

УДК 539.213.2;541.128

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

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

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: l.rigmant@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2018 г.

После доработки 21.02.2019 г.

Принята к публикации 03.04.2019 г.

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

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

DOI: 10.31857/S023501062001003X

ВВЕДЕНИЕ

Представляемая работа посвящена углубленному исследованию влияния поверхностно активного элемента (ПАЭ) водорода, абсорбируемого сплавами, на межатомные взаимодействия составляющих элементов, что в конечном итоге определяет функциональные свойства получаемых материалов. На атомарном уровне проведен детальный анализ механизмов межатомных перераспределений элементов под воздействием водорода, а также структурные трансформации образующихся в объеме сплава кристаллических и диссипативных квазикристаллических структурных фазовых композиций (кластеров, макрокластеров, интерметаллидов типа Франка–Каспера и др.). В гетероструктурных многокомпонентных сплавах на основе металлов интенсификация разнонаправленных диффузий элементов в режимах “твердое \leftrightarrow нагрев \leftrightarrow \leftrightarrow плавление \leftrightarrow расплав \leftrightarrow охлаждение” под влиянием различных внешних воздействий ускоряет процессы образований и релаксаций сформированных высокой степенью упорядочения элементов низкоэнтропийных диссипативных фазовых композиций [1–3]. Для получения из них качественных функциональных изделий без межкристаллитных трещин необходима точная диагностика всех фазовых и структур-

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

1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Компьютерными исследованиями методом молекулярной динамики (МД-метод) проведена диагностика кооперативной динамики межатомных взаимодействий элементов в интервалах температур нагрева от 300 К до $1/3 T_{пл}$ кластерных [4–7] и до $T_{пл}$ объемных систем железа [6]. В исследуемых зонах произведены сравнительные оценки коэффициентов самодиффузии элементов. При нагреве кластеров (малых объектов) к началу плавления отчетливо проявилось увеличение количества флуктуаций плотности и перераспределений кинетической и потенциальной энергий, а также наноразмерные эффекты, инициируемые переходами ГЦК-кубооктаэдров в икосаэдры с изомеральными трансформациями образований, нарушающими структурную стабильность в объемах исследуемых систем. Классификация новообразований позволила авторам выявить механизм процессов возникновения и аннигиляции взаимно конкурирующих гетероструктурных изомеров в кластерных композитах и оценить среднестатистический масштаб когерентно реализуемых их структурных “бифуркаций” (от регулярных когерентно локальных к разупорядоченным [8]). Иллюстрация формирования гетероструктуры интерфейса в процессе нагрева к началу плавления кластера Pd_{561}/G с образованием ринг-кластеров Pd_1C_6 , как аналога структурной изомеризации, представлена на рис. 1 [4, 5]. Треугольники на рисунке показывают периодическую структуру из собранных и термически активированных кластеров-узлов.

2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА АТОМНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФОРМИРУЮЩИХСЯ ФАЗОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Сформировавшиеся при охлаждении сплавов структуры, остаются стабильными с положительными значениями в них свободной энергии Гиббса (ΔG), связанной через изменение температуры (T) и давления (P), с энтальпией (ΔH) и энтропией (ΔS) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$) [7]. Константа скорости (k) их межатомного упорядочения в режимах “твердое \leftrightarrow нагрев \leftrightarrow плавление \leftrightarrow расплав \leftrightarrow охлаждение сплавов”, согласно уравнению Аррениуса, определяется их энергией активации (E_a) и положительными значениями ΔS ($k = k_0 e^{-E_a/RT}$). С увеличением T в сплавах кинетически более устойчивыми оказываются метастабильные структуры композиций кристаллических модификаций, а с ростом P более стабильными становятся образовавшиеся малоразмерные фазовые композиции. Типичными представителями материала

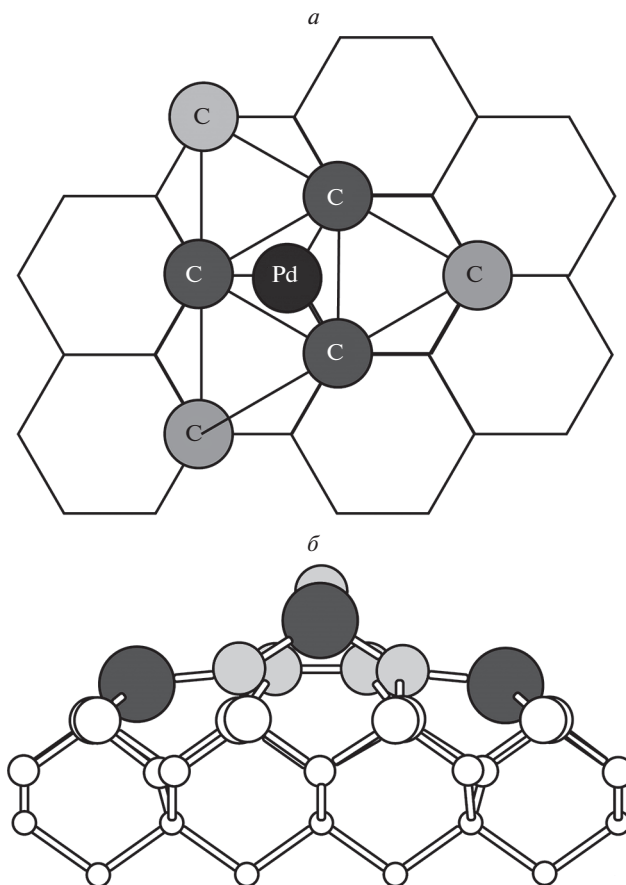


Рис. 1. Формирование гетероструктуры интерфейса Pd_{561}/G через образование ринг-кластеров Pd_1C_6 , аналога изомеризации к началу $T_{\text{ПД}}$: (а) вид сверху, (б) вид сбоку.

