Janczak-Rusch J., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. **25**. № 8. P. 3275–3284.
<https://doi.org/10.1007/s11665-016-2123-3>
85. Lorenzin G., Jeurgens L.P., Cancellieri C. // *J. Appl. Phys.* 2022. **131**. № 22. P. 225304.
<https://doi.org/10.1063/5.0088203>
86. Druzhinin A., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L., Cancellieri C. // *Materialia*. 2019. **7**. P. 100400.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100400>
87. Druzhinin A.V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. **508**. P. 145254.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145254>
88. Ariosa D., Cancellieri C., Araullo-Peters V., Chiodi M., Klyatskina E., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**. № 24. P. 20938–20949.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02653>
89. Moszner F., Cancellieri C., Chiodi M., Yoon S., Ariosa D., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *Acta Mater.* 2016. **107**. P. 345–353.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.003>
90. Auciello O., Chevacharoenkul S., Ameen M., Duarte J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. **9**. № 3. P. 625–631.
<https://doi.org/10.1116/1.577377>
91. Gall D. // *J. Appl. Phys.* 2020. **127**. № 5. P. 050901.
<https://doi.org/10.1063/1.5133671>
92. Basu T.S., Yang R., Thiagarajan S.J., Ghosh S., Gierlotka S., Ray M. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **103**. № 8. P. 083115.
<https://doi.org/10.1063/1.4819454>
93. Gao Y., Yang T., Xue J., Yan S., Zhou S., Wang Y., Kwok D.T.K., Chu P.K., Zhang Y. // *J. Nucl. Mater.* 2011. **413**. № 1. P. 11–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>
94. Wang C., Brault P., Zaepffel C., Thiault J., Pineau A., Sauvage T. // *J. Phys. D*. 2003. **36**. P. 2709.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/018>
95. Akhanda S., Matin R., Bashar M., Kowsar A., Rahaman M., Mahmood Z.H. // *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* 2017. **7**. P. 222.
<https://doi.org/10.4172/2090-4541.1000222>
96. Schuh B., Völker B., Todt J., Schell N., Perrière L., Li J., Couzinié J.P., Hohenwarter A. // *Acta Mater.* 2018. **142**. P. 201–212.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.035>
97. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2021. **208**. P. 116736.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116736>
98. Li X., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
99. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. // *J. Alloys Compd.* 2015. **652**. P. 266–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>
100. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Mino A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
101. Azzam A., Philippe T., Hauet A., Danoix F., Locq D., Caron P., Blavette D. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 377–387. <https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2017.12.032>
102. Chen Y., Wang C., Ruan J., Yang S., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Han J., Lu Y., Liu X. Development of low density γ/γ' Co–Al–Ta-based superalloys with high solvus temperature // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 652–664.
103. Zhao Y.L., Yang T., Li Y.R., Fan L., Han B., Jiao Z.B., Chen D., Liu C.T., Kai J.J. Superior high temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L12-strengthened high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 517–527.
104. Lass E.A., Souza D.J., Dunand D.C., Seidman D.N. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 284–295.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.034>
105. Zhao Y.L., Li Y.R., Yeli G.M., Luan J.H., Liu S.F., Lin W.T., Chen D., Liu X.J., Kai J.J., Liu C.T., Yang T. // *Acta Mater.* 2022. **223**. P. 117480.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117480>

106. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
107. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 184–194.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.049>
108. Li Q.-J., Sheng H., Ma E. // *Nat. Commun.* 2019. **10**. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11464-7>
109. Bu Y., Wu Y., Lei Z., Yuan X., Wu H., Feng X., Liu J., Ding J., Lu Y., Wang H., Lu Z., Yang W. // *Mater. Today.* 2021. **46**. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.022>
110. Komarasamy M., Kumar N., Mishra R.S., Liaw P.K. // *Mater. Sci. Eng. del: A.* 2016. **645**. 256–263.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.063>
111. Friedbacher G., Fuchs H. // *Pure Appl. Chem.* 1999. **71**. P. 1337–1357.
<https://doi.org/10.1351/pac199971071337>
112. Rowenhorst D., Rollett A., Rohrer G., Groeber M., Jackson M., Konijnenberg P.J., De Graef M. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2015. **23**. № 8. P. 083501.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/083501>
113. Hochrainer T., Sandfeld S., Zaiser M., Gumbsch P. // *J. Mech. Phys. Solids* 2014. **63**. P. 167–178.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.09.012>
114. Song H., Gunkelmann N., Po G., Sandfeld S. Data-mining of dislocation microstructures: concepts for coarse-graining of internal energies // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2021. **29**. № 3. P. 035005.
115. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Композиционные мотивы, ближний и дальний порядок в структуре металлических расплавов, стекол и квазикристаллов // *Расплавы.* 1989. **1**. № 5. С. 413–444.
116. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999.
117. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering*, 2nd ed. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
118. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115.
119. Sohrabi S., Gholamipour R. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2021. **560**. P. 120–128.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731>
120. Chang Z., Wang W., Ge Y., Zhou J., Dong P., Cui Z. // *J. Alloys Compd.* 2019. **780**. P. 220–227.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.377>
121. Zhang P., Yang X., Wu W., Tian L., Xiong D., Cui H., Chen X., Zheng K., Ye H. // *RSC Adv.* 2018. **8**. P. 11799–11806.
<https://doi.org/10.1039/C8RA00320C>
122. Bafekry A., Sarsari I.A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Karbasizadeh S., Nguyen V., Ghergherehch M. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. **118**. P. 143102.
<https://doi.org/10.1063/5.0046721>
123. Elomrani A., Lamhani M., Oukahou S., Sbiaai K., Lebegue S., Hasnaoui A. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **275**. P. 125191.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125191>
124. Sangalli D., Ferretti A., Miranda H., Attaccalite C., Marri I., Cannuccia E., Melo P., Marsili M., Palarri F., Marrazzo A. et al., Many-body perturbation theory calculations using the yambo code // *J. Phys.* 2019. **31**. P. 325902.
125. Bouziani I., Haman Z., Kibbou M., Benhouria Y., Essaoudi I., Ainane A., Ahuja R. // *Superlattices Microstruct.* 2020. **142**. P. 106524.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106524>
126. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. Penta-BCN: A new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. P. 3501–3506.
127. Xu Y., Ning Z., Zhang H., Gang Ni, Shao H., Peng B., Zhang X., He X., Zhuc Y., Zhu H. // *RSC Adv.* 2017. **7**. P. 45705–45713.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06903K>
128. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
129. Bafekry A., Mortazavi B., Faraji M., Shahrokhi M., Shafique A., Jappor H.R., Nguyen C., Ghergherehchi M., Feghhi S.A.H. // *Sci. Rep.* 2021. **11**. P. 10366.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89944-4>
130. Bravo S., Pacheco M., Nunez V. Two-dimensional Weyl points and nodal lines in pentagonal materials and their optical response // *Nanoscale.* 2021. **13**. № 12. P. 6117–6128.

131. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. № 9. P. 3501–3506.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00824>
132. Jia H.-J., Mu H.-M., Li J.-P., Zhao Y.-Z., Wu Y.-X., Wang X.-C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. **20**. P. 26288–26296.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04010A>
133. Zhou L., Dong H., Tretiak S. // *Nanoscale*. 2020. **12**. P. 4269–4282.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08755A>
134. Zhou Y., Yang X., He J. // *Vacuum*. 2020. **181**. P. 109649.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.10964>
135. Togo A., Tanaka I. // *Scr. Mater* 2015. **108**. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
136. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2014. **2014**. P. 633–646.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514080102>
137. Li J., Fan X., Wei Y., Chen G. // *Sci. Rep.* 2016. **6**. P. 31840.
<https://doi.org/10.1038/srep31840>
138. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2012. **2012**. P. 696–704.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512080083>
139. Galashev A.E., Polukhin V.A., Izmodenov I.A., Rakhmanova O.R. // *Glass Phys. Chem.* 2006. **32**. № 1. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1134/S1087659606010135>
140. Kilic M.E., Lee K.R. // *Phys. Rev. Materials*. 2021. **5**. 065404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065404>
141. Polukhin V.A., Vatin N.A. Carbon from melt up to fullerite // *Fizika Goreniyai Vzryva*, 1998. **34**. № 3. P. 3–32.
142. Bafekry A., Shahrokhi M., Shafique A., Shafique A., Jappor H.R., Shojaei F., Feghhi S.A.H., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Nanotechnology*. 2021. **32**. P. 215702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd50c>
143. Ватголин Н.А., Кибанова Е.А., Полухин В.А. Молекулярно-динамическое моделирование различных модификаций углерода (фуллерен С₆₀, алмаз, аморфное состояние) // *Доклады Академии Наук*. 1997. **356**. № 1. С. 57–60.
144. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
145. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova, N.S. // *Russ. Metall.* 2017. **2017**. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
146. Cheng Z., Zhang X., Zhang H. et al. // *Nanoscale*. 2022. **14**. P. 2041–2051.
<https://doi.org/10.1039/D1NR08368F>
147. Raval D., Babariya B., Gupta S.K., Gajjar P.N., Ahuja R. // *J. Mater. Sci* 2021. **56**. P. 3846–3860.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05501-w>
148. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. **88**. P. 995–999.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414060120>
149. Born M., Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices* Oxford: Oxford University Press, 1954.
150. Liu H., Qin G., Lin Y., Hu M. // *Nano Lett.* 2016. **16**. № 6. P. 3831–3842.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01311>
151. Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik)*. Stuttgart: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1966. [In German].
<https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>
152. Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Procedia Structural Integrity*. 2022. **40**. P. 251–257.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.04.034>
153. Kurbanova E.D., Polukhin V.A., Galashev A.E. // *Lett. Mater.* 2016. **6**. № 4. P. 271–275.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-271-275>
154. Zhang S., Zhou J., Wang Q., Jena P. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 7. P. 3993–3998.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12510>
155. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Phys. Solid State*. 2013. **55**. P. 2368–2373.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413110085>
156. Sun S., Meng F., Xu Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 7791–7799.
<https://doi.org/10.1039/C8TA12405A>
157. Xiong W., Huang K., Yuan S. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. **7**. P. 13518–13525.
<https://doi.org/10.1039/C9TC04933A>
158. Bafekry A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Hieu N.N., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **582**. P. 152356.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152356>
159. Zhang S., Zhou J., Wang Q. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2015. **112**. № 8. P. 2372–2377.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>

160. Du J., Song P., Fang L., Wang T., Wei Z., Li J., Xia C. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **435**. P. 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.106>
161. Lv X., Yu L., Li F., Gong J., Heb Y., Chen Z. // *J. Materials Chemistry A*. 2022. **9**. P. 6993–7004. <https://doi.org/10.1039/D1TA00019E>
162. Long C., Liang Y., Jin H., Huang B., Dai Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. **2**. № 1. P. 513–520. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01521>
163. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2021. **13**. P. 552–561. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.552>
164. Zheng K., Cui H., Luo H. et al. // *J. Materials Chemistry C*. 2020. **8**. № 34. P. 11980–11987. <https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
165. Ying Y., Fan K., Luo X., Huang H. // *J. Materials Chemistry A*. 2019. **7**. № 18. P. 11444–11451. <https://doi.org/10.1039/C8TA11605A>
166. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. P. 761–767. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
167. Todeschini R., Consonni V. *Molecular Descriptors for Chemoinformatics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628766>
168. Mendeleev M.I. Kramer M.J. // *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. № 7. P. 073505. <https://doi.org/10.1063/1.3359710>
169. Behler J., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>
170. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2020. **32**. P. 214006. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6f87>
171. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А. // *Доклады российской академии наук. химия, науки о материалах*. 2022. **504**. С. 72–102. <https://doi.org/10.31857/S2686953522700066>
172. Batchelor T.A., Pedersen J.K., Winther S.H., Castelli I.E., Jacobsen K.W., Rossmeisl J. // *J.* 2019. **3**. № 3. P. 834–845. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.015>
173. Pedersen J.K., Batchelor T.A., Bagger A., Rossmeisl J. // *ACS Catal.* 2020. **10**. P. 2169–2176. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04343>
174. Ikeda Y., Gubaev K., Neugebauer J., Grabowski B., Kormann F. // *Comput. Mater.* 2021. **7**. P. 34. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00502-y>
175. Zhang Y.H., Zhuang Y., Hu A., Kai J.J., Liu C.T. // *Scripta Mater.* 2017. **130**. № 3. P. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.014>
176. Ikeda Y., Kormann F., Tanaka I., Neugebauer J. // *Entropy*. 2018. **20**. № 9. P. 655. <https://doi.org/10.3390/e20090655>
177. Hu J., Zhang J., Xiao H., Xie L., Shen H., Li P., Zhang J., Gong H., Zu X. // *Inorg. Chem.* 2020. **59**. № 14. P. 9774–9782. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00989>
178. Shen H., Hu J., Li P., Huang G., Zhang J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X., Long X., Peng S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **55**. P. 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>
179. Dai F.Z., Wen B., Sun Y., Xiang H., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **43**. P. 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005>
180. Chen H., Dai J.F.Z., Xiang H., Dai F.-Z., Liu J., Zhou Y. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. **35**. P. 2404–2408. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
181. Ремпель А.А., Гусев А.И. *Нестихиометрия твердом теле*. Изд-во: ФИЗМАТЛИТ. 2018.
182. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scr. Mater.* 2019. **162**. P. 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
183. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. // *J. Materiomics*. 2019. **5**. P. 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>
184. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. // *Nat. Commun.* 2015. **6**. P. 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
185. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**. № 9. P. 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
186. Khatabi M., Bhihi M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., Kenz A.E., Loulidi M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. № 8. P. 4712–4718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.001>

187. Shen H., Zhang J., Hu J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X. // *Nanomaterials*. 2019. **9**. № 2. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano9020248>
188. Balykin L.A., Yuryev A.A., Filipov V.V., Gelchinski B.R. // *Comput. Mater. Sci.* 2022. **215**. P. 111802.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111802>
189. Blagoveshchenskii N., Novikov A., Puchkov A., Savostin V., Sobolev O. // *EPJ Web Conf.* 2015. **83**. P. 02018.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20158302018>
190. Tippelskirch H.V. // *Phys. Chem.* 1976. **80**. P. 726–729.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19760800813>
191. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Исследования вязкости системы галлий–литий. Изд-во: Томский политех. ун-т. 2003. **306**. № 4. С. 77–80 [In Russian].
192. G.A. Mansoori. *Principles of Nanotechnology*. New Jersey. London. World Scientific Publishing Company. 2005.
193. Lewin E. // *J. Appl. Phys.* 2020. **27**. № 16. P. 160901.
<https://doi.org/10.1063/1.5144154>
194. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
195. Mehta A., Sohn Y. // *Mater Res Lett.* 2021. **9**. P. 239–246.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2021>
196. Chen Y., Wang C., Ruan J., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Liu X. // *Acta Mater.* 2019. **170**. P. 62–74.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.013>
197. Thermo-Calc software, High entropy alloys databse (TCHEA5), Thermo-Calc Version 2021b, <https://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic> (n.d.).
198. Zenk C.H., Povstugar I., Li R., Rinaldi F., Neumeier S., Raabe D., Göken M. // *Acta Mater.* 2017. **135**. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.024>

MULTICOMPONENT ALLOYS AND LAYERED COMPOSITE NANOMATERIALS FOR HYDROGEN TECHNOLOGIES

V. A. Polukhin¹, S. H. Estemirova¹, E. D. Kurbanova¹

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

The stability of high entropy alloys (HEA) is of great importance for various applications in many areas. This review covers one of the most topical areas in this area – the creation of stable multicomponent membrane alloys with improved performance. The review presents an analysis of the results of studies of equiatomic and non-equiatomic four- and five-component alloys, which are successfully used as membrane alloys for hydrogen technologies. An effective method for increasing the strength of membrane alloys is a special heat treatment, as a result of which secondary strengthening phases are precipitated and superlattices are formed. In addition, an unusual morphology of micrograins is formed in the form of cuboid blocks with rounded tops, spheroidal and ellipsoidal grains, consisting of hardening thermodynamically stable γ and γ' -phases isolated during heat treatment. Alloying is an important factor in strengthening HEAs. The influence of alloying with Ni or Cr on the mechanical properties of a number of multicomponent compositions has been analyzed. It is shown that Al + Ti or Al + Nb alloying pairs, structured into matrices of solid solutions of membrane alloys, increase their strength, thermal stability, hydrogen kinetics, and resistance to hydrogen embrittlement. Within the framework of molecular dynamics, the effect of strain hardening of membrane HEAs by multiple deformation has been studied and the mechanism for creating a synergistic effect has been established. The review also presents relatively recently obtained hexa- and pentagonal two-dimensional structures with ultrahigh strength and increased thermal stability and excellent photocatalytic properties, such as MX_2 dichalcogenides and their pentagonal configurations, as well as two-dimensional alloys $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ and compounds $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. All these materials are effective catalysts for water dissociation and hydrogen concentration. Particular attention is paid to neural network prediction of interatomic potentials as an effective method of theoretical research for the search for new membrane HEAs.

Keywords: multicomponent HEA, amorphous and crystalline alloys, membrane alloys, hydrogen kinetics, hydrides, heat treatment, B2, B2/L1₂ phases, strain hardening, morphology, fcc and hcp structures, landscape-local fluctuations, strength, thermal stability, layered composites, 2D materials, penta- and hexagonal coordinations, photocatalysis, thermodynamic calculations, neural network prediction

REFERENCES

1. Zhang C., Song H., Oliveros D., Fraczkiewicz A., Legros M., Sandfeld S. // *Acta Materialia*. 2022. **241**. № 12. P. 118394 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118394>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater Sci Eng A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. 91. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>
4. 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>
5. Zepon G., Leiva D.R., Strozi R. B., Bedoch A., Figueroa S.J.A., Ishikawa T.T., Botta W.J. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. **43**. № 3. P. 1702–1708.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>
6. Zhang M., George E.P., Gibeling J.C. // *Acta Mater.* 2021. **218**. P. 117181.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117181>
7. Oliveros D., Fraczkiewicz A., Dlouhy A., Zhang C., Song H., Sandfeld S., Legros M. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **272**. P. 124955.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124955>
8. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* № 8. 2022. P. 887–897.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
9. Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J. // *Acta Mater.* 2019. **165**. P. 228–240.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
10. Zhao Y.L., Yang T., Tong Y., Wang J., Luan J.H., Jiao Z.B., Chen D., Yang Y., Hu A., Liu C.T., Kai J.-J. // *Acta Mater.* 2017. **138**. P. 72–82.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.029>
11. Baler N., Mv A.S., Godha A., Makineni S.K. // *Materialia*. 2022. **22**. P. 101424.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101424>
12. Gwalani B., Gorsse S., Choudhuri D., Styles M., Zheng Y., Mishra R.S., Banerjee R. // *Acta Mater.* 2018. **153**. P. 169–185.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.009>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 9. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
14. Li D.Y., Zhang Y. // *Intermetallics* 2016. **70**. P. 24–28.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
15. Gwalani B., Soni V., Choudhuri D., Lee M., Hwang J.Y., Nam S.J., Ryu H., Hong S.H., Banerjee R. // *Scr. Mater.* 2016. **123**. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.019>
16. Pandey P., Kashyap S., Palanisamy D., Sharma A., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2019. **177**. P. 82–95.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.011>
17. Varvenne C., Luque A., Curtin W.A. // *Acta Mater.* 2016. **118**. P. 164–176.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.040>
18. Ma E. // *Scr. Mater.* 2020. **181**. P. 127–133.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.021>
19. Maymoun M., Oukahou S., Elomrani A., Lamhani M., Bahou Y., Hasnaoui A., Sbiaai K. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **590**. P. 152972 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152972>
20. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 6. **2018**. P. 685–699.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518080153>
21. Polukhin V.A., Estemirova S.K., Kurbanova E.D. // *AIP Conf Proc.* 2020. **2315**. P. 050019.
<https://doi.org/10.1063/5.0036724>

22. Shen Y., Wang Q. // *Physics Reports* 2022. **964**. № 6. P. 1–42.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2022.03.003>
23. Zheng K., Cui H., Luo H., Yu J., Wang S., Tan C., Wang L., Li X., Tao L.-Q., Chen X. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
24. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. // *Membranes*. 2022. **12**. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
25. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080122>
26. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. // *Mater. Res. Express*. 2020. **7**. P. 066505.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab98ca>
27. Chen S., Oh H.S., Gludovatz B., Kim S.J., Park E.S., Zhang Z., Ritchie R.O., Yu Q. // *Nat. Commun.* 2020. **11**. P. 826.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14641-1>
28. Pandey P., Raj A., Baler N., Chattopadhyay K. // *Materialia*. 2021. **16**. P. 101072.
<https://doi.org/10.1016/j.mta.2021.101072>
29. 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>
30. Zhou H.J., Xue F., Chang H., Feng Q.E. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. **34**. P. 799–805.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.04.012>
31. Han Z., Liu X., Zhao S., Shao Y., Li J., Yao K. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2015. **25**. P. 365–369.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.001>
32. Pandey P., Pantawane M. V., Baler N., Ravi R., Makineni S. K., Chattopadhyay K. // *Materials Science and Technology*. 2022. № 7. P. 2114615(1–15).
<https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2114615>
33. Mehta A., Sohn Y. // *Metall Mater Trans A*. 2020. **51**. P. 3142–3153.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05742-z>
34. Breidi A., Allen J., Mottura A. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 97–108.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.042>
35. Yang T., Zhao Y.L., Fan L., Wei J., Luan J.H., Liu W.H., Wang C., Jiao Z.B., Kai J.J., Liu C.T. // *Acta Mater.* 2020. **189**. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.059>
36. Yamaguchi M., Umakoshi Y. // *Prog. Mater. Sci.* 1990. **34**. P. 1–148.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(90\)90002-Q](https://doi.org/10.1016/0079-6425(90)90002-Q)
37. Suzuki A., Pollock T.M. // *Acta Mater.* 2008. **56**. P. 1288–1297.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.014>
38. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction*. Singapore: Springer Nature. 2019.
39. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Zhukovskiy M., Orlova T., Mukasyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2022. **931**. P. 167470.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167470>
40. Mishra R.K., Shahi R.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. **442**. P. 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.124>
41. Linden Y., Pinkas M., Munitz A., Meshi L. // *Scr. Mater.* 2017. **139**. P. 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.015>
42. Liu D., Wang Q., Wang J., Chen X.F., Jiang P., Yuan F.P., Cheng Z.Y., Ma E., Wu X.L., // *Mater. Today Nano*. 2021. **16**. P. 100139.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100139>
43. Romyantseva S.B., Simonov V.N. // *Russ. Metall.* 2022. № 6. P. 649–653.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522060209>
44. Iroc L.K., Tukac O.U., Tanrisevdi B.B., El-Atwani O., Tunes M.A., Kalay Y.E., Aydogan E. // *Mater. Des.* 2022. **223**. P. 111239.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111239>
45. Razumovskiy V.I., Scheiber D., Razumovskii I. M., Butrim V.N., Trushnikova A.S., Varlamova S.B., Beresnev A.G. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018. **2018**. P. 9383981.
<https://doi.org/10.1155/2018/9383981>
46. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. № 9. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
47. Agraval P., Haridas R.S., Agraval P., Mishra R.S. // *Addit Manuf.* 2022. **60**. P. 103282.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103282>
48. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russ. Metall.* 2010. № 6. P. 681–688.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>

49. Yu H.Z., Mishra R.S. // *Mater. Res. Lett.* 2021. **9**. P. 71–83.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1847211>
50. Lee S., Duarte M.J., Feuerbacher M., Soler R., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Oh S.H., Dehm G. // *Mater. Res. Lett.* 2020. **8**. P. 216–224.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1741469>
51. Momprou F., Xie R.-X // *J. Microsc.* 2021. **282**. № 1. P. 84–97.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12982>
52. Bobylev S.V., Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // *Phys. Rev. B.* 2006. **73**. P. 064102(1–8).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064102>
53. Galashev A.Y., Polukhin V.A. Computer investigation of the stability and structure of Si and SiO₂ nanoparticles. New York. Nova Science Publishers, Inc., 2011.
54. Sandfeld S., Hochrainer T., Gumbsch P., Zaiser M. // *Philos. Mag.* 2010. **90**. № 27–28. P. 3697–3728.
<https://doi.org/10.1080/14786430903236073>
55. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2013. **61**. № 15. P. 5743–5755.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
56. Sandfeld S., Po G. // *Model Simul Mat Sci Eng.* 2015. **23**. P. 085003.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085003>
57. Hadibeik S., Spieckermann F., Nosko M., Khodabakhshi F., Sohi M.H., Eckert J. // *Adv. Eng. Mater.* 2022. P. 2200764.
<https://doi.org/10.1002/adem.202200764>
58. Wang P., Bu Y., Liu J., Li Q., Wang H., Yang W. // *Mater. Today.* 2020. **37**. P. 64–73.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.02.017>
59. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
60. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *J. Surf. Investig.* 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
<https://doi.org/10.1134/S1027451014050279>
61. Haridas R.S., Agrawal P., Yadav S., Agrawal P., Gumaste A., Mishra R.S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. **18**. P. 3358–3372.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.016>
62. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
63. 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>
64. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. **42**. P. 11411–11421.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.127>
65. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. // *Science.* 2014. **345**. P. 1153–1158.
<https://doi.org/doi:10.1126/science.1254581>
66. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. // *J. Alloys Compd.* 2015. **645**. P. 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>
67. 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>
68. Fontana A.D., Sirini N., Comaglia M., Laura, A.M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
69. Li X.Z., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
70. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys Pd_{1-x}Si_x, Fe_{1-x}P_x in liquid and amorphous states // *Phys. Met. Metallogr.* 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
71. 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.
72. Ding Q., Zhang Y., Chen X., Fu X., Chen D., Chen S., Gu L., Wei F., Bei H., Gao Y., Wen M., Li J., Zhang Z., Zhu T., Ritchie R.O., Yu. Q. // *Nature.* 2019. **574**. P. 223–227.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1617-1>
73. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *EPJ Web of Conferences.* 2011. **15**. P. 03002.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20111503002>
74. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>

75. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Minor A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
76. 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>
77. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. // *Scripta Materialia*, 2017. **127**. P. 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
78. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater*. 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
79. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater*. 2017. **128**. P. 292–303.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
80. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Li H., Guo J., Fu H. // *J. Membrane Science*. 2018. **553**. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
81. Zhang Y., Zhang B., Li K., Zhao G.-L., Guo S.M. // *J. Alloys Compd*. 2018. **734**. P. 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.044>
82. Zhu K., Li X., Liu G., Yang Y., Guo J., Wang Z., Liu D. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 55. P. 30720–30730.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.101>
83. Janczak-Rusch J., Kaptay G., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. **23**. № 5. P. 1608–1613.
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-0928-5>
84. Kaptay G., Janczak-Rusch J., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. **25**. № 8. P. 3275–3284.
<https://doi.org/10.1007/s11665-016-2123-3>
85. Lorenzin G., Jeurgens L.P., Cancellieri C. // *J. Appl. Phys.* 2022. **131**. № 22. P. 225304.
<https://doi.org/10.1063/5.0088203>
86. Druzhinin A., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L., Cancellieri C. // *Materialia*. 2019. **7**. P. 100400.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100400>
87. Druzhinin A.V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. **508**. P. 145254.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145254>
88. Ariosa D., Cancellieri C., Araullo-Peters V., Chiodi M., Klyatskina E., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**. № 24. P. 20938–20949.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02653>
89. Moszner F., Cancellieri C., Chiodi M., Yoon S., Ariosa D., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *Acta Mater*. 2016. **107**. P. 345–353.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.003>
90. Auciello O., Chevacharoenkul S., Ameen M., Duarte J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. **9**. № 3. P. 625–631.
<https://doi.org/10.1116/1.577377>
91. Gall D. // *J. Appl. Phys.* 2020. **127**. № 5. P. 050901.
<https://doi.org/10.1063/1.5133671>
92. Basu T. S., Yang R., Thiagarajan S.J., Ghosh S., Gierlotka S., Ray M. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **103**. № 8. P. 083115.
<https://doi.org/10.1063/1.4819454>
93. Gao Y., Yang T., Xue J., Yan S., Zhou S., Wang Y., Kwok D.T.K., Chu P.K., Zhang Y. // *J. Nucl. Mater.* 2011. **413**. № 1. P. 11–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>
94. Wang C., Brault P., Zaepffel C., Thiault J., Pineau A., Sauvage T. // *J. Phys. D*. 2003. **36**. P. 2709.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/018>
95. Akhanda S., Matin R., Bashar M., Kowsar A., Rahaman M., Mahmood Z.H. // *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* 2017. **7**. P. 222.
<https://doi.org/10.4172/2090-4541.1000222>
96. Schuh B., Völker B., Todt J., Schell N., Perrière L., Li J., Couzinié J.P., Hohenwarter A. // *Acta Mater*. 2018. **142**. P. 201–212.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.035>
97. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Acta Mater*. 2021. **208**. P. 116736.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116736>
98. Li X., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>

99. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. // *J. Alloys Compd.* 2015. **652**. P. 266–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>
100. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Mino A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>.
101. Azzam A., Philippe T., Hauet A., Danoix F., Locq D., Caron P., Blavette D. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 377–387.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2017.12.032>
102. Chen Y., Wang C., Ruan J., Yang S., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Han J., Lu Y., Liu X. Development of low density γ/γ' Co–Al–Ta-based superalloys with high solvus temperature // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 652–664.
103. Zhao Y.L., Yang T., Li Y.R., Fan L., Han B., Jiao Z.B., Chen D., Liu C.T., Kai J.J. Superior high temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L12-strengthened high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 517–527.
104. Lass E.A., Sauza D.J., Dunand D.C., Seidman D.N. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 284–295.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2018.01.034>
105. Zhao Y.L., Li Y.R., Yeli G.M., Luan J.H., Liu S.F., Lin W.T., Chen D., Liu X.J., Kai J.J., Liu C.T., Yang T. // *Acta Mater.* 2022. **223**. P. 117480.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2021.117480>
106. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
107. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 184–194.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2018.01.049>
108. Li Q.-J., Sheng H., Ma E. // *Nat. Commun.* 2019. **10**. P. 1–11.
<https://doi.org/doi:10.1038/s41467-019-11464-7>
109. Bu Y., Wu Y., Lei Z., Yuan X., Wu H., Feng X., Liu J., Ding J., Lu Y., Wang H., Lu Z., Yang W. // *Mater. Today*. 2021. **46**. P. 28–34.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.mattod.2021.02.022>
110. Komarasamy M., Kumar N., Mishra R.S., Liaw P.K. // *Mater. Sci. Eng. del. A*. 2016. **645**. 256–263.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.msea.2015.12.063>
111. Friedbacher G., Fuchs H. // *Pure Appl. Chem.* 1999. **71**. P. 1337–1357.
<https://doi.org/doi:10.1351/pac199971071337>
112. Rowenhorst D., Rollett A., Rohrer G., Groeber M., Jackson M., Konijnenberg P.J., De Graef M. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2015. **23**. № 8. P. 083501.
<https://doi.org/doi:10.1088/0965-0393/23/8/083501>
113. Hochrainer T., Sandfeld S., Zaiser M., Gumbsch P. // *J. Mech. Phys. Solids* 2014. **63**. P. 167–178.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jmps.2013.09.012>
114. Song H., Gunkelmann N., Po G., Sandfeld S. Data-mining of dislocation microstructures: concepts for coarse-graining of internal energies // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2021. **29**. № 3. P. 035005.
115. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Kompozitsionnyye motivy, blizhniy i dal'niy poryadok v metallicheskikh rasplavakh, stekolakh i kvazikrystallakh [Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals] // *Rasplavy*. 1989. **1**. № 5. P. 413–444. [In Russian].
116. Kovneristy Yu.K. Ob "emno-amorfiziruyushchiesya metallicheskie splavi [Bulk amorphous metal alloys]. Moscow: Nauka Publ., 1999. [In Russian].
117. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering*, 2nd ed. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
118. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115.
119. Sohrobi S., Gholampour R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **560**. P. 120–128.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731>
120. Chang Z., Wang W., Ge Y., Zhou J., Dong P., Cui Z. // *J. Alloys Compd.* 2019. **780**. P. 220–227.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.377>
121. Zhang P., Yang X., Wu W., Tian L., Xiong D., Cui H., Chen X., Zheng K., Ye H. // *RSC Adv*. 2018. **8**. P. 11799–11806.
<https://doi.org/doi:10.1039/C8RA00320C>
122. Bafekry A., Sarsari I.A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Karbasizadeh S., Nguyen V., Ghergherehch M. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. **118**. P. 143102.
<https://doi.org/doi:10.1063/5.0046721>

123. Elomrani A., Lamhani M., Oukahou S., Sbiaai K., Lebegue S., Hasnaoui A. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **275**. P. 125191.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125191>.
124. Sangalli D., Ferretti A., Miranda H., Attacalite C., 16, Marri I., Cannuccia E., Melo P., Marsili M., Paleari F., Marrazzo A. et al. Many-body perturbation theory calculations using the yambo code // *J. Phys.* 2019. **31**. P. 325902.
125. Bouziani I., Haman Z., Kibbou M., Benhouria Y., Essaoudi I., Ainane A., Ahuja R. // *Superlattices Microstruct.* 2020. **142**. P. 106524.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106524>
126. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. Penta-BCN: A new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. P. 3501–3506.
127. Xu Y., Ning Z., Zhang H., Gang Ni, Shao H., Peng B., Zhang X., He X., Zhuc Y., Zhu H. // *RSC Adv.* 2017. **7**. P. 45705–45713.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06903K>
128. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
129. Bafekry A., Mortazavi B., Faraji M., Shahrokhi M., Shafique A., Jappor H.R., Nguyen C., Ghergherehchi M., Feghhi S.A.H. // *Sci. Rep.* 2021. **11**. P. 10366.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89944-4>
130. Bravo S., Pacheco M., Nunez V. Two-dimensional Weyl points and nodal lines in pentagonal materials and their optical response // *Nanoscale.* 2021. **13**. № 12. P. 6117–6128.
131. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. № 9. P. 3501–3506.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c00824>.
132. Jia H.-J., Mu H.-M., Li J.-P., Zhao Y.-Z., Wu Y.-X., Wang X.-C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. **20**. P. 26288–26296.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04010A>
133. Zhou L., Dong H., Tretiak S. // *Nanoscale.* 2020. **12**. P. 4269–4282.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08755A>
134. Zhou Y., Yang X., He J. // *Vacuum.* 2020. **181**. P. 109649.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.10964>
135. Togo A., Tanaka I. // *Scr. Mater.* 2015. **108**. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
136. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2014. **2014**. P. 633–646.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514080102>
137. Li J., Fan X., Wei Y., Chen G. // *Sci. Rep.* 2016. **6**. P. 31840.
<https://doi.org/10.1038/srep31840>
138. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2012. **2012**. P. 696–704.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512080083>
139. Galashev A.E., Polukhin V.A., Izmodenov I.A., Rakhmanova O.R. // *Glass Phys. Chem.* 2006. **32**. № 1. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1134/S1087659606010135>
140. Kilic M.E., Lee K.R. // *Phys. Rev. Materials.* 2021. **5**. 065404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065404>
141. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Carbon from melt up to fullerite // *Fizika Goreniy Vzryva*, 1998. **34**. № 3. P. 3–32.
142. Bafekry A., Shahrokhi M., Shafique A., Shafique A., Jappor H.R., Shojaei F., Feghhi S.A.H., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Nanotechnology.* 2021. **32**. P. 215702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd50c>
143. Vatolin N.A., Kibanova E.A., Polukhin V.A. Molekulyarno-dinamicheskoye modelirovaniye razlichnykh modifikatsiy (fulleren C_{60} ,almaz, amorfnoye sostoyaniye) [Molecular-dynamic simulation of various carbon modification (fullerene C_{60} , diamond amorphous state)] // *Doklady Akademii Nauk*, 1997. **356**. № 1. P. 57–60. [In Russian].
144. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
145. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova, N.S. // *Russ. Metall.* 2017. **2017**. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
146. Cheng Z., Zhang X., Zhang H. et al. // *Nanoscale.* 2022. **14**. P. 2041–2051.
<https://doi.org/10.1039/D1NR08368F>
147. Raval D., Babariya B., Gupta S.K., Gajjar P.N., Ahuja R. // *J. Mater. Sci.* 2021. **56**. P. 3846–3860.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05501-w>
148. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. **88**. P. 995–999.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414060120>
149. Born M., Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices* Oxford: Oxford University Press, 1954.

150. Liu H., Qin G., Lin Y., Hu M. // *Nano Lett.* 2016. **16**. № 6. P. 3831–3842.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01311>
151. Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik)*. Stuttgart: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1966. [In German].
<https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>
152. Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Procedia Structural Integrity*. 2022. **40**. P. 251–257.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.04.034>
153. Kurbanova E.D., Polukhin V.A., Galashev A.E. // *Lett. Mater.* 2016. **6**. № 4. P. 271–275.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-271-275>
154. Zhang S., Zhou J., Wang Q., Jena P. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 7. P. 3993–3998.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12510>
155. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Phys. Solid State*. 2013. **55**. P. 2368–2373.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413110085>
156. Sun S., Meng F., Xu Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 7791–7799.
<https://doi.org/10.1039/C8TA12405A>
157. Xiong W., Huang K., Yuan S. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. **7**. P. 13518–13525.
<https://doi.org/10.1039/C9TC04933A>
158. Bafekry A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Hieu N.N., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **582**. P. 152356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152356>
159. Zhang S., Zhou J., Wang Q. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2015. **112**. № 8. P. 2372–2377.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>
160. Du J., Song P., Fang L., Wang T., Wei Z., Li J., Xia C. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **435**. P. 476–482.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.106>
161. Lv X., Yu L., Li F., Gong J., Heb Y., Chen. Z. // *J. Materials Chemistry A*. 2022. **9**. P. 6993–7004.
<https://doi.org/10.1039/D1TA00019E>
162. Long C., Liang Y., Jin H., Huang B., Dai Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. **2**. № 1. P. 513–520.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01521>
163. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2021. **13**. P. 552–561.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.552>
164. Zheng K., Cui H., Luo H. et al. // *J. Materials Chemistry C*. 2020. **8**. № 34. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
165. Ying Y., Fan K., Luo X., Huang H. // *J. Materials Chemistry A*. 2019. **7**. № 18. P. 11444–11451.
<https://doi.org/10.1039/C8TA11605A>
166. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. P. 761–767.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
167. Todeschini R., Consonni V. *Molecular Descriptors for Chemoinformatics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
<https://doi.org/10.1002/9783527628766>
168. Mendeleev M.I. Kramer M.J. // *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. № 7. P. 073505.
<https://doi.org/10.1063/1.3359710>
169. Behler J., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>
170. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2020. **32**. P. 214006.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6f87>
171. Mirzoyev A.A., Gel'chinskiy B.R., Rempel' A.A. // *Doklady rossiysskoy akademii nauk. Khimiya, nauki o materialakh*. 2022. **504**. P. 72–102. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S2686953522700066>
172. Batchelor T.A., Pedersen J.K., Winther S.H., Castelli I.E., Jacobsen K.W., Rossmeisl J. // *Joule*. 2019. **3**. № 3. P. 834–845.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.015>
173. Pedersen J.K., Batchelor T.A., Bagger A., Rossmeisl J. // *ACS Catal.* 2020. **10**. P. 2169–2176.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04343>
174. Ikeda Y., Gubaev K., Neugebauer J., Grabowski B., Kormann F. // *Comput. Mater.* 2021. **7**. P. 34.
<https://doi.org/10.1038/s41524-021-00502-y>
175. Zhang Y.H., Zhuang Y., Hu A., Kai J.J., Liu C.T. // *Scripta Mater.* 2017. **130**. № 3. P. 96–99.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.014>
176. Ikeda Y., Kormann F., Tanaka I., Neugebauer J. // *Entropy*. 2018. **20**. № 9. P. 655.
<https://doi.org/10.3390/e20090655>
177. Hu J., Zhang J., Xiao H., Xie L., Shen H., Li P., Zhang J., Gong H., Zu X. // *Inorg. Chem.* 2020. **59**. № 14. P. 9774–9782.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00989>

178. Shen H., Hu J., Li P., Huang G., Zhang J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X., Long X., Peng S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **55**. P. 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>
179. Dai F.Z., Wen B., Sun Y., Xiang H., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **43**. P. 168–174.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005>
180. Chen H., Dai J.F.Z., Xiang H., Dai F.-Z., Liu J., Zhou Y. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. **35**. P. 2404–2408.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
181. Rempel A.A., Gusev A.I. *Nestikhimetriya tverdom tele* [Nonstoichiometry of solids]. Publisher: FIZMATLIT. 2018. [In Russian].
182. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scr. Mater.* 2019. **162**. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
183. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. // *J. Materiomics*. 2019. **5**. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>
184. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. // *Nat. Commun.* 2015. **6**. P. 8485.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
185. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**. № 9. P. 1121–1140.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
186. Khatabi M., Bhihi M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., Kenz A.E., Loulidi M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. № 8. P. 4712–4718.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.001>
187. Shen H., Zhang J., Hu J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X. // *Nanomaterials*. 2019. **9**. № 2. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano9020248>
188. Balykin L.A., Yuryev A.A., Filipov V.V., Gelchinski B.R. // *Comput. Mater. Sci.* 2022. **215**. P. 111802.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111802>
189. Blagoveshchenskii N., Novikov A., Puchkov A., Savostin V., Sobolev O. // *EPJ Web Conf.* 2015. **83**. P. 02018.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20158302018>
190. Tippelskirch H.V. // *Phys. Chem.* 1976. **80**. P. 726–729.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19760800813>
191. Tikhomirov I.A., Orlov A.A., Vidyayev D.G. *Issledovaniya vyazkosti sistemy galiy-litiiy* [Investigations of the viscosity of the gallium-lithium system]. Proc. Tomsk Polytechnic University. 2003. **306**. № 4. P. 77–80 [In Russian].
192. Mansoori G.A. *Principles of Nanotechnology*. New Jersey. London. World Scientific Publishing Company. 2005.
193. Lewin E. // *J. Appl. Phys.* 2020. **27**. № 16. P. 160901.
<https://doi.org/10.1063/1.5144154>
194. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
195. Mehta A., Sohn Y. // *Mater Res Lett.* 2021. **9**. P. 239–246.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2021>
196. Chen Y., Wang C., Ruan J., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Liu X. // *Acta Mater.* 2019. **170**. P. 62–74.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.013>
197. Thermo-Calc software, High entropy alloys database (TCHEA5), Thermo-Calc Version 2021b, <https://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic> (n.d.).
198. Zenk C.H., Povstugar I., Li R., Rinaldi F., Neumeier S., Raabe D., Göken M. // *Acta Mater.* 2017. **135**. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.024>

УДК 620.143

**КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl–KCl,
СОДЕРЖАЩЕМ ДОБАВКИ ХЛОРИДОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ**

© 2023 г. Э. А. Карфидов^а, Е. В. Никитина^{а, *}, К. Е. Селиверстов^а,
П. Н. Мушников^а, К. Р. Каримов^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neeketina@mail.ru

Поступила в редакцию 29.01.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предполагается использовать расплав LiCl–KCl (0.49 : 0.51) в инертной атмосфере. Все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая фаза (расплав), так и газовая, насыщаются продуктами распада, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды. В пирохимическую технологию ОЯТ включены операции, такие как мягкое хлорирование, электрорафинирование и металлизация, подразумевающие наличие в расплаве соединений хлоридов редкоземельных металлов (РЗМ) лантана, церия и неодима, а также хлоридов урана(III, IV). В данной работе было исследовано коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки NdCl₃, CeCl₃, LaCl₃, UCl₃ и UCl₄ до 2 мас. %. Коррозионные испытания длительностью 100 ч были выполнены при температуре 500°C в инертной атмосфере аргона. Было установлено, что наличие хлоридов РЗМ значительно снижает деградацию исследуемой стали. Добавление (РЗМ)Cl₃ приводит к формированию на поверхности образцов соединения (РЗМ)OCl, толщина и сплошность которых увеличивается в следующем ряду: LaCl₃ < NdCl₃ < CeCl₃. Формирование подобного соединения приводит к торможению коррозионного процесса стали 12Х18Н10Т за счет солевой пассивации поверхности. Добавление в расплав UF₄ вызывает значительную коррозию стали 12Х18Н10Т межкристаллитного типа. Введение в расплав UF₃ приводит к снижению скорости коррозии, что связано с преимущественным взаимодействием трехвалентного хлорида урана с содержащимся в расплаве растворенным молекулярным кислородом, и формированию на поверхности образцов нестехиометрического соединения с кристаллохимической формулой U₃O₇ по данным микрорентгеноспектрального анализа.

Ключевые слова: коррозия, хлориды щелочных металлов, отработавшее ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0235010623040035, EDN: XFTQCA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) осуществляется с использованием водных технологий, предполагающих длительную выдержку ОЯТ до начала переработки, а также существенное количество жидких отходов и др. Разрабатываемая технология высокотемпературной переработки с последующей регенерацией ОЯТ включает несколько основных операций, физико-химические основы которых и механизмы протекания химических реакций до сих пор полностью не изу-

Таблица 1. Состав стали 12X18H10T согласно ее марочным данным, мас. %

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Cu	W	Fe
<0.12	<0.8	<2.0	<0.035	<0.02	17.0–19.0	<0.5	9.0–11.0	<0.2	<0.8	<0.4	<0.2	Осн.

чены. Для реализации технологии необходимы материалы, устойчивые в этих условиях как с химической точки зрения, так и по механическим характеристикам.

Перспективные технологические среды из-за возможности их использования при переработке облученного ядерного топлива с малым временем выдержки – солевые расплавы. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива, удалении продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами.

Высокотемпературная электрохимическая технология переработки ОЯТ лишена ряда недостатков существующих ныне технологий. Расплавленные соли практически не подвергаются радиолизу, поэтому выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года.

При переработке отработавшего ядерного топлива реактора на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) предполагается использовать расплав LiCl–KCl (0.49 : 0.51) в инертной атмосфере. Все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая фаза (расплав), так и газовая, насыщаются продуктами распада, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды.

Разрушение и деградация материалов под действием химически агрессивных сред – коррозия – серьезная проблема для любого технологического процесса. Оборудование для высокотемпературных электрохимических технологий и переработки ОЯТ и разделения его компонентов подвергается воздействию ряда факторов, усугубляющих коррозию. Высокая температура, большой температурный диапазон эксплуатации различных технологических узлов, высокая коррозионная активность среды, ее движение и неоднородный состав, высокая вероятность гидролиза при контакте с воздухом, возможность образования шламовых продуктов, оказывающих абразивное действие – все это значительно снижает срок эксплуатации металлических и керамических материалов.

Пирохимическая технология переработки ОЯТ включает реализацию ряда процессов в расплавленных солях, при их проведении в электролите будут накапливаться соединения, в качестве имитаторов которых могут быть изучены хлориды редкоземельных металлов – лантана, церия и неодима, а также хлориды урана(III, IV).

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана нержавеющая сталь 12X18H10T, поскольку данный материал имеет относительно высокую скорость коррозии, что позволяет посредством непродолжительных коррозионных испытаний (не более 100 часов) оценить влияние различных условий проведения процесса, в том числе состава солевой и газовой фазы, на характер деградации исследуемого материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав исследуемого материала (нержавеющая сталь 12X18H10T) согласно ГОСТ 5632–72 представлен в табл. 1.

Эвтектический расплав LiCl–KCl (58.2 и 41.8 мол. %, соответственно), имеющий температуру плавления 352°C, был приготовлен из индивидуальных солей LiCl и KCl марок “х. ч.”. Предварительно индивидуальные соли были подвергнуты двукратной зонной плавке в токе аргона (температура зоны нагрева: 750°C для LiCl и 850°C для KCl) для удаления примесей.

Таблица 2. Полученные скорости коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl–KCl–(РЗМ)Cl₃ в результате 100 часовой выдержки

Расплав	Скорость коррозии, г/м ² · ч	
	по данным гравиметрического анализа	по данным элементного анализа
LiCl–KCl	0.062	0.148
LiCl–KCl–2 мас. % LaCl ₃	–0.099	0.025
LiCl–KCl–2 мас. % NdCl ₃	–0.060	0.061
LiCl–KCl–2 мас. % CeCl ₃	–0.008	0.105
LiCl–KCl–2 мас. % UCl ₃	0.687	0.702
LiCl–KCl–2 мас. % UCl ₄	–0.060	0.020

Для приготовления расплава LiCl–KCl–2 мас. % UCl₄ использовали металлический уран. Синтез расплавов LiCl–KCl–2 мас. % UCl₄ осуществлялся при температуре 700°С прямым хлорированием по уравнению (1):



В навеску эвтектики LiCl–KCl помещали расчетное количество металлического урана (рассчитанное по стехиометрии +10%). После чего, через солевой расплав пропускали газообразный хлор в течение 24 ч. В качестве контейнера использовали стеклоглеродный тигель.

Часть полученного хлоридного расплава, содержащего четырехвалентный уран, использовалась для приготовления расплава LiCl–KCl–2 мас. % UCl₃, синтез которого можно описать следующим уравнением (2):



Для большей достоверности получаемых результатов, коррозионную выдержку проводили в параллели по три образца. Коррозионные испытания проводились в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона с влажностью не более 2 ppm и содержанием кислорода 2–9 ppm. В качестве материала тигля использовали стеклоглерод, как наиболее стойкий и инертный материал в галогенидных средах.

После испытаний образцы извлекались из отвердевшего расплава, отмывались от остатка солей в дистиллированной воде в термостате Tagler при 70°С в течение 60 мин, сушились в термо-шкафу в течение 180 мин и повторно взвешивались, для выполнения гравиметрического и микрорентгеноспектрального анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорости коррозии, полученные в результате 100-часовых коррозионных испытаний образцов стали 12Х18Н10Т в расплаве системы LiCl–KCl–(РЗМ)Cl₃, представлены в табл. 2.

В результате 100 часовой коррозионной выдержки образцов стали 12Х18Н10Т в атмосфере аргона было установлено, что введение хлоридов РЗМ в расплав приводит к значительному снижению скорости коррозии стали. Влияние хлоридов РЗМ на снижение скорости коррозии увеличивается в ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

Введение в расплав UCl₃ приводит к значительному снижению скорости коррозии относительно образцов, выдержанных в эвтектическом расплаве KCl–LiCl. В свою

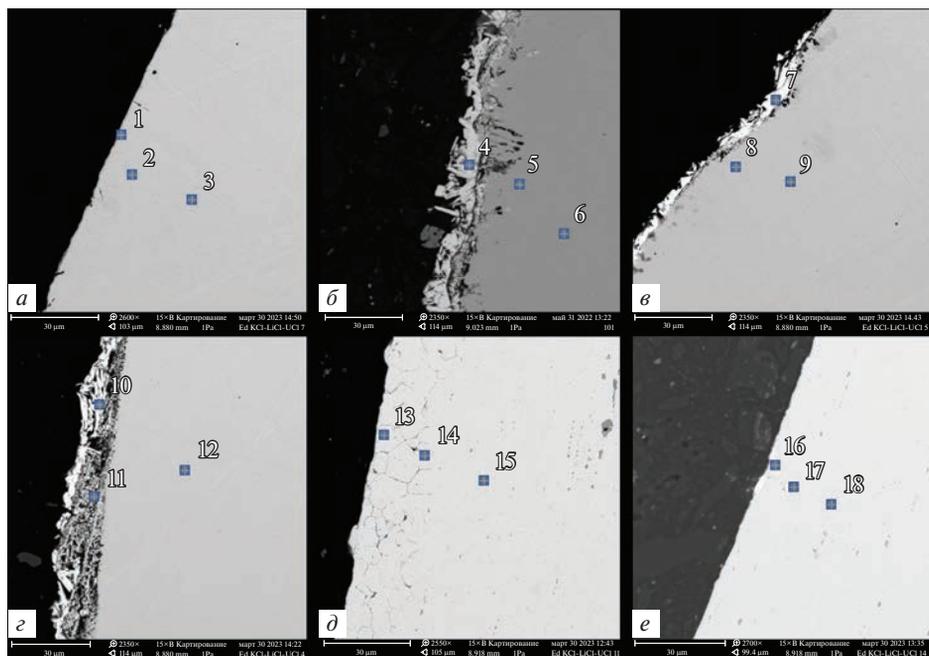


Рис. 1. Морфология шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний. Исследуемый расплав: *а* – KCl–LiCl, *б* – KCl–LiCl–2 мас. % LaCl₃, *в* – KCl–LiCl–2 мас. % NdCl₃, *г* – KCl–LiCl–2 мас. % CeCl₃, *д* – KCl–LiCl–2 мас. % UCl₄, *е* – KCl–LiCl–2 мас. % UCl₃.

очередь, введение в расплав UCl₄ приводит к значительному увеличению деградации исследуемого материала.

На рис. 1 и в табл. 3 представлены результаты МРСА образцов стали 12X18H10T после 100 часов коррозионной выдержки в хлоридном расплаве при температуре 500°C.

По результатам МРСА установлено, что введение в расплав хлоридов РЗМ приводит к формированию на поверхности образцов стали 12X18H10T стехиометрического соединения (РЗМ)ОСl. Толщина данного слоя увеличивается в ряду: CeCl₃ (3.4 мкм) → → NdCl₃ (3.9 мкм) → LaCl₃ (7.5 мкм). При введении в расплав CeCl₃ наблюдается приповерхностное обеднение исследуемой стали 12X12H10T по хрому.

Введение в расплав UCl₃ приводит к формированию на поверхности стали оксидных слоев с кристаллохимической формулой U₃O₇. Значительных изменений в морфологии поверхности не наблюдается. Снижение деградации материала связано с взаимодействием трехвалентного урана с растворенным молекулярным кислородом в расплаве, тем самым снижая долю кислорода взаимодействующего с компонентами исследуемой стали.

Введение в расплав UCl₄ приводит к возникновению значительной межкристаллитной коррозии равномерно распределенной по всему контуру шлифа поперечного сечения, с глубиной проникновения в среднем 25.6 мкм. Увеличение деградации материала связано с тем, что уран (+4) может являться дополнительным окислителем, помимо молекулярного кислорода, присутствующего как в газовой, так и в солевой фазе.

Таблица 3. Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после коррозионных испытаний

Элемент	Содержание, ат. %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	71.65	71.07	71.07	–	71.66	71.60	1.16	72.28	72.64
Cr	17.47	18.17	18.48	–	17.78	17.98	0.87	17.15	17.42
Ni	10.02	9.24	9.18	–	8.89	8.82	0.12	9.30	8.89
Ti	0.55	0.88	0.76	–	0.89	0.76	0.06	0.83	0.55
Mn	0.32	0.63	0.51	–	0.78	0.83	–	0.44	0.50
U/РЗМ	–	–	–	34.19			24.87	–	
O	–	–	–	29.77			47.32		
Cl				36.05			25.59		

Элемент	Содержание, ат. %								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fe	3.00	31.90	72.86	78.41	70.90	71.06	–	71.39	71.17
Cr	1.58	2.80	17.43	11.18	18.48	18.70	–	18.16	18.50
Ni	–	36.65	9.25	9.06	9.11	8.77	–	9.13	8.95
Ti	0.07	–	0.45	0.68	0.77	0.80	–	0.70	0.73
Mn	0.04	–	0.00	0.67	0.74	0.67	–	0.62	0.64
U/РЗМ	28.77	2.91		–	–	–	29.3	–	–
O	38.13	25.75		–	–	–	70.7	–	–
Cl	28.42								

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки NdCl₃, CeCl₃, LaCl₃, UCl₃ и UCl₄.

Установлено, что наличие хлоридов РЗМ значительно снижает деградацию исследуемой стали. Добавление (РЗМ)Cl₃ приводит к формированию на поверхности образцов соединений (РЗМ)OCl, толщина и сплошность которых увеличивается в следующем ряду: CeCl₃ (3.4 мкм) → NdCl₃ (3.9 мкм) → LaCl₃ (7.5 мкм). Формирование подобного соединения приводит к пассивации поверхности стали 12Х18Н10Т экранирующего типа.

Введение в расплав UF₄ вызывает значительную коррозию стали 12Х18Н10Т межкристаллитного типа.

Введение в расплав UF₃ приводит к снижению скорости коррозии, что связано с преимущественным взаимодействием трехвалентного хлорида урана, содержащимися в расплаве в виде молекулярного кислорода, и формированию на поверхности образцов U₃O₇.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов М.В., Озерная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защита металлов. Итоги науки и техники. 1973. 2. С. 171–209.

2. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 1991.
3. Abramov A.V., Polovov I.B., Rebrin O.I., Volkovich V.A., Lisenko D.G. Corrosion behavior of austenitic steels and their components in niobium-containing chloride melts // *Russian Metallurgy*. 2014. № 2. P. 159–165.
4. Никитина Е.В., Ткачева О.Ю., Карфидов Э.А., Руденко А.В., Муллабаев А.Р., Медведев Д.А. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: уч. пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. 2021.
5. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. // *Progress in Materials Science*. 2018. **97**. P. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
6. Wang Y., Zhang Sh., Ji X., Wang P., Li W. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. **13**. P. 4891–4900. <https://doi.org/10.20964/2018.05.33>
7. Lambrinou K., Charalampopoulou E., Van der Donck T., Delville R., Schryvers D. // *J. Nuclear Materials*. 2017. **490**. P. 9–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.004>
8. Knödler R. // *J Appl Electrochem*. 1988. **18**. P. 653–656. <https://doi.org/10.1007/BF01022265>
9. Shulga A.V. // *J. Nuclear Materials*. 2008. **373**. № 1–3. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.04.050>
10. Raiman S.S., Bartels D.M., Was G.S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water // *J. Nuclear Materials*. 2017. **493**. P. 40–52.
11. Kim S.T., Jeon S., Lee I., Park, Y. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1. // *Corrosion Science*. 2010. **52**. P. 1897–1904.
12. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt % NaCl solutions // *Applied Surface Science*. 2018. **431**. P. 143–151.
13. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.
14. Укше Е.А., Леонова Л.С., Букун Н.Г. Газы в расплавленных солях // *Сб. Ионные расплавы*. 1974. № 1.
15. Николаева Е.В. Кинетика катодного восстановления кислорода в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Дис. ... на соиск. ст. к. х. н. Екатеринбург, 2001.
16. Hofmeister M., Klein L., Miran H., Rettig R., Virtanen S., Singer R.F. Corrosion behavior of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl–KCl molten salt // *Corrosion Science*. 2015. **90**. P. 46–53.
17. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt % UCl₃ concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Nuclear Materials*. 2014. **452**. P. 389–396.
18. Luo L.-X., Liu Y.-L., Liu N., Wang L., Yuan L.-Y., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd(III)/Nd(0) couple at liquid Zn electrode in LiCl–KCl melt // *Electrochimica Acta*. 2016. **191**. P. 1026–1036.
19. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A. et al. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminum ions in LiCl–KCl eutectic // *Electrochimica Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
20. Bargi P., Simpson M.F. Potentiometric measurement of activity of rare earth chlorides (La, Gd, Ce, Nd) in LiCl–KCl eutectic salt // *Electrochimica Acta*. 2018. **259**. P. 1120–1128.
21. Delpech S., Jaskiewicz S., Rodrigues D. Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl–KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions // *Electrochimica Acta*. 2014. **144**. P. 383–390.
22. Kumar K., Smith N. D., Lichtenstein T., Kim H. Electrochemical studies of molten sulfates in LiCl–KCl–Na₂SO₄ at 700°C // *Corrosion Science*. 2018. **133**. P. 17–24.
23. Bargi P., Simpson M.F. Determination of activity coefficient of lanthanum chloride in molten LiCl–KCl eutectic salt as a function of cerium chloride and lanthanum chloride concentrations using electromotive force measurements // *J. Nuclear Materials*. 2016. **482**. P. 248–256.
24. Guo Gh., Zhuo W., Wang Y., Zhang J. Europium induced alloy corrosion and creaking in molten chloride media for nuclear applications // *Corrosion Science*. 2020. **163**. 108279.
25. Barraza-Fierro J.I., Espinosa-Medina M.A., Hernandez-Hernandez M., Liu H.D., Sosa-Hernandez E. Effect of Li and Cu addition on corrosion of Fe–40 at % Al intermetallics in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Corrosion Science*. 2012. **59**. P. 119–126.

