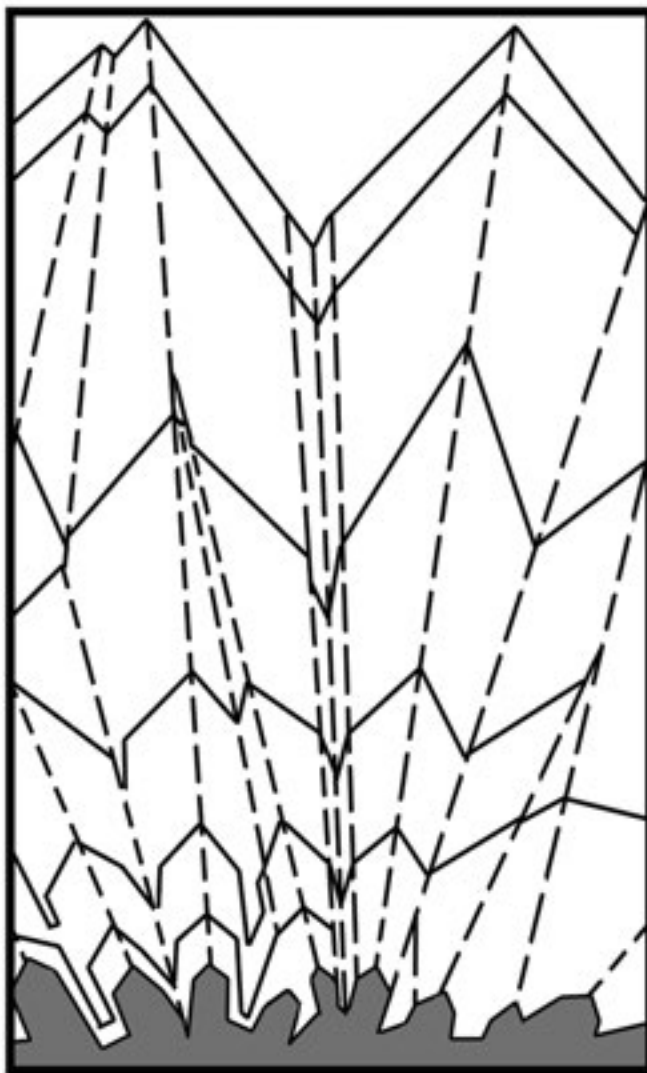




# Solidification

computer simulation,  
experiments and technology



Abstracts of 9<sup>th</sup> international conference  
Izhevsk, 6–9 April, 2022

Министерство науки и высшего образования РФ  
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»  
ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН»  
АО Научно-производственное объединение «МКМ»

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ: КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕХНОЛОГИИ

Тезисы  
IX Международной конференции  
6–9 апреля 2022 года

УдмФИЦ УрО РАН

Ижевск  
2022

УДК 669.017.3:681.3.06 (043.3)

ББК 34.3

Главный редактор П. К. Галенко  
Ответственный редактор Л. В. Камаева

К26 Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: Тезисы IX Международной конференции. – Ижевск: Изд-во УдмФИЦ УрО РАН, 2022. – 258 с.

Solidification: computer simulation, experiments and technology: Abstracts of the IX internationale conference. – Izhevsk: UdmFRC UB RAS Publ., 2022. – 258 p.

**ISBN 978-5-6047339-4-3**

Настоящий сборник содержит тезисы докладов участников IX международной конференции «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2022, 6–9 апреля 2022 года, УдГУ), посвященной актуальным проблемам теории, эксперимента и разработки компьютерных технологий процессов макро- и микроскопической кристаллизации.

Рассмотрены процессы структурообразования в сплавах, процессы высокоскоростной кристаллизации, современные проблемы в областях атомистической динамики, аморфных систем, образования микроструктур и старения сплавов, а также связанные с аддитивными технологиями.

**ISBN 978-5-6047339-4-3**

УДК 669.017.3:681.3.06 (043.3)

ББК 34.3

© Коллектив авторов, 2022

© УдмФИЦ УрО РАН, 2022

**«Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2022), 6–9 апреля 2022 года, г. Ижевск**

**Международный программный комитет**

Peter Galenko, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Germany – председатель  
Christoph Beckermann, University of Iowa, USA  
Dieter Herlach, Ruhr-University Bochum, Germany  
Jürgen Horbach, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Germany  
Nikolas Provatas, McGill University, Canada  
Markus Rettenmayr, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany  
Peter W. Voorhees, Northwestern University, USA  
Gerhard Wilde, Universität Münster, Germany

**Национальный программный комитет**

Кривилев Михаил Дмитриевич (УдГУ) – сопредседатель  
Харанжевский Евгений Викторович (УдГУ) – сопредседатель

Александров Дмитрий Валерьевич (УрФУ)  
Голод Валерий Михайлович (СПбПУ)  
Кропотин Валентин Валентинович (НПО МКМ)  
Ладьянов Владимир Иванович (УдмФИЦ УрО РАН)  
Лебедев Владимир Геннадьевич (НПО МКМ)  
Анкудинов Владимир Евгеньевич (ИФВД РАН)  
Бельтюков Анатолий Леонидович (УдмФИЦ УрО РАН)  
Камаева Лариса Вячеславовна (УдмФИЦ УрО РАН)  
Кондрашов Евгений Николаевич (ВСМПО-АВИСМА)  
Рыльцев Роман Евгеньевич (ИМет УрО РАН)

**Локальный организационный комитет**

Бабкина Вера Викторовна (УдГУ)  
Борисова Елена Михайловна (УдГУ)  
Ворошилов Евгений Сергеевич (УдГУ)  
Гордеев Георгий Андреевич (УдГУ)  
Груздь Светлана Анатольевна (УдГУ, ИжГТУ)  
Данилов Андрей Васильевич (УдГУ)  
Зыкин Андрей Владимирович (УдГУ)  
Мосина Ринетта Маратовна (УдГУ)  
Соломенникова Анастасия Александровна (УдГУ)  
Стерхова Ирина Валентиновна (УдмФИЦ УрО РАН)  
Шутов Илья Владиславович (УдГУ)





Уважаемые коллеги  
и друзья!

Два периода истории человечества носили металлический оттенок: бронзовая и железная эпохи создали сегодняшнюю цивилизацию. И сейчас, несмотря на начало новых

этапов – информационного и безуглеродного – мы продолжаем жить и развиваться, опираясь на достижения металлургии. Успехи новых энергетических процессов и аппаратная часть цифровых технологий в значительной мере поддерживаются результатами развития и достижениями металлургической науки и техники.

Не заглядывая совсем в дальние века, а анализируя последние 50–70 лет, можно отметить огромные, потрясающие достижения во всех областях металлургии. Они в корне изменили процессы получения железных сплавов. Непрерывная разливка, внедоменное получение чугуна, внепечная обработка жидких расплавов, пульвер–технологии модернизировали не только технологию, но и внешний облик сталеплавильных цехов. И только на этапе превращения жидких расплавов в металлическое изделие: слиток, отливку, непрерывнолитую заготовку, слитки последовательного наплавления (ЭШП, ВДП, ЭЛП, ПП и их комбинации), – мы продолжаем применять два самых простых и естественных приема: изменяем химический состав расплава и скорость теплоотвода от поверхности отливки.

**Международная конференция**

Это связано с тем, что переход от жидкого состояния к твердому: масштаб, очередность, способ присоединения атомов расплава к фронту твердой фазы, формирование несовершенств, т.е. механизм процесса, – остается по сей день не очень ясным, а, если быть честными, то совсем мало изученным и мало понятным.

Такое положение лишает нас возможности эффективно управлять конечной стадией получения литого изделия, в то время как она является основополагающей, принципиально важной для формирования качества, технологических и потребительных свойств изделия.

Анализ проводимых исследований и промышленной практики показывает, что мы все быстрее проникаем в эту таинственную многообещающую область. Именно вам, молодым исследователям, производственникам и организаторам, в ближайшее время предстоит совершить научный и технический прорыв, который приведет к возможности получения металлических изделий с невиданными и неожиданными свойствами, к реализации новых дешевых и экологичных производств.

По-хорошему завидую вам и желаю успехов и удач.

Владимир Семёнович Дуб

Научный руководитель Института металлургии и машиностроения,  
профессор, доктор технических наук, действительный член РАЕН,  
лауреат Государственной премии СССР и премии Правительства РФ

## Петру Константиновичу Галенко – 60 лет



14 января 2021 г. исполнилось 60 лет доктору физико-математических наук, старшему научному сотруднику лаборатории физики конденсированных сред Удмуртского государственного университета (г. Ижевск), ведущему научному сотруднику лаборатории многомасштабного математического моделирования Уральского федерального университета (г. Екатеринбург) Галенко Петру Константиновичу.

П. К. Галенко родился 14.01.1961 г. в г. Мурманске. В 1985 г. окончил Санкт-Петербургский политехнический институт по специальности “физика металлов”. В том же году поступил на работу на производственное объединение “Ижорский завод”, а в 1989 году - в аспирантуру УдГУ. В 1991 г. защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата физико-математических наук, в 2006 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

Научные интересы П. К. Галенко связаны с исследованием физических явлений при протекании высокоскоростных фазовых переходов в металлических системах. Им выполнены пионерские работы в области разработки модели высокоскоростного затвердевания многокомпонентных расплавов. Предложен физически обоснованный переход к безразделительной (химически гомогенной) кристаллизации при скоростях движения фронта затвердевания, близких к скорости диффузии примесных компонентов. Разработанный подход включает учет релаксационных

**Международная конференция**

процессов в диффузионном переносе компонентов, когда классический закон Фика уже неприменим для описания сегрегации и диффузии компонентов. Требуется вводить эволюционную (релаксационную) модель массопереноса. С использованием нового метода было проведено исследование широкого класса фазовых переходов “расплав-твердая фаза”, когда результирующая микроструктура определяется условиями закалки расплава. В последние годы в работах П.К. Галенко значительно развита модель фазового кристаллического поля. Новые данные позволяют связать два пространственно-временных масштаба структурообразования - атомный и микроскопический - в рамках единого подхода. Важно отметить большой вклад в развитие теории кристаллизации, где получено несколько новых аналитических решений задач для формы и скорости роста дендритов в условиях вынужденной конвекции и с учетом анизотропии кристаллической решетки. Здесь необходимо выделить теорию отбора устойчивой моды дендритного роста, метод граничного интегрального уравнения для распространения криволинейных фронтов в переохлаждённых жидкостях, а также аналитическое уравнение для формы вершины двумерного и трёхмерного дендритного кристалла.

Петр Константинович руководит и лично участвует в научных исследованиях по грантам РФФИ и РФФИ, международных научных фондов. Является стипендиатом Фонда Гумбольдта для выдающихся исследователей. Входит в число членов Нью-Йоркской академии наук. С 2000 г. реализовал несколько комплексных космических экспериментов на борту МКС в качестве научного постановщика. Опубликовал более 300 статей в ведущих изданиях. Соавтор 4 монографий, изданных в РФ и за рубежом в издательствах РХД, World Scientific и Pergamon. Под руководством П.К. Галенко подготовлено более 15 диссертаций.

Наш дорогой юбиляр не просто учёный мирового класса, обладающий широчайшим кругозором и острым умом, он способен по-настоящему вдохновлять на научные свершения. Его бесконечный оптимизм и неуёмная энергия поддерживают коллег и учеников, а способности заинтересовать наукой, научить видеть красоту природы сквозь формулы, сделали его прекрасным учителем. Как отличный организатор он сумел построить сеть ученых, активно и успешно работающих в области физики и материаловедения, в которой он стал важным и неотъемлемым звеном.

Петр Константинович является одним из организаторов и идейным вдохновителем конференции КРИС. От всей души желаем юбиляру крепкого здоровья на долгие годы, продолжения новых интересных исследований, публикаций и музыкальных исполнений. С юбилеем, уважаемый Петр Константинович!

От лица всех коллег и учеников,

Д.В. Александров, В.Е. Анкудинов, М.Д. Кривилев, Е.В. Харанжевский

**От редакции**

Настоящий сборник содержит тезисы докладов участников IX Международной конференции «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии», традиционно проводимой в г. Ижевске и посвященной кристаллизации металлических расплавов, фазовым переходам в конденсированных средах и протекающим в них физико-химическим процессам. Важно отметить, что целью конференции является обсуждение как фундаментальных, так и практических аспектов литейных и металлургических технологий. С этих позиций наиболее ценным аспектом является генерация перспективных идей и направлений развития, которые могут привести к появлению новых или улучшению существующих технологий.

Конференция 2022 года ставит своей целью способствовать более активному научному взаимодействию между различными исследовательскими группами и промышленными предприятиями. В этом году конференция начинает свою работу с научно-технического форума, в котором участвуют предприятия, имеющие металлургические и литейные производства. Обсуждение текущих проблем позволит актуализировать задачи, стоящие в области проведения тематических НИОКР.

В конференции принимают участие докладчики из более чем 12 городов. Формат проведения предполагает как очное, так и дистанционное участие по системе видеоконференцсвязи. Современные технические средства, безусловно, расширяют возможности нашей дискуссионной площадки, позволяют включить в обсуждение участников из различных городов и стран.

Поздравительный адрес для конференции КРИС-2022 подготовил замечательный российский ученый-практик Владимир Семенович Дуб. Профессор В.С. Дуб является автором нескольких уникальных технологий для получения крупных слитков. В рамках конференции мы считаем своим долгом отметить огромный практический вклад, который его исследования внесли в литейные технологии, и поблагодарить Владимира Семеновича Дуба за полученные научно-практические результаты.

Оргкомитет конференции надеется, что конференция в обновленном формате станет высокоэффективной площадкой для обмена научными работами в области затвердевания.

П.К. Галенко, Е.В. Харанжевский, Л.В. Камаева, А.Л. Бельтюков,  
И.В. Стерхова, В.Е. Анкудинов, М.Д. Кривилев

## **Секция I**

**Теория и эксперимент  
процессов затвердевания.  
Рост и морфология кристаллов.**



## Kinetic phase field model *versus* molecular dynamics: analysis of solidification and melting data

P. K. Galenko

Friedrich-Schiller-Universität, Physikalisch-Astronomische Fakultät, Löbdergraben 32,  
D-07743 Jena, Germany

The melting and growth of crystals occur in the presence of a driving force at the "crystal-liquid" interface. For melting, as the process of detachment of particles from the crystal and their transport into a liquid, overheating is required. For crystallization, i.e. for the attachment of particles from the liquid to the surface of the crystal, undercooling is needed at the interface. For a quantitative description of melting or crystallization, two theories have been proposed: the diffusion-limited theory of Wilson and Frenkel (DLT [1,2]) and the collision-limited theory of Turnbull (CLT [3,4]). Depending on the sort of particles and the conditions for their detachment/attachment from/to the interface, these two theories satisfactorily describe the interface velocity with a relatively small driving force, i.e. with relatively small values of overheating or undercooling. Indeed, experimental data and data of atomistic modeling show that good quantitative description occurs in the narrow temperature range around the melting point where the interface velocity linearly depends on overheating/undercooling [5,6,7].

With the increase of the driving force, the predictions of DLT and CLT clearly contradict the data of atomistic modeling [8]. The quantitative disagreement of DLT and CLT occurs in the temperature range where the interface velocity exhibits non-linearity depending on increased overheating/undercooling at the interface [9,10]. This non-linearity has the dependence of velocity with saturation [11] or exhibiting the velocity with a maximum at a fixed undercooling/overheating [12].

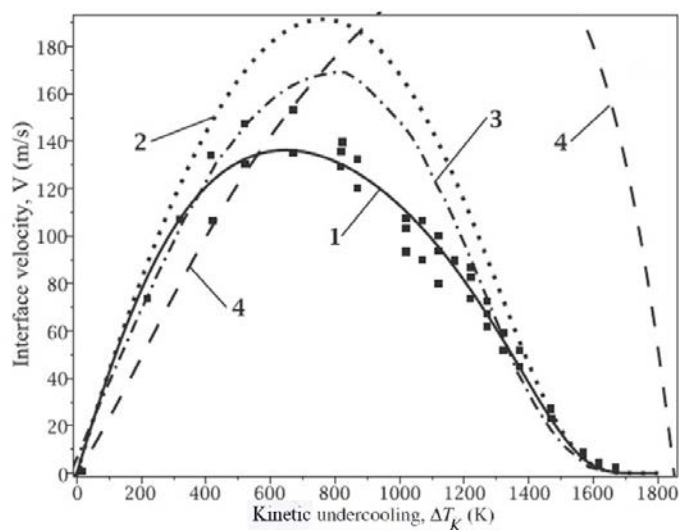


Figure 1.

The „interface velocity – kinetic undercooling“ relationship in comparison of different theories (curves) with MD-data obtained for Fe-crystals (solid squares [8]). The theoretical curves display [13]: the traveling wave of the phase field with and without relaxation time for gradient flow (solid curve (1) and dotted curve (2), respectively), DLT (dash-dotted curve (3)); CLT (dashed curve (4)).



Figure 1 demonstrates a comparison of various theories with data of molecular dynamics simulation of the Fe-crystal. It is seen, only the solution of the kinetic phase field model, which introduces relaxation of the gradient flow for phase field in addition to the phase field relaxation, may describe MD-data satisfactorily in the whole temperature range of growth kinetics of Fe-crystal. The same outcome appears in the analysis of crystallization and melting of Ni [74], Cr [15], Si [15], and Al [16], as well as alloys of AlNi [17] and CuZr [18] in agreement with atomistic simulation data.

The analysis of these elemental and alloying systems is based on the predictions of the kinetic phase field model formulated for small and large driving forces on solidification and melting [19,20]. These predictions were made using traveling wave solutions of the phase field equation describing non-linear behavior in the interface with the increase of the driving force at the transition from slow to fast mode of the interface propagation [18,19,21]. The described kinetic effects are included in the dendrite growth model whose predictions are compared with experimental data on the rapid dendritic solidification of binary alloys. As is seen in Fig. 2, the abrupt drop in the dendritic velocity is well described if the relaxation of the gradient flow for phase field is included in the kinetic contribution of the growth model [20,25].

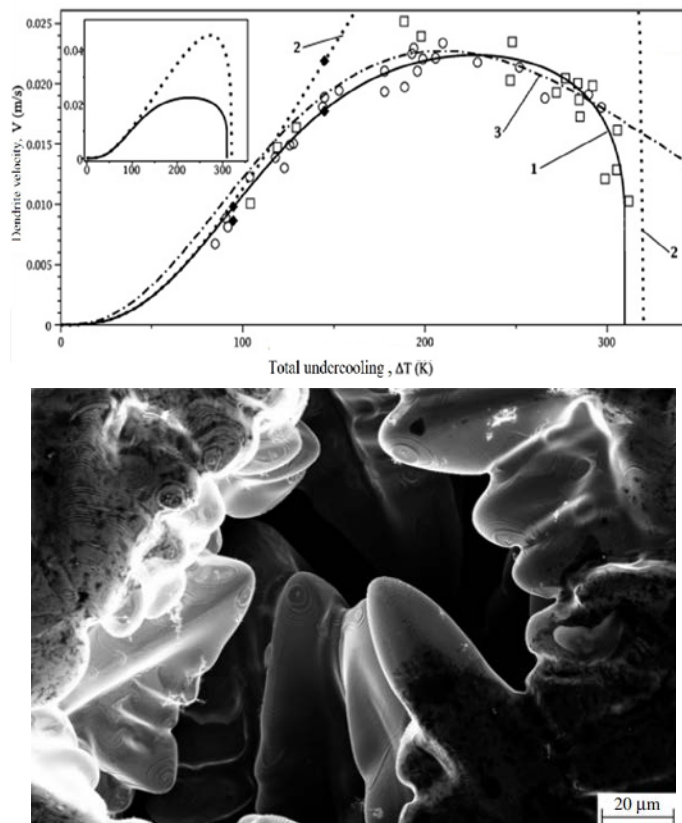


Figure 2. Experimental data (symbols) on the dendrite growth velocity of  $Cu_{50}Zr_{50}$  [22,23,24]. (1) solid curve and (2) dotted curve are given by the dendrite growth model with the kinetic undercooling included traveling wave solution of the phase-field model with and without relaxation of the gradient flow, respectively [20,25]. (3) dash-dotted curve is given by the dendrite growth model of Wang et al. [26] with the kinetic undercooling given by the diffusion limited theory (DLT). The insert shows how the theoretical prediction may lie far from experimental data if the gradient flow is not included in the model as an additional thermodynamic variable.

This work was financially supported by the German Science Foundation (DFG-Deutsche Forschungsgemeinschaft) under the Project GA 1142/11-1

[1] H.A. Wilson, On the velocity of solidification and the viscosity of super-cooled liquids // Phil. Mag., 1900. Vol. 50. P. 238.

**Международная конференция**

- [2] J. Frenkel // *Kinetic Theory of Solids*, Oxford University Press, New York (1946).
- [3] S.R. Coriell, D. Turnbull, Relative roles of heat transport and rearrangement rates in the growth of crystals in undercooled melts // *Acta Metall.*, 1982. Vol. 30. P. 2135.
- [4] J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, K.A. Jackson, Crystallization rates of a Lennard-Jones liquid // *Phys. Rev. Lett.*, 1982. Vol. 49. P. 1496.
- [5] V.T. Borisov // *Theory of the Two-Phase Region of a Metallic Ingot*, Metallurgiya, Moscow (1987).
- [6] M.I. Mendeleev et al., Molecular-dynamics study of solid-liquid interface migration in fcc metals // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2010. Vol. 18. P. 074002.
- [7] A. Salhoumi, P.K. Galenko, Analysis of kinetics: Gibbs-Thomson equation and of kinetic rate theory // *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.*, 2017. Vol. 192(1). P. 012014.
- [8] Y. Ashkenazy, R.S. Averbach, Atomic mechanisms controlling crystallization behaviour in metals at deep undercoolings // *EPL*, 2007. Vol. 79(2). P. 26005.
- [9] A. Kerrache, J. Horbach, K. Binder, Molecular dynamics computer simulation of crystal growth and melting in  $Al_{50}Ni_{50}$  // *EPL*, 2008. Vol. 81(5). P. 58001.
- [10] Q. Yang, H. Liu, H. Peng, Crystal growth in undercooled  $Al_{50}Ni_{50}$ : Signature of the ordering sequence at the interface // *J. Chem. Phys.*, 2021. Vol. 154. P. 194503.
- [11] J.J. Hoyt et al., Kinetic phase field parameters for the Cu-Ni system derived from atomistic computations // *Acta Mater.*, 1999. Vol. 47. P. 3181.
- [12] W.-L. Chan et al., Solidification velocities in deeply undercooled silver // *Phys. Rev. Lett.*, 2009. Vol. 102. P. 095701.
- [13] P.K. Galenko, V. Ankudinov, Local non-equilibrium effect on the growth kinetics of crystals // *Acta Mater.*, 2019. Vol. 168. P. 203.
- [14] P.K. Galenko, A. Salhoumi, The hodograph equation for slow and fast anisotropic interface propagation // *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2021. Vol. 379. P. 20200324.
- [15] E.T. Karim et al., Kinetics of solid-liquid interface motion in molecular dynamics and phase field model, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2021. Vol. 379. P. 20200320.
- [16] V. Ankudinov, K.R. Elder, P.K. Galenko, Traveling waves of the solidification and melting of cubic crystal lattices // *Phys. Rev. E*, 2020. Vol. 102. P. 062802.
- [17] P.K. Galenko, A. Salhoumi, V. Ankudinov, Kinetics of crystal growth: phase field vs atomistic simulations // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.*, 2019. Vol. 529. P. 012035.
- [18] A. Salhoumi, P.K. Galenko, Fast traveling waves in the phase-field theory // *J. Physics: Condensed Matter*, 2020. Vol. 32. P. 204003.
- [19] P.K. Galenko et al., Solute trapping in rapid solidification of a binary dilute system: A phase-field study // *Phys. Rev. E*, 2011. Vol. 84. P. 041143.
- [20] P.K. Galenko et al., Thermodynamics of rapid solidification and growth kinetics in glass forming alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2019. Vol. 377. P. 20180205.
- [21] P.K. Galenko, F.I. Sanches, K.R. Elder, Traveling wave profiles for a crystalline front invading liquid states // *Physica D: Nonlin. Phenomena*, 2015. Vol. 308. P. 1.
- [22] Q. Wang et al., Diffusion-controlled crystal growth in deeply undercooled melt on approaching the glass transition // *Phys. Rev. B*, 2011. Vol. 83(1). P. 014202.
- [23] R. Kobold // *Crystal growth in undercooled melts of glass forming Zr-based alloys*, PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, Germany (2016).
- [24] P.K. Galenko et al., Solidification of CuZr alloy: Ground-based and microgravity experiments // *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.*, 2017. Vol. 192. P. 012028.

- [25] P.K. Galenko et al., Bell-shaped “dendrite velocity-undercooling” relationship in glass forming Cu-Zr(-Ni) // J. Cryst. Growth, 2020. Vol. 532. P. 125411.
- [26] H. Wang, D.M. Herlach, R.P. Liu, Dendrite growth in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub> glass-forming melts: thermodynamics vs. kinetics // EPL, 2014. Vol. 105(3). P. 36001.

### О точных аналитических решениях уравнения Смолуховского для коагуляции частиц

Д. В. Александров<sup>1</sup>, С. П. Федотов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620000 Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51

<sup>2</sup>Манчестерский университет, M13 9PL Великобритания, г. Манчестер, ул. Оксфорд Рд

Уравнение коагуляции, предложенное Смолуховским, с момента своего появления широко используется для описания явлений агрегации во многих областях науки. Оно рассматривает физическую систему из множества частиц, каждая из которых характеризуется изменением некоторой неотрицательной скалярной величины (например, объёма). Предполагая, что такая система пространственно однородна и не ограничена, учитывая только парные взаимодействия и баланс между взаимодействующими частицами, уравнение Смолуховского может быть использовано для описания эволюции системы многих частиц. В данной работе мы строим точное аналитическое решение этого интегро-дифференциального уравнения, содержащее экспоненциально затухающий член источника. Это решение, в частности, описывает стационарную функцию распределения кристаллов на стадии коагуляции или структурную плотность эндосом на клетку, несущую наночастицы. Кроме того, в работе выведено аналитическое решение уравнения нестационарной коагуляции в пространстве изображений интегрального преобразования Лапласа. Это решение может быть обращено с помощью численных методов инверсии преобразования Лапласа. Для практического использования в работе выведено аналитическое решение нестационарного уравнения коагуляции, сшивающее стационарное и начальное распределения структурной плотности. Выбирая конкретную форму сшивающих функций, мы демонстрируем, что нестационарное решение эволюционирует между начальной и установившейся функциями распределения. Таким образом, полученные аналитические решения представляют собой общую теоретическую основу для описания динамики функции распределения (структурной плотности) на стадии коагуляции.

В этой работе мы исследуем процесс кластеризации частиц на основе интегро-дифференциального уравнения коагуляции с источниковым слагаемым. Ранее подобная математическая модель была использована в работе [1]. Авторы этой статьи вывели асимптотическое распределение структурной плотности на основе интегро-дифференциального уравнения Смолуховского [2-5]. Они

## Международная конференция

показали, что асимптотическая стационарная плотность уменьшается с увеличением размера кластера в соответствии со степенным законом. В данном исследовании мы вывели точное аналитическое решение стационарного уравнения коагуляции, а также построили приближенное решение нестационарного уравнения коагуляции на основе шивки известных распределений. Выведенная в работе функция распределения (структурная плотность)  $w$  показана на рис. 1 в различные моменты времени  $\tau$ . Решение всегда находится между начальным распределением  $w_0(y)$  и стационарным распределением  $w_{st}(y)$ , к которому оно стремится с увеличением времени.

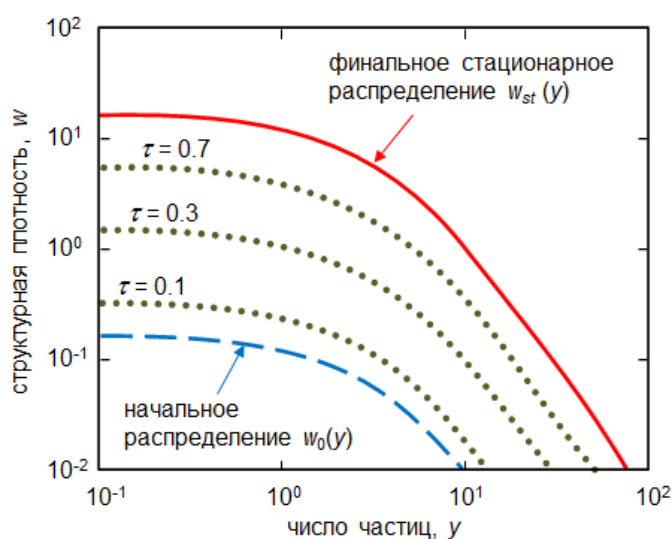


Рисунок 1.

Структурная плотность  $w$  в различные моменты времени  $\tau$ . Расчётные параметры взяты из работы [1].

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

- [1] Foret L., Dawson J.E., Villaseñor R., Collinet C., Deutsch A., Bruschi L., Zerial M., Kalaidzidis Y., Jülicher F. A general theoretical framework to infer endosomal network dynamics from quantitative image analysis // *Current Biology*, 2012. Vol. 22. P. 1381.
- [2] Friedlander S.K. // *Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosol behaviour*, New York (2000).
- [3] Cueille S., Sire C. Droplet nucleation and Smoluchowski's equation with growth and injection of particles // *Phys. Rev. E*, 1998. Vol. 57. P. 881.
- [4] Takayasu H. Steady-state distribution of generalized aggregation system with injection // *Phys. Rev. Lett.*, 1989. Vol. 63. P. 2563.
- [5] Hayakawa H. Irreversible kinetic coagulations in the presence of a source // *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1987. Vol. 20. P. 801.
- [6] Alexandrov D.V. The steady-state solutions of coagulation equations // *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2018. Vol. 121. P. 884.

## К теории оствальдова созревания на заключительной стадии фазового перехода

Е. В. Маковеева

Уральский федеральный университет, 620000 Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51

Согласно теории Слёзова [1], для описания формирования функции распределения необходимо знать «хвост» начального распределения, имеющего место в системе в начале стадии оствальдова созревания. Чтобы найти такой «хвост», необходимо определить функцию распределения частиц по размерам на промежуточной стадии фазового превращения, а затем, учитывая ее асимптотическое поведение на больших временах, определить «хвост». Используя найденное таким образом начальное условие для функции распределения, можно описать процесс формирования универсального состояния дисперсной системы на основе ранее разработанной теории для механизма объемной диффузии [1], а также для диффузии на границе частиц, диффузии по дислокациям и реакции на поверхности раздела. Поскольку на стадии оствальдова созревания выживают только частицы с наибольшей скоростью роста, необходимо учитывать нестационарность движения границы кристаллов, которая модифицирует эту скорость.

Настоящее исследование расширяет известную теорию оствальдова созревания на случаи нестационарного движения межфазной границы сферических кристаллов, образования и релаксации функции распределения от начального этапа к заключительному асимптотическому состоянию. При этом нестационарность роста меняет поведение системы по сравнению с часто используемым случаем квазистационарного роста (случай, первоначально рассмотренный Лифшицем и Слёзовым [1, 2]). Определены границы переходной зоны, окружающей блокирующую точку универсального распределения. Показано, что форма «хвоста» начальной функции распределения существенно изменяет ее поведение на заключительной стадии оствальдова созревания. Показано, что колоколообразная кривая распределения частиц по радиусу становится ниже и смещается в сторону меньших размеров частиц. Кроме того, при учете начального «хвоста» функции распределения в начале стадии оствальдова созревания правая ветвь функции распределения поднимается вверх и занимает место справа от блокирующей точки, при этом ее левая ветвь поднимается вверх. Другими словами, функция распределения существенно отличается от асимптотического состояния, описываемого универсальной функцией Лифшица-Слёзова. Рассматривая временную поправку к теории созревания, мы видим, что функция распределения релаксирует снизу вверх до своего асимптотического состояния с ростом времени. Такая динамика может объяснить экспериментальные данные, в которых купол функции распределения значительно ниже ее асимптотического состояния, описываемого формулой (1),

## Международная конференция

а левая и правая ветви лежат выше соответствующих ветвей функции распределения Лифшица-Слезова. Найденная функция распределения имеет вид:

$$P(u) = -\frac{K}{v_u(u)} \exp \left[ \int_0^u \frac{dz}{v_u(z)} \right], \quad (1)$$

где  $K$  – константа,  $u$  – перемасштабированная пространственно-временная переменная,  $v_u(u)$  – скорость роста частиц в переменных Лифшица-Слезова [2]. Функция (1) изображена на Рисунке 1.

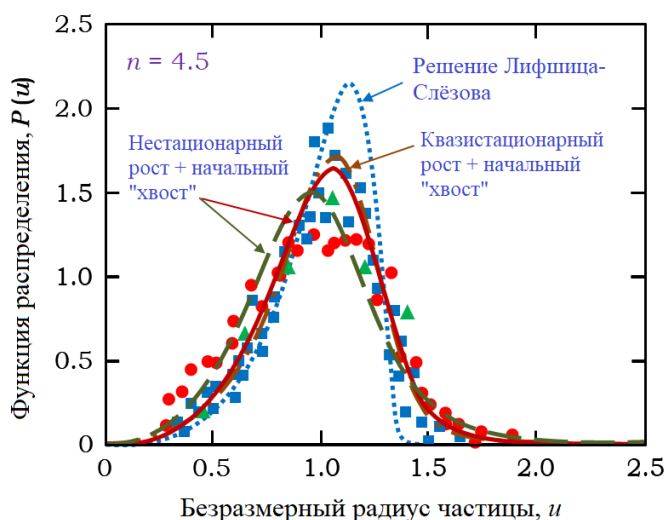


Рисунок 1.

Функция распределения  $P(u)$  частиц по размерам на заключительной стадии.

Для описания релаксации функции распределения на заключительной стадии нужно учесть дополнительное слагаемое, пропорциональное начальному радиусу критического зародыша, в уравнении баланса массы. В этом случае функция распределения имеет вид

$$\Phi(u) = P(u) + \frac{G(u)}{A} \exp \left( -\frac{\tau}{3} \right), \quad (2)$$

где  $G(u)$  – найденная функция,  $A$  – константа,  $\tau$  – перемасштабированное время. Функция (2) изображена на Рисунке 2.

В заключение особо подчеркнем, что настоящая теория может быть разработана для учета эффектов массового притока и отвода кристаллов, формы растущих частиц, одновременного возникновения объемного и направленного фазовых превращений, одновременной кристаллизации и полимеризации, и внешних стохастических флуктуаций [3, 4].

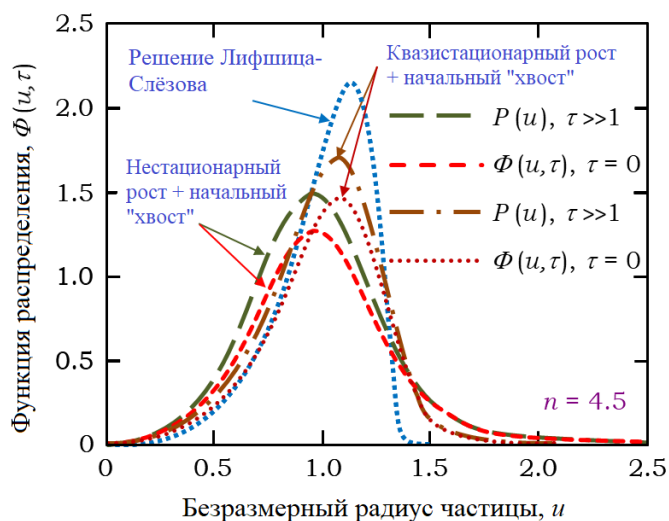


Рисунок 2.

Функция распределения  $\Phi(u)$  частиц по размерам на заключительной стадии.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда развития теоретической физики и математики БАЗИС (20-1-5-82-1).

- [1] Slezov V.V. // Kinetics of first order phase transitions, John Wiley and Sons (2009).
- [2] Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. // Physical kinetics, Oxford, UK: Pergamon (1981).
- [3] Barlow D. A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // Journal of Crystal Growth. 2017. Vol. 470. P. 8-14.
- [4] Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. Effects of nonlinear growth rates of spherical crystals and their withdrawal rate from a crystallizer on the particle-size distribution function // Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2019. Vol. 377. №. 2143. P. 20180210.

### Slow relaxation in a binary melt near the liquidus

L. Son<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy UB RAS, 101 Amundsen st. 620016 Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, 19 Myra st. 620002 Ekaterinburg, Russia

It is shown that the final meltdown of solid phase in a binary system above the liquidus may be very slow depending on initial distribution of solid phase particles. The meltdown may be described as a nonlinear quasi-chemical process, which may demonstrate oscillations and long-living large scale inhomogeneities.

We are dealing with a binary melt above the liquidus line, i.e. near a two-phase area, in which liquid and some intermediate solid phase are in equilibrium. This is a widespread situation when casting alloys. For example, this is the initial point for the rapid quenching of binary glassforming eutectic alloys, since the best glassforming ability is usually achieved at a concentration shifted from the eutectic [1].



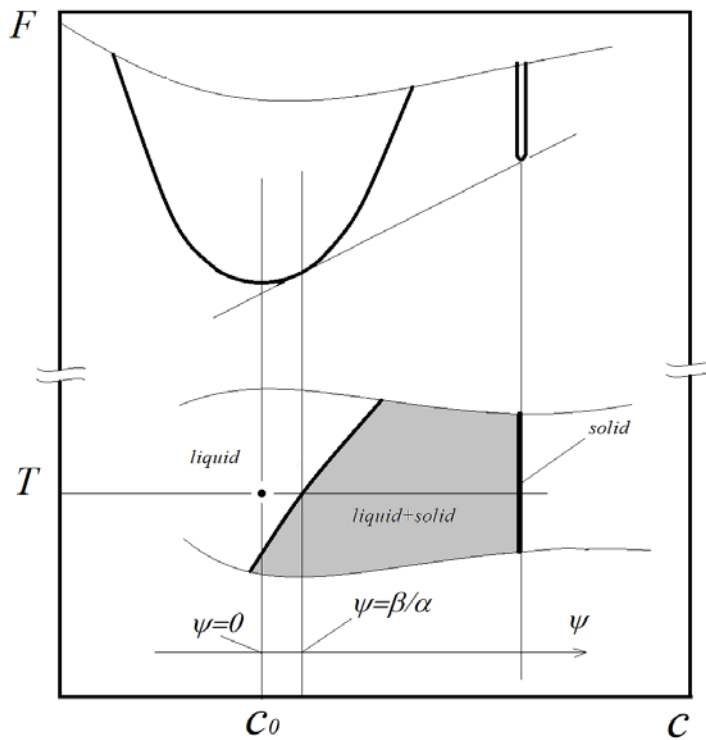


Figure 1. Concentration dependencies of the thermodynamic potential for the liquid and solid phases (upper fragment), and corresponding part of the binary concentration – temperature diagram (lower fragment). The dot indicates the equilibrium position of the system. If the local concentration deviation  $\psi$  from its equilibrium value  $c_0$  exceeds critical value  $\beta/\alpha$ , then a certain local equilibrium amount of the solid phase occurs.

The position of the system on the phase diagram and is shown in the fig.1. We suggest the specific thermodynamic potential concentration dependence in the liquid  $F(\psi)$  is quadratic. Here,  $\psi$  is the concentration deviation from the equilibrium value  $c_0$ , so that fluctuations and initial nonequilibrium state may be described by the field  $\psi(r)$ . To describe initial nonequilibrium heterogeneity, we also use field variable  $\varphi(r)$  which is the volume part of residual second phase. Such a description implies that the phase is highly dispersive. Nonequilibrium thermodynamic potential may be written in the form:

$$\Phi = \int \Lambda d^3 \mathbf{r}, \quad (1)$$

where its density is

$$\Lambda = \frac{m}{2} \psi^2 + \frac{k}{2} (\nabla \psi)^2 + \frac{1}{2} (\beta - \alpha \psi) \varphi^2 + f(\varphi). \quad (2)$$

The first two terms correspond to a standard quadratic contribution from local concentration fluctuations, while  $f(\varphi)$  is the second phase contribution into thermodynamic potential. At small  $\varphi$ , this function behaves as follows:

$$f(\varphi)_{\varphi \rightarrow 0} \approx \frac{\varepsilon}{3} \varphi^3 + \dots \quad (3)$$

Density (2) provides the appearance of locally equilibrium nonzero value  $\varphi(r)$ , if local concentration fluctuation  $\psi(r)$  exceeds level  $\beta\alpha^{-1}$  (locally, one gets into the two – phase area, see fig.1). Asymptotic behavior (3) implies, that this value is proportional to the difference  $\psi - \beta\alpha^{-1}$ , if the last is small. Coefficient  $\varepsilon$  allows one to model the concentration gap between phases. Function  $f(\varphi)$  has to rise very rapidly at larger  $\varphi$ ,



since the second component is not enough, and second phase, if it appears in greater quantities, is severely depleted. The system dynamics is then determined by

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \Delta \left( \frac{\delta \Phi}{\delta \psi} \right) + g \left( \frac{\delta \Phi}{\delta \varphi} \right) + \theta_1 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -g \left( \frac{\delta \Phi}{\delta \psi} \right) + \theta_2 \end{cases}, \quad (4)$$

where random forces  $\theta_1, \theta_2$  model the interaction with thermal bath. System (4) corresponds to the H-model of phenomenological dynamics [2] with additional quasi-chemical “reaction”  $\varphi \leftrightarrow \psi$ , which velocity is described by the kinetic coefficient  $g$ . We investigate it at initial conditions which are of interest. Namely, we consider the case when in a certain spatial area there exists nonzero amount of the solid phase. As is customary in chemical thermodynamics [3], we firstly find possible solutions of (4) at diffusion and random forces neglected, then consider their stability in the presence of these fluctuations. We suggest that this theory describes long-time relaxation found in the experiments [4].

The work was supported by RSF (project 21-13-00202).

- [1] A. Inoue. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Progress in Materials Science, 1998. Vol. 43 (5). P. 365-520.  
 [2] Hohenberg P.C, Halperin B.I. // Rev. Mod. Phys., 1977. Vol. 49. P. 435.  
 [3] Prigogine I and Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans, Green, 1954.  
 [4] Vasin M.G, Menshikova S.G, Ivshin M.D //Physica A, 2016. Vol. 449. P. 64.

### **Modeling multicomponent high-entropy alloys with machine learning and genetic algorithms**

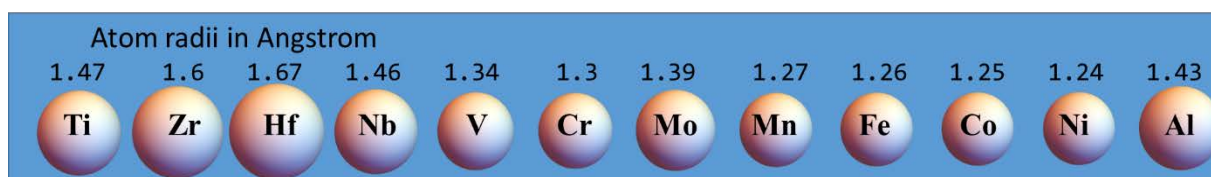
N. M. Chtchelkatchev<sup>1</sup>, R. E. Ryltsev<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, RAS, 108840 Troitsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch RAS, 620016 Ekaterinburg, Russia

High-entropy alloys (HEAs) are alloys that are formed by mixing equal or relatively large proportions of (usually) five or more elements. These alloys are currently the focus of significant attention in science and engineering because they have potentially desirable properties for design of new functional materials.

Here we report about SUPER-Multicomponent alloys: TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc, and TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe [1-2]. Component elements of the alloy demonstrate large dispersion of their radii.



However these HEA show in experiments crystallisation from liquid into the Laves phase C14 (P63/mmc) with  $MnZn_2$  prototype.

We designed for these alloys neural network many body interaction potentials (MLIP) suitable for classical molecular dynamics (MD). The neural network was built on top of the database obtained using Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) density functional calculations of solid and liquid configurations with 512 particles in the cell. Finally, we achieved accuracy of classical MD with MLIP almost the same as DFT may produce.

Using evolutionary genetic algorithm USPEX [3] and MLIP we uncovered stable crystal structures of the HEAs with 12 and 13 components. It is indeed C14 laves phase as experiment have shown.

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant RSF 18-12-00438).

- [1] S.Kh. Estemirova, Ya. Mitrofanov, A. Uporov, I. Gulyaeva // J. of Alloys and Compounds, 2020. Vol. 502. P. 166593.
- [2] S.A. Uporov, R.E. Ryltsev, S.Kh. Estemirov, E.V. Sterkhova, N.M. Chtchelkatchev // Scripta Materialia, 2021. Vol. 193. P. 108.
- [3] A.R. Oganov and C.W. Glass // J. Chem. Phys., 2006. Vol. 124. P. 244704.

### **Структурная наследственность между жидким и твердым состояниями в задачах предсказания структуры материалов и разработки межчастичных потенциалов**

**Р. Е. Рыльцев<sup>1,2</sup>, Н. М. Щелкачев<sup>2,1</sup>**

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе 14

Вопрос о взаимосвязи между структурными характеристиками расплава и твердых фаз, образующихся при его затвердевании, активно обсуждается в литературе [1-7]. Одним из дискуссионных вопросов является возможность наследования локальных структурных мотивов исходного расплава твердой фазой при кристаллизации. Мы рассматриваем данный вопрос в контексте двух

**Международная конференция**

важнейших задач: предсказания структуры твердых фаз и разработке межчастичных потенциалов для компьютерного моделирования.

Данные атомистического компьютерного моделирования ряда модельных систем, а также металлических расплавов, позволяют заключить, что, на основе анализа структуры высокотемпературных неупорядоченных состояний (расплавов, переохлаждённых жидкостей), можно делать важные выводы о структуре фаз, образующихся при затвердевании [3,4]. В некоторых случаях такой анализ даже позволяет предсказать симметрию образующихся кристаллических и квазикристаллических фаз [5-7].

Проблема создания межчастичных потенциалов, позволяющих с высокой точностью моделировать свойства материалов, является одной из основных в современной теории конденсированного состояния. В последние годы в данной области произошел революционный прогресс, связанный использованием методов машинного обучения. Моделирование с помощью многочастичных потенциалов машинного обучения (например, на основе нейронных сетей) позволяет достигнуть точности, близкой к точности первопринципных расчетов при меньших на порядки вычислительных затратах [8]. Результаты последних лет показывают, что структурная наследственность между жидким и твердым состояниями может играть очень важную роль при разработке потенциалов машинного обучения [9-11]. Оказалось, что потенциалы, созданные на основе только неупорядоченных высокотемпературных конфигураций, могут хорошо описывать многие свойства твердых фаз, а также нуклеацию и фазовые превращения. Данное свойство открывает перспективы разработки эффективных потенциалов для моделирования новых материалов, для которых структура и свойства твердых фаз могут быть неизвестны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 18-12-00438, 22-22-00506).

- [1] Wu Z. W., Li F. X., Huo C. W., Li M. Z., Wang W. H., Liu K. X. Critical scaling of icosahedral medium-range order in CuZr metallic glass-forming liquids // *Scientific Reports*, 2016, vol. 6
- [2] Bendert J. C., Gangopadhyay A. K., Mauro N. A., Kelton K. F. Volume Expansion Measurements in Metallic Liquids and Their Relation to Fragility and Glass Forming Ability: An Energy Landscape Interpretation // *Physical Review Letters*, 2012, vol. 109, iss. 18, Article number: 185901, pp. 1-5.
- [3] A. Levashov, R.E. Ryltsev, N.M. Chchelkatchev, Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* // 2022. V. 585. P. 126387.
- [4] L.V. Kamaeva, R.E. Ryltsev, V.I. Lad'yanov, N.M. Chchelkatchev, Viscosity, undercoolability and short-range order in quasicrystal-forming Al-Cu-Fe melts // *J. Mol. Liq.*, 2020. V. 299. P. 112207.
- [5] Ryltsev R., Klumov B., Chchelkatchev N. Self-assembly of the decagonal quasicrystalline order in simple three-dimensional systems // *Soft Matter*, 2015, vol. 11, iss. 35, pp. 6991-6998.