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

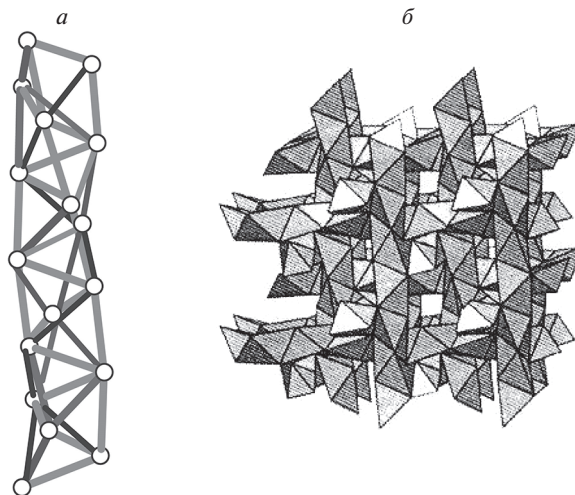


Рис. 2. Иллюстрация интерметаллидных фаз в микрокластерах: (а) фрагмент спирали 30/11, жирными линиями показана геликоидально закрученная спираль 15/4; (б) микрокластер, структурированный винтовой геликоидальной осью [2].

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

2.1. Влияние ПАЭ на межатомные взаимодействия элементов в сплавах

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

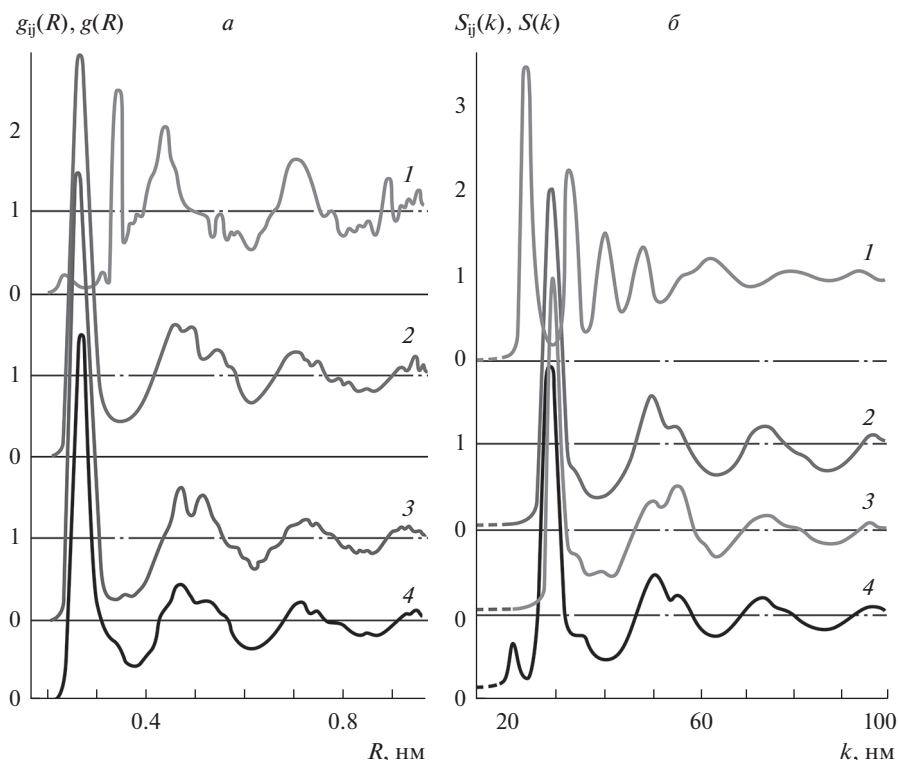


Рис. 3. Расчетные функции радиального распределения (ФРР) и структурные факторы $S(k)$ стекла $\text{Pd}_{10.8}\text{Si}_{0.2}$: (а) расчетные ФРР сплава $\text{Pd}_{10.8}\text{Si}_{0.2}$ при $T = 70$ К для атомов 1 – Si, 2 – Pd, 3 – равноценных, 4 – общая; (б) соответствующие им $S(k)$.