CORROSION BEHAVIOR OF 12Cr18Ni10Ti STEEL IN LiCl–KCl MELT CONTAINING ADDITIVES OF *f*-ELEMENT CHLORIDESE. A. Karfidov¹, E. V. Nikitina¹, K. E. Seliverstov¹, P. N. Mushnikov¹, K. R. Karimov¹¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

When reprocessing spent nuclear fuel, it is supposed to use LiCl–KCl melt (0.49:0.51) in an inert atmosphere, all metal materials in this salt melt are extremely susceptible to corrosion, besides, during the processing of spent fuel, both the liquid (melt) and the gas phase are saturated with decay products that can act as additional oxidizing agents, increasing the aggressiveness of the environment. The pyrochemical technology of SNF includes operations such as soft chlorination, electrofining and metallization, implying the presence in the melt of compounds of chlorides of rare earth metals lanthanum, cerium and neodymium, as well as uranium(III, IV) chlorides. In this work, the corrosion behavior of 12CR18NI10TI steel in LiCl–KCl melt containing NdCl₃, CeCl₃, LaCl₃, UCl₃ and UCl₄ additives up to 2 wt % was investigated. Corrosion tests lasting 100 hours were performed at a temperature of 500°C in an inert argon atmosphere. It was found that the presence of REM chlorides significantly reduces the degradation of the steel under study. The addition of (REM)Cl₃ leads to the formation of a compound (REM) on the surface of the samples OCl, the thickness and continuity of which increases in the following row: LaCl₃ < NdCl₃ < CeCl₃. The formation of such a compound leads to the inhibition of the corrosion process of steel 12CR18NI10TI due to salt passivation of the surface. The addition of UF₄ to the melt causes significant corrosion of 12CR18NI10TI intercrystalline steel. The introduction of UF₃ into the melt leads to a decrease in the corrosion rate, which is associated with the predominant interaction of trivalent uranium chloride with dissolved molecular oxygen contained in the melt, and the formation of a non-stoichiometric compound with the crystal chemical formula U₃O₇ on the surface of samples according to microrentenospectral analysis.

Keywords: corrosion, alkali metal chlorides, spent nuclear fuel

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Ozeryanaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solevykh sredakh i zashchita ot korrozii [Corrosion of metals in molten salt media and protection against corrosion] // Korroziya i zashchita metallov. Itogi nauki i tekhniki. 1973. 2. P. 171–209. [In Russian].
2. Kochergin V.P. Zashchita metallov ot korrozii v ionnykh rasplavakh i rastvorakh elektrolitov [Protection of metals from corrosion in ionic melts and electrolyte solutions]. Yekaterinburg: Izd-vo UrGU, 1991. [In Russian].
3. Abramov A.V., Polovov I.B., Rebrin O.I., Volkovich V.A., Lisenko D.G. Corrosion behavior of austenitic steels and their components in niobium-containing chloride melts // Russian Metallurgy. 2014. № 2. P. 159–165.
4. Nikitina Ye.V., Tkacheva O.Yu., Karfidov E.A., Rudenko A.V., Mullabayev A.R., Medvedev D.A. Vysokotemperaturnaya korroziya v rasplavlennykh solyakh: uch. Posobiye [High-temperature corrosion in molten salts: a textbook]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo universiteta. [In Russian].
5. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
6. Wang Y., Zhang Sh., Ji X., Wang P., Li W. // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. 13. P. 4891–4900. <https://doi.org/10.20964/2018.05.33>
7. Lambrinou K., Charalampopoulou E., Van der Donck T., Delville R., Schryvers D. // J. Nuclear Materials. 2017. 490. P. 9–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.004>
8. Knödler R. // J Appl Electrochem. 1988. 18. P. 653–656. <https://doi.org/10.1007/BF01022265>
9. Shulga A.V. // J. Nuclear Materials. 2008. 373. № 1–3. P. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.04.050>
10. Raiman S.S., Bartels D.M., Was G.S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water // J. Nuclear Materials. 2017. 493. P. 40–52.
11. Kim S.T., Jeon S., Lee I., Park, Y. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1. // Corrosion Science. 2010. 52. P. 1897–1904.

12. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt % NaCl solutions // *Applied Surface Science*. 2018. **431**. P. 143–151.
13. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.
14. Ukshe Ye.A., Leonova L.S., Bukun N.G. Gazy v rasplavlennykh solyakh [Gases in molten salts] // *Sb. Ionnyye rasplavy*. 1974. № 1. [In Russian].
15. Nikolayeva Ye.V. Kinetika katodnogo vosstanovleniya kisloroda v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Kinetics of cathodic oxygen reduction in molten alkali metal chlorides]. Dissertation for the degree of Ph.D. Yekaterinburg, 2001. [In Russian].
16. Hofmeister M., Klein L., Miran H., Rettig R., Virtanen S., Singer R.F. Corrosion behavior of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl–KCl molten salt // *Corrosion Science*. 2015. **90**. P. 46–53.
17. Hoover R.O., Shaltry M.R., Martin S., Sridharan K., Phongikaroon S. Electrochemical studies and analysis of 1–10 wt % UCl_3 concentrations in molten LiCl–KCl eutectic // *J. Nuclear Materials*. 2014. **452**. P. 389–396.
18. Luo L.-X., Liu Y.-L., Liu N., Wang L., Yuan L.-Y., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd (III)/Nd (0) couple at liquid Zn electrode in LiCl–KCl melt // *Electrochimica Acta*. 2016. **191**. P. 1026–1036.
19. Liu Y.-L., Yuan L.-Y., Ye G.-A. et al. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminum ions in LiCl–KCl eutectic // *Electrochimica Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
20. Bagri P., Simpson M.F. Potentiometric measurement of activity of rare earth chlorides (La, Gd, Ce, Nd) in LiCl–KCl eutectic salt // *Electrochimica Acta*. 2018. **259**. P. 1120–1128.
21. Delpech S., Jaskieowicz S., Rodrigues D. Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl–KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions // *Electrochimica Acta*. 2014. **144**. P. 383–390.
22. Kumar K., Smith N.D., Lichtenstein T., Kim H. Electrochemical studies of molten sulfates in LiCl–KCl– Na_2SO_4 at 700°C // *Corrosion Science*. 2018. **133**. P. 17–24.
23. Bargi P., Simpson M.F. Determination of activity coefficient of lanthanum chloride in molten LiCl–KCl eutectic salt as a function of cerium chloride and lanthanum chloride concentrations using electromotive force measurements // *J. Nuclear Materials*. 2016. **482**. P. 248–256.
24. Guo Gh., Zhuo W., Wang Y., Zhang J. Europium indaced alloy corrosion and ckacking in molten chloride media for nuclear applications // *Corrosion Science*. 2020. **163**. 108279.
25. Barraza-Fierro J.I., Espinosa-Medina M.A., Hernandez-Hernandez M., Liu H.D., Sosa-Hernandez E. Effect of Li and Cu addition on corrosion of Fe–40 at % Al intermetallics in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Corrosion Science*. 2012. **59**. P. 119–126.

УДК 546.62:669.713.72:691.771

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Al–РЗМ В КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. А. В. Руденко^а, *, О. Ю. Ткачева^а, А. А. Катаев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 18.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 08.04.2023 г.

Исследован процесс электролитического получения сплавов Al–Y и Al–Sc в электролите на основе калиевого криолита KF–NaF(10 мас. %)–AlF₃ с криолитовым отношением (КО) 1.5, содержащем оксиды Al₂O₃, Sc₂O₃ или Y₂O₃, в ячейке с вертикальными электродами. Инертным анодом служил сплав Fe–Ni–Cu. Смачиваемый катод представлял из себя графитовую пластинку, покрытую диборидом алюминия. Электролиз проводили при катодной плотности тока 0.2 А/см² и температуре 830°С. Массу добавки Al₂O₃ рассчитывали, исходя из величины выхода по току 60%. Добавку Sc₂O₃ вводили в расплав в количестве 1 мас. %. Массу добавки Y₂O₃ выбирали на основании величины его растворимости в исследуемом расплаве. Для этого было изучено влияние добавок Y₂O₃ на температуру ликвидуса квази-бинарной смеси [KF–NaF(10 мас. %)–AlF₃ (КО = 1.5)]–Y₂O₃ и обнаружено, что в отличие от добавок Sc₂O₃, которые понижают температуру ликвидуса криолитового расплава, небольшие добавки Y₂O₃ приводят к ее резкому увеличению. Найдено, что эффективность электролитического восстановления Y₂O₃, по сравнению с алюминотермическим восстановлением, повышается в 10 раз. При прочих равных условиях эффективность электролитического восстановления Y₂O₃ выше, чем Sc₂O₃. Получены сплавы Al–Y и Al–Sc с содержанием РЗМ 0.6 мас. %. Однако, время достижения максимального извлечения иттрия значительно превышает время извлечения скандия. Металлографические исследования полученных сплавов показали наличие интерметаллидов Al₃Sc и Al₂Y. Сделан вывод о принципиальной возможности низкотемпературного электролитического получения сплавов Al–РЗМ в криолитовых расплавах на основе калиевого криолита в вертикальных ячейках с инертным металлическим анодом и смачиваемым катодом.

Ключевые слова: криолит, расплавы, криолитовое соотношение, оксид иттрия, оксид скандия

DOI: 10.31857/S023510623040060, EDN: XFTAJK

ВВЕДЕНИЕ

Использование лигатуры на основе алюминия с добавками редкоземельных металлов (РЗМ) является одним из перспективных способов получения сплавов с улучшенными свойствами [1]. Легкие конструкционные материалы имеют низкую плотность, высокую прочность, хорошую коррозионную стойкость и находят свое применение в аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, в бытовой технике и др. [2, 3].

Известно, что наиболее эффективной упрочняющей добавкой в алюминиевом сплаве является скандий [3, 4]. Прочность сплавов и коррозионная устойчивость достигаются за счет мелкокристаллической структуры, образующейся в результате модифицирующего действия небольших добавок скандия. Его влияние на микрострук-

туру и улучшение механических свойств алюминиевых сплавов было доказано многими исследователями [5, 6].

Влияние циркония и иттрия на структуру алюминиевых сплавов аналогично влиянию скандия: они организуют металлографическую структуру [2, 7]. Легирование сплавов цирконием и иттрием повышает термическую стабильность сплавов, износостойкость, прочность, увеличивает электропроводность и срок службы изделия [3–6].

Сплавы алюминия с РЗМ получают методом прямого сплавлением металлов или алюминотермическим восстановлением фторидов РЗМ в результате высокотемпературных обменных процессов в среде расплавов солей [8]. Известны методы получения жаро-, коррозионно-, эрозионно-, износостойких сплавов на основе алюминия, легированных иттрием, методом вакуумно-индукционной плавки [9, 10]. Тем не менее, электролитическое получение сплавов алюминия в среде расплавленных солей имеет очевидные преимущества: относительная простота в эксплуатации, небольшое время процесса, непрерывное производство, хорошее качество получаемого сплава и т.д. Кроме того, при электролизе возможно получать сразу многокомпонентные сплавы за счет со-осаждения легирующих компонентов, варьируя параметры процесса и состав электролита.

Наиболее распространенный метод получения алюминиево-скандиевых сплавов – алюминотермическое восстановление ионов ScF_6^{3-} в хлоридно-фторидных расплавах [11]. Сплавы Al–Y можно получать электролизом хлоридных расплавов $\text{LiCl–KCl–Al–Cl}_3\text{–Y}_2\text{O}_3$ (2 мас. %) при 500°C, $\text{NaCl–KCl–AlCl}_3\text{–YCl}_3$ (1.5 мол. %) при 700°C [12, 13]. При этом к недостаткам этого способа можно отнести образование газообразного хлора на аноде, гигроскопичность компонентов электролита (AlCl_3), что приводит к существенному зашламлению электролизной ванны и нарушению технологического процесса.

Фторидные расплавленные смеси, отличающиеся меньшей летучестью и гигроскопичностью, также могут служить средой электролитического процесса. Авторы [14] синтезировали сплав Al–Y в расплаве $\text{YF}_3\text{–LiF–AlF}_3$ с добавками оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{–Al}_2\text{O}_3$. Электролиз проводили в ячейке с вертикальным молибденовым катодом при плотности тока 8 А/см² и температуре 1050°C. Сообщается, что на катоде образовывалось большое количество капель, состоящих из Y и интерметаллида Y_2Al , что указывает на плохую смачиваемость поверхности катода металлами.

В последнее время активно разрабатываются более энергоэффективные и экономичные способы получения сплавов алюминия со скандием, цирконием и др. электролизом низкоплавких расплавов на основе калиевого криолита, содержащих растворенные оксиды легирующих металлов [15–19].

Процесс, как правило, проводят при 800°C в ячейках с жидким алюминиевым катодом и вертикальным графитовым анодом в расплаве KF–NaF (10 мас. %)– AlF_3 с добавками оксидов. Авторами [20] показано, что Al–Sc сплав можно получать алюминотермическим способом с содержанием Sc до 0.94 мас. %, используя в качестве солевого флюса этот же электролит. Однако электролиз криолитового расплава с добавками 4–6 мас. % Sc_2O_3 позволяет получать сплавы с концентрацией Sc до 2.5 мас. %. Эти же авторы [18] получали электролизом расплава KF–NaF (10 мас. %)– $\text{AlF}_3\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–Sc}_2\text{O}_3$ твердые осадки Al–Sc на вертикальном алитированном вольфрамовом катоде. Сообщается, что на катоде образовывались твердые рыхлые осадки с большим количеством металлических вкраплений. По данным РФА осадки содержали интерметаллид Al_3Sc , а также солевые фазы KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и $\text{KAl}_4\text{F}_{13}$, что свидетельствует о солевой пассивации катода.

Следует отметить, что основными преимуществами низкотемпературного электролиза алюминия и его сплавов является возможность использования инертных или ма-

лорасходуемых анодов и смачиваемых катодов, что предполагает новую организацию электролитического процесса и дизайн электролизера, а именно, электролизную ванну с вертикально расположенными электродами. Такая конструкция по предварительным расчетам позволит снизить энергопотребление на 25%, повысить выход по току при сохранении высокой плотности тока, уменьшить размеры ячейки [21].

Целью настоящей работы является исследование процесса получения сплавов алюминия с иттрием и скандием электролизом расплавов $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$, содержащих оксиды Al_2O_3 , Sc_2O_3 и Y_2O_3 , в электрохимических ячейках с вертикальными электродами: инертным анодом и смачиваемым катодом.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление электролита

Электролит $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) готовили сплавлением двух криолитов KF-AlF_3 и NaF-AlF_3 с таким же KO . Натриевый криолит NaF-AlF_3 получали из индивидуальных солей NaF (о. с. ч., “Вектон”) и AlF_3 (х. ч., “Вектон”). Для приготовления калиевого криолита KF-AlF_3 вместо KF использовали кислую соль $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (ч., “Вектон”), которая разлагается при нагревании на KF и HF . Выделение газообразного HF способствует дополнительной очистке расплава. Подробно методика приготовления описана в работе [22].

Оксиды Sc_2O_3 и Y_2O_3 (о. с. ч., “Вектон”) предварительно сушили при 400°C в течение 4 ч.

Методика проведения электролиза

Электролиз расплава $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ с добавками Al_2O_3 , Sc_2O_3 или Y_2O_3 проводили в ячейке с вертикальным расположением электродов.

Материал анода — сплав Fe-Ni-Cu , который считается одним из самых перспективных для использования в качестве инертного (мало-расходуемого) кислород-выделяющего анода при электролизе низкоплавких криолитовых расплавов [23]. Подготовленный для электролиза металлический анод (сплав Fe-Ni-Cu) показан на рис. 1а. К нему на резьбе прикрепляли токоподвод из нержавеющей стали, который защищали от взаимодействия с воздухом и расплавом алундовым чехлом, а место крепления изолировали пастой на основе Al_2O_3 . Пространство между токоподводом и чехлом заполняли порошком Al_2O_3 .

В качестве смачиваемого катода использовали графитовую пластинку, покрытую диборидом алюминия. Наши предыдущие исследования [24] показали, что поверхность борированного графита хорошо смачивается жидким алюминием. Электролитическое борирование поверхности графитового катода проводили в две стадии. На первой стадии электролиз вели в расплаве KF-AlF_3 ($\text{KO} = 1.3$) с добавками KBF_4 (0.5 мас. %) при плотности тока 0.02 A/cm^2 и 700°C . На второй стадии электролиз вели в электролите KF-AlF_3 ($\text{KO} = 1.3$) с добавками Al_2O_3 при плотности стока 0.2 A/cm^2 . Внешний вид катода до и после борирования показан на рис. 1б и 1в.

Для получения алюминиевых сплавов в алундовый тигель объемом 500 мл загружали приготовленный электролит $\text{KF-NaF(10 мас. \%)-AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) и нагревали до 830°C (температура ликвидуса этой системы составляет 793°C [22]). После полного расплавления электролита в ячейку добавляли металлический алюминий в количестве 20% от массы расплава, что позволяло отбирать пробы алюминия в течение всего эксперимента.

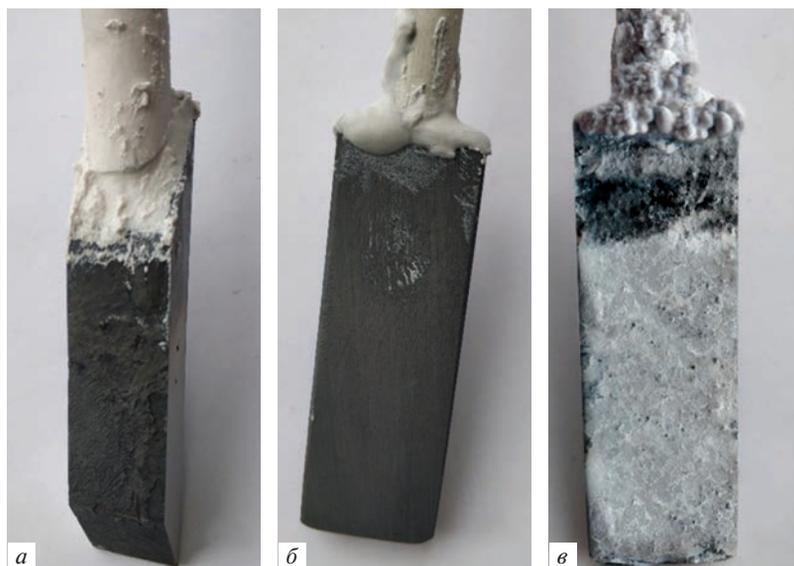


Рис. 1. Внешний вид анода и катода до электролиза: *а* – металлический анод, *б* – графитовый катод до борирования, *в* – графитовый катод после борирования.

Электролиз вели при катодной плотности тока 0.2 А/см^2 . Достаточно низкое значение плотности тока было выбрано для того, чтобы избежать выделения щелочного металла и, как следствие, разрушения катода. Экспериментально было выявлено, что при плотности тока 0.2 А/см^2 катод работает стабильно, и его поверхность не подвергается заметным изменениям на протяжении более 100 ч электролиза. Кроме того, авторы [18] показали, что при плотности тока выше 0.3 А/см^2 катод может покрываться нерастворимыми осадками электролита и пассивироваться.

По данным [18] при электролизе алюминия в криолитовом расплаве на основе калиевого криолита выход по току (ВТ) при плотности тока 0.2 А/см^2 составляет 67%. Поэтому оксид алюминия в электролит добавляли из расчета 60% ВТ. Добавку Sc_2O_3 вводили в расплав в количестве 1 мас. %. Для выбора массы добавки Y_2O_3 были проведены исследования растворимости оксида в расплаве $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. \%})-\text{AlF}_3$.

В течение электролиза с помощью танталового черпачка отбирали пробы электролита и алюминия, которые анализировали на содержание Sc и Y. Анализ проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Микрофотографии сплава Al–Sc получали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энергодисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Структуру сплава Al–Y изучали на микроскопе Phenom ProX (Phenom-World, Голландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворимость Y_2O_3 в расплаве $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. \%})-\text{AlF}_3$

Перед проведением электролиза для выбора массы вводимой в электролит добавки Y_2O_3 было определено влияние Y_2O_3 на температуру ликвидуса квази-бинарной систе-

Таблица 1. Влияние Y_2O_3 на температуру ликвидуса квази-бинарной системы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Y_2O_3$

Концентрация Y_2O_3 , мас. %	0	0.6	1.69	2.52	3.34	4.95
Температура ликвидуса, °С	793	830	872	870	825	875
Концентрация Sc_2O_3 , мас. %	0	2.07	4.09	6.08	8.02	9.92
Температура ликвидуса, °С	793	787	777	771	791	830

мы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Y_2O_3$ методом термического анализа. Результаты представлены в табл. 1. Там же приведены температуры ликвидуса системы $[KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3 (KO = 1.5)]-Sc_2O_3$ в интервале концентраций Sc_2O_3 от 0 до 5 мас. % [25].

В отличие от добавок Sc_2O_3 , которые понижают температуру ликвидуса криолитового расплава, небольшие добавки Y_2O_3 приводят к резкому ее увеличению. Поэтому при получении сплавов $Al-Y$ во время электролиза оксид Y_2O_3 добавляли в электролит в количестве 0.5 мас. %. Согласно данным табл. 1 растворимость Y_2O_3 при температуре 830°С составляет 0.6 мас. %.

Алюминотермическое восстановление Y_2O_3

При электролизе криолитовых расплавов с добавкой Sc_2O_3 в присутствии жидкометаллического алюминиевого катода параллельно электрохимическим процессам имеет место алюминотермическое восстановление оксида скандия. Авторы [26] показали, что при начальном содержании Sc_2O_3 1 мас. % в расплаве $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3-Sc_2O_3$ алюминотермическое восстановление Sc_2O_3 протекает полностью за 90 мин при 800°С, при этом содержание Sc в Al составляет 0.3 мас. %, и извлечение Sc из оксида достигает 60%.

Исследование процесса алюминотермического восстановления Y_2O_3 проводили в присутствии расплавленного алюминия при 830°С в расплаве $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3$. Содержание иттрия в пробах алюминия и расплава, отобранных в течение эксперимента, представлено на рис. 2.

Максимальная концентрация иттрия в алюминии, равная 0.06 мас. %, была достигнута уже после 10 мин выдержки, и в течение 6 ч концентрация иттрия как в электролите, так и в алюминии практически не менялась. Суммарное количество иттрия в электролите и в алюминии соответствует количеству иттрия, внесенного в расплав вместе с Y_2O_3 . Таким образом, за счет алюминотермического восстановления при 830°С в жидкий алюминий перешло 5.5% добавленного иттрия.

Электролитическое получение сплавов $Al-Sc$ и $Al-Y$

Изменение напряжения на ячейке в процессе электролиза расплава $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3$, содержащего Al_2O_3 , Y_2O_3 или Sc_2O_3 , показано на рис. 3. В течение первого часа электролиза в криолитовый расплав добавляли Al_2O_3 , для того чтобы достичь устойчивого прохождения процесса. Затем вводили добавки Y_2O_3 или Sc_2O_3 , при этом питание ванны оксидом алюминия прекращали. Электролиз протекал стабильно во всех экспериментах, о чем свидетельствовало постоянное напряжение на ячейке.

Как следует из рис. 3, при выбранных условиях проведения процесса $Al-Sc$ сплав, содержащий 0.6 мас. % Sc , образуется в течение 30 мин. В отличие от сплава $Al-Sc$ сплав $Al-Y$ с постоянной концентрацией Y 0.6 мас. % формируется в течение 6 ч.

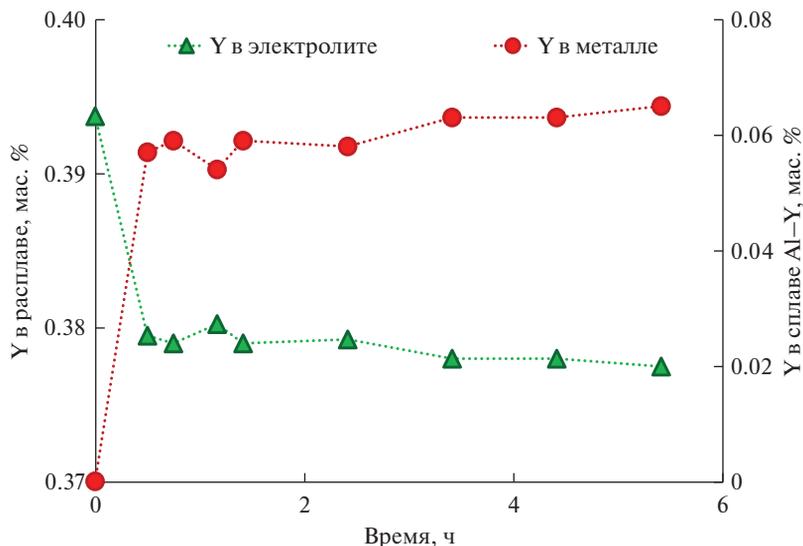


Рис. 2. Содержание иттрия в алюминии и расплаве $\text{KF}-(10 \text{ мас. \% NaF})-\text{AlF}_3$ в процессе алюминотермического восстановления Y_2O_3 .

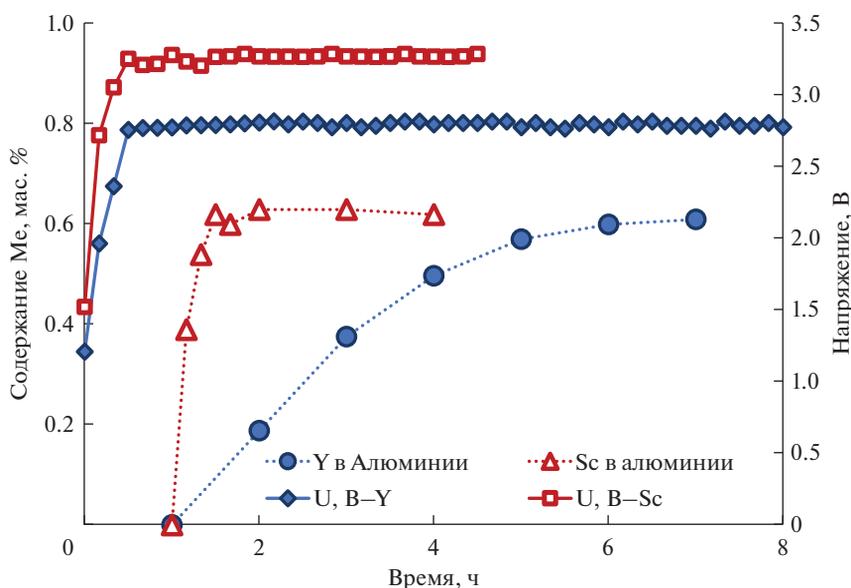


Рис. 3. Изменение напряжения и содержание РЗМ в электролите и алюминии в течение электролиза.

Результаты химического анализа на содержание Y и Sc в электролите и алюминии представлены в табл. 2. Баланс по массе для Y и Sc, находящихся в электролите и в алюминии, соблюдается. При этом, в алюминиевом сплаве обнаружено 25% от добавленного количества Sc и 40% от добавленного количества Y. Можно отметить, что эф-

Таблица 2. Масса Y и Sc в пробах электролита и алюминия

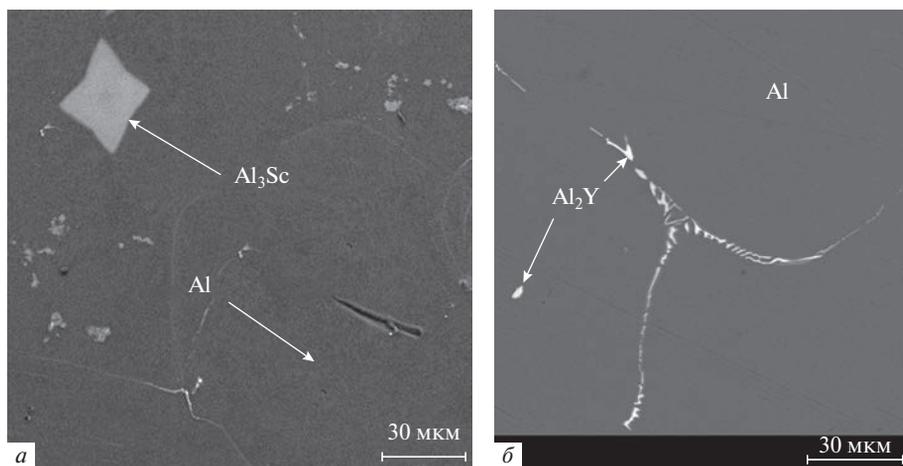
Y, г. в эл-те	Y, г в алюм.	Σ Y, г.	Sc, г. в эл-те	Sc, г. в алюм.	Σ Sc, г.
0.7834	0.0001	0.7854	0.9751	0.0000	0.9751
0.6961	0.0903	0.7864	0.8317	0.1443	0.9760
0.6019	0.1805	0.7824	0.7752	0.1998	0.9750
0.5447	0.2387	0.7834	0.7447	0.2294	0.9741
0.5126	0.2738	0.7864	0.7520	0.2220	0.9740
0.4984	0.2880	0.7864	0.7399	0.2331	0.9730
0.4916	0.2928	0.7844	0.7419	0.2331	0.9750

фективность электролитического восстановления Y_2O_3 по сравнению с алюминотермией увеличилась в 10 раз. Таким образом, несмотря на кинетические затруднения электролитического восстановления Y_2O_3 , связанные, возможно, с низкой величиной его растворимости, извлечение Y более существенно по сравнению с извлечением Sc из их оксидов.