**Международная конференция**

- [6] Ryltsev R., Chtchelkatchev N. Universal self-assembly of one-component three-dimensional dodecagonal quasicrystals // *Soft Matter*, 2017, vol. 13, iss. 29, pp. 5076-5082.
- [7] R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, V. Ankudinov, V.N. Ryzhov, M. Apel, P.K. Galenko, Freezing of two-length-scale systems: complexity, universality and prediction arXiv:1912.03486.
- [8] Y. Mishin, Machine-learning interatomic potentials for materials science // *Acta Mater.* 2021. /v.214 P. 116980.
- [9] B. Monserrat, J.G. Brandenburg, E.A. Engel, B. Cheng, Liquid water contains the building blocks of diverse ice phases // *Nature communications*, 2020. V.11(1), P. 1-8.
- [10] I.A. Balyakin, S.V. Rempel, R.E. Ryltsev, A.A. Rempel, Deep machine learning interatomic potential for liquid silica // *Phys. Rev. E.*, 2020 V. 102. P. 052125.
- [11] R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability // *J. Mol. Liq.*, 2022. V. 349. P. 118181.

**Особенности влияния многокомпонентного легирования на процессы  
затвердевания и термические свойства силуминов при различных  
скоростях охлаждения расплава**

О. В. Гусакова<sup>1</sup>, В. Г. Шепелевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Международный государственный экологический институт им. А.Д.Сахарова БГУ, Кафедра ядерной и радиационной безопасности, 2306292 Беларусь, ул. Долгобродская 23

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Кафедра физики твердого тела, 220030 Беларусь, г. Минск, пр. Независимости 4

Исследования модифицирования силуминов путем легирования ведутся уже несколько десятилетий [1]. Необходимость изменения структуры эвтектических силуминов связана с наличием крупных включений фазы кремния, приводящих к хрупкости материала. На данный момент известно, что модификация может приводить к увеличению концентрации кремния в эвтектике и появлению дендритов твердого раствора на основе алюминия [2]. Это в свою очередь приводит к повышению пластических свойств. Однако до настоящего времени отсутствует единая теория, объясняющая все эффекты и явления, вызванные добавлением как единичных, так и одновременно нескольких модификаторов.

В тоже время, еще одним способом изменения структуры и свойств является получение сплавов при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава. Повышение скорости охлаждения расплава приводит к измельчению структурных составляющих, повышению растворимости и, как результат, существенно изменяет их свойства.

## Международная конференция

Научный и практический интерес представляет исследование особенностей структуры и свойств многокомпонентно легированных силуминов, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава.

В работе приведены результаты исследования микроструктуры и термических свойств эвтектических сплавов АК12оч (Al-12,2 мас % Si -0,4 мас % Fe) и Al-11,8Si-0,6Mg-0,4Mn-0,6Fe-0,8Ni-1,7Cu (Al – 11,8 мас. % Si – 0,6 мас. % Mg – 0,4 мас. % Mn – 0,6 мас. % Fe – 0,8 мас. % Ni – 1,7 мас. % Cu), полученные при скоростях  $10^2$  К/с (затвердевание в тигле) и  $10^5$  К/с (сверхбыстрая закалка из расплава). Изображения микроструктуры получались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP в отраженных электронах. Исследования термодинамических характеристик сплавов проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью анализатора NETZSCH STA 2500 REGULUS.

Установлено, что многокомпонентно легированные эвтектические сплавы, полученные при скорости охлаждения расплава  $10^2$  К/с, характеризуются повышенной концентрацией кремния в эвтектической смеси (до 23%) по сравнению с АК12оч, а также большей долей фазы твердого раствора на основе алюминия. Повышение концентрации кремния в междендритном пространстве может быть связано, как со смещением точки эвтектики, так и с наличием интерметаллических соединений, содержащих кремний. На рисунке 1 приведен вид микроструктуры исследуемых сплавов.

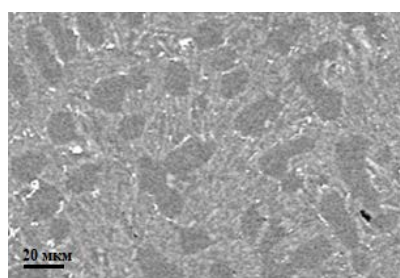
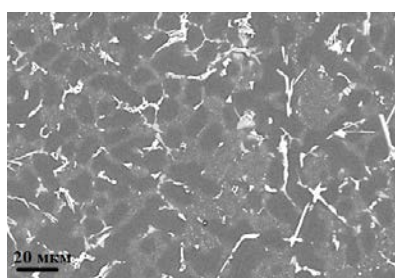
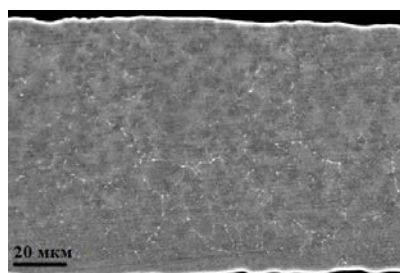
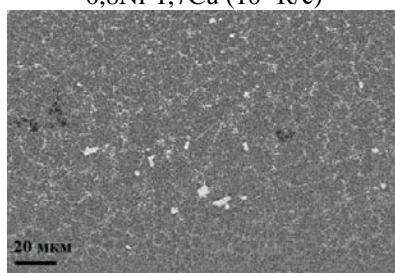
АК12оч ( $10^2$  К/с)Al-11,8Si-0,6Mg-0,4Mn-0,6Fe-0,8Ni-1,7Cu ( $10^2$  К/с)АК12оч ( $10^5$  К/с)Al-11,8Si-0,6Mg-0,4Mn-0,6Fe-0,8Ni-1,7Cu ( $10^5$  К/с)

Рисунок 1.  
Микроструктура  
эвтектических  
силуминов, полученных  
при различных  
скоростях охлаждения  
расплавов

Увеличение скорости охлаждения расплава до  $10^5$  К/с приводит к измельчению как зерен фазы твердого раствора на основе алюминия, так и частиц кремния, форма которых изменяется от пластинчатой к равноосной. В легированных фольгах наблюдается также измельчение включений интерметаллических соединений.

**Международная конференция**

Для сплавов АК12оч, полученных как при скорости охлаждения расплава  $10^2$  К/с, так и  $10^5$  К/с, плавление происходит при одной температуре равной  $575^\circ\text{C}$ . В легированных металлами сплавах, полученных при разных скоростях охлаждения расплава, наблюдается три максимума на кривой плавления, соответствующие температурам  $530^\circ\text{C}$ ,  $545^\circ\text{C}$  и  $568^\circ\text{C}$  что обусловлено плавлением интерметаллических соединений и эвтектической реакции. Таким образом, исследование термограмм плавления показали, что при содержании кремния до 12 мас. % сверхбыстрая закалка не приводит к существенным изменениям температур и интервалов плавления. Особенности влияния сверхбыстрой закалки на структуру и термические свойства сплавов с большей концентрацией кремния требуют дополнительных исследований.

- [1] Белов Н. А. Ф., Савченко С. В., Хван А. В. // Фазовый состав и структура силуминов, М.:МИСИС (2008). С. 282.
- [2] Волочко А.Т. Модифицирование эвтектических и первичных частиц кремния в силуминах. Перспективы развития //Литье и металлургия. 2015. №4(81). С. 38-45.

**Peculiarities of computer simulation of melting of two-dimensional systems**

V. N. Ryzhov, E. A. Gaiduk, Y. D. Fomin, E. N. Tsiok

Institute for High Pressure Physics RAS, 108840 Moscow, Troitsk, Kaluzhskoe sh., 14, Russia

The report discusses the main modern scenarios for the melting of two-dimensional systems with a critical analysis of the approaches used to determine the type of transition using computer simulation methods. After the appearance of the theory of phase transitions in two-dimensional degenerate systems - the theory of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) [1-3] - theories of two-dimensional melting received a powerful development. As is known, in the case of three dimensions, melting always occurs through a first-order transition. At the same time, in the case of two dimensions, the situation is much more complicated. At present, there are at least three possible melting scenarios. First of all, this is the theory of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Yang (BKTHNY) [3-5], in which a non-standard scenario for the melting of two-dimensional crystals through two continuous transitions with an intermediate hexatic phase was proposed. In this case, a first-order phase transition can also be realized [6]. In addition, relatively recently, another melting scenario has been proposed, in which melting can also occur through two transitions, however, in this case, the solid-hexatic phase transition occurs through a continuous transition of the BKT type, and the hexatic phase-isotropic liquid transition occurs through the transition of the first kind [7-14].

The melting scenario can be determined based on the analysis of the behavior of the equation of state and the correlation functions of the orientational and translational order parameters. The critical point in this case is the existence of Mayer–Wood loops

**Международная конференция**

in the equations of state. In the case of two-dimensional melting, the presence of Mayer-Wood loops is a clear indication of a first-order transition, however, it is necessary to distinguish between melting by a single first-order transition and two-stage melting with a BKT crystal-hexatic phase transition and a first-order hexatic-liquid transition, which can be done using position determination of stability limits of the crystalline and hexatic phases with respect to the Mayer-Wood loop [14-18]. The report discusses the erroneous interpretation available in a number of works of how the continuous Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition should manifest itself in the behavior of the equation of state obtained from computer simulation, and it is shown that the error lies in the misunderstanding of the difference between a continuous transition of the second type like the transition in a two-dimensional Ising model and BKT transition which is an infinite kind transition.

This work was supported by the Russian Science Foundation grant 19-12-00092.

- [1] Berezinskii V. L. // ZhETF, 1971. Vol. **59**. P. 907 [JETP, 1971. Vol. **32**. P. 493].
- [2] Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C, 1973, Vol. **6**. P. 1181.
- [3] Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., Fomin Y. D., Tsiok E. N. // Phys. Usp., 2017, Vol. **60**. P. 857.
- [4] Nelson D.R., Halperin B.I. // Phys. Rev. B, 1979. Vol. **19**. P. 2457.
- [5] Young A.P. // Phys. Rev. B, 1979. Vol. **19**. P. 1855.
- [6] Ryzhov V. N. // ZhETF, 1991. Vol. **100**. P. 1627 [JETP, 1991. Vol. **73**. P. 899 ].
- [7] Bernard E. P, Krauth W. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. **107**. P. 155704.
- [8] Kapfer S.C., Krauth W. // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. **114**. P. 035702.
- [9] Tsiok E.N., Dudalov D.E, Fomin Y.D., Ryzhov V.N. // Phys. Rev. E, 2015. Vol. **92**. P. 032110.
- [10] Tsiok E.N., Fomin Y.D., Ryzhov V.N. // Physica A, 2018. Vol. **490**. P. 819.
- [11] Dudalov D.E., Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // Soft Matter, 2014. Vol. **10**. P. 4966.
- [12] Dudalov D.E., Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // J. Chem. Phys., 2014. Vol. **141**. P. 18C522.
- [13] Kryuchkov N.P., Yurchenko S.O., Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // Soft Matter, 2018. Vol. **14**. P. 2152.
- [14] Gaiduk E.A., Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // Molecular Physics, 2019. Vol. **117**. P. 29109.
- [15] Fomin Y.D., Gaiduk E.A., Tsiok E.N., Ryzhov V.N. // Molecular Physics, 2018. Vol. **116**. P. 3258.
- [16] Tsiok E.N., Gaiduk E.A., Fomin Y.D., Ryzhov V.N. // Soft Matter, 2020. Vol. **16**. P. 3962.
- [17] Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., Fomin Y. D., Tsiok E. N. // Phys. Usp., 2020. Vol. **63**. P. 417.
- [18] Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Gaiduk E.A., Ryzhov V.N. // Phys. Rev. E, 2021. Vol. **103**. P. 062612.

**Кристаллическое зародышеобразование в стеклах  
под действием сдвиговой деформации**

А. В. Мокшин, Б. Н. Галимзянов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань,  
ул. Кремлевская 8

В настоящей работе будет представлен подход, позволяющий в рамках статистического рассмотрения выполнить на основе конфигурационных данных - например, на основе данных моделирования молекулярной динамики или экспериментальных данных по микроскопии - количественный расчет характеристик процессов зародышеобразования и роста. Будет показано, что в рамках данного подхода, могут быть определены скорости стационарной и нестационарной нуклеации, скорость роста зародышей, скорость фазового перехода, средние времена ожидания зародышей определенного размера, время индукции, размер критического зародыша/зерна, межфазная энергия, фактор Зельдовича, а также найден наиболее вероятный закон роста формируемого зерна [1, 2].

Выполняется детальное исследование влияние сдвиговой деформации на структурное упорядочение в переохлажденных жидкостях и стеклах. При этом рассматриваются ситуации однородного и неоднородного сдвигов. Выясняется роль притяжения в межчастичном взаимодействии на индуцируемую сдвигом кристаллизацию. Формулируются условия, в соответствии с которыми сдвиговое внешнее воздействие инициирует и ускоряет структурное упорядочение, а также условия, при которых в результате сдвиговой деформации кристаллизация подавляется. Будут представлены аналитические выражения для ключевых характеристик кристаллической нуклеации, управляемой сдвиговой деформацией. В рамках концепции эффективной температуры будет представлена трактовка результатов моделирования неравновесной молекулярной динамики стекольной системы, кристаллизующейся под воздействием сдвига.

Работа поддержана Фондом развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (проект № 20-1-2-38-1).

[1] Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. Scaling law for crystal nucleation time in glasses // J. Chem. Phys., 2015. Vol. 142. P. 104502.

[2] Mokshin A.V., Galimzyanov B.N., Barrat J.-L. Extension of classical nucleation theory for uniformly sheared systems // Phys. Rev. E, 2013. Vol. 87, P. 062307.



## Моделирование процесса гетерогенного зародышеобразования на сферической частице

В. Н. Попов

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, 630090, Новосибирск, ул. Институтская 4/1

С целью уточнения процессов при модифицировании металлических расплавов тугоплавкими порошками анализируется гетерогенное зародышеобразование. Полагаем, что на плакированных алюминием поверхностях наноразмерных сферических частиц происходит образование зародышей. Также предположим о сферической поверхности зародышей, граничащей с расплавом. Рис. 1 иллюстрирует расположение зародышей кристалла на поверхности сферической подложки.

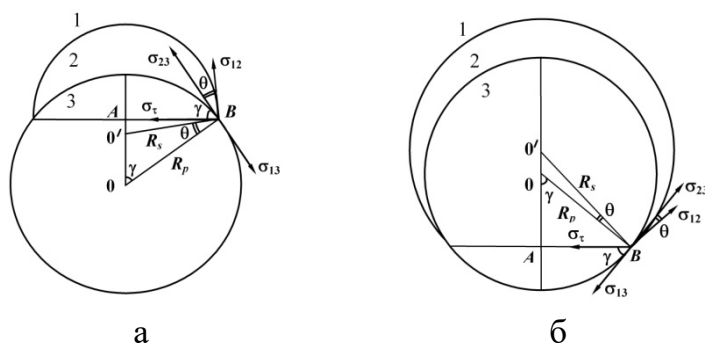


Рисунок 1.

Схемы образования зародышей кристаллов на поверхности частицы при  $R_p > R_s$  (а) и  $R_p < R_s$  (б)  
1 – жидкая фаза, 2 – зародыш, 3 – частица

Рассмотрим образование зародыша кристаллической фазы на частице, находящейся в переохлажденном расплаве. Пусть  $R_p$  – радиус частицы с центром в точке  $O$ ,  $R_s$  – радиус зародыша с центром в точке  $O'$  на поверхности частицы,  $\theta$  – краевой угол смачивания на сферической подложке (частице) в точке  $B$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  – поверхностные натяжения границ раздела жидкость-зародыш, жидкость-подложка, зародыш-подложка. Тогда изменение свободной энергии системы при образовании равновесного зародыша в соответствии с уравнением Гиббса согласно [1] определяется соотношением:

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_{l0}} V_2 + \sigma_{12} S_{12} + (\sigma_{23} - \sigma_{13}) S_{23} + \tau (2\pi R_p \sin \gamma).$$

Здесь  $\rho_1$  – плотность материала расплава,  $\kappa_0$  – удельная теплота плавления,  $T_{l0}$  – исходная температура ликвидуса сплава,  $\Delta T = T_l - T$  – переохлаждение,  $T_l$  – текущая температура ликвидуса,  $T$  – температура,  $S_{12}$  – площадь поверхности раздела жидкость-зародыш,  $S_{23}$  – площадь поверхности раздела зародыш-подложка,  $V_2$  – объем зародыша,  $\tau$  – линейная энергия поверхностного натяжения на границе между жидкой фазой, зародышем и частицей,  $AB$  – радиус линии контакта, который определяется соотношением  $R_p \sin \gamma$ , где значение  $\gamma$  следует из

$$\operatorname{tg} \gamma = R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p > R_s, \quad \operatorname{tg} \gamma = -R_s \sin \theta / (R_p - R_s \cos \theta), \quad R_p < R_s$$

Условие равновесия вдоль касательной в точке  $B$  к поверхности частицы с учетом влияния линейного натяжения периметра смачивания [1] описывается уравнением

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{\tau} \cos \gamma.$$

Здесь  $\sigma_{\tau} = \tau / (R_p \sin \gamma)$  – линейное натяжение линии трехфазного контакта,

$$\tau = \frac{a_0}{\sin \theta} \sigma_{12} (1 + \cos \theta) [2 \cos \theta - \sqrt{2(1 + \cos \theta)}],$$

где  $a_0$  – радиус сферы молекулярного действия.

Используя уравнение

$$\Delta G = -\frac{\kappa_0 \rho_1 \Delta T}{T_{l0}} V_2 + \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) + \tau (2\pi R_p \sin \gamma - \frac{S_{23} \cos \gamma}{R_p \sin \gamma}), \quad (1)$$

можно вычислить критический размер зародыша  $R^*$  и критическую энергию Гиббса  $\Delta G^*$  при различных значениях переохлаждения  $\Delta T$ . Здесь надо принять во внимание, что  $\sigma_{12} = \sigma_{12}^{\infty} (1 - 2\delta / R_s)$ ,  $\delta$  – параметр Толмена,  $\sigma_{12}^{\infty}$  – поверхностное натяжение на плоской поверхности раздела зародыш–расплав для алюминия.

Скорость образования зародышей кристаллов  $\alpha$ -компоненты сплава (Al) согласно [2] определяется соотношением

$$I = K \exp\left\{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right\}, \quad (2)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $K$  – кинетический коэффициент.

Численное исследование кристаллизации модифицированного расплава проводилось при параметрах для сплава Al-1%Cu и модифицирующих наночастиц TiC:  $\rho_1 = 2.35 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{12}^{\infty} = 0.093$  Дж/м<sup>2</sup>,  $a_0 = 0.143 \cdot 10^{-9}$  м,  $\theta = 5^\circ$ ,  $T_{l0} = 929.15$  К,  $\rho_p = 4930$  кг/м<sup>3</sup>,  $R_p = 91 \cdot 10^{-9}$  м,  $m_p = 0.05\%$  масс.,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $\delta = 2.98 \cdot 10^{-10}$  м.

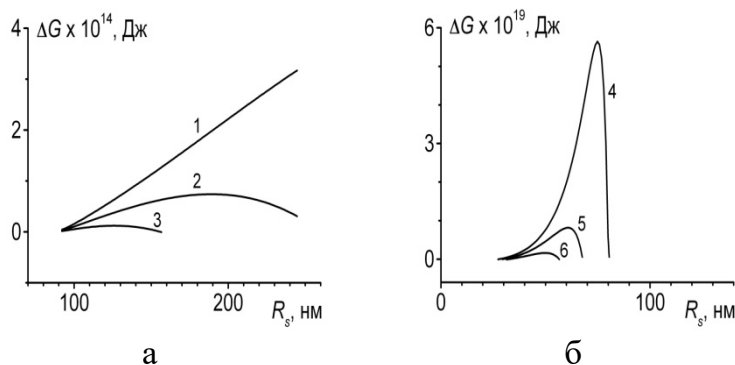


Рисунок 2.

Изменение  $\Delta G$  при зародышеобразовании для  $\Delta T$  (К): 1) 0.5, 2) 1, 3) 1.5, 4) 2.5, 5) 3, 6) 3.5; а)  $R_s > R_p$ , б)  $R_s < R_p$

Рисунок 2а иллюстрирует изменение величины  $\Delta G$ , описываемой уравнением (1), при различных величинах переохлаждения расплавленного металла. При переохлаждении 0.5 К отсутствуют условия возникновения

## Международная конференция

устойчивого зародыша размером сопоставимым с размером частицы. При переохлаждениях 1 К и 1.5 К радиусы зародышей, образующихся на поверхности сферической частицы, могут достигнуть критических размеров  $R^*$ , чему будут соответствовать величины свободной энергии  $\Delta G^*$ . Критическим радиусам соответствуют точки на оси  $R_s$ , в которых функция  $\Delta G$  принимает максимальные значения. Из результатов расчетов следует, что при  $\Delta T \leq 2.08$  К критические радиусы образующихся зародышей больше радиуса модифицирующих частиц  $R_p = 91$  нм.

При  $\Delta T \geq 2.15$  К возникают условия для образования зародышей с критическими радиусами меньше радиуса модифицирующих частиц  $R_p$  (рис. 2б). Рис. 3а отображает зависимость изменения критических радиусов зародышей  $R^*$  от величины переохлаждения расплава. При использовании фиксированного краевого угла смачивания на поверхности сферической частицы ( $\theta = 5^\circ$ ), зародыши, имеющие критический размер  $R^* \approx R_p$ , не определяются, из-за чего существует разрыв кривых на рис. 3.

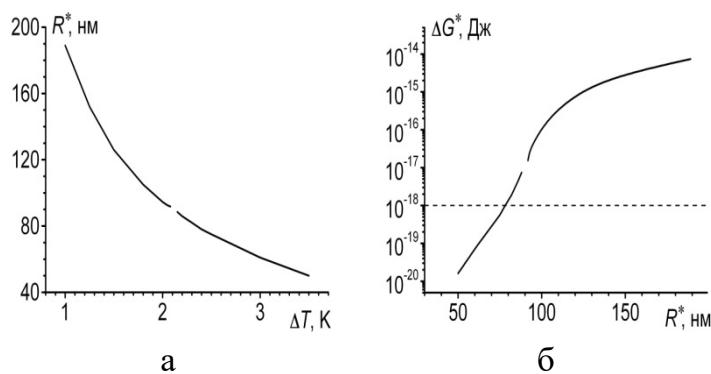


Рисунок 3.

Критические радиусы зародышей при различных переохлаждениях расплава (а) и затрачиваемая энергия при появлении критических зародышей различных размеров (б) ( $R_p = 91$  нм)

Согласно (2), величина  $\Delta G^*$  существенно влияет на возможность образования зародышей. На рис. 3б отображена связь  $\Delta G^*$  с размерами критических зародышей. Штриховая линия на рисунке отражает максимальную величину энергии, при которой возможно зародышеобразование ( $\Delta G^* = 10^{-18}$  Дж). Таким образом, из представленных результатов следует, что размеры образующихся зародышей при рассматриваемых параметрах не превышают 78 нм и меньше  $R_p$ .

При  $R_p \leq 15$  нм возможно образование критических зародышей как меньше так и больше  $R_p$ , а при  $R_p \leq 5$  нм все  $R^* > R_p$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 121030500137-5).

- [1] Калинина А.П. и др. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах // Журн. физ. химии, 2001. Т. 75. № 2. С. 283.
- [2] Turnbull D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // J. App. Phys., 1950. Vol. 21. P. 1022.

## Граничный интеграл задачи роста неосесимметричного дендрита в вынужденном потоке

Е. А. Титова

Лаборатория математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Россия, г. Екатеринбург

В работе для моделирования роста дендрита, имеющего форму эллиптического параболоида использовался метод граничного интеграла. Такая неосесимметричная форма характерна для снежинок – дендритов льда. Проведена верификация интегрального уравнения путем сравнения интегрального решения и решения краевой дифференциальной задачи.

Движение межфазных границ в переохлажденных метастабильных расплавах приводит к возникновению различных ростовых форм кристаллов. Форма границы раздела фаз определяет распределение выделившихся скрытой теплоты кристаллизации и примеси в жидком расплаве, микроструктуру образующейся твердой фазы и поверхностное натяжение, которое вносит вклад в устойчивость растущего кристалла.

Метод граничного интеграла позволяет свести краевую задачу с подвижной границей к единственному интегро-дифференциальному уравнению, которое содержит поверхностную функцию в явном виде. Классический подход Лангера [1] основывается на использовании функции Грина и, следовательно, применим только к линейным уравнениям теплопроводности и диффузии, в то время как моделирование конвективного теплопереноса приводит к конвективным нелинейным уравнениям. Следуя работе [2], в конвективной задаче использовали ту же самую функцию Грина, что и для линейного уравнения без конвекции.

Для фиксированной поверхностной функции, имеющей вид эллиптического параболоида, и известного поля гидродинамических скоростей течения вязкого расплава в приближении Осена, взятых из работы [3] удалось вычислить конвективный граничный интеграл и получить связь между переохлаждением и безразмерными числами Пекле, Прандтля и Рейнольдса.

Полученный граничный интеграл верифицировался путем сравнения решения уравнения (2) с решением в [3], учитывающим конвекцию. На Рис. 1 показано переохлаждение, как функция числа Пекле, при разных значениях параметра  $a$  эллиптического параболоида. Параболоиду вращения соответствует случай  $a=0$ . Можно видеть, что для фиксированных поверхностной функции и гидродинамики решения граничного интеграла и краевой задачи полностью совпадают. Также получены предельные переходы к решению Хорвея-Кана без конвекции (при скорости движения расплава, стремящейся к нулю) и к конвективному решению для параболоида вращения, при  $a=0$ .

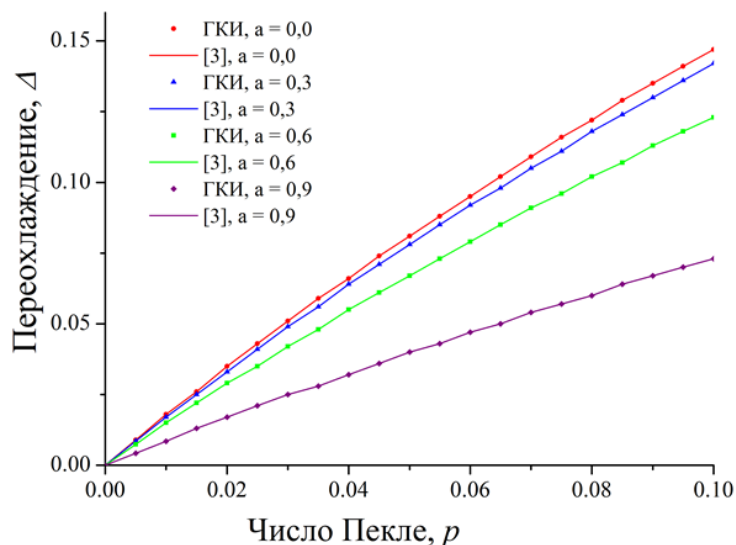


Рисунок 1.

Переохлаждение в зависимости от числа Пекле для течения вязкой жидкости в приближении Осеена. Граничный конвективный интеграл (ГКИ) сравнивается с решением краевой дифференциальной задачи из работы [3].

Полученное граничное конвективное интегральное уравнение позволяет как численно, так и аналитически исследовать влияние конвекции на форму и динамику движения кристаллизационного фронта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-71-00044).

[1] J. Langer // Rev. Mod. Phys, 1980. V. 52. P. 1–28.

[2] D.A. Saville and P.J. Beaghton // Phys Rev., 1988. V. A 37, P. 3423–3430.

[3] R. Ananth and W.N. Gill // J. Fluid Mech., 1989. V. 208. P. 575–593.

### Формирование и устойчивость кристаллических структур в двухмодовой модели кристаллического фазового поля

В. Е. Анкудинов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе 14

В работе рассмотрена модель кристаллического фазового поля (КФП, phase-field crystal), сформулированная для описания переходов из однородного состояния в периодическое кристаллическое (аналогично переходам Ландау-Бразовского), а также между различными периодическими состояниями на временах, сопоставимых с диффузионными [1, 2]. Модель КФП – континуальная атомистическая модель, основанная на описании свободной энергии в виде функционала поля атомной плотности периодического в твердой фазе и однородного в жидкой.

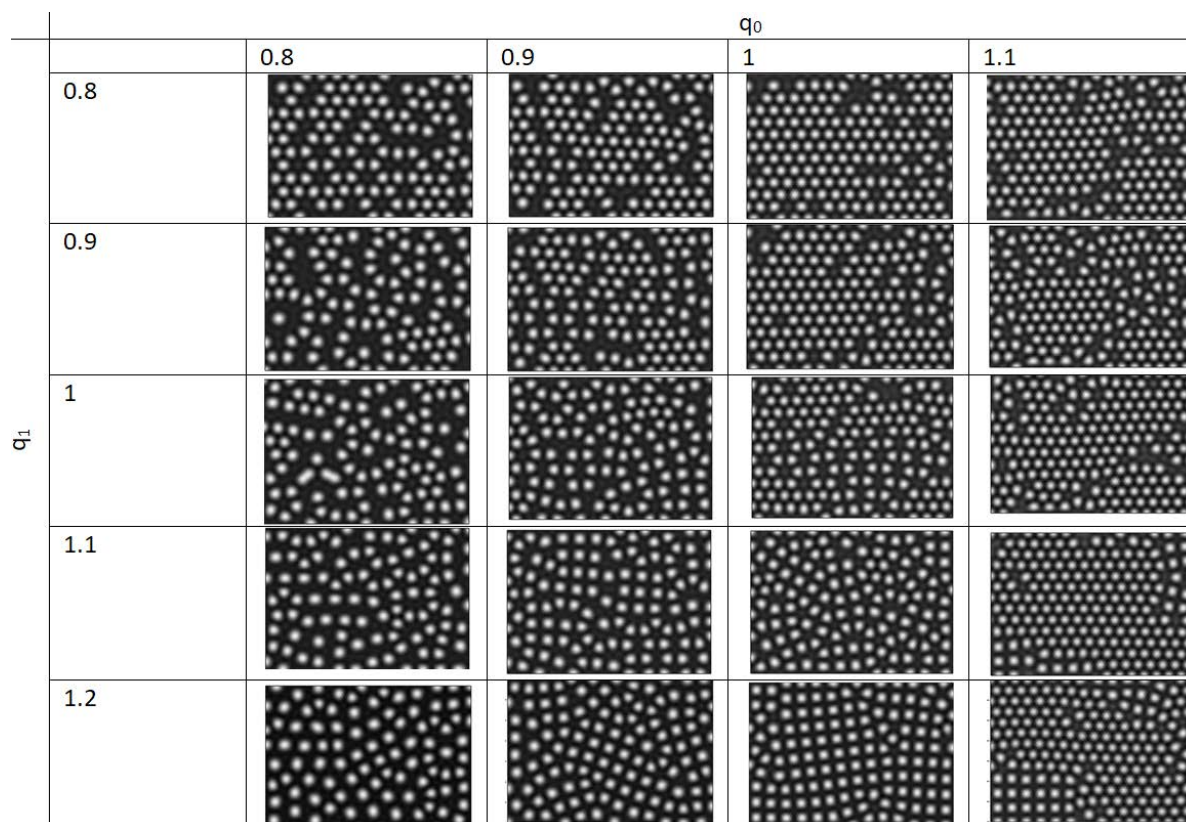


Рисунок 1. Распределение нормализованной плотности  $n$  (параметра порядка) полученное в результате решения двухмодового динамического уравнения КФП для различных значений параметров  $q_0, q_1$ ; общие параметры расчёта:  $\Delta B_0=1, n_0=-0.55, a=0, r_0=-0.22, r_1=0.08$ .

Полная свободная энергия изолированной системы в модели КФП включает идеальный вклад, позволяющий описывать фазовый переход и обменный вклад (имеющий смысл корреляционной функции), который представляет собой градиентное разложение в виде дифференциального оператора  $L$ . Свободная энергия может быть записана следующим образом

$$F[n, \vec{J}] = \int \left[ \frac{n}{2} \mathcal{L}n - \frac{a}{3} n^3 + \frac{v}{4} n^4 \right] d\mathbf{r}, \quad (1)$$

в двухмодовом приближении оператор может быть записан следующим образом:

$$\mathcal{L}_2 = \Delta B_0 + B_0^x ((r_0 + (\nabla^2 + q_0^2)^2)(r_1 + (\nabla^2 + q_1^2)^2)) \quad (2)$$

Здесь коэффициенты  $r_0, r_1, q_0, q_1$  позволяют подогнать форму пика корреляционной функции к экспериментальной (или полученной с помощью молекулярной динамики).

Численные решения динамического уравнения КФП позволяют получить семейство разнообразных периодических и квазипериодических решений, при этом стабильность получаемых структур контролируется параметрами  $r_0, r_1, q_0, q_1$ , а тип отбираемой структуры зависит от управляющих параметров. Такие решения в двумерном случае включают квадратные и гексагональные решетки (рис. 1). В работе исследовано влияние параметров изотропного дифференциального оператора на формирование различных типов структур и их

**Международная конференция**

устойчивость. Численное моделирование выполнено в пакете Fenics (Dolfin) [3] с помощью семейства решателей PETSc.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00263.

[1] N. Provatas, K. Elder, Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering, 312 с., 2010

[2] V. Ankudinov et al. Phase Field Crystals: Fast Interface Dynamics, 135 с., 2018

[3] M. Alnæs et al., “The FEniCS Project Version 1.5,” FEniCS Proj. Version 1.5, vol. 3, no. 100, pp. 9–23, 2015, doi: 10.11588/ans.2015.100.20553.

### **Математическая модель затвердевания эвтектического расплава при скоростном охлаждении на медном вращающемся барабане**

М. В. Дудоров<sup>1</sup>, А. Д. Дрозин<sup>1</sup>, А. В. Стрюков<sup>2</sup>, В. Е. Рощин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина 76

<sup>2</sup>Ашинский метзавод, 456010, Челябинская область, г. Аша, ул. Мира 9

Сложность исследования роста кристаллов в переохлажденных металлических расплавах определяется высокой скоростью протекания взаимосвязанных тепловых и диффузионных процессов, а также влиянием на рост кристалла метастабильных эффектов [1-3]. В данной работе разработана математическая модель кристаллизации переохлажденного эвтектического расплава, учитывающая закономерности образования и диффузионного роста равновесных кристаллов, а также бездиффузионный рост метастабильных кристаллов. Полученная математическая модель применена к исследованию кристаллизации переохлажденных кристаллов типа Finemet. Рассмотрен процесс образования и взаимного роста кристаллов Fe и Fe<sub>2</sub>V, а также метастабильных кристаллов Fe<sub>3</sub>V.

Математическая модель роста кристаллов включает следующие основные уравнения, полученные в наших предыдущих исследованиях [4-5]:

1. Уравнения интенсивности образования зародышей Fe, Fe<sub>2</sub>V и Fe<sub>3</sub>V:

$$J = N_0 p(q_{KP}) \sqrt{\frac{G_2}{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta G(q_{KP})}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $q_{KP}$  – число молекул в критическом зародыше,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $\Delta G(q)$  – изменение энергии Гиббса при образовании зародыша из  $q$  молекул,  $G_2$  – вторая производная от  $\Delta G(q)$  для критического зародыша,  $p$  – вероятность присоединения частицы к поверхности критического зародыша,  $N_0$  – исходное число молекул в растворе.

## Международная конференция

2. Уравнения распределения частиц зародышей типа Fe, Fe<sub>2</sub>B и Fe<sub>3</sub>B по размерам:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (Nb)}{\partial q} = 0, \quad (2)$$

$$b_{Fe}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{v^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (3)$$

$$b_{Fe_2B}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi}{2x_B^\Psi - x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi), \quad (4)$$

$$b_{Fe_3B}(t, q) = 4\pi RN_A \frac{D_{Fe}}{M_B v^\Psi} \frac{(M_B x_B^\Psi + M_{Fe} x_{Fe}^\Psi)}{3x_B^\Psi - x_{Fe}^\Psi} (x_{FeM}^\Psi - x_{Fe}^\Psi) + 8\pi RN_A \frac{\rho^\Phi D_{Fe}}{M_{Fe_3B}}, \quad (5)$$

где  $\Phi$  – фаза зародыша,  $\Psi$  – фаза исходного расплава,  $N(t, q)$  – плотность распределения зародышей по размерам  $q$  во времени,  $v$  – удельный объем зародыша,  $D$  – коэффициент диффузии,  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность,  $x^\Psi$  – мольная доля соответствующего компонента у поверхности зародыша,  $x_M^\Psi$  – средняя доля компонента в растворе,  $M$  – молекулярная масса,  $\varepsilon$  – пересыщение раствора по соответствующему компоненту,  $b$  – скорость роста частицы,  $R$  – радиус растущего зародыша.

3. Уравнения баланса компонентов системы:

$$N_{Fe}^l = N_{ucx} (1 - c^0) - \int_{q_{ГFe}}^{\infty} N_{Fe}(t, q) q dq - 2 \int_{q_{ГFe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - 3 \int_{q_{ГFe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (6)$$

$$N_B^l(t) = N_{ucx} c^0 - n_B^E \int_{q_{ГFe_2B}}^{\infty} N_{Fe_2B}(t, q) q dq - n_B \int_{q_{ГFe_3B}}^{\infty} N_{Fe_3B}(t, q) q dq, \quad (7)$$

где  $N_{ucx}$  – исходное количество молекул,  $N_{Fe}^l$  и  $N_B^l$  – оставшееся их количество.

Разработанная математическая модель применена к технологическому процессу затвердевания расплава на медном вращающемся барабане. Для этого система уравнений (1-7) дополнена следующими уравнениями распределения температуры  $T(r, t)$  в различных слоях ленты и вращающегося медного барабана в цилиндрической системе координат с центром, совпадающим с осью барабана (точка  $r=0$ ).

1. Уравнения теплопроводности для барабана и ленты:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_1}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad 0 < r < l_1, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{a_2}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad l_1 < r < l_2. \quad (8)$$

2. Граничные условия:

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1-0} = \lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1+0}, \quad -\lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=l_1+l_2-0} = \sigma (T_5^4 - T_{ПОВ}^4), \quad \lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (9)$$

где  $r$  – расстояние от центра вращающегося барабана,  $l_1$  – радиус барабана,  $l_2$  – расстояние от центра барабана до внешней поверхности ленты,  $a_1$  и  $a_2$  – температуропроводности материалов барабана и расплава,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – их теплопроводности,  $\sigma$  – постоянная Стефана - Больцмана,  $T_5$  – температура поверхности ленты,  $T_{нов}$  – температура некоторой удаленной поверхности цеха.



## Международная конференция

Обобщенная математическая модель (1–9) решалась при помощи численных методов, разработан комплекс программ на языке C++. В качестве предмета исследования выбраны характеристики установки разлива ленты типа «Сириус» на Ашинском метзаводе. Рассматривалась разливка сплава марки 1СР.

Проведенные расчеты позволили оценить условия, при которых расплав переходит в аморфное состояние. Для этого использовался критерий степени кристалличности  $P = N_{KP}/N_0$ , где  $N_{KP}$  – количество в выделенном микрообъеме молекул, которые после переохлаждения расплава перешли в образовавшиеся кристаллы;  $N_0$  – исходное количество молекул в выбранном микрообъеме. Расчеты проводились для лент толщиной 28, 34, 38 и 40 мкм. Для сравнения закономерностей протекания процессов кристаллизации изучался медленно охлаждаемый слой ленты (слой на расстоянии 90% толщины ленты, отмеренной от поверхности барабана). На рис. 1. представлен график изменения доли кристаллов  $P$  в ленте в зависимости от времени. Как видно из графика, доля кристаллов в ленте толщиной 28 мкм более чем 5 раз меньше, чем ленте толщиной 40 мкм. Таким образом, изменения технологического процесса, направленные на уменьшение толщины ленты, являются важным фактором, влияющим на уменьшение доли кристаллов во внешних слоях ленты.

Результаты расчета сопоставлялись с результатами промышленного эксперимента. В рамках эксперимента на Ашинском металлургическом заводе проведена разливка сплава марки 1СР. Для исследования отобраны четыре участка ленты толщиной 28, 34, 38, 40 мкм. Для проверки полученных результатов проводились калориметрические исследования образцов на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx. Обработка полученных результатов позволила сопоставить теплоты кристаллизации каждого из образцов, оценить изменение доли кристаллов в ленте.

Полученные результаты эксперимента соответствуют результатам расчета. Разработанная математическая модель позволяет прогнозировать закономерности протекания процессов кристаллизации в переохлажденном расплаве.

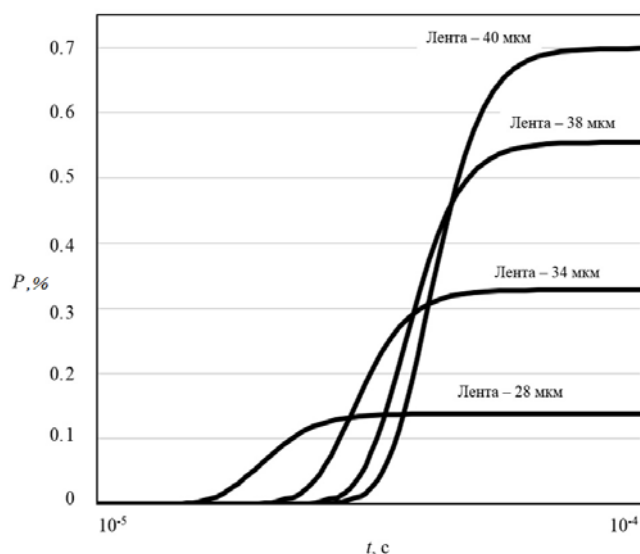


Рисунок 1.

Изменение доли кристаллов  $P, \%$  в ленте в зависимости от времени для лент различной толщины

[1] Мирошниченко И.С. // Закалка из жидкого состояния, Москва (1982). – С. 168.

## Международная конференция

- [2] Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. // Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов, Ижевск (2010). С. 496.
- [3] Palumbo M., Cacciamanib G., Boscoa E., Baricco M. Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid and amorphous alloys // *Intermetallics*, 1998. Vol. 11. P. 1293–1299.
- [4] Dudorov M.V., Drozin A.D., Stryukov A.V., Roshchin V.E. Variation theory of crystal growth and its application for analysis of forming processes for metastable phases in overcooled metallic melts with eutectic composition // *CIS Iron and Steel Review*, 2021. Vol. 22. P. 49-55.
- [5] Dudorov M.V. Decomposition of crystal-growth equations in multicomponent melts / M.V. Dudorov // *Journal of Crystal Growth*, 2014. Vol. 396. P. 45-49.

Изотермическая фазово–полевая модель  $\gamma$ – $\alpha$  превращений в железе

В. А. Копытов<sup>1,2</sup>, В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>, В. И. Ладьянов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Россия, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>НПО МКМ, Россия, 426034, г. Ижевск, ул. И. Закирова 26

<sup>3</sup>УдмФИЦ УрО РАН, Россия, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

Микроструктура является ключевым параметром, определяющим физические свойства материала. Одним из существенных факторов, влияющих на формирование микроструктуры, является внутреннее напряжение, возникающее по причине: 1) разницы плотности вещества в разных фазах, 2) ориентации кристаллической решётки. Обычно первый фактор считается существеннее второго.

Целью работы является вывод уравнений, описывающих рост альфа-фазы (ВСС) железа из гамма-фазы (ФСС) при сильном переохлаждении, и проверка их на задаче роста сферического зародыша в чистом железе при фиксированной температуре.

Для построения физической модели использован метод фазового поля [1].

Уравнения, описывающие процесс:

$$\tau \dot{\varphi} + \dot{\varphi} = M[\sigma \nabla^2 \varphi - W g'(\varphi) - \Delta F p'(\varphi)], \text{ где}$$

$$\Delta F = \frac{1}{\mu} (\rho^\alpha F^\alpha - \rho^\gamma F^\gamma - \Delta \rho \sum_{i=\alpha, \gamma} \theta_i F_i), \text{ где } F_i = G_i - (\nabla u) B_i \omega_i$$

$$\dot{\mathbf{u}} = \text{grad} \left( \tilde{\mathbf{B}} \text{div}(\mathbf{u}) \right) + 2G \nabla^2 \mathbf{u} + \text{grad} \frac{1}{\mu} \sum_j p_j \rho_j B_j \omega_j,$$

Где  $\varphi$  – фаза,  $\mathbf{u}$  – вектор деформации,  $p = \varphi^2(3 - 2\varphi)$ ,  $g = \varphi^2(1 - \varphi)^2$ ,  $\tau$  и  $\sigma$  – кинетические константы,  $\rho$  – плотность,  $M$  – мобильность,  $W$  – потенциальный барьер,  $\tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{B} - \frac{2}{3} \mathbf{G}$ ,  $\mathbf{B}$  – модуль сжатия,  $\mathbf{G}$  – модуль сдвига,  $\omega$  – объемная доля фаз,  $\theta$  – функция Хевисайда.

В работе учтено изменения плотности фаз (Рис. 1), модулей сжатия и сдвига (Рис. 2).

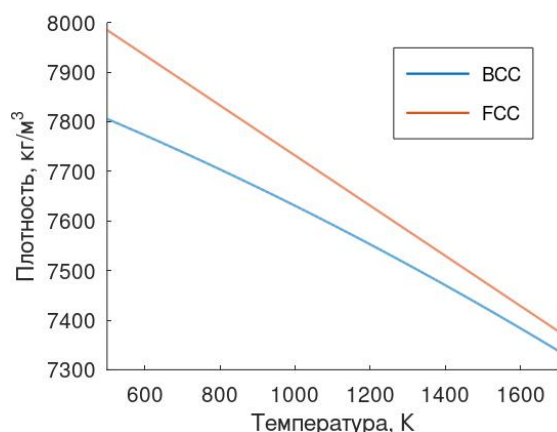


Рисунок 1.  
Зависимость плотностей фаз [2] от температуры

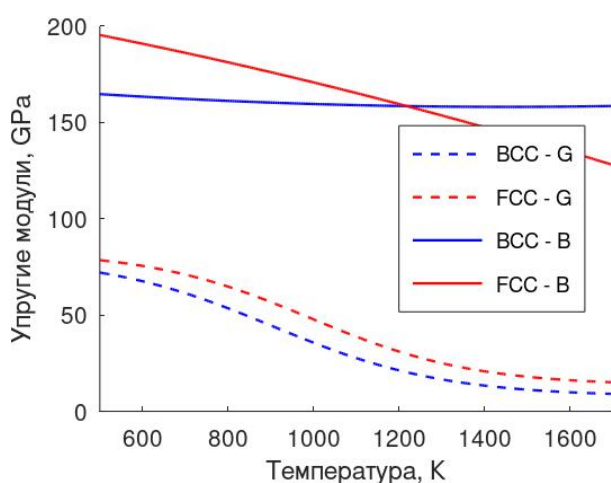


Рисунок 2.  
Зависимость модуля сдвига – G и модуля сжатия – B от температуры [3]

В энергии Гиббса учтен магнитный вклад [4], который становится незначительным после температуры Кюри (1043 K) (Рис. 3), что может объяснить провал на графике температурной зависимости радиуса зерна (Рис. 4).

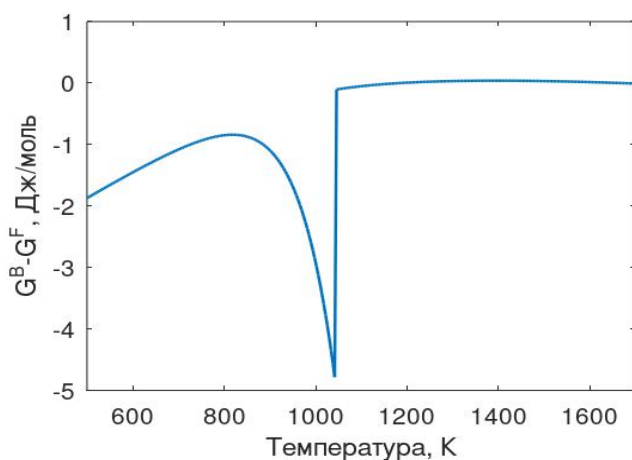


Рисунок 3.  
Разность энергий Гиббса [4].

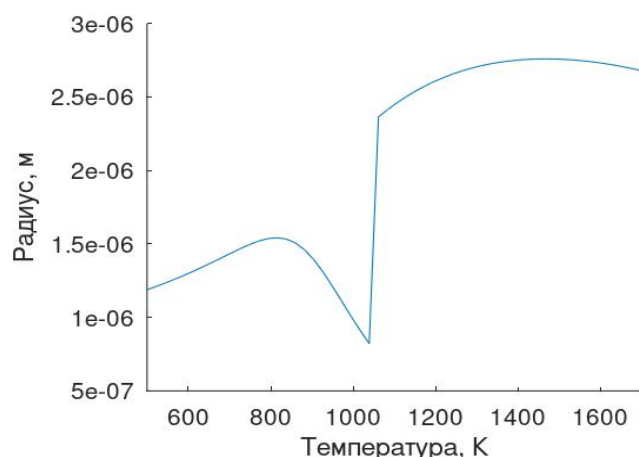


Рисунок .4.  
Зависимость радиуса зерна от температуры.