временных режимах переходов состояний в цикле “твердое \leftrightarrow нагрев \leftrightarrow плавление \leftrightarrow \leftrightarrow расплав \leftrightarrow охлаждение” установлено, что при изменении состояний кластеры приобретают избыточную энергию и становятся термически нестабильными. На построенных расчетных и экспериментальных кривых функций ФРР и $S(k)$ для кластеров в состояниях стекол $\text{Pd}_{10.8}\text{Si}_{0.2}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ [15–17] и $\text{Al}_{90}\text{Fe}_x\text{Ce}_{10-x}$ [9] зафиксированы изменения, вызванные переохлаждением расплава. Был определен ряд параметров, отвечающих необходимым условиям стабилизации полученного состояния, тормозящего начало процесса спонтанной гомогенной нуклеации. Так на кривых структурных факторов $S(k)$ в жидкофазной коротковолновой (малоугловой) области при высокоскоростном затвердевании расплава фиксировались предпики, а в интервалах нагрев \leftrightarrow плавление в той же области – гистерезис, сопутствующий кристаллизационной девитрификации в вышеуказанном цикле. На главном и последующих пиках функций радиального распределения (ФРР) и $S(k)$ появлялись субпики, иллюстрирующие скопления, образованные межузельными атомами с зонами вакансионных стоков и с зарождением в сплавах диссипативных структур. В зонах переходов состояний кристалл \leftrightarrow расплав фиксировались полиморфные фазовые перестройки ТПУ структур в ОЦК-модификации, а также формирования структурных конфигураций квазикристаллов [21–26]. Регистрация всех формирующихся фаз и фазовых композиций позволила с единых позиций объяснить механизм их формирования в переохлажденной жидкости при форсированных охлаждениях металлических систем.

Детальный анализ всех формирующихся фазово-структурных композиций на границе с расплавом, активных нестационарных источников неравновесных состояний для вакансионных стоков, создающих дополнительные условия к возникновению новых атомных конфигураций, позволил выявить структурную размерность зерна в кластере Fe, составившего порядка 100 нм с внедрением в его октаэдрических междоузлий водорода (Fe–H) до 10^{-2} атомных долей. Все известные на настоящий момент фазовые композиции, образовавшиеся при форсированном охлаждении расплавов с малой областью их координационного упорядочения (например, состава Ti–Ni–V и Al_6Mn), являются “метастабильными”. Специфика структурирования их кристаллических и стеклообразующих фаз зависит как от взаимных атомных размеров элементов, составляющих основу также и высокоэнтропийных сплавов (Zr–Ni–Al–Cu, Zr–Ti–Cu–Ni–Be, Mg–Cu–Y и др.), так и от скорости охлаждения расплавов [1, 27–32]. Под влиянием выбранных условий при охлаждении сплава в формируемом металлоизделии любая образовавшаяся метастабильная структура может быть стабилизирована кинетически. “Стабильные” фазы с большей областью их координационного упорядочения образуются при охлаждении расплавов (Al–Cu–Fe, Al–Zn–Mg) со скоростями ниже критических режима стеклования.

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

Многовариантными исследованиями влияния водорода как поверхностно-активного элемента на сплавы металлов [10–17] установлено, что полная энергия силовых полей при межатомном взаимодействии ($Me \leftrightarrow H$) включает в себя энергию эффективного прямого кулоновского (+) и косвенного взаимодействия атомов H с ионами Me ($H \leftrightarrow e^- \leftrightarrow Me^{+-}$), до 30% фоновые флуктуации экситонных пар электронного газа в зонах $e^- - e^+$ ($m_H \ll m_{Me}$) и эффекты квантовых взаимодействий в области ($T < T_{кр}$). Водород, обладая исключительной теплопроводностью, растворимостью (в объеме Pd до 850 объемов H_2) и диффузией практически через все металлы и сплавы, активизирует межатомные взаимодействия всех элементов в металлических системах “открытого типа”. Стимулируются формирования разнообразных интерметаллидов и сложных фаз карбидов, малоразмерных фазовых композиций, полиморфных перестроек в модификациях $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$. В материалах из молекулярных композиций слабая Ван-дер-Ваальсова связь между молекулами может быть усилена водородом на 2–3 порядка. При переходах из состояний твердое \leftrightarrow жидкое в сплавах фиксировались самые высокие диффузионные торможения электрон экранированных протонов (H^+) и образование водородсодержащей фазы. Подобные формирования были выявлены экспериментальными исследованиями в кластерах Pd–Cu–P [7, 17, 28] и в гидрированных кластерах $H: Pd_{80}Si_{20}$ с появлением ярко выраженной светящейся линии окружности, (рис. 4 справа) [15, 20].

При этом электронная плотность в межатомных взаимодействиях смещается с уплотнением к элементу с большей электроотрицательностью. Так что водород между ними из-за крайне малой размерности его иона вообще не фиксируется (в физике известен как эффект “раздетости” атома). В соединениях водорода с 6-ти валентным халькогеном теллуром водород нейтрализует значительное количество его “плавающих” связей и облегчает валентные переходы $p^+ \leftrightarrow H^0$, повышая склонность сплавов к аморфизации. Технологию обработки расплава поверхностно-активными элементами ($Te + H_2$) применили при отливке чугуновых прокатных валков, востребованных в промышленности. В результате увеличения глубины отбеленной зоны валка и очистки ее от фазовых включений графита была повышена твердость и стойкость к износу при

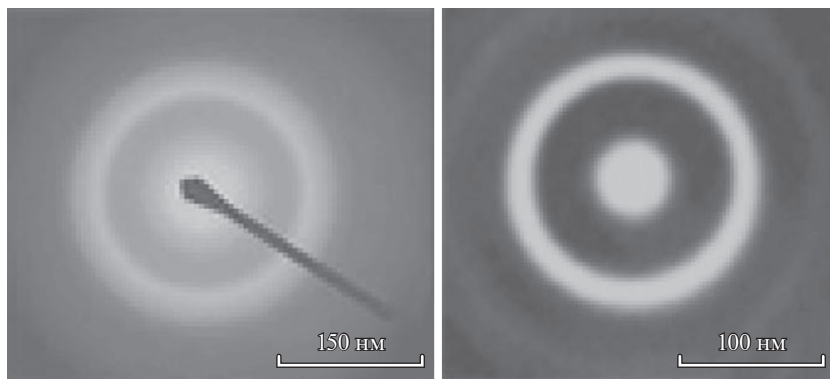


Рис. 4. Иллюстрация диффузионного гало кластера $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ и гидрированного $\text{H}:\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ с появлением четко выраженной светящейся линии окружности.