Подобное явление наблюдали авторы [26], сравнивая электролиз оксидно-фторидных расплавов, содержащих оксиды скандия и циркония. Большее извлечение Zr в процессе электровосстановления объясняется как большей термодинамической вероятностью, так и более положительной величиной потенциала восстановления.

Результаты металлографического исследования полученных сплавов Al–Sc и Al–Y приведены на рис. 4а и 4б. На микрофотографии сплава Al–Sc (рис. 4а) отмечены участки, соответствующие фазам алюминия и интерметаллида Al_3Sc . На микрофотографии сплава Al–Y (рис. 4б) присутствуют фазы Al и интерметаллида Al_2Y . Такой же состав интерметаллида был получен электролизом расплава $LiF-YF_3-AlF_3-Y_2O_3-Al_2O_3$ при $1050^\circ C$ [14].

Таким образом, в результате электролиза расплава $KF-NaF(10 \text{ мас. \%})-AlF_3$, содержащего оксиды алюминия и РЗМ, были получены сплавы Al–Sc и Al–Zr, содержащие интерметаллиды скандия и иттрия.

**Рис. 4.** Микрофотографии сплавов Al–Sc и Al–Y.

ВЫВОДЫ

Получены сплавы Al–Y и Al–Sc электролизом расплава $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. } \%)\text{-AlF}_3$ с $\text{KO} = 1.5$, содержащем оксиды Al_2O_3 , Sc_2O_3 или Y_2O_3 , при 830°C в ячейке с вертикальными электродами. Найдено, что при прочих равных условиях эффективность электролитического восстановления Y_2O_3 выше, чем Sc_2O_3 . Однако, время достижения максимального извлечения Y значительно превышает время извлечения Sc.

Показана принципиальная возможность низкотемпературного электролитического получения сплавов Al–РЗМ в криолитовых расплавах на основе калиевого криолита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ri E.Kh., Ri Kh., Goncharov A.V. Effect of Al–Y–Ce–La master alloy on structure formation, liquation processes and properties of AK7ch silumine (Al9) // MATEC Web of Conferences. 2019. **298**.
2. Zou H., Zeng X., Zhai C., Ding W. The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg–5 wt % Zn–2 wt % Al alloy // Materials Science and Engineering A. 2005. **402**. P. 142–148.
3. Huang K., Feng Q., Zhou W., Ren Y., Huang L., Xiang J., Tang H., Zhu Y., Wei Y. Enhancement of strength mechanical and corrosion resistance of 7055 alloy with minor Sc and Y addition // Mater. Res. Express 8. 2021. № 016524.
4. Никитин В.И., Кривопалов Д.С., Никитин К.В., Напалков В.И., Махов С.В. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al–Sc // Литейное производство. 2014. № 11. С. 5–8.
5. Chen Y., Liu C.Y., Ma Z.Y., Huang H.F., Peng Y.H., Hou Y.F. Effect of Sc addition on the microstructure, mechanical properties, and damping capacity of Al–20Zn alloy // Materials characterization. 2019. **159**. P. 109892.
6. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys // Materials Science & Engineering A. 2019. **459**. P. 603–612.
7. Liao W., Jiang W., Yang X.-Sh., Wang H., Ouyang L., Zhu M. Enhancing (de) hydrogenation kinetics properties of the Mg/MgH₂ system by adding ANi₅ (A 1/4 Ce, Nd, Pr, Sm, and Y) alloys via ball milling // Journal of Rare Earths. 2021. **39**. P. 1010–1016.
8. Скачков В.М., Яценко С.П. Получение Sc, Zr, Hf, Y лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
9. Конокотин С.П., Яцюк И.В., Добрынин Д.А., Азаровский Е.Н. Влияние иттрия на качество литых заготовок из сплавов на основе алюминия // Научно-технический журн. “Труды ВАМИ”. 2020. № 3.
10. Снитовский Ю.П. Фазовый состав и концентрации иттрия в пленках при осаждении алюминия и алюминиевых сплавов из газовой фазы // Вестник Югорского государственного университета. 2021. **4**. № 63. С. 16–31.
11. Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95–96.
12. He J., Hua Zh., Liu H., Xu L., He Sh., Yang Y., Zhao Zh. Redox behavior of yttrium and electrochemical formation of Y–Al alloys in molten chlorides // J. Electrochem. Soc. 2018. **165**. № 11. P. 598–603.
13. Yan Y.D., Yang X.N., Huang Y., Xue Y., Zhang M.L., Han W., Zhang Zh. Direct electrochemical formation of different phases Al–Y alloys by co-deposition in LiCl–KCl melts // Rare Met Mater Eng. 2016. **45**. № 2. P. 272.
14. Yu G., Zhou L., Liu F., Pang S., Chen D., Zhao H., Zuo Zh. Electrochemical co-reduction of Y(III) and Al(III) in a fluoride molten salt system and electrolytic preparation of Y–Al intermediate alloys // J. Rare Earths. 2022. **40**. № 8. P. 1945–1952.
15. Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Suzdaltsev A.V., Zaikov Y.P. Extraction of zirconium from its oxide during electrolysis of the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melts // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2022. **63**. № 4. P. 379–384.
16. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.
17. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов // Бутлеровские сообщения. 2018. **56**. № 10. С. 75–83.

18. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // J. Electrochemical Society. 2019. **166**. № 8. P. D252–D257.
19. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
20. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
21. Report of the American Society of Mechanical Engineers. Technical Working Group on Inert Anode Technologies. The U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. CRTD – V. 53. 1999.
22. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы $\text{KF}-\text{AlF}_3$ // Расплавы. 2008. № 4. С. 44–50.
23. Yasinskiy A.S., Padamata S.K., Polyakov P.V., Shabanov A.V. An update on inert anodes for aluminium electrolysis // Non-ferrous Metals. 2020. № 1. P. 15–23.
24. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O.Y. Borated graphite cathodes for low-temperature aluminum electrolysis // Chimica Techno Acta. 2022. **9**. № 2. P. 20229208.
25. Руденко А.В., Катаев А.А., Закирьянова И.Д., Ткачева О.Ю. Влияние Sc_2O_3 на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов $\text{KF}-\text{AlF}_3$ и $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 22–26.
26. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.

LOW-TEMPERATURE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF Al-REM ALLOYS IN CRYOLITE MELTS

A. V. Rudenko¹, O. Yu. Tkacheva¹, A. A. Kataev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The process of electrolytic production of Al–Y and Al–Sc alloys in an electrolyte based on potassium cryolite $\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ wt } \%) - \text{AlF}_3$ with a cryolite ratio (CR) of 1.5, containing Al_2O_3 , Sc_2O_3 , or Y_2O_3 oxides, in a cell with vertical electrodes has been studied. The Fe–Ni–Cu alloy served as an inert anode. The wetted cathode was a graphite plate coated with the aluminum diboride. The electrolysis was carried out at a cathode current density of 0.2 A/cm^2 and a temperature of 830°C . The Al_2O_3 mass was calculated based on the value of the current efficiency of 60%. The Sc_2O_3 additive was introduced into the melt in an amount of 1 wt %. The mass of the Y_2O_3 additive was chosen based on its solubility in the melt under study. For this, the influence of Y_2O_3 additives on the liquidus temperature of the quasi-binary mixture $[\text{KF}-\text{NaF}(10 \text{ wt } \%) - \text{AlF}_3 (\text{KO} = 1.5)] - \text{Y}_2\text{O}_3$ was determined and it was found that, in contrast to Sc_2O_3 additives, which lower the liquidus temperature of the cryolite melt, small additions of Y_2O_3 lead to its sharp increase. It has been found that the efficiency of the electrolytic reduction of Y_2O_3 is 10 times higher than that of the aluminothermic reduction. Other things being equal, the efficiency of the electrolytic reduction of Y_2O_3 is higher than that of Sc_2O_3 . Alloys Al–Y and Al–Sc with a REM content of 0.6 wt % have been obtained. However, the time to reach the maximum recovery of yttrium significantly exceeds the time to recover scandium. Metallographic studies of the obtained alloys indicated the presence of Al_3Sc and Al_2Y intermetallic compounds. A conclusion is made about the fundamental possibility of low-temperature electrolytic production of Al-REM alloys in cryolite melts based on potassium cryolite in vertical cells with an inert metal anode and a wetttable cathode.

Keywords: cryolite, melts, cryolite ratio, yttrium oxide, scandium oxide

REFERENCES

1. Ri E. Kh., Ri Kh., Goncharov A.V. Effect of Al–Y–Ce–La master alloy on structure formation, liquation processes and properties of AK7ch silumine (Al9) // MATEC Web of Conferences. 2019. **298**.
2. Zou H., Zeng X., Zhai C., Ding W. The effects of yttrium element on microstructure and mechanical properties of Mg–5 wt % Zn–2 wt % Al alloy // Materials Science and Engineering A. 2005. **402**. P. 142–148.
3. Huang K., Feng Q., Zhou W., Ren Y., Huang L., Xiang J., Tang H., Zhu Y., Wei Y. Enhancement of strength mechanical and corrosion resistance of 7055 alloy with minor Sc and Y addition // Mater. Res. Express 8. 2021. № 016524.
4. Nikitin V.I., Krivopalov D.S., Nikitin K.V., Napalkov V.I., Makhov S.V. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu modifitsiruyushchey ligatury A–Sc [Influence of crystallization conditions on the structure of the modifying master alloy A–Sc] // Liteynoye proizvodstvo. 2014. № 11. P. 5–8. [In Russian].
5. Chen Y., Liu C.Y., Ma Z.Y., Huang H.F., Peng Y.H., Hou Y.F. Effect of Sc addition on the microstructure, mechanical properties, and damping capacity of Al–20Zn alloy // Materials characterization. 2019. **159**. P. 109892.
6. Prach O., Trudonoshyn O., Randelzhofer P., Körner C., Durst K. Effect of Zr, Cr and Sc on the Al–Mg–Si–Mn high-pressure die casting alloys // Materials Science & Engineering A. 2019. **459**. P. 603–612.
7. Liao W., Jiang W., Yang X.-Sh., Wang H., Ouyang L., Zhu M. Enhancing (de) hydrogenation kinetics properties of the Mg/MgH₂ system by adding ANi₅ (A 1/4 Ce, Nd, Pr, Sm, and Y) alloys via ball milling // J. Rare Earths. 2021. **39**. P. 1010–1016.
8. Skachkov V.M., Yatsenko S.P. Polucheniye Sc, Zr, Hf, Y ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennykh reaktsiy v rasplavakh soley [Obtaining Sc, Zr, Hf, Y master alloys based on aluminum by the method of high-temperature exchange reactions in molten salts] // Tsvetnyye metally. 2014. № 3. P. 22–26. [In Russian].
9. Konokotin S.P., Yatsyuk I.V., Dobrynin D.A., Azarovskiy Ye.N. Vliyaniye ittriya na kachestvo litnykh zagotovok iz splavov na osnove alyuminiya [Influence of yttrium on the quality of cast billets from aluminum-based alloys] // Nauchno-tekhnicheskii zhurnal “Trudy VAMI”. 2020. № 3. [In Russian].
10. Snitovskiy Yu.P. Fazovyy sostav i kontsentratsii ittriya v plenkach pri osazhdenii alyuminiya i alyuminiyevykh splavov iz gazovoy fazy [Phase composition and concentrations of yttrium in films during the deposition of aluminum and aluminum alloys from the gas phase] // Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta. 2021. **4**. № 63. P. 16–31. [In Russian].
11. Makhov S.V., Moskvitin V.I. Sovremennaya tekhnologiya polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury [Modern technology for obtaining aluminum-scandium ligatures] // Tsvetnyye metally. 2010. № 5. P. 95–96. [In Russian].
12. He J., Hua Zh., Liu H., Xu L., He Sh., Yang Y., Zhao Zh. Redox behavior of yttrium and electrochemical formation of Y–Al alloys in molten chlorides // J. Electrochem. Soc. 2018. **165**. № 11. P. 598–603.
13. Yan Y.D., Yang X.N., Huang Y., Xue Y., Zhang M.L., Han W., Zhang Zh. Direct electrochemical formation of different phases Al–Y alloys by co-deposition in LiCl–KCl melts // Rare Met Mater Eng. 2016. **45**. № 2. P. 272.
14. Yu G., Zhou L., Liu F., Pang S., Chen D., Zhao H., Zuo Zh. Electrochemical co-reduction of Y(III) and Al(III) in a fluoride molten salt system and electrolytic preparation of Y–Al intermediate alloys // J. Rare Earths. 2022. **40**. № 8. P. 1945–1952.
15. Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Suzdaltsev A.V., Zaikov Y.P. Extraction of zirconium from its oxide during electrolysis of the KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ melts // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2022. **63**. № 4. P. 379–384.
16. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Y. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.
17. Nikolayev A. Yu., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Elektroydeleniye alyuminiya i skandiya iz fluoridnykh i oksidno-floridnykh rasplavov [Electrical release of aluminum and scandium from fluoride and oxide-fluoride melts] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **56**. № 10. P. 75–83. [In Russian].
18. Nikolaev A. Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from KF–AlF₃–Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // J. Electrochemical Society. 2019. **166**. № 8. P. D252–D257.
19. Nikolayev A. Yu., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno-floridnykh i fluoridnykh rasplavakh [A new method for the synthesis of Al–Sc master alloys in oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].

20. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 133–138.
21. Report of the American Society of Mechanical Engineers. Technical Working Group on Inert Anode Technologies. The U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies. CRTD – Vol. 53. 1999.
22. Dedyukhin A.Ye., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Red'kin A.A., Zaykov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Vliyaniye NaF na elektroprovodnost' i temperaturu likvidusa rasplavlennoy sistemy KF–AlF₃ [Influence of NaF on the electrical conductivity and liquidus temperature of the molten KF–AlF₃ system] // *Rasplavy*. 2008. № 4. P. 44–50. [In Russian].
23. Yasinskiy A.S., Padamata S.K., Polyakov P.V., Shabanov A.V. An update on inert anodes for aluminium electrolysis // *Non-ferrous Metals*. 2020. № 1. P. 15–23.
24. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O.Y. Borated graphite cathodes for low-temperature aluminum electrolysis // *Chimica Techno Acta*. 2022. 9. № 2. P. 20229208.
25. Rudenko A.V., Katayev A.A., Zakir'yanova I.D., Tkacheva O.Yu. Vliyaniye Sc₂O₃ na fiziko-khimicheskiye svoystva legkoplavkikh kriolitovykh rasplavov KF–AlF₃ i KF–NaF–AlF₃ [Effect of Sc₂O₃ on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃] // *Tsvetnyye metally*. 2017. № 11. P. 22–26. [In Russian].
26. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 133–138.

УДК 54.057-544.6.018.42-14

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА В ИОННОМ РАСПЛАВЕ

© 2023 г. А. В. Вараксин^а, *, С. А. Петрова^а, А. А. Ремпель^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vorax@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Карбиды тугоплавких металлов TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC обладают превосходными физическими, химическими и механическими свойствами в качестве материалов для ультравысокотемпературной керамики. Из них наиболее тугоплавкими являются TaC и HfC, температуры плавления которых приближаются к 4000°С. Нельзя не отметить высокую твердость, прочность и износостойкость тугоплавких карбидов. Отсюда вытекает закономерный интерес к высокоэнтروпийным карбидам на их основе, которые становятся важным классом новых керамических материалов, поскольку потенциально обладают более совершенными прикладными свойствами. Однако получение таких материалов классическими металлургическими методами является сложной задачей. В современных исследованиях чаще всего образцы высокоэнтропийных карбидов синтезируют, используя дорогостоящее специальное оборудование (методы плазменно-искрового спекания, высокоэнергетические планетарные мельницы и т.п.) и сравнительно длительную подготовку прекурсоров к производству образцов. В настоящей работе описывается новый подход к синтезу многокомпонентного карбида состава $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$ с помощью электрохимического процесса при температуре, не превышающей 1173 К. Метод основан на явлении бестокового переноса металлов в расплавах солей. После проведения последовательного переноса металлов образец отмывался от электролита, затем спекался в вакуумной печи. По данным рентгенофазового анализа полученный высокоэнтропийный карбид представляет собой однофазный твердый раствор с ГЦК структурой. Дифрактограмма синтезированного образца имеет хорошее согласие с расчетной дифрактограммой, полученной по формуле Дебая для суперячейки из 64000 атомов. Компактный образец высокоэнтропийного карбида изготавливался прессованием в пресс-форме таблетки диаметром 10 мм с добавлением кобальта в качестве матричного металла. После вакуумного спекания образец подвергался шлифовке для подготовки к исследованию на сканирующем электронном микроскопе. Было выполнено элементное картирование поверхности образца, которое показало удовлетворительное распределение металлов, входящих в состав высокоэнтропийного карбида. Измеренная микротвердость образца оказалась меньше, чем встречающиеся значения в публикациях других авторов, что может быть связано с некоторой остаточной пористостью образца.

Ключевые слова: высокоэнтропийный карбид, ионный расплав, низкотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0235010623040084, EDN: XEPZTD

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийный карбид (ВЭК) впервые был описан в 2010 г. Брайцей с коллегами [1], которые синтезировали тонкую пленку $(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$ методом реактивного магнетронного распыления. В последующие годы ВЭК изучались на предмет различных возможных применений [2–5], включая защитные покрытия и сверхвысокотемпературную керамику. Сверхвысокотемпературная керамика, представленная, в первую очередь, соединениями ZrB_2 [5], HfB_2 [6] и TaC [7, 8] является материалом, способным выдерживать экстремальновысокие температуры, благодаря высокой термической стабильности, высокой твердости, высокой механической прочности, хорошей стойкости к ползучести и износу [9]. Такие сверхвысокотемпературные керамики, особенно в форме карбидов переходных металлов с добавками SiC , широко используются в качестве режущих инструментов и деталей, устойчивых к высокотемпературным трибологическим воздействиям [10–13]. Однофазные ВЭК привлекательны для этих применений из-за их низкой теплопроводности и хорошей стойкости к ползучести и окислению при высоких температурах [14–23]. В дополнение к свойствам покрытий при сверхвысоких температурах в последние годы также изучались биосовместимость [22, 24], магнитные свойства [25] и электрические свойства [26, 27] ВЭК.

В настоящее время ВЭК является вторым наиболее изученным высокоэнтропийным керамическим материалом после высокоэнтропийных оксидов ввиду привлекательности свойств.

Основными методами получения ВЭК на данный момент являются:

1) Размол в высокоэнергетических мельницах с мелющими телами в виде шаров – наиболее распространенный твердофазный метод получения ВЭК и других высокоэнтропийных керамических материалов [28, 29]. Обычно за ним следуют различные виды термического воздействия.

2) Различные виды термообработки – в частности, плазменно-искровое спекание [16] является одним из самых популярных способов синтеза компактных образцов высокоэнтропийных карбидов, хотя классические методы спекания, такие как горячее прессование [30, 31], остаются востребованными до сих пор. Недавно группа исследователей объединила высокоскоростное и плазменно-искровое спекание для ускорения синтеза и интенсификации уплотнения образца [32]. Такой метод, получивший название реактивное плазменно-искровое спекание, был использован для синтеза в том числе $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{C}$ [33].

3) Карботермическое восстановление – в качестве прекурсоров для ВЭК используются соответствующие оксиды, смесь которых с углеродом подвергают активации в планетарной мельнице и затем нагревают в печи до температуры 2000°C при пониженном давлении [34].

В настоящей работе предложен синтез высокоэнтропийного карбида состава $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$ в расплаве солей с последующим высокотемпературным отжигом в вакуумной печи. К преимуществам предлагаемого метода можно отнести использование сравнительно невысокой температуры и доступность оборудования.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

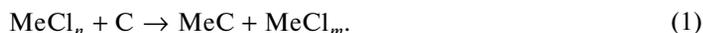
Синтез ВЭК в солевом расплаве основан на явлении бестокового переноса [35] металла на частицы углерода. Суть этого явления можно описать следующим образом – если в электролит (солевой расплав) поместить металл, его соль и углерод, то данную систему можно описать как гальванический элемент, где металл является анодом, а углерод катодом:



Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы металлов в расплаве NaCl [36, 37]

Me^{n+}/Me	$-E, В$
Nb^{3+}/Nb	1.10
Ta^{3+}/Ta	1.14
Ti^{3+}/Ti	1.84
Zr^{2+}/Zr	1.91
Hf^{2+}/Hf	1.95

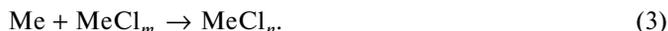
Рассмотрим пример поведения подобной системы при наличии соли металла в виде хлорида в низшей степени окисления n . При этих условиях на поверхности катода, т.е. на поверхности углерода, проходит реакция карбидообразования (1), которая является движущей силой процесса с образованием соли металла в высшей степени окисления m :



Далее гальванический элемент можно описать следующим образом:



Для восстановления ионного равновесия вблизи анода гальванопары в расплаве электролита, то есть вблизи металла, должна пройти реакция окисления металла



Далее происходит реакция (1) и процесс замыкается в цикл до выравнивания потенциалов гальванического элемента.

Для реализации этой схемы синтеза ВЭК необходимо постадийно организовать перенос металла на углерод с образованием первичного карбида, а затем перенос остальных металлов на полученный карбид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного карбида был выбран карбид титана, так как металлический титан имеет промежуточное значение электродного потенциала в расплавленных хлоридах. Стандартные электродные потенциалы металлов, входящих в состав ВЭК приведены в табл. 1.

Для получения карбида титана исходным сырьем служил порошок титана марки BT1-0 (ООО “НПП Наука”, г. Екатеринбург) и технический углерод OMCARB P140 (ООО “Омсктехуглерод”). Средой для проведения реакции служил расплав эквимольной смеси NaCl–KCl, температура процесса 1123 К, время выдержки 6 ч, газовая среда – аргон высокой чистоты. Концентрация ионов титана в 5% задавалась гексафторотитанатом калия. После выдержки и охлаждения до комнатной температуры продукт с электролитом извлекался из тигля и промывался деионизованной водой до полного растворения солей. Финишная промывка осуществлялась этиловым спиртом, сушка в сушильном шкафу при температуре 60°C. Полученный осадок был идентифицирован методом рентгенофазового анализа как карбид титана.

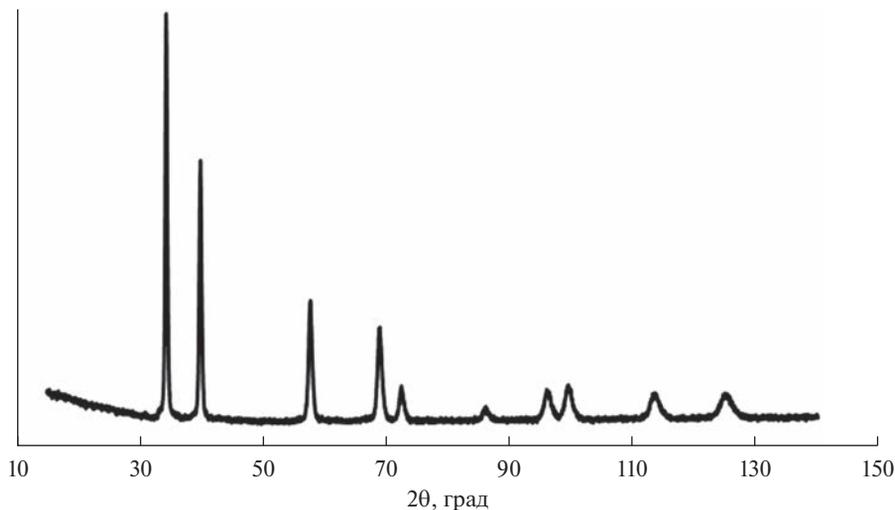


Рис. 1. Дифрактограмма образца $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$, 2θ – угол Брэгга (град).

Далее на полученный карбид титана совместно переносились ниобий и тантал. Металлы использовались в виде порошков (ООО “НПП Наука”, г. Екатеринбург). Процесс проводился в среде эквимольной смеси NaCl – KCl в аналогичных для получения карбида титана условиях. Концентрация ионов металла задавалась гептафторотанталатом калия. Отмытый от солей и высушенный порошок помещался в расплав NaCl – KCl для финальной стадии совместного переноса циркония и гафния. Концентрация ионов металлов задавалась гексафтороцирконатом калия. Итоговый состав, содержащий все необходимые компоненты, был спрессован в таблетку диаметром 20 мм с добавлением органического связующего и подвергнут спеканию в вакуумной печи при температуре 1723 К в течение одного часа. После спекания образец был растерт в агатовой ступке и повторно спрессован и спечен при тех же условиях. После повторного спекания таблетку снова растерли в агатовой ступке. Таким образом был получен конечный продукт синтеза. Для изготовления компактных образцов синтезированный порошок был перемешан с порошком кобальта в количестве 6%, спрессован в пресс-форме в таблетку диаметром 10 мм и спечен в вакуумной трубчатой печи при температуре 1723 К в течение часа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма образца, полученная на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS ЦКП Урал-М методом порошковой рентгеновской дифракции, приведена на рис. 1. Положение пиков на дифрактограмме говорит о том, что образец имеет ГЦК структуру. На рис. 2 полученная дифрактограмма образца наложена на рассчитанную по формуле Дебая. Для расчета брались средние периоды решеток монокарбидов, входящих в состав ВЭК, металлы в металлической подрешетке были перемешаны случайным образом. Положения пиков расчетной и экспериментальной диаграмм хорошо согласуются. На сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 были получены микрофотографии компактного образца ВЭК–6% Co (рис. 3), также было выполнено картирование по входящим в состав металлам, рис. 4. Для компактного образца была

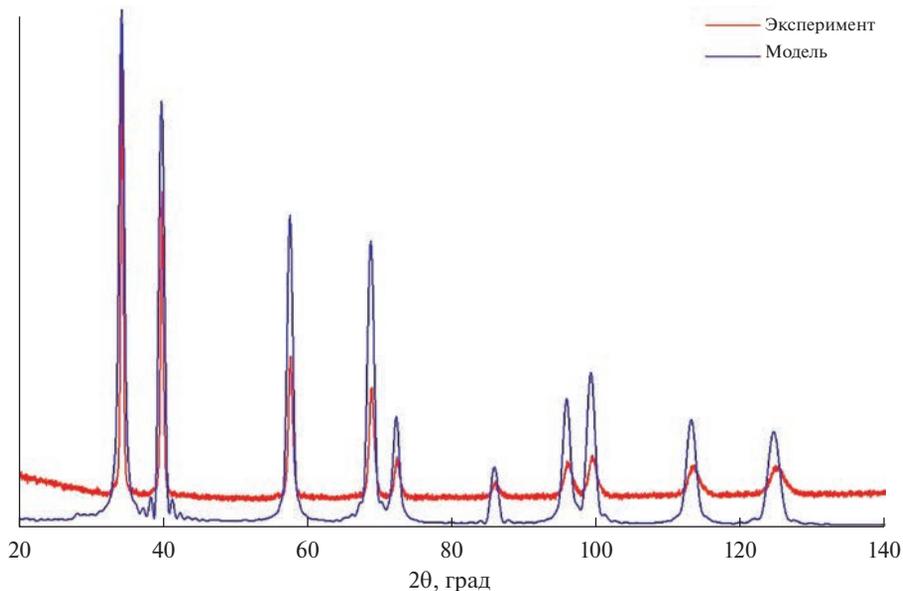


Рис. 2. Сравнение расчетной и экспериментальной дифрактограмм образца $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$, 2θ – угол Брэгга, град.

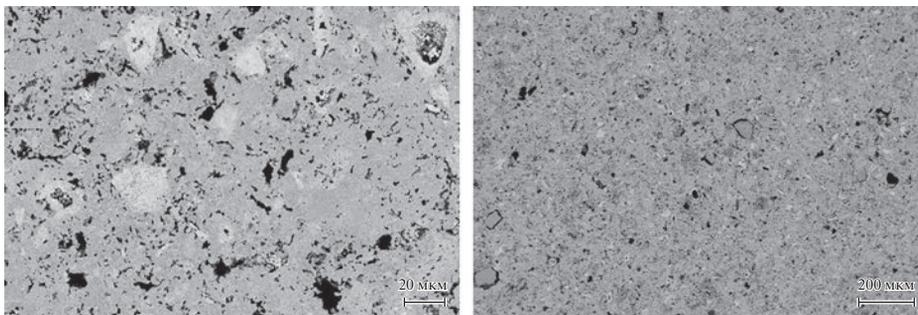


Рис. 3. Микрофотографии образца $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}-6\% \text{Co}$.

измерена микротвердость на приборе ПМТ – 3У4.2, при нагрузке 200 г в течение 15 с, количество отпечатков 15 шт. Для сравнения был изготовлен образец TaC–6% Co по той же методике. В табл. 2 приведены значения микротвердости для образца ВЭК–6% Co и TaC–6% Co.