Представленные результаты (Рис. 4) качественно соответствуют результатам, полученным в [5]. В предложенной системе уравнений источником для деформации служит фазовое поле, что позволяет решать уравнения согласованно. Данная модель может являться основой для учета напряжений в процессах формирования внутренней структуры, в частности, дендритов в металлических растворах.

- [1] N. Provatas, K. Elder, Phase--Field Methods in Materials Science and Engineering, Wiley-VCH Weinheim, 2010.
- [2] J. Miettinen, Metallurgical and materials transaction B, 1997. V. 28B. P. 281.
- [3] D. Su, Y.-L. He, J.-Q. Liu, X.-G. Lu, Establishment of the Elastic Property Database of Fe-base Alloys, Int. Conf. on Information Sciences, Machinery, Materials and Energy (ICISMME 2015). 2015. 377 C.
- [4] A. T. Dinsdale, CALPHAD 15, 317 1991.
- [5] I. Steinbach, M. Apel, Multi phase field model for solid state transformation with elastic strain // Physica D, 2006. V.217. P. 153-160.

### Вязкость жидких сплавов Cu-Co

В. С. Цепелев, О. А. Чикова, В. В. Вьюхин, Н. И. Сеницин

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002 Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Сплавы Cu-Co привлекают внимание исследователей благодаря обнаруженному у них эффекту гигантского магнитосопротивления [1]. Кроме того, сплавы Cu-Co обладают мягкими ферромагнитными характеристиками: относительно низкой коэрцитивной силой и высокой намагниченностью насыщения. Сплавы Cu-Co также интересны физикам, поскольку служат модельной системой для изучения закономерностей разделения фаз «жидкость-жидкость» [2-5]. Диаграмма состояния системы Cu-Co имеет метастабильную область смешиваемости, разделение фаз «жидкость-жидкость» происходит ниже

## Международная конференция

температуры бинодали, однородная жидкость разделяется на две различные по составу и свойствам жидкости. Несмешивающиеся сплавы Cu-Co активно исследуются в отношении эволюции микроструктуры и определения оптимальной технологии получения сплава с использованием различных методов [6,7]. Формирование микроструктуры сплавов Cu-Co во многом зависит от технологии получения слитка, обеспечивающей переохладение металла. Если жидкие сплавы Cu-Co испытывают достаточно глубокое переохладение, гомогенный расплав разделяется на две жидкости: с высоким содержанием Co и с высоким содержанием Cu. Измерена скорость затвердевания первичной фазы, богатой кобальтом. Обнаружено, что при низком и умеренном переохладении сплавы Cu-Co, имеют дендритную микроструктуру (дендриты обогащены кобальтом), при большем переохладении преобладает неправильная структура [8,9].

В данной работе представлены результаты измерения кинематической вязкости расплавов Cu-Co с содержанием кобальта 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, и 90 ат.% в интервале температур от 1200 до 1800°C в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Определены величины переохладения расплава (интервал температур) по данным вискозиметрического эксперимента. Опытные данные о кинематической вязкости расплавов Cu-Co авторам не известны. Известны данные о поверхностном натяжении расплавов Cu-Co с содержанием кобальта 10, 30, 85 ат.% [10] и межфазном натяжении на границе жидкого ядра, богатого кобальтом, окруженного жидкой оболочкой, богатой медью для расплава Cu-25 ат.% Co [11]. Изучены плотность и избыточный мольный объем расплавов Cu-Co во всем интервале составов, получено значение параметра бинарного взаимодействия:  $E_{V_{Cu,Co}} = +0,45 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_{V_{Cu,Co}}$  изменяется линейно с небольшим положительным градиентом  $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . [12].

Кинематическую вязкость ( $\nu$ ) жидких сплавов Cu-Co измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом в атмосфере высокочистого гелия под давлением  $10^5$  Па. Систематическая погрешность измерения вязкости составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности  $p=0,95$  не превышала 1,5%. Результаты измерения представлены в Таблице 1. Нестабильность значений вязкости выше случайной погрешности измерений (1,5%), определяющей разброс точек в ходе одного опыта, ранее отмеченная авторами в вискозиметрических опытах с монотектическими расплавами [13] не наблюдалась. Ветвление, т.е. несовпадение температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис), также не обнаружено.

Таблица 1. Кинематическая вязкость  $\nu$  жидких сплавов Cu-Co.  $T_L^{\text{нагр}}$  и  $T_L^{\text{охлаж.}}$  - температура ликвидус, определенная в режиме нагрева и охлаждения,  $\Delta T$  - переохладение расплава.

Сплав	$T_L^{\text{охлаж.}}, ^\circ\text{C}$	$T_L^{\text{нагр.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\nu(T) \cdot 10^7, \text{ м}^2/\text{с}$
Cu-10%Co	1280	1220	60	$9,5 \cdot \exp(-0,0005 \cdot T)$
Cu-20%Co	1360	1300	60	$13,7 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$
Cu-30%Co	1340	1400	60	$6,7 \cdot \exp(-0,0004 \cdot T)$
Cu-40%Co	1340	1400	60	$14,3 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$

## Международная конференция

Cu-50%Co	1370	1430	60	$19,1 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$
Cu-60%Co	1370	1460	90	$20,3 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$
Cu-70%Co	1370	1450	80	$27,1 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$
Cu-80%Co	1380	1450	70	$35,3 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$
Cu-90%Co	1500	1440	60	$31,4 \cdot \exp(-0,001 \cdot T)$

Анализ температурных зависимостей кинематической вязкости  $\nu(T)$  расплавов Cu-Co в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций позволяет оценить численные значения характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергии активации вязкого течения  $\varepsilon$  и энтропийного множителя  $A$  в уравнении Аррениуса-Френкеля-Эйринга:

$$\nu = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура. Энтропийный множитель  $A$  можно представить в виде зависимости от объема ( $v$ ) на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер) и  $\rho$  - плотности расплава:

$$A = \frac{h}{v \cdot \rho}.$$

Обнаружено, что с увеличением содержания кобальта энтропийный множитель ( $A$ ) увеличивается, следовательно,  $v$  уменьшается, что согласуется с тем, что параметр бинарного взаимодействия:  $E_{\text{VCu,Co}}$  изменяется линейно с небольшим положительным градиентом  $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [12].

- [1] Binasch G. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Phys. Rev. B, 1989. Vol. 39. P. 4828.
- [2] Bein S. et al. CVM calculation of the ternary system Co-Cu-Fe // J. Alloys and Compounds, 2000. Vol. 313. P. 133.
- [4] Bamberger M. et al. Evaluation of the stable and metastable Cu-Co-Fe phase diagrams // Calphad, 2002. Vol. 26, Iss. 3. P. 375.
- [5] Cao C.D., Gorler G.P. Direct measurement of the metastable liquid miscibility gap in Fe-Co-Cu ternary alloy system // Chin. Phys. Lett., 2005. Vol. 22, Iss. 2. P. 482.
- [6] Kolbe M. et al. Solidification behaviour of undercooled Co-Cu alloys showing a metastable miscibility gap // Mater. Sci. Eng., 2004. Vol. 375. P. 520.
- [7] Wei C. et al. Liquid-liquid phase separation in immiscible Cu-Co alloy // Materials Letters, 2020. Vol. 268. Art. No 127585.
- [8] Curiotto S. et al. Effect of cooling rate on the solidification of CU58CO42 // Materials Science and Engineering A, 2007. Vol. 449. P. 644.
- [9] Galenko P.K. et al. Kinetics of dendrite growth and dendritic fragmentation in the undercooled Co-81.2 Cu-18.8 alloy's melt // Metall. Res. Technol., 2014. Vol. 111, Iss. 5, P. 295.
- [10] Eichel R.A., Egry I. Surface tension and surface segregation of liquid cobalt-iron and cobalt-copper alloys // Z. Fur Metallkunde, 1999. Vol. 90, Iss. 5. P. 371.
- [11] Egry I. et al. Interfacial properties of immiscible Co-Cu alloys // J.Mater. Sci, 2010. Vol. 45, Iss. 8. P. 1979.

**Международная конференция**

- [12] Brillo J., Egry I., Matsushita T. Density and excess volumes of liquid copper, cobalt, iron and their binary and ternary alloys // Int. J. Mat. Res., 2006. Vol. 97, Iss. 11. P. 1526.
- [13] Chikova O.A., Sinitin N.I., V'yukhin V.V. Viscosity of Al–In Melts // Russian Journal of Physical Chemistry, 2021. Vol. 95, Iss. 5. P. 902.

**Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства сплава на основе Pd-Ni-Cu-P**

М. В. Заморянская<sup>1</sup>, Е. В. Харанжевский<sup>2</sup>, П. К. Галенко<sup>3</sup>, Д. А. Кириленко<sup>1</sup>,  
М. А. Яговкина<sup>1</sup>, К. Н. Орехова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, 194021 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «УдГУ», 426034, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>3</sup>Friedrich-Schiller-Universität-Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung, 907743 Jena, Thüringen, Germany

Исследовано структурообразование при затвердевании расплава на основе Pd-Ni-Cu-P. Образцы из сплава PdNiCuP готовили дуговой плавкой смеси материалов высокой чистоты в защитной среде.

Разное положение образцов в холодной зоне печи МЭП-01 приводит к разным профилям охлаждения. Эволюция скоростей охлаждения всех образцов показана на рис. 1. Данные приведены в диапазоне температур от 550°C до 350°C, который включает диапазон между температурой плавления (536°C) и температурой стеклования (~ 370 °C). Так же были получены образцы того же состава в условиях очень быстрого охлаждения. Образец нагревали на воздухе в печи до 900°C и выдерживали при этой температуре в течение трех часов. Затем образец вынимали из печи и вместе с корундовым тиглем помещали в термос с жидким азотом. Кипячение в жидком азоте продолжалось около 20 минут. Через 40 минут образец извлекали из термоса.

Образцы, полученные при различных температурных режимах охлаждения, исследовались комплексом методов, таких как рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгено-дифракционный фазовый анализ (РДФА), просвечивающая электронная микроскопия.

Проведенные исследования показали. Что при быстром охлаждении в жидком азоте образцы имеют аморфно-кристаллическую структуру (Рис.2).

При охлаждении в печи в образцах образуются кристаллические фазы. Отношение кристаллических фаз размером более 10 нм к мелкокристаллическим фазам размером менее 2 нм составляет примерно 25-35% и слабо зависит от скорости охлаждения образцов. Было установлено, что скорость охлаждения образцов влияет на тип и размер «крупных» кристаллических фаз, образующихся в материале. При самом быстром охлаждении в материале



## Международная конференция

образуются фазы примерного состава  $\text{Pd}_{2,68}\text{Ni}_{0,32}\text{P}_{0,94}$  и, возможно, кристаллиты  $\text{Ni}_2\text{Pd}_2\text{P}$  размером 5-15 нм. При наименьшей скорости охлаждения образуются не менее двух фаз, одна из которых характеризуется отсутствием в ней Ni, а во второй наблюдается более высокое относительное содержание Cu, Pd и P. Эти фазы относительно равномерно распределены в материале и имеют различные типы кристаллической структуры; они не имеют близких аналогов в базе данных ICDD. При снижении скорости охлаждения доля кристаллических фаз увеличивается до 90% и более [1,2].

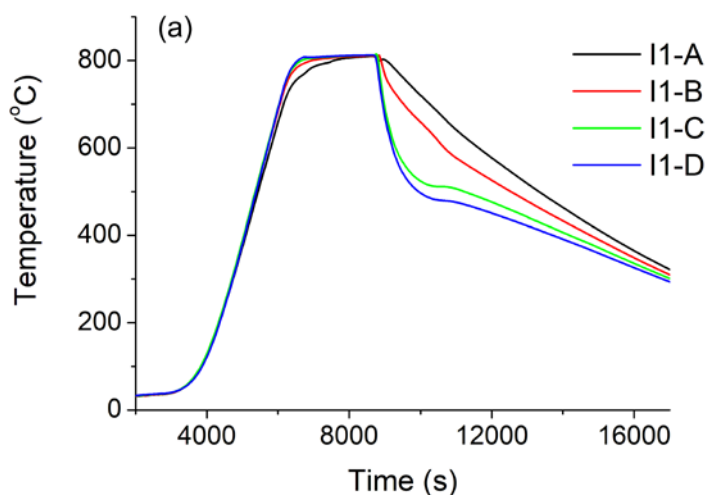


Рисунок 1.  
Температурные профили образцов.

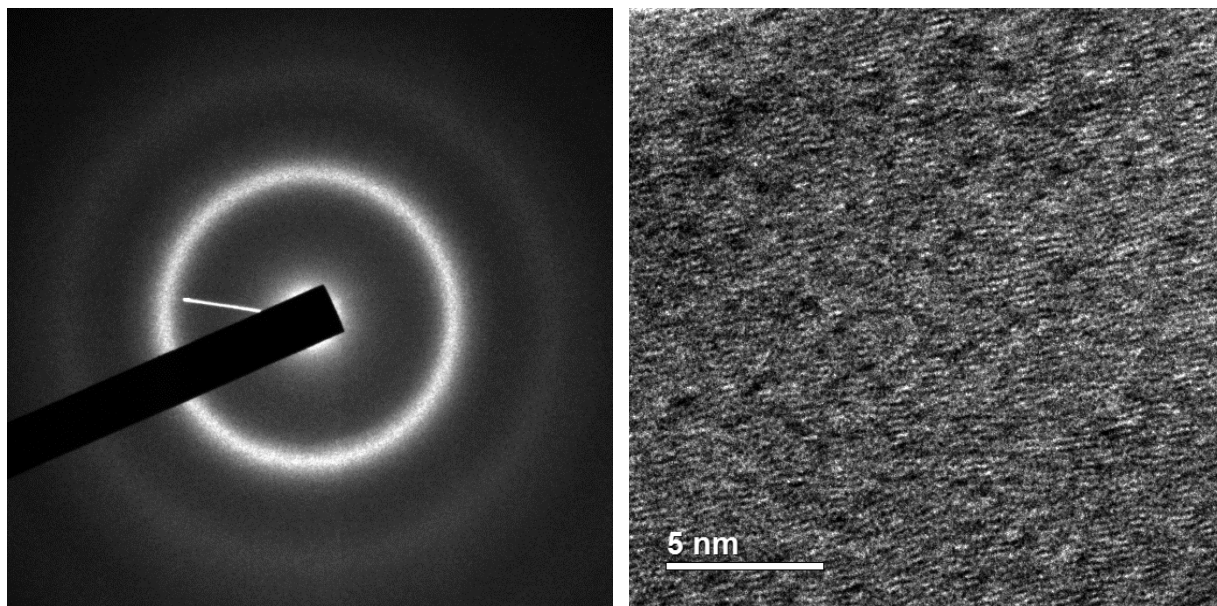


Рисунок 2. Микродифракция и ПЭМ изображение сплава, охлажденного в жидком азоте.

- [1] Kharanzhevskiy E., Galenko P., Rettenmayr M., Koch S., Wonneberger R., Dreier W., Herlach D., Yagovkina M., Kirilenko D., Bershtein V., Yakushev P., Egorova L., Gurin V., Zamoryanskaya M; Egorov, A; Senchenkov A. //, Eur. Phys. J.: Spec. Top., 2020. V. 229, 2-3, P. 157-165.



- [2] Kharanzhevskiy E.V., Galenko P.K., Rettenmayr M., Koch,S; Wonneberger,R; Zamoryanskaya,MV; Yagovkina,MA; Kirilenko,DA; Bershtein,VA; Yakushev,PN; Egorova,LM; Orekhova,KN; Lebedev,VG; Egorov,AV; Senchenkov,AS // Phil. Trans. R. Soc. A., 2022ю V.380. 2217 ArtNo: #20200321.

### **Magnetic hyperfine field studies in the cubic Laves phases $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ synthesized under high pressure**

A. V. Bokov<sup>1</sup>, D. A. Salamatin<sup>1</sup>, M. V. Magnitskaya<sup>1,2</sup>, V. I. Krylov<sup>3</sup>,  
A. V. Tsvyashchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Troitsk, 108840 Russia

<sup>2</sup>Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 53, Moscow, 119991 Russia

<sup>3</sup>Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

Laves phases are very common intermetallic phases. It is known that compounds of these phases are used as a material for storing hydrogen, as magneto-mechanical sensors and drives, as well as for wear-resistant and corrosion-resistant coatings in aggressive environments and at high temperatures [1].

The aim of our work is to study magnetic hyperfine fields in  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  intermetallic compounds. A continuous series of pseudobinary compounds of the cubic Laves phase with the composition  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  has been synthesized under high pressure. It is important to note that a continuous series of these compounds is formed only at high pressure (8 GPa in a "Toroid" chamber). Magnetic hyperfine field measurements in the intermetallic compounds  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  are reported. The values of  $H_{hf}$  at the iron nuclei with Ni concentration below 20% almost do not change and from  $x=0.4$  up to  $x=0.98$  decrease linearly with increasing Ni-concentration. However, the decrease of the hyperfine field does not lead to a vanishing hyperfine field for  $x=1$ . For  $YFe_2$  the rotation of easy axis from a [101] direction to a [111] direction by increasing the temperature was found. From the concentration dependence of hyperfine field, it is suggested that at the crystallization of  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  under high pressure at the Ni ions the magnetic moment is induced. This is due to the electronic phase transition that occurs during crystallization [2].

We also conducted ab initio density-functional calculations of  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  using the Wien2k package [4], with the GGA-PBE approximation for the exchange-correlation potential. The calculations of the partially disordered pseudobinary alloys were done by simulating their electronic structure by that of hypothetical ordered ternary compounds with the same stoichiometry. The evaluated magnetic moments and hyperfine magnetic fields are compared to experiment.

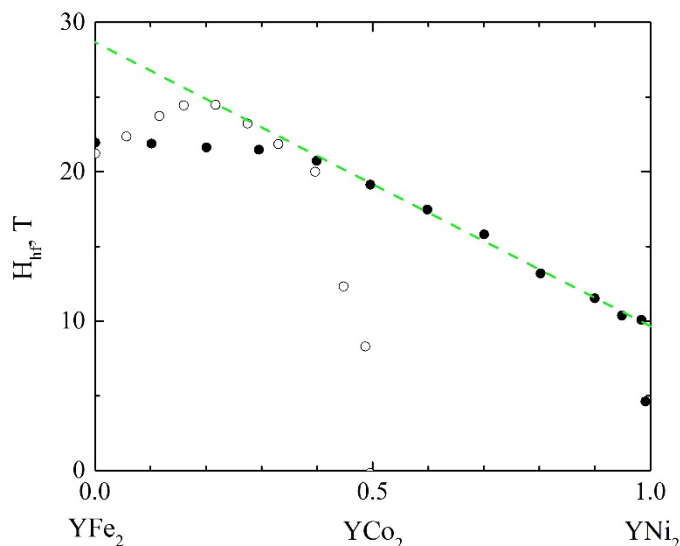


Figure 1. Variation of the iron average hyperfine field  $\bar{H}_{hf}$  with Ni or Co concentration: (black points) in  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  at  $T = 5$  K; (white points) in  $Y(Fe_{1-x}Co_x)_2$  at  $T = 1.7$  K taken from [3].

The work was supported by Russian Science Foundation (Grant RSF 22-22-00806).

- [1] Stein F., Leineweber A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties // *J. Mater. Sci.*, 2021. Vol. 56. P. 5321-5427.
- [2] Tsvyashchenko A.V., Fomicheva L.N., Antipov S.D. Magnetic behavior of nickel in  $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  alloys synthesized under high pressure // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1991. Vol. 98. P. 285-290.
- [3] Luijpen M.G., Gubbens P.C.M., van der Kraan A.M., Buschow K.H.J. Mössbauer effect study of  $Y(Fe,Co)_2$  // *Physica B*, 1977. Vol. 86. P. 141-142.
- [4] Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152. P. 074101.

### Моделирование формирования атомной структуры поверхности металла при ионном облучении

Н. М. Созонова, О. Р. Бакиева

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г.Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

В работе рассматривается изменение ближней структуры поверхности металла при облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ. Моделирование выполнено на программном пакете LAMMPS для молекулярной динамики. Исследованы процессы формирования атомной структуры ближнего порядка поверхностных слоев железа при ионном облучении аргоном. Для выявления изменений структуры при ионном воздействии была создана область, заполненная атомами железа. Ее облучали ионами аргона с начальной энергией 30 кэВ. Для описания взаимодействия атомов был использован гибридный

## Международная конференция

потенциал, состоящий из потенциала погруженного атома и ZBL-потенциала. Построены парные корреляционные функции через одинаковые промежутки времени для отслеживания изменений, происходящих в ходе облучения. Наблюдается распыление атомов с поверхности и образование точечных дефектов в моделируемой области.

Данные моделирования сравнивались с результатами экспериментальных исследований локальной атомной структуры в пределах первой координационной сферы. Экспериментальные данные получены с поверхности железа после облучения ионами аргона.

Образцы железа представляли собой пластины  $10 \times 10 \times 2$  мм. Облучение проводили в ионно-лучевой установке УСУ-4 с источником ионов «Пион-1М» в импульсно-периодическом режиме. Параметры облучения: энергия 30 кэВ,  $D = 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Выбранные параметры ионной модификации позволили максимально воздействовать на структуру железа, не вызывая при этом термодинамический отжиг. Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на Оже-микроанализаторе JAMP-10S(JEOL). Анализ полученных экспериментальных данных проведен методом решения обратной задачи, результат показан на рисунке 1 (сплошная линия) в сравнении с данными, полученными в ходе моделирования (пунктирная линия).

Поскольку кристаллическая решетка железа является ОЦК, мы наблюдаем два пика функции радиального распределения, которые находятся на расстоянии  $R = 2,48 \text{ \AA}$  и  $R = 2,87 \text{ \AA}$  с координационными числами 8 и 6 соответственно. Результат анализа экспериментальных данных показывает уменьшение координационного числа до 6,9 при сохранении межатомного расстояния. При этом происходит уширение пиков, что может быть следствием повышения дисперсии межатомных расстояний. Сравнивая результаты компьютерного моделирования с табличными и экспериментальными данными видно, что максимумы пиков совпадают, а уменьшение координационного числа, возможно связано с тем, что расчет произведен на глубине  $80 \text{ \AA}$ .

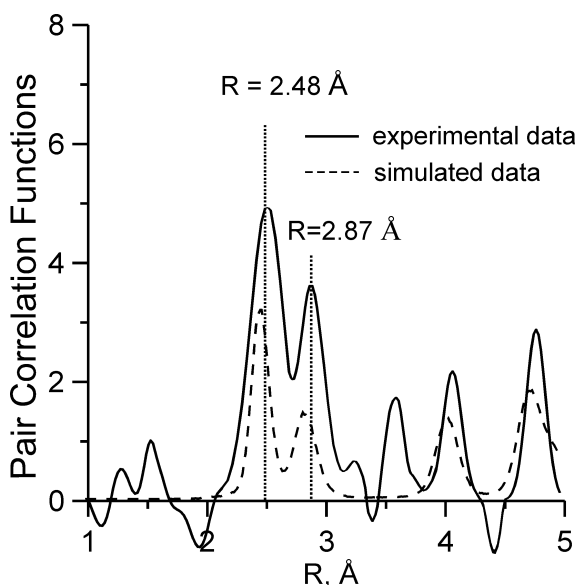


Рисунок 1.

Парная корреляционная функция железа после облучения ионами аргона (сплошная линия) и вычисленная по результатам моделирования (пунктирная линия)

**Международная конференция**

Таким образом, результаты моделирования с использованным потенциалом и заданными параметрами облучения хорошо описывают эксперимент по радиационному воздействию на поверхность железа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

**Переносимость потенциалов на основе искусственных нейронных сетей:  
пример скандия**

И. А. Балякин<sup>1,2</sup>, Р. Е. Рыльцев<sup>1,2</sup>, А. А. Ремпель<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, 620002 Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Одним из трендов современного вычислительного материаловедения является использование межчастичных потенциалов машинного обучения, которые позволяют достичь очень высокой точности описания межчастичных взаимодействий. Важнейшим вопросом является переносимость таких потенциалов, то есть возможность их использования для моделирования состояний, далеких от включаемых в тренировочный датасет. Мы исследуем данный вопрос на примере межчастичного потенциала в форме искусственных нейронных сетей (ИНС) для скандия. Параметризация потенциала выполнена в программном пакете DeePMD [1]. Тренировочный датасет атомных конфигураций и соответствующих им значений энергий и сил был получен в программном пакете VASP [2] методом *ab initio* молекулярной динамики для жидкого скандия в температурном диапазоне от 2000 до 3000 К. В настоящее время считается, что ИНС-потенциалы обладают плохой переносимостью, ввиду плохой экстраполяционной способности ИНС. Тем не менее, в данной работе продемонстрировано, что некоторые свойства твердого тела могут быть достаточно удовлетворительно рассчитаны при помощи потенциала, полученного на базе данных, состоящей только из конфигураций, соответствующих жидкости. К примеру, в неплохом согласии с экспериментом [3] находится температурная зависимость параметра решетки для ГПУ и ОЦК фаз скандия. Более того, продемонстрирована возможность гомогенной нуклеации переохлажденного расплава скандия в ОЦК-фазу, являющейся термодинамически стабильной при повышенных температурах. Таким образом, оказывается, что ИНС-потенциал, параметризованный только по конфигурациям жидкости, способен быть перенесён и на кристаллические конфигурации.

**Международная конференция**

Причины этого, возможно, кроются в том, что в пространстве дескрипторов локальной структуры (то есть в пространстве чисел, которые подаются на вход ИНС) области, соответствующие жидкости и кристаллу имеют пересечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-43-00015.

1. 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. Vol. 228. P. 178–184.
2. 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. Vol. 54, № 16. P. 11169.
3. Kammler D.R., Rodriguez M.A., Tissot R.G., Brown D.W., Clausen B., Sisneros T.A. In-situ time-of-flight neutron diffraction study of high-temperature  $\alpha$ -to- $\beta$  phase transition in elemental scandium // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. Springer, 2008. Vol. 39, № 12. P. 2815–2819.

**Двухтемпературное атомистическое моделирование роста кристалла в металлическом расплаве**

В. В. Писарев<sup>1,2</sup>, J. S. Grossi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт «Высшая школа экономики», 101000 Россия, г. Москва, ул. Мясницкая 20

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, стр. 2

В работе проводится молекулярно-динамическое (МД) моделирование роста кристалла в переохлажденном расплаве металла. Для моделирования используется модель погруженного атома (ЕАМ) для вольфрама [1].

Сопоставляются скорости фронта кристаллизации при использовании нескольких моделей: стандартное МД моделирование при постоянной энергии (NVE условия), МД моделирование с двухтемпературной моделью (ТТМ) [2,3] для учета электронной теплопроводности и МД+ТТМ моделирование с дополнительными стоками тепла [4] для учета теплопередачи от фронта кристаллизации в объем материала

Зависимость скорости фронта от начальной температуры в моделях NVE и NVE+ТТМ показана на рис. 1. Как и ожидается из теоретических соображений, скорость роста с повышением степени переохлаждения проходит через максимум. Учет электронной теплопроводности не влияет на максимальную скорость кристаллизации, однако при низких переохлаждениях скорость с применением ТТМ модели выше, что говорит о более низкой эффективной температуре межфазной границы. При добавлении в ТТМ модель стоков тепла

## Международная конференция

удалось получить режим стеклования расплава и стабильную границу стекла в контакте с кристаллической фазой.

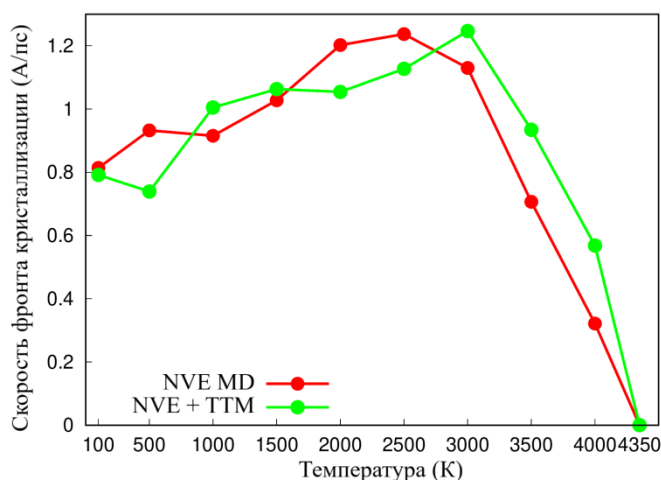


Рисунок 1.

Зависимость скорости фронта кристаллизации в вольфраме с EAM моделью [1] от начальной температуры системы при моделировании в NVE условиях и в модели NVE+TTM

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

- [1] Wang J., Zhou Y.L., Li M, Hou Q. A modified W-W interatomic potential based on ab initio calculations // Modell. Simul. Mater. Sci. Engin., 2013. Vol. 22. P. 015004.
- [2] Duffy D.M., Rutherford A.M. Including the effects of electronic stopping and electron-ion interactions in radiation damage simulations // J. Phys.: Condens. Matter, 2007. Vol. 19. P. 016207.
- [3] Pisarev V.V., Starikov S.V. Atomistic simulation of ion track formation in UO<sub>2</sub> // J. Phys.: Condens. Matter, 2014. Vol. 26. P. 475401.
- [4] Grossi J., Kohanoff J., Bringa E.M. MeV irradiation of tungsten nanowires: structural modifications // Mater. Res. Express, 2020. Vol. 7. P. 055015.

### Исследование процессов затвердевания расплавов $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$ ( $x=0-4$ )

И. В. Стерхова<sup>1,2</sup>, Л. В. Камаева<sup>1,2</sup>, В. И. Ладьянов<sup>1</sup>, Н. М. Щелкачев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Научный центр металлургической физики и материаловедения, 426068, Россия, г.Ижевск, ул. Барышникова 53

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14

Сплавы на основе системы Fe-B-Si легированные тугоплавкими элементами, такими как Ta, Nb, Zr представляют перспективную группу объемных аморфных сплавов, которые характеризуются высокими магнитомягкими и механическими свойствами. Повышение стеклообразующей способности этих сплавов, т.е. повышение толщины аморфной фазы, является актуальной задачей. При этом

**Международная конференция**

важны как выбор состава сплавов, так и определение оптимальных условий их получения из жидкой фазы (температура закалки, термовременная обработка расплава). Для выбора составов сплавов и оптимальных условий закалки, обеспечивающих наилучшую аморфизуемость можно использовать анализ температурных и концентрационных зависимостей вязкости, переохлаждения и особенностей структурообразования при затвердевании.

Проведенные ранее исследования кинематической вязкости расплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$  ( $x=0-4$ ) показали, что на концентрационных зависимостях вязкости вблизи 1 ат.% Ta обнаружен максимум, который свидетельствует об изменении ближнего упорядочения в жидкой фазе. Изменение ближнего упорядочения в жидкой фазе должно отразиться и на процессах структурообразования при затвердевании, в частности при аморфизации.

В связи с этим в работе проведено исследование влияния Ta на затвердевание расплавов Fe-B-Si в широком диапазоне скоростей охлаждения ( $1-10^6$ °C/c).

Исследование процессов кристаллизации расплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}(\text{Ta,Nb})_x$  ( $x=0-4$ ) проводили методом дифференциального термического анализа на высокотемпературном анализаторе (ВТА 983), рентгеноструктурного анализа и металлографии. Термограммы ДТА получали в режиме нагрева со скоростью 20°/мин от 100 до 1650°С и последующего охлаждения со скоростью 20-100°С/мин. По полученным термограммам нагрева и охлаждения определяли температуры всех этапов плавления (в режиме нагрева) и кристаллизации (в режиме охлаждения) для каждого сплава, а также переохлаждение как разность температуры ликвидус, определенной из термограммы нагрева и температуры начала кристаллизации, определенной из термограммы охлаждения. Процессы затвердевания исследовали на быстрозакаленных стержнях ( $V_{\text{охл}} \sim 10^3$ К/с) и лентах ( $V_{\text{охл}} \sim 10^6$ К/с). Оценка стеклообразующей способности проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 404 C Pegasus). Долю аморфной фазы в быстрозакаленных стержнях оценивали по величине теплового эффекта кристаллизации, отнесенной к эффекту кристаллизации рентгеноаморфной ленты соответствующего состава, который принимали за 100%.

Проведенный анализ структуры переохлажденных расплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$  ( $x=0-4$ ) методом *ab initio* молекулярной динамики показал, что легирование Ta расплава Fe-B-Si не изменяет основных особенностей его структуры и межатомного взаимодействия, обеспечивающих высокую аморфизуемость (малый радиус межатомного взаимодействия Fe-B и эффективное притяжение между атомами Fe и Si). При этом увеличивается диапазона радиусов взаимодействия компонент, что повышает способность к аморфизации этих расплавов.

Исследование процессов кристаллизации расплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$  ( $x=0-4$ ) показало, что независимо от скорости охлаждения концентрационные зависимости переохлаждения, в условиях которых начинается кристаллизация расплавов, имеют немонотонный характер. При легировании Ta до 2 ат.% с повышением концентрации легирующего элемента величина переохлаждения незначительно уменьшается. При этом вблизи 1 ат.% наблюдается локальный

**Международная конференция**

максимум переохлаждения, а кристаллизация этих расплавов протекает в более узком температурном интервале.

Металлографическое исследование сплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$  ( $x=0-4$ ) полученных в условиях охлаждения со скоростью  $100^\circ\text{C}/\text{мин}$  показало, что повышение концентрации Ta в сплаве способствует зарождению кристаллов  $\text{Fe}_2\text{B}$ . При этом наряду с формированием метастабильного борида  $\text{Fe}_3\text{B}$ , характерного для тройной системы Fe-B-Si, кристаллизация расплава с концентрацией Ta вблизи 1 ат.% протекает с образованием еще одной метастабильной фазы, фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Ta}$ . Дальнейшее повышение концентрации Ta сопровождается появлением кристаллов  $\text{FeTaB}$ , морфология которых указывает на то, что их зарождение протекает непосредственно из расплава.

Анализ процессов затвердевания быстрозакаленных лент и стержней сплавов  $(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,15}\text{Si}_{0,1})_{100-x}\text{Ta}_x$  ( $x=0-4$ ) показал, что наибольшая склонность к объемной аморфизации наблюдается для сплава с 1 ат.% Ta при закалке от  $T > 1600^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с результатами исследования вязкости и процессов кристаллизации расплавов этой системы.

Работа выполнена по теме НИР (№121030100001-3). Анализ атомного ближнего упорядочения в расплавах проводили при поддержке гранта РФФИ №18-12-00438.

**Локальная структура высокотемпературного расплава  $\text{Al}_{18}\text{Ni}_2\text{Co}_6\text{Gd}_6$  и его затвердевание под высоким давлением**

С. Г. Меньшикова<sup>1</sup>, Н. М. Щелкачев<sup>2</sup>, В. В. Бражкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 108840 Россия, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр.14

Структуру и свойства материалов можно изменять в широких пределах в условиях, далеких от состояния равновесия, используя для этих целей различные экстремальные воздействия и их сочетание. Получение материалов в условиях высоких давлений ( $\sim 10$  ГПа) и температур ( $\sim 1500$  К) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным твердофазным синтезом: есть возможность удержать требуемый стехиометрический состав, синтезировать метастабильные фазы с необходимыми свойствами, которые при обычном, нормальном давлении, не синтезируются, а затем провести комплексное исследование транспортных и других свойств с использованием различных методик измерения, сравнить полученные характеристики образцов с теоретическими предсказаниями и оценить оптимальность использованных условий синтеза. В условиях высоких давлений и температур при затвердевании расплава можно наблюдать физические и химические процессы, протекание которых в обычных условиях либо крайне затруднительно, либо вообще невозможно из-за термодинамических



**Международная конференция**

ограничений. Прогресс в понимании процессов структурообразования, протекающих в стеклообразующих расплавах типа Al-ПМ-РЗМ (ПМ - переходный металл, РЗМ - редкоземельный металл) в области эвтектики, а также в изучении влияния давления и скорости охлаждения на процессы их затвердевания имеет высокую научную значимость. Отработка данных методик получения сплавов с заданными составом и свойствами является сложной технологической проблемой. Хорошо известно, что стеклообразующие свойства расплавов в значительной степени определяются кинетикой коллективных процессов формирования структуры. Однако, подобные процессы, наблюдаемые в эвтектических стеклообразующих расплавах, до сих пор мало изучены и не имеют удовлетворительного теоретического описания.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности формирования новых фаз в сплаве типа Al-ПМ-РЗМ,  $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ , при быстром затвердевании его расплава под высоким давлением, а также исследовании структурных особенностей высокотемпературного расплава при малом и высоком давлениях.

Для экспериментальных исследований образцы получали под высоким давлением в камере типа «тороид». В качестве среды, передающей давление, использовали алгетский камень. Нагрев и плавление образца проводили пропусканием через него переменного тока. Схема эксперимента: установление давления → импульсный нагрев → выдержка при установленном давлении и температуре → охлаждение без сброса давления до комнатной температуры → уменьшение высокого давления до атмосферного. Скорость охлаждения расплава 1000 град/с. Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа. Для определения химического, элементного состава, морфологии и размера структурных составляющих сплава использовали методы оптической и электронной микроскопии. Дюраметрические измерения (твёрдость по Виккерсу) выполняли при нагрузке 20 г, выдержка 10 с. Показано, высокое давление влияет на температуру ликвидуса сплавов. При увеличении давления до 10 ГПа температура смещается на 200 градусов по отношению к равновесной температуре плавления сплава. Для экспериментальных исследований под высоким давлением температуры закалки расплава брали с учетом данного смещения. Исследование образцов сплава, полученных в зависимости от высокого давления (до 10 ГПа) и температуры (до 1800 К) показало, при давлении выше 5 ГПа в сплаве формируются новые фазы:  $Al_3(Gd)^*$  (по типу  $Al_3U$ ), со структурой примитивного куба (сP4/2) с параметром решетки  $a=4.285\pm 0.002 \text{ \AA}$  и  $Al_8Co_4Gd^*$  (по типу  $Al_8Cr_4Gd$ ) с тетрагональной структурой (tI26/1) с параметрами  $a=8.906\pm 0.003 \text{ \AA}$  и  $c=5.150\pm 0.003 \text{ \AA}$ . Полученные образцы однородные, плотные. Структура мелкокристаллическая с высокими механическими свойствами.

Структурные исследования расплава выполняли методом функционала плотности на основе VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package). Рассматривали элементарные ячейки из 512 атомов с периодическими граничными условиями, в Гамма-точке. Энергия отсечки базиса плоских волн 500 эВ. Ввиду малых концентраций Ni, Co и Gd, моделирование расплава методом квантовой молекулярной динамики производили с использованием 10 независимых реплик расплава с разным начальным случайным расположением

**Международная конференция**

атомов. Случайные начальные конфигурации создавали на основе потенциала взаимодействия твердых сфер между атомами и классического (LAMMPS) молекулярно-динамического моделирования. Наиболее неупорядоченные конфигурации затем отбирали алгоритмом УСПЕХ. Равновесная конфигурация достигалась квантовым (VASP) молекулярно-динамическим моделированием системы в NPT ансамбле в течение не менее 10 пс с шагом 1 фс. Далее системы моделировали VASP в NVT ансамбле в термостате Нозе-Хувера при высоких температурах и давлениях. Изучение структурных особенностей расплава при температуре 1800 К при давлениях 0 и 10 ГПа показало, что высокое давление оказывает влияние на локальное окружение атомов Gd и Al в расплаве, что приводит к формированию новых фаз. Исследование угловых корреляторов Нельсона-Штейнхарда показало, что в расплаве имеется некое количество икосаэдров. При нулевом давлении икосаэдров около 0.5 %, тогда как при повышении давления до 10 ГПа увеличивается до 4 %.

Результаты показывают принципиальную возможность использования метода затвердевания расплава под высоким давлением для изменения уровня свойств алюминиевых сплавов, применяемых в промышленности, без изменения их химического состава за счет модифицирования структуры и изменения состава структурных составляющих образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-22-00674.

**Влияние ближнего порядка на вязкость и процесс кристаллизации расплавов Al – Mg**

Е. А. Баталова<sup>1</sup>, Л. В. Камаева<sup>1,2</sup>, Н. М. Щелкачев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений им.Верещагина РАН, Россия, 142190, Москва, Троицк, Калужское шоссе, стр. 14

Возможность воздействовать на структуру жидкого металла различными способами позволяет получать сплавы с заданными характеристиками. В случае сплавов на основе системы Al–Mg для развития вышеуказанной технологии необходимо понимать механизмы образования комплексных соединений:  $\gamma$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>,  $\zeta$ -Al<sub>52</sub>Mg<sub>48</sub> [1] и  $\varepsilon$ -Al<sub>30</sub>Mg<sub>23</sub> [2], так как они имеют сложную симметрию решеток и оказывают большое влияние на структурную стабильность и механические свойства сплавов [3]. Показано, что процесс формирования таких соединений требует анализа ближнего порядка в расположении атомов [4-6]. Такой анализ в жидком и переохлажденном состояниях был проведен в работах [7-8].

Так как вязкость и переохлаждение являются структурно-чувствительными свойствами, анализ их температурных и концентрационных зависимостей может быть использован для подтверждения структурной наследственности между твердым и жидким состояниями, что показано в работах [9-12]. Таким образом, в

**Международная конференция**

данной работе проведены исследования кинематической вязкости, переохлаждения и процессов кристаллизации расплавов Al–Mg.

Кинематическую вязкость ( $\nu$ ) жидких сплавов Al–Mg измеряли на автоматизированной установке [13] при помощи метода затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в варианте Швидковского [14].

В результате проведенных экспериментов были получены политермы вязкости исследованных сплавов в прямых и полулогарифмических координатах. В исследуемом интервале температур значимых аномалий на температурных зависимостях вязкости расплавов Al–Mg не обнаружено, это свидетельствует о том, что при термическом воздействии в этих расплавах резкого изменения атомного ближнего порядка не происходит. При температурах вблизи температуры плавления наблюдается отклонение политерм от экспоненциальной зависимости, что обусловлено методическими особенностями измерения вязкости при наличии двух торцевых поверхностей [15].

По полученным температурным зависимостям были построены концентрационные зависимости вязкости, анализ которых показал, что в расплавах Al–Mg наблюдается 5 интервалов с разным характером зависимости вязкости. В области от 2,5 до 5 ат.% Mg происходит резкое увеличение вязкости, затем такое же резкое уменьшение при содержании 7,5 ат.% Mg, что приводит к выраженному минимуму при 5 ат.% Mg. С увеличением концентрации Mg в расплаве до 20 ат.% происходит увеличение вязкости, при содержании Mg 22,5 ат.% наблюдается выраженный минимум  $\nu$ , а затем происходит ее монотонный рост до достижения концентрации 72 ат.% Mg. Далее имеется минимум при 75 ат.% Mg, что соответствует эвтектической концентрации, после чего вязкость увеличивается до 80–85 ат.% Mg, а потом снова начинает уменьшаться.

Исследования переохлаждения ( $\Delta T$ ) и процессов кристаллизации проводились при помощи дифференциального термического анализа, реализованного на автоматизированной установке ВТА-983. По ДТА-кривым (термограммам) в режиме нагрева были определены температуры всех фазовых превращений, происходящих во время эксперимента. Эти температуры хорошо совпадают с линиями равновесной диаграммы состояния системы Al–Mg [16], что свидетельствует о точности составов приготовленных образцов. По термограммам, полученным при одинаковых условиях охлаждения, были определены температуры различных стадий кристаллизации. Исследование показало, что процесс кристаллизации расплавов происходит при невысоких значениях величины переохлаждения. Также обнаружено, что для сплавов  $Al_{90}Mg_{10}$  и  $Al_5Mg_{95}$  сохраняется эвтектический тип кристаллизации, обусловленный неравновесным характером процесса кристаллизации этих сплавов.

Для изучения особенностей наблюдаемого неравновесного затвердевания сплавов был проведен металлографический анализ при помощи оптического микроскопа «Neophot 21». В результате проведенных исследований было обнаружено, что для сплавов  $Al_{75}Mg_{25}$  и  $Al_{60}Mg_{40}$  также наблюдается неравновесный характер кристаллизации.

Также нами была построена концентрационная зависимость величины переохлаждения, в условиях которого протекает кристаллизация исследуемых

**Международная конференция**

сплавов. Обнаружен большой разброс в значениях  $\Delta T$ . Однако на концентрационной зависимости переохлаждения явно выделяются две концентрации (20 и 80 ат.% Mg), при которых наблюдается значимое изменение  $\Delta T$  без изменения типа кристаллизации. Особенности, связанные с изменением типа кристаллов образующихся первыми из расплава, соответствуют концентрациям 35, 50 и 70 ат.% Mg.

Обнаруженные нами концентрационные особенности вязкости и переохлаждения расплавов Al–Mg хорошо согласуются с данными, полученными в работе [7], о концентрационном изменении химического ближнего порядка в этих расплавах. Авторы вышеуказанной работы использовали коэффициенты Уоррена – Каули, которые показывают, насколько реальное химическое ближнее окружение выбранного атома отличается от случайного при определенной концентрации компонентов.

При сопоставлении полученных нами концентрационных зависимостей вязкости, переохлаждения и параметров Уоррена – Каули из работы [7] обнаружено, что зависимости  $\Delta v(x)$  и  $\Delta T(x)$  тоже отражают изменения химического ближнего порядка в расплавах.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по измерению вязкости, дифференциально – термического и металлографического анализов сплавов системы Al–Mg были установлены концентрационные изменения  $v$  и  $\Delta T$  расплавов при охлаждении от различных температур расплава. Также были идентифицированы образующиеся фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-12-00438

- [1] J.S. Kasper, R.M. Waterstrat, Ordering of atoms in the  $r$  phase, *Acta Cryst.* 9 (3) (1956) 289–295.
- [2] S. Samson, E.K. Gordon, The crystal structure of  $\epsilon$ -Mg<sub>23</sub>Al<sub>30</sub>, *Acta Crystallogr. B* 24 (8) (1968) 1004–1013.
- [3] K. Urban, M. Feuerbacher, Structurally complex alloy phases, *J. Non Cryst. Sol.* 334 (2004) 143–150.
- [4] Y. Zhong, M. Yang, Z.K. Liu, Contribution of first-principles energetics to Al–Mg thermodynamic modeling, *Calphad* 29 (4) (2005) 303–311.
- [5] S. Vrtnik, S. Jazbec, M. Jagodic, A. Korelec, L. Hosnar, Z. Jaglicic, P. Jeglic, M. Feuerbacher, U. Mizutani, J. Dolinsek, Stabilization mechanism of  $c$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> and  $b$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> complex metallic alloys, *J. Phys.: Condens. Matter* 25 (42) (2013) 425703.
- [6] D. Shin, C. Wolverton, The effect of native point defect thermodynamics on offstoichiometry in  $b$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, *Acta Mater.* 60 (13) (2012) 5135–5142.
- [7] Wang J., Li X., Pan S., Qin J. Mg fragments and Al bonded networks in liquid MgAl alloys // *Computational Materials Science*, 2017, V. 129, pp. 115-122.
- [8] Debela T.T., Abbas H.G. Role of nanosize icosahedral quasicrystal of Mg-Al and Mg-Ca alloys in avoiding crystallization of liquid Mg: Ab initio molecular dynamics study // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, V. 499 pp.173-182.
- [9] Sterkhova I.V., Kamaeva L.V. The influence of Si concentration on undercooling of liquid Fe // *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, V. 401, pp. 250–253.