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

Во взаимодействиях $\text{Me} \leftrightarrow \text{H}$ со слабыми энергиями силовых полей водород с частичной ионизацией переходит в возбужденное состояние увеличенного атомного радиуса и мостиковой связью с Me внедряется в междоузлия его расширяющихся решеток. С энергиями силовых полей, достаточными для ионизации водорода, с металлической связью при эндотермических (Fe , Ni и др.) и экзотермических (Ti , Zr , Pd) взаимодействиях $\text{Me} \leftrightarrow \text{H}$ в виде протонов водород может проникать в самые глубокие электронные оболочки металла или находиться с ним в соединениях гидридов. Следует отметить, что все металлы, связанные с водородом металлической связью, при эксплуатации изделий в деформационных режимах работы сохраняют повышенную прочность и пластичность, поскольку при смещении атомов в условиях нагрузки не происходит ее разрыва. Щелочноземельные Me (Ba , Ca , Mg , Be) с интенсивными энергиями силовых полей образуют гидриды ($\text{H}^- \text{Me}^+$) с потерей металлической связи. Переходные Me и сплавы на их основе, обладающие одновременно металлической и ионно-ковалентной связями, структурируются при охлаждениях с преобладанием одной из них. В композициях, образованных свободными s -электронами реализуется преимущественно металлическая связь, а композиции, формирующиеся нескомпенсированными d или f электронами, структурируются ионно-ковалентной связью. В структурах металлически связанных композиций, чем меньше затрачиваемая работа, необходимая для удаления электронов из Me , распределенных по энергетическим уровням, тем сильнее и выше их пластичность. Фазовые композиции металлоидов (M) в сплавах с ионно-ковалентной связью, осуществляемой парой электронов, одновременно принадлежащих 2-м соседним элементам (Te , C , Si и др.), отличаются повышенной хрупкостью, и при сдвигах уровней зонной структуры, вызванных изменением направленности связи, могут произойти нарушения в геометрии кристаллической решетки. Наиболее эффективно водород взаимодействует с элементами (неметаллами и полупроводниками группы халькогенов), обладающими мощными энергиями силовых полей. Например с азотом водород образует аммиак (NH_3), с углеродом многочисленные углеводороды ($\text{C} \leftrightarrow \text{H}$), с халькогенами, (выделяя O_2 в отдельную группу с H_2O) халькогениды. При степени окисления (2^-) халькогены, как и водород ($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$), способны отнимать кислород от оксидов.

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

2.3. Полиморфизм и фазовые переходы в сплавах на основе металлов

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

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

Отличительной особенностью технологий высокоскоростных затвердеваний для получения необходимых функциональных и эксплуатационных свойств конечного продукта является крайне высокая чувствительность к вводимым в расплавы элементам. Так, с введением в расплав Cu (до 1%) активизируется процесс зародышеобразования и количество структурируемых фазовых композитов, ограничивается их размерность. Образующиеся по границам фазы α -Fe кластеры Cu, как следствие положительной энтальпии смешения Cu с Fe, служат центрами спонтанной нуклеации фрагментируемых фаз с переводом процесса гомогенной (первой) стадии кристаллизации в гетерогенную (вторую). Полиморфными модификациями структур сплавов железа являются зародыши изомеров (молекул) с одинаковым количественным составом и разным атомным расположением элементов в пространстве сформированных

фазовых композиций (политопов). Первыми в расплаве структурируются полиморфные модификации фазовых композиций с минимальной поверхностной энергией атомов для образования изомеров. Относительно оси групповой симметрии их частотные спектры характеризуются тремя типами осцилляций (ω), две из которых ассоциируются с продольными (параллельными) ω_{\parallel} и одна с поперечными (перпендикулярными) ω_{\perp} осцилляциями. В металлической связи величина продольных частот в 2 раза превышает соответствующие значения частот поперечных, а для ковалентных связей разница в значениях частот продольных и поперечных мод оказалась даже выше — в 3 раза для Pd_nH . При $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$ полиморфных перестройках во вновь образующихся фазах Fe фиксируются скачки роста и снижений диффундирующего в них водорода.