Таблица 2. Значения микротвердости образцов ВЭК–6% Co и TaC–6% Co

Состав	$\text{HV}_{0.2}$
ВЭК–6% Co	1260 ± 63
TaC–6% Co	1566 ± 78

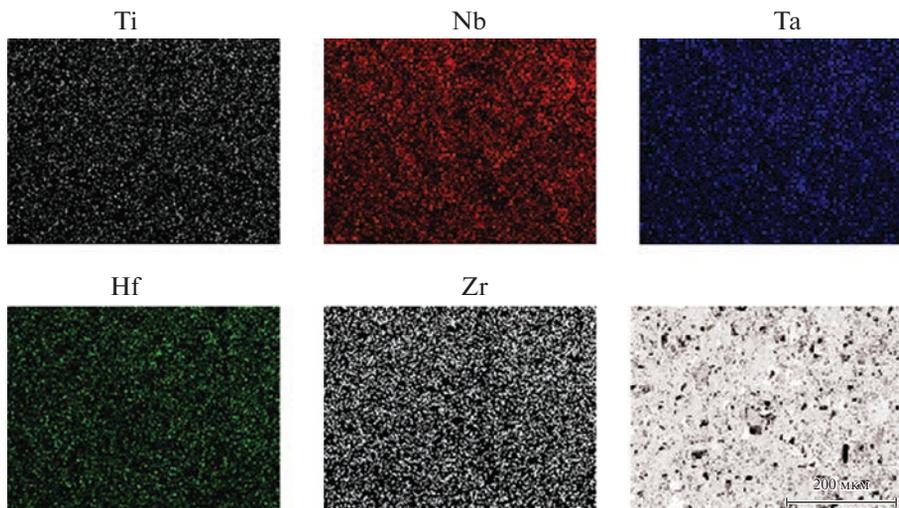


Рис. 4. Распределение металлов в образце $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен принципиально новый низкотемпературный метод получения высокоэнтропийного многокомпонентного карбида. Основным преимуществом перед другими методами является доступность технологического оборудования и исходных компонентов для организации процесса, низкие относительно других методов используемые температуры. По результатам рентгено-структурного анализа полученный образец имеет ГЦК структуру, практически совпадающую со структурой расчетной суперячейки для карбида состава $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$, имеющей 64000 атомов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”. Авторы выражают благодарность коллегам И.А. Балякину и Н.С. Пикаловой за расчет дифрактограммы методом Дебая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C., Vladescu A., Grigore E. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 2010–2014.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.049>
2. Csanádi T., Vojtko M., Dankházi Z., Reece M.J., Dusza J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. **40**. P. 4774–4782.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
3. He Y., Peng C., Xin S., Li K., Liang S., Lu X., Kang N., Xue H., Shen X., Shen T. // *J. Mater. Sci.* 2020. **55**. P. 6754–6760.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04471-3>
4. Du B., Liu H., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 4063–4068.
<https://doi.org/10.1111/jace.17134>
5. Zhang G.J., Deng Z.Y., Kondo N., Yang J.F., Ohji T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. P. 2330–2338.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02507.x>
6. Gasch M., Ellerby D., Irby E., Beckman S., Gusman M., Johnson S. // *J. Mater. Sci.* 2004. **39**. P. 5925–5937.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000041689.90456.af>
7. Sani E., Mercatelli L., Fontani D., Sans J.L., Sciti D. // *J. Renew. Sustain. Energy.* 2011. **3**. 063107.
<https://doi.org/10.1063/1.3662099>

8. Liu J.X., Kan Y.M., Zhang G.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. **93**. P. 370–373.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03437.x>
9. Zhang H., Hedman D., Feng P., Han G., Akhtar F. // *Dalton Trans.* 2019. **48**. P. 5161–5167.
<https://doi.org/10.1039/C8DT04555K>
10. Wang K., Chen L., Xu C., Zhang W., Liu Z., Wang Y., Ouyang J., Zhang X., Fu Y., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **39**. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.056>
11. Liu D., Gao Y., Liu J., Li K., Liu F., Wang Y., An L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. **36**. P. 2051–2055.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.014>
12. Becher P.F., Wei G.C. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. **67**. P. C-267–C-269.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19694.x>
13. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Ellerby D.T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**. P. 1170–1172.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>
14. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. // *Nat. commun.* 2018. **9**. P. 4980.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
15. Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Diplo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. // *Acta Mater.* 2019. **166**. P. 271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
16. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.F., Nastasi M., Cui B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**. P. 4486–4491.
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
17. Wei X.F., Liu J.X., Li F., Qin Y., Liang Y.C., Zhang G.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. **39**. P. 2989–2994.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
18. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. // *Sci. Rep.* 2018. **8**. P. 8609.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
19. Demirskiy D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylykiv O. // *Scr. Mater.* 2019. **164**. P. 12–16.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>
20. Ye B., Chu Y., Huang K., Liu D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 919–923.
<https://doi.org/10.1111/jace.16141>
21. Malinovskis P., Fritze S., Riekehr L., von Fieandt L., Cedervall J., Rehnlund D., Nyholm L., Lewin E., Jansson U. // *Materi. Des.* 2018. **149**. P. 51–62.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.068>
22. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
23. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 4344–4352.
<https://doi.org/10.1111/jace.16295>
24. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. **10**. P. 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
25. Yang Y., Wang W., Gan G.Y., Shi X.F., Tang B.Y. // *Physica B Condens. Matter.* 2018. **550**. P. 163–170.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
26. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. // *J. Appl. Phys.* 2019. **126**. 025101.
<https://doi.org/10.1063/1.5094580>
27. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2019. **45**. P. 21858–21863.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>
28. Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2020. **46**. P. 21421–21430.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240>
29. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. // *Corros. Sci.* 2019. **153**. P. 327–332.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
30. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 500–507.
<https://doi.org/10.1111/jace.16725>

31. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. **99**. P. 1534–1543.
<https://doi.org/10.1111/jace.14158>
32. Gild J., Kaufmann K., Vecchio K., Luo J. // *Scr. Mater.* 2019. **170**. P. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.039>
33. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scripta Materialia*. 2019. **162**. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
34. Илюшенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
35. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
36. Барабоскин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.

PRODUCING METHOD OF HIGH ENTROPY CARBIDE IN AN IONIC MELT

A. V. Varaksin¹, S. A. Petrova¹, A. A. Rempel¹

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

Refractory metal carbides TiC, ZrC, HfC, NbC and TaC have excellent physical, chemical and mechanical properties as materials for ultra-high temperature ceramics. Of these, the most refractory are TaC and HfC, whose melting points approach 4000°C. It should be noted the high hardness, strength and wear resistance of refractory carbides. Hence, there is a natural interest in high-entropy carbides based on them, which are becoming an important class of new ceramic materials, since they potentially have more advanced applied properties. However, obtaining such materials by classical metallurgical methods is a difficult task. In modern research, samples of high-entropy carbides are most often synthesized using expensive special equipment (methods of plasma-spark sintering, high-energy planetary mills, etc.) and a relatively long preparation of precursors for sample production. This paper describes a new approach to the synthesis of multicomponent carbide (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C using an electrochemical process at a temperature not exceeding 1173 K. The method is based on the phenomenon of currentless metal transfer in molten salts. After the step-by-step transfer of metals, the sample was washed from the electrolyte, then sintered in a vacuum furnace. According to X-ray phase analysis, the resulting high-entropy carbide is a single-phase solid solution with an FCC structure. The diffraction pattern of the synthesized sample is in good agreement with the calculated diffraction pattern obtained by the Debye formula for a supercell of 64 000 atoms. A compact sample of high-entropy carbide was produced by pressing a tablet 10 mm in diameter with the addition of cobalt as a matrix metal. After vacuum sintering, the sample was ground to prepare for examination on a scanning electron microscope. Elemental mapping of the sample surface was performed, which showed a satisfactory distribution of metals that make up the high-entropy carbide. The measured microhardness of the sample turned out to be less than the values found in the publications of other authors, which may be due to some residual sample porosity.

Keywords: high-entropy carbide, ionic melt, low-temperature synthesis

REFERENCES

1. Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C., Vladescu A., Grigore E. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 2010–2014.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.049>
2. Csanádi T., Vojtko M., Dankházi Z., Reece M.J., Dusza J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. **40**. P. 4774–4782.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
3. He Y., Peng C., Xin S., Li K., Liang S., Lu X., Kang N., Xue H., Shen X., Shen T. // *J. Mater. Sci.* 2020. **55**. P. 6754–6760.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04471-3>
4. Du B., Liu H., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 4063–4068.
<https://doi.org/10.1111/jace.17134>

5. Zhang G.J., Deng Z.Y., Kondo N., Yang J.F., Ohji T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. P. 2330–2338.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02507.x>
6. Gasch M., Ellerby D., Irby E., Beckman S., Gusman M., Johnson S. // *J. Mater. Sci.* 2004. **39**. P. 5925–5937.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041689.90456.af>
7. Sani E., Mercatelli L., Fontani D., Sans J.L., Sciti D. // *J. Renew. Sustain. Energy.* 2011. **3**. 063107.
<https://doi.org/10.1063/1.3662099>
8. Liu J.X., Kan Y.M., Zhang G.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. **93**. P. 370–373.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03437.x>
9. Zhang H., Hedman D., Feng P., Han G., Akhtar F. // *Dalton Trans.* 2019. **48**. P. 5161–5167.
<https://doi.org/10.1039/C8DT04555K>
10. Wang K., Chen L., Xu C., Zhang W., Liu Z., Wang Y., Ouyang J., Zhang X., Fu Y., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **39**. P. 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.056>
11. Liu D., Gao Y., Liu J., Li K., Liu F., Wang Y., An L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. **36**. P. 2051–2055.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.014>
12. Becher P.F., Wei G.C. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. **67**. P. C-267–C-269.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19694.x>
13. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmis G.E., Ellerby D.T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**. P. 1170–1172. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>
14. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. // *Nat. commun.* 2018. **9**. P. 4980.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
15. Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Diplo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. // *Acta Mater.* 2019. **166**. P. 271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
16. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.F., Nastasi M., Cui B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**. P. 4486–4491.
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
17. Wei X.F., Liu J.X., Li F., Qin Y., Liang Y.C., Zhang G.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. **39**. P. 2989–2994.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
18. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. // *Sci. Rep.* 2018. **8**. P. 8609.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
19. Demirskiy D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasyukiv O. // *Scr. Mater.* 2019. **164**. P. 12–16.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>
20. Ye B., Chu Y., Huang K., Liu D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 919–923.
<https://doi.org/10.1111/jace.16141>
21. Malinovskis P., Fritze S., Riekehr L., von Fieandt L., Cedervall J., Rehnlund D., Nyholm L., Lewin E., Jansson U. // *Materi. Des.* 2018. **149**. P. 51–62.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.068>
22. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
23. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 4344–4352.
<https://doi.org/10.1111/jace.16295>
24. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. **10**. P. 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
25. Yang Y., Wang W., Gan G.Y., Shi X.F., Tang B.Y. // *Physica B Condens. Matter.* 2018. **550**. P. 163–170.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
26. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. // *J. Appl. Phys.* 2019. **126**. 025101.
<https://doi.org/10.1063/1.5094580>
27. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2019. **45**. P. 21858–21863.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>
28. Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2020. **46**. P. 21421–21430.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240>

29. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. // *Corros. Sci.* 2019. **153**. P. 327–332.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
30. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 500–507.
<http://dx.doi.org/10.1111/jace.16725>
31. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. **99**. P. 1534–1543.
<https://doi.org/10.1111/jace.14158>
32. Gild J., Kaufmann K., Vecchio K., Luo J. // *Scr. Mater.* 2019. **170**. P. 106–110.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.039>
33. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scripta Materialia*. 2019. **162**. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
34. Ilyshenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. *Vzaimodeystviye metallov v ionnykh rasplavakh* [Interaction of metals in ion melts]. M.: Nauka. 1991. [In Russian].
35. Smirnov M.V. *Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh* [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
36. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocristallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].

УДК 538.91

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАССЛОЕНИЯ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Bi–Ga**© 2023 г. И. А. Балякин^{а, *}, А. А. Юрьев^а, Б. Р. Гельчинский^а^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: i.a.balyakin@gmail.com

Поступила в редакцию 19.03.2023 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

В данной работе впервые методом молекулярно-динамического моделирования был рассмотрен процесс расслоения в расплавах системы Bi–Ga. Взаимодействие между атомами задавалось при помощи параметризованного по *ab initio* данным нейросетевого потенциала (модель DeePMD). Параметризация DeePMD-потенциала была выполнена с использованием алгоритма активного машинного обучения. В ходе молекулярно-динамического моделирования расплавы составов Ga_xBi_{100-x} где $x = 0, 10, \dots, 90, 100$ были охлаждены от 800 до 300 К. Расслоение регистрировалось по характеру изменения парциальной радиальной функции распределения для пары Ga–Bi. Установлено, что DeePMD-потенциал, в исходный тренировочный набор которого не было введено конфигураций, соответствующих расслоенному состоянию, все равно способен воспроизводить расслоение в системе Bi–Ga. При этом, концентрационный диапазон расслоения, определяемый по молекулярно-динамическому моделированию с DeePMD-потенциалом совпадает с экспериментом. Также удалось верно определить смещение максимума купола расслоения в сторону расплавов, богатых галлием. Тем не менее максимум купола расслоения определен недостаточно точно, как $Ga_{80}Bi_{20}$, вместо экспериментального $Ga_{70}Bi_{30}$. Помимо этого, определенный температурный диапазон купола расслоения шире, чем в эксперименте. Несмотря на это, использование нейросетевых потенциалов в атомистическом моделировании, как это показано в настоящей работе, может быть эффективно использовано для прогнозирования расслоения в бинарных металлических системах.

Ключевые слова: молекулярная динамика, расслоение, потенциалы машинного обучения, жидкие металлы

DOI: 10.31857/S0235010623040096, EDN: ZAQSLF

ВВЕДЕНИЕ

Галлий и висмут — металлы с нетривиальной структурой в жидком состоянии. Они обладают низкой температурой плавления, 303 и 545 К соответственно для Ga и Bi [1, 2]. Низкие температуры плавления обоих компонентов обеспечивают применимость соединений на основе данной системы в жидком состоянии, например, расплавы системы Bi–Ga могут использоваться в литий-ионных батареях на основе жидких металлов [3]. Поскольку жидкость — традиционно сложный объект для описания методами теоретической физики, то при ее рассмотрении целесообразно пользоваться методами компьютерного моделирования, в частности молекулярной динамикой.

Для бинарной системы Bi–Ga характерны особенности на температурных и концентрационных зависимостях некоторых свойств, обусловленные существованием

области расслоения [4]. Прогнозирование расслоения в бинарных и многокомпонентных системах является важной прикладной задачей при проектировании расплавов с заданными свойствами, поскольку свойства расслоенной системы существенно отличаются от свойств нерасслоенной. Так, в работе [5] продемонстрировано, что температурная зависимость вязкости для расплава $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ по мере приближения к 262°C испытывает существенные отклонения от закона Аррениуса. В работах [6, 7] продемонстрировано, что концентрационная зависимость адиабатической сжимаемости системы Bi-Ga при 300°C немонотонна в диапазоне 40–90 ат. % галлия. В этом же концентрационном диапазоне, согласно упомянутым работам, наблюдаются особенности в концентрационных зависимостях скорости и коэффициента поглощения ультразвука.

Сам факт наличия расслоения в бинарных металлических системах может быть спрогнозирован используя относительно простые критерии предложенные Хильдебрандом [8] и модифицированные Моттом [9]. Эти критерии основываются на довольно простых свойствах компонентов бинарной системы – энергии когезии, атомном объеме и электроотрицательности. Тем не менее количественная оценка температурного и концентрационного диапазона, равно, как и расчет разницы в свойствах расслоенного и нерасслоенного расплава могут, вероятнее всего, быть выполнены только в рамках атомистического моделирования.

Одним из наиболее надежных подходов к описанию взаимодействия между атомами является теория функционала плотности (ТФП) [10]. Однако, к сожалению, молекулярная динамика, основанная на ТФП (или *ab initio* молекулярная динамика) обладает недостаточной для ряда задач производительностью. Одной из таких задач, к примеру, является вычисление вязкости – задача, требующая сверх-ячеек с большим количеством атомов и одновременно с этим больших времен моделирования.

Существенно увеличить производительность атомистических расчетов, при этом практически не потеряв в точности, возможно за счет использования потенциалов машинного обучения [11], наиболее гибкими из которых являются потенциалы на основе искусственных нейронных сетей (ИНС-потенциалы) [12]. Существует несколько программных реализаций такого вида потенциалов, например *n2p2* [13], *AisNet* [14], *DeePMD* [15] и др. Наиболее перспективной, на взгляд авторов, является модель *DeePMD* (Deep Potential Molecular Dynamics), одним из ключевых преимуществ которой является то, что при конструкции такого потенциала требуется минимум человеческого вмешательства. Авторами данной работы ранее был параметризован *DeePMD*-потенциал для жидкого галлия и при помощи данного потенциала удалось с высокой точностью определить температурную зависимость вязкости жидкого галлия в диапазоне от температуры плавления до 1000 К [16].

Таким образом, классическая молекулярная динамика с *DeePMD*-потенциалом обладает достаточной производительностью и точностью, чтобы описывать сложные коллективные свойства в жидкостях (например, вязкость). В то же время неизвестно, насколько хорошо при помощи данного потенциала возможно прогнозировать расслоение в бинарных металлических расплавах. В данной работе впервые при помощи активного машинного обучения, реализованного в программном пакете *DPGEN* [17], был параметризован *DeePMD*-потенциал для бинарной системы Bi-Ga . Проведено молекулярно-динамическое охлаждение 11 составов: Ga_{100} , $\text{Ga}_{90}\text{Bi}_{10}$, ..., $\text{Ga}_{10}\text{Bi}_{90}$, Bi_{100} . Путем анализа парциальной радиальной функции распределения $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ установлен прогнозируемый данным потенциалом купол расслоения, проведено сравнение с экспериментальным результатом.

Таблица 1. Параметры активного обучения DeePMD-потенциала для системы Bi–Ga

Этап training			
Радиус обрезки, Å	7	Радиус сглаживания, Å	4
Архитектура ИНС погружения	[50, 100]	Архитектура атомной ИНС	[250, 250, 250]
Число параллельно обучаемых моделей	4	Вес энергий в штрафной функции	0.2
Вес компонент сил в штрафной функции	500	Вес вириалов в штрафной функции	0.2
Число эпох	10^5		
Этап exploration			
Температуры, К	300 : 200 : 1300	Давление, атм	1
Нижняя граница включения в базу данных, мэВ/Å	25	Верхняя граница включения в базу данных, мэВ	100
Этап labeling			
Энергия обрезки плосковолнового базиса, эВ	300	<i>k</i> -сетка	Г-точка
Алгоритм размытия электронных уровней	Метфесселя–Пакстона 1 порядка	Параметр размытия электронных уровней, эВ	0.05
Обменно-корреляционный функционал	GGA	Псевдопотенциалы	PAW PBE GGA

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходный тренировочный набор ТФП-данных для системы Bi–Ga был получен методом *ab initio* МД в NpГ-ансамбле ($N = 500$, $p = 1$ атм, $T = 1200$ К) в программном пакете VASP [18] для составов Ga₁₀₀, Ga₈₅Bi₁₅, Ga₇₀Bi₃₀, Ga₅₀Bi₅₀, Bi₁₀₀. Для создания конечного тренировочного набора был использован алгоритм активного машинного обучения, реализованный в программном пакете DPGEN. Параметры активного обучения приведены в табл. 1. Полное описание метода активного обучения представлено в работе [17].

По достижении 5000 конфигураций в тренировочном наборе, цикл активного обучения был завершен. После этого, на созданной базе данных был обучен итоговый DeePMD-потенциал. Следует отметить, что вся база данных, сгенерированная в ходе активного обучения, была разделена на тренировочный и тестовый набор, тренировочный набор использовался при параметризации потенциала, в то время как тестовый – нет. Тестовый же набор использовался для контроля за переобучением – если среднеквадратичное отклонение целевых величин (энергий, сил, вириалов) в тестовом и тренировочном примерно совпадают, значит модель действительно аппроксимирует поверхность потенциальной энергии системы, а не интерполирует ее.

Далее, с параметризованным DeePMD-потенциалом в программном пакете LAMMPS [19] был проведен МД расчет по охлаждению от 800 до 300 К составов Ga_{*x*}Bi_{100–*x*} где *x* менялся от 0 до 100 с шагом 10. Расчеты были проведены в NpГ-ансамбле при $p = 1$ атм и $N = 13500$. Число шагов – $2 \cdot 10^6$, длина МД шага – 2.5 фс. Температура расслоения при заданном *x* определялась как максимум на зависимости $g_{\text{Bi-Ga}}^x(r)$ (в случае если эти зависимости были не монотонными). Идея такого способа определения состоит

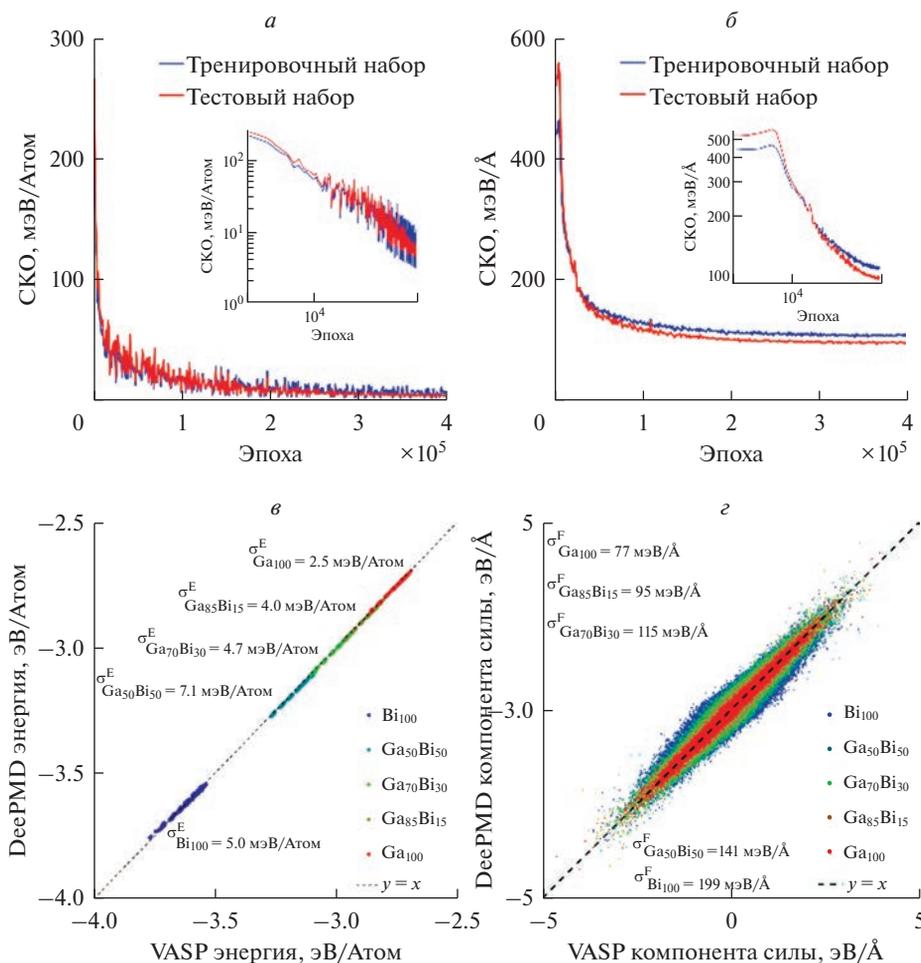


Рис. 1. Кривые обучения потенциала для энергии (а) и компонент сил (б), корреляционные зависимости для энергии (в) и компонент сил (г).

в том, что в нераслоенной системе при охлаждении максимум парциальной радиальной функции для пары Ga–Bi растет, за счет этого ее первый пик становится менее широким. Однако, как только начинается процесс расслоения, число ближайших пар Ga–Bi начнет уменьшаться, вместе с этим числом начинает уменьшаться высота первого пика, а соответственно и максимума, на $g_{\text{Bi-Ga}}^x(r)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены кривые обучения DeePMD-потенциала для энергий, на рис. 1б – для компонент сил. Из рисунка видно, что, во-первых, кривые обучения выходят на насыщение, во-вторых – характер изменения среднеквадратических отклонений (СКО) для тренировочного и тестового наборов совпадают, что свидетельствует об отсутствии переобучения. На рис. 1в и 1г представлены корреляционные зависимости для энергии и компонент сил – по оси абсцисс отложены *ab initio* значения для

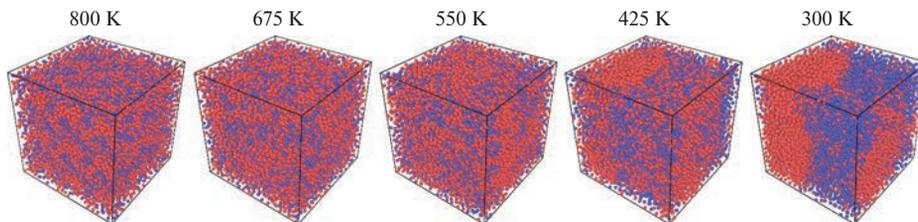


Рис. 2. Эволюция суперячейки $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ в ходе МД охлаждения.

конфигураций из тренировочного набора, по оси ординат – DeePMD-значения для тех же конфигураций.

Несмотря на большую по меркам эксперимента скорость охлаждения (10^{11} К/с), в системе удалось пронаблюдать расслоение, так, на рис. 2 показана эволюция суперячейки состава $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$ в ходе описанного выше охлаждения.

Следует отметить, что никаких конфигураций, соответствующих расслоенному состоянию, не было включено в исходную базу данных. Несмотря на это, судя по рис. 2, данное явление воспроизводится. Результаты количественного анализа при помощи $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ приведены на рис. 3. Видно, что концентрационный диапазон описывается достаточно точно. Также правильной оказывается тенденция смещения максимума купола расслоения в сторону малых концентраций висмута. Тем не менее, неверно определен максимум купола расслоения и его температурный диапазон. Данные проблемы могут быть связаны с: не совсем корректным описанием взаимодействия в рамках ТФП; эффектами переохлаждения ввиду высокой (по меркам эксперимента) скорости охлаждения в расчетах; способом определения точки начала расслоения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом активного машинного обучения для системы Bi-Ga был параметризован DeePMD-потенциал во всем концентрационном диапазоне. Показано, что он способен хорошо воспроизводить ТФП энергии и силы.

В ходе молекулярно-динамического моделирования удалось воспроизвести явление расслоения в данной системе. При этом корректно воспроизводится концентрационный диапазон купола расслоения. В то же время некоторые особенности купола расслоения воспроизвести не удалось, это может быть вызвано как недостаточно корректным описанием взаимодействий в рамках ТФП, так и сильными неравновесными эффектами при молекулярно-динамическом охлаждении.

Таким образом, использование DeePMD-потенциалов для бинарных расплавов может быть эффективно применено к задаче прогнозирования расслоения в таких системах, позволяя корректно воспроизводить некоторые параметры купола расслоения. Полученный потенциал в дальнейшем может быть использован для расчета различных свойств расплавов системы Bi-Ga . Сгенерированную базу данных можно будет расширить, дополнив ее, к примеру кристаллическими конфигурациями, конфигурациями более высоких давлений, получив тем самым универсальный межатомный потенциал системы Bi-Ga , позволяющий описывать жидкие и кристаллические фазы в широком температурном и барическом диапазоне. Помимо этого, базу данных можно расширить, добавив туда расплавы других составов, и исследовать расслоение уже в многокомпонентных системах.

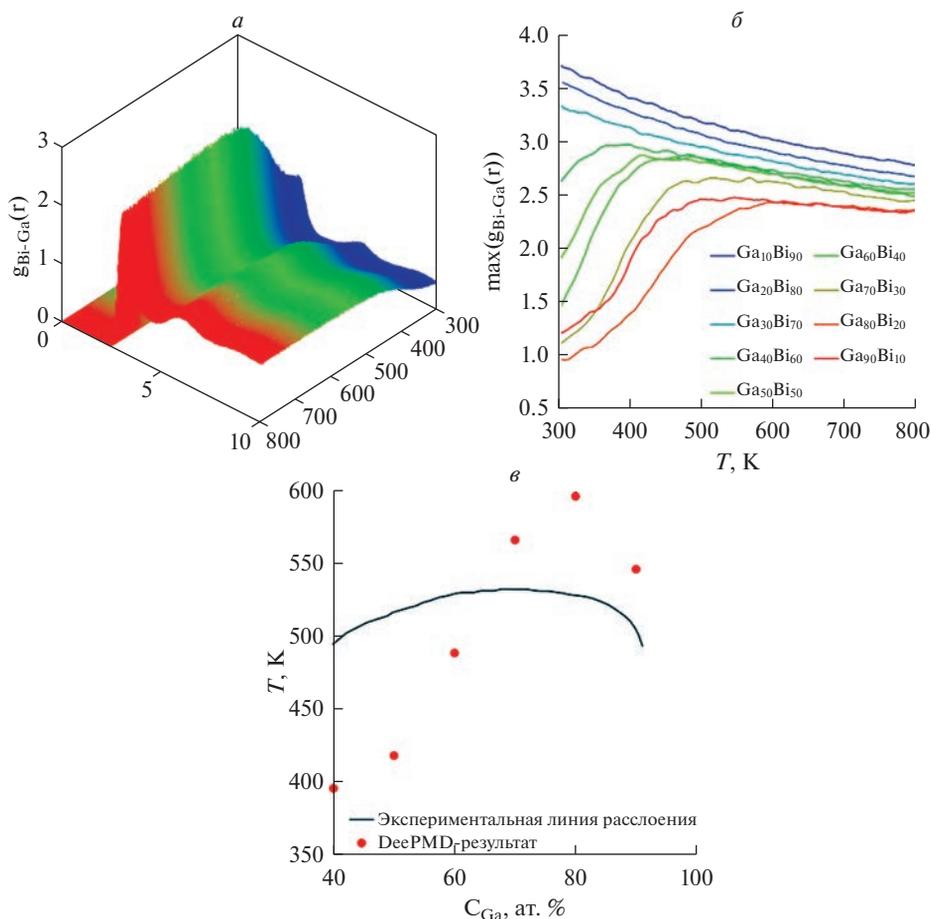


Рис. 3. Эволюция радиальной функции распределения Bi-Ga в зависимости от температуры (а), температурные зависимости максимумов $g_{\text{Bi-Ga}}(r)$ (б), купол расслоения в системе Bi-Ga (в).