**Международная конференция**

- [10] Камаева Л.В., Ладьянов В.И. О неравновесной кристаллизации сплавов в системе Fe-P // *Металлы*, 2012, №2, с. 41-47.
- [11] Ладьянов В.И., Стерхова И.В., Камаева Л.В., Цепелев В. О вязкости многокомпонентных аморфизирующихся расплавов группы Fe // *Химическая физика и мезоскопия*, 2015, т. 17, № 1, С. 105-110.
- [12] Смагина Е.А., Камаева Л.В. Влияние содержания кобальта на переохлаждение жидкого железа // *Химическая физика и мезоскопия*, 2019, Т. 21, № 1, с. 86-93.
- [13] A.L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov, An automated setup for determining the kinematic viscosity of metal melts, *Instrum. Exp. Tech.* 51 (2008) 304–310.
- [14] E.G. Shvidkovskiy, Certain Problems Related to the Viscosity of Fused Metals. NASA Technical Translation F-88, 1962. Translation of *Nekotoryye Voprosy Vyazkosti Rasplavlennykh Metallor*, State Publishing House for Technical and Theoretical Literature, Moscow, 1955 (in Russian).
- [15] I.V. Sterkhova, L.V. Kamaeva, V.I. Ladyanov, Viscosity of the eutectic  $Fe_{85-x}Cr_{15}C_x$  ( $x=10-17$ ) melts, *Physics and Chemistry of Liquids*.
- [16] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3т: Т1/Под общ.ред. Н.П. Лякишева. – М.:Машиностроение 1996. – 992с.

**Конвективный теплообмен в расплавах в методе Чохральского в режимах вращения кристаллов и тиглей**

В. С. Бердников, С. А. Кислицын, К А. Митин, В. В. Винокуров,  
В. А. Винокуров

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 1

Метод Чохральского самый распространённый метод промышленного выращивания монокристаллов [1, 2]. Так как в методе Чохральского монокристалл вытягивается со свободной поверхности расплава и между нагретыми стенками тигля и относительно холодным фронтом кристаллизации имеется существенный перепад температуры, то неизбежно возникающее естественно конвективное течение имеет тепловую гравитационно-капиллярную природу [3–5]. Общей тенденцией является постоянное увеличение диаметров кристаллов и рост требований к их кристаллографическому совершенству [2]. Актуальной проблемой является понимание причин образования дефектов в кристаллах. Одной из основной причин образования дефектов является неустойчивость во времени формы фронта кристаллизации вследствие развития неустойчивостей в пограничных слоях на фронте кристаллизации [3–9]. Физическая природа неустойчивости пограничных слоев в общем случае зависит от характерных перепадов температуры и от скоростей вращения кристаллов и тиглей [3–9]. После нарушения устойчивости в пограничном слое возникает или система вторичных вихрей или пульсирующие поля скорости и температуры. Таким образом, существенное значение приобретают гидродинамические

**Международная конференция**

процессы в расплаве и локальные особенности нестационарного сопряжённого сложного теплообмена вблизи фронта кристаллизации.

Данная работа посвящена изучению влияния вращения тигля и кристалла на устойчивость конвективных течений в расплаве и на поля температуры в расплавах и в растущем монокристалле, а также их влияния на форму фронта кристаллизации.

В работе выполнены экспериментальные и численные исследования гидродинамики и конвективного теплообмена в тигле. Исходным режимом в методе Чохральского всегда является естественная конвекция тепловой гравитационно-капиллярной природы. Численные исследования выполнены с жидкостями-имитаторами расплавов при значениях чисел Прандтля равных 10, 16 и 45. В экспериментах это вода, этиловый спирт, как аналог расплава ортогерманата висмута, гептадекан, как аналог многих расплавов оксидов и щелочногалодных материалов. Естественная конвекция численно исследовалась в режимах термогравитационной, термокапиллярной и тепловой гравитационно-капиллярной конвекции расплава. В результате можно оценить относительную роль механизмов генерации течения расплавов, обладающих различными зависимостями плотности и поверхностного натяжения от температуры. Результаты численных исследований позволяют более детально понять сценарии развития пространственных форм течения и связанные с этим изменения полей температуры и локальных тепловых потоков. Определены диапазоны параметров подобия, соответствующих стационарным и нестационарным режимам течений и теплообмена, режимам с наиболее равномерными радиальными распределениями тепловых потоков. Экспериментально на физических моделях метода Чохральского в режимах свободной и смешанной конвекции в однофазных системах и при наличии кристаллизации легкоплавкого вещества – гептадекана исследовано влияние конвективного теплообмена и масштабного фактора на формы фронта кристаллизации. Определены диапазоны параметров подобия, соответствующих режимам с плоскими фронтами кристаллизации. Изучены амплитудно-частотные характеристики пульсаций температуры, локальных и средних по площади фронта кристаллизации тепловых потоков.

- [1] Wilke K.-Th. 1973 Kristallzüchtung (Berlin. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften ) p. 600
- [2] Критская Т.В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники. Запорожье: ЗГИА. 2013. 354 с.
- [3] Berdnikov V.S., Vinokurov V.A., Vinokurov V.V. Effect of nonstationary regimes of the natural and mixed convection of melts on heat transfer and the forms of crystallization fronts in the Czochralski method. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics . 2017. Vol. 81. № 10. С. 1257-1262.
- [4] V.S. Berdnikov, V.A. Vinokurov, V.V. Vinokurov Features of convective heat transfer in mixed convection modes in the Czochralski method with different effects of buoyancy forces and thermocapillary effect. Journal of Physics: Conference Series, 1382 (2019) 012003 doi:10.1088/1742-6596/1382/1/012003
- [5] V.S. Berdnikov, A.I.Prostomolotov, N.A.Verezub The phenomenon of “cold plume” instability in Czochralski hydrodynamic model: Physical and numerical simulation // Journal of Crystal Growth 401 (2014) 106–110

**Международная конференция**

- [6] О.А. Бессонов, В.И. Полежаев Изв. РАН. Механика жидкости и газа, 2011, 5, 16.
- [7] Анфимов И. М., Бердников В. С., Выговская Е. А. и др. Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского // Изв. ВУЗов. Материалы. электрон. техники. 2007. № 4. С. 40-44.
- [8] V. S. Berdnikov, V. A. Vinokurov, V. V. Vinokurov, Numerikal and physical study of transitions to unsteady modes of melt flow with the Prandtl number 16 in the Czochralski method // Journal of Physics: Conference Series **2119** (2021) 012165 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/2119/1/012165
- [9] S. A. Kislitsyn, V. S. Berdnikov Numerical studies of the effect of the temperature drop in the crucible - melt - cooled disk system on the shapes of crystallization fronts // Journal of Physics: Conference Series **2119** (2021) 012084 IOP Publishing. doi:10.1088/1742-6596/2119/1/012084

**Crystallization kinetics in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>42.5</sub>Ti<sub>7.5</sub> bulk metallic glass**

T. V. Kulikova<sup>1</sup>, V. A. Bykov<sup>1</sup>, D. A. Kovalenko<sup>1,2</sup>, R. E. Ryltsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy, RAS, 620016 Ekaterinburg

<sup>2</sup>Ural Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russia

Understanding the mechanisms by which bulk metallic glasses (BMGs) crystallize under heating is crucial to control their thermal stability and produce advanced BMG-based composite materials. Here we address structure and crystallization kinetics in suction-cast Cu<sub>50</sub>Zr<sub>42.5</sub>Ti<sub>7.5</sub> glass-forming alloy, which belongs to the class of Cu-Zr-based BMGs promising to produce advanced BMG/B2 nano-composites.

Thermal properties were studied by hightemperature simultaneous thermal analysis (STA) method using a Netzsch STA 409 PC Luxx device. Kinetic analysis was carried out using the Netzsch Thermokinetics package.

Differential scanning calorimetry analysis reveals complex four-stage crystallization of the amorphous alloy at different heating rates. Summarizing the experimental data, we introduce multiversion non-linear kinetic model that describes the crystallization process completely and allows us to determine kinetic parameters with high accuracy (figure 1). The best model describing this process is a two-branch parallel reaction. The first branch is described by three sequential n-order autocatalytic reactions, the second obeys Avrami-Erofeev model. The found activation energies of the first step of crystallization crystallization is  $E_a = 370$  kJ/mol, which indicates a high thermal stability of the amorphous state.

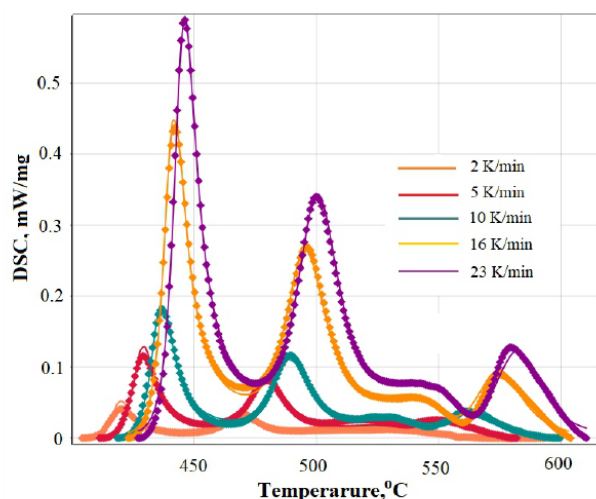


Figure 1.  
Comparison of DSC curves of Cu<sub>50</sub>Zr<sub>42.5</sub>Ti<sub>7.5</sub> glass-forming alloy obtained experimentally (dots) and fitted by non-linear regression kinetic model (solid lines).

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk metallic glasses, CRC Press (2010).
- [2] D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, E. Ma, Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system, Appl. Phys. Lett. 84, 4029-4031 (2004).
- [3] D. Xu, G. Duan, W. L. Johnson, Unusual Glass-Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys Based on Ordinary Metal Copper, Phys. Rev. Lett., V. 92, P. 245504 (2004).

### **New mechanism of structural transition in 2D Hertzian spheres in the presence of random pinning**

E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin, E. A. Gaiduk, V. N. Ryzhov

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, RAS, 108840 Troitsk, Moscow, Russia

Using molecular dynamics simulation we have investigated the influence of random pinning on the phase diagram and melting scenarios of a two-dimensional (2D) system with the Hertz potential for  $\alpha=5/2$ . As far back as in the 70s it was established that the melting of 2D systems could in principle be different from the melting of three-dimensional (3D) crystals. If in the 3D case melting is always a first-order phase transition then 2D systems can melt according to several different scenarios (see [1, 2] and the references in these works). Today there are known at least three different melting scenarios of 2D systems: 1) melting via a first-order phase transition; 2) a melting scenario according to the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young theory (BKTHNY). In this scenario melting takes place via two continuous transitions of the BKT type. As a result of the first transition, the long-range orientational order is destroyed in the crystal and transforms into quasi-long-range (power decay of the orientational order correlation functions) and the translational order from quasi-long-range becomes short-range. The obtained phase is called hexatic. The second continuous BKT phase transition leads to a disappearance



of the quasi-long-range orientational order, as a result of which the system changes to isotropic liquid with short-range orientational and translational orders. Finally, the third melting scenario of 2D crystals is as follows: melting also occurs in two stages but transition from crystal to hexatic is continuous of the BKT type, and from hexatic to liquid is of the first order. We will call these scenarios as the first, the second and the third.

The full phase diagram of a system with pinning in the existence area of the triangular and square crystals was built. It was shown that random pinning decreased the stability area of crystalline phases and increased the area of stability of the hexatic and tetratic phase as well as changing the melting scenario of the square crystal from one first-order transition to the third type of melting, which is in qualitative agreement with the previous works. For the first time, the influence of random pinning on transition between two crystalline phases was investigated. It was shown that the introduction of random pinning significantly changed the mechanism of transition. While in the system without random pinning transition took place as a first-order transition, the introduction of pinning makes it a three-stage one: the triangular crystal continuously transforms into hexatic, the hexatic via a first-order transition transforms into tetratic, after which the tetratic continuously transforms into the square crystal [3]. This mechanism is in qualitative agreement with predictions on the influence of random pinning on the melting curve and may, in a certain sense, be considered as an extension of the BKTHNY melting mechanism to transition between two 2D crystalline phases.

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant No 19-12-00092).

[1] Ryzhov V.N. et al. // *Physics-Uspekhi*, 2017. Vol. 60. P. 857.

[2] Ryzhov V.N. et al. // *Physics-Uspekhi*, 2020. Vol. 63. P. 417.

[3] Tsiok E.N. et al. // *Physical Review E*, 2021. Vol. 103. P. 062612.

### **Crystal structure of a system with three-body interactions in strong confinement**

I. A. Shchukin<sup>1</sup>, Yu. D. Fomin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, 141700 Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

<sup>2</sup>Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, RAS, 108840 Troitsk, Russia

It is well known that confinement can strongly change the properties of a substance [1]. It can change the melting and boiling points, modulate the local density etc. In particular, confined systems can demonstrate some crystal structures which are not observed in a bulk case.

Crystal structure of a colloidal system in a slit pore is well studied both by experiments and theory. However, most of theoretical studies deal with simple systems with pair interaction only. At the same time, it is well known that three-body forces are of principle importance for colloidal systems [4].

In the present study we investigate structure of a system with three-body interaction modeled by Stillinger-Weber potential with parametrization for silicon [5] in strong confinement. Basing on molecular dynamics simulation we investigate the crystal structure of the system in a slit pore of the width 10 Å at temperature 1000 K in

**Международная конференция**

a wide range of pressures and demonstrate that some unusual structures appear in the system [6].

This work was supported by Council of the President of the Russian Federation for State Support of Young Scientist (Grant MD-6103.2021.1.2).

- [1] Ali Mansoori G., Rice S. A. // *Adv Chem Phys* 2014. Vol. 156 P. 197.
- [2] Pansu B, Pieranski P, Strzelecki L. J.// *Physique* 1983. Vol. 44. P.531–6.
- [3] Pieranski P, Strzelecki L, Pansu B.// *Phys. Rev. Lett.* 1983 Vol. 50 P. 900.
- [4] Yakovlev EV, Kryuchkov NP, Korsakova SA, Dmitryuk NA, Ovcharov PV, Andronic MM, et al. *Interface Sci.*// 2021. Vol. 608 P. 564–74.
- [5] Frank H. Stillinger Thomas A. Weber// *Phys. Rev. B* 1985. V. 31. P. 5262-5271.
- [6] Shchukin I. A. and Fomin Yu. D.// *Results in Physics* 2022. Vol. 34. P. 105239

**Ближний порядок в переохлажденных переходных металлах**

Р. М. Хуснутдинов<sup>1,2</sup>, Р. Р. Хайруллина<sup>1</sup>, А. А. Суслов<sup>2</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>,  
А. В. Мокшин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская 18

<sup>2</sup>Удмуртский Федеральный Исследовательский Центр УрО РАН, 426068 Россия г. Ижевск, ул. Барышникова 53

Для переохлажденных переходных металлов характерно отсутствие дальнего порядка и наличие определенного ближнего порядка в расположении атомов. Так, наличие плеч и уширений во втором максимуме в экспериментально измеряемой величине – в статическом структурном факторе  $S(k)$  – обычно интерпретируется как проявление икосаэдрического (идеального или искаженного) ближнего порядка (ISRO – Icosahedral Short-Range Order). Икосаэдрический ближний порядок представляет собой структуру с пятилучевой симметрией в расположении атомов, которая вероятно обуславливает способность системы к глубокому переохлаждению. В данной работе рассматриваются локальные структурные особенности равновесного и переохлажденного расплава никеля, полученного при различных протоколах охлаждения ( $\gamma=[10^{10}, 10^{14}]$  К/с) с целью выяснить механизм формирования икосаэдрического ближнего порядка в чистых 3d переходных металлах. Выполнены комплексные исследования свойств расплава никеля с использованием экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, крупномасштабного молекулярно-динамического моделирования с последующим структурным и кластерным анализом. Установлено, что расплав никеля характеризуется ближним порядком, образованным фрагментами икосаэдров и искаженными икосаэдрическими кластерами. Показано, что фазовый переход «жидкость-кристалл» в никеле сопровождается превращением искаженных икосаэдрических кластеров в кластеры с ГЦК и ГПУ симметриями. Обнаружено, что, в отличие от метода мозаики Вороного, метод кластерного

**Международная конференция**

анализа, основанный на вращательных инвариантах, не позволяет достаточно корректно идентифицировать искаженный икосаэдрический ближний порядок в металлических расплавах.

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета. Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №22-22-00508).

**Рост кристаллов в сплаве  $Ni_{62}Nb_{38}$  при сверхвысоких давлениях**

Б. Н. Галимзянов, М. А. Доронина, А. В. Мокшин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская 16а

Среди бинарных объемных металлических стекол наилучшей аморфообразующей способностью обладает система Ni-Nb состава  $Ni_{62}Nb_{38}$  [1]. Образцы этого сплава практически не кристаллизуются при нормальных условиях, если их линейный размер меньше 2 мм. Эта особенность отличает  $Ni_{62}Nb_{38}$  от других бинарных аморфных сплавов на основе Ni. Механизмы микроскопической структурной трансформации в аморфном сплаве  $Ni_{62}Nb_{38}$  изучены слабо из-за трудностей, связанных с контролем зарождения и роста наноразмерных кристаллитов внутри объемного образца [2]. Начальную стадию кристаллизации трудно отследить по данным рентгеновской и нейтронной спектроскопии, так как эти методы, как правило, дают усредненную информацию о структуре.

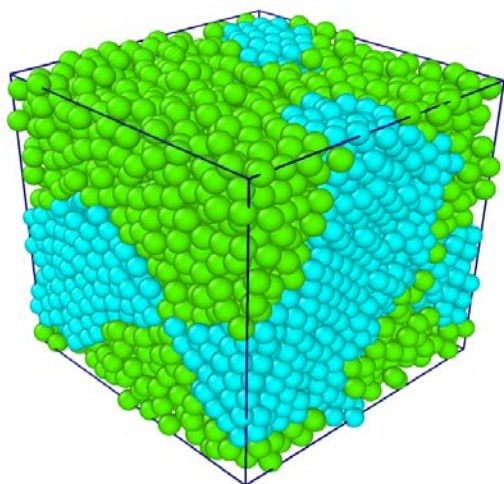


Рисунок 1.

Мгновенный снимок системы при давлении 800 ГПа, состоящей из двух фракций: жидкой (зеленые шары), состоящей из атомов Nb, и твердой (синие шары), сформированной атомами Ni.

До недавнего времени детальное молекулярно-динамическое моделирование процесса кристаллизации в аморфном сплаве  $Ni_{62}Nb_{38}$  не проводилось из-за отсутствия потенциалов межчастичного взаимодействия, способных корректно воспроизводить аморфную структуру и физические свойства этой системы для широкого диапазона температур и давлений. Лучшее понимание механизмов

**Международная конференция**

структурного упорядочения стало возможным после разработки полуэмпирического потенциала межатомного взаимодействия на основе модели Финнеса-Синклера (Finnis-Sinclair) [3].

В настоящей работе проведено молекулярно-динамическое моделирование микроскопической структуры аморфного сплава  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  при давлениях до 1000 ГПа и температуре 300 К [4]. Результаты показывают, что кристаллизация этой системы происходит только при высоких давлениях через фазовое расслоение и образование двух фракций: жидкой и твердой (рис. 1). Жидкая фаза формируется атомами Nb, в то время как твердая фаза образована атомами Ni. При этом интенсивное формирование и рост устойчивых кристаллических зародышей происходит только при давлениях выше  $p = 200$  ГПа. Взрывная кристаллизация наблюдается при давлениях от 600 до 1000 ГПа. Кинетический фактор скорости кристаллитов Ni быстро увеличивается с давлением, и этот фактор скорости в несколько раз выше, чем фактор скорости роста кристаллов Nb. С одной стороны, эти результаты показывают, что давление является ключевым фактором, контролирующим кристаллизацию аморфного сплава. С другой стороны, из полученных результатов следует, что полезные функциональные свойства объемного аморфного сплава (например, коррозионная стойкость, прочность, твердость, слабая зависимость электросопротивления от температуры), непосредственно связанные с наличием однородной аморфной структуры, могут быть потеряны в экстремальных условиях.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-12-00022).

- [1] Xia L., Li W.H., Fang S.S., Wei B.C., Dong Y.D., Binary Ni-Nb bulk metallic glasses // *J. Appl. Phys.*, 2006. Vol. 99. P. 026103.
- [2] Lesz S., Dercz G., Study on crystallization phenomenon and thermal stability of binary Ni-Nb amorphous alloy // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016. Vol. 126. P. 19.
- [3] Zhang Y., Ashcraft R., Mendeleev M.I., Wang C.Z., Kelton K.F., Experimental and molecular dynamics simulation study of structure of liquid and amorphous  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  alloy // *J. Chem. Phys.*, 2016. Vol. 145. P. 204505.
- [4] Galimzyanov B.N., Doronina M.A., Mokshin A.V., Excellent glass former  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  crystallizing under combined shear and ultra-high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021. Vol. 572. P. 121102.

**Прямая оценка кинетических факторов кристаллизации аморфных систем**

Д. Т. Яруллин, Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская 16а.

Кинетические факторы кристаллизации: скорость пристёгивания  $g^+$  частиц к зародышу и скорость отстёгивания  $g^-$  частиц от зародыша, являются одними из

## Международная конференция

наиболее важных кинетических характеристик кристаллизации, поскольку на их основе могут быть определены скорость зародышеобразования  $J$ , скорость роста кристаллической фазы  $\nu$  [1,2]. Кроме того, данные кинетические факторы непосредственно входят в основные кинетические уравнения, определяющие эволюцию функции распределения кристаллических зародышей по размерам [3].

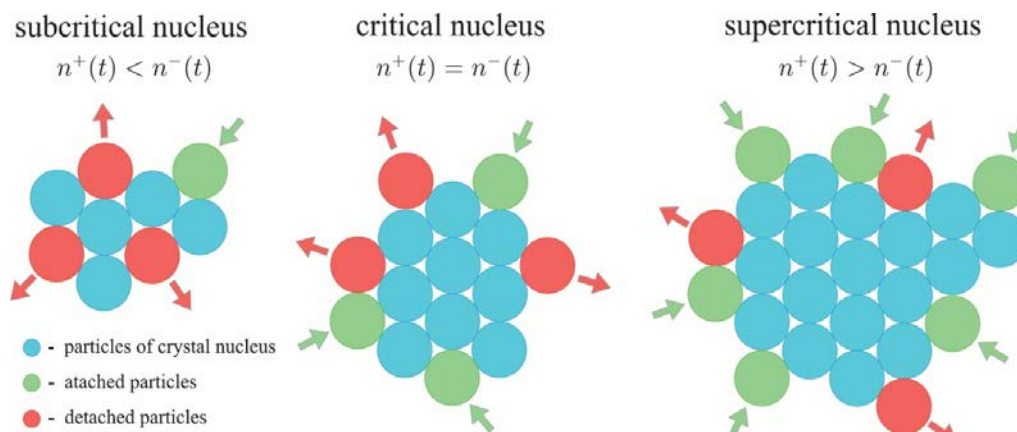


Рисунок 1. Схематическое изображение роста зародыша кристаллической фазы в рамках классической теории нуклеации [4].

В настоящей работе выполнена оценка кинетического фактора  $g^-$  как функции от размера самого крупного зародыша в системе. Оценка производилась на основе данных о количестве отстёгивающихся частиц, получаемых в ходе проведения модифицированного кластерного анализа [5]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фактор  $g^-(N)$  в области сверхкритических размеров увеличивается с увеличением размера «первого» зародыша и следует линейной зависимости  $g^-(N) \propto N$ .

Работа выполнена при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (Проект № 20-1-2-38-3).

- [1] V.A. Shneidman, J. Chem. Phys. **115**, 8141 (2001).  
 [2] M.C. Weinberg, W.H. Poisl, L. Granasy, C. R. Chimie **5**, 765 (2002).  
 [3] J. Rouwhorst, C. Ness, S. Stoyanov, et al., Nat Commun. **11**, 3558 (2020).  
 [4] D. Kashchiev, Nucleation: Basic Theory with Applications (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).  
 [5] D.T. Yarullin, B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin, J. Chem Phys. **152**, 224501 (2020).

## Первопринципные молекулярно-динамические исследования свойств газовых гидратов

М. Б. Юнусов<sup>1</sup>, Р. М. Хуснутдинов<sup>1,2</sup>, А. В. Мокшин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

<sup>2</sup>Удмуртский Федеральный Исследовательский Центр УрО РАН, 426068 Россия г. Ижевск, ул. Барышникова 53

В последнее время заметный интерес среди исследователей вызывают вопросы, связанные с механизмами структурообразования в молекулярных комплексах по типу "хозяин-гость" [1]. Примерами таких систем являются природные гидраты, образованные из молекул газа (молекулы-гости), заключенные в полостях трехмерной решетки из молекул воды – водных клатратных каркасов (каркас хозяина). Природные гидраты являются одной из форм существования газа в недрах Земли и считаются перспективными источниками углеводородного газа [2]. Устойчивость таких кластеров обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Структурные типы наиболее часто встречающихся газовых гидратов — это кубические структуры I и II, а также гексагональная структура III, обозначаемые как КС-I, КС-II и ГС-III, соответственно. Гидрат метана преимущественно кристаллизуется в кубическую структуру, известную как тип КС-I, в которой как большие кластеры воды (с диаметром 5.86 Å), так и малые кластеры воды (с диаметром ~5.10 Å) могут улавливать молекулу метана, диаметр которой 4.36 Å. Такая система обычно образуется, когда метан и вода вступают в контакт при температуре окружающей среды, т.е.  $T \sim 300$  К и умеренном давлении,  $p \geq 0.6$  МПа. В настоящее время структурные особенности и теплофизические свойства газовых гидратов вызывают широкий интерес у исследователей. Это обусловлено, во-первых, возможностью использования гидратов природного газа в качестве перспективного источника углеводородного топлива. Во-вторых, в газовой отрасли остро стоит проблема гидратообразования в стволах скважин и газопроводах. В-третьих, отсутствие понимания механизмов структурообразования в молекулярных комплексах по типу "хозяин-гость". Нами впервые выполнены высокоточные *ab-initio* молекулярно-динамические исследования электронных и теплофизических свойств гидрата метана с кубической структурой КС-I [3]. Крупномасштабные молекулярно-динамические исследования из первых принципов гидрата метана КС-I были выполнены в программном комплексе VASP. На основе результатов рентгеноструктурного анализа Штакельберга и Мюллера, Полинга и Марша, а также алгоритма оптимизации положений атомов водорода с помощью правил Бернала-Фаулера, и с учетом равенства нулю полного дипольного момента была сгенерирована кристаллическая структура клатратного гидрата КС-I. Гидрат метана образован через внедрение молекул  $\text{CH}_4$  в свободные полости каркаса водного клатрата. Моделируемая система имела размер  $12 \times 12 \times 12$  Å, которая включала 8 молекул метана и состояла из 178 ионов атомов водорода, углерода и

**Международная конференция**

кислорода. Моделирование выполнялось в изотермически-изохорическом (NVT)-ансамбле для температурной области  $T=200-300$  К с шагом по температуре  $\Delta T=20$  К. Термодинамическое равновесие устанавливалось в термостате Нозе-Гувера. Во избежание нежелательных поверхностных явлений и эффекта конечномерной системы на ячейку моделирования по всем направлениям были наложены периодические граничные условия. Базисный набор состоял из плоских волн; электрон-ионное взаимодействие осуществлялось с помощью ультрамягких сглаженных псевдопотенциалов; обменно-корреляционная энергия была рассчитана в рамках обобщенно-градиентного приближения. Обнаружено хорошее согласие результатов моделирования для плотности и теплоемкости при постоянном  $V$  с экспериментальными данными. Рассчитанные плотности электронных состояний находятся в хорошем качественном согласии с результатами квантово-механических расчетов для различных газовых гидратов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ). Для определения границ запрещенной зоны была выполнена процедура подгонки формы контуров линий спектра гауссовыми функциями. Аппроксимация пиков плотности электронных состояний, прилегающих к запрещенной зоне, позволила найти приближенное значение энергии верхней границы валентной зоны и нижней границы зоны проводимости. На основе анализа плотности электронных состояний определены температурные зависимости электронных свойств гидрата метана, включая уровень энергии Ферми, ширину и границы запрещенной зоны. Установлено, что с увеличением температуры наблюдаются повышения нижней границы зоны проводимости со средней скоростью  $5.3$  мэВ/К, верхней границы валентной зоны со средней скоростью  $3.5$  мэВ/К. В то же время, скорость повышения уровня энергии Ферми составила  $4.4$  мэВ/К. Рассчитан спектр энергии электронов  $E(k)$  вдоль направлений М-Х, Х-Г, Г-М и Г-Р для кристалла гидрата с кубической структурой КС-I с пустыми молекулярными полостями. Наличие молекул метана приводит к увеличению энергии Ферми гидрата с  $2.4$  эВ до  $3.0$  эВ.

Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета. Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №22-22-00508).

- [1] Tang J.H., Li Y., Wu Q. et al. Single-molecule level control of host-guest interactions in metallocycle- $\text{C}_{60}$  complexes // Nat. Commun., 2019. Vol. 10. P. 4599.
- [2] Guo G.-J., Zhang Zh. Open questions on methane hydrate nucleation // Commun. Chem., 2021. Vol. 4. P. 102.
- [3] Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. // Физика Твёрдого Тела, 2021. Т. 63. С. 308.

## Isobaric thermal expansivity and isothermal compressibility of liquid metals at melting point

Yu. N. Starodubtsev<sup>1,2</sup>, V. S. Tsepelev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Physics of Metal Liquids, Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira str. 19

<sup>2</sup>Gammamet Research and Production Enterprise, 620131 Russia, Yekaterinburg, Tatishchev str., office 1

The isobaric thermal expansivity  $\alpha_p$  ( $\text{K}^{-1}$ ) characterizes the temperature change in volume at constant pressure

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

(1)

The isothermal compressibility  $\beta_T$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ ) characterizes the change in volume under pressure at a constant temperature

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

(2)

where  $T$  is the temperature (K),  $V$  is the volume ( $\text{m}^3$ ), and  $p$  is the pressure ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ). The isobaric thermal expansivity and isothermal compressibility, as well as their ratio [1]

$$\frac{\alpha_p}{\beta_T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

are important thermodynamic quantities that characterize the physical properties of a substance.

The paper investigates isobaric thermal expansivity and isothermal Tsepelev well as the quantities associated with them, in liquid metals at the melting point. Data on cohesion energy  $E_{coh}$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), melting point  $T_m$  (K), and molar volume  $V_m$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) was taken from [2]. Experimental values of the isothermal compressibility at the melting point  $\beta_{T_m}$  were taken from [3, 4], and of isobaric thermal expansivity  $\alpha_{T_m}$  from [2, 4]. In this work, we analyzed data for alkali, alkaline earth, rare earth, transition metals and metals from 12–14 groups of 60 metals in total.

From the dimensional analysis, one can write simple relations

$$E \propto R \left( \frac{T}{\alpha_p} \right)^{0.5}, \quad (4)$$

$$E \propto \frac{V}{\beta_T}, \quad (5)$$

where  $E$  is the molar energy ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) characterizing the interatomic bonding. As  $E$ , we will use the cohesive energy  $E_{coh}$  or thermal energy  $E_T = RT_m$ , where  $T_m$  is the melting point. From relations (4) and (5) one can find



$$\frac{\alpha_{Tm}}{\beta_{Tm}} \propto k_B a^{-3} \quad (6)$$

for  $E_T = RT_m$ , and  $V_m = a^3 N_A$ , where  $k_B$  is Boltzmann constant ( $J \cdot K^{-1}$ ),  $R = k_B N_A$ ,  $N_A$  is Avogadro constant ( $mol^{-1}$ ),  $a$  is the atomic size (m).

Figure 1 shows the relation of the cohesive energy  $E_{coh}$  to the thermal expansivity parameter  $R(T_m/\alpha_{Tm})^{0.5}$  at the melting point. Dimensionless factor 11.2 represents the arithmetic mean for the ratio of cohesive energy to the thermal expansivity parameter for all metals. Figure 2 shows the relationship between the ratio of isobaric thermal expansivity to isothermal compressibility  $\alpha_{Tm}/\beta_{Tm}$  at melting point and the parameter  $k_B a^{-3}$ , which characterizes the atomic size  $a$ . Dimensionless factor 6.6 represents the arithmetic mean for the ratio  $\alpha_{Tm}/\beta_{Tm}$  to the atomic parameter  $k_B a^{-3}$  for all metals.

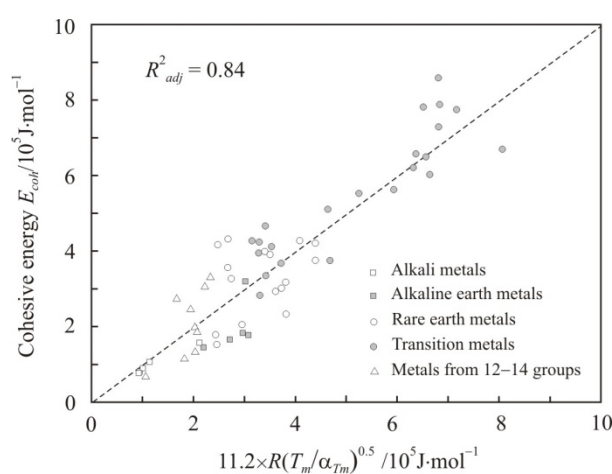


Figure 1. Relationship of cohesive energy  $E_{coh}$  with thermal expansivity parameter  $R(T_m/\alpha_{Tm})^{0.5}$  at melting temperature. The dashed line represents the equation  $E_{coh} = 11.2 \times R(T_m/\alpha_{Tm})^{0.5}$ .

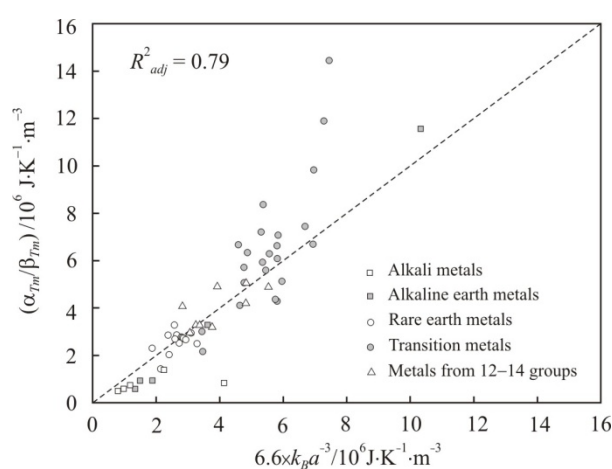


Figure 2. Relationship between the ratio of isobaric thermal expansivity to isothermal compressibility  $\alpha_{Tm}/\beta_{Tm}$  at melting point and the atomic parameter  $k_B a^{-3}$ . The dashed line represents the equality  $\alpha_{Tm}/\beta_{Tm} = 6.6 \times k_B a^{-3}$ .

The article was made within the framework of state work No. FEUZ-0836-0020.

- [1] Tsagareyshvili D.Sh. // Methods for calculating thermal and elastic properties of crystalline inorganic substances, Tbilisi (1977). P. 26.
- [2] Iida T., Guthrie R.I.L. // The thermophysical properties of metallic liquids, Oxford (2015).
- [3] Blairs S. Review of data for velocity of sound in pure liquid metals and metalloids // Int. Mater. Rev., 2007. Vol. 52. P. 321.
- [4] Y. Marcus On the compressibility of liquid metals // J. Chem. Thermodynamics, 2016. Vol. 109. P. 11.

## The influence on niobium and titanium on electrical resistivity in liquid state and solidification of IN718 alloy

A. G. Tyagunov, E. E. Baryshev, G. V. Tyagunov

Ural federal university, 19 Mira str. Yekaterinburg, 620002, Russia

The precipitation-hardening iron-nickel based alloy IN 718 is widely used in manufacture of high-temperature components in the gas turbine industry, power plant and petrochemical plants [1,2]. It is a superalloy, having a compensation of high strength at moderate temperatures, corrosion and oxidation resistance. Because of its excellent balance of properties and reasonable cost, IN718 is accounting for more than 50% of commercial superalloy productions in the world. With the development of land-based power generation and aircraft propulsion, scaling-up of components has become the necessity.

It has been founded for a lot of steels and alloys that the melting temperature represents melt superheat, which has a great effect on liquid structure, as-cast microstructure and combination of properties of the alloy. So, the information about structural transformation in liquid state during heating has a great importance for elaboration of melting processes. The one of the methods of study of structural transformation in the liquid metal is measuring of temperature dependences of structure sensitive properties of melt, such as electrical resistivity, kinematic viscosity, density, surface tension and others. Previously it has been founded by the that the electrical resistivity constitutes most represented property for Ni-based superalloys. In this connection this work is devoted to study the influence of niobium and titanium contents in the range of alloy composition on the temperature dependences of electrical resistivity and solidification process of IN 718 alloy.

It has been investigated five different chemistries of IN 718 alloy. The chemical composition of ingots is given in the table 1.

Table 1. Chemical composition of the investigated IN 718 alloy

Number of specimens	Alloy content, mas. %							
	C	Cr	Ni	Fe	Nb	Ti	Al	Mo
1	0,026	16,44	54,20	18,55	6,13	1,13	0,45	3,00
2	0,026	19,12	54,32	17,89	3,95	1,19	0,45	3,00
3	0,026	16,74	53,77	18,87	6,26	0,78	0,45	3,00
4	0,026	19,57	52,82	18,81	4,27	0,89	0,45	3,00
5	0,026	17,62	53,43	18,49	5,86	0,96	0,45	3,00

The influence of niobium and titanium on the behavior of electric resistivity of samples of IN 718 alloy has been investigated. Firstly, the increasing of niobium content in alloy results in the following changes in the temperatures of transformations in the melt (table 2): anomaly temperature is decreased and interval of  $\Delta t_{ir}$  increases.

Change of niobium concentration affects on the absolute values of the electric resistivity. However, this effect is observed only when specimen has been heated up to

**Международная конференция**

hysteresis temperature. During the subsequent cooling of the liquid metal this effect retains.

Table 2. The influence of niobium content on temperatures of structural transformation in liquid IN 718 alloy

Number of specimens	Anomaly temperature, $t_{an}$ , °C	Hysteresis temperature, $t_h$ , °C	Interval of thermal stability of primary melt structure ( $\Delta t_{ts}$ ), °C	Temperature range of intensive transformation of melt ( $\Delta t_{ir}$ ), °C
1	1700	1780	370	80
2	1730	1800	415	70
3	1730	1790	400	60
4	1740	1790	415	50
5	1700	1770	370	70

That peculiarity can be explained by change of electric resistance dependence from metallic to semiconductor type.

Effect of titanium content on electrical resistivity changes within the alloy composition does not clearly detect.

Analysis of DTA-curves made it possible to draw following results.

The maximum melt heating temperature ( $t_{heat}$ ) determines the degree of supercooling of the liquid metal. But this dependence is nonlinear. If  $t_{heat} < t_{an}$ , the observed supercooling increasing with heating to 80-100 °C. Heating to the temperatures that are in the range of intensive structure transformation of the melt contributes to reducing the supercooling, and after heating above  $t_c$  supercooling decreases to initial values.

Table 3. The influence of niobium and titanium content on melting process

Number of specimen	Solidus temperature, °C	Temperature of carbide eutectic melting, °C	Liquidus temperature, °C
1	1157	1238	1349
2	1157	1243	1343
3	1145	1238	1353
4	1155	1240	1345
5	1152	1243	1355

The results can be explained by quasichemical model of the microinhomogeneous structure of liquids proposed by Baum [3].

a) The melt is composed of microregions, i.e. clusters, where the atomic arrangement is determined by a certain (short-range) order.

b) Owing to relatively strong thermal motion of the particles, the clusters do not have any clear boundaries. For the same reason the lifetime of the clusters is limited

**Международная конференция**

and depends on the energy of the chemical bonds in them as well as on the temperature. The different clusters of two and more types of ordering can exist.

c) Energetic inequality of interatomic interaction of different types is the cause for generating clusters of different composition and structures having dissimilar stabilities with time.

d) This model takes into account energy field peculiarities of the melt atoms.

On this model after melting liquid nickel-based superalloys represent a nonequilibrium microheterogeneous system: high alloyed nickel solution and composite clusters. These groups in a certain degree inherit the short-range order of the phase existed in solid metal.

Microgroups of atoms of superalloys are apparently dynamic clusters based on intermetallic  $Ni_3(Nb, Al, Ti)$ .

In the temperature range from melting until the  $t_{an}$  irreversible changes of the structure of liquid metal do not take part. When melt heated to the temperature range  $t_{an} - t_h$  irreversible destruction of clusters starts. While the higher temperatures in this area, the smaller the size of clusters. And finally, above the hysteresis temperature microhomogeneous and equilibrium state is formed.

During the subsequent cooling of the liquid metal, preheated to above  $t_h$ , previously destroyed clusters do not formed again. Before the crystallization in this equilibrium melt may occur clusters on the base of Me-Al and Me-C bonds, that form both individual and complex microgroups on the base of the (Me-C) + (Me-Al) type. It should be noted that the size of these formations significantly lower than microgroups existed in a liquid metal after melting.

- [1] Waldherr, U., Pohl, M., Noqueira, R.A., & Padilha, A.F. Microstructure and workability of Inconel 718, as cast and heat-treated // *Practical Metallography*, 1989. Vol.26, P.174.
- [2] Knorovsky, G.A., Cieslak, M.J., Headley, T.J., Romig, A.D., & Hammett, W.F. Inconel 718: a solidification diagram // *Metallurgical Transaction*, 1989. Vol.20A, P.2149.
- [3] Zamyatin, V.M., & Baum, B.A. Nonequilibrium of metal melt and other factors determining quality of metal products // *Rasplavy*, 2010. №3, P.12.

**Эволюция полей температуры в кристалле в процессе выращивания методом Чохральского**

В. С. Бердников, К. А. Митин, С. А. Кислицын

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1

Наиболее часто применяемым методом получения монокристаллов различных материалов является метод Чохральского. Суть метода Чохральского заключается в вытягивании монокристалла со свободной поверхности расплава. На начальной стадии процесса вытягивания монокристалла на свободную

**Международная конференция**

поверхность расплава опускается затравочный монокристалл, через который производится теплоотвод в охлаждаемый шток от формирующегося фронта кристаллизации. За счёт отвода тепла от фронта кристаллизации через кристалл происходит выхолаживание расплава вблизи фронта кристаллизации с последующим продвижением фронта кристаллизации. После разращивания затравочного кристалла до необходимого диаметра, происходит вытягивание монокристалла с поверхности расплава. Охлаждение кристалла осуществляется посредством кондуктивного теплообмена через шток, на котором закреплён монокристалл, и радиационно-конвективной теплоотдачи с поверхности монокристалла в заполненную инертным газом ростовую камеру и на ее охлаждаемые стенки [1–5]. На начальной стадии технологического процесса относительная роль этих механизмов теплообмена монотонно меняется, что обусловлено увеличением длины кристалла и увеличением площади теплоотдающей боковой поверхности кристалла. От тепловой истории, то есть от истории изменения во времени поля температуры, градиентов температуры и термических напряжений внутри кристалла, существенно зависит распределение дефектов кристаллической структуры получаемого монокристалла. Теплообмен внутри кристалла происходит в кондуктивном и радиационно-кондуктивном режимах. На поле температуры внутри кристалла существенно влияют процессы теплоотдачи от поверхности кристалла в окружающую среду ростового узла.

Заметное влияние на качество кристалла оказывают гидродинамические неустойчивости в пограничном слое на границе раздела кристалл-расплав. Если в пограничном слое появляются пульсации температуры, то они влияют на локальные тепловые потоки и на локальные процессы кристаллизации или подплавления [6–10].

Поэтому необходимо прогнозировать режимы теплообмена на фронте кристаллизации. На боковых поверхностях кристаллов формируются восходящие потоки газа и свободноконвективные пограничные слои. При вращении кристалла под фронтом кристаллизации и на боковых поверхностях конвективные процессы становятся смешанно конвективными. Относительная роль свободной и вынужденной конвекции определяется соотношениями чисел Рэлея и Рейнольдса. Поскольку процессы роста кристаллов высокотемпературные, то с боковых поверхностей монокристалла теплоотдача имеет радиационно-конвективный характер. Пограничные слои в газовой среде также теряют устойчивость и в пограничных слоях возникают пульсации температуры. В зависимости от амплитудно-частотных характеристик пульсаций температуры зависит глубина их проникновения в кристалл. Таким образом, нестационарные поля температуры в кристаллах определяются, во-первых, монотонным процессом вытягивания из расплава, во-вторых, развитием неустойчивости в пограничных слоях на фронте кристаллизации и на образующих поверхностях кристалла.

В данной работе численно исследован сопряжённый радиационно-конвективный теплообмен кристалла с окружающей средой при геометрии подобной верхней части теплового узла в методе Чохральского. Проведено исследование влияния на поля температуры и термических напряжений в кристаллах различной длины, т.е. на различных стадиях технологического

**Международная конференция**

процесса вытягивания кристаллов из расплава. Исследована относительная роль естественной и вынужденной конвекции, радиационно-кондуктивной и радиационно-конвективной теплоотдачи. Проведены расчеты в режиме сопряженного теплообмена при различных комбинациях совместного действия кондуктивного, радиационного и конвективного механизмах теплообмена. При конвективном теплообмене отдельно рассмотрено влияние сил плавучести, центробежных сил и их совместное действие. Расчеты выполнены в диапазоне скоростей вращения кристалла от 0 до 25 об/мин, числе Грасгофа  $Gr = 16000$ , соответствующему перепаду температуры  $\Delta T = 1330$  К и наборе длин кристаллов  $H/R_S = 2, 4, 6, 8$ . Показано, что под влиянием центробежных сил пространственная форма конвективных течений теряет устойчивость и при всех длинах кристаллов течения газа переходят к флуктуирующим режимам. Наблюдаются выбросы нагретых у основания кристалла масс газа в верхнюю часть ростовой установки. Это приводит к колебательному характеру теплоотдачи с образующих кристалла и распространению тепловых волн в объеме кристалла при всех длинах кристаллов. Увеличение скорости вращения до 25 об/мин оказывает стабилизирующее влияние на пространственную форму конвективных течений. С ростом длины кристалла падает амплитуда колебания тепловых потоков в кристалле.

Критически важной является начальная стадия процесса разращивания кристалла и выхода на заданный диаметр. Выполнено численное моделирование начальной стадии роста кристалла из расплава кремния и из расплава, обладающего инверсной зависимостью плотности от температуры. Вода является удобной модельной жидкостью – имитатором подобных расплавов при экспериментальном и численном исследовании особенностей их кристаллизации. Охлаждение, а затем кристаллизация расплава происходит на неподвижном или вращающемся изотермическом диске, расположенном на свободной поверхности жидкости. На внешней боковой поверхности тигля поддерживается начальная температура системы. Численно методом конечных элементов в нестационарной осесимметричной сопряженной постановке задач решены системы уравнений тепловой гравитационно-капиллярной и смешанной конвекции в терминах: температура, вихрь скорости, функция тока, азимутальная компонента скорости. Учет теплоты кристаллизации при кристаллизации или плавлении происходит через внутренний источник выделения или поглощения тепла. Зоны этих источников переопределяются в процессе итерационного процесса решения системы уравнений с учетом внутреннего источника тепла внутри текущего временного слоя. Внутри одной итерации решения системы уравнений положение зон определено положениями изотерм с температурой кристаллизации до первой итерации на данном временном слое и на текущей итерации. После установления решения для текущего временного слоя происходит перестроение треугольной сетки, где фронт кристаллизации образуется ребрами треугольных элементов. Сетка в различной степени сгущается ко всем границам, включая границу раздела кристалла и расплава. Моделирование процесса кристаллизации в режиме сопряженного конвективного теплообмена выполнено для следующих пар веществ - расплавов и материалов тиглей: вода-оргстекло и кремний-графит. В

**Международная конференция**

расчетах учтена инверсная зависимость плотности воды от температуры. Тигли с внутренними радиусом и высотой 5 см и толщиной стенки 0,5 см, радиус диска 2 см. Скорости вращения диска  $0 \leq \omega_D \leq 10$  об/мин. Задавалось как постоянное значение температуры диска ниже температуры кристаллизации расплава, так и монотонное его охлаждение.