Построенные нами методом Делоне симплициальные каналы в кластерах ($\text{Me}_n\text{—H}$) позволили установить, что водород, как ПАЭ вызывает существенную модификацию ближнего упорядочения и дисторсию межатомных расстояний, переводя пентагонально-пирамидальные структурные образования Me_7H в октаэдральные с выходом одного из атомов металла во вторую координацию ($\text{Me}_6\text{H} + \text{Me}$). Десорбционные процессы водорода на поверхность из объема кластерных фрагментов с металлическим типом связи идут со скоростями, многократно превышающими таковые процессы из гидридных кластеров неметаллов с ионно-ковалентными связями. Зародыши новой фазовой композиции гидрида могут появиться только после десорбции очередной порции водорода, и для них характерно появление малого числа фазообразующих композиций. Присутствие абсорбируемого промышленными сплавами железа водорода активизирует разнонаправленные диффузионные межатомные взаимодействия элементов сплава в структурируемых фазах (аустените, феррите, мартенсите, карбидах и др.), определяет их размерность, характер структурирования в различных направлениях, формируя морфологию матриц и свойства металлоизделий. Интерметаллидные углеродные макрокластеры, активно абсорбирующие водород формируют прямолинейные формы фазы графита, повышающие хрупкость и склонность к трещинообразованию изделий. Для понимания процессов, происходящих при пространственной организации сформированных фазовых композитов, в работах [8, 11–17] МД-методом, а также статистико-геометрическим анализом многогранников Вороного и Делоне нами были исследованы процессы образования и структурного роста фазовых композитов в кластерах Fe—C с их когерентным и некогерентным объединением при дальнейшем упорядочении. На стадиях разогрева, плавления и форсированного охлаждения исследованы характер взаимозависимостей физико-химических параметров, морфология границ и неоднородности внутренней структуры разупорядоченных систем. В зависимости от скорости температурных изменений в интервалах “нагрев—плавление” и “охлаждение—затвердевание” кластера установлена роль динамики атомов элементов в поверхностных зонах и определены статистические температуры структурных преобразований атомных конфигураций [6, 7, 25].

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

ских координаций обеспечивает рост показателей термостабильных и прочностных характеристик кластера.

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

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

При использовании параметрических констант k и ϕ , определяющих формы зависимостей осцилляций полиномиальной формы потенциальной функции, нами детально исследованы структурные свойства, энергетика и характер межатомных связей для высоко симметричных кластеров малых и средних размеров с числом атомов не более 100 [25, 29]. Было показано, что такие кластеры с оптимизированной структурой, как первичные строительные блоки, в значительной мере определяют стабильность и более крупных функциональных кластеров с размерами 5–10 нм. Начальная стадия наноструктурирования контролировалась скоростью снижения температуры и степенью переохлаждения расплава, реализуясь через формирование пространственного (объемного) распределения кластерных узлов (их сети) с разным типом атомных координаций и порядком осей ориентационных симметрий [22–28]. С увеличением скорости охлаждения из жидкого состояния в объеме после охлаждения кластера увеличивалась доля структурных композитов преимущественно икосаэдрических симметрий. Значения частот продольных и поперечных мод для ковалентных связей оказались выше в 3 и более раза, чем для металлических связей (к примеру, для Pd_nH $\omega_{\parallel} \sim$

$\sim 2400 \text{ см}^{-1}$ продольных частот и $\omega_{\perp} \sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (поперечных частот), а для Si $\omega_{\perp} \sim 600 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\parallel} \sim 2000 \text{ см}^{-1}$). Для изотопов водорода динамика адсорбированных атомов на изолированных кластерах с металлическим типом связи ($\text{Me}_{4-10}\text{-H}$), с элементами Me: Ni, Pd, характеризовалась ион-электронным дисперсионным характером межчастичного взаимодействия, в кластерах с ковалентным типом связи ($\text{Si}_n\text{-H}$) диполь-дипольным. Активационная энергия для (Me-H) обусловлена деформацией локальной структуры, а для (Si-H) с разрывом химических связей. Фазовые переходы первого рода (монотропные) протекают относительно медленно с возможностью изучения их нестабильных полиморфных модификаций до перехода в необратимую форму. Переходы второго рода (обратимые) протекают при термодинамическом равновесии ($\Delta G = 0$) со скоростью превращений структурируемых в расплаве композитов без возможности фиксирования промежуточных (метастабильных) фаз, напрямую зависящих от расположения в пространстве всего комплекта атомов элементов и их электронов в определенных энергетических состояниях с ионно-ковалентными химическими связями. Электроны атомов в металлах с большим координационным числом (Z) кристаллических решеток, заполняя промежутки между ионами и проникая во внутренние зоны, придают металлическим связям свойство пластичности. Композиции из полуметаллов характеризуются хрупкой решеткой и относительно малым $Z = 8-p$, (p – число валентных электронов). Таким образом, ближний порядок в них обеспечивался короткодействующим влиянием, зависящим от плотности межатомных связей, взаимного отталкивания валентных электронов и пространственных ограничений между атомами, объединенных пар электронов двух ближайших ионов ковалентными связями.

2.4. Технология получения наноразмерных композиций и материалов “finemet”