Работа была выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton D.D. The Gallium Melting-Point Standard: A Determination of the Liquid-Solid Equilibrium Temperature of Pure Gallium on the International Practical Temperature Scale of 1968 // Clin. Chem. Oxford Academic. 1977. **23**. № 4. P. 719–724.
2. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid bismuth from its melting point to its normal boiling point and an estimate of its critical constants // J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon. 1963. **25**. № 5. P. 501–506.
3. Xie H., Zhao H., Wang J., Chu P., Yang Z., Han C., Zhang Y. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery // J. Power Sources. Elsevier. 2020. **472**. P. 228634.
4. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Bi-Ga, Bi-Y, Ca-H, Cd-Fe, Cd-Mn, Cr-La, Ge-Ru, H-Li, Mn-Sr, Ni-Sr, Sm-Sn, and Sr-Ti // J. Phase Equilibria Diffus. Springer New York LLC. 2015. **36**. № 3. P. 292–303.
5. Taylor L., Rusack E., Zemleris V., Sklyarchuk V., Mudry S., Yakymovych A. Viscosity of Bi-Ga liquid alloys // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062021.

6. Yagodin D.A., Filippov V.V., Popel P.S., Sidorov V.E., Son L.D. Density and ultrasound velocity in Ga-Bi melts // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2008. **98**. № 6. P. 062019.
7. Inui M., Takeda S., Uechi T. // *The Physical Society of Japan*. 2013. **61**. № 9. P. 3203–3208. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.61.3203>
8. Hildebrand J.H., Scott R.L. Solutions of Nonelectrolytes // *Annual Reviews* 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA. 2003. **1**. № 1. P. 75–92. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.01.100150.000451>
9. Mott B.W. Immiscibility in liquid metal systems // *J. Mater. Sci. Kluwer Academic Publishers*. 1968. **3**. № 4. P. 424–435.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. American Physical Society*. 1965. **140**. № 4A. P. A1133.
11. Mishin Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science // *Acta Mater. Pergamon*. 2021. **214**. P. 116980.
12. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401.
13. Singraber A., Behler J., Dellago C. Library-Based LAMMPS Implementation of High-Dimensional Neural Network Potentials // *J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society*. 2019. **15**. № 3. P. 1827–1840.
14. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
15. Wang H., Zhang L., Han J., E.W. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // *Comput. Phys. Commun. North-Holland*. 2018. **228**. P. 178–184.
16. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Filippov V.V., Gelchinski B.R. Viscosity of liquid gallium: Neural network potential molecular dynamics and experimental study // *Comput. Mater. Sci. Elsevier*. 2022. **215**. P. 111802.
17. Zhang Y., Wang H., Chen W., Zeng J., Zhang L., Wang H., E.W. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models // *Comput. Phys. Commun. Elsevier B.V.* 2019. **253**. P. 107206.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. № 16. P. 11169.
19. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun. North-Holland*. 2022. **271**. P. 108171.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF STRATIFICATION IN Bi–Ga MELTS

I. A. Balyakin¹, A. A. Yuryev¹, B. R. Gelchinski¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

In present work, the process of stratification in melts of the Bi–Ga system was simulated using molecular dynamics method. The interaction between atoms was specified using a neural network potential parameterized on *ab initio* data (DeePMD model). The parameterization of the DeePMD potential was performed using an active machine learning algorithm. During molecular dynamics simulation, melts with the compositions $\text{Ga}_x\text{Bi}_{100-x}$ where $x = 0, 10, \dots, 90, 100$ were cooled from 800 to 300 K. The phase separation was registered by changes in the temperature behavior of the partial radial distribution function for the Ga–Bi pair. It has been established that the DeePMD potential, in the initial training set of which no configurations corresponding to the phase separated state were introduced, is still able to reproduce the stratification in the Bi-Ga system. The concentration range of separation determined by molecular dynamics modeling with the DeePMD potential coincides with the experiment. It was also possible to correctly determine the shift of the maximum of the stratification dome towards melts rich in gallium. However, the stratification dome maximum was incorrectly defined as $\text{Ga}_{80}\text{Bi}_{20}$ instead of the experimental $\text{Ga}_{70}\text{Bi}_{30}$. In addition, a certain temperature range of the delamination dome is wider than in the experiment. Despite this, the use of neural network potentials in atomistic simulations, as shown in present work, can be effectively used to predict delamination in binary metallic systems.

Keywords: molecular dynamics, stratification, machine learning potentials, liquid metals

REFERENCES

1. Thornton D.D. The Gallium Melting-Point Standard: A Determination of the Liquid–Solid Equilibrium Temperature of Pure Gallium on the International Practical Temperature Scale of 1968 // Clin. Chem. Oxford Academic. 1977. **23**. № 4. P. 719–724.
2. Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid bismuth from its melting point to its normal boiling point and an estimate of its critical constants // J. Inorg. Nucl. Chem. Pergamon. 1963. **25**. № 5. P. 501–506.
3. Xie H., Zhao H., Wang J., Chu P., Yang Z., Han C., Zhang Y. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery // J. Power Sources. Elsevier. 2020. **472**. P. 228634.
4. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Bi–Ga, Bi–Y, Ca–H, Cd–Fe, Cd–Mn, Cr–La, Ge–Ru, H–Li, Mn–Sr, Ni–Sr, Sm–Sn, and Sr–Ti // J. Phase Equilibria Diffus. Springer New York LLC. 2015. **36**. № 3. P. 292–303.
5. Taylor L., Rusack E., Zemleris V., Sklyarchuk V., Mudry S., Yakymovych A. Viscosity of Bi–Ga liquid alloys // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062021.
6. Yagodin D.A., Filippov V.V., Popel P.S., Sidorov V.E., Son L.D. Density and ultrasound velocity in Ga–Bi melts // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. **98**. № 6. P. 062019.
7. Inui M., Takeda S., Uechi T. // The Physical Society of Japan. 2013. **61**. № 9. P. 3203–3208. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.61.3203>
8. Hildebrand J.H., Scott R.L. Solutions of Nonelectrolytes // Annual Reviews 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA. 2003. **1**. № 1. P. 75–92. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.01.100150.000451>.
9. Mott B.W. Immiscibility in liquid metal systems // J. Mater. Sci. Kluwer Academic Publishers. 1968. **3**. № 4. P. 424–435.
10. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. American Physical Society. 1965. **140**. № 4A. P. A1133.
11. Mishin Y. Machine-learning interatomic potentials for materials science // Acta Mater. Pergamon. 2021. **214**. P. 116980.
12. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
13. Singraber A., Behler J., Dellago C. Library-Based LAMMPS Implementation of High-Dimensional Neural Network Potentials // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society. 2019. **15**. № 3. P. 1827–1840.
14. Behler J., Parrinello M. Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces // Phys. Rev. Lett. American Physical Society. 2007. **98**. № 14. P. 146401.
15. Wang H., Zhang L., Han J., E W. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // Comput. Phys. Commun. North-Holland. 2018. **228**. P. 178–184.
16. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Filippov V.V., Gelchinski B.R. Viscosity of liquid gallium: Neural network potential molecular dynamics and experimental study // Comput. Mater. Sci. Elsevier. 2022. **215**. P. 111802.
17. Zhang Y., Wang H., Chen W., Zeng J., Zhang L., Wang H., E W. DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models // Comput. Phys. Commun. Elsevier B.V. 2019. **253**. P. 107206.
18. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1996. **54**. № 16. P. 11169.
19. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in 't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J. LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Comput. Phys. Commun. North-Holland. 2022. **271**. P. 108171.

УДК 669

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ,
БОРИДОВ, КАРБИДОВ В СПЛАВЕ Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C****© 2023 г. Ф. Р. Капсаламова^{a, *}, С. А. Красиков^{b, c, **}, А. Ж. Терликбаева^a,
Е. М. Жилина^b, А. М. Алимжанова^a**^aНациональный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан,
Алматы, Казахстан^bИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия^cУральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: faridakapsalamova@gmail.com

**e-mail: sankr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 04.04.2023 г.

Для определения термодинамических характеристик: энтальпии, молярной теплоемкости и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве заданного состава (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) использованы расчетные методики с использованием смешанных схем GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные обобщенные градиентные аппроксимации). В исследовании использовались три модуля программного пакета HSC Chemistry 6.0 (Metso Outotec, версия 6.0, Эспоо, Финляндия). Во-первых, модуль “Reaction Equation” (“Уравнения реакций” – расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций) использовался для расчета изменения свободной энергии Гиббса при различных температурах. Во-вторых, для расчета состава каждого химического вещества в равновесном состоянии использовался модуль “Equilibrium Composition” (“Равновесные составы” – расчет равновесных составов фаз при наличии обратимых химических реакций). В-третьих, модуль “H, S, C and G diagrams” (“Графики термодинамических функций” – построение графиков термодинамических функций) использовался для определения относительной фазовой стабильности соединений в зависимости от температуры в виде диаграмм Эллингема. Результаты термодинамического моделирования показали, что значения теплоемкости образования упрочняющих соединений в сплаве увеличиваются по мере повышения температуры. Термодинамические расчеты энтальпий упрочняющих фаз в сплаве показали, что при температуре >1400°C имеет место образование силицидов, боридов и карбидов. При рассмотрении $\Delta G(T)$ силицидов наблюдается рост значений энергии Гиббса и стремление к стабильности с повышением температуры. При образовании боридов в сплаве наблюдается сильное поглощение тепла и увеличение энергии Гиббса в исследованном интервале температур. Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры показали, что будут образовываться карбиды Ni₃C, Fe₃C, SiC, B₄C, Cr₃C₂, Cr₄C, Cr₇C₃. Агрегатное и полиморфные превращения происходят с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры ~1500°C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур карбидов. Таким образом, термодинамическим исследованием обоснована возможность образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, энтальпия, молярная теплоемкость, энергия Гиббса, сплав

DOI: 10.31857/S0235010623040023, **EDN:** XHILTR

ВВЕДЕНИЕ

Объем применения высокопрочных сплавов на основе железа растет, и такая тенденция, по-видимому, сохранится еще длительное время за счет перспективных, вновь разработанных материалов и способов синтеза [1, 2]. Разработка новых функциональных многокомпонентных железных сплавов является весьма трудоемкой задачей в связи с большим количеством методов их синтеза, последующей обработки и комбинаций легирующих компонентов. Поэтому необходимо надежное научное (в том числе физико-химическое) обоснование как новых составов, так и технологических процессов их получения.

До настоящего времени подробно изучены свойства и структура чистого железа, диаграммы состояния простейших двойных и частично тройных систем, а также исследована информация по их превращениям в твердом состоянии [3–5]. Дальнейшее экспериментальное исследование тройных, а также четверных и более сложных систем является трудоемкой задачей. Возникает затруднение в построении диаграмм состояния таких сложных систем. Вместе с тем, применение металлических и, в частности, железных сплавов в технике, обладающих определенными свойствами, настоятельно требует усложнения химического состава сплавов, легирования их двумя, тремя, четырьмя и более компонентами. Любой из применяемых ныне сплавов железа (легированные стали, нержавеющие и жаропрочные сплавы) представляет собой сочетание нескольких элементов с железом.

Сплавы на основе железа можно упрочнить при помощи различных механизмов, включая измельчение зерна и дисперсионное затвердевание, используемое для упрочнения отливок, предназначенных для высокотемпературных применений. Исторически сложилось так, что большинство усилий по разработке высокопрочных, термостойких железных сплавов были направлены на поиск легирующих элементов, которые демонстрировали бы как ограниченную растворимость в твердом состоянии при температуре старения, так и низкий коэффициент диффузии в железе [6].

Одним из путей достижения повышения качества самофлюсующихся наплавочных материалов является вовлечение в их производство комплексных сплавов на основе железа, никеля, хрома с легирующими добавками кремния, бора и углерода, необходимых для придания сплаву упрочняющих свойств. Кроме того, кремний и бор добавляются для придания сплаву самофлюсующихся свойств.

Тем не менее, имеющиеся экспериментальные результаты по полученным структурам, которые стабилизируются ультрадисперсными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз, что обуславливает высокий упрочняющий эффект, остаются весьма ограниченными. Кроме того, в ряде литературных источников наблюдаются значительные систематические расхождения термодинамических данных даже о бинарных системах Fe–Me. Поэтому необходимость проведения дополнительной оценки термодинамических свойств фаз и термодинамических характеристик расплавов систем на основе железа (в том числе, с использованием модельных подходов), является актуальной задачей.

Наплавочные сплавы классифицируют по виду и общему количеству легирующих добавок [7]. Износостойкие наплавки обычно являются высокоуглеродистыми сплавами. Эти сплавы обладают высокой износостойкостью, благодаря наличию в микроструктуре твердых фаз (карбидов, боридов и т.д.). Природа карбидной фазы (ее кристаллическая структура, форма, количество и положение), которая зависит от химического состава сплава, во многом определяет такие свойства, как износостойкость, твердость и сопротивление удару. В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование термодинамических свойств с помощью моделирования вероятности образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения термохимических характеристик: энтальпии, молярной теплоемкости и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C заданного состава (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) использованы расчетные методики с использованием смешанных схем GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные обобщенные градиентные аппроксимации).

В исследовании использовались три модуля программного пакета HSC Chemistry 6.0 (Metso Outotec, версия 6.0, Эспоо, Финляндия). Во-первых, модуль “Reaction Equation” (“Уравнения реакций” – расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций) использовался для расчета изменения свободной энергии Гиббса при различных температурах. Во-вторых, для расчета состава каждого химического вещества в равновесном состоянии использовался модуль “Equilibrium Composition” (“Равновесные составы” – расчет равновесных составов фаз при наличии обратимых химических реакций). В-третьих, модуль “H, S, C and G diagrams” (“Графики термодинамических функций” – построение графиков термодинамических функций) использовался для определения относительной фазовой стабильности соединений в зависимости от температуры в виде диаграмм Эллингема.

Для построения гранд-потенциальных фазовых диаграмм и анализа путей диффузии в системах были рассчитаны энтальпии образования соединений с использованием смешанных подходов GGA и GGA + U (полуэмпирически настроенные приближения обобщенного градиента) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость образования силицидов в сплаве показано на рис. 1. Видно, что значения C_p для фаз в исследуемом интервале температур меняются плавно, кроме соединений Fe_3Si , Cr_5Si_3 . Для этих соединений на графике зависимости $C_p = f(T)$ имеются экстремумы – максимумы $C_p \sim 209.2$ (Fe_3Si) и $C_p \sim 460.24$ Дж/(моль · К) (Cr_5Si_3) при $T_{\max} \sim 550$ и 1600°C соответственно. Согласно диаграмме состояния системы Fe–Si [9, 10], в области температуры $540 \pm 10^\circ\text{C}$ происходит эвтектоидный распад и стремительное уменьшение значения теплоемкости с повышением температуры происходит за счет упорядочения фазы Fe_3Si .

По данным диаграммы состояния Fe–Cr минимум в области температуры $\sim 1507^\circ\text{C}$ показывает, что хром стабилизирует ОЦК-модификации железа и образует с этими модификациями непрерывные ряды твердых растворов [11].

Результаты расчета температурной зависимости изменения значений теплоемкости для боридов сплава представлены на рис. 2. Показано, что с ростом температуры значения теплоемкостей боридов в сплаве увеличиваются. Это можно объяснить тем, что в области исследованных температур теплоемкость фаз возрастает по закону $C_p^b \sim T^2$ [12]. На кривых зависимости $C_p = f(T)$ термические эффекты, связанные с фазовыми превращениями, не обнаружены.

На рис. 3 приведены полученные значения теплоемкости образования карбидов в сплаве. Как видно, в исследованном температурном интервале с ростом температуры теплоемкость Cr_7C_3 , Cr_4C , Cr_3C_2 , B_4C , Ni_3C , SiC растет, а у Fe_3C практически не изменяется и при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ имеет скачок с минимумом $C_p \sim 104.6$ Дж/(моль · К). Согласно диаграмме состояния Fe–C, температура перехода (T_C) из ферромагнитного в парамагнитное состояние цементита составляет 215°C [13].

Таким образом, значения теплоемкости образования упрочняющих соединений в сплаве увеличиваются с ростом температуры. Указанные изменения теплоемкости фаз могут быть связаны с ростом степени предполагаемой гетерогенности структуры сплава за счет легирования [4, 5].

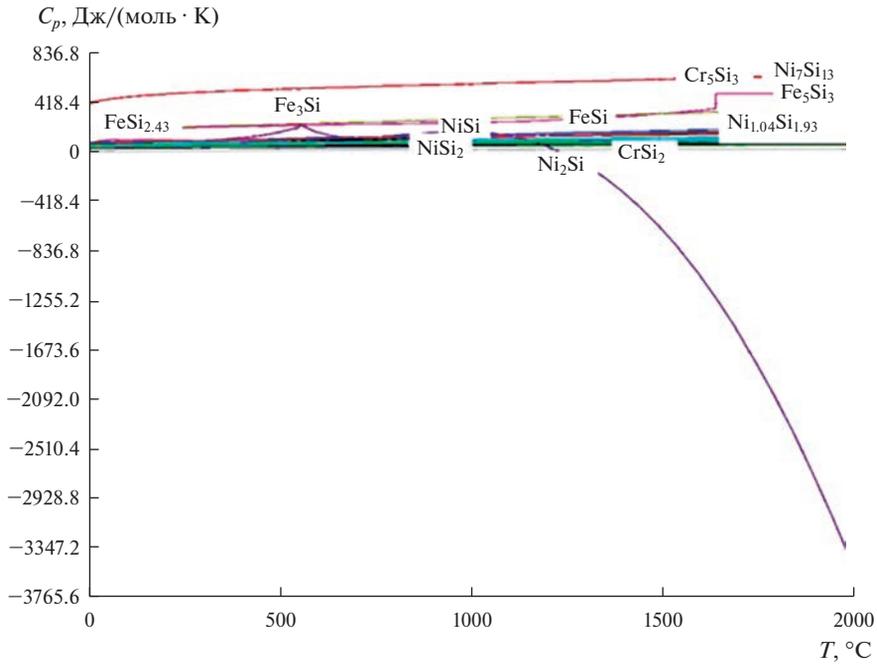


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости силицидов в сплаве.

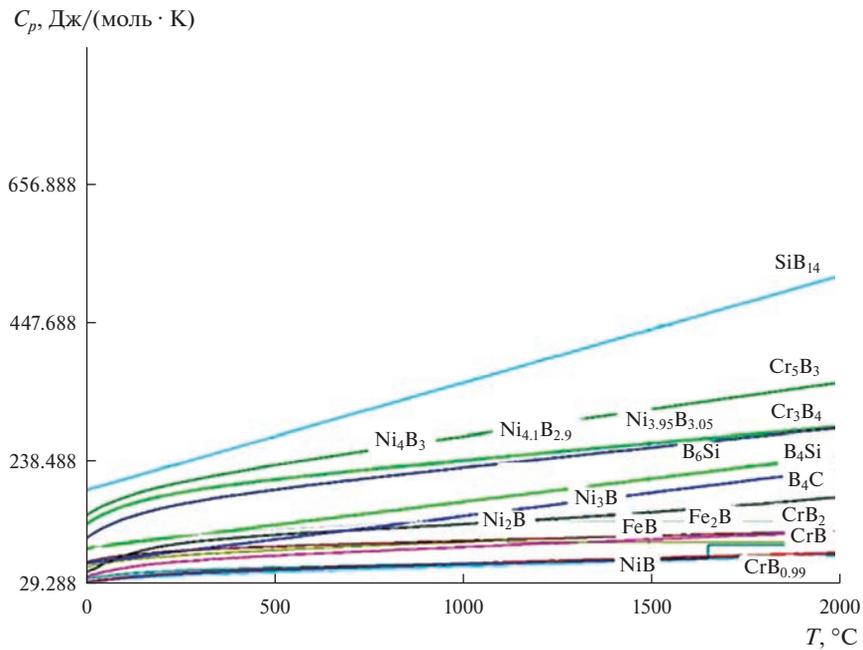


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости боридов в сплаве.

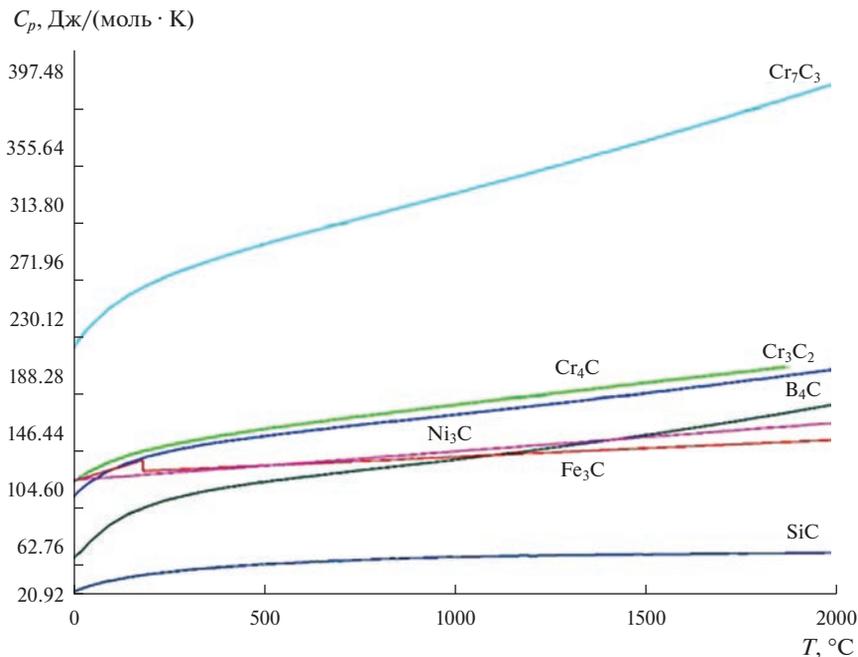


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости карбидов в сплаве.

Г.К. Моисеевым [14] предпринимались многочисленные попытки связать определенные свойства материи с ядерным зарядом атомов. При этом были получены эмпирические формулы для решения различных конкретных задач. Обычно в уравнение вводится “эффективный” заряд ядра, т.е. порядковый номер элемента, плюс переменные, обычно иррациональные, произвольные поправки. В любом случае все сводится к энергии (энтальпии) взаимодействия частиц. При этом не учитываются атомные и молекулярные связи, которые определяют пространственное расположение взаимодействующих частиц [15]. Именно они определяют кристаллическую сингонию с характерными параметрами. Энтальпии образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве в интервале температур от 0 до 2000 °С представлены на рис. 4–6.

Анализ температурных зависимостей изменений энтальпий (рис. 4) показывает, что у силицидов в сплаве плавление является единственным фазовым переходом, связанным с заметным изотермическим тепловым эффектом. Стремительное уменьшение значения энтальпии для соединения Fe_3Si с повышением температуры происходит за счет упорядочения фазы.

Для соединения Cr_7Si_3 при температуре ~1500 °С наблюдается минимум. Согласно диаграмме состояния $Fe-Cr$ хром стабилизирует ОЦК-модификации железа и образует непрерывный ряд твердых растворов с этими модификациями. Диапазон твердых растворов хрома в ГЦК-модификациях железа относительно узок. Хром понижает температуру полиморфного $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращения железа с 910 до 830 °С на ~7.5 ат. %. При дальнейшем увеличении содержания хрома эта температура быстро возрастает. Согласно данным, приведенным в работе [16] максимум при температуре ~1600 °С соответствует высокотемпературной модификации хрома со структурой типа A15.

Изменение вида кривых на температурной зависимости энтальпии образования боридов (рис. 5) показывает отчетливое проявление ряда особенностей. В интервале 1100–2000 °С наблюдаются резкие скачки энтальпии, и лишь после она растет пропор-

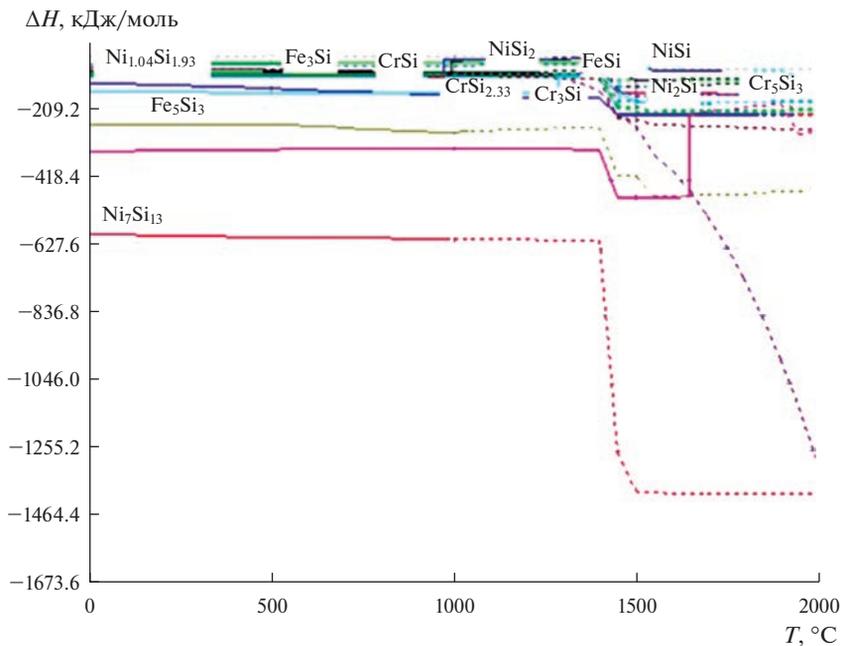


Рис. 4. Температурные зависимости энтальпии образования силицидов в сплаве.

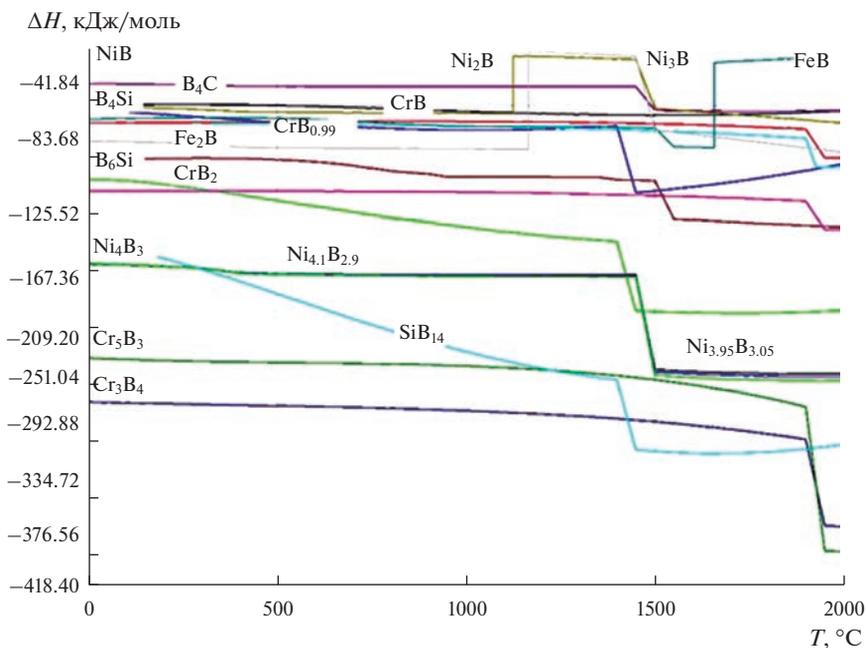


Рис. 5. Температурные зависимости энтальпии образования боридов в сплаве.

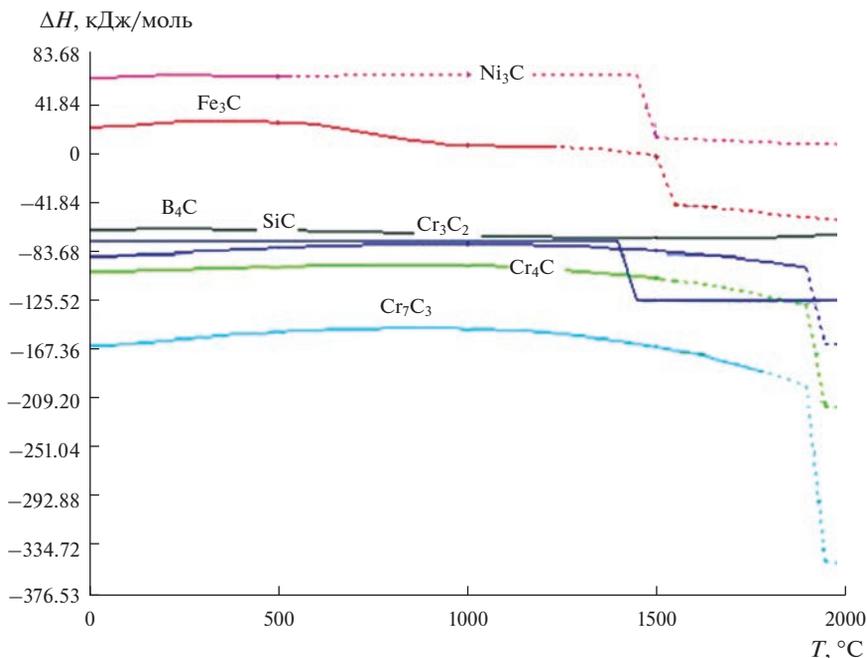


Рис. 6. Температурные зависимости энтальпии образования карбидов в сплаве.