- [1] Критская Т.В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники. Запорожье: ЗГИА. 2013. 354 с.
- [2] Tatyana V. Kritskaya, Vladimir N. Zhuravlev, Vladimir S. Berdnikov Potential of using inert gas flows for controlling the quality of as-grown silicon single crystal // Modern Electronic Materials 2020; 6(1): 1–7 DOI 10.3897/j.moem.6.1.53248
- [3] Бердников В.С., Митин К.А., Григорьева А.М., Клещенок М.С. Зависимость полей температуры в кристаллах от их теплофизических параметров и свойств окружающей среды в методе Чохральского при различных режимах теплообмена. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – № 9. – С. 1198 – 1204.
- [4] Бердников В.С., Митин К.А. Влияние режимов теплоотдачи на поля температуры и термических напряжений в монокристаллах // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2016. Т. 80, № 1. С. 75-80. DOI: 10.7868/S0367676516010051
- [5] K A Mitin and V S Berdnikov Effect of a uniformly rotating crystal length on radiation-convective heat transfer in the Chokhralsky method // Journal of Physics: Conference Series 1677 (2020) 012190 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1677/1/012190
- [6] Berdnikov V.S., Vinokurov V.A., Vinokurov V.V. Features of convective heat transfer in mixed convection modes in the Czochralski method with different effects of buoyancy forces and thermocapillary effect // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – 1382 – 012003 – DOI: 10.1088/1742-6596/1382/1/012003.
- [7] Анфимов И. М., Бердников В. С., Выговская Е. А. и др. Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского // Изв. ВУЗов. Материалы. электрон. техники. 2007. № 4. С. 40-44.
- [8] V.S. Berdnikov and V.V. Vinokurov The influence of crucible and crystal rotation on the hydrodynamics of a melt with a Prandtl number 16 and on heat transfer in the Czochralski method // Journal of Physics: Conference Series 1677 (2020) 012182 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1677/1/012182
- [9] Kislitsyn S.A., Berdnikov V.S. Numerical simulation of crystallization on a stationary and rotating cooled disk // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. Volume 1867, Issue 1, 19 April 2021, № 012030. DOI: 10.1088/1742-6596/1867/1/012030.
- [10] Berdnikov V.S., Vinokurov V.V., Vinokurov V.A. Nonstationary melt flow and mixed convection in Czochralski process // Journal of Physics: Conference Series. November 2018. Volume 1105. P 012009. (IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1105 (2018) 012002 doi :10.1088/1742-6596/1105/1/012002)

## Новые критерии прогнозирования составов сплавов системы Y-Sc-Co-Al со стеклообразующей способностью

А. В. Майорова, Т. В. Куликова, П. В. Котенков, В. А. Быков

Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

В настоящее время получение объемаморфных металлических сплавов (BMGs) с большим критическим размером ( $D_{max}$ ) связано с проведением многочисленных, трудоёмких и в основном интуитивных исследований по поиску составов.

Нами впервые для системы со стеклообразующей способностью (GFA) Y-Sc-Co-Al рассчитана термодинамическая функции смешения ( $\Delta H_{mix}$ ). Ранее показано, что с помощью широко используемых параметров предсказания сплавов с высоким GFA -  $P_{HS}$ ,  $P_{HSS}$  и  $\delta$ , связанных с энтальпией смешения, энтропией рассогласования, конфигурационной энтропией и разницы в размерах атомов, невозможно выявить составы BMGs с максимальным критическим диаметром [1].

Предложен новый расчётный подход для точного определения составов BMGs, имеющих максимальный  $D_{max}$  с помощью разработанных нами параметров  $\Theta_{Co-Y}(x_{Co})$ ,  $\Theta_{Al-Y}(x_{Al})$ ,  $\Theta_{Co-Sc}(x_{Co})$ ,  $\Theta_{Al-Sc}(x_{Al})$

При определении параметров  $\Theta_{Co-Y}(x_{Co})$ ,  $\Theta_{Al-Y}(x_{Al})$ ,  $\Theta_{Co-Sc}(x_{Co})$ ,  $\Theta_{Al-Sc}(x_{Al})$  для системы Y-Sc-Co-Al использовали уравнения:

$$\Theta_{Co-Y}(x_{Co}) = P_{HSS} \left( 1 - \frac{x_{Al}R_{Al}-x_{Co}R_{Co}}{x_{Al}R_{Al}-x_{Zr}R_{Zr}} \right)_{x_{Al}, Sc=const}, \quad (1)$$

$$\Theta_{Al-Y}(x_{Al}) = P_{HSS} \left( 1 - \frac{x_{Co}R_{Co}-x_{Al}R_{Al}}{x_{Co}R_{Co}-x_{Zr}R_{Zr}} \right)_{x_{Co}, Sc=const}, \quad (2)$$

$$\Theta_{Co-Sc}(x_{Co}) = P_{HSS} \left( 1 - \frac{x_{Al}R_{Al}-x_{Co}R_{Co}}{x_{Al}R_{Al}-x_{Zr}R_{Zr}} \right)_{x_{Al}, Y=const}, \quad (3)$$

$$\Theta_{Al-Sc}(x_{Al}) = P_{HSS} \left( 1 - \frac{x_{Co}R_{Co}-x_{Al}R_{Al}}{x_{Co}R_{Co}-x_{Zr}R_{Zr}} \right)_{x_{Co}, Y=const} \quad (4)$$

где  $x$  - концентрации компонентов,  $R$  - атомный радиус элементов, подробное описание вычисления значений параметра  $P_{HSS}$  представлено в [1].

Наибольшая стеклообразующая способность (BGFA) наблюдается для составов удовлетворяющих уравнениям локальных минимумов:

$$x_{Co}^{(BGFA)} \cong \arg \min_{x_{Co}} \Theta_{Co-Y}(x_{Co}), (Sc = const) \quad (5)$$

$$x_{Al}^{(BGFA)} \cong \arg \min_{x_{Al}} \Theta_{Al-Y}(x_{Al})(Sc = const). \quad (6)$$

$$x_{Co}^{(BGFA)} \cong \arg \min_{x_{Co}} \Theta_{Co-Sc}(x_{Co}), (Y = const) \quad (7)$$

$$x_{Al}^{(BGFA)} \cong \arg \min_{x_{Al}} \Theta_{Al-Sc}(x_{Al})(Y = const). \quad (8)$$

Точки пересечения локальных минимумов  $x_{Co}^{(BGFA)}$  и  $x_{Al}^{(BGFA)}$  (уравнения 5,6 / 7,8 соответственно) соответствуют составу BGFA с максимальным  $D_{max}$ . В таблице



**Международная конференция**

1 представлены области составов системы Y-Sc-Co-Al с максимальной GFA при фиксированных значениях Y=const (уравнения 7-8)/ Sc=const (уравнения 5-6)

Таблица 1. Области составов системы Y-Sc-Co-Al с максимальной GFA при фиксированных значениях Y=const / Sc=const.

Составы при Y=const	Составы при Sc=const
Y14Al18Co24Sc44	Sc14Al20Co24Y41
Y23Al17Co22Sc38	Sc23Al19Co22Y38
Y30Al16Co21Sc33	Sc30Al17Co20Y33
Y35Al15Co19Sc31	Sc35Al16Co19Y30
<b>Y39Al15Co18Sc28</b>	<b>Sc39Al15Co18Y28</b>
Y40Al15Co17Sc28	Sc40Al14Co18Y28

Мы предполагаем, что составы Y39Al15Co18Sc28, Sc39Al15Co18Y28 будут иметь максимальным D<sub>max</sub>.

Результаты данной работы открывают перспективы для разработки надежных теоретических методов открытия новых металлических стекол.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН (№122013100200-2)

- [1] Maiorova A.V., Kulikova T.V., Ryltsev R.E. Glass-forming ability of Ni-Zr-Al alloys: the interplay of thermodynamic and geometric factors // Philos. Mag. 2021. Vol. 101. P. 1709.

### **Исследование процессов кристаллизации расплавов Al-Cu-Co при 15 ат. % Co методом ДТА**

Ю. И. Бронникова<sup>1</sup>, Л. В. Камаева<sup>2,3</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский Государственный университет, Институт математики, информационных технологий и физики, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Научный центр металлургической физики и материаловедения, 426068 Россия, г. Ижевск, ул. Барышникова 53

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, 108840 г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе 14.

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) в работе исследуются процессы кристаллизации расплавов Al-Cu-Co при 15 ат.% Co и изменении содержания Cu от 10 до 30 ат. % с шагом 2,5 ат. % при небольших скоростях охлаждения. Данный метод позволяет определить температуры фазовых превращений при нагреве и охлаждении сплавов с постоянной скоростью.

**Международная конференция**

Для каждого образца проводили серии измерений, состоящие из нескольких циклов плавление – кристаллизация, в которых варьировали или максимальную температуру, до которой нагревали расплав перед охлаждением, или скорость охлаждения. Анализ термограмм нагрева со скоростью 20 °С/мин показал, что для всех сплавов наблюдается протяженная двухфазная область, разница температур между солидусом и ликвидусом для некоторых составов превышает 500°С. Количество наблюдаемых эндотермических эффектов зависит от концентрации Си и варьируется в пределах от 2 до 7. Проведенные исследования позволили определить точные значения температур ликвидус исследованных сплавов и их концентрационное изменение. Обнаружено, что линия ликвидус для концентрационного сечения при 15 ат.% Со имеет особенность при 20 ат.% Си.

Анализ термограмм охлаждения со скоростями 20-100 °С/мин из температурного диапазона от ликвидус до 1600°С показал, что кристаллизация сплавов начинается в условиях средних переохлаждений 50-150 °С и зависит от концентрации и скорости охлаждения. Скорость охлаждения влияет как на величину переохлаждения, при котором начинается кристаллизация, так и на последовательность и характер стадий кристаллизации. Причем согласно термограммам охлаждения максимальное влияние скорости охлаждения проявляется в процессах, протекающих в низкотемпературной области (вблизи температуры солидус). Концентрации, при которых наблюдается изменение типа кристаллизации или характера концентрационного изменения переохлаждения, соответствуют особенностям на линии ликвидус, что указывает на влияние химического взаимодействия в расплавах на первом этапе кристаллизации.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 18-12-00438.

**Кинетика кристаллизации объемно-аморфного сплава  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$** 

Т. В. Куликова, В. А. Быков, Д. А. Коваленко, Р. Е. Рыльцев

Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, Екатеринбург

В последние годы металлические стёкла стали привлекать всё большее внимание из-за необычных физических свойств и большого потенциала прикладного применения [1]. Для получения новых аморфных материалов с желаемыми свойствами, необходимо понимать механизмы кинетики кристаллизации, а также влияние структуры на их свойства, которые в настоящее время до конца не изучены. В связи с этим в данной работе проведено исследование кинетики первичной кристаллизации объемно-аморфного сплава  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$ .

Для исследования кинетических параметров первичной кристаллизации образца  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$ , полученного методом вакуумного литья, были проведены ДСК измерения в интервале температур от комнатной до 870 К. Измерения проведены с помощью прибора DSC 214 Polyma Netzsch. На ДСК

## Международная конференция

кривых (см. рис. 1), снятых со скоростями нагрева 5, 10, 20, 40 К/мин, имеются характерные для кристаллизации аморфного материала calorиметрические эффекты: первый эффект в виде «ступеньки» - переход стеклования ( $T_g$ ); первый пик – первичная кристаллизация при температуре пика  $T_p$  и далее с ростом температуры несколько перекрывающихся пиков, связанных с последующими фазовыми превращениями метастабильных фаз. Именно первый пик ( $T_p$ ) иллюстрирует процесс первичной кристаллизации данного аморфного сплава.

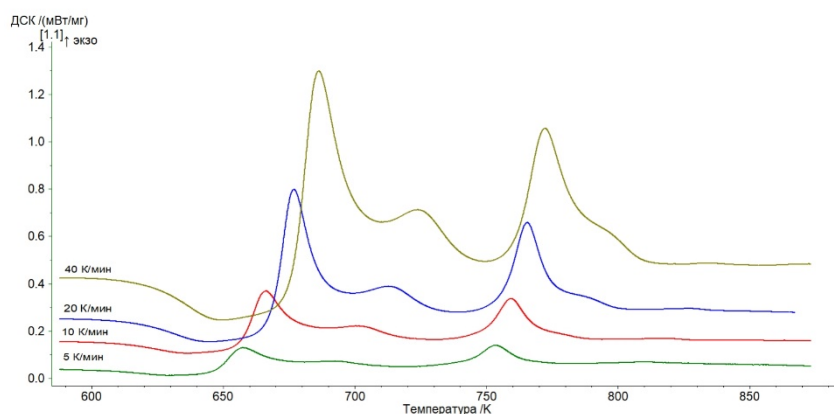


Рисунок 1.  
ДСК кривые образца  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$ , скорости нагрева 5, 10, 20, 40 К/мин.

Для кинетического анализа использовалось программное обеспечение "Thermokinetics" фирмы NETZSCH. Проведена оценка кинетических параметров: предэкспоненциального множителя и энергии активации для процесса кристаллизации аморфного образца  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$ . Для оценки параметров использовались безмодельные методы кинетического анализа - метод ASTM 2890, метод Ozawa - Flynn-Wall и Kissinger-Akahina-Sunose. Результаты расчета кинетических параметров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры первичной кристаллизации образца  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$ , определенные с помощью безмодельных методов.

	ASTM 2890	Ozawa - Flynn-Wall	Kissinger-Akahina-Sunose	Средние значения
Энергия активации $E_i$ (кДж/моль),	256	278	278	270,7
Предэкспоненциальный множитель $\lg A_i$ ( $c^{-1}$ ),	18,1	18,8	18,8	18,6

Из полученных результатов видно, что значения кинетических параметров, исследованные разными методами, очень близки между собой. Среднее значение энергии активации для аморфного образца  $Gd_{20}Ho_{20}Sc_{20}Co_{20}Al_{20}$  равно 270,7 кДж/моль. Такие высокие значения энергии активации характерны для исследованных нами ранее металлических аморфных материалов [2].

**Международная конференция**

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122013100200-2).

- [1] Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses // CRC Press (2010).  
[2] Kulikova T.V., Bykov V.A., Belozerova A.A., Murzakaev A.M., Ryltsev R.E. Crystallization kinetics of  $Al_{86}Ni_8Gd_6$  amorphous alloy // J. Non-Cryst. Solids, 2013. Vol. 378. P. 135-138.

**Анализ мезомасштабной дендритной неоднородности  
при затвердевании многокомпонентных алюминиевых сплавов**

В. М. Голод, Л. Ю. Добош

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29

Дендритный характер структуры, формирующейся при затвердевании литейных сплавов, является наиболее серьезным препятствием для актуального прогнозирования и – соответственно – управления литейными процессами, ввиду морфологической сложности непрерывно коалесценцирующей системы стволов и ветвей [1-2]. Несмотря на многолетнюю историю исследования и моделирования дендритной структуры [3], до сих пор не удалось осуществить адекватную реализацию экспериментального и/или компьютерного анализа ее мезомасштабной эволюции. Модели структурно-фазовых превращений содержат размеры междуосных промежутков  $\lambda$  [1, 2 и др.], которые вынужденно принимаются неизменным. Целью работы является статистическое исследование мезомасштабной неоднородности структуры сплава АК12, объединяющей дендриты первичного твердого раствора FCC\_A1 ( $\lambda_D$ ) с выделениями «эвтектических дендритов» [2] кремния FCC\_A1+Si ( $\lambda_E$ ). Сравнительное исследование микроструктуры проведено в образцах различной конфигурации и размеров с равноосной дендритной структурой, полученной при заливке в песчаные и металлические формы (табл. 1) [4]. Оценка размеров междуосных промежутков и формирование статистических массивов  $\lambda_D$  и  $\lambda_E$  произведены с помощью системы анализа изображений Thixomet Pro и оптического микроскопа Leica DMI 5000 на основе более 300 измерений для каждого из образцов.

Комбинированные структуры (FCC\_A1+Si) сплава АК12, приведенные на рис. 1, включают колонии (а) первичного твердого раствора (D), в промежутках между которыми на фоне эвтектического твердого раствора (E) располагаются самостоятельные агрегаты (б) игольчатых кристаллитов кремния (Si), случайно ориентированных относительно ранее возникших вторичных дендритных ветвей.

Сопоставление приведенных в табл. 1 значений  $\lambda_D$  и  $\lambda_E$  фиксирует не только многократное уменьшение мезомасштабной величины междуосных промежутков в образцах различной геометрии  $\lambda_D$  в результате повышения интенсивности теплоотвода в кокиле по сравнению с песчаной формой, а также аналогичное значительное изменение размеров эвтектических дендритов  $\lambda_E$ .

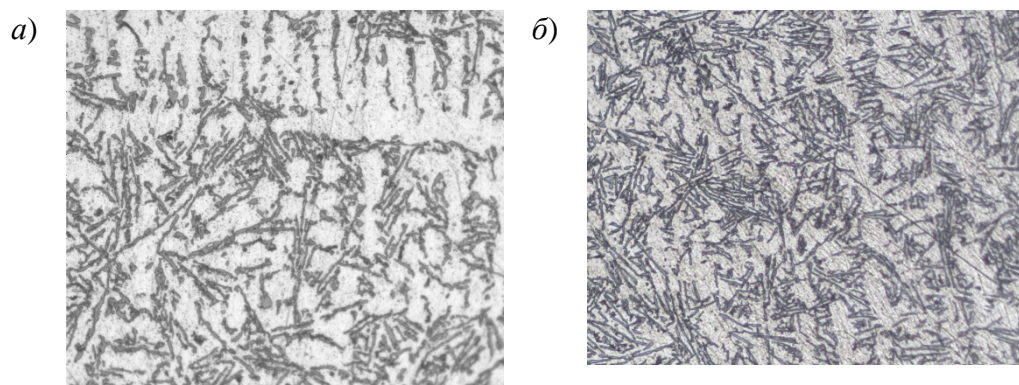


Рисунок 1. Морфология дендритов твердого раствора (Al) (а) и двойной эвтектики (Al)+(Si) (б) в сплаве АК12.

Таблица 1. Условия затвердевания и структура исследованного сплава АК12.

Образцы	Форма	$\tau_{LS}$ , с	$(\lambda_{cp})$ , мкм		$Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_D$			$Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_E$		
			$D$	$E$	$min$	$cp$	$max$	$min$	$cp$	$max$
I - II	песчаная	440 - 940	53-106	17-20	-0.42	-0.03	0.35	-0.96	-0.14	0.62
III - IV	кокиль	6.0 - 16	15-43	3.8-8.0	-0.65	0.06	0.63	-0.83	0.12	0.60
V - VI		1.8 - 5.0	9.0-36	2.3-5.2	-0.74	0.09	0.68	-1.06	0.06	0.91

Примечание: указаны экспериментальные (I-II) и расчетные (III-VI) значения  $\tau_{LS}$  - продолжительности кристаллизации образцов

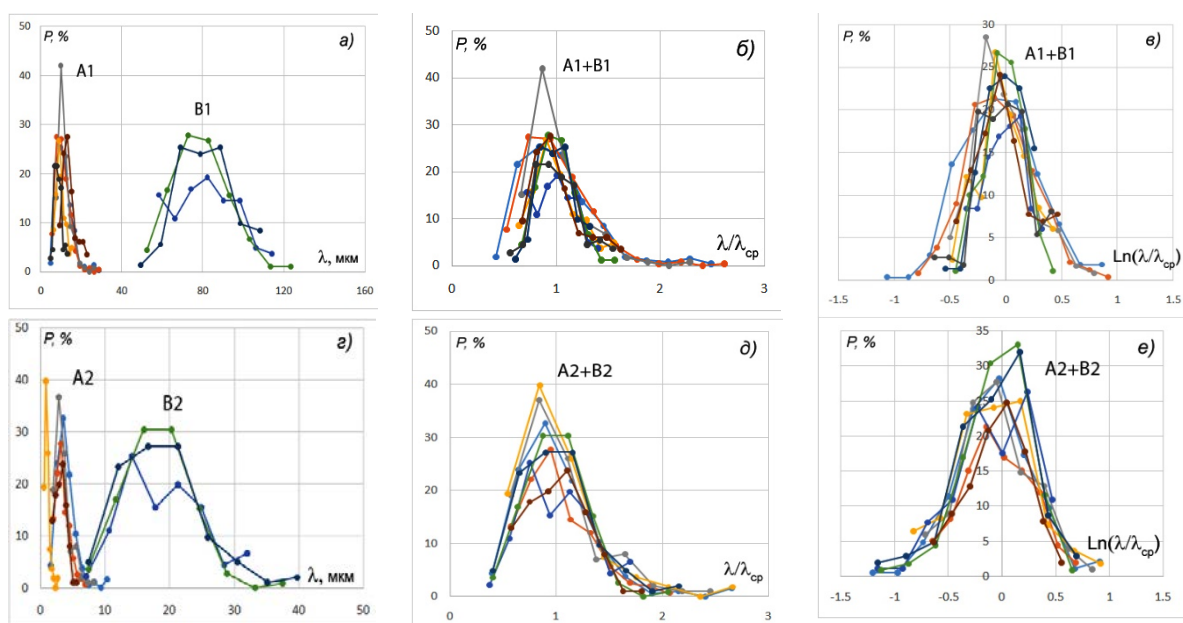


Рисунок 2. Сводные гистограммы частоты  $P$  распределения экспериментальных значений исходных структурных параметров  $\lambda$  (а и г), величины относительных  $\lambda/\lambda_{cp}$  (б и д) и логнормальных  $\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})$  (в и е)

## Международная конференция

комплексов для дендритных  $D$  ( $a-b$ ) и эвтектических  $E$  ( $z-e$ ) междуосных промежутков в исследованных образцах сплава АК12:  $A1, A2$  - кокиль;  $B1, B2$  - песчаная форма.

Растворение тонких ветвей и соответствующее утолщение массивных ветвей, происходящее при коалесценции в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона, создает условия для непрерывного и единообразного изменения размеров и морфологии всех дисперсных элементов дендритного характера (рис. 1,  $a-b$ ) независимо от физико-химического характера и величины локальных параметров (коэффициента распределения  $k$ , диффузии  $D$ , Гиббса-Томсона  $\Gamma$ , наклона поверхности ликвидуса  $p$  и др.) на последовательных этапах структурно-фазовых превращений.

В согласии с концепцией логнормального распределения параметров дендритной структуры [4-5] сводные массивы  $Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_D$  и  $Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_E$  (табл. 1) и гистограммы, приведенные на рис. 2в и рис. 2е, подтверждают симметрию их положительных и отрицательных ветвей, нулевые значения коэффициентов асимметрии и равенство левосторонних  $(\Delta Z_{min})_{D,E}$  и правосторонних  $(\Delta Z_{max})_{D,E}$  отклонений от центра симметрии при  $(\lambda/\lambda_{cp}) = 1$ . На основе приведенных в табл. 1 граничных значений параметров  $(Z_{min})_{D,E}$ ,  $(Z_{cp})_{D,E}$  и  $(Z_{max})_{D,E}$  реализуется Хи-квадрат процедура интервального оценивания и расчета обобщенных параметров неоднородности дендритной структуры [4-5].

Статистические параметры обобщенного логнормального распределения междуосных промежутков, используемые для расчета интегральной частоты  $P(z)$ , определяются совокупностью осредненных экспериментальных данных, которые представлены в табл. 1 для массива  $Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_D$ :

$$(Z_{min})_D = -0.75; (Z_{max})_D = 0.75; (Z_{cp})_D = 0;$$

и для массива  $Z[\text{Ln}(\lambda/\lambda_{cp})]_E$ :

$$(Z_{min})_E = -0.90; (Z_{max})_E = 0.90; (Z_{cp})_E = 0.$$

Отмечаемое на рис. 2а-е мезомасштабное морфологическое подобие кинетики изменения локальной дендритной и/или дендритно-эвтектической структуры в условиях коалесценции при объемном характере затвердевания не зависит от текущего соотношения долей твердой и жидкой фазы, а также кристаллической структуры выделяющейся твердой фазы, и обусловлено его тождественным капиллярно-диффузионным механизмом микромасштабными условиями его реализации. Эти универсальные обстоятельства, диктующие мультипликативный характер взаимодействия компонентов дисперсной твердо-жидкой композиции, наблюдаются в экспериментах с алюминиевыми сплавами и со сталью [4-5] и открывают возможности использования логнормальной концепции для моделирования кристаллизации различных литейных сплавов.

[1] Stefanescu D.M. // Science and engineering of casting solidification, Switzerland, Springer (2015). 556р.

[2] Курц У., Фишер Д. // Фундаментальные основы затвердевания, М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований (2013). С. 300.

**Международная конференция**

- [3] Kurz W., Rappaz M., Trivedy R. Progress in modeling solidified microstructure in metals and alloys. Part 2: Dendrites from 2001 to 2018 // Int. Mater. Reviews, 2019. Vol. 64(6). P. 311-354.
- [4] Голод В.М., Добош Л.Ю. Компьютерное моделирование и системная диагностика дендритной структуры многокомпонентных алюминиевых сплавов // Литейное производство, 2020. № 9. С. 23-30.
- [5] Голод В.М., Ле Д.К. Обобщенное уравнение мезомасштабного распределения вторичных междоусных промежутков дендритов для стального литья // Материаловедение. Энергетика, 2020. Т.26, № 3. С. 101-116.

**Микроструктура сплава Al-Si легированного металлами при высокоскоростном затвердевании**

О. В. Гусакова<sup>1</sup>, В. Г. Шепелевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Международный государственный экологический институт имени А.Д. Сахарова Белорусского государственного университета, факультет мониторинга окружающей среды, кафедра ядерной и радиационной безопасности, Беларусь, г. Минск, ул. Долгобродская 23/1

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, физический факультет, кафедра физики твердого тела, 220030 Беларусь, г. Минск, пр. Независимости 4

Сплавы алюминия с кремнием в качестве основного легирующего элемента являются наиболее широко используемыми алюминиевыми сплавами. При равновесных и квазиравновесных условиях затвердевания эвтектическая фаза в этих сплавах образована твердыми и хрупкими кремниевыми пластинами в алюминиевой матрице. Такие кремниевые пластины могут служить путями распространения трещин, ухудшающими ударную вязкость материала. Повышение пластичности материала осуществляется при изменении формы включений кремния от пластинчатой к разветвленной, каралловидной и равноосной. Это достигается при добавлении различных модификаторов и увеличением скорости затвердевания [1]. В частности, в методе сверхбыстрой закалки из расплава достигается скорость охлаждения расплава  $10^5 - 10^7$  К/с. Определены общие закономерности влияния высокоскоростного затвердевания на микроструктуру сплавов, выражающиеся в измельчении структурных составляющих, повышении растворимости примесных элементов, образовании новых фаз, аморфизации и т. д. Особый научный интерес представляет исследование микроструктуры эвтектических сплавов, в том числе таких практических важных сплавов, как силумины. Целью настоящей работы является исследование влияния высокоскоростного затвердевания на микроструктуру сплава Al-Si около эвтектического состава дополнительно легированного металлами.

Фольга получалась методом сверхбыстрой закалки из расплава при растекании капли расплава по полированной поверхности медного барабана кристаллизатора. Диаметр барабана 20 см, скорость вращения 25 об/с. Для



## Международная конференция

исследования выбиралась фольга толщиной 70-80 мкм. Исследовалась микроструктура поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору (поверхность *A*), противоположенной поверхности (*B*). Для исследования микроструктуры приготавливались шлифы в поперечном и продольном сечениях фольги, а также шлиф под небольшим углом к поверхности фольги. Микроструктура сплавов исследовалась с помощью РЭМ. Распределение элементов изучалось с помощью рентгеноспектрального микроанализатора с энергодисперсионным детектором. Зеренная структура анализировалась методом ДОЭ в слоях у стороны фольги *A* и *B*. В работе представлены результаты исследования микроструктуры фольги сплава Al- 12,0 мас.% Si - 0,8 мас.% Mg- 0,4 мас.% Mn 0,7 мас.% Fe - 0,9 мас.% Ni - 1,7мас.% Cu.

Общий вид микроструктуры в поперечном сечении фольги сплава Al- 12,0 мас.% Si - 0,8 мас.% Mg- 0,4 мас.% Mn 0,7 мас.% Fe - 0,9 мас.% Ni - 1,7мас.% Cu представлен на рис. 1.

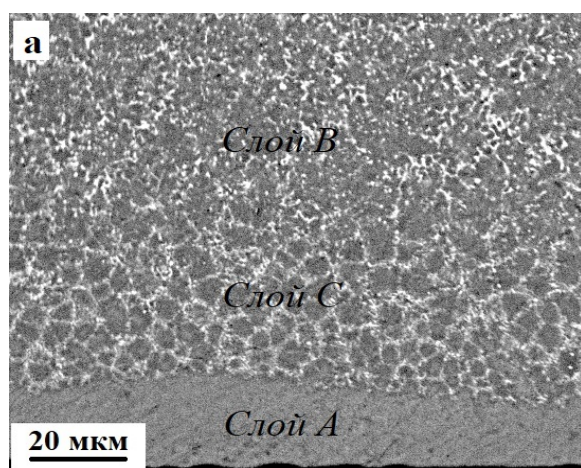


Рисунок 1.

Общий вид микроструктуры в поперечном сечении фольги сплава Al - 12,0 мас.% Si -0,8 мас.% Mg- 0,4 мас.% Mn 0,7 мас.% Fe - 0,9 мас.% Ni - 1,7 мас.% Cu.

Слоистая микроструктура, характерна для быстрозатвердевшей фольги, полученной методом сверхбыстрой закалки из расплава, в том числе для аномальных эвтектических сплавов и обусловлена изменением условий на границе фаз твердое тело-расплав. Микроструктура слоя *A* состоит из равномерно распределенных наноразмерных частиц фазы кремния и интерметаллических соединений, как показано на рис. 2 а и б. Такая микроструктура может быть сформирована в результате непрерывного распада пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, образующегося в слое *A* при безразделительном затвердевании [2]. Методом ДОЭ установлено, что средний размер зерен на поверхности фольги, прилегающей к кристаллизатору, составляет 3,4 мкм (рис. 2с).

Наибольший интерес представляет вид микроструктуры в слое *C*, состоящей из сфероидальных образований. Исследования микроструктуры шлифов фольги в трех взаимно перпендикулярных плоскостях показало их сфероидальную форму. В центре образований находится область, равномерно заполненная кремнием, что подтверждается картой распределения кремния (рис. 2б). Присутствие частиц интерметаллических соединений обеспечивает светлый цвет на изображении микроструктуры, полученных на РЭМ в отраженных



## Международная конференция

электронах. В окружении этой области наблюдаются выделения алюминия и кремния. Основной объем интерметаллических соединений формируется на границе области.

В слое *B* кристаллизация протекает с образованием микрокристаллических зерен Al. Их средний размер на свободно затвердевающей поверхности слоя *B* составляет 4,2 мкм. Микроструктура состоит из дендритов  $\alpha$ -Al и смеси включений эвтектического кремния и алюминия в междендритном пространстве.

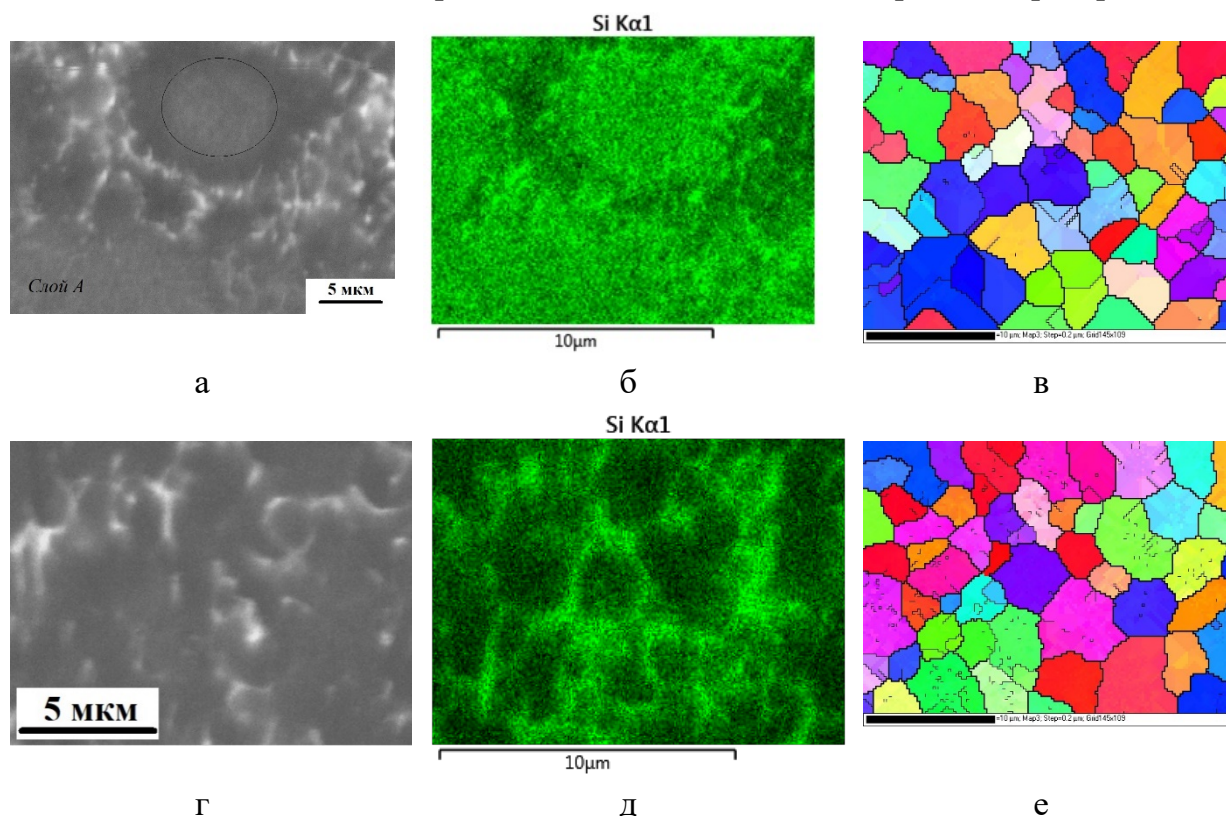


Рисунок 2. Изображение микроструктуры (а, г), распределение элементов (б, д) и зеренной структуры (в, е) в слоях *A* и *B* фольги сплава Al - 11,0 мас.%Si - 0,8 мас.% Mg - 0,4 мас.% Mn 0,7 мас.% Fe - 0,9 мас.% Ni - 1,7 мас.% Cu.

Сфероидальные структуры в среднем слое фольги встречаются в фольге толщиной от 50 до 100 мкм в сплавах с концентрацией кремния от 10 до 12,5 мас.%, легированных металлами как в приведенном примере. Травление алюминия показало наличие в сфероидах наноразмерных ячеек. Мы предполагаем, что обнаруженная особенность микроструктуры обусловлена существованием значительной по объему двухфазной «мягкой» зоны между затвердевшей частью и расплавом.

- [1] Liu Q., Liu M., Xu C., Xiao W., Yamagata H., Xie S., Ma C. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al-7Si alloys // *Materials Characterization*, 2018. Vol. 140, P. 290-298.
- [2] Gusakova O., Shepelevich V., Alexandrov D., Starodumov I. Formation of the microstructure of rapidly solidified hypoeutectic Al-Si alloy // *The European Physical Journal Special Topics*, 2020. Vol. 229, P. 417-425.

### Микроструктура и механические свойства сплава $Al_{90}Gd_{10}$ после баротермической обработки

А. С. Данилова<sup>1</sup>, С. Г. Меньшикова<sup>2</sup>, А. А. Шушков<sup>2</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский Государственный университет, Институт математики, информационных технологий и физики, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

Сплавы Al-РЗМ обладают высокими конструкционными свойствами, в перспективе - высокорезистивные и энергосберегающие элементы. При концентрациях РЗМ менее 20% получают материалы в аморфном и нанокристаллическом состояниях. В последнее время активно исследуются структура и свойства этих сплавов, полученных в экстремальных условиях. Экстремальные условия (высокие и сверхвысокие давления и температуры, сильные и сверхсильные электрические и магнитные поля и т.п.) - база для создания новых функциональных материалов.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности формирования новых фаз в сплаве  $Al_{90}Gd_{10}$  (ат.%) при быстром затвердевании его расплава под высоким давлением, а также в результате прессования сплава под высоким давлением без плавления.

Образцы получали под высоким давлением в камере типа «тороид» в квазигидростатических условиях. Первый образец получен охлаждением расплава со скоростью 1000 град/с при высоком давлении 10 ГПа, температура закалки составляла 1800 К. Второй образец - путем прессования исходного образца при высоком давлении 5 ГПа без плавления. Для полученных образцов с помощью методов микроиндентирования, рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии проведены сравнительные исследования микроструктуры и объемных физико-механических свойств.

Структура исходного образца представлена двумя равновесными фазами  $\alpha Al$  и  $Al_3Gd$ . По сравнению с исходным образцом микроструктура обоих образцов измельченная и уплотненная. В образце без плавления, кроме фаз  $\alpha Al$  и  $Al_3Gd$ , обнаружена фаза составом  $Gd_{54.6}Al_{45.4}$ , обладающая повышенными почти в 10 раз значениями твердости (ГПа) и приведенного модуля упругости (ГПа), по отношению к среднему значению твердости образца (1.28 ГПа). В образце с плавлением - фаза составом  $Al_{91.5}Gd_{8.5}$ . Средняя твердость образца с плавлением (при исключении фазы  $Gd_{54.6}Al_{45.4}$ ) в 1.2 раза выше, чем в образце, спрессованном без нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-22-00674. При выполнении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

## Влияние режимов нестационарного сопряжённого теплообмена на форму фронта кристаллизации в методе Бриджмена-Стокбаргера

В. С. Бердников, С. А. Кислицын, К. А. Митин, В. А. Гришков

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1

Метод Бриджмена-Стокбаргера относится к методам направленной кристаллизации из расплавов и используется для получения кристаллов различного назначения: кристаллы полупроводниковых материалов, материалы для лазерной техники, сцинтилляторов и дозиметров, нелинейной и инфракрасной оптики, мультикремния для солнечных батарей. Суть метода заключается в том, что наполненный шихтой тигель разогревается в верхней части многозонной трубчатой печи. После расплавления шихты и выдержки для гомогенизации расплава тигель плавно опускается в холодную зону, где в условиях заданного градиента температуры от охлаждаемого дна вверх идёт процесс кристаллизации. Основным недостатком является контакт расплава и растущего кристалла со стенками тигля, вследствие чего в кристалл могут попадать примеси и появляются механические напряжения из-за разности коэффициентов теплового расширения кристаллов и материалов тиглей.

При разработке метода в его основу было заложено предположение о том, что при донном охлаждении тигля с расплавом можно подавить свободную конвекцию расплава, тем самым обеспечив рост кристалла в диффузионном режиме (в режиме теплопроводности). Предполагалось, что в результате рост кристалла происходит с плоским, оптимальным с точки зрения технологии, фронтом кристаллизации. Технологическая практика показывает, что в методах направленной кристаллизации рост кристаллов с плоским фронтом часто обеспечивает наиболее однородное радиально-азимутальное распределение электрофизических свойств в плоскости нормальной к направлению роста [1, 2].

Численное моделирование в режиме сопряжённого кондуктивного теплообмена между кристаллом, расплавом и стенками тигля показывают, что в режиме теплопроводности форма фронта кристаллизации может существенно отличаться от плоской [3]. В то же время в работе [4] было показано, что из-за различной теплопроводности расплава и стенок тигля возникает радиальный градиент температуры, вследствие чего в расплаве неизбежно появляются конвективные течения. Хорошо известно [5], что равномерное вращение неизотермической гидродинамической системы, находящейся в поле силы тяжести, приводит к снижению интенсивности конвективного течения или к повышению порогов её устойчивости в зависимости от скорости вращения и значений числа Рэлея. Из работы [6] известно, что с помощью подбора скорости вращения тигля на начальной стадии роста кристалла возможно добиться зарождения единственного центра кристаллизации в приосевой области, в том числе и для плоскодонных тиглей.

Несмотря на большое количество работ, посвящённых экспериментальным и численным исследованиям процессов кристаллизации в методе Бриджмена-

**Международная конференция**

Стокбаргера, вследствие нелинейности взаимодействия различных механизмов генерации течения, ответов на многие вопросы нет [3]. Основными задачами фундаментальных исследований в данной области технологий становятся изучение основных свойств конвективного течения в условиях сопряжённого теплообмена, оценка роли гидродинамики расплава в формировании формы фронта на различных стадиях роста кристалла и в процессах массообмена вблизи фронта кристаллизации; поиск технологически приемлемых способов управления гидродинамикой и конвективным тепло- и массообменом на различных стадиях процесса получения слитка. Метод Бриджмена-Стокбаргера — высокотемпературный процесс. Прямые экспериментальные исследования являются дорогостоящими и трудоёмкими. Для понимания сути протекающих процессов, необходимо иметь исчерпывающую информацию о нестационарных полях температуры в расплавах, кристаллах и в стенках тигля. Экспериментально измерить характеристики нестационарных полей температуры во всей сложной составной области «тигель — расплав — кристалл» практически невозможно. Поэтому целесообразно численно исследовать протекающие в системе сопряжённые процессы тепло- и массообмена [6–9].

В данной работе численно методом конечных элементов в режимах сопряжённого конвективного теплообмена исследованы процессы кристаллизации воды, как жидкости–имитатора расплавов, имеющих аномальную зависимость плотности от температур, гептадекана и кремния в плоскодонных цилиндрических неподвижных и вращающихся тиглях. Кристаллизация гептадекана и воды исследовалась в тиглях из оргстекла. Кристаллизация гептадекана изучена в зависимости от скорости опускания тигля в холодную зону. Кристаллизация воды исследовалась с учётом зависимости плотности от температуры и теплоты фазового перехода. Кристаллизация кремния исследовалась в графитовом тигле. Изучено влияние начального перегрева расплава относительно температуры кристаллизации, скорости опускания тигля в холодную зону и продольного градиента температуры на внешней стороне стенок тигля. Во всех перечисленных случаях опускание тигля имитировалось перемещением снизу вверх точки излома в распределении температуры на внешней стороне стенок тигля. Точка излома - это граница перехода от нагретого до начальной температуры участка стенки к области с заданным градиентом температуры. Проведено сравнение форм фронтов кристаллизации в режимах конвективного теплообмена и в режимах нестационарной теплопроводности. В конвективных режимах кристаллизации кремния обнаружена возможность существования вторичного вихря над фронтом кристаллизации.

Для установления адекватности результатов численного моделирования полезно сравнить полученные результаты с данными экспериментальных исследований. Проведены согласованные численные и экспериментальные исследования развития течения и влияния локального теплообмена на формы фронтов кристаллизации воды в плоских моделях с равномерным донным охлаждением [7–11]. Исследована гидродинамика и эволюция формы фронтов кристаллизации с помощью цифровой видеосъемки и визуализации течения

**Международная конференция**

воды полимерными частицами. Оптическими методами изучена эволюция полей температуры и формы фронтов кристаллизации [10, 11].

- [1] Критская Т.В. // Современные тенденции получения кремния для устройств электроники, Запорожье: ЗГИА (2013). С. 354.
- [2] Анфимов И. М., Бердников В. С., Выговская Е. А. и др. Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского // Изв. ВУЗов. Материалы. электрон. Техники, 2007. № 4. С. 40-44.
- [3] Митин К.А., Бердников В.С., Кислицын С.А. Зависимость формы фронта кристаллизации от режима теплообмена в методе Бриджмена-Стокбаргера // Вычислительная механика сплошных сред, 2019. Т. 12, №1. С 106-116.
- [4] Бердников В.С., Филиппова М.В., Красин Б.А., Непомнящих А.И. Численное моделирование теплофизических процессов при выращивании кристаллов мультикремния методом Бриджмена-Стокбаргера // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13. №2. С. 275-293.
- [5] Chandrasekhar S. // Hydrodynamic and hydromagnetic stability. Oxford: Clarendon Press (1961).
- [6] Кислицын С.А., Митин К.А., Бердников В.С. Моделирование процессов теплообмена при росте монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера в неподвижных и вращающихся тиглях // Вычислительные технологии, 2021. Т. 26. №1. С. 21-32.
- [7] Berdnikov V.S., Kislitsyn S.A., Mitin K.A. The Influence of Prandtl numbers of melts and crucible materials on the features of crystal growth by the Bridgman method // Journal of Physics: Conference Series, 2019. Vol. 1382. P. 012120.
- [8] Kislitsyn S. A., Berdnikov V. S., Mitin K. A. Shape control of the crystal-melt interface in the Bridgman method // Journal of Physics: Conference Series, 2020. Vol. 1677. P. 012087.
- [9] Guselnikova O.O., Kislitsyn S.A., Berdnikov V.S., Mitin K.A. Numerical simulation of the crystallization front propagation during the bottom cooling of a flat layer of water // Journal of Physics: Conference Series, 2019. Vol. 1382. P. 012109.
- [10] Zolotukhina O.S., Arbuzov V.A., Berdnikov V.S., Dubnishchev Yu.M., Grishkov V.A., Kislitsyn S.A., Mitin K.A. Integrated studies of convection and ice layer formation during cooling of the bottom of a rectangular cavity // Journal of Physics: Conference Series, 2019. Vol. 1382. P. 012203.
- [11] Арбузов В.А., Арбузов Э.В., Бердников В.С., Дубнищев Ю.Н., Мелёхина О.С. Оптическая гильберт-диагностика конвективных структур и фазового перехода в горизонтальном слое переохлажденной воды // Журнал технической физики, 2017. Т. 87. № 10. С. 1592-1595.

## Влияние концентрации Со на переохлаждения расплавов Al-Cu-Co при 25 атомных % Cu

Т. И. Латыпов<sup>1</sup>, Л. В. Камаева<sup>2,3</sup>, Н. М. Щелкачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский Государственный Университет, Институт математики, информационных технологий и физики, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Научный центр металлургической физики и материаловедения, 426068 Россия, г. Ижевск, ул. Барышникова 53

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, 108840 Россия, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе 14.

Система Al-Cu-Co имеет стабильную квазикристаллическую фазу – d-AlCuCo с декагональной структурой. Существование таких фаз в твердом состоянии часто связывают с икосаэдрическим ближним порядком в расплавах. Поэтому системы на основе алюминия, в которых наблюдаются сложные кристаллические структуры, а также равновесные квазикристаллические фазы рассматриваются как перспективные объекты для исследования структурной наследственности при кристаллизации. В связи с этим в работе исследована концентрационная зависимость переохлаждения ( $\Delta T$ ) расплавов Al-Cu-Co в области стехиометрии d- фазы (при 25 ат.% Cu и 2.5-20 ат.% Co).

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в условиях охлаждения расплава в контейнере из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшими скоростями (10-100 °C/мин).

По термограммам ДТА в режиме нагрева были определены температуры всех фазовых превращений в исследуемых сплавах, что позволило построить область концентрационного сечения тройной диаграммы состояния системы Al-Cu-Co при 25 ат.% Cu.

Анализ процессов кристаллизации при охлаждении со скоростями 10-100 °C от различных температур расплава из интервала от температуры ликвидус до 1650 °C позволил определить концентрационное поведение переохлаждения, при котором начинается кристаллизация в выбранных условиях. Увеличение концентрации Со в сплаве приводит к росту величины переохлаждения от 10 °C при 2.5 ат.% до 150 °C при 20 ат.% Со, но в области концентраций 10-12.5 ат.% рост замедляется, что приводит к особенности на концентрационной зависимости  $\Delta T$  в этой области концентраций. Полученная концентрационная зависимость переохлаждения находится в хорошем согласии с линией ликвидус и изотермами вязкости расплавов Al-Cu-Co.

Обнаруженные особенности концентрационного влияния на процессы кристаллизации обсуждаются с учетом полученных с помощью методов *ab initio* молекулярно-динамического моделирования данных об изменении химического ближнего порядка в расплавах.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 18-12-00438.

## Structural transformations and thermal stability of RhGe synthesized under high temperature and pressure

M. V. Magnitskaya<sup>1</sup>, L. V. Kamaeva<sup>2,1</sup>, N. M. Chtchelkatchev<sup>1</sup>,  
A. A. Suslov<sup>2</sup>, A. V. Tsvyashchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, 108840 Russia, Moscow, Troitsk

<sup>2</sup>Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 426067 Russia, Izhevsk

Transition metal monogermanides with a noncentrosymmetric B20-type crystal structure (space group №198) have long attracted the attention of researchers (see, e.g. [1, 2]), since they represent a promising basis for the design of new thermoelectrics and spintronics-related materials. In this talk, the stability and phase transformations in the metastable phase B20-RhGe were studied both experimentally and by *ab initio* density-functional calculations.

Theoretically, we predicted the energetically favorable polymorphic modifications using the evolutionary algorithm USPEX [3] combined with the VASP package [4]. The stability regions of low-energy phases on the pressure–temperature phase diagram (Fig. 1) were found within the quasi-harmonic approximation (QHA). It follows from our calculations that the existence of a structure stable at nonzero temperatures can be efficiently established by a zero-temperature evolutionary search, if this structure appears in the output short-list of low-energy states.