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

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

по типу таковых Франка–Каспера [20, 28]. Это как раз и обеспечивает образование в композициях некристаллических структур – преимущественно с симметрией пятого порядка, икосаэдрических и геликоидальных (дробной симметрии), когерентных упаковок с преобладанием направленных гибридных связей. В температурном профиле скорости охлаждения расплава для получения глубоко переохлажденного состояния необходима фиксация температурных интервалов метастабильных состояний – кроссоверов T_D и T_A вплоть до температуры стеклования, T_g ($T_D > T_A > T_g$) [28]. В проведенных исследованиях, основанных на результатах моделировании фрагментарных композиций, их структур и атомной динамики, изменение свободной энергии контролировалось фиксированием формирующихся наиболее диссипативных структур (мезофаз). Это достигалось направленным изменением условий их самоорганизации с оптимизацией функциональных характеристик получаемых фазовых композиций, характеризующихся значительным запасом энергии по сравнению со своими кристаллическими аналогами. Для бинарных аморфных и нанокристаллических сплавов Me^1 – Me^2 нами определен размерный критерий $1/25 < R_A/R_B >$ больше 0.88, при этом доля формируемой и развитой межзеренной границы должна была быть не выше 50% от общего объема зерна. Для выбора состава сплавов на основе металл–металлоид: Me – M существенно для процессов стеклования различие валентности в пропорциях (5, 6) и (3–5), соответственно. Стабилизация полученных состояний аморфных фазовых композиций эффективно осуществляется гидрированием, снижающим степень эвтектических минимумов при переохлаждении расплавов металлических систем и определяющим стехиометрию формирующихся композиций с их валентностью, электроотрицательностью, атомными радиусами взаимодействующих в них элементов [29–31]. МД-исследованиями [1, 2, 14–17, 28] показана возможность производства композитных материалов “FINEMET” с аморфными и кристаллическими структурами легированных двухкомпонентных сплавов на основе железа типа Me^1 – Me^{11} и Me – M (металл–металлоид). Исследованиями также выявлено эффективное влияние аномально интенсивной подвижности водорода на формирование фазовых композитов. Установлено, что в условиях сверхскоростных охлаждений в переохлажденном гидрированном расплаве при прохождении электрон-экранированным протоном H^+ диффузионных каналов Me – Me в сплавах $H:Fe_{80}B_{20}$ и $H:Fe_{80}P_{20}$ изменяется характерное перераспределение элементов, сопровождаемое деформацией межатомных расстояний с уменьшением сечений в “седловых” конфигурациях (треугольниках из атомов Me). При формировании фазовых композитов в узкой зоне, разделяющей их границы, существенно уменьшается количество и плотность “плавающих” связей (носителей заряда) и появляется горизонтальная диффузия $p^+ \leftrightarrow H^0$. Соответствующей геометрией граничной поверхности в стыках зерен кристаллических и некристаллических симметрий достигается оптимизация свойств. При выполнении всех перечисленных требований для формирований наноразмерных фазовых композитов сплавы “FINEMET” обретают свои уникальные свойства в получаемых из них изделиях. Десорбция водорода из объема сплавов в процессе их охлаждения протекает с образованием и деградаций многочисленных структурных фазовых композитов со скоростями, обусловленными межатомными связями элементов в них. Десорбция H_2 из структур фазовых композитов с металлическими межатомными связями элементов протекает без затруднений. Из фазовых композитов с ковалентно-ионными межатомными химическими связями с локализованной внутри молекулы наиболее сильной ковалентной связью элементов (атом \leftrightarrow атом) десорбция H_2 возможна только после удаления из уже имеющихся очередных порций H_2 [7–15].

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

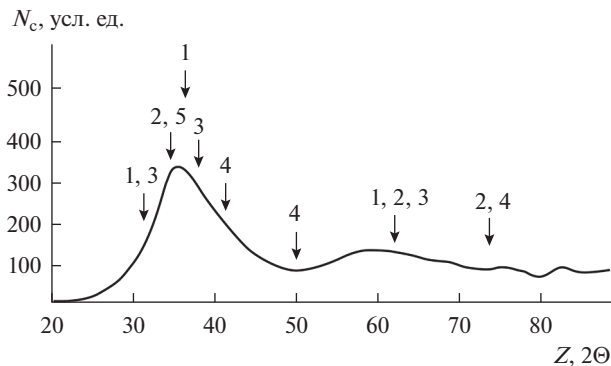


Рис. 5. Рентгенограмма интенсивности (N_c — в условных единицах) в зависимости от угла отражения ($Z, 2\theta^\circ$), полученная для гидрированного мембранного аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{35}Ti_{10}$ после проведенных экспериментов по водородопроницаемости. Стрелками и цифрами отмечены проявившиеся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

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

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

Таким образом, кристаллизация сплавов, обладающих несколькими полиморфными модификациями, отличается тем, что последовательность их формирований ощутимо зависит от энергии адсорбции атомов ПАЭ на поверхности образующегося зародыша фазовой композиции. В сплавах железа при заторможенности диффузионных процессов в условиях форсированных охладений присутствующие ПАЭ выполняют функцию инициаторов диффузионных процессов. В условиях пространственных ограничений взаимных отталкиваний элементов в результате плотной упаковки с локализованным влиянием атом \leftrightarrow атом формируются кластеры, макрокластеры и объемные материалы, а также наноразмерные композиты из молекул с локализованной ковалентной связью элементов внутри молекулы. Перераспределяя атомы элементов в сплаве и стимулируя образование фрагментов для новых фаз и полиморфных композиций, поверхностно-активные элементы непосредственно оказывают влияние на морфологию их структурирования в матрицах и свойства производимого из сплава продукта. При этом на основе полиморфных структур формируются фазовые композиты нанокластерными “строительными блоками”, состоящими из молекул с элементами нейтральных (атом \leftrightarrow атом) и гибридных (атом \leftrightarrow ион) атомов, структурируя композиты ковалентными, ковалентно-ионными, либо водородными меж- и внутри молекулярными химическими межатомными связями. С меж- и внутримоле-

кулярной водородной связью структурируются гидридные композиты фаз, характеризующиеся смещением в молекулах к элементу с большей электроотрицательностью. В плотно упакованных молекулах гидридов из-за минимальных размеров ионов H^+ и H^- водород не фиксируется. Так что специфика стохастических процессов структурных превращений в полиморфных системах обусловлена существованием областей с различным содержанием в них ПАЭ. В сплавах железа условием сохранения метастабильных состояний является ограниченная динамика атомов компонентов при исключительном доминировании кооперативных механизмов диффузии, определяющих невысокие скорости течения релаксационных процессов. Все приведенные выше факторы по природе своего действия взаимосвязаны. Полученные результаты исследований показали, что при разработке технологий, связанных с форсированными охлаждениями расплавов для получения изделий из сплавов железа с прогнозируемыми функциональными и эксплуатационными свойствами, необходим контрольный анализ на количественное содержание в составах сплавов помимо водорода и других поверхностно-активных элементов [31, 32].