ционально температуре. Это позволяет считать, что при минимуме на температурных зависимостях энтальпии соответствуют перитектическим распадам с образованием кристаллов металлов и расплава, тепловые эффекты которых лежат в интервале $\sim -397.48 \dots -4.184$ кДж/моль.

Карбиды имеют большое практическое значение в металлургии, поскольку они являются основными упрочняющими фазами сплава. Природа и свойства этих фаз в значительной степени определяют их поведение в сплавах. Прочность связи между атомами металла и неметалла в соединении может быть охарактеризована энтальпией образования карбидов [17, 18]. Из зависимости на рис. 6 видно, что энтальпии образования карбидов в сплаве колеблются в диапазоне от -167.36 до 83.68 кДж/моль в интервале температур $0-2000^\circ\text{C}$. Скачки изменения энтальпий в зависимости от температуры демонстрируют возможность агрегатного и полиморфного превращений при образовании карбидов в сплаве.

Таким образом, термодинамические расчеты энтальпий упрочняющих фаз в сплаве показали, что образование силицидов, боридов и карбидов возможно при температуре $>1400^\circ\text{C}$.

Наряду с теплоемкостью и энтальпией в технической и химической термодинамике важнейшей характеристикой является энергия Гиббса. Энергия Гиббса (свободная энергия) ΔG является одним из наиболее важных термодинамических свойств. В химической термодинамике величина и знак ΔG играют особую роль, поскольку они указывают на состояние системы, т.е. ее положение относительно равновесия [19]. В связи с этим проведены расчеты температурных зависимостей энергий Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в сплаве, которые представлены на рис. 7–9.

Как видно из рис. 7, на зависимости $\Delta G(T)$ силицидов наблюдается стабильность до температуры $\sim 1500^\circ\text{C}$ с последующим ростом значений энергии Гиббса. Из темпера-

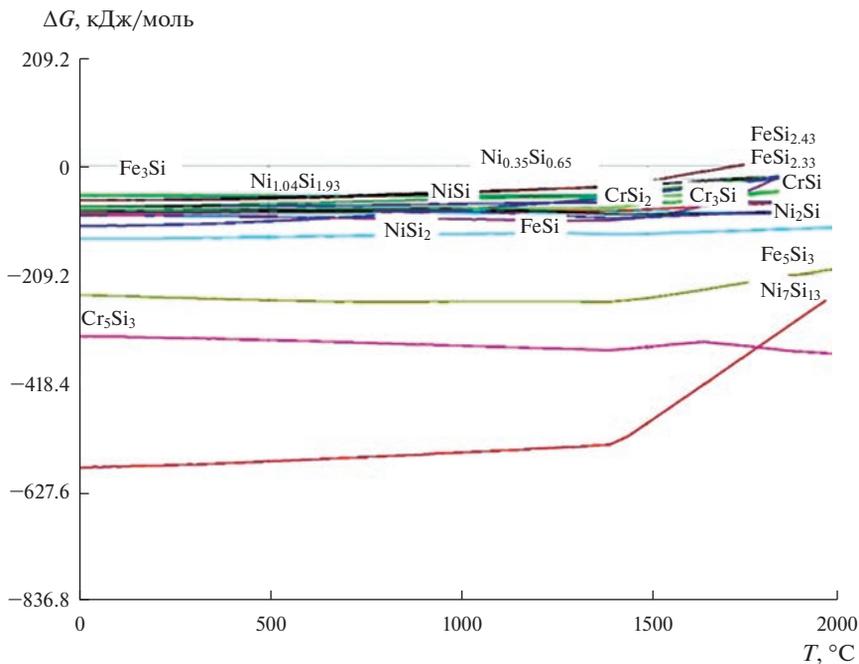


Рис. 7. Температурные зависимости энергии Гиббса образования силицидов в сплаве.

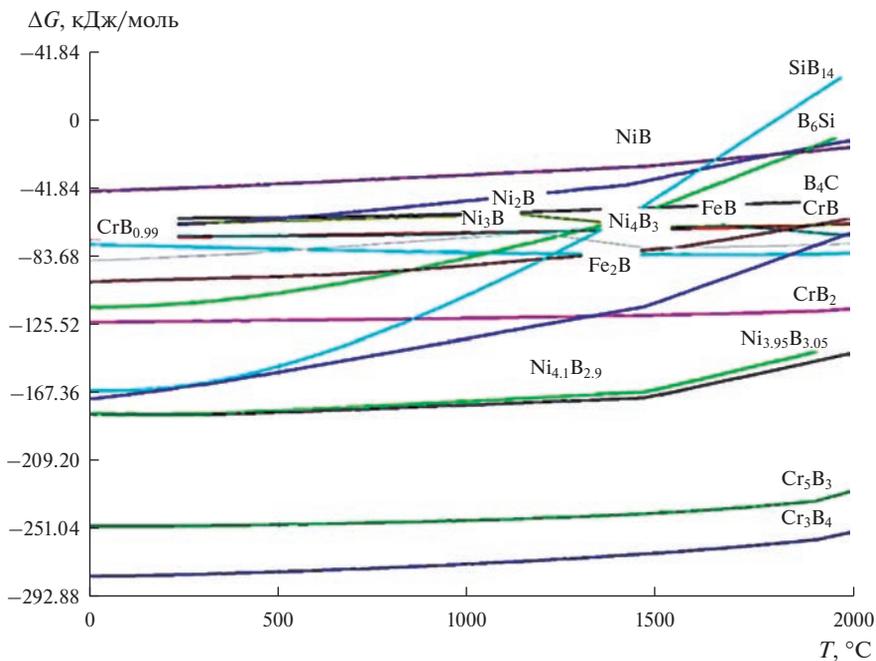


Рис. 8. Температурные зависимости энергии Гиббса образования боридов в сплаве.

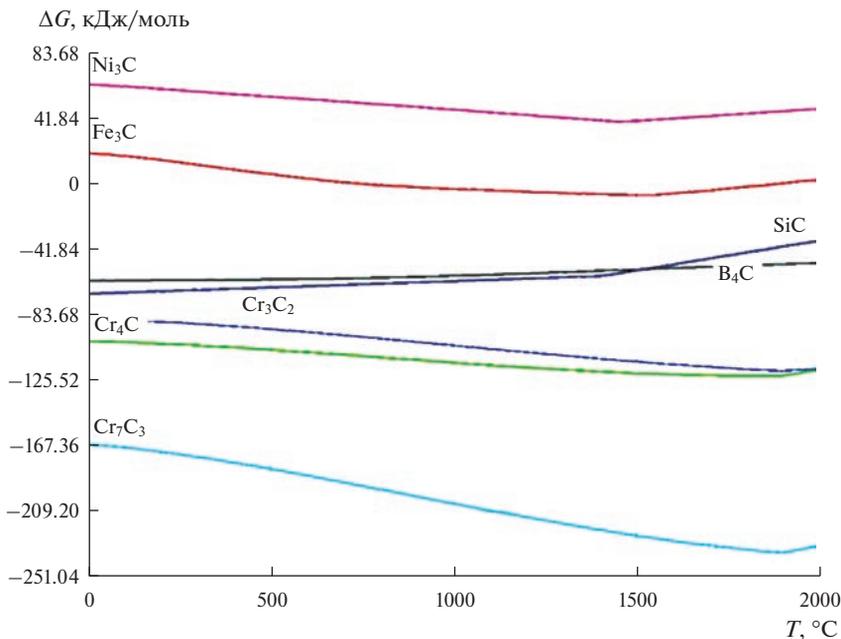


Рис. 9. Температурные зависимости энергии Гиббса образования карбидов в сплаве.

турной зависимости энергии Гиббса образования боридов в сплаве (рис. 8) предполагается сильное поглощение тепла с увеличением энергии Гиббса при температуре примерно выше 1000°C.

Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры показывают, что в системе имеет место возможность образования карбидов Ni_3C , Fe_3C , SiC , B_4C , Cr_3C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 . Формирование фаз происходит с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры ~1500°C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур карбидов [20]. Подобные тенденции при взаимодействии компонентов отмечались также в работах [21, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен расчет температурной зависимости изменений термодинамических функций: теплоемкости, энтальпии и энергии Гиббса образования силицидов, боридов и карбидов в системе 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C в температурном интервале от 0 до 2000°C. Результаты моделирования термохимических свойств показали, что значения теплоемкости и энергии Гиббса образования упрочняющих соединений в сплаве с ростом температуры увеличивается, а значение энтальпии имеет обратную зависимость: с ростом температуры – уменьшается. Значениями энтальпий образования упрочняющих фаз в сплаве установлено образование силицидов, боридов и карбидов при температуре >1400°C. Агрегатное и полиморфное превращения происходят с уменьшением значений энергии Гиббса до температуры ~1500°C. С дальнейшим повышением температуры выявлен эффект поглощения тепловой энергии, которое связано с высокой температурой упорядочения структур соединений. Таким образом,

термохимическим исследованием обоснована возможность образования силицидов, боридов, карбидов в сплаве 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolokonnikova V., Baisanov S., Yerekeyeva G., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic-diagram analysis of the Fe–Si–Al–Mn system with the construction of diagrams of phase relations // *Metallurgija*. 2022. **61**. № 3–4. P. 828–830. <https://hrcak.srce.hr/clanak/397172>
2. Baisanov S., Tolokonnikova V., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic substantiation of compositions of silicon aluminium alloys with increased aluminium content in Fe–Si–Al system // *Complex Use of Mineral Resources*. 2022. **321**. № 2. P. 31–37.
3. Shevko V.M., Aitkulov D.K., Amanov D.D., Badikova A.D., Tuleyev M.A. Thermodynamic modeling calciumcarbide and a ferroalloy formation from a system of the daubaba deposit basalt – Carbon–Iron // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2019. **1**. № 433. P. 98–106.
4. Lemire R.J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part I. – Boulogne-Billancourt (France): OECD // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2013. **13a**.
5. Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O., Perrone J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part II. – Boulogne-Billancourt (France): OECD, // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2020. **13b**.
6. Ильиных Н.И., Куликова Т.В., Моисеев Г.К. Состав и равновесные характеристики металлических расплавов бинарных систем на основе железа, никеля и алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
7. Хасуй А. Техника напыления. М.: Машиностроение, 1975.
8. Агеев Н.Г., Набойченко С.С. *Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry: учеб. пособие*. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016.
9. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа*. Metallurgia. 1986.
10. Kubaschewski O. *Iron-Binary phase diagrams*. Springer Science & Business Media, 2013.
11. Xiong W., Selleby M., Chen Q., Du J.O.Y. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010. **35**. № 2. P. 125–152.
12. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // *Metall. Mater. Trans.* 2016. **A47**. № 3872. P. 3860–3872. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5>
13. Okamoto H. The C–Fe (carbon-iron) system // *J. Phase Equilibria*. 1992. **13**. № 5. P. 543–565.
14. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. О возможности согласования стандартных энтальпий образования (СЭО) родственных, бинарных и квазибинарных неорганических систем // *Доклады РАН*. 1999. **2**. № 367/2. С. 208–214.
15. Рябухин А.Г., Груба О.Н. Расчеты стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов хрома произвольного состава // *Вестник ЮУрГУ*. 2005. № 10. С. 9–13.
16. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // *J. Mater. Sci.* 2017. **52**. P. 11789–11809.
17. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // *Powder Technol.* 2012. **224**. P. 338–344.
18. Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: a thermodynamic database not limited for “high entropy” alloys // *J. Phase Equilib. Diff.* 2017. **38**. P. 353–368.
19. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2019. **78**. P. 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
20. Gordienko S.P. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2002. **41**. P. 169–172. <https://doi.org/10.1023/A:1019839111434>
21. Ведмидь Л.Б., Красиков С.А., Жилина Е.М., Никитина Е.В., Евдокимова И.В., Меркушев А.Г. Эволюция фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана и циркония из оксидов // *Расплавы*. 2018. № 3. С. 330–335.
22. Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н. Расчет активности титана и циркония в алюмокальциевом оксидном расплаве // *Расплавы*. 2016. № 4. С. 300–306.

THERMOCHEMICAL STUDY OF THE FORMATION OF SILICIDES, BORIDES, CARBIDES IN Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C ALLOY

F. R. Kapsalamova¹, S. A. Krasikov^{2, 3}, A. Zh. Terlikbayeva¹,
E. M. Zhilina², A. M. Alimzhanova¹

¹*National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

²*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

To determine thermochemical characteristics: enthalpy, molar heat capacity and Gibbs energy of formation of silicides, borides and carbides in an alloy of a given composition (40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C) calculation methods were used using mixed GGA and GGA + U schemes (semi-empirically tuned generalized gradient approximations). Three modules of the HSC Chemistry 6.0 software package (Metso Outotec, version 6.0, Espoo, Finland) were used in the study. First, the “Reaction Equation” module was used to calculate the change in Gibbs free energy at different temperatures. Secondly, to calculate the composition of each chemical in the equilibrium state, the module “Equilibrium Composition” was used (“Equilibrium compositions” – calculation of equilibrium compositions of phases in the presence of reversible chemical reactions). Thirdly, the module “H, S, C and G diagrams” (“Graphs of thermodynamic functions” – plotting thermodynamic functions) was used to determine the relative phase stability of compounds depending on temperature in the form of Ellingham diagrams. The results of thermochemical modeling showed that the temperature dependences of the heat capacity of the formation of hardening compounds in the alloy increase with increasing temperature. Thermodynamic calculations of the enthalpies of the hardening phases in the alloy showed that at temperatures >1400°C, silicides, borides, and carbides are formed. $\Delta G(T)$ of silicides, there is an increase in the values of the Gibbs energy and a tendency towards stability with increasing temperature. During the formation of borides in the alloy, one can see a strong absorption of heat, an increase in the Gibbs energy in the studied temperature range. The results of calculating the Gibbs energy as a function of temperature showed the formation of carbides Ni₃C, Fe₃C, SiC, B₄C, Cr₃C₂, Cr₄C, Cr₇C₃. The formation of phases occurs with a decrease in the values of the Gibbs energy to a temperature of ~1500°C. A further increase in temperature indicates the absorption of heat, which is associated with a high ordering temperature of the carbide structures. Thus, the thermochemical study justified the formation of silicides, borides, carbides in the alloy 40Fe–31Ni–16Cr–5Cu–5Si–2B–1C.

Keywords: thermochemical modeling, enthalpy, molar heat capacity, Gibbs energy, alloy

REFERENCES

1. Tolokonnikova V., Baisanov S., Yerekeyeva G., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic-diagram analysis of the Fe–Si–Al–Mn system with the construction of diagrams of phase relations // *Metallurgija*. 2022. **61**. № 3–4. P. 828–830. <https://hrcak.srce.hr/clanak/397172>
2. Baisanov S., Tolokonnikova V., Narikbayeva G., Korsukova I. Thermodynamic substantiation of compositions of silicon aluminium alloys with increased aluminium content in Fe–Si–Al system // *Complex Use of Mineral Resources*. 2022. **321**. № 2. P. 31–37.
3. Shevko V.M., Aitkulov D.K., Amanov D.D., Badikova A.D., Tuleyev M.A. Thermodynamic modeling calciumcarbide and a ferroalloy formation from a system of the daubaba deposit basalt – Carbon – Iron // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of Geology and Technical Sciences*. 2019. **1**. № 433. P. 98–106.
4. Lemire R.J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part I. – Boulogne-Billancourt (France): OECD // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2013. **13a**.
5. Lemire R.J., Berner U., Musikas C., Palmer D.A., Taylor P., Tochiyama O., Perrone J. *Chemical Thermodynamics of Iron, Part II. – Boulogne-Billancourt (France): OECD, // Chemical Thermodynamics (OECD, TDB-NEA)*. 2020. **13b**.
6. Il'inykh N.I., Kulikova T.V., Moiseyev G.K. *Sostav i ravnovesnyye kharakteristiki metallicheskih rasplavov binarnykh sistem na osnove zheleza, nikelya i alyuminiya [Composition and equilibrium*

- characteristics of metallic melts of binary systems based on iron, nickel and aluminum]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. [In Russian].
7. Khasuy A. Tekhnika napyleniya [Spraying technique]. M.: Mashinostroyeniye, 1975. [In Russian].
 8. Ageyev N.G., Naboychenko S.S. Metallurgicheskiye raschety s ispol'zovaniyem paketa prikladnykh programm HSC Chemistry: ucheb. posobiye [Metallurgical calculations using the HSC Chemistry application package]. Yekaterinburg: Publishing House Ural University, 2016. [In Russian].
 9. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [State diagrams of iron-based binary and multicomponent systems]. Metallurgiya. 1986. [In Russian].
 10. Kubaschewski O. Iron-Binary phase diagrams. Springer Science & Business Media, 2013.
 11. Xiong W., Selleby M., Chen Q., Du J.O.Y. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe–Cr system // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. **35**. № 2. P. 125–152.
 12. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metall. Mater. Trans. 2016. **A47**. № 3872. P. 3860–3872.
<https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5>
 13. Okamoto H. The C–Fe (carbon–iron) system // Journal of Phase Equilibria. 1992. **13**. № 5. P. 543–565.
 14. Moiseyev G.K., Vatolin N.A. O vozmozhnosti soglasovaniya standartnykh ental'piy obrazovaniya (SEO) rodstvennykh, binarnykh i kvazibinarnykh neorganicheskikh sistem [On the possibility of harmonizing the standard enthalpies of formation (SEA) of related, binary and quasi-binary inorganic systems] // Doklady RAN. 1999. **2**. № 367/2. P. 208–214. [In Russian].
 15. Ryabukhin A.G., Gruba O.N. Raschety standartnykh ental'piy i energiy Gibbsa obrazovaniya karbidov khroma proizvol'nogo sostava [Calculations of standard enthalpies and Gibbs energies of formation of chromium carbides of arbitrary composition] // Vestnik YUUrGU. 2005. № 10. P. 9–13. [In Russian].
 16. Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Mater. Sci. 2017. **52**. P. 11789–11809.
 17. Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technol. 2012. **224**. P. 338–344.
 18. Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: a thermodynamic database not limited for “high entropy” alloys // J. Phase Equilib. Diff. 2017. **38**. P. 353–368.
 19. Pawar S., Jha A. K., Mukhopadhyay G. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2019. **78**. P. 288–295.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014>
 20. Gordienko S.P. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2002. **41**. P. 169–172.
<https://doi.org/10.1023/A:1019839111434>
 21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina Ye.M., Nikitina Ye.V., Yevdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolyutsiya fazoobrazovaniya pri alyuminotermicheskom vosstanovlenii titana i tsirkoniya iz oksidov [Evolution of phase formation during aluminothermal reduction of titanium and zirconium from oxides] // Rasplavy. 2018. № 3. P. 330–335. [In Russian].
 22. Zhilina Ye.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. Raschet aktivnosti titana i tsirkoniya v alyumokal'tsiyevom oksidnom rasplave [Calculation of the activity of titanium and zirconium in alumina–calcium oxide melt] // Rasplavy. 2016. № 4. P. 300–306. [In Russian].

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ
СПЛАВОВ Al–Ni–Co–Ce В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ**

© 2023 г. Б. А. Русанов^{a, *}, В. Е. Сидоров^{a, b}, Е. В. Стерхов^c, С. А. Петрова^{b, c},
А. И. Русанова^c, А. А. Сабирзянов^d, Е. Е. Сидорова^e

^aУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^dУральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург, Россия

^eРоссийский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*e-mail: rusanov@uspu.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 01.04.2023 г.

В работе изучены плотность (методом проникающего гамма-излучения) и электрическое сопротивление (бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле) стеклообразующих сплавов Al–Ni–Co–Ce с различным соотношением переходных металлов. Установлено существование широкой двухфазной зоны и обнаружены скачкообразные изменения свойств при температурах солидус и ликвидус. Увеличение содержания кобальта с 2 до 4 ат. % приводит к уменьшению плотности сплавов на 2% и возрастанию электросопротивления на 3% в кристаллическом и жидком состояниях. Рассчитаны температурные коэффициенты изменения свойств. Обнаружен гистерезис плотности, возникающий при перегревах расплавов выше 1350 К. Данный факт связан с распадом крупномасштабных микронеоднородностей, существующих в расплавах при нагреве. Показано, что полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процесса получения быстрозакаленных сплавов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, алюминий, переходные металлы, церий, плотность, электросопротивление

DOI: 10.31857/S0235010623040072, EDN: ХЕТТQJ

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе алюминия привлекают внимание исследователей, благодаря высоким показателям механических и антикоррозионных свойств по сравнению с кристаллическими аналогами [1–12]. Эти материалы начинают использоваться как перспективные антикоррозионные покрытия [13]. В ряде работ [14–16] показано, что использование составов Al–переходный металл (ПМ)–редкоземельный металл (РЗМ) с концентрациями ПМ до 8 ат. % и РЗМ до 6 ат. % позволяет получать аморфные образцы с высокими значениями термической стабильности и стеклообразующей способности.

В настоящее время проведено большое число исследований составов Al–ПМ–РЗМ, однако, введение различных РЗМ способно оказывать существенное влияние на термическую стабильность и стеклообразующую способность как в сторону повышения этих параметров, так и их уменьшения [17]. При этом, использование нескольких переходных металлов (как правило, двух–трех) в таких сплавах позволяет существенно повысить не только механические характеристики и коррозионную стойкость, но и

термическую стабильность за счет образования интерметаллидов по типу Al_3Co_2 , Al_3Ni . В работе [17] показано, что образование интерметаллида Al_3Co_2 обеспечивает “рыхлую” структуру исходных кристаллических сплавов Al-Ni-Co-P3M , что может влиять на термическую стабильность быстрозакаленных образцов. Следовательно, изменение концентрации кобальта в составе таких сплавов может являться одним из способов управления характеристиками аморфных сплавов Al-PM-P3M .

В настоящей работе изучены плотность и электрическое сопротивление сплавов Al-Ni-Co-Ce с содержанием кобальта от 2 до 4 ат. % в широком температурном интервале, включая жидкое состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Ce}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_5\text{Co}_3\text{Ce}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Ce}_6$ получены в электродуговой печи путем переплава исходных компонентов ($\text{Al} - 99.999\%$, $\text{Ni} - 99.9\%$, $\text{Co} - 99.9\%$, $\text{Ce} - 98.95\%$). Переплав осуществлялся 4 раза с целью получения гомогенных составов.

Фазовый состав образца определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемки дифрактограмм проводили при комнатной температуре (298 К) на дифрактометре Shimadzu-7000 (CuK_α излучение, 40 кВ, 30 мА, графитовый монохроматор на отраженном пучке). Фазовый анализ проводили с использованием программного пакета DIFFRACplus: EVA [18] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4 (Release 2021) [19]. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда [20] выполнен с использованием программы TOPAS [21].

Морфологию поверхности сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с ускоряющим напряжением 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде. Для определения элементного состава поверхности образцов использовали энергодисперсионный рентгеновский анализатор INCA Energy, с помощью которого выполнялся точечный анализ в 4–5 различных точках каждой фазы для набора статистики.

Для определения характеристических температур (солидус, ликвидус) и вида тепловых реакций в исследуемых сплавах использовали комплекс термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Измерения проводили в тиглях из алунда в интервале температур 35–1200 и 1200–200°C со скоростью нагрева/охлаждения 10°C/мин. Измерительная ячейка продувалась аргоном со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные обработаны с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus.

Плотность (d) сплавов измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения в температурном интервале от комнатной температуры до 1500 К в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 К/мин в атмосфере высокочистого гелия. В качестве источника гамма-излучения использовался изотоп Cs^{137} , помещенный в стандартный защитный контейнер. Описание экспериментальной установки приведено в работе [22]. Относительная погрешность определения плотности составила $\pm 1\%$. Из полученных данных рассчитаны коэффициенты термического расширения сплавов в кристаллическом и жидком состояниях.

Электрическое сопротивление (ρ) сплавов изучено на автоматизированной экспериментальной установке, реализующей относительный бесконтактный метод во вращающемся магнитном поле [23]. В качестве эталонного образца использовался монокристалл молибдена. Эксперименты проводили в режиме ступенчатого нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 25 К и изотермическими выдержками в течение 15 мин в интервале от комнатной температуры до 1500 К. Относительная погрешность определения электрического сопротивления составила $\pm 4\%$. Из экспери-

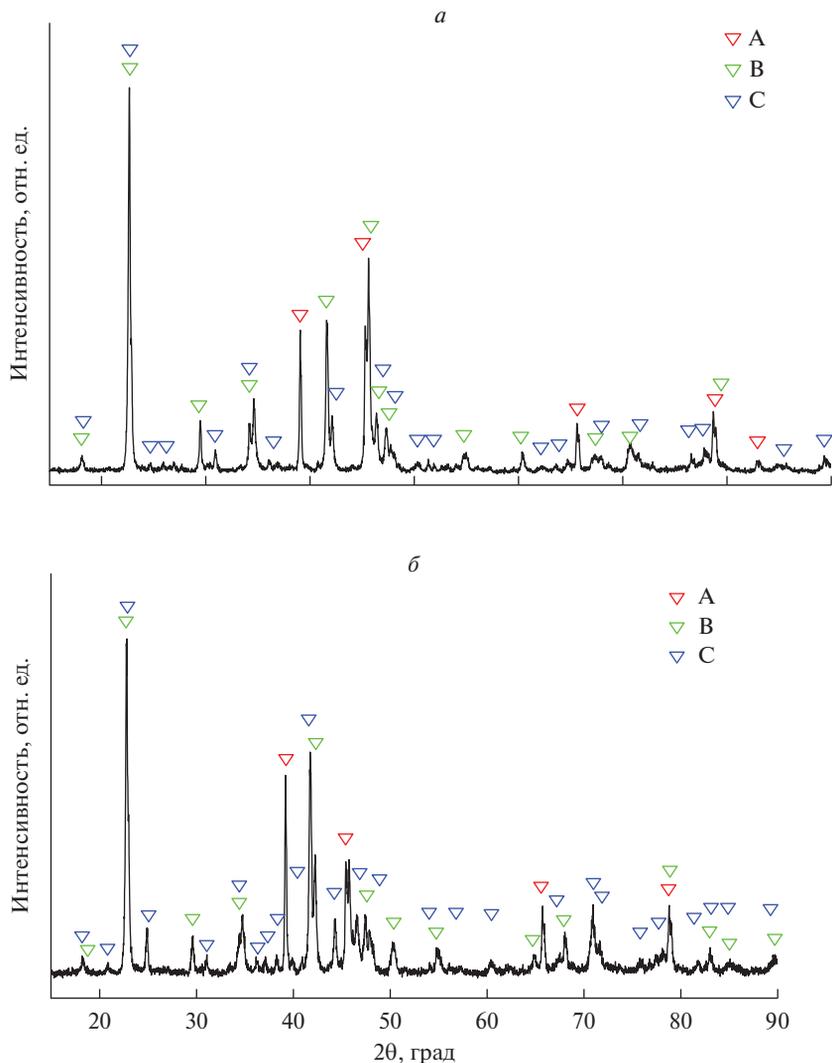


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллических сплавов Al–Ni–Co–Ce: *а* – сплав, содержащий 4 ат. % Co, *б* – сплав, содержащий 2 ат. % Co. Маркерами показаны основные идентифицированные фазы – А, В, С.

ментальных данных рассчитаны значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) кристаллических образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные дифрактограммы полученных кристаллических сплавов приведены на рис. 1.

В составе приготовленных сплавов кроме основных стабильных фаз (практически чистый алюминий с небольшими включениями переходных металлов и церия, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, Al_9Co_2 , Al_3Ni) была обнаружена тройная, возможно метастабильная, фаза

Таблица 1. Фазовый состав сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Ce_6$

Фаза	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	вес. %
Al (A)	<i>Fm3m</i>	4.047	—	—	—	66.28	38.02
$Al_{11}Ce_3$ (B)	<i>Immm</i>	4.393	10.070	13.027	—	576.28	31.96
Al_9Co_2 (C)	<i>P21/c</i>	6.224	6.272	8.596	94.77	334.42	13.71
Al_3Ni	<i>Pnma</i>	6.591	7.351	4.802	—	46.23	6.32
$Al_{19}Ni_5Ce_3$	<i>Cmcm</i>	4.082	16.089	27.170	—	1784.26	9.99

$Al_{19}(Ni + Co)_5Ce_3$, объемная доля которой возрастает с увеличением содержания кобальта в сплавах. В табл. 1 приведен фазовый состав сплава, содержащего 2 ат. % кобальта.

На рис. 2 показаны характерные изображения морфологии сплавов, содержащих 4 и 2 ат. % кобальта соответственно. Стрелками показаны области, характеризующие основные идентифицированные фазы.

Для определения характеристических температур (солидус, ликвидус), получены термограммы сплавов методом дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 3).