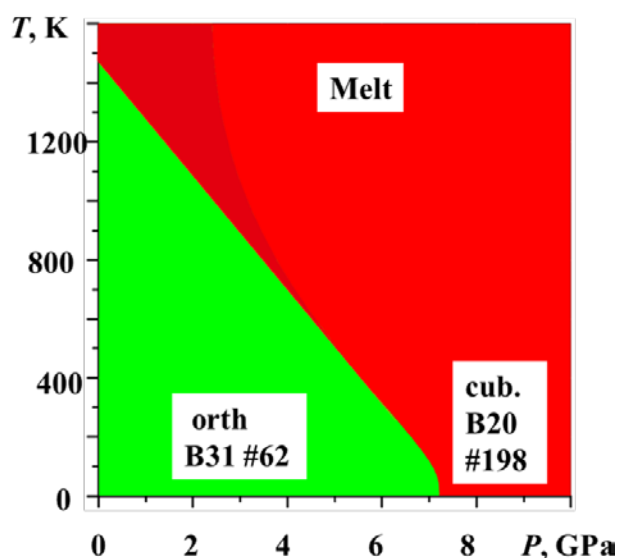


Figure 1.  
Calculated ( $P$ ,  $T$ ) phase diagram of RhGe. Symmetry, structure type and the space group number of found phases are indicated.

The experiments included synthesis under high-pressure–high-temperature conditions as described in [2] and examination of the obtained samples by means of differential scanning calorimetry (DSC). The DSC measurements were performed with heating in the temperature range 310 K to 1573 K and subsequent cooling at a rate of 10 K/min (see [1] for technical details). X-ray diffraction analysis (XRD) and optical of both the initial samples obtained at high pressure and samples after DSC



measurements was also carried out. The microstructure of the samples before and after DSC heating was also investigated (Fig. 2).

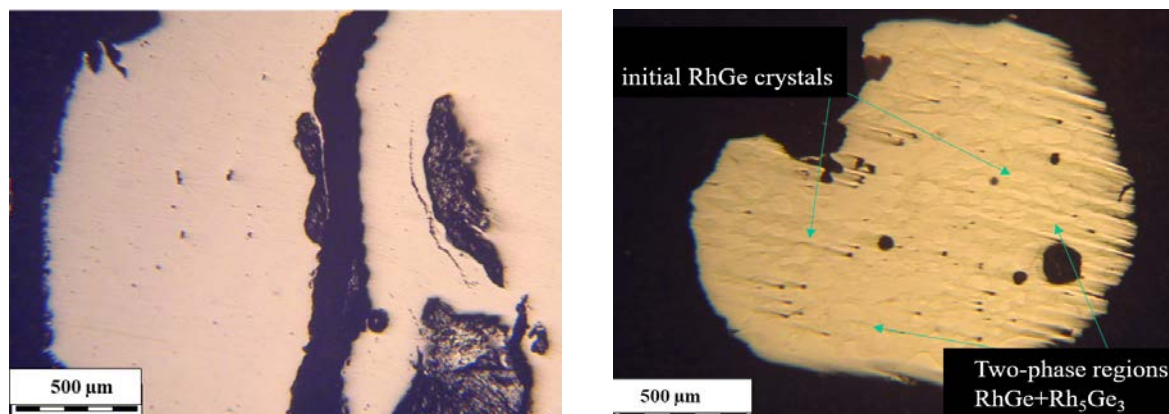


Figure 2. Optical micrographs of RhGe samples before and after the DSC heating. Left, the initial single-phase sample of the metastable high-pressure phase RhGe. Right, a sample after heat treatment, containing two-phase regions (RhGe+Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>).

The calculations show that the B20 structure is denser than the orthorhombic B31-type one (low-pressure ground state) and becomes energetically preferred at  $P \sim 7$  GPa (at  $T = 0$ ). Up to 100 GPa, the B20 phase remains a high-pressure ground state. A phase transition from the B31 phase to the B20 phase is accompanied by a decrease in the specific volume of about 5.4%. These results are consistent with available experimental information. Figure 1 shows that as temperature increases, the B31–B20 transition takes place at progressively lower pressures. This finding can be useful to optimize the synthesis conditions, thereby reducing the number of defects that appear in the sample during solidification.

Our measured DSC thermogram was used to determine the temperatures of phase transformations, which were then compared with the known equilibrium state diagram (ESD). According to the XRD analysis, the initial sample has the cubic B20 structure, which is non-equilibrium under normal conditions. On the DSC heating curve, there is first pronounced exothermic effect at  $\sim 700$  K, which, probably, corresponds to a transition from the B20 phase to the equilibrium B31 phase. On further heating, we observed four endothermic peaks, whose temperatures slightly different from those corresponding to transitions in the ESD. These moderate deviations are probably due to the metastable nature and residual microstresses typical of non-equilibrium phases synthesized under high pressure.

After the complete melting of the sample and its subsequent crystallization upon cooling, two phases – orthorhombic RhGe and tetragonal Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>– are formed. The transition from non-equilibrium to equilibrium state does not occur immediately (in one stage), but through a sequence of phase transformations.

Figure 2 shows the observed microstructures of experimental samples before and after the heat treatment. As is seen in the figure, the initial sample of RhGe is single-phase. The sample after DSC heating consists of two structural regions: primary crystals of RhGe (light areas) and two-phase areas (RhGe+Rh<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>).



**Международная конференция**

On the whole, our calorimetric measurements reveal that the behavior of the metastable RhGe phase is different from equilibrium phases. Its properties depend on the preparation method and sample prehistory.

This work was carried out with the financial support of Russian Science Foundation under Grant RSF 18-12-00438.

- [1] Kamaeva L.V., Chtchelkatchev N.M., Suslov A.A., Magnitskaya M.V., Tsvyashchenko A.V. Structural and thermal stability of B20-type high-pressure phases FeGe and MnGe // *J. Alloys Compd.*, 2021. Vol. 888. P. 161565.
- [2] Tsvyashchenko A., Sidorov V., Fomicheva L. et al. High pressure synthesis and magnetic properties of cubic B20 MnGe and CoGe // *Solid State Phenom.*, 2012. Vol. 190. P. 225.
- [3] Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications // *J. Chem. Phys.*, 2006. Vol. 124. P. 244704.
- [4] Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*, 1996. Vol. 54. P. 11169.

**Влияние нестационарного сопряжённого теплообмена на форму фронта кристаллизации в методе горизонтальной направленной кристаллизации**

В. С. Бердников, С. А. Кислицын, К. А. Митин, В. А. Гришков, А. В. Михайлов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 1

Монокристаллы различных материалов широко применяются в электронике, лазерной технике, нелинейной оптике и других областях современной техники и технологиях. Эффективность работы устройств в значительной мере зависит от качества и размеров монокристаллов. Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) – один из основных методов получения монокристаллов из расплавов [1]. Нестационарные процессы конвективного тепло-массообмена вблизи фронта кристаллизации, могут быть причиной разнообразных дефектов в кристалле (дислокации, макро- и микронеоднородности, полосчатые распределения примесей). Как и в других методах направленной кристаллизации, рост кристалла происходит в условиях сопряжённого конвективного теплообмена у фронта кристаллизации. От особенностей локального теплообмена зависят формы фронтов кристаллизации, поля температуры и градиентов температуры в затвердевшем материале, от которых зависит производительность технологических процессов и однородность кристаллографических характеристик кристаллов [1, 2]. Развитие технологий получения совершенных монокристаллов выдвигает повышенные требования к определению условий оптимальных технологических режимов. Для этого необходимы, в частности, адекватные расчёты полей температуры и градиентов

**Международная конференция**

температуры, полей термических напряжений в кристалле в процессе роста [1]. Актуальными остаются исследования особенностей гидродинамики расплавов, сопряжённого конвективного теплообмена и их влияния на поля температуры в системе «расплав – кристалл», так как их результаты необходимы для оптимизации и разработки методов управления технологическими процессами.

Для технологического процесса ГНК в контейнере со всеми смоченными расплавом стенкам или со свободной верхней границей слоя расплава, упрощённой моделью является процесс кристаллизации расплава в прямоугольной полости с нагретыми до разных температур вертикальными стенками [2-5]. Эта модель позволяет изучить особенности влияния установившегося и нестационарного конвективного теплообмена на форму фронта кристаллизации и скорость роста кристалла. Особенностью, существенно влияющей на процессы гидродинамики и теплообмена, является инверсная зависимость плотности от температуры для расплавов галлия, эвтектики кадмий–ртуть–теллур и некоторых других веществ и материалов, технологии получения монокристаллов которых необходимо отрабатывать или оптимизировать с целью повышения кристаллографического качества. Инверсная зависимость плотности расплава от температуры вблизи температуры кристаллизации вносит особенности в гидродинамику расплавов у фронта кристаллизации и в распределения локальных тепловых потоков. Следствием является влияние на форму фронта кристаллизации. При проведении экспериментальных исследований целесообразно использовать воду, как жидкость-имитатор расплава. Это обусловлено инверсной зависимостью плотности воды от температуры в окрестности 4 °С.

Данная работа является логическим продолжением исследований конвекции в прямоугольных полостях при стационарных и нестационарных граничных условиях в однофазных средах и при наличии кристаллизации [2–5]. Проведены экспериментальные исследования на физической модели метода горизонтальной направленной кристаллизации. С использованием современного тепловизора исследованы зависимости нестационарных полей температуры от времени на свободной поверхности расплава гептадекана и воды. С использованием цифровой видеосъёмки исследованы поля скорости и зависимость формы фронтов кристаллизации от времени. Обработка тепловизионных фильмов позволила получить распределения температуры на свободной поверхности в различные моменты времени и построить поля изотерм. Обработка цифровых видеофильмов позволила получить количественные данные о полях скорости, об эволюции формы фронта кристаллизации и скорости кристаллизации. Выполнено численное моделирование нестационарного сопряжённого конвективного теплообмена и его влияния на форму фронта кристаллизации с учётом и без учёта инверсной зависимости плотности расплава от температуры. Исследования при различных граничных условиях на верхней границе слоя расплава позволяют понять относительную роль сил плавучести и термокапиллярного эффекта в генерации конвективного течения и на процессы ламинарно-турбулентных переходов. При развитии неустойчивости конвективных течений исследованы амплитудно-частотные характеристики пульсаций температуры в набегающем на фронт кристаллизации потоках и их

**Международная конференция**

влияние на мгновенные формы фронтов кристаллизации. Результаты численного моделирования существенно дополняют эксперимент в части распределений температуры в жидкости и в твёрдом теле на разных этапах роста кристалла.

Полученные данные могут быть полезны при анализе процессов роста кристаллов методом горизонтально направленной кристаллизации веществ. Из совокупности полученных данных понятно, в каком направлении необходимо корректировать температурные граничные условия можно организовать рост кристалла с почти плоским фронтом.

- [1] Багдасаров Х. С., Горяинов Л. А. // Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией, М.: Физматлит (2007). С. 224.
- [2] Бердников В. С., Гапонов В. А., Коврижных Л. С. // Инж.-физ. журн., 2001. Т. 74. № 4. С. 116 – 121.
- [3] Бердников В. С., Кислицын С. А., Митин К. А. Численное моделирование процессов роста кристаллов методом горизонтальной направленной кристаллизации из расплавов с различными числами Прандтля // Известия РАН. Серия физическая, 2017, Т. 81, № 10, С. 1389–1394
- [4] Berdnikov V.S., Kislitsyn S.A., Grishkov V.A. Dependence of the form of crystallization front on boundary conditions in a method of the horizontal unidirectional solidification // Journal of Physics: Conference Series, 2018. Vol. 1105. P 012052.
- [5] Kislitsyn S. A., Berdnikov V. S. Numerical studies of the advective flow of heptadecane in a horizontal layer with a longitudinal temperature gradient at the lower boundary// Journal of Physics: Conference Series, 2021. Vol. 2119. P. 012085.

**Релаксация в аморфизирующихся расплавах Al-R (R = Ce, Sm)**

А. Л. Бельтюков<sup>1</sup>, Б. А. Русанов<sup>2</sup>, Д. А. Ягодин<sup>3</sup>, А. И. Мороз<sup>3</sup>, Е. В. Стерхов<sup>3</sup>,  
Л. Д. Сон<sup>3,4</sup>, В. И. Ладьянов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский Федеральный исследовательский Центр УрО РАН, 426067, Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

<sup>2</sup>Уральский государственный педагогический университет, 620091, Россия, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов 26

<sup>3</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе системы Al-R представляют собой класс новых материалов. Данные сплавы могут быть получены при закалке из расплавов, так что состояние перед закалкой – важный технологический аспект. Информацию об особенностях строения сплавов в жидком состоянии можно получить из исследований теплофизических свойств.

**Международная конференция**

При этом в расплавах эвтектических систем часто наблюдаются аномалии этих свойств, свидетельствующие о резких изменениях атомной структуры расплавов при изменении температуры, а также о долговременной релаксации [1]. В настоящей работе исследованы вязкость, плотность и электросопротивление сплавов Al-Ce(Sm), склонных к аморфизации, в широком интервале температур.

Образцы бинарных заэвтектических сплавов Al-Ce(Sm) состава  $Al_{91}Ce_9$  и  $Al_{90}Sm_{10}$  были получены путем электродуговой плавки в печи Centorr 5SA в атмосфере очищенного гелия. В качестве исходных компонентов использовался алюминий марки ЧДА (99,95 мас.%), Ce 98,9 мас.% и Sm 98,9 мас.%. С целью гомогенизации полученные образцы переплавлялись 5 раз.

Вязкость сплавов измерена на автоматизированной установке с использованием метода затухающих крутильных колебаний (метод Швидковского) от температуры ликвидус до  $T = 1400$  °C. Для каждого образца проводилась серия опытов по измерению вязкости в режиме нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 20 °C с изотермическими выдержками при каждой температуре в течение 3 минут. Кроме того, были получены температурные зависимости вязкости в режимах повторного нагрева/охлаждения, а также временные зависимости при температурах  $T \sim 1050$ ,  $\sim 1200$ ,  $\sim 1300$ ,  $\sim 1400$  °C.

Плотность сплавов измерялась методом проникающего гамма-излучения от комнатной температуры до  $T = 1600$  °C. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 °C/мин в атмосфере гелия. Кроме того, для исследованных составов получены временные зависимости при температурах выше температуры ликвидус.

Электрическое сопротивление измерено в температурном интервале от 25 °C до 1400 °C методом вращающегося магнитного поля. Образец в тигле располагался в печи установки, на которой закреплены катушки статора, создающего вращающееся магнитное поле. При этом величина отклонения образца от положения равновесия пропорциональна величине электропроводности. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 °C/мин в атмосфере гелия.

По результатам измерений вязкости установлено, что температурные зависимости сплавов  $Al_{91}Ce_9$  и  $Al_{90}Sm_{10}$  при нагреве и охлаждении не совпадают, если нагрев был ниже 1250 °C (т.н. температурный гистерезис). На изотермах исследованных образцов при различных температурах наблюдается долговременная релаксация, после которой температурный гистерезис пропадает.

На температурных зависимостях плотности исследованных составов также обнаружен гистерезис при температурах ниже  $T = 1250$  °C. В изотермическом режиме при температурах незначительно выше температуры ликвидус переход сплавов в равновесное состояние начинается не сразу, а спустя десятки минут, после чего плотность начинает практически монотонно уменьшаться. При этом после кристаллизации образцов при повторном измерении результаты воспроизводятся в пределах погрешности.

По результатам измерений электрического сопротивления установлено, что в кристаллическом состоянии исследованные сплавы характеризуются линейным

**Международная конференция**

видом температурных зависимостей. При температуре солидус происходит повышение электросопротивления, характерное для большинства алюминиевых сплавов. В двухфазном и жидком состояниях политермы сопротивления близки к линейным. Переход из двухфазного состояния в жидкое сопровождается изменением температурного коэффициента сопротивления. При этом гистерезис свойства практически отсутствует (находится в пределах погрешности метода). Эксперименты по измерению временных зависимостей электросопротивления показали отсутствие процессов релаксации свойства.

Таким образом, в настоящей работе показано, что в жидком состоянии в температурном интервале от ликвидуса до  $T = 1400$  °С для исследованных образцов наблюдалась долговременная релаксация: измеряемые величины достигали своих равновесных значений в течение нескольких часов. Обнаруженные эффекты на политермах и изотермах вязкости и плотности и их отсутствие на политермах электросопротивления могут свидетельствовать о процессах распада крупномасштабных неоднородностей, которые содержатся в сплавах выше температуры ликвидус при отсутствии изменений в электронной подсистеме исследованных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21–13–00202.

- [1] Uporov S., Zubavichus Y., Yaroslavtsev A., Trofimova N. et. al. Local chemical order in Al92Ce8 metallic glass: The role of 4f-electrons // Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. Vol. 402. P. 1-6.

**The crystal and magnetic properties of the FeRhGe<sub>2</sub> compound**

D. A. Salamatin<sup>1,2</sup>, A. V. Bokov<sup>1</sup>, V. A. Sidorov<sup>1,3</sup>, Z. Surowiec<sup>2,4</sup>,  
M. V. Magnitskaya<sup>1,3</sup>, N. M. Chtchelkachev<sup>1</sup>, E. V. Altynbaev<sup>1,5</sup>, D. O. Skanchenko<sup>1,5</sup>,  
M. Wiertel<sup>4</sup>, M. Budzynski<sup>4</sup>, A. V. Tsvyashchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, RAS, 108840 Moscow, Russia

<sup>2</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 141980 Dubna, Russia

<sup>3</sup>Lebedev Physical Institute, RAS, 119991 Moscow, Russia

<sup>4</sup>Institute of Physics, M. Curie-Sklodowska University, 20-031 Lublin, Poland

<sup>5</sup>Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center “Kurchatov Institute”, 188300 Gatchina, Russia

FeGe in its B20 crystal phase is a well-known chiral magnet with a rather high transition temperature  $T_N = 279$  K [1]. The  $H$ - $T$  (magnetic field-temperature) phase diagram of FeGe is rich and includes spiral, conical, skyrmion and field-polarized phases [2], which makes FeGe fruitful in terms of fundamental physics and practical usage.

The RhGe compound can also crystallize in non-centrosymmetric B20 structure under high pressure. RhGe becomes superconductor below 4 K and weak itinerant magnetism was assumed in the compound [3]. Recent local microscopic study of

## Международная конференция

$\text{Rh}_{0.98}\text{Hf}_{0.02}\text{Ge}$  performed using the time-differential perturbed angular correlations method was not able to clearly confirm the magnetism below 140 K [4].

The high pressure–high temperature synthesis allows us to obtain  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Ge}$  series in B20 crystal structure for a wide concentration range  $0 \leq x \leq 1$ . Here, we focus at the  $\text{FeRhGe}_2$  ( $x = 0.5$ ) compound. Rietveld refinement of X-ray powder diffraction pattern of the compound revealed the occurrence of two B20 crystal phases with different lattice constants. For the sample studied here, the ratio of phase fractions of a denser (first) phase ( $a = 4.780 \text{ \AA}$ ) to a less dense (second) one ( $a = 4.800 \text{ \AA}$ ) is equal to about 3:2. The additional investigations of the phase fraction ratio for another samples, with the same Rh concentration ( $x$ ), showed that the phase fraction ratio depends on the rate of crystallization.

In the temperature dependence of magnetic susceptibility, we observe two transitions at 150 and 210 K. The temperatures of the transitions weakly increase with pressure up to 5 GPa. The Curie–Weiss temperature of  $\text{FeRhGe}_2$  is about 225 K which is slightly smaller than 284 K in  $\text{FeGe}$ . The small angle neutron scattering pattern at 5 K showed that the magnetic structure of  $\text{FeRhGe}_2$  is ferromagnetic or spiral with a very large period (wave vector  $k_s < 0.01 \text{ nm}^{-1}$ ). No phase separation is detected on the SANS pattern.

To study the magnetism of  $\text{FeRhGe}_2$  in detail, we have performed Mössbauer effect measurements at  $^{57}\text{Fe}$  in the temperature range 4–295 K in Lublin, Poland. The spectra (see Table 1) were analyzed with the SpectrRelax program [5]. All isomer shift (IS) values are referred to that of a 28- $\mu\text{m}$ -thick  $\alpha\text{-Fe}$  foil. At 295 K, the spectra could be well fitted with two quadrupole splittings (QS), with the amplitude ratio of 2:1, which is in good agreement with XRD results. The spectrum at 4 K is fitted with two hyperfine magnetic splittings (Fig. 1).

Table 1. The fitted parameters of Mössbauer spectra of  $\text{FeRhGe}_2$ .

$T$ (K)	Intensity (%)	IS(mm/s)	QS (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (kOe)
295	66.67 (5)	1.144 (3)	0.750 (4)	0
	33.33 (5)	1.254 (5)	1.106 (7)	0
4	66.67 (15)	0.669 (3)	0.000 (1)	98.3 (1)
	33.33 (15)	0.689 (3)	−0.062 (1)	113.6 (1)

We also have conducted *ab initio* calculations of  $\text{FeRhGe}_2$  in paramagnetic and ferromagnetic states using the Wien2k package. Both crystal phases were calculated at experimental lattice parameters and turned out stable, with a small energy preference of the first (denser) phase. The evaluated magnetic moments (1.37 and 1.58  $\mu_{\text{B}}$ ) and hyperfine magnetic fields  $B_{\text{hf}}$  (−107.2 and −109.7 kOe) at the Fe atom are found to be larger for the second phase. This consistent with the experimental results.

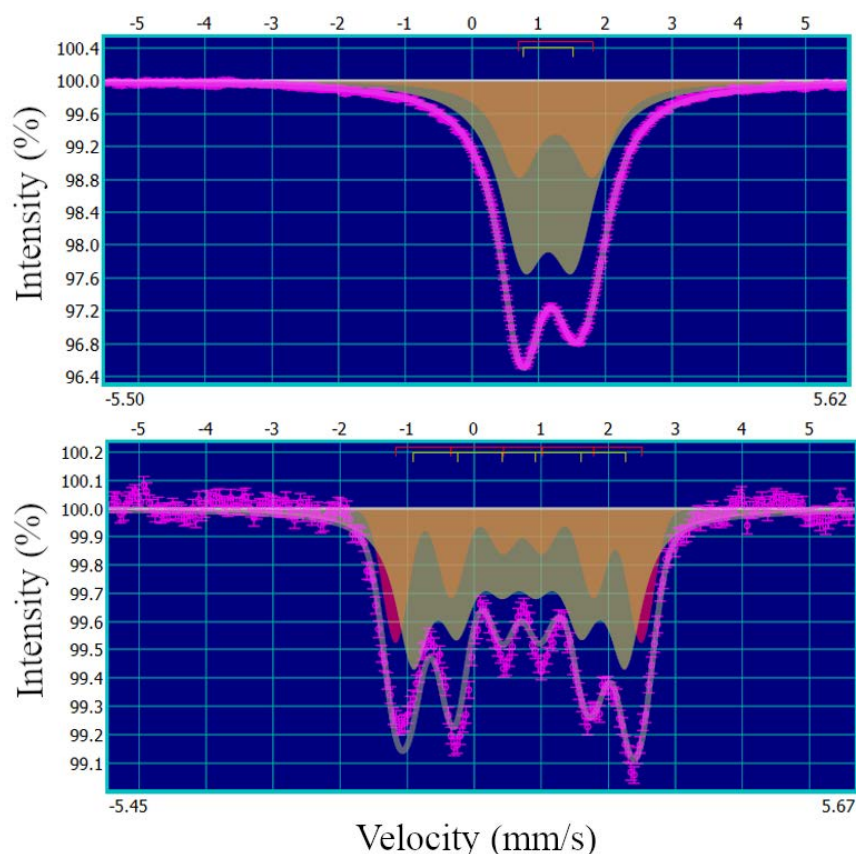


Figure 1. The experimental Mössbauer spectrum of  $\text{FeRhGe}_2$  at 295 K and 4 K (purple circles) with fit (grey line). The quadrupole splitting is shown as red and yellow shapes.

The work was supported by Polish representative at the Joint Institute for Nuclear Research.

- [1] Lebech B., Bernhard J., Freltoft T. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989. Vol. 1, P. 35.
- [2] Wilhelm H. et al. // *Phys. Rev. Lett.*, 2011. Vol. 107, P. 127203.
- [3] Tsvyashchenko A.V. et al. // *J. Alloys Compd.*, 2016 Vol. 686, P. 431.
- [4] Salamatin D.A. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021 Vol. 850, P. 156601.
- [5] Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conf. Proc.* 2014 Vol. 1622, P. 40.

## Математическое моделирование нелинейной динамики затвердевания бинарного расплава с двухфазной зоной

Л. В. Торопова<sup>1</sup>, Д. Л. Асеев<sup>2</sup>, С. И. Осипов<sup>2</sup>, А. А. Иванов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Россия, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Лаборатория многомасштабного математического моделирования ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Россия, г. Екатеринбург

Данная работа посвящена математическому моделированию процесса кристаллизации бинарного расплава. Изучен режим направленного и объемного затвердевания с двухфазной зоной концентрационного переохлаждения перед фронтом фазового перехода. Двухфазная зона рассматривается как взвесь сферических кристалликов, спонтанно рождающихся и растущих в переохлажденной среде. Поставленная задача исследовалась аналитическими методами теории объемной и направленной кристаллизации переохлажденного расплава.

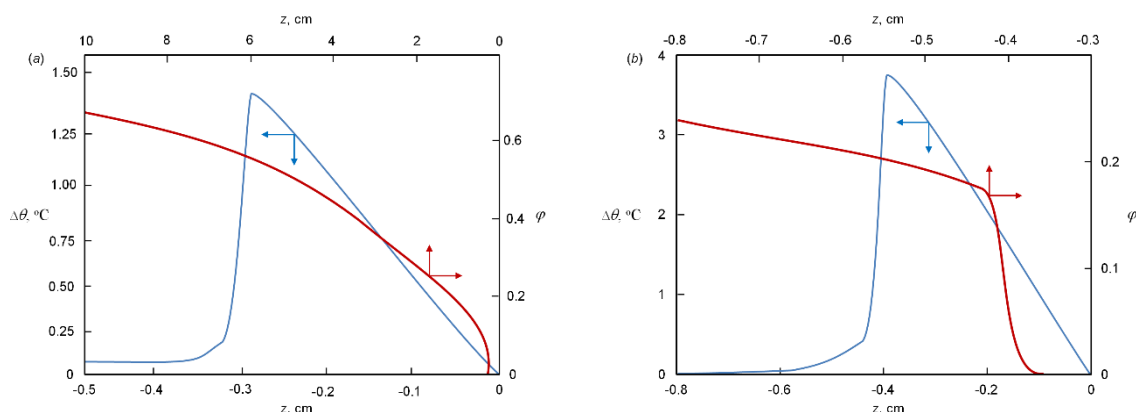


Рисунок 1. Зависимость переохлаждения  $\Delta\theta$  и объемной доли  $\phi$  в двухфазной зоне от пространственной координаты  $z$ . (a) - бездиффузионная и (b) – диффузионная модели.

На рис. 1 показана зависимость переохлаждения  $\Delta\theta$  от пространственной координаты  $z$  согласно полученным в статье [1] формулам. Как видно, двухфазная зона разделена на три части. У границы с расплавом, где доля твердой фазы  $\phi \approx 0$ , зарождение и рост кристалликов практически отсутствуют и переохлаждение возрастает по линейному закону (имеется в виду возрастание по мере продвижения вглубь двухфазной зоны от границы с расплавом). Вторая промежуточная часть наблюдается, когда система достигает максимального переохлаждения и в ней начинают интенсивно расти элементы твердой фазы, которые достаточно быстро снимают переохлаждение благодаря выделению скрытой теплоты. В результате в третьей части слоя, переохлаждение довольно быстро падает до значения, близкого к нулю, и, затем, в значительной части



**Международная конференция**

двухфазной зоны медленно приближается к нулю.

На рис. 1 также изображено поведение функции  $\varphi(z)$ . Видно, что значение объемной доли твердой фазы  $\varphi$  увеличивается по мере продвижения вглубь зоны. Таким образом, общее количество примеси в расплаве не становится бесконечно большим, а наоборот - стремится к нулю.

Важным моментом является то, что обе модели (бездиффузионная и диффузионная) демонстрируют очень похожее поведение функций  $\Delta\theta(z)$  и  $\varphi(z)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-10012).

- [1] Toropova L.V., Aseev D.L., Osipov S.I., Ivanov A.A. Mathematical modeling of bulk and directional crystallization with the moving phase transition layer. Math. Meth. Appl. Sci, 2021. P. 1-11.

**Исследование однокомпонентной системы Леннард-Джонса при низких скоростях охлаждения методами молекулярной динамики и регрессионного анализа**

А. Р. Фархутдинов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Скорость охлаждения  $\gamma$ , используемая при моделировании процессов охлаждения системы классическими методами молекулярной динамики, обычно составляет  $\sim 10^{12}$  К/с. Однако, максимальные экспериментально измеренные скорости охлаждения  $\gamma$  не превышают значений  $\sim 10^8$  К/с. Таким образом, классические методы оказываются неэффективными при моделировании системы в условиях эксперимента. Целью данной работы является разработка методики, позволяющей предсказать характеристики системы в будущие моменты времени на основе результатов относительно небольшого числа итераций моделирования процесса охлаждения при условиях, близких к реальным.

Рассматривается система из  $N = 1372$  частиц, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннард-Джонса [1]:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c), & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (1)$$

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между частицами  $i$  и  $j$ . Температура системы меняется в диапазоне от  $1.3\varepsilon/k_B$  до  $10^{-4}\varepsilon/k_B$ . Плотность системы  $\rho \approx 0.75\sigma^{-3}$  поддерживается постоянной. Интегрирование уравнений движения осуществляется с помощью

**Международная конференция**

скоростного алгоритма Верле [2] с временным шагом  $\Delta t = 0.005\tau = 0.005\sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$ , где  $m$  – масса частицы. Скорость охлаждения  $\gamma$  принимает значение  $4 \cdot 10^{-4} \varepsilon/k_B\tau \sim 10^{10}$  К/с.

Для некоторых температур из указанного диапазона вычислялась функция радиального распределения частиц [3]:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{2V}{N^2} \langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle, \quad (3)$$

Полученные результаты использовались в качестве тренировочных данных при обучении различных регрессионных моделей.

Обученная модель позволяет получить функцию радиального распределения частиц для заданной температуры, не прибегая к моделированию классическими методами молекулярной динамики.

Работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (проект № 20-1-2-38).

- [1] Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature // Proc. R. Soc. Lond. A, 1924. Vol. 106. P. 441.
- [2] Swope W.C. et al. Computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters // J. Chem. Phys., 1982, Vol. 76. P. 637.
- [3] Rapaport D.C. // The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge: Cambridge University Press (2004). P. 549.

**Electrofreezing of Supercooled Water in Graphene Nanoconfinement**

R. R. Khairullina<sup>1</sup>, A. V. Sazanov<sup>1</sup>, R. M. Khusnutdinoff<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, 420008 Russia, Kazan, Kremlevskaya Str., 18

<sup>2</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 426068 Russia, Izhevsk, Baryshnikov str., 53

Although water is one of the most widespread substances on the Earth and is studied in numerous experimental, theoretical, and numerical works, many of its physical properties are still poorly studied. Bulk water can form various phases, including liquid and vaporous phases, as well as numerous crystalline and amorphous phases of ice [1, 2]. When water is at specific spatial confinements, namely, adsorbed at interfaces or enclosed in microscopic pores [3,4], then it can be characterized by the physical properties different from these for bulk states. Such low-dimensional water determines the aspects of various phenomena in materials science, nanotechnology, geology, and biology.

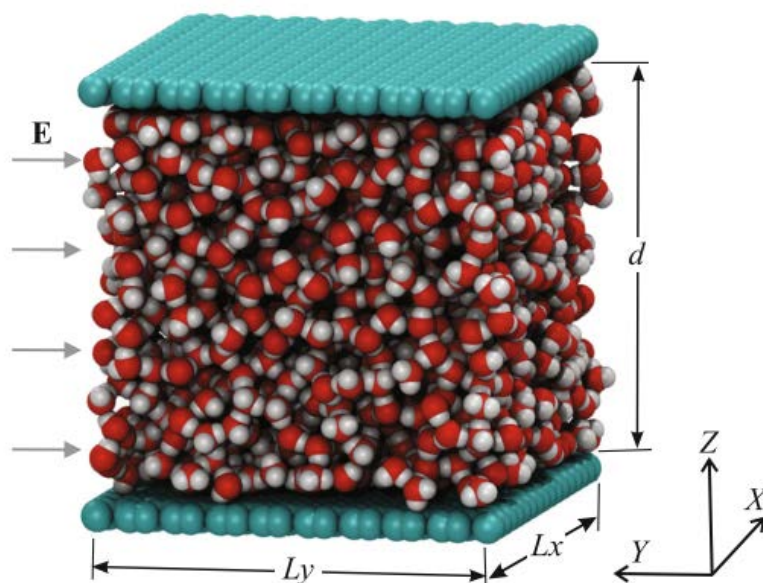


Figure 1. Schematic of the simulated system at a temperature of  $T=268$  K.

The effect of electric fields on the supercooling of water in graphene nanoconfinement was studied by molecular dynamics simulation. The simulated system presents a water film of a nanometer size enclosed between two perfectly smooth graphene layers. Schematic sketch of the simulated system is presented in Fig. 1. The interaction between water molecules was carried out on the basis of the Tip4p/Ice model potential, which properly describes the phase diagram and properties of crystalline and amorphous ices. The intramolecular bonds and angles are constrained by conditions according to the SHAKE algorithm. To take into account the long-range Coulomb interactions between the partial charges, we used the PPPM-method with the cutoff radius  $r_c=13$  Å. The interaction between water molecules and carbon atoms was carried out using the Lennard–Jones potential, where the interaction parameters were determined on the basis of the Lorentz-Berthelot mixing rule. The simulation was performed in NVT ensemble for the supercooled water at the temperature  $T=268$  K and density  $\rho=0.92$  g/cm<sup>3</sup>. Periodic boundary conditions were applied along the  $X$  and  $Y$  directions.

Crystallization of such a system is caused by ordinary relaxation of the metastable phase into an ordered (crystalline) phase and by dipole alignment induced by an applied electric field. It was found that the electric field applied perpendicular to graphene layers impedes structural ordering, while the electric field applied in lateral direction contributes to formation of the cubic ice (Ic) phase, which is thermodynamically less stable compared to the hexagonal ice (Ih) phase. It is shown that the growth of the Ic crystalline phase occurs without formation of intermediate crystalline phases (see Fig. 2). It was found that the crystallization rate depends strongly on the magnitude of the applied electric field. In particular, the processes of full electrocrystallization of the system do not appear over simulation time scale (~40 ns) if the electric field of the magnitude less than 0.07 V/Å is applied.

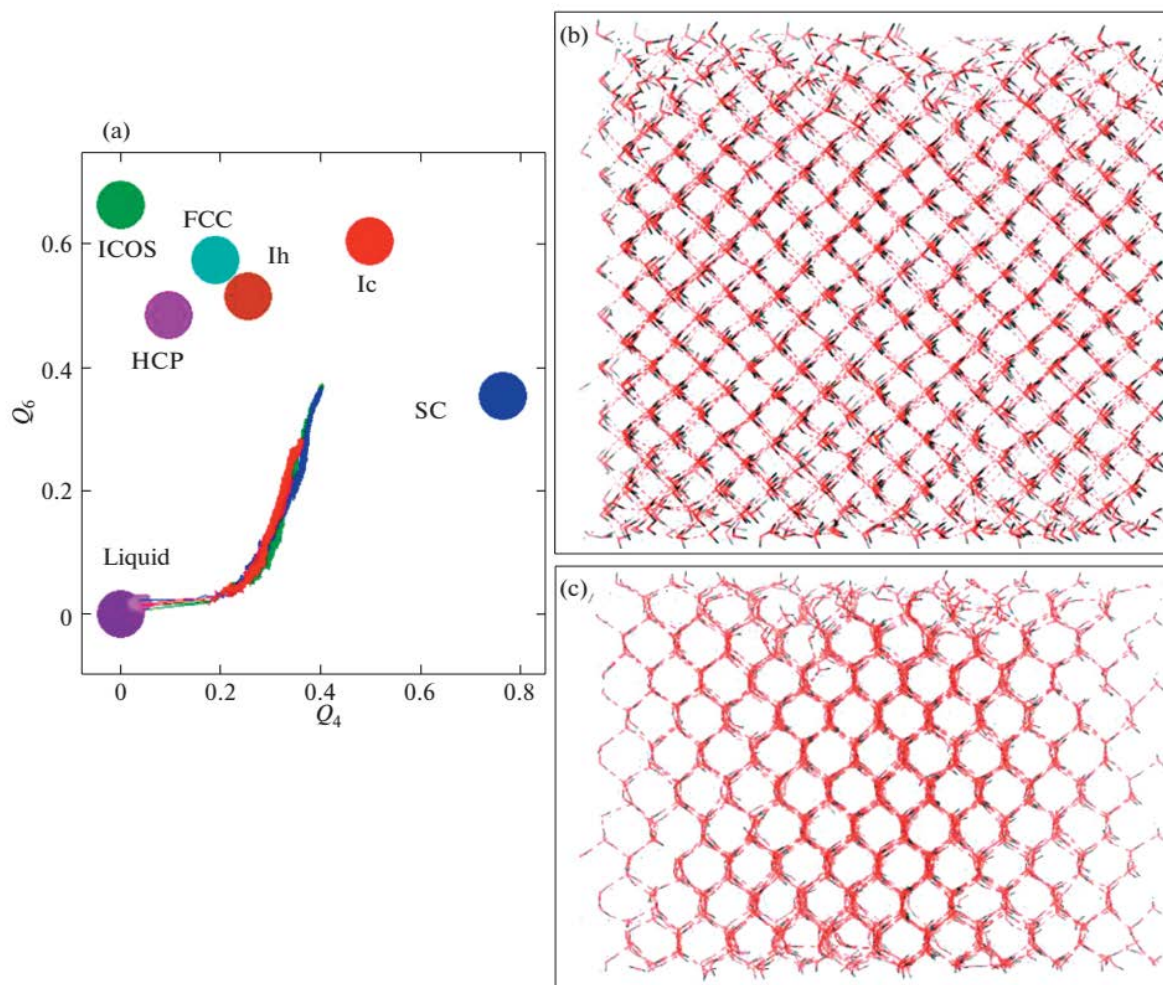


Figure 2. (a) Trajectories of formation of the ordered phase on the  $(Q_4, Q_6)$  diagram for the system at the temperature  $T=268$  K and the density  $\rho=0.92$  g/cm<sup>3</sup> for various magnitudes of the external electric field. Colored circles indicate location of various possible crystalline phases on the diagram. (b) and (c) Snapshots of the system under study in the crystallographic planes (001) and (101), respectively.

The work was supported by Russian Science Foundation (grant №22-22-00508).

- [1] Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Electrocrystallization of Supercooled Water Confined between Graphene Layers // JETP Letters., 2019. Vol. 110. P. 557.
- [2] Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Electrocrystallization of supercooled water confined by graphene walls // J. Cryst. Growth, 2019. Vol. 524. P. 125182.
- [3] Yan J.Y., Overduin S.D., Patey G.N. Understanding electrofreezing in water simulations // J. Chem. Phys., 2014. Vol. 141. P. 074501.
- [4] Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Electrocrystallization of Supercooled Water in Confinement // Phys. Solid State., 2020. Vol. 62. P. 869.

**Кластерная структура кристаллических фаз по данным ТГА/ДТА в изодиморфном ряду замещения  $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0 \dots 1$ )**

Ф. Ф. Чаусов, Н. Е. Суксин, А. В. Холзаков, Н. В. Ломова, И. С. Казанцева

Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426063 Россия, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, 34

Кристаллохимические отношения, в частности, отношения изоморфизма и изодиморфизма в рядах замещения, традиционно являются актуальным предметом кристаллохимии. В частности, кристаллическая структура комплексных соединений нитрило-трис-метилепофосфоновой кислоты (НТР) в ряду замещения  $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{NTP}$ ) [1], представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес.

Фундаментальное значение обусловлено тем, что в данном ряду ярко проявляются стереохимические предпочтения иона  $3d$ -металла, определяющие, в соответствии с классической теорией кристаллического поля, симметрию координационного окружения. Из-за этого крайние члены ряда имеют различную симметрию координационного окружения металла и, соответственно, кристаллической решётки:  $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CuNTP}$ ) – триклинную с пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a = 10.0096(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.0330(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2893(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.7180(10)^\circ$ ,  $\beta = 79.544(2)^\circ$ ,  $\gamma = 67.058(2)^\circ$ , а  $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NiNTP}$ ) – моноклинную с пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z=4$ ,  $a = 12.05510(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.7152(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.1266(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.4960(10)^\circ$ , а ряд замещения в целом является изодиморфным. При кристаллизации из раствора  $1/4 < y < 1$ , где  $y = [\text{Cu}]/([\text{Cu}]+[\text{Ni}])$ , в составе кристаллических продуктов преобладает триклинная фаза, а при  $0 < y < 1/4$  – моноклинная. Различия в строении фаз и особенности химических связей  $M\text{--O}$  и  $M\text{--N}$  подтверждены данными РСА, а также РФЭС, ИК-, и УФ/вид-спектроскопии [2].

Прикладная ценность исследований указанных соединений обусловлена тем, что медь и никель являются распространёнными отходами гальванического производства, а комплексные соединения с НТР проявляют свойства бактерицидов, ингибиторов солеотложений и коррозии [3]. Получение этих продуктов на основе отходов гальванического производства требует знания кристаллохимических соотношений между соответствующими соединениями и умения получать кристаллические вещества с заданной структурой.

В настоящей работе кластерное строение кристаллических продуктов в ряду замещения  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{NTP}$  ( $x = 0 \dots 1$ ) исследовано методом ТГА/ДТА.

Синтез и выделение гетерометаллических комплексов и выращивание кристаллов проводили по описанной ранее методике [1, 2]. Элементный анализ полученных образцов проводили описанным методом [4]. ТГА/ДТА полученных кристаллических продуктов проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в атмосфере аргона в интервале температур 30–500 °С при скорости нагрева 3 °С/мин.

На рис. 1 представлены термограммы образцов кристаллических продуктов  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{NTP}$  ( $x = 0 \dots 1$ ).

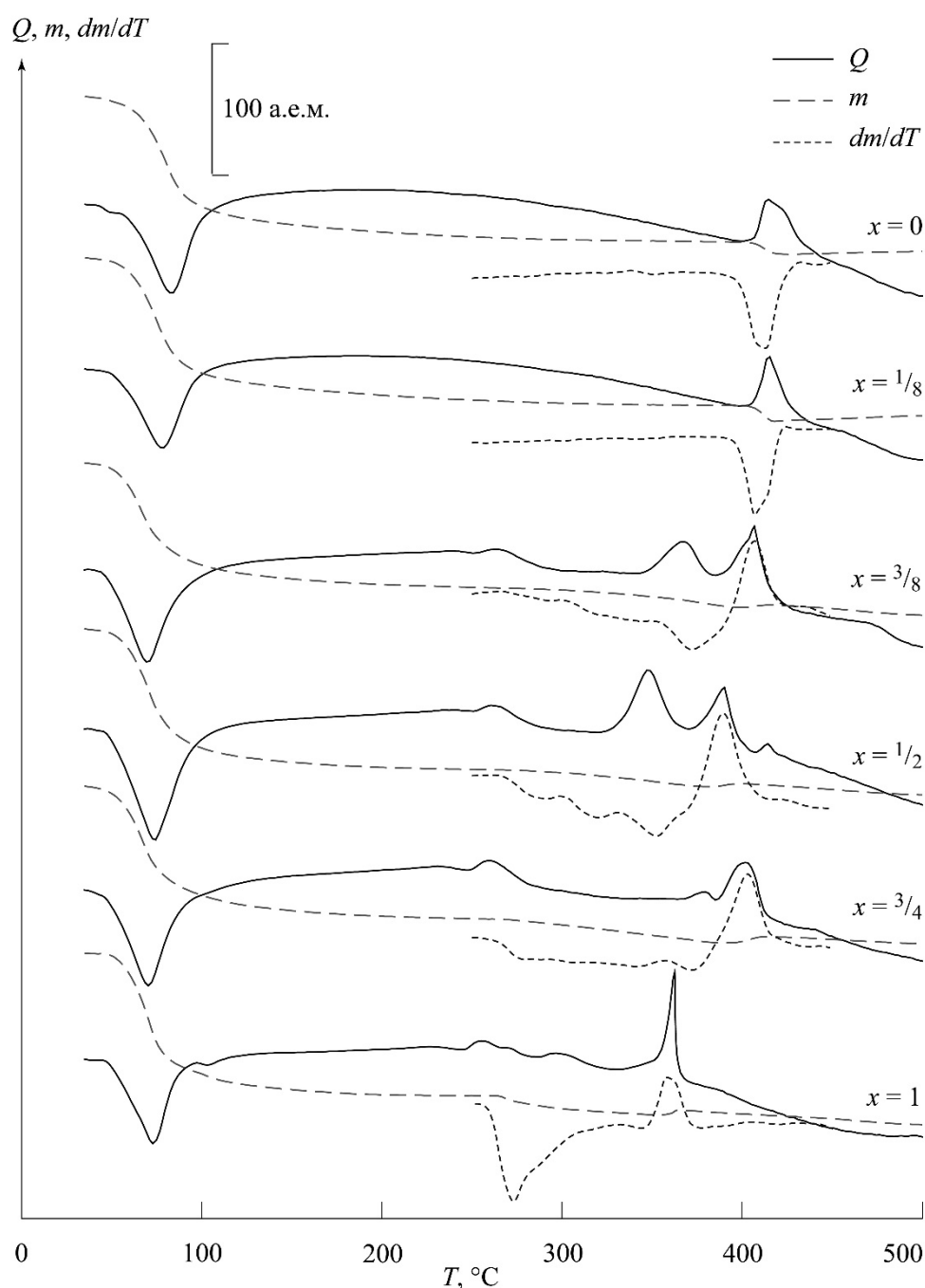


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые кристаллических продуктов  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{NTP}$  ( $x = 0 \dots 1$ ). Зависимость тепловыделения  $Q$ , массы образца  $m$  и производной  $dm/dT$  от температуры  $T$ , °C.

Для всех исследованных комплексов наблюдается сильный эндоэффект, соответствующий потере кристаллизационной воды; максимум поглощения теплоты для комплексов  $\text{NiNTP}$  и  $\text{Cu}_{1/8}\text{Ni}_{7/8}\text{NTP}$  соответствует 80–82 °C, а для комплексов  $\text{Cu}_{3/8}\text{Ni}_{5/8}\text{NTP}$  –  $\text{CuNTP}$  – 72–75 °C. Изменение массы отвечает для комплексов  $\text{NiNTP}$  и  $\text{Cu}_{1/8}\text{Ni}_{7/8}\text{NTP}$  потере  $10\text{H}_2\text{O}$ , а для остальных образцов – потере  $11\text{H}_2\text{O}$ .

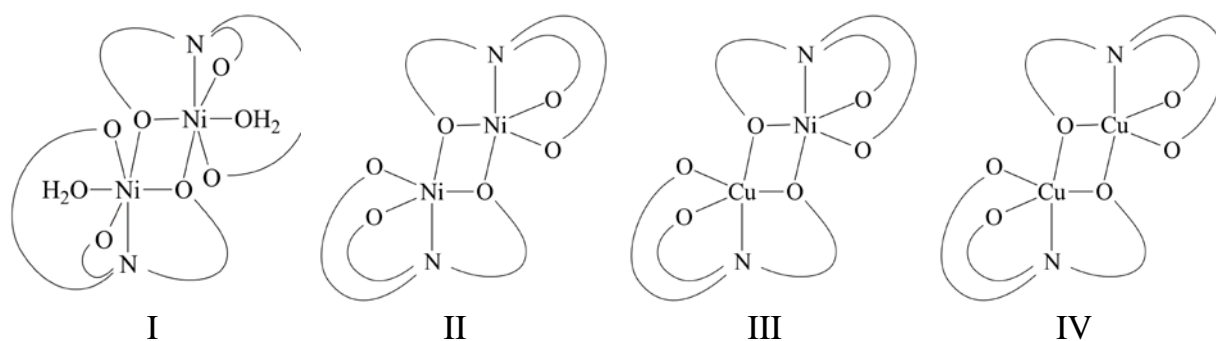


## Международная конференция

Для комплексов NiNTP и  $\text{Cu}_{1/8}\text{Ni}_{7/8}\text{NTP}$ , имеющих моноклинную кристаллическую структуру, наблюдается экзотермический эффект в интервале 403–440 °С с максимумом при 412–414 °С, соответствующий потере молекулы  $\text{NH}_3$ .