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

2. Изменения термодинамических и агрегатных состояний (аллотропических, фазовых и структурных) металлических сплавов в условиях пространственных ограничений взаимных отталкиваний элементов в результате плотной упаковки с локализованным влиянием атом \leftrightarrow атом, а также наноразмерные кластеры из молекул элементов (атом \leftrightarrow ион) с локализацией ковалентной связи внутри молекулы определяют усло-

вия для формирующихся и деградирующих локализованных композитных фаз с возможностью их контроля по изменению количества растворенного в них водорода.

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology and Engineering. Second Edition. CRC. Press. Taylor&Francis. 2017.
2. Kraposhin V.S., Talis A.L., Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 101–108.
3. Зельдович В.И., Хомская И.В., Грязнов Е.Ф., Демчук К.М., Мартемьянов Д.Н., Соболенко Т.М., Тесленко Т.С. Мартенситные превращения, вызванные действием высоких статических и динамических давлений // Физика металлов и металловедение. 1990. № 1. С. 151–158.
4. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Dependence of the thermal stability of the interface states of d metals (Cu, Pd, Ti, Ni) and Al with graphene on the character of sorption and diffusion mobility in a contact zone // Rus. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
5. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
6. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification d-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. № 8. P. 633–646.
7. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. Effect of Admixtures of Surface-Active Elements in Fe–C–Si Alloys Under Rapid Solidification of Melt on the Quality of Structural // Metal science and heat treatment. 2016. **58**. № 3–4. P. 187–191.
8. Ulrich Muller. Inorganic Structural Chemistry, Philipps-Universitat Marburg, Germani, 2008.
9. Hsieh H.Y. Short-range ordering in amorphous $Al_{90}Fe_{1-x}Ce_{10x}$ // J. Non-Cryst Solids. 1991. **135**. № 2–3. P. 248–254.
10. Габис И.Е., Чернов И.А. Кинетика разложения гидридов металлов. Караганда: Издательско-полиграфический центр казахстанско-российского университета. 2014.

11. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // *Matter. Science Eng.* 1988. **99**. № 2. P. 551–554.
12. Полухин В.А., Ватолин Н.А., Белякова Р.М., Пастухов Э.А. Влияние водорода на форму функций распределения аморфного железа по данным молекулярно-динамического исследования // *Докл. АН СССР*. 1987. **287**. № 6. С. 1391–1394.
13. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
14. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
15. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{1-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Simulation of partial distribution-functions for $Pd_{1-x}Si_x$ glass // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1984. **274**. № 4. P. 851–854.
17. Pastuchov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum*. 2009. **283–286**. № 1. P. 149–154.
18. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, Atomic Dynamics, and Thermal Destruction of the d Metal/Graphene Interface Structure // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. № 2. P. 116–126.
19. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2014. **88**. № 6. P. 995–999.
20. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin, N.A. Formation of a Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. № 2. P. 95–109.
21. Kolotova L.N., Norman G.E., Pisarev V.V. Glass transition of aluminum melt. Molecular dynamics study // *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. № 429. P. 98–103.
22. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals // *Melts*. 1989. **1**. № 5. P. 413–444.
23. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid J.* 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
24. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // *Metals and Metallography*. 1981. **51**. № 1. P. 50–55.
25. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 681–698.
26. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1975. **73**. № 6. P. 761–767.
27. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamental and Applications. TMS. John Wiley and Sons. 2013.
28. Полухин В.А., Сидоров Н.И., Ватолин Н.А. Предкристаллизационные изменения структурно-динамических характеристик аморфизируемых металлических расплавов при глубоком охлаждении, стекловании и гидрировании // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 495–534.
29. Белякова Р.М., Полухин В.А., Сидоров Р.И. Формирование структуры и свойств многокомпонентных сплавов на основе железа в зависимости от условий затвердевания и гидрирования расплавов // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 594–606.
30. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal Stability and Deformation Mechanisms in Graphene- or Silicene-Reinforced Layered and Matrix Metallic Composites // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. № 8. P. 685–699.
31. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*. 2011. № 56. P. 379–473.
32. Ватолин Н.А., Белякова Р.М., Полухин В.А. и др. Способ получения аморфной ленты (H_2 барботаж расплава перед разливкой; охрупчивающее гидрирование аморфных лент перед разломом), патент № 1551, 1993.