По результатам ДТА установлено, что полученные сплавы имеют широкую область двухфазного состояния ($T_S - T_L$). Температура солидус в сплавах характеризуется ярко-выраженной тепловой реакцией и практически не зависит от соотношения переходных металлов (898 К для сплава, содержащего 4 ат. % Co, и 900 К для сплава, содержащего 2 ат. % Co), что может свидетельствовать о том, что в данной реакции не участвуют химические соединения переходных металлов, а происходит плавление алюминиевой матрицы. Однако ширина двухфазной области и температура ликвидус существенно изменяются в зависимости от содержания кобальта. Обнаружено, что при нагреве в двухфазной области происходит тепловая реакция при температуре около 1043 К (1052 К для сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Ce_6$). Возможно, это связано с плавлением/распадом интерметаллида $Al_{19}(Ni + Co)_5Ce_3$. При большем содержании кобальта энтальпия этой тепловой реакции существенно выше (5.1 Дж/г для сплава $Al_{86}Ni_4Co_4Ce_6$ и 1.4 Дж/г для сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Ce_6$). Изменение теплового потока при температуре ликвидус также выше в сплаве с большим содержанием кобальта. Полученные результаты хорошо согласуются с нашими предыдущими работами по сплавам Al–Ni–Co–PЗМ, где показано, что температура ликвидус связана с распадом интерметаллида

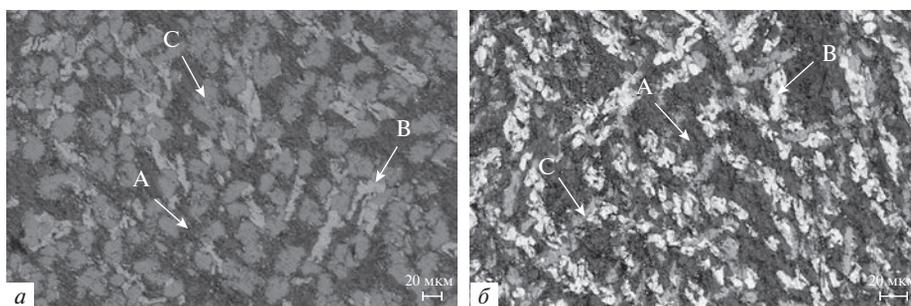


Рис. 2. Морфология сплавов $Al_{86}Ni_4Co_4Ce_6$ (a) и $Al_{86}Ni_6Co_2Ce_6$ (б).

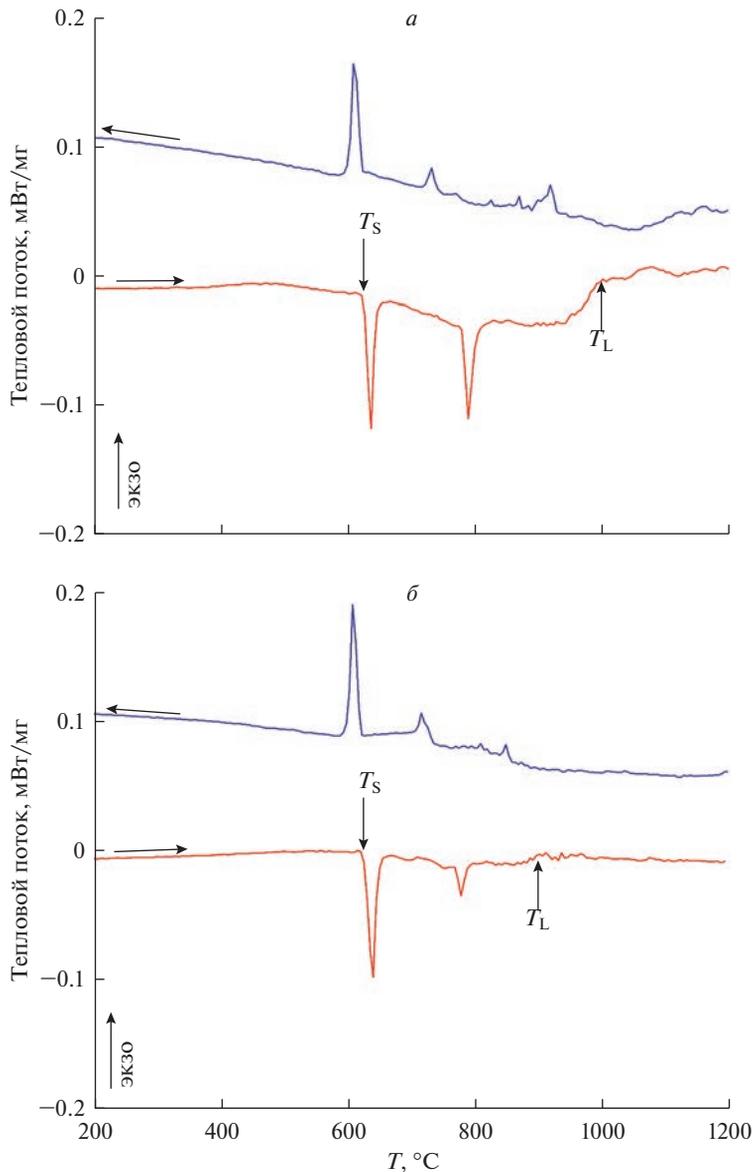


Рис. 3. ДТА-термограммы сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Ce}_6$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Ce}_6$ (б). Стрелками обозначены температуры солидус (T_S) и ликвидус (T_L). Красные линии – нагрев, синие – охлаждение.

Al_9Co_2 , следовательно, общая концентрация кобальта в составе сплавов Al–Ni–Co–РЗМ приводит к увеличению тепловых эффектов при высоких температурах [17, 24].

Температурные зависимости плотности сплавов Al–Ni–Co–Ce приведены на рис. 4.

Установлено, что в кристаллическом состоянии изученные сплавы демонстрируют практически линейное уменьшение плотности. Они имеют широкую область двухфазного состояния, в которой температурные зависимости плотности имеют нели-

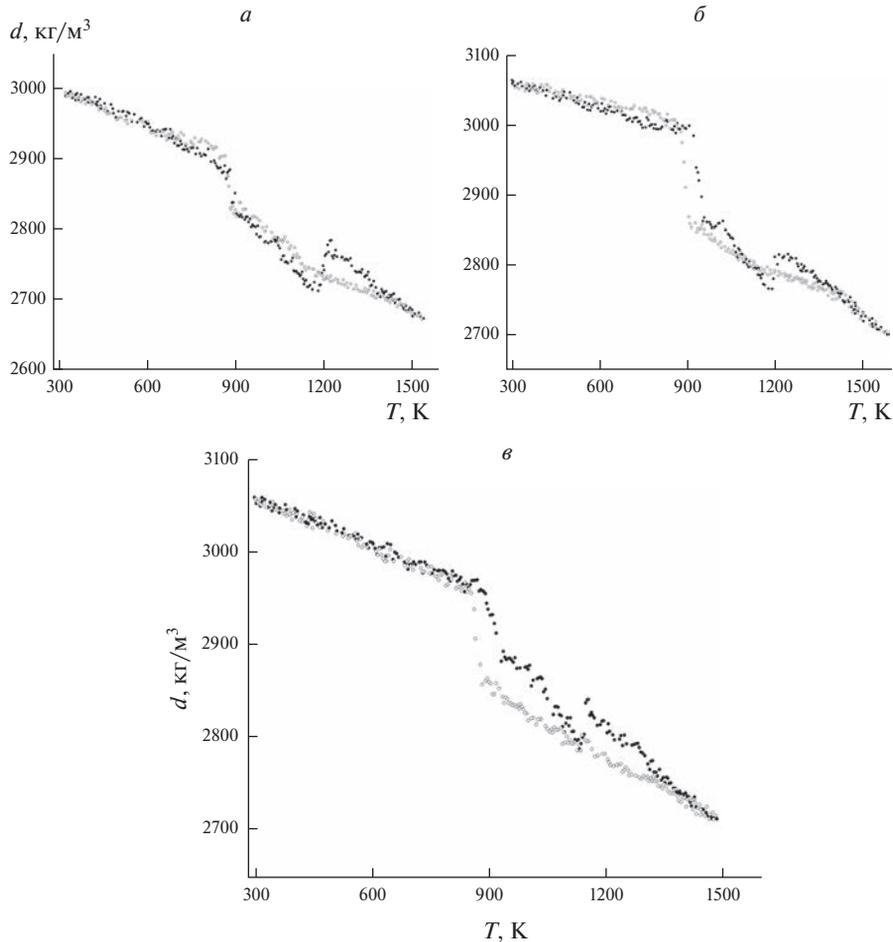


Рис. 4. Температурные зависимости плотности сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Ce}_6$ (а), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_5\text{Co}_3\text{Ce}_6$ (б), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Ce}_6$ (в). Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение.

нейный вид. Температурный интервал двухфазного состояния, а также температуры солидус и ликвидус по результатам денситометрических опытов хорошо согласуются с данными ДТА (± 3 К). При температуре ликвидус зафиксирован резкий рост плотности при нагреве. Обнаруженный эффект типичен для сплавов Al–Ni–Co–PЗМ и был обсужден в наших предыдущих работах [17, 24]. Выше температуры ликвидус в исследованных составах политермы плотности нелинейно уменьшаются, однако при температурах выше 1300–1350 К ход политерм становится линейным. При дальнейшем охлаждении обнаружен гистерезис (несовпадение) политерм нагрева и охлаждения, который начинается от температур ниже 1300–1350 К. Гистерезис заканчивается при переходе сплавов в кристаллическое состояние при температуре солидус.

В табл. 2 приведены коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности сплавов Al–Ni–Co–Ce в кристаллическом и жидком (выше температуры начала гистерезиса) состоянии уравнениями:

$$d_S = d_r (1 - \alpha_S (T - T_r)), \quad d_L = d_{\text{Liq}} (1 - \alpha_L (T - T_L)),$$

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности сплавов Al–Ni–Co–Ce в кристаллическом и жидком состояниях

Сплав	d_r , кг/м ³	$\alpha_s \cdot 10^{-5}$, °C ⁻¹	d_{Liq} , кг/м ³	$\alpha_L \cdot 10^{-5}$, °C ⁻¹
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Ce ₆	3005 ± 15	7.7 ± 0.1	2718 ± 10	8.6 ± 0.1
Al ₈₆ Ni ₅ Co ₃ Ce ₆	3057 ± 13	3.8 ± 0.1	2766 ± 11	11.7 ± 0.1
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Ce ₆	3065 ± 14	5.6 ± 0.1	2776 ± 12	12.4 ± 0.1

Таблица 3. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений электросопротивления сплавов Al–Ni–Co–Ce в кристаллическом состоянии

Сплав	ρ_0 , мкОм · см	$\beta \cdot 10^{-5}$, °C ⁻¹
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Ce ₆	12.7 ± 0.2	61 ± 1
Al ₈₆ Ni ₅ Co ₃ Ce ₆	12.3 ± 0.2	61 ± 1
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Ce ₆	11.9 ± 0.2	60 ± 1

где d_r , d_{Liq} – плотность в кристаллическом и жидком состоянии (при температуре начала гистерезиса), α_s , α_L – коэффициенты термического расширения сплавов (КТР) в кристаллическом и жидком состояниях, соответственно.

Установлено, что увеличение содержания кобальта в образцах приводит к уменьшению их плотности как в твердом, так и в жидком состояниях. При этом значения КТР монотонно понижаются в жидком состоянии и нелинейно изменяются в кристаллическом.

Температурные зависимости электрического сопротивления сплавов Al–Ni–Co–Ce приведены на рис. 5.

Установлено, что в кристаллическом состоянии происходит линейное увеличение электрического сопротивления до температуры солидус. В двухфазной области сопротивление продолжает расти, однако политермы не могут быть описаны линейными функциями, а при температуре ликвидус происходит скачкообразное уменьшение сопротивления. При охлаждении наблюдается небольшой гистерезис, не выходящий, однако, за пределы погрешностей. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами по сплавам с самарием и тербием, описанными в работе [24].

Температурные зависимости электросопротивления в кристаллическом состоянии могут быть описаны линейными функциями вида

$$\rho = \rho_0 (1 + \beta (T - T_r)),$$

где ρ_0 – электросопротивление при комнатной температуре T_r , β – температурный коэффициент сопротивления.

Коэффициенты аппроксимирующих уравнений представлены в табл. 3.

Увеличение содержания кобальта в сплавах вызывает рост абсолютного значения их электросопротивления и практически не сказывается на температурном коэффициенте. Обратим особое внимание на отсутствие гистерезиса электрического сопротивления в жидком состоянии. Наряду с обнаруженным гистерезисом плотности, данный результат может свидетельствовать о том, что исследованные системы остаются микронеоднородными выше температуры ликвидус. При этом микронеоднородности являются крупномасштабными, их распад фиксируется при измерениях плотности и не вносит вклада в сопротивление и, следовательно, не вызывает изменения электронной подсистемы расплавов. Данный результат имеет важное практическое значение при получении аморфных сплавов, а именно: для получения качественных аморфных образцов путем быстрой закалки необходимо либо перегреть расплавы

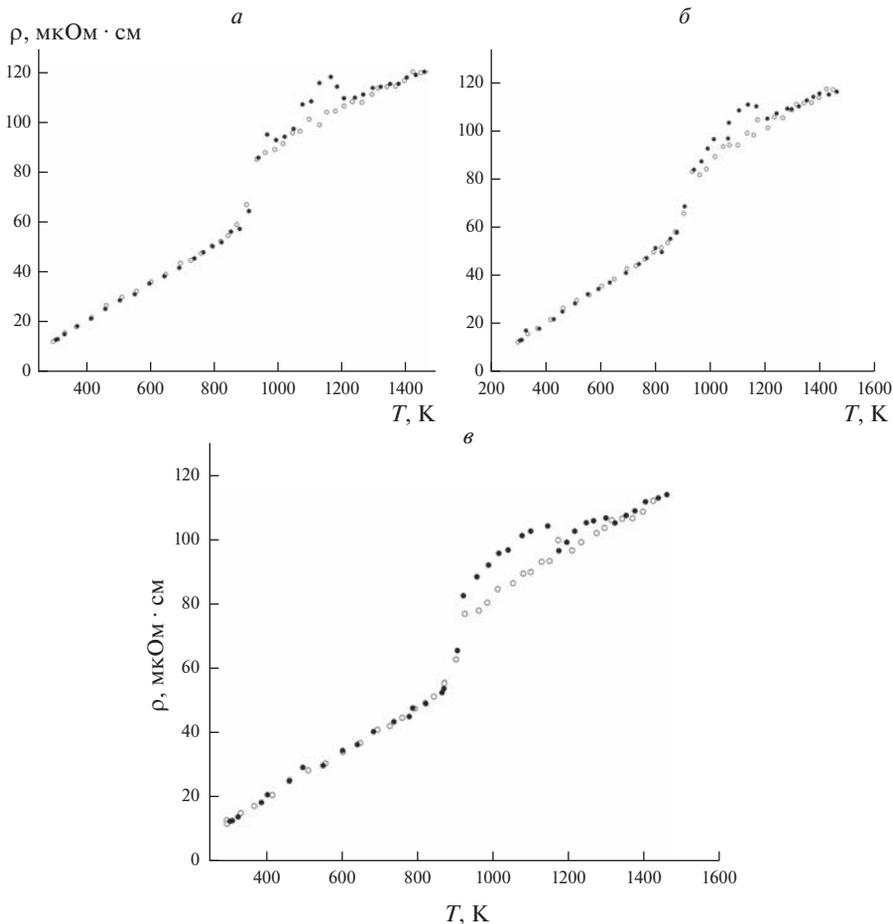


Рис. 5. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Ce}_6$ (а), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_5\text{Co}_3\text{Ce}_6$ (б), $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Ce}_6$ (в). Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение.

выше температуры начала гистерезиса плотности, либо долго выдерживать при температурах выше температуры ликвидус для получения более однородного распределения компонентов по объему и лишь потом приступать к быстрой закалке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены плотность и электросопротивление сплавов Al–Ni–Co–Ce. Установлено наличие широкой двухфазной области, в которой наблюдается нелинейное изменение изученных свойств. Температура ликвидус характеризуется резким повышением плотности и снижением сопротивления. Обнаруженные эффекты мы связываем с распадом интерметаллидов алюминия с кобальтом, так как величина тепловых эффектов и амплитуда аномалий на политермах свойств изменяются от концентрации кобальта. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов получения быстрозакаленных сплавов системы Al–Ni–Co–Ce.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00177). Измерения ДТА выполнены на оборудовании ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УРО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Maşumoto T. Aluminum-based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 kg/mm²) // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. **27**. P. L479–L482.
2. Jones H., Suryanarayana C. Rapid quenching from the melt // *J. Mater. Sci.* 1973. **72**. № 8. P. 705–753.
3. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Umoh A.J., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al–Co–Ce amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution // *J. Mat. Sci. & Tech.* 2019. **35**. № 7. P. 1378–1387.
4. Tailleart N.R., Huang R., Aburada T., Horton D.J., Scully J.R. Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy // *Corr. Sci.* 2012. **59**. P. 238–248.
5. Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Русанов Б.А., Сидоров В.Е. Влияние кобальта на коррозионную стойкость аморфных сплавов Al–Ni–Co–R // *Расплавы*. 2022. **5**. С. 477–484.
6. Gloriant T., Greer A.L. // *Nanostruct. Mat.* 1998. **10**. P. 389–396.
[https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00079-8)
7. Li C.L., Wang P., Sun S.Q., Voisey K.T., McCartney D.G. // *App. Surf. Sci.* 2016. **384**. P. 116–124.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.188>
8. Zhang Y., Warren P.J., Cerezo A. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. **327**. P. 109–115.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01888-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01888-3)
9. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mat. Lett.* 2015. **139**. P. 194–196.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
10. Radiguet B., Blavette D., Wanderka N., Banhart J., Sahoo K.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. **92**. P. 103126.
<https://doi.org/10.1063/1.2897303>
11. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. // *J. Alloys and Comp.* 2005. **399**. P. 78–85.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.018>
12. Bazlov A.I., Tabachkova N.Y., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. Unusual crystallization of Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates // *Intermet.* 2018. **94**. P. 192–199.
13. Jin L., Zhang L., Liu K., Che Z., Li K., Zhang M., Zhang B. Preparation of Al-based amorphous coatings and their properties // *J. Rare Earths.* 2021. **39**. № 3. P. 340–347.
14. Triveco Rios C., Suricach S., Bary M.D., Bolfarini C., Botta W.J., Kiminami C.S. Glass forming ability of the Al–Ce–Ni system // *J. Non-Cryst. Sol.* 2008. **354**. P. 4874–4877.
15. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Ширнина Д.П. Изменение структуры металлического стекла Al₈₈Ni₂Y₁₀ при термообработке и деформации // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. **23**. № 1. С. 90–98.
16. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk metallic glasses*. CRC Press. 2017.
17. Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Сон Л.Д. // *Изв. вузов. Физика*. 2022. **65**. № 6. С. 112–118.
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/112>
18. Bruker AXS. In DIFFRAC. EVA V5.1. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. 2019.
19. Gates-Rector S., Blanton T. // *Powder Diffr.* 2019. **34**. № 4. P. 352–360.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
20. Rietveld H.M. // *J. Appl. Cryst.* 1969. **2**. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
21. Coelho A.A. // *J. Appl. Cryst.* 2018. **51**. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
22. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. // *High Temp.* 2018. **56**. P. 439–443.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18020190>
23. Регель А.П., Глазов В.М. *Физические свойства электронных расплавов*. М: Наука. 1980.
24. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Moroz A.I., Svec Sr.P., Janickovic D. // *Tech. Phys. Lett.* 2021. **47**. P. 770–772.
<https://doi.org/10.1134/S1063785021080101>

THE INFLUENCE OF COBALT ON DENSITY AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF Al–Ni–Co–Ce ALLOYS IN CRYSTALLINE AND LIQUID STATES**B. A. Rusanov¹, V. E. Sidorov^{1, 2}, E. V. Sterkhov³, S. A. Petrova^{2, 3},
A. I. Rusanova³, A. A. Sabirzyanov⁴, E. E. Sidorova⁵**¹*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*³*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*⁴*Ural State University of Railway Transport, Yekaterinburg, Russia*⁵*Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia*

In this work were studied density (by gamma-absorption method) and electrical resistivity (by contactless method in rotating magnetic field) of Al–Ni–Co–Ce glass-forming alloys with different ratios of transition metals. It was found the existence of a wide two-phase zone was established and jump-like changes in properties at solidus and liquidus temperatures. Increasing of cobalt content from 2 to 4 at % leads to 2% decrease of density and 3% increase of electrical resistivity in crystalline and liquid states. Temperature coefficients of change in properties were calculated. Density hysteresis was detected, which occurs when melts are overheated above 1350 K. This fact is related to the disintegration of large-scale microheterogeneities that exist in melts during heating. It is shown that these results can be used to optimize the process of obtaining rapidly hardened alloys.

Keywords: aluminum alloys, aluminum, transition metals, cerium, density, electrical resistivity

REFERENCES

1. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. Aluminum-based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 kg/mm²) // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988. **27**. P. L479–L482.
2. Jones H., Suryanarayana C. Rapid quenching from the melt // *J. Mater. Sci.* 1973. **72**. № 8. P. 705–753.
3. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Umoh A.J., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al–Co–Ce amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution // *J. Mat. Sci. & Tech.* 2019. **35**. № 7. P. 1378–1387.
4. Tailleart N.R., Huang R., Aburada T., Horton D.J., Scully J.R. Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy // *Corr. Sci.* 2012. **59**. P.238–248.
5. Karfidov E.A., Nikitina Ye.V., Rusanov B.A., Sidorov V.Ye. Vliyaniye kobal'ta na korrozionnyy stoykost' amorfnykh spлавov Al–Ni–Co–R [Influence of cobalt on the corrosion resistance of Al–Ni–Co–R amorphous alloys] // *Raspilavy*. 2022. 5. P. 477–484. [In Russian].
6. Gloriant T., Greer A.L. // *Nanostruct. Mat.* 1998. **10**. P. 389–396.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00079-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00079-8)
7. Li C.L., Wang P., Sun S.Q., Voisey K.T., McCartney D.G. // *App. Surf. Sci.* 2016. **384**. P. 116–124.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.188>
8. Zhang Y., Warren P.J., Cerezo A. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. **327**. P. 109–115.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01888-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01888-3)
9. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mat. Lett.* 2015. **139**. P. 194–196.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
10. Radiguet B., Blavette D., Wanderka N., Banhart J., Sahoo K.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. **92**. P. 103126.
<https://doi.org/10.1063/1.2897303>
11. Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. // *J. Alloys and Comp.* 2005. **399**. P. 78–85.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.018>
12. Bazlov A.I., Tabachkova N.Y., Zolotarevsky V.S., Louzguine-Luzgin D.V. Unusual crystallization of Al₈₅Y₃Ni₅Co₂ metallic glass observed in situ in TEM at different heating rates // *Intermet.* 2018. **94**. P. 192–199.
13. Jin L., Zhang L., Liu K., Che Z., Li K., Zhang M., Zhang B. Preparation of Al-based amorphous coatings and their properties // *J. Rare Earths.* 2021. **39**. № 3. P. 340–347.
14. Triveco Rios C., Suricach S., Bary M.D., Bolfarini C., Botta W.J., Kiminami C.S. Glass forming ability of the Al–Ce–Ni system // *J. Non-Cryst. Sol.* 2008. **354**. P. 4874–4877.

15. Abrosimova G.Ye., Aronin A.S., Shirnina D.P. Izmeneniye struktury metallicheskogo stekla $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ pri termoobrabotke i deformatsii [Changes in the structure of $Al_{88}Ni_2Y_{10}$ metallic glass during heat treatment and deformation] // Fizika i tekhnika vysokikh davleniy. 2013. **23**. № 1. P. 90–98. [In Russian].
16. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press. 2017.
17. Rusanov B.A., Sidorov V.Ye, Son L.D. // Izv. vuzov. Fizika. 2022. **65**. № 6. P. 112–118. [In Russian].
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/112>
18. Bruker AXS. In DIFFRAC. EVA V5.1. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. 2019.
19. Gates-Rector S., Blanton T. // Powder Diffr. 2019. **34**. № 4. P. 352–360.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
20. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. **2**. P. 65–71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
21. Coelho A.A. // J. Appl. Cryst. 2018. **51**. P. 210–218.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
22. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. // High Temp. 2018. **56**. P. 439–443.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18020190>
23. Regel' A.R., Glazov V.M. Fizicheskiye svoystva elektronnykh rasplavov [Physical properties of electronic melts]. M.: Nauka. 1980. [In Russian].
24. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Moroz A.I., Svec Sr. P., Janickovic D. // Tech. Phys. Lett. 2021. **47**. P. 770–772.
<https://doi.org/10.1134/S1063785021080101>

РЕМПЕЛЮ АНДРЕЮ АНДРЕЕВИЧУ – 65 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010623040114, EDN: ZAEUEH



13 мая 2023 г. исполняется 65 лет Ремпелью Андрею Андреевичу – доктору физико-математических наук, академику РАН, профессору, выдающемуся специалисту в области физикохимии материалов. А.А. Ремпель опубликовал более 650 научных трудов, среди которых 10 монографий и 4 учебника, он является автором фундаментальных обзоров по эффектам нестехиометрии и упорядочения, а также по нанокристаллическим материалам и высокоэнтропийным сплавам.

Андрей Андреевич Ремпель родился в г. Волчанск Свердловской области. В 1975 г. поступил в Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова на специальность экспериментальная ядерная физика, а по окончании в 1981 г. получил квалификацию инженера-физика.

Одновременно с учебой А.А. Ремпель начал работать лаборантом в Институте физики металлов УНЦ АН СССР, а после в Институте химии УНЦ АН СССР, который в 1991 г. переименовали в Институт химии твердого тела УрО РАН. Именно в этом Институте Андрей Андреевич проработает до 2018 г., пройдя путь от лаборанта до заведующего лабораторией.

В 1997 г. Ремпель А.А. защитил докторскую диссертацию на тему “Влияние структурных вакансий на строение и свойства нестехиометрических карбидов переходных металлов”, и ему была присвоена степень доктора физико-математических наук.

Ремпель награжден Почетной грамотой Российской академии наук (1999 г.) и Почетной грамотой Уральского отделения Российской академии наук (2002 г.).

Академик А.А. Ремпель уделяет внимание подготовке научных кадров, с февраля 2002 года работает в должности профессора кафедры ФМПК Уральского федерального университета, помимо этого с февраля 2001 г. А.А. Ремпель является Экспертом Российской академии наук.

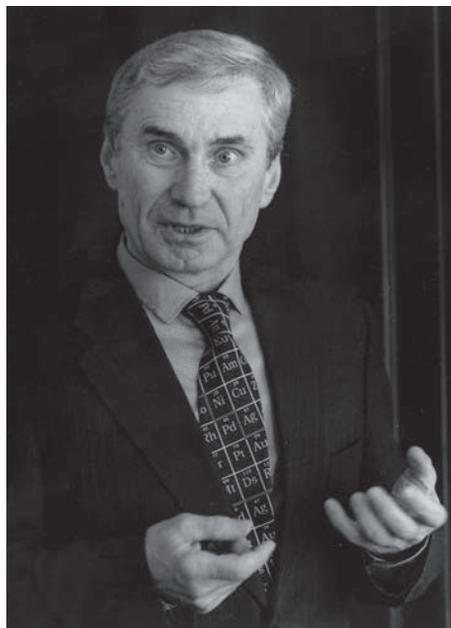
Андрей Андреевич Ремпель внес существенный вклад в физику, химию и материаловедение конденсированных нестехиометрических веществ. Под его руководством ведутся исследования по нестехиометрии в соединениях переходных металлов с кислородом, углеродом и серой, по упорядочению карбидов и оксидов, расчетам их электронной структуры, по нанокристаллическому состоянию твердого тела, по полупроводниковым нанокристаллическим сульфидам и их использованию. Им впервые в мире были выполнены работы по изучению структурных вакансий в оксидах, карбидах и сульфидах методом аннигиляции позитронов.

С августа 2018 г. по настоящее время Андрей Андреевич работает в должности директора Института металлургии УрО РАН, осуществляет большую научную и научно-организационную деятельность, организовал молодежную лабораторию по актуальному научному направлению – высокоэнтропийные сплавы, содействует развитию в ИМЕТ УрО РАН инновационных химических и металлургических технологий.

Сердечно поздравляем Андрея Андреевича с юбилеем, желаем ему успехов во всем, доброго здоровья и с нетерпением ждем его новых работ!

АРХИПОВУ ПАВЛУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ – 65 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010623040102, EDN: ZADPMW



24 июля исполняется 65 лет доктору химических наук, ведущему научному сотруднику и директору Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Павлу Александрову Архипову.

Павел Александрович родился в 1958 г. в городе Дегтярск Ревдинского района Свердловской области. В 1982 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности “Металлургия редких и рассеянных элементов”. В этом же году поступил на работу в Институт высокотемпературной электрохимии. В 1991 г. защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата химических наук, в 2019 г. успешно защитил диссертацию на соискание степени доктора химических наук.

Архипов Павел Александрович – крупный специалист в области физической химии и высокотемпературной электрохимии расплавленных электролитов и технологий электрохимических производств, а также автор и разработчик уникальных электролизеров с вертикальным расположением жидкометаллических электродов для получения легкоплавких металлов и сплавов.

Научная группа исследователей под руководством П.А. Архипова разработала методики и получила новые данные о физико-химических свойствах оксидно-хлоридных расплавов. Полученные результаты внесли весомый вклад в понимание природы расплавленных солевых сред и их структуры. Изучены процессы избирательного растворения металлов из сплавов и сделаны научно обоснованные выводы по эффективному разделению свинцовых сплавов. Эти работы легли в основу создания принципиально

новой экологически чистой, энерго- и ресурсосберегающей технологии электролитического получения свинца. Для реализации технологии разработана и защищена патентом конструкция электролизера с принципиально новым решением устройства жидкометаллических электродов и их контакта с солевым электролитом.

Павел Александрович провел цикл работ, посвященных исследованию кинетики анодных процессов, протекающих в свинец-содержащих галогенидных расплавах как на жидкометаллических электродах из двойных и тройных сплавов свинца, так и на индивидуальных металлических электродах. Результаты исследований использованы для разработки новой технологии электролитического рафинирования сплавов висмутистого свинца в расплаве.

П.А. Архипов, мудрый и грамотный наставник для молодых ученых, всегда дает ценные советы и помогает найти выход из трудной ситуации. За свою исследовательскую карьеру является автором более 180 научных работ, в том числе 2 монографий и 10 патентов, входит в состав диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций и в состав ученого совета ИВТЭ УрО РАН.

Сердечно поздравляем Павла Александровича от лица коллектива Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и редакции журнала “Расплавы”! Желаем неиссякаемой энергии и творческого вдохновения, успехов и удачи в научной и административной работе, надежного и дружного коллектива для достижения поставленных целей и близких и родных людей рядом.