Для всех остальных изученных комплексов (с триклинной кристаллической структурой) картина термического разложения оказывается сложнее. В интервалах 245–270 °С и 340–380 °С наблюдаются экзотермические эффекты, соответствующие потерям массы, а в интервале 390–430 °С – экзотермический эффект, связанный с увеличением массы, по-видимому, вследствие захвата следов воды, присутствующей в атмосфере аргона.

Объяснить наблюдаемые явления можно, исходя из того, что, по данным РСА [1–3], исследуемые комплексы в кристаллической фазе выполнены островными структурами, в которых внутренняя координационная сфера имеет димерное кластерное строение, а внешняя представлена гидратированными ионами  $\text{Na}^{4+}$ . С теоретико-комбинаторной точки зрения, в структуре изученных комплексов могут присутствовать кластеры следующих типов:



При этом кластеры I являются единственным типом структурных единиц, выполняющих структуру моноклинной фазы, поскольку замещения атомов никеля атомами меди в этой фазе не наблюдается. Триклинная фаза выполнена кластерами типов II, III и IV. Состав и термохимическое поведение соединений, кристаллизующихся в триклинной фазе, объясняются различным соотношением структурных единиц типов II, III и IV.

Предложены схемы термохимических превращений кластеров I, II, III и IV, объясняющие многостадийный характер термического разложения кристаллических продуктов  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{NTP}$ , наблюдаемый по данным ТГА/ДТА.

- [1] Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V., Kazantseva I.S., Kholzakov A.V., Sapozhnikov G.V., Zakirova R.M. // Journal of Crystal Growth, 2019. Vol. 524. P. 125187.
- [2] Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В., Воробьев В.Л., Казанцева И.С., Сапожников Г.В., Закирова Р.М. // Кристаллография, 2020. Т. 65. №5. С. 756.
- [3] Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография, 2015. Т. 60. №2. С. 233.
- [4] Казанцева И.С., Чаусов Ф.Ф., Федотова И.В., Сапожников Г.В. // Химическая физика и мезоскопия, 2019. Т. 21. №4. С. 589.

## The uncertainty of glass transition temperature in molecular dynamics simulations and numerical algorithm for its unique determination

N. M. Chtchelkatchev<sup>1</sup>, R. E. Ryltsev<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, RAS, 108840 Russia, Troitsk

<sup>2</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch RAS, 620016 Russia, Ekaterinburg

When the cooling rate is smaller than a certain material-dependent threshold, the glass transition temperature  $T_g$  becomes to a certain degree the “material parameter” being nearly independent on the cooling rate. The common method to determine  $T_g$  is to extrapolate viscosity  $\nu$  of the liquid state at temperatures not far above the freezing conditions to lower temperatures where liquid freezes and viscosity is hardly measurable. It is generally accepted that the glass transition occurs when viscosity drops by  $13 \leq n \leq 17$  orders of magnitude. The accuracy of  $T_g$  depends on the extrapolation quality. We propose here an algorithm for a unique determining of  $T_g$ . The idea is to unambiguously extrapolate  $\nu(T)$  to low temperatures without relying upon a specific model. It can be done using the numerical analytical continuation of  $\nu(T)$ -function from above  $T_g$  where it is measurable, to  $T \geq T_g$ . For numerical analytical continuation, we use the Pade approximant method supplied with algorithms guaranteeing the stability of the method for inaccurate data [1].

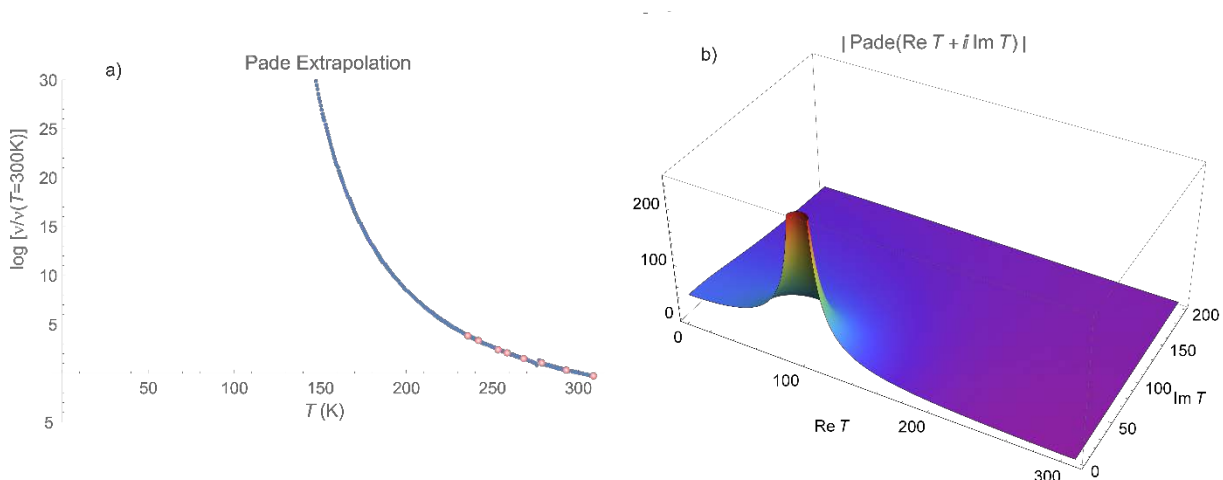


Figure 1. a) Viscosity of glycerol in log scale. Orange spheres show experimental data and blue curve is Pade approximant. b) Pade approximant extrapolated into complex plane of temperature (temperature given in Kelvin units). The pole-singularity corresponds to  $T_c$  (where  $\nu(T)$  diverges).

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant RSF 18-12-00438).

[1] N.M. Chtchelkatchev, R.E. Ryltsev, et al.//Arxiv. 1912.03040.





## **Секция II**

**Металлургические и литейные технологии.**

**Системы САПР.**

**Метод фазового поля и расчет микроструктур.**



## О величинах теплофизических свойств и влиянии их разброса на моделирование изотермической закалки высокопрочных чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом

А. Г. Панов<sup>1,2</sup>, И. Ф. Шаехова<sup>1</sup>, А. В. Болдырев<sup>1</sup>, С. В. Болдырев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Набережночелнинский институт (филиал) Казанского федерального университета, 423812, Россия, Набережные Челны, пр-т. Сююмбике, 10А

<sup>2</sup>Исследовательский Центр Модификатор, 423816, Россия, Набережные Челны, пр-т. Вахитова, 46/93-131

Чугун является уникальным материалом, свойства которого учёные продолжают развивать по мере освоения новых методов структурообразования чугуна в жидком и твёрдом состоянии, а также новых методов исследований. В последнее время наиболее интенсивно развиваются свойства высокопрочных чугунов, особенно с вермикулярным графитом, в частности, за счёт применения изотермической закалки [1].

Как известно, закалка – неравновесный процесс, целью которого является перенести (сохранить по возможности без изменений) высокотемпературную фазу в низкотемпературную область, в которой она будет превращаться по особым законам в термодинамически неустойчивых условиях. В то же время теплофизические характеристики материалов, в частности, такие как теплопроводность и плотность, участвующие в расчётах тепловых полей в теле закаливаемого изделия, как правило в справочники и базы данных для расчётов попадают в результате их определения в равновесных условиях [2]. Зачастую они имеют зависимости в лучшем случае от химического состава, а чаще всего – от типа материала, в частности, типа чугуна, и не учитывают особенности его строения, в частности, количественные характеристики формы графита [3]. Кроме того, наибольшее количество исследований теплопроводности чугунов в зависимости от температуры традиционно проводилось и проводится в диапазоне условий их эксплуатации, как правило – до 600 °С ([4] и многие другие [3]).

В работе с применением современных методов исследования получены новые данные по теплопроводности [2] и плотности высокопрочных чугунов различного состава и строения, обсуждается влияние на них структуры, в частности, доли шаровидного графита, а также как это влияние сказывается на распределении температурных полей в чугуне при изотермической закалке.

Определение теплопроводности методом лазерной вспышки на образцах типа шайбы диаметром 8 мм и толщиной 2 мм ЧВГ, полученного методом SinterCast [5], обеспечивающих строгое сопоставление этой структурночувствительной характеристики с микроструктурой, которая в отечественных условиях производства изделий из ЧВГ крайне не стабильна [6], показало, что теплопроводность ЧВГ значительно более сильно зависит от структуры (доли ШГ), чем такая характеристика, как прочность на растяжение, которая определяет его марку. Поэтому в пределах одной марки, регламентированной отечественным стандартом ГОСТ 28394-89, теплопроводность даже при комнатной температуре может отличаться на 20% и

## Международная конференция

более, что может приводить к существенным ошибкам в расчётах и повышенным термическим напряжениям при эксплуатации деталей [3].

Моделирование температурных полей при изотермической закалке с использованием теплофизических характеристик, определённых разными методиками (Рис.1), показало, в частности, что выбор того, какие теплофизические

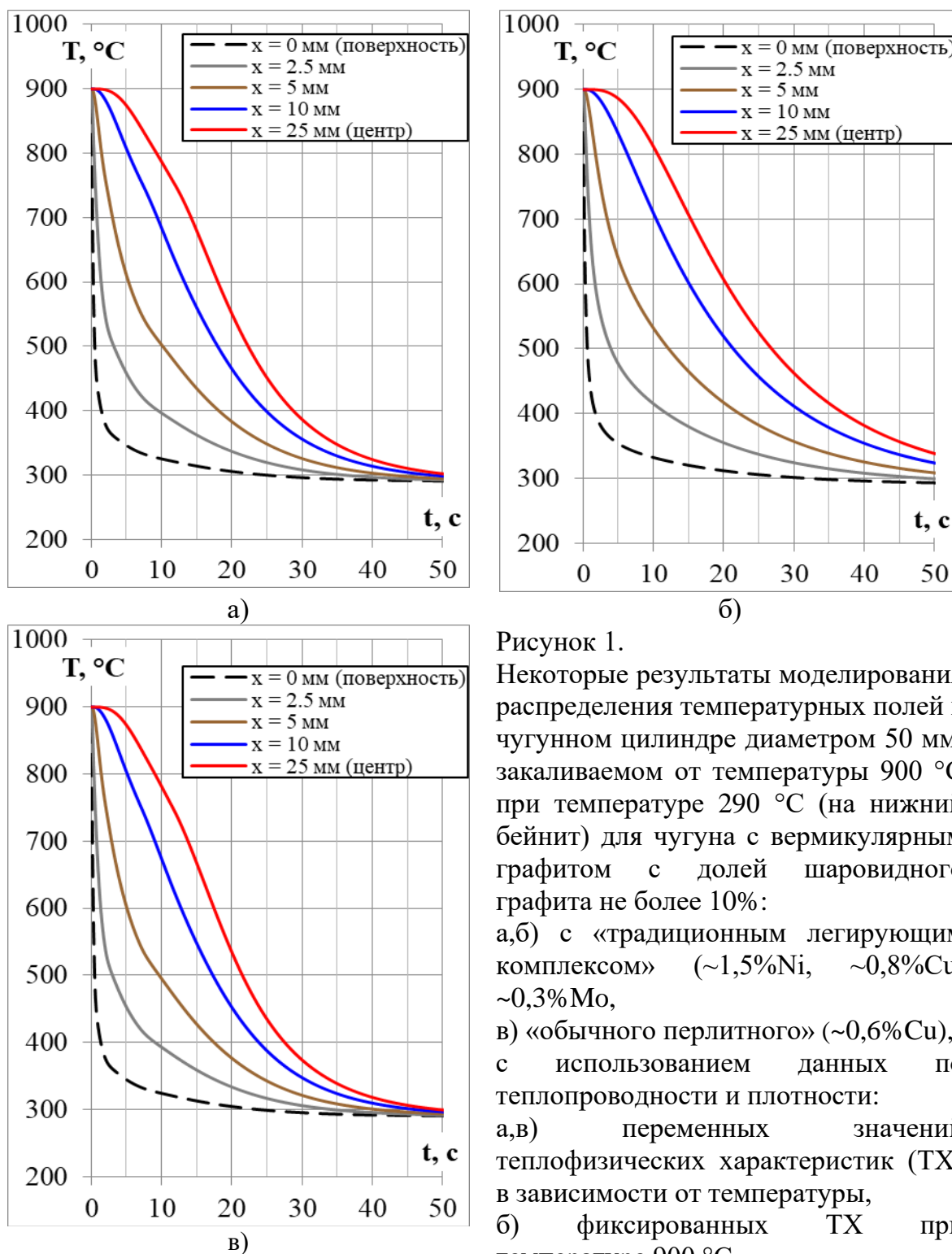


Рисунок 1.

Некоторые результаты моделирования распределения температурных полей в чугунном цилиндре диаметром 50 мм, закаливаемом от температуры 900 °С при температуре 290 °С (на нижний бейнит) для чугуна с вермикулярным графитом с долей шаровидного графита не более 10%:

а,б) с «традиционным легирующим комплексом» (~1,5%Ni, ~0,8%Cu, ~0,3%Mo,

в) «обычного перлитного» (~0,6%Cu), с использованием данных по теплопроводности и плотности:

а,в) переменных значений теплофизических характеристик (ТХ) в зависимости от температуры,

б) фиксированных ТХ при температуре 900 °С

**Международная конференция**

характеристики взяты при расчёте, значительно сильнее влияет на результаты моделирования, чем выбор характеристик с учётом влияния на них химического состава чугуна. Такое же влияние на результаты моделирование оказывает и разброс количественных характеристик графита, в частности, доли шаровидного графита в чугунах с вермикулярным графитом.

- [1] Леушин И.О., Панов А.Г. Современные тренды производства чугунного литья // М: Чёрные металлы, 2021, №7. – С. 32-40.
- [2] Шерман А.Д. Чугун: Справ. изд. / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. - М.: Металлургия. - 1991. - 576 с.
- [3] Панов А.Г., Гуртовой Д.А., Шаехова И.Ф. Об уникальности теплофизических свойств и перспективности чугуна с вермикулярным графитом для двигателей внутреннего сгорания // М: Чёрные металлы, 2021, №4. – С. 51-56.
- [4] D. Holmgren / Review of thermal conductivity of cast iron. International Journal of Cast Metals Research 2005 Vol. 18 №6, pp 331-345.
- [5] Доусон С., Панов А.Г., Гуртовой Д.А., Аникин С.А. Технология стабильного получения вермикулярного графита в отливках массового производства // М: Литейное производство, 2018, №4. – С. 7-12.
- [6] Доусон С., Панов А.Г., Гумеров И.Ф., Панфилов Э.В., Гуртовой Д.А., Дибров И.А., Аникин С.А. Опыт крупносерийного производства высококачественных автомобильных отливок из чугуна с вермикулярной формой графита // М: Литейщик России, 2018, № 4. – С. 8-16.

**Автоматизация управления печью ВДП при выплавке сплавов  
на основе титана**

Е. Н. Кондрашов, Л. В. Коновалов

ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА, 624760 Россия, г. Верхняя Салда, ул. Парковая, 1.

В начале эпохи промышленного изготовления сплавов на основе титана (50-60-е годы прошлого столетия) вакуумный дуговой переплав (ВДП) выполнялся без применения электроавтоматики, т. е. плавильщик управлял перемещением электрододержателя (штока), силой тока и другими параметрами процесса вручную. Таким образом, качество выплавляемого металла и взрывобезопасность процесса во многом определялись опытом и навыками плавильщика. В 70-е годы начали появляться системы автоматического управления процессом ВДП (САУ ВДП), основанные на различных устройствах электроавтоматики. В настоящее время, благодаря повышению точности измерений и бурному развитию вычислительной техники, стало возможным более качественное управление процессами вакуумно-дугового переплава.

Основными задачами управления вакуумной дуговой плавкой (ВДП) является поддержание требуемого тока дуги, межэлектродного промежутка и

## Международная конференция

давления в печи. Правильно выбранные и постоянно поддерживаемые перечисленные параметры в стационарном режиме плавления оказывают решающее значение на структурную и химическую однородность металла. Из этих параметров наиболее трудно управляемым является межэлектродный промежуток, т.к. непосредственно произвести его измерение чрезвычайно сложно. Поэтому современные системы управления ВДП в качестве показателя определения величины межэлектродного промежутка используют косвенные параметры, например, падение напряжения на дуге и частоту «капельных замыканий». Качественное управление процессом ВДП требует поиска и использования данных, содержащих достоверную информацию о величине межэлектродного промежутка.

Управление перемещением штока обычно осуществляется либо по сигналу среднего напряжения, либо по значению весовой скорости плавки, либо по специально разработанным сигналам для конкретных марок сплавов (например, т. н. "капельные замыкания" при выплавке сплавов на никелевой основе). Высокотемпературные титановые сплавы, склонные к ликвации, обычно выплавляются на малых силах тока, для которых управление по среднему напряжению либо затруднительно, либо вообще невозможно. Так как на большинстве печей ВДП "Корпорации ВСМПО-АВИСМА" отсутствует возможность измерения весовой скорости плавки, поэтому встала необходимость разработки нового сигнала для управления перемещением штока.

В работе представлена история разработки системы автоматизации перемещением электрододержателя для выплавки слитков из сплава Ti-10V-2Fe-3V. Поставленная задача решается тем, что в процессе вакуумной дуговой плавки проводят измерение напряжения с частотой не менее 40 кГц, а в качестве контролируемого сигнала напряжения используют выделенные по заданному алгоритму импульсы напряжения с обратной полярностью напряжения и длительностью 0,05...5,00 мс (рис. 1).

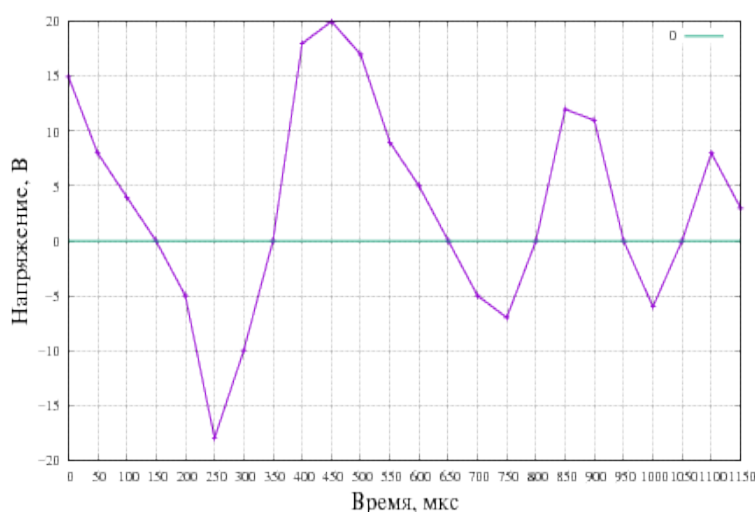


Рисунок 1.  
Зависимость сигнала напряжения от времени с дискретностью 50 мкс. Зелёной горизонтальной линией отмечен уровень 0,0 В.

## Международная конференция

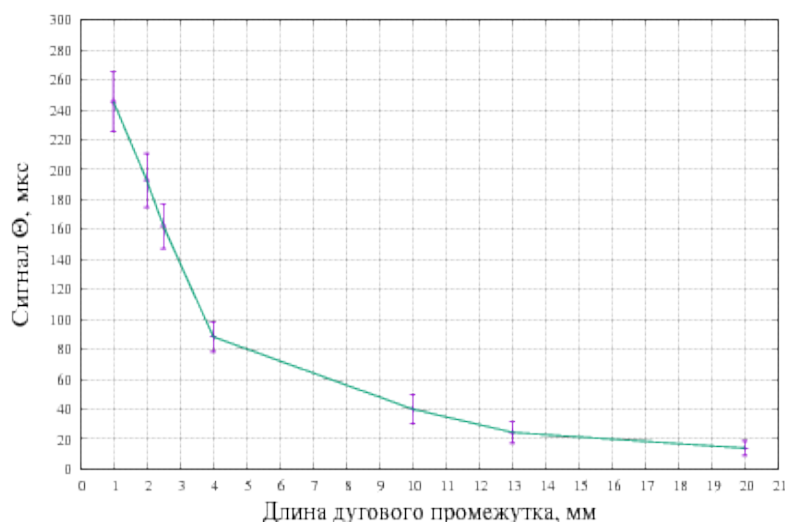


Рисунок 2.  
Зависимость "средней продолжительности импульсов" от условной длины межэлектродного промежутка.

Устройство контроля и регулирования межэлектродного промежутка в процессе вакуумной дуговой плавки содержит аналого-цифровой преобразователь, ЭВМ и привод электрододержателя с пропорционально-интегральным регулятором и снабжено блоком сопряжения и нормализации входного сигнала, характеризующего напряжение на дуге, до определенной величины при полосе пропускания не менее 50 кГц, а ЭВМ выполнена с возможностью выделения импульсов напряжения с обратной полярностью и длительностью в заданном диапазоне при частоте не менее 40 кГц.

Для получения управляющего сигнала данные по продолжительности импульсов с обратной полярностью интегрируются с весовой функцией (статистическое распределение Вейбула) с ограничением пределов интегрирования. Полученная "средняя продолжительность импульсов" и является управляющим сигналом для управления перемещением штока. На рис. 2 показана зависимость "средней продолжительности импульсов" от условной длины межэлектродного промежутка.

Применение "средней продолжительности импульсов" в САУ ВДП позволило автоматизировать процесс управления межэлектродным промежутком при выплавке и значительно понизить вероятность образования ликвационных дефектов (бета-флеков) в слитках из сплава Ti-10V-2Fe-3V.

- [1] Альперович М.Е. // Вакуумный дуговой переплав и его экономическая эффективность, М.: Металлургия (1978). С. 168.
- [2] Альперович М.Е. // Автоматизация и оптимизация основных процессов спецэлектрометаллургии, М.: Металлургия (1990). С. 176.
- [3] Волохонский Л.А.//Вакуумные дуговые печи, М.: Энергоатомиздат. 1985. С. 232.
- [4] Пат. 2395596 Российская Федерация. Способ контроля и регулирования межэлектродного промежутка в процессе вакуумной дуговой плавки и устройство для его осуществления/Коновалов Л. В., Кондрашов Е. Н., Максимов А. Ю. [и др.] заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» — №2008117499/02 ; заявл. 30.04.2008.



**Новые теоретические и экспериментальные данные о затвердевании как двухстадийном процессе**

И. А. Иванов<sup>1</sup>, А. В. Дуб<sup>2</sup>, В. В. Дрёмов<sup>3</sup>, К. Э. Купер<sup>4</sup>, М. Д. Кривилев<sup>5</sup>,  
Е. Б. Черепецкая<sup>6</sup>, В. С. Дуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения», 115088 Россия, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

<sup>2</sup>Акционерное общество «Наука и инновации», 115035 Россия, г. Москва, Кадашевская набережная, 32/2, с. 1

<sup>3</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина», 456770 Россия, г. Снежинск, Челябинская область, ул. Васильева, 13, а/я 245

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 11

<sup>5</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>6</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

Процесс кристаллизации металла является решающим этапом большинства технологий получения металлоизделий, определяющим их качество и служебные свойства. Единственным реальным фактором влияния на кинетику кристаллизации является воздействие на теплоотвод от поверхности затвердевающего объекта. Эффективность такого решения во многих случаях является абсолютно недостаточной, тем более, если речь идет о затвердевании достаточно больших объемов/сечений металла или наплавных процессах (переплавные процессы, сварка, аддитивные технологии). Поэтому исследование физических аспектов процесса кристаллизации, возможности для которых дают новые аналитические методы, направленные на поиск новых, управляющих затвердеванием воздействий, является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит обеспечить изотропию заданных физико-химических свойств заготовок для металлоизделий.

Классическая теория кристаллизации рассматривает этот процесс как последовательность двух стадий: зарождения частиц твердой фазы критического размера, зависящего от величины переохлаждения, и последующий рост твердой фазы, принимая, что он происходит путем присоединения отдельных атомов из жидкой фазы к зародышу в наиболее энергетически выгодном месте. Тем не менее, такой подход в полной мере не может объяснить экспериментальных данных, прежде всего высокие фактические скорости кристаллизации расплавов

**Международная конференция**

(от  $10^{-2}$  см/с до 5 м/с), превышающие на несколько порядков теоретические оценки.

Такие значения скорости кристаллизации могут быть достигнуты лишь при реализации следующих механизмов: или одновременным присоединением большого числа частиц к уже сформировавшейся твердой фазе, или присоединением к твердой фазе агрегатов частиц, то есть кластеров с близким к кристаллическому состоянию строением. Механизм формирования твердой фазы с использованием кластеров называют кластерным. Именно этого механизма роста мы будем придерживаться в дальнейшем. Кластеры можно определить, как структуры с более низким, по сравнению с жидкой фазой, уровнем симметрии, которые возникают в результате самоорганизации (упорядочения структуры) в пограничном слое. При этом размер таких кластеров может достигать нескольких десятков ангстрем [7].

На микроуровне при кристаллизации расплава рассматриваются три области: закристаллизовавшаяся область твердой фазы, переходная межфазная область, в которой металл находится в особом состоянии в виде кластеров, и область жидкой фазы. Наличие локальной упорядоченности в жидких металлах (в том числе расплавах на основе железа) косвенно подтверждается анализом полученных экспериментального радиальных функций распределения [1,2]. Более того, оказалось, что в расплавах присутствуют области различных типов упорядоченности, включая икосаэдрическую. Интересная идея высказана авторами [3], которые предположили наличие перед фронтом затвердевания перколяционного икосаэдрического кластера, “армирующего” жидкую фазу и препятствующего затвердеванию и позволяющего переохладить расплав.

Следующим важным положением кластерного механизма роста является стохастический подход [4-6], основная идея которого заключается в вероятностном описании присоединения кластеров к твердой фазе при ее росте, что позволяет в полной мере объяснить перераспределение примеси перед границей фронта. Можно предположить, что физико-химические характеристики кластеров, такие как индивидуальные свойства (аккомодационная совместимость), кинетические характеристики (скорость и направление движения) и условия теплоотвода оказывают влияние на морфологию формирующейся твердой фазы. Наиболее интересным результатом оказалось влияние индивидуальных свойств на динамику роста кристаллической структуры, так как расчеты получили экспериментальное подтверждение. Следующим шагом стало предположение о том, что не только состав кластера влияет на вероятность его присоединения к твердой фазе, но и его структура. Например, если материал кристаллизуется в ОЦК, то вероятность присоединения ОЦК кластера должна быть выше, чем кластера, имеющего другую структуру. Следовательно, чем больше концентрация ОЦК кластеров, тем выше скорость затвердевания. Таким образом, меняя структурный состав предкристаллизационного слоя, можно управлять скоростью роста твердой фазы, что и является направлением в поисках решения сформулированной выше задачи. Важно отметить, что кластерный механизм позволил применить к формирующейся структуре фрактальную параметризацию [6] и, тем самым, подтвердить известные фрактальные размерности дендритной структуры.

**Международная конференция**

Новым в данном случае оказывается классификация дендритной структуры как полноценной фрактальной, а не псевдофрактальной.

Так как именно на кластеры будет направлено внешнее воздействие, то необходимо изучить их характеристики (размер, энергия, зарядовое состояние, механический и магнитный моменты, спектры вращательных и поступательных движений и пр.).

Учитывая нано размер кластеров, для теоретического изучения этих объектов можно применить современные инструменты цифрового материаловедения, такие как расчеты из первых принципов и моделирование с использованием молекулярной динамики. С использованием указанных выше инструментов, были проведены серии расчетов по изучению затвердевания расплавов на основе железа, включая оценку распределения кластеров по размерам в зависимости от теплофизических условий (температуры, степени переохлаждения), энергетического состояния и анизотропии распределения плотности при наличии локального порядка в расплаве, а также были изучены спектры поступательного и вращательного движений кластеров. На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- 1) Наличие любого локального порядка в расплаве энергетически выгодно, при этом максимальное снижение энергии приходится на икосаэдрический порядок и кластеры, имеющую схожую с ОЦК структуру, который приблизительно составляет  $-0,30$  и  $0,20$  эВ/атом, соответственно.
- 2) Наличие локального порядка в расплаве существенно меняет распределение электронной плотности, что можно объяснить тем, что энергетические уровни вытесняются за пределы кластеров, что приводит к появлению положительно заряженных областей. Так, заряд кластеров, имеющих икосаэдрическую и ОЦК структуру при наличии в центре атома, имеющего плохую аккомодационную совместимость с железом (например, сера и фосфор), может составлять величину порядка единиц  $+e$ .
- 3) Доля кластеров (областей, обладающих локальным ОЦК/ГЦК порядком) при температуре  $T_{пл}$  составляет величину не менее 1% и растет до величин не менее 4% при температуре, равной  $0,8T_{пл}$ .
- 4) Средний размер кластера составляет  $\sim 20-25$  ат. при  $T_{пл}$  и  $\sim 50-80$  ат. при  $0,8T_{пл}$ .
- 5) Анализ спектров поступательного и вращательного движения показал наличие линий в спектре  $\sim 10^{10}$  и  $\sim 10^{12}$  Гц, экспериментальное обнаружение которых позволит получить прямые доказательства кластерного механизма роста твердой фазы.

Анализ функции радиального распределения атомов Fe-Cr-Ni системы после обработки дифракционных данных, полученных с использованием синхротронного излучения и на основе теоретического исследования, показал отсутствие противоречий между теорией и экспериментом, а также дал верхнюю границу доли областей локального порядка, которая составляет  $\leq 10\%$ .

В настоящий момент работа над проектом продолжается, и основная задача, которую ставят перед собой авторы, состоит в получении количественных

**Международная конференция**

достоверных данных, подтверждающих характеристики областей локальной упорядоченности в расплавах на основе железа.

Выполнение работы осуществляется, в том числе, в рамках комплексной программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года» Госкорпорации «Росатом».

- [1] Inui M., Maruyama K., Kajihara Y., Nakada M. Icosahedral ordering in liquid iron studied via x-ray scattering and Monte Carlo simulations. // PHYSICAL REVIEW B, 2009. Vol. 80. P. 180201.
- [2] Белащенко Д.К. // Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание, М.: МИСиС (2005). С. 408.
- [3] Вахмин С.Ю., Косилов А.Т. Кластерный анализ атомной структуры железа в процессе закалки из жидкого состояния // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы, 2013. № 1 (4). С.270-272.
- [4] Дуб В.С., Макарычева Е.В., Колпишон Э.Ю., Дуб А.В. Влияние кремния и марганца на воздействие фосфора в сталях для крупных поковок. Современные проблемы металлургического производства // Сборник трудов международной научно-практической конференции. Волгоград, РПК «Политехник», 2002. С. 300-304.
- [5] Дуб В.С., Копелиович Д.Д., Панкратов О.С., Дуб А.В. Имитационное моделирование формирования элементов структуры при затвердевании. Процессы разливки, модифицирования и кристаллизации стали и сплавов // Труды II всесоюзной конференции, 1990. Ч. 1. С. 47-50.
- [6] Иванов И.А., Дуб А.В. Применение фрактальной параметризации для моделирования процессов формирования первичной кристаллической структуры металлов // Металлы, 2005. №4. С. 17-25.
- [7] Дуб А.В. Роль расплава при затвердевании металлов // Труды седьмого конгресса сталеплавателей, М.: Черметинформация, 2003. С. 637-642.

**Технология смягчающей обработки блюмов из стали 25X17H2B-Ш**

С. А. Зинченко

ПАО «Ижсталь», Лаборатория металловедения и термической обработки, 426006 Россия, г. Ижевск, ул. Новоажимова, 6

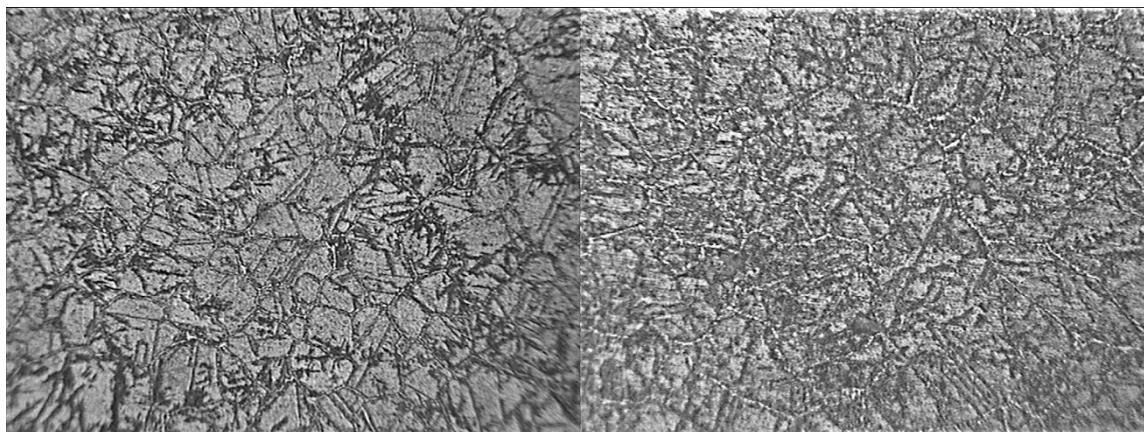
Блюмы (реже сорт) из стали 25X17H2B-Ш склонны к растрескиванию. Было замечено, что продольные трещины на блюмах могли образоваться как непосредственно после горячей прокатки, так и при последующих операциях, в том числе и после проведения смягчающей обработки.

Для предотвращения растрескивания были опробованы различные режимы термообработки блюмов из стали 25X17H2B-Ш, в том числе комбинированные: нормализация + высокий отпуск; неполный отжиг + высокий отпуск; полный отжиг + высокий отпуск. Даже комбинацией полного отжига и высокого отпуска не удалось предотвратить растрескивание. Появление трещин в процессе

**Международная конференция**

вылеживания блюмов после термообработки свидетельствовало о неэффективности традиционных способов термообработки в данном случае.

Микроструктура горячего проката из стали 25X17H2Б-Ш после охлаждения на воздухе приведена на рис. 1. а и представляет собой мартенсит с небольшими участками остаточного аустенита. Кроме этого, видно, что металл наклепан: присутствуют множество двойников в теле зерна и участки деформированной структуры по границам зерен. Величина действительного зерна соответствует 9 номеру. Твердость в этом состоянии составляет 400-415 НВ.



а) после охлаждения на воздухе

б) после полного отжига

x 300

Рисунок 1. Микроструктура горячего проката стали 25X17H2Б-Ш.

После термообработки проката по режиму: полный отжиг при 860 °С с последующим высоким отпуском при 670 °С – в структуре наблюдается отпущенный мартенсит. В то же время участки деформированного металла не исчезают (рис. 1. б). Величина действительного зерна не меняется и соответствует 9 номеру. Твердость также практически не снижается. Распределение твердости по сечению блюмов неоднородное: 375-415 НВ.

Присутствие структуры деформации свидетельствует о том, что при горячей прокатке динамическая рекристаллизация металла не успевает пройти полностью или частично. Очевидно, температура термообработки ниже температуры начала статической рекристаллизации. При этом остаточные напряжения в наклепанном металле не снимаются. Это предопределяет растрескивание блюмов при последующих операциях или вылеживании.

Для определения температуры начала рекристаллизации образцы, вырезанные из блюмов стали 25X17H2Б-Ш, были подвергнуты выдержке в течение 20 мин. в интервале температур (1000-1250) °С. Результаты измерения величины действительного зерна аустенита после выдержки металла в указанном интервале температур приведены табл. 1.

Статическая рекристаллизация стали 25X17H2Б-Ш начинается при температуре ~ 1050 °С. При температуре  $\geq 1100$  °С наблюдается полная замена исходных зерен новыми (рис. 2).

**Международная конференция**

Таблица 1. Величина действительного зерна аустенита стали 25X17H2Б-Ш после выдержки в течение 20 мин. в интервале температур (1000-1250) °С.

Температуры отжига, °С	Средний условный диаметр зерна, мм	Номер зерна
Горячий прокат	0,0138	9
1000	0,0138	9
1050	0,0267-0,0138	7-9
1100	0,0553	5
1150	0,0783	4
1200	0,111	3
1250	0,157	2

На основе полученных результатов сделан вывод, что для полного снятия наклепа блюмы после горячей прокатки должны выдерживаться при температуре  $\geq 1100$  °С десятки минут, а с учетом полного прогрева сечения блюма – 1 час и более.

В камерных печах технически можно получить температуру до 950 °С, что существенно ниже температуры начала рекристаллизации данной стали. На основе полученных результатов лабораторных исследований был разработан режим смягчающей обработки блюмов посредством их транспортировки через нагревательную печь прокатного стана.

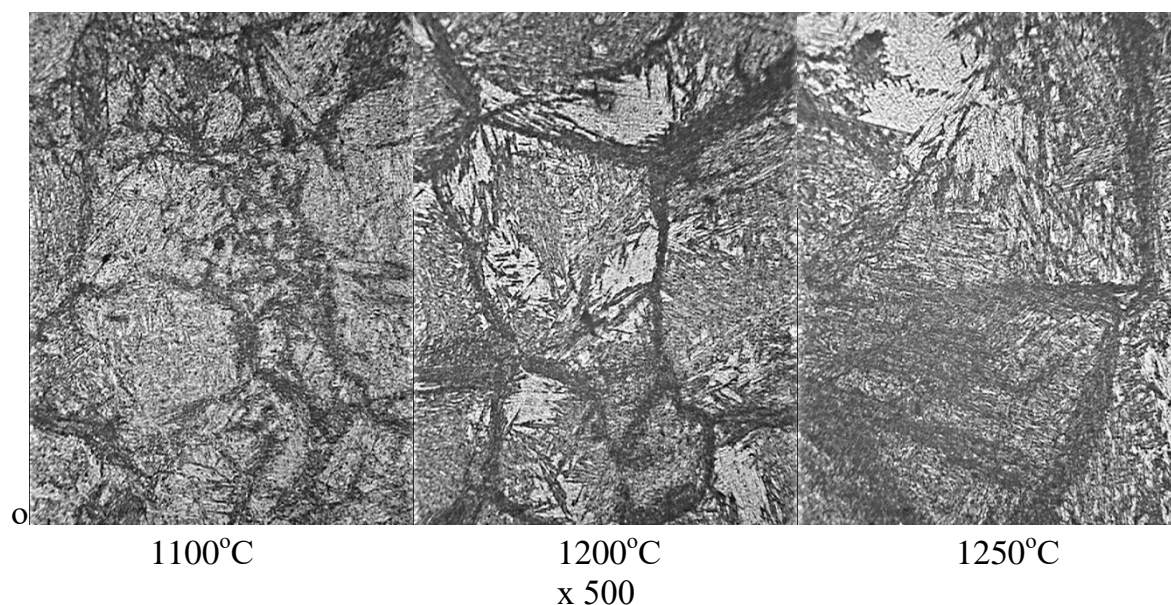


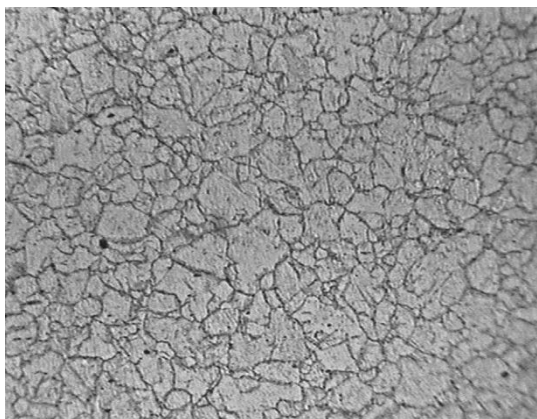
Рисунок 2. Микроструктура стали 25X17H2Б-Ш после выдержки при указанных температурах и последующего полного отжига.

После прокатки на блюминге и порезки на мерные заготовки блюмы транзитом горячим посадом передавались в нагревательную печь стана 450. Время между окончанием прокатки на блюминге и передачей в нагревательную печь стана 450 не превышало 30 мин. Заготовки транспортировались через нагревательную печь без обжатия в стане 450 и передавались на термообработку – полный отжиг по действующему режиму. Металл в течение нескольких часов

**Международная конференция**

находился при достаточно высоких температурах ( $\geq 1100$  °С). После смягчающего отжига в камерных печах заготовки передавались на участок очистки стали.

Осмотр блюмов, обработанных по предложенной технологии показал отсутствие трещин на поверхности как после отжига, так и после вылеживания в течение 5 суток и последующих технологических операций.



х 150

Рисунок 3.  
Микроструктура стали 25X17H2B-III после транспортировки через нагревательную печь прокатного стана.

Исследование структуры металла после транспортировки через нагревательную печь прокатного стана свидетельствует о полном прохождении процесса рекристаллизации и, как следствие, полном разупрочнении металла (рис. 3). Величина действительного зерна соответствовала 7 номеру. Твердость металла снизилась до 363 НВ.

**Особенности кристаллизации высокоазотистых сталей**

О. С. Мурадян

ЗАО «Ижевский опытно-механический завод». Россия, г. Ижевск

Легирование стали азотом на сегодняшний день является одним из самых перспективных направлений, позволяющим одновременно повысить прочностные и пластические свойства сталей и сплавов. В то же время мнения о предельно допустимом уровне легирования стали азотом при атмосферном давлении существенно расходятся. Преобладающим является утверждение, что для получения плотных слитков при атмосферном давлении содержание азота не должно превышать его стандартную растворимость в расплаве. Большинство исследователей считает, что ограничения должны быть жестче и содержание азота не должно превышать 0,78 его растворимости при температуре начала кристаллизации [1,2]. Это существенно сдерживает производство высокоазотистых сталей, так как предполагает выплавку в дорогостоящих агрегатах с высоким давлением. В России таких агрегатов нет.

Из теории образования новых фаз известно, что образование пузырьков азота возможно только на границе раздела фаз. При получении слитков или

## Международная конференция

непрерывнолитых заготовок такой границей является зона кристаллизации. Минимальное давление, необходимое для образования пузырька, определяется из уравнения (1) [3]:

$$P_{N_2} = P_{\text{атм}} + P_{\text{фер}} + 2\sigma/r_k \quad (1)$$

где  $P_{N_2}$  — давление азота в пузырьке;  $P_{\text{фер}}$  — ферростатическое давление;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $r_k$  — критический радиус пузырька.

Из уравнения (1) видно, что переход азота из расплава в газообразную фазу возможен только при концентрациях, превышающих его растворимость в твердой или жидкой фазах. Оценка величины капиллярной составляющей давления у разных авторов колеблется от 0,03 до 4 атм [3]. Такой разброс вызван разными условиями образования пузырьков. Если их зарождение происходит на границе раздела футеровка — расплав, где существуют готовые зародыши для пузырьков, то капиллярное давление минимально. Если готовые зародыши отсутствуют, то капиллярное давление будет выше. Наглядно влияние капиллярной составляющей показано на рис. 1.

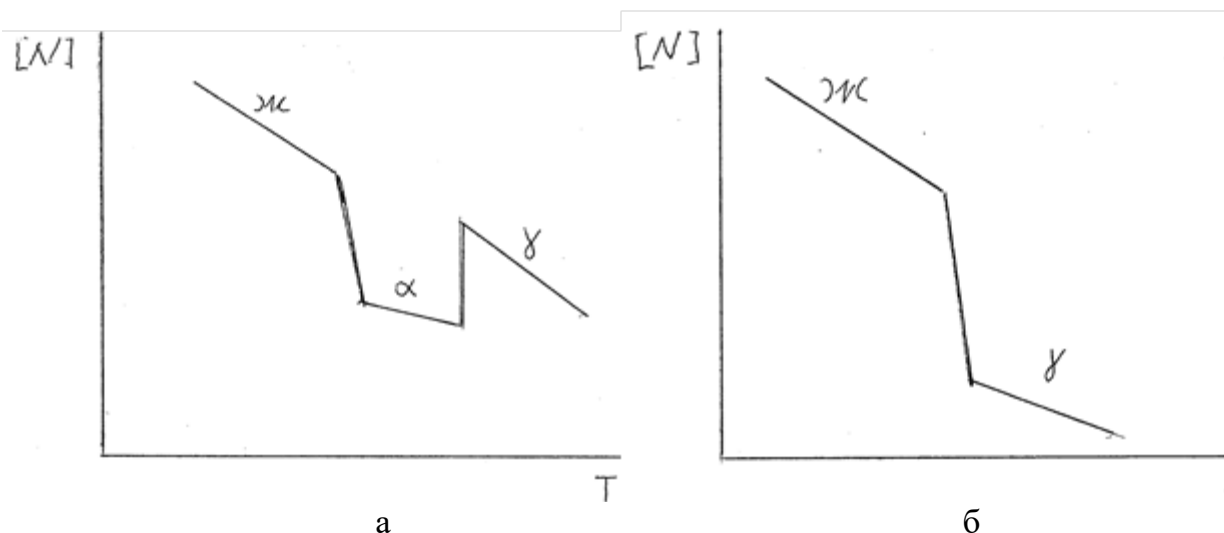


Рисунок 1. Зависимости стационарного содержания азота в стали 05X18H10AG10 от парциального давления азота в плазмообразующем газе при плаве: а – в водоохлаждаемом кристаллизаторе, б – в кристаллизаторе с огнеупорным покрытием.

Эксперименты проводились на стационарной ванне в печи плазменно-дугового переплава с водоохлаждаемым кристаллизатором  $\varnothing$  130 мм. Первая серия плавов проводилась без нанесения огнеупорного покрытия на кристаллизатор, а вторая с нанесением. Из рисунка видно, что в первом случае образование пузырей азота протекает при значительно более высокой концентрации азота в металле. Для численной оценки величины капиллярной составляющей при образовании пузырьков на фронте кристаллизации удобнее всего воспользоваться результатами экспериментов при плавке во взвешенном состоянии и при плазменно-дуговом переплаве. Известен лишь один эксперимент [4], где расплав железа во взвешенном состоянии обдувался



**Международная конференция**

закисью азота. За счет избыточной энергии азота при диссоциации закиси, расплав насыщался азотом до 0,11 мас. %.

Значительно большее количество экспериментов выполнено при насыщении расплава железа азотом плазмы. С точки зрения термодинамики безразлично, чем обусловлена избыточная энергия азота в расплаве: введением азотированных ферросплавов или избыточной энергией азота плазмы. Плазменная плавка удобна тем, что активность азота в расплаве легко регулируется изменением парциального давления азота в плазмообразующем газе, содержание легирующих элементов в расплаве при этом практически не изменяется, а достижение критического уровня содержания азота в расплаве можно определить визуально по началу «кипения». Интересно отметить, что критическое содержание азота в расплаве железа при этом также находится на уровне 0,11 мас. % при общем давлении 1 атм и выдержке расплава в водоохлаждаемом кристаллизаторе [5]. Это соответствует сумме капиллярного, атмосферного и ферростатического давлений - 5,8 атм. При плазменной плавке в керамическом тигле кипение расплава начинается при содержании азота, близком к его равновесному содержанию (0,044 мас. %).

Указанные выше сверхравновесные концентрации азота в железе могут быть зафиксированы в металле только при очень высокой скорости охлаждения. При медленной кристаллизации часть азота переходит в газовую фазу и металл получается пористым. Это объясняется тем, что кристаллизация протекает с образованием  $\delta$ -феррита, растворимость азота в котором существенно ниже чем в расплаве. Поэтому при скоростях кристаллизации в реальных процессах производства железа предельно допустимый уровень легирования азотом слитка определяется из условия равновесия между газовым пузырьком критического размера и твердой фазой:

$$[N] = [N_p] \sqrt{P_{N_2}} = 0,012(\sqrt{5,8}) = 0,028 \text{ мас. \%} \quad (2)$$

где  $[N_p] = 0,012\%$  - равновесная растворимость азота в дельта феррите железа при температуре кристаллизации;  $P_{N_2}$  — давление азота в пузырьке по уравнению (1).

Выполненный расчет объясняет тот факт, что фактическое содержание азота в твердом слитке железа может заметно превышать его растворимость.

Приведенные выше рассуждения показывают, что предельно допустимый уровень легирования азотом расплава, кристаллизация которого протекает с образованием  $\delta$  феррита, может быть ниже стандартной растворимости азота. Однако, если кристаллизация протекает с образованием аустенита, то кристаллизационный скачок растворимости, как правило, направлен в сторону существенного увеличения равновесного содержания азота (рис. 2). В этом случае критическое содержание азота в расплаве будет определяться равновесием пузырька не с твердой фазой, а с расплавом по уравнению, аналогичному уравнению (2). Расчеты показывают, что критическое содержание азота в расплаве при кристаллизации с образованием аустенита в готовом металле будет в 2,6 раза превышать растворимость азота при температуре кристаллизации. В общем случае, если кристаллизация протекает в двухфазной области с одновременным образованием аустенита и  $\delta$  феррита, для расчета

## Международная конференция

предельно допустимого уровня легирования стали азотом необходимо сначала рассчитать растворимость азота в твердой и жидкой фазах и использовать в уравнении (2) наименьшее из полученных значений  $[N_p]$ .