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

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

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

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

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

REFERENCES

1. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology and Engineering. Second Edition. CRC. Press. Taylor&Francis. 2017.
2. Kraposhin V.S., Talis A.L., Symmetry foundations of a polymer model for close-packed metallic liquids and glasses // Russian Metallurgy (Metally). 2016. № 2. P. 101–108.
3. Zeldovich V.I., Khomskaya I.V., Gryaznov E.F., Demchuk K.M., Martem'yanov D.N., Sobolenko T.M., Teslenko T.S. Martensitnyye pevrashcheniya, vyzvannyye deystviyem vysokikh staticheskikh i dinamicheskikh davleniy [Martensitic transformations caused by the action of high static and dynamic pressures] // Fizika metallov i metallovedeniye. 1990. № 1. P. 151–158. (In Russian).
4. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Dependence of the thermal stability of the interface states of d metals (Cu, Pd, Ti, Ni) and Al with graphene on the character of sorption and diffusion mobility in a contact zone // Rus. J. Phys. Chem. A. 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
5. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters // Russ. Chem. Rev. 2015. **84**. № 5. P. 498–539.
6. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification d-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. № 8. P. 633–646.
7. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Kurbanova V.A. Effect of Admixtures of Surface-Active Elements in Fe–C–Si Alloys Under Rapid Solidification of Melt on the Quality of Structural // Metal science and heat treatment. 2016. **58**. № 3–4. P. 187–191.
8. Ulrich Muller. Inorganic Structural Chemistry., Philipps-Universitat Marburg, Germani, 2008.
9. Hsieh H.Y. Short-range ordering in amorphous $Al_{90}Fe_{1-x}Ce_{10x}$ // J. Non-Cryst Solids. 1991. **135**. № 2–3. P. 248–254.
10. Gabis I.E., Chernov I.A. Kinetics of decomposition of metal hydrides. [Kinetika razlozheniya gidridov metallov] Publishing house "Arch and. TO". Karaganda (Kazakhstan), 2014. (In Russian).
11. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of Hydrogen on the structural properties of amorphous Iron // Matter. Science Eng. 1988. **99**. № 2. P. 551–554.
12. Polukhin V.A., Vatolin N.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Vliyaniye vodoroda na formu raspredeleniya amorfnoho zheleza po dannym molekulyarno-dinamicheskogo issledovaniya [Effect of Hydrogen on the Form of the Distribution Functions of Amorphous Iron According to Molecular-Dynamic Research] // Dokl. Academy of Sciences of the USSR. 1987. **287**. № 6. P. 1391–1394. (In Russian).

13. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling of amorphous metals] M.: Nauka, 1985. (In Russian).
14. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
15. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{1-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // *Physics of Metals and Metallography*. 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
16. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Simulation of partial distribution-functions for $Pd_{1-x}Si_x$ glass // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1984. **274**. № 4. P. 851–854.
17. Pastuchov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum*. 2009. **283–286**. № 1. P. 149–154.
18. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova N.S. Stability, Atomic Dynamics, and Thermal Destruction of the d Metal/Graphene Interface Structure // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017. № 2. P. 116–126.
19. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer analysis of the stability of copper films on grapheme // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2014. **88**. № 6. P. 995–999.
20. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of a Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. № 2. P. 95–109.
21. Kolotova L.N., Norman G.E., Pisarev V.V. Glass transition of aluminum melt. Molecular dynamics study // *J. Non-Cryst. Solids*. 2015. № 429. P. 98–103.
22. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals // *Melts*. 1989. **1**. № 5. P. 413–444.
23. Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // *Colloid Journal*. 2011. **73**. № 6. P. 761–767.
24. Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistic-geometry structure-analysis of molecular-dynamical model of amorphous and liquid aluminum // *Metals and Metallography*. 1981. **51**. № 1. P. 50–55.
25. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 8. P. 681–698.
26. Polukhin V.A., Dzugutov M.M., Evseev A.M. et al. Short-range order and character of atom motion in liquid-metals // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1975. **73**. № 6. P. 761–767.
27. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. *Bulk Nanostructured Materials: Fundamental and Applications*. TMS. John Wiley and Sons. 2013.
28. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Predkristallizatsionnyye izmeneniya strukturno-dinamicheskikh kharakteristik amorfizuyemykh metallicheskh rasplavov pri glubokom okhlazhdenii, steklovanii i gidrirovanii [Pre-crystallization Changes in the Structural-Dynamic Characteristics of Amorphous Metal Melts during Deep-Cooling, Glass-Transformation, and Hydrogenation] // *Raspilavy*. 2018. № 5. P. 495–534. (In Russian).
29. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov R.I. Formirovaniye struktury i svoystv mnogokomponentnykh splavov na osnove zheleza v zavisimosti ot usloviy zatverdevaniya i gidrirovaniya rasplavov [Formation of the structure and properties of multicomponent alloys based on iron, depending on the conditions of solidification and hydrogenation of melts] // *Raspilavy*. 2018. № 5. P. 594–606. (In Russian).
30. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Thermal Stability and Deformation Mechanisms in Graphene- or Silicene-Reinforced Layered and Matrix Metallic Composites // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018. № 8. P. 685–699.
31. Cheng Y.Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*. 2011. № 56. P. 379–473.
32. Vatolin N.A., Belyakova R.M., Polukhin V.A. and others. Sposob polucheniya amorfnoy lenty (H_2 barbotazh rasplava pered razlivkoy; okhrupchivayushcheye gidrirovaniye amorfnykh lent pered razmolom) [The method of obtaining an amorphous ribbon (H_2 melt sparging before casting; embrittlement hydrogenation of amorphous ribbons before grinding)], patent № 1551, 1993. (In Russian).