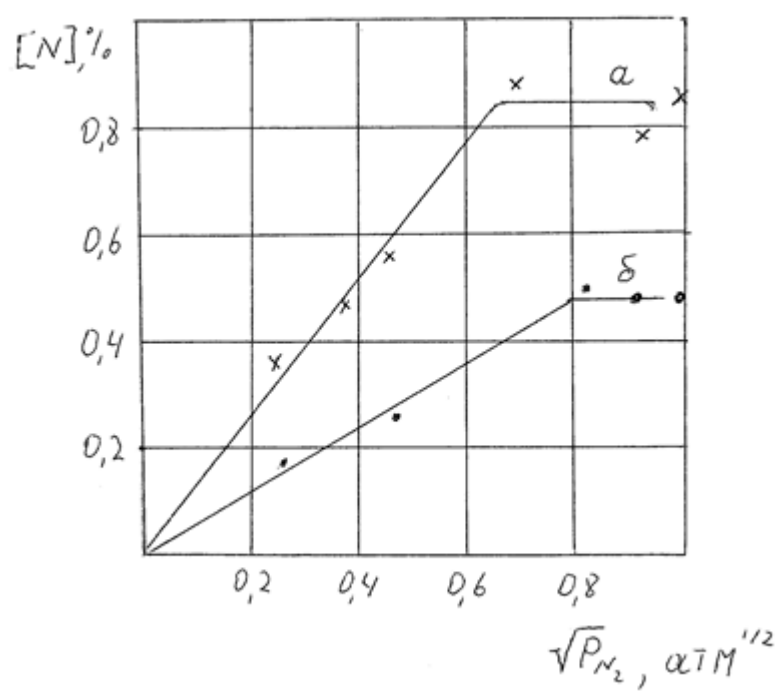


Рисунок 2. Растворимость азота в нержавеющей сталях.

Распространение области применимости уравнения (2) на все расплавы является достаточно приближенным, так как предполагает независимость поверхностного натяжения от химического состава расплава. В действительности поверхностное натяжение нержавеющей сталей существенно ниже, чем у чистого железа (1000 и 1700 МДж/м<sup>2</sup> по данным [3]). Соответственно работа, затрачиваемая на образование пузырей, и величина критического пересыщения для нержавеющей сталей будет заметно ниже, чем для чистого железа.

В табл. 1 приведены экспериментально полученные при плазменно-дуговом переплаве критические (соответствующие началу образования пузырьков) концентрации азота [6]. Там же приведены данные, рассчитанные по методикам работы [7]: значения растворимости азота при температуре кристаллизации и рассчитанное по уравнению (2) избыточное давление азота в пузырьке. Иными словами, для хромо-никель-марганцевых сталей порог пористости можно оценить по полуэмпирическому уравнению:

$$[N_p] = [N_L] \sqrt{1,96 \div 2,3} \quad (3)$$

где  $[N_p]$  - пороговое содержание азота;  $[N_L]$  - растворимость азота в сплаве при температуре кристаллизации.

Полученные данные показывают, что для производства сталей со «сверхравновесным» содержанием азота необязательно использовать дорогостоящие агрегаты высокого давления.

**Международная конференция**

Таблица 1. Параметры порогового содержания азота для некоторых сталей, кристаллизация которых протекает с образованием аустенита.

Стали	Пороговое содержание азота, мас. %	Растворимость при температуре кристаллизации, мас. %	Избыточное давление в пузырьке, атм
08X17Г9АН4	0,58	0,38	1,23
X25Н16Г7АР	1,05	0,69	1,3
10X16Н25М6Ф	0,28	0,20	0,96
X18НЮАГ10	0,68	0,46	1,2

- [1] Малкин И.П. Исследование особенностей производства легированных азотом специальных сталей // Автореф. дисс. канд. техн. наук, Москва, ЦНИИТМАШ (1966).
- [2] Фомина О.В. Формирование структуры и физико-механических свойств высокопрочной азотсодержащей стали в процессе производства и их эволюция в условиях эксплуатационных нагрузок // Автореф. дисс. канд. техн. наук, Санкт Петербург, Прометей (2013).
- [3] Линчевский Б.В. // Вакуумная металлургия стали и сплавов, М.: Металлургия (1970).
- [4] Прокошкина В.Г., Капуткина Л.М., Свяжин А.Г. Кристаллизация и условия получения плотного слитка высокоазотистых сталей // МиТОМ, 2002. № 10. С. 9-10.
- [5] Лакомский В.И. // Плазменно-дуговой переплав, Киев: Техника (1974). С. 336.
- [6] Григоренко Г.М., Помарин Ю.М. // Водород и азот в металлах при плазменной плавке, Киев: Наукова думка (1989).
- [7] Лысенкова Е.В. Повышение точности расчетов растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном // Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.: МИСиС, (2015). С. 24.

**Генерация течения с помощью электромагнитных сил  
в цилиндрическом объеме с жидким металлом в ходе кристаллизации**

И. В. Колесниченко, А. Д. Мамыкин, С. Д. Мандрыкин, Р. И. Халилов

Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, 614013 Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1

Генерация течения расплавленного металла в цилиндрической ячейке с помощью переменного магнитного поля широко применяется в металлургическом производстве. Течение необходимо создавать перед процессом кристаллизации. Это позволяет существенно улучшить свойства получающегося слитка, а именно, добиться однородного распределения примесей и размера зерна. Это достигается, в том числе, гомогенизацией температуры жидкого металла в ячейке. При этом цилиндрический слиток

**Международная конференция**

может кристаллизоваться либо в стационарном тигле, либо в тигле машины непрерывного литья. Для цилиндрической формы слитка удобнее всего использовать вращающееся переменное магнитное поле. Основной проблемой в данном случае является слабая интенсивность полоидального течения и, как следствие, неоднородность перемешивания и распределения температуры. Одним из способов преодоления этой проблемы является добавление бегущего магнитного поля, создающего полоидальное течение в цилиндрической ячейке. Эта существенно улучшает перемешивание. Однако это позволяет реализовать только два типа течения с ограниченными возможностями управления их топологией. А также эта схема увеличивает размер и массу индуктора и ограничивает возможность сделать индуктор разборным по секциям. Другим способом преодоления проблемы является нестационарность электропитания индуктора, что достигается модуляцией, сменой направления движения поля, либо чередованием включения и отключения питания. Эта также существенно улучшает перемешивание. Тем не менее, описанными выше способами можно генерировать только классическое бегущее либо вращающееся магнитное поле. Возникает вопрос - существуют ли другие способы усложнения топологии переменного магнитного поля и, как следствие, течения, для получения еще более эффективного перемешивания?

В нашей работе мы закладываем метод поиска такого способа перемешивания с применением индуктора нового типа. Он представляет собой набор обмоток, размещенных в пространстве на ферромагнитном сердечнике сложной формы. Ключевой особенностью индуктора является то, что каждой обмоткой можно управлять независимо от остальных. Это позволяет управлять напряжением, сдвигами фазы и частотами питания каждой обмотки или групп обмоток. С помощью такого индуктора реализовать сложную пространственно-временную конфигурацию переменного магнитного поля в ячейке. Еще одним преимуществом данной конструкции является то, что она компактнее традиционных аппаратов подобного типа и состоит из секций. Это позволяет встроить наш индуктор в существующие производственные процессы и аппараты без необходимости их модернизации и даже остановки.

В работе представлены результаты численного и экспериментального исследования процессов в жидком металле с этим индуктором на примере самого простого режима. В этом режиме реализуются вращающиеся магнитные поля, создающие электромагнитную силу, азимутальная компонента которой меняет свое направление вдоль оси ячейки. Это приводит к появлению торсионного воздействия на жидкий металл в ячейке. Численное исследование магнитогидродинамических процессов проводилось в Ansys Emag и Fluent. Экспериментальное исследование проводилось на галлиевом сплаве с применением ультразвукового доплеровского анемометра. Показано, что даже этот режим существенно усложняет вид как азимутального, так и полоидального течения по области ячейки. Возникающее течение сопровождается колебательным движением вихревых структур по области и взаимодействием между ними. Это приводит к эффективному перемешиванию жидкого металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Пермского края 20-48-596015\_p\_НОЦ\_Пермский край.

**Моделирование формирования микроструктуры при затвердевании никелевого суперсплава Инконель 718**

Н. В. Кропотин<sup>1</sup>, П. К. Галенко<sup>1</sup>, Й. Фанг<sup>1</sup>, М. Сейринг<sup>1</sup>, С. Липпманн<sup>1</sup>,  
К. Фрайберг<sup>1</sup>, М. Реттенмайр<sup>1</sup>, Т. Пиномаа<sup>2</sup>, Н. Проватас<sup>3</sup>, Дж. Гао<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Университет Фридриха Шиллера, 07743 Германия, Йена, Лёбдерграбен, 32

<sup>2</sup>VTT, Центр технических исследований Финляндии, Финляндия, Эспоо

<sup>3</sup>Департамент физики и Центр физики материалов Университета Макгилла, Канада, Монреаль

<sup>4</sup>Северо-восточный университет, Китай, Шэньян

Инконель 718— это суперсплав на основе никеля, который нашел широкое применение в атомной, нефтехимической, авиационной промышленности, благодаря его высокой прочности на растяжение, устойчивости к усталости, а также к окислению при высоких и низких температурах.

Изучение процесса затвердевания, сочетающее в себе экспериментальные исследования и компьютерное моделирование, может дать детальное понимание механизмов формирования микроструктуры материала при затвердевании, а также дает возможность контролировать микроструктуру этого важного класса материалов.

Для исследования влияния переохлаждения на микросегрегацию и микроструктуру затвердевающего сплава Инконель 718 были проведены натурный и численный эксперименты. Натурный эксперимент представляет собой затвердевание капли расплава методом «meltfluxing». Численное моделирование задачи формирования микроструктуры при кристаллизации было проведено в рамках модели фазового поля [1-4]. Далее в работе представлены результаты последующего сравнения полученных параметров микроструктуры и концентрационных профилей, полученные из натурного и численного экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта DFG по проекту GA 1142/11-1

- [1] Boettinger W.J., Warren J.A., Beckermann C., Karma A. Phase-Field Simulation of Solidification // *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2002. Vol. 32. P. 163-194.
- [2] Echebarria B., Folch R., Karma A., Plapp M. Quantitative phase-field model of alloy solidification // *Phys. Rev. E.*, 2004. Vol. 70. P. 061604(1-17).
- [3] Keller T., Lindwall G., Ghosh S., Ma L., Lane B.M., Zhang F., Kattner U.R., Lass E.A., Heigel J.C., Idell Y., Williams M.E., Allen A.J., Guyer J.E., Levine L.E., Application of finite element, phase-field, and CALPHAD-based methods to additive manufacturing of Ni-based superalloys // *Acta Materialia*, 2017. Vol. 139. P. 244–253.
- [4] Kundin J., Mushongera L., Emmerich: H. Phase-field modeling of microstructure formation during rapid solidification of Inconel 718 superalloy // *Acta Materialia*, 2015. Vol. 95. P.343–356.

## Влияние высокочастотных вибраций на морфологическую неустойчивость фронта кристаллизации

Т. П. Любимова<sup>1,2</sup>, Я. Н. Паршакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013 Россия, г. Пермь, ул. Королева, 1

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет РАН, 614068 Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15

При движении фронта кристаллизации перед ним образуется избыток примеси, не успевающей перейти в кристалл. Поскольку коэффициент диффузии, как правило, мал, то возникает большой градиент концентрации перед фронтом. В результате температура кристаллизации растет с удалением от фронта. Если скорость движения фронта, а значит, и градиент концентрации достаточно велики, то рост температуры кристаллизации происходит быстрее, чем рост температуры расплава. Расплав оказывается переохлажденным, и в результате малые возмущения фронта начинают нарастать. Возникает неустойчивость, получившая название морфологической неустойчивости. В случае выращивания кристаллов вертикальным методом Бриджмена, когда имеется стабилизирующий вертикальный градиент температуры, радиальный градиент температуры приводит к развитию тепловой конвекции, а градиент концентрации либо индуцирует, либо подавляет течение в зависимости от плотности примеси. Значительное влияние на сегрегацию примеси и концентрационное переохлаждение и таким образом, на морфологическую неустойчивость фронта кристаллизации могут оказывать термоконцентрационные течения.

В качестве простого и эффективного средства управления течениями при выращивании кристаллов предложено использование вибраций. Высокочастотные вибрации могут генерировать средние течения в расплаве за счет действия объемных термовибрационного и концентрационно-вибрационного механизмов и за счет генерации средней завихренности в пограничных слоях. Средние течения, возникающие в результате действия этих механизмов, могут усиливать или ослаблять гравитационно-конвективное течение или являться единственным источником движения.

В докладе обсуждаются результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния высокочастотных вибраций на морфологическую неустойчивость фронта кристаллизации при выращивании кристаллов вертикальным методом Бриджмена в условиях невесомости и в земных условиях.

**Influence of special solidification conditions of steel ingots on the formation of their structure and characteristics of non-metallic inclusions**

D. A. Shurygin, L. Ya. Levkov, V. S. Dub, S. V. Orlov, M. V. Ulyanov,  
D. K. Terekhin

JSC "RPA" CNIITMASH", 115088 Russia, Moscow, Sharikopodshipnikovskaya, 4

Methods of special electrometallurgy are used to obtain workpieces with reduced structural heterogeneity in comparison with traditional production methods and high purity in terms of unwanted impurities.

Previously researches of JSC "RPA "CNIITMASH" showed that the effect of the use of special measures during ESR, affecting both the technical and economic parameters of the process, and the quality indicators of the product.

The report generalizes the influence of AC low frequency on the structure of ESR ingots and features of the metal structure in cyclic electroslag remelting (CESR). The features of low frequency current using for the formation of non-metallic inclusions and structures, including the example of high-chromium ferritic steels, are shown.

A description of the experimental melts for the choice of a low-melting flux and a study of the effect of melting interruption when simulating the change of a consumable electrode in CESR are presented.

The experience of developing and the results of the influence on the parameters of the structure formation of a special low-melting flux are described.

The use of AC low frequency (about 2...5 Hz) reduces the melting rate of the consumable electrode and the depth of the metal pool, increases the dispersion of the dendritic structure and, as a result, the structural and chemical uniformity of the ingot.

Based on the generalization of experimental data, it was shown a positive effect of the use of low frequency current on the reduction of the equivalent diameter of traditional non-metallic inclusions (60% oxides less than 1  $\mu\text{m}$ ), titanium borides – less 2  $\mu\text{m}$  and chromium borides – less 8  $\mu\text{m}$  and increasing the uniformity of their distribution. A positive effect on reducing the heterogeneity of the segregation distribution of the main alloying elements, such as silicon, chromium and molybdenum, was noted.

The results of studying the influence of melting pause during ESR process when changing the consumable electrode at CESR are presented. It has been demonstrated that even with a small ESR ingot diameter any noticeable degradation of structure wasn't revealed after the process was stopped.

## Исследование влияния условий кристаллизации на формирование структуры супердуплексных сталей

К. Н. Уткина<sup>1</sup>, Л. Я. Левков<sup>1</sup>, А. И. Житенев<sup>2</sup>, А. С. Федоров<sup>2</sup>, А. Л. Сапунов<sup>3</sup>,  
А. В. Бурда<sup>3</sup>

<sup>1</sup>АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 115088 Россия, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», 195251 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

<sup>3</sup>ПАО «Русполимет», 607018 Россия, г. Кулебаки, ул. Восстания, 1

Химический состав, а также условия охлаждения кристаллизующихся слитков и отливок из супердуплексных сталей, обусловленные технологией их производства, определяют фазовый состав и дисперсность формирующейся структуры. В настоящей работе опробованы термодинамические критерии [1] для описания особенностей фазообразования в супердуплексных сталях, полученных по разным технологиям. Критерии формализованы в виде методики оптимизации химического состава супердуплексных сталей, учитывающей термодинамические (критические температуры и средние равновесные скорости превращений) и кинетические факторы (скорость охлаждения), влияющие, в том числе, на рост частиц нитридов и карбонитридов. С использованием термодинамического моделирования определены массовые доли фаз при превращении  $\delta$ -феррита в аустенит, оценены условия формирования нитридов и карбонитридов легирующих элементов и выделения газообразного азота в процессе кристаллизации.

Изучено влияние условий кристаллизации быстро охлажденных слитков, имитирующих тонкостенные отливки, а также слитков большего диаметра, получаемых методом электрошлакового переплава (ЭШП), на формирующуюся структуру. Исследованы особенности формирования литой структуры в тонкостенных отливках, описана морфология и особенности распределения по сечению структурных составляющих. Показано, что при оптимально подобранной термической обработке, структурная неоднородность, формирующаяся при затвердевании, практически полностью устраняется.

Использование переменного тока пониженной частоты (0,5-2,0 Гц) при ЭШП обеспечивает повышение дисперсности структуры, уменьшение зональной и дендритной ликвации в супердуплексной стали 03X23H6M4D3AB-Ш, разработанной специалистами АО «НПО «ЦНИИТМАШ» [2].

Для описания процесса формирования слитка ЭШП использовано компьютерное моделирование методом последовательных приближений с применением конечно-разностной схемы Писмана-Рекфорда в моменты времени, соответствующие трём последовательным этапам плавки. Результаты расчетов температурного поля слитка позволили оптимизировать технологический режим переплава на уникальной научной установке ЭШП-0,5, обеспечив глубину металлической ванны, не превышающую в стационарном режиме 0,2 диаметра слитка. Минимизирована протяженность «горячей»



**Международная конференция**

области слитка, в которой скорость диффузионных процессов достаточна для формирования и коагуляции вторичных фаз. Принудительное воздушное охлаждение слитка, вытягиваемого из кристаллизатора, приводит к уменьшению глубины металлической ванны, протяженности зоны затвердевания, позволяет в определенной степени подавить кинетические возможности формирования вторичных фаз, исключить образование газовых пор, характерных для наливных слитков.

В условиях ПАО «Русполимет», при выплавке коммерческой марки UNSS 32750, наглядно продемонстрирована (рис. 1) эффективность принудительного охлаждения потоком воздуха для регулирования скорости остывания слитка и воздействия на ход фазовых превращений.

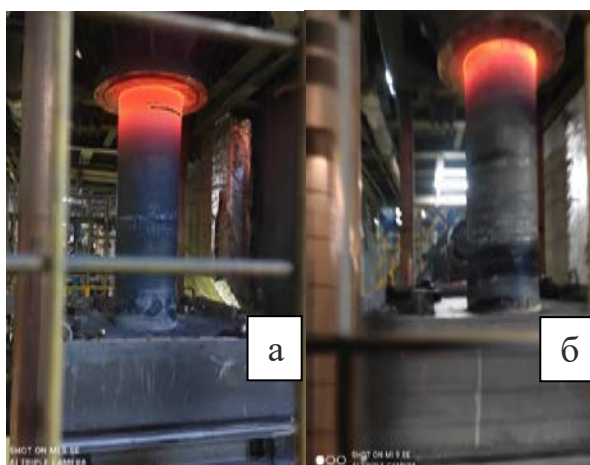


Рисунок 1.

Выплавка слитков  $\varnothing$  445 мм без принудительного воздушного охлаждения (а) и с принудительным воздушным охлаждением (б).

- [1] Казаков А. А., Житенев А. И., Федоров А. С., Фомина О. В. Прогнозирование перспективных составов дуплексных коррозионностойких сталей // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2020. Т. 63. №. 3–4. С. 254–260.
- [2] Orlov V., Levkov L., Dub V., Balikoev A., Shurygin D. New approach to development and manufacturing technologies of duplex steel // E3S Web of Conferences, 2019. Vol. 121. P. 04010.

**Математическая модель течения припоя за счет сил смачивания при его плавлении в алюминиевой трубке в условиях микрогравитации**

С. А. Груздь<sup>1,2</sup>, Д. С. Самсонов<sup>1</sup>, М. Д. Кривилев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>2</sup>Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069 Россия, Ижевск, ул. Студенческая, 7

Обеспечение безопасности космонавтов, пребывающих на борту пилотируемого космического комплекса (ПКК), является приоритетной задачей при проведения долговременного космического полета. Наиболее важной

## Международная конференция

является возможность оперативного устранения микрповреждений алюминиевой оболочки ПКК. Повреждения могут быть вызваны как общей усталостью металла (микротрещины), так и появляться под воздействием внешних сил (микрометеориты или космический мусор). Одним из наиболее подходящих способов решения данной проблемы является пайка твердым припоем, в которой исправление повреждения происходит за счет сил смачивания [1,2]. Применение данной технологии в условиях микрогравитации существенно отличается от условий наземных испытаний.

В работе представлена математическая модель, описывающая смачивание припоем металлической трубки. Трубка состоит из двух частей: верхняя выполнена из оксида алюминия, нижняя – из алюминия. В начальный момент времени припой находится в верхней части трубки в твердом состоянии. Вся система помещается в градиентную печь, в которой нагревается со скоростью 10 град/мин. При плавлении припой переходит в жидкую фазу и начинает спускаться вниз по трубке под действием капиллярных эффектов и силы гравитации. Глубина продвижения расплава, а также форма его поверхности будут зависеть от различных значений гравитации. Геометрия задачи, а также схема расчетной области представлена на рис. 1.

Математическая модель включает в себя систему уравнений Навье-Стокса для вязкой несжимаемой жидкости в неизотермической постановке. Движение границ расплава моделируется методом подвижной границы (ALE метод) с заданным контактным углом смачивания в точках P1 и P2, зависящим от вертикальной координаты, так как при движении расплава по трубке материал поверхности изменяется. В уравнение сохранения импульса на границе области включены слагаемые для учета эффекта Марангони, а также влияния капиллярного давления [4]. Все термодинамические параметры расплава являются функциями температуры.

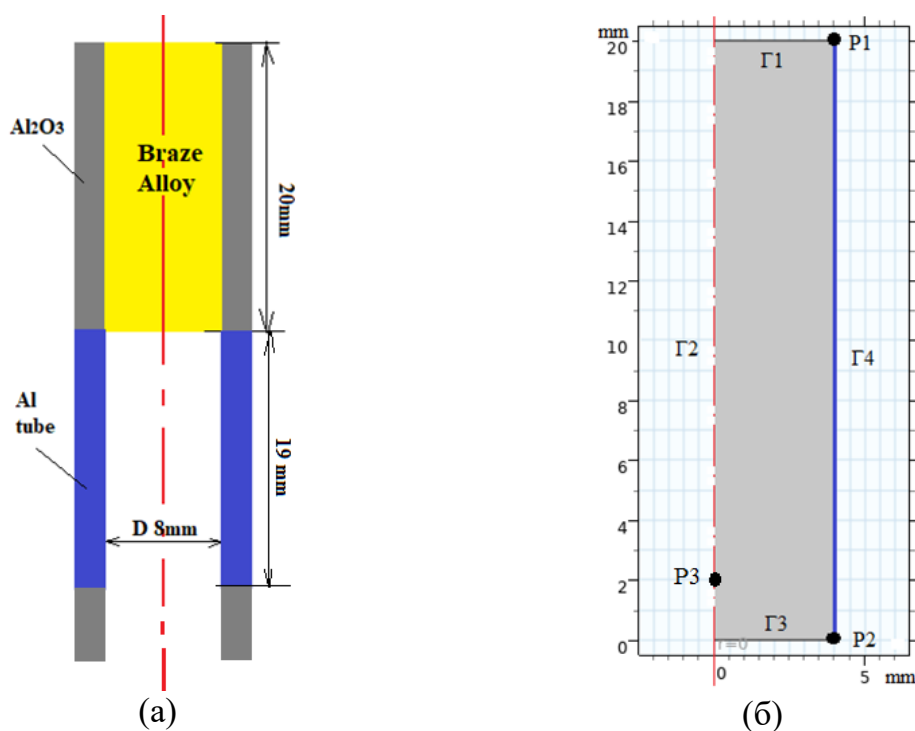


Рисунок 1. Геометрия рассматриваемой задачи: (а) общая схема исследуемой системы, (б) геометрия расчетной области расплава.

**Международная конференция**

Проведена серия численных расчетов в условиях земной гравитации, а также для микрогравитации. Анализируется форма припоя и его мениска после установления стационарного состояния. Получены поля скоростей и температуры внутри расплава в различные моменты времени. Расчеты с земной гравитацией показали наличие интенсивного движения расплава вниз по трубке, что связано с активным действием силы гравитации. Вместе с тем, в условиях микрогравитации движение расплава вдоль трубки также наблюдалось благодаря силам смачивания. В работе сравнивается кинетика движения контактной точки для этих двух случаев.

- [1] Груздь С.А., Самсонов Д.С., Кривилев М.Д. Модель фазового поля для неизотермического смачивания вертикального металлического стрежня расплавом // Сборник статей по материалам Международного симпозиума. Отв. Редактор Т.П. Любимова. Пермь, 2021. С. 68-73.
- [2] Груздь С.А., Шутов И.В., Кривилев М.Д., Камаева Л.В. Космический эксперимент Реал: исследование эффекта смачивания алюминиевым сплавом поверхностей различных форм // Пилотируемые полеты в космос. Материалы XIV Международной научно-практической конференции. Звездный городок, 2021. С.125-127.
- [3] COMSOL Multiphysics Reference Manual. Version: COMSOL 5.4. 2018.

**Особенности затвердевания крупных кузнечных слитков, полученных методом сифонной разливки, по сравнению со слитками, залитыми сверху, выявленные при математическом моделировании**

А. Н. Мальгинов, В. С. Дуб, И. А. Иванов, Э. Ю. Колпишон, А. Н. Тохтамышев,  
М. С. Соловьева

Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения», 115088 Россия, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

Сифонный способ разливки основан на принципе сообщающихся сосудов: струя металла через систему вертикального и горизонтального каналов попадает в изложницу снизу. Основное преимущество данного способа разливки над разливкой сверху – существенное повышение качества поверхности слитка.

В работе на основании компьютерного моделирования затвердевания промышленного слитка массой 70 т, применяемого при производстве ответственного машиностроительного оборудования, было изучено влияние нижнего (сифонного) подвода металла на теплофизические параметры кристаллизации.

Определено, что применение качественной схемы утепления прибыльной части слитка, включающей в себя утепление боковых стенок, зеркала металла, а также использование крышки, и современных технологических приемов

## Международная конференция

позволяет обеспечить необходимую направленность затвердевания, позволяющую получить плотный сифонный слиток (рис. 1).

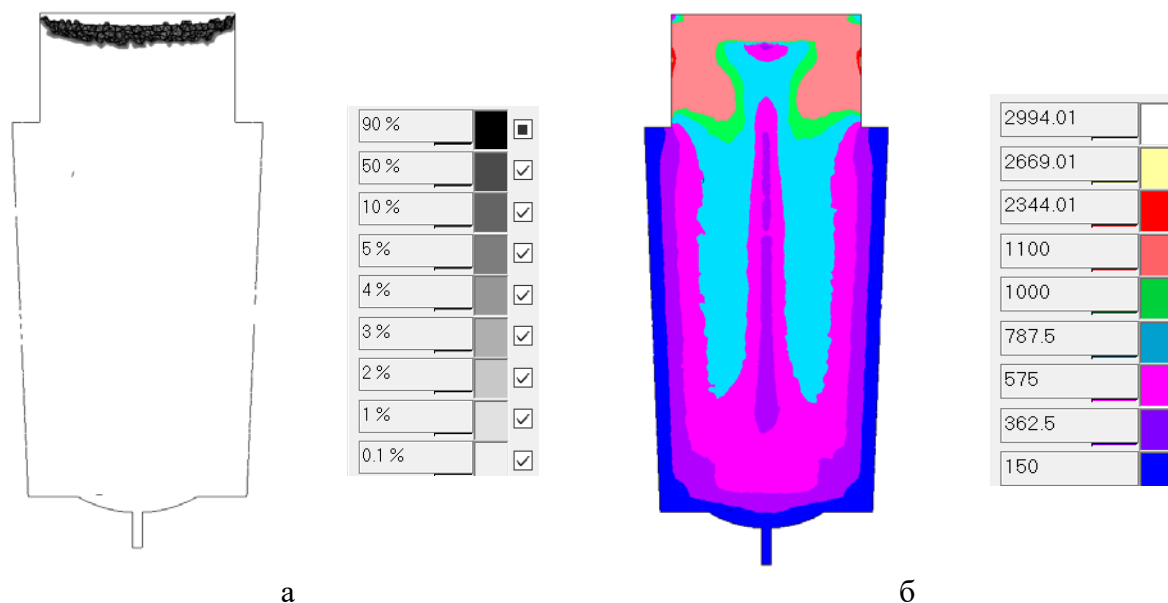


Рисунок 1. Результаты компьютерного моделирования затвердевания сифонного слитка массой 70 т: а) пористость, %; б) расстояния между дендритными осями второго порядка, мкм.

В настоящее время на заводах, производящих металлургические заготовки для энергетического и тяжёлого машиностроения, увеличивают как долю в общей номенклатуре производства, так и единичную массу кузнечных слитков, отливаемых сифонным методом. В частности, в 2008 году на чешском заводе Pilsen Steel с помощью данного метода был отлит слиток массой 170 т из стали P285 для производства транспортировочного контейнера отработавшего ядерного топлива [1]. Слитки массой 435 т были отлиты в Германии из стали NiCrMoV для производства ротора турбины массой 200 т на заводе Thyssen Heinrichshütte и из стали 20MnMoNi55 для производства фланцевой обечайки корпуса реактора массой 135 т в условиях Siemens AG [2, 3].

Качество стального слитка зависит от распределения циркуляционных потоков жидкой стали внутри отливаемого слитка и места нахождения теплового центра. При сифонной разливке стали зона интенсивной циркуляции металла находится в нижней части слитка на протяжении всего процесса разливки, здесь же расположен тепловой центр. Это вызывает уменьшение толщины корочки затвердевающего слитка в тех местах, где ферростатическое давление достигает максимальной величины. Такое распределение потоков способствует задержке образования зазора между затвердевшей коркой и изложницей в нижней части слитка и создает торможение усадки стали по высоте слитка, которое может привести к образованию поперечных трещин на поверхности слитка. Расположение теплового центра в нижней части слитка к концу разливки затрудняет последовательную кристаллизацию, что может привести к развитию центральной пористости и неоднородности слитка.

**Международная конференция**

При разливке сверху зона циркуляции стали перемещается последовательно снизу вверх. Максимальное ферростатическое давление воспринимается уже вполне затвердевшей, прочной оболочкой слитка. Нижняя часть слитка в этом случае кристаллизуется в условиях относительно спокойного состояния стали, то есть с большей скоростью, что приводит к более быстрому образованию зазора между слитком и стенкой изложницы. Торможение усадки по высоте слитка уменьшается. По этой причине при разливке стали сверху возможно разливать сталь с большей скоростью, чем при разливке сифонным способом (табл. 1). Из производственного опыта также известно, что для нормального процесса сифонной разливки стали необходимый перегрев металла над температурой ликвидуса должен составлять 40...60°C в зависимости от скорости разливки и массы слитка (табл. 1) [4].

Таблица 1 – Рекомендуемые параметры при разливке металла в слитки.

Параметры		Тип разливки	
		Сифонная	Сверху
Скорость разливки	линейная, мм/мин	$V_{\text{лин}} = 420 \cdot M^{-0,2}$	$V_{\text{лин}} = 470 \cdot M^{-0,2}$
	массовая, т/мин	$V_{\text{масс}} = 0,3 \cdot M^{0,5}$	$V_{\text{масс}} = 0,5 \cdot M^{0,5}$
Температура начала разливки, °C		$T_{\text{пл}} + 90 \dots 120$	$T_{\text{пл}} + 70 \dots 110$

Примечания:

1. Температура стали определяет скорость разливки: горячую сталь необходимо разливать медленно, холодную – быстро.
2.  $M$  – масса слитка, т.

Учитывая результаты проведенных исследований, в том числе промышленного металла, можно рекомендовать использование крупных сифонных слитков (массой более 100 т) для производства изделий ответственного назначения.

- [8] Novak M., Gorcik Z. Production Aspects and Materials Evaluation of the Forged Nuclear Cask from 170 Tons Bottom Poured Ingot // 17th International Forgemasters Meeting, Conference Proceedings, 2008.
- [9] Haverkamp K.D., Fisher K., Forch K., Piehl K.H. Production and Properties of a 200 t Generator Shaft Made from a 435 t Ingot // Ironmaking and Steelmaking, 1986. Vol. 13. No 5. P. 276-280.
- [10] Erve M., Schmidt J. Modern Manufacturing Techniques in Fabrication of Components for Advanced Water Cooled Reactors // International Atomic Energy Agency, 1992. P. 133-142.
- [11] Ромашкин А.Н., Мальгинов А.Н., Дуб В.С., Колпишон Э.Ю. Особенности технологии сифонной отливки слитков // Электрометаллургия, 2012. №1. С. 18-23.

## Управление процессом направленной кристаллизации посредством изменения фаз токов линейной индукционной машины

Г. Л. Лосев, А. Д. Мамыкин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, 614013 Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1

В работе рассматривается управление процессом кристаллизации металлического расплава в условиях принудительного индукционного перемешивания за счет изменения углов между фазными токами в обмотках перемешивателя.

Процесс кристаллизации исследуется на модельном легкоплавком эвтектическом сплаве GaZnSn в плоском слое, размещенном над линейной индукционной машиной. При помощи сетки термопар и неинвазивных ультразвуковых датчиков исследуются поля скорости и температуры, а также форма и темп роста кристаллической фазы.

Были найдены энергетические и топологические характеристики течений жидкого металла в зависимости от фаз токов, питающих индукционный перемешиватель (рис. 1). Изменение структуры и интенсивности течения оказывает влияние на условия теплопереноса, что, в свою очередь, изменяет условия на границе раздела жидкой и твердой фаз.

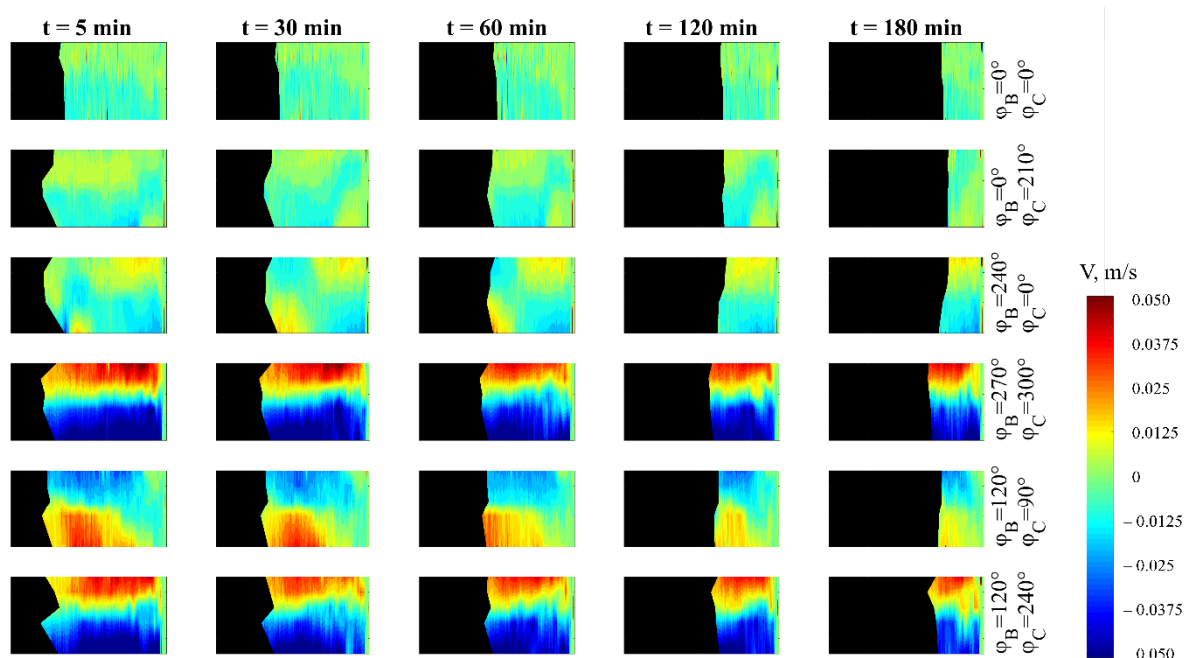


Рисунок 1. Распределение продольной компоненты скорости потока в слое (цветная область) и форма кристаллической фазы (черная область) в моменты времени от 5 до 180 минут с начала эксперимента при различных значениях фазных углов токов питания индукционного перемешивателя.

**Международная конференция**

Было показано, что изменение углов между фазными токами перемешивателя влияет на общий темп кристаллизации и однородность формы кристаллической фазы вдоль слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента МК-5936.2021.1.2.

**Исследование особенностей структурообразования при смачивании поверхности АМгЗ расплавом припоя Zn-Al-Cu при высокотемпературной пайке**

И. В. Шутов<sup>1,2</sup>, М. Н. Королев<sup>2</sup>, М. Д. Кривилев<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Работа посвящена изучению процессов смачивания поверхности сплава АМгЗ (система Al-Mg-Mn) припоем HTS-2000 (Zn-Al-Cu) и формирования микроструктуры в зоне их взаимодействия.

Высокотемпературная пайка – один из возможных способов соединения деталей из алюминиевых сплавов. Для образования прочного спая необходимо обеспечить уверенное смачивание соединяемых поверхностей расплавом припоя, которое сопровождается одновременным протеканием целого ряда физико-химических процессов. Нередко высокотемпературную пайку алюминиевых сплавов производят с применением фтористых флюсов, эффективно разрушающих поверхностную оксидную пленку. Однако использование таких флюсов для пайки сплавов типа АМг малопригодно вследствие их активного взаимодействия с магнием, входящим в состав этих материалов. Результатом такого взаимодействия становится, как было показано ранее в [1], образование интерметаллидов, охрупчивающих зону спая. Помимо этого, присутствие в переходной зоне магния значительно повышает склонность расплава к образованию оксидов на его поверхности. Для того, чтобы этого не допустить, используют, например, защитные среды [2, 3].

Таким образом, представляется важным обоснование возможности использования для пайки магниесодержащих алюминиевых сплавов диффузионно-активных бесфлюсовых припоев, которые сами по себе способствуют эрозии поверхности матричного материала и обеспечивают необходимую смачиваемость [4]. Это могут быть припои различных систем, например, Al-Si, Al-Cu-Si или Al-Mg-Si, но, как правило, используют припои на основе цинка. Их эффективность обусловлена тем, что при температуре выше 500 °С растворимость алюминия в Zn резко возрастает, вследствие чего цинковые припои начинают активно взаимодействовать с паяемым материалом [5]. Примером такого припоя является сплав HTS-2000.



## Международная конференция

В данной работе приведены результаты взаимодействия сплава АМгЗ с припоем HTS-2000 в различных температурно-временных условиях в вакууме и на воздухе (рис. 1-4).



Рисунок 1.

Образцы пластин АМгЗ после нанесения припоя HTS-2000 на воздухе. В ходе процесса припой активно смачивает поверхность, образуется сплошной слой припоя, адгезия к подложке высокая.

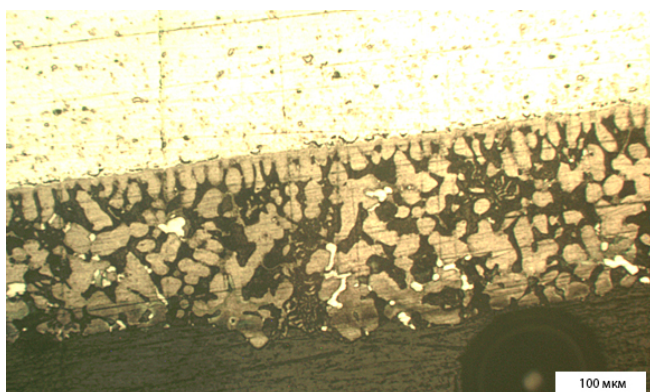


Рисунок 2.

Микроструктура зоны припой-подложка. Покрытие припоем HTS-2000 пластины из сплава АМгЗ на воздухе. Наблюдала типичную дендритную структуру свойственную алюминиевым сплавам с междендритной эвтектикой и включениями интерметаллидов (светлые кристаллы).

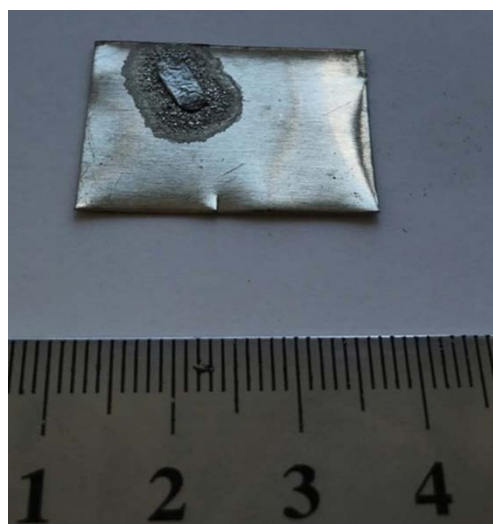


Рисунок 3.

Пластина из сплава АМгЗ с припоем HTS-2000 после нагрева до 500°C в вакууме. Припой смачивает пластинку локально, адгезия припоя очень мала, сильное диффузионное взаимодействие оказывает деструктивный эффект.



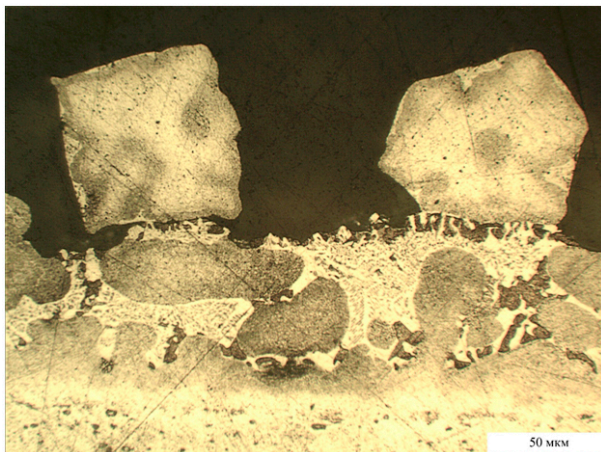


Рисунок 4.  
Микроструктура зоны припой-подложка (припой HTS-2000, основа АМг3) в вакууме. Видны крупные (100 мкм) кристаллы твердого раствора на основе Zn, а также многокомпонентная эвтектическая структура с крупными (50 мкм) кристаллами  $\alpha$ -фазы (алюминий).

- [1] Shutov I.V., Kamaeva L.V., Krivilyov M.D., Yu C.-N., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. // Journal of Crystal Growth, 2020. Vol. 530. P. 125287.
- [2] Hirsch J. // Mater. Trans., 2011. Vol. 52. № 5. P. 818.
- [3] Справочник по пайке. Под ред. И.Е. Петрунина. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2003.480 с.
- [4] Hawksworth D.K., Sekulic D. P., Yu C.-N., Fu H., Westergard R.G.J. // Proceedings of Vehicle Thermal Management Systems Conference, 2015. Vol. 1. P.107.
- [5] Н.П. Лякишев // Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник, М: Машиностроение (1996). С. 992.

### О перераспределения примеси на границах фаз растворов

В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>УдмФИЦ УрО РАН, Россия, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

<sup>2</sup>НПО МКМ, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. И. Закирова, 26

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Важной нерешенной проблемой метода фазового поля [1] остается описание процесса неравновесного перераспределение примеси вблизи границы фаз. Понимание динамики примеси на границах фаз существенно для правильного описания процессов структурообразования в концентрированных растворах [2] и, в конечном счете, для разработки компьютерных систем прогнозирования микроструктуры [3]. Одна из известных проблем представлена на рисунок 1 (Р. Galenko and S. Sobolev, Phys. Rev. E 55, 343 (1997)). При определенной скорости движения фронта коэффициент распределения  $K = C_S / C_L$  должен иметь излом в рамках локально-неравновесных моделей, что согласуется с экспериментом.

## Международная конференция

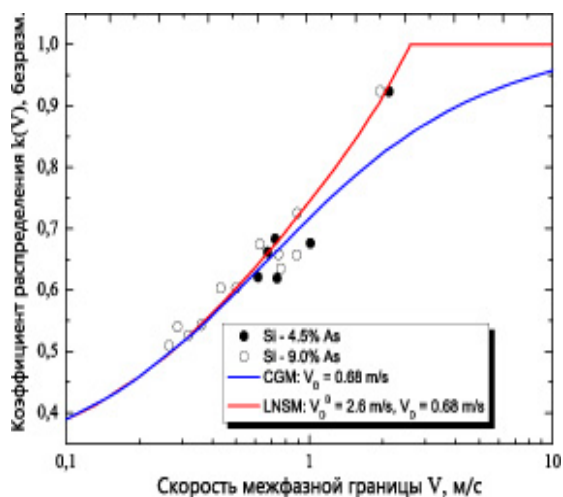


Рисунок 1.

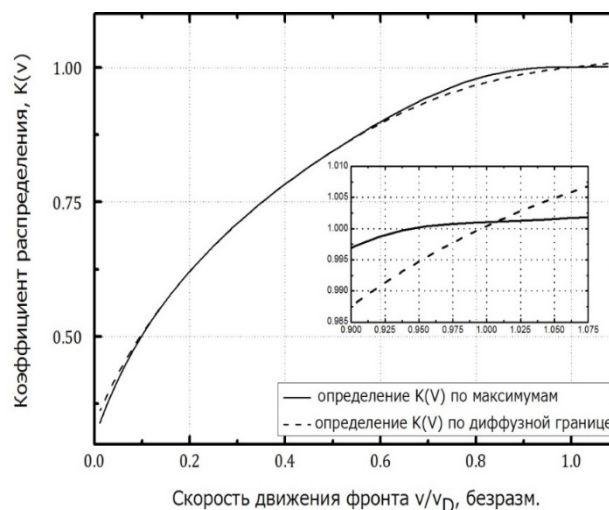


Рисунок 2.

По принципу соответствия, движущие силы в картине резкой границы должны адекватно проявлять себя также в рамках фазово-полевой картины. Однако возникает вопрос, какой механизм должен контролировать появление такого излома? Многократные попытки получить аналогичное поведение в рамках известных фазово-полевых моделей показали, что сделать это не удастся. Например, в работе [4] получены следующие графики (рис. 2), скорее близкие к локально-равновесному случаю рис. 1.

Как альтернатива предложенным фазово-полевым моделям, были предложены ИСМ (impurity capture model) модели [5], затем [6]. В этих моделях концентрация каждой из фаз описывается собственным концентрационным полем, являющимся независимой переменной. Расчеты показывают, что при малых отклонениях от равновесия движущие силы соответствуют классической картине [2], рис. 3.

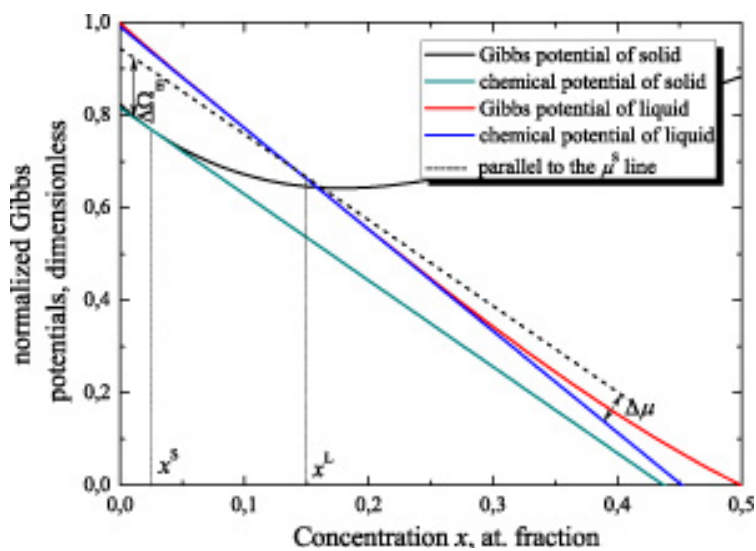


Рисунок 3.

При больших отклонениях от равновесия картина существенно меняется [7]. При этом системе выгоднее отказаться от работы по перемещению примеси:

$$\Delta\mu \cdot \Delta x = 0,$$

В результате чего разность гранд-потенциалов полностью определяет движущую силу интерфейса, рисунок 4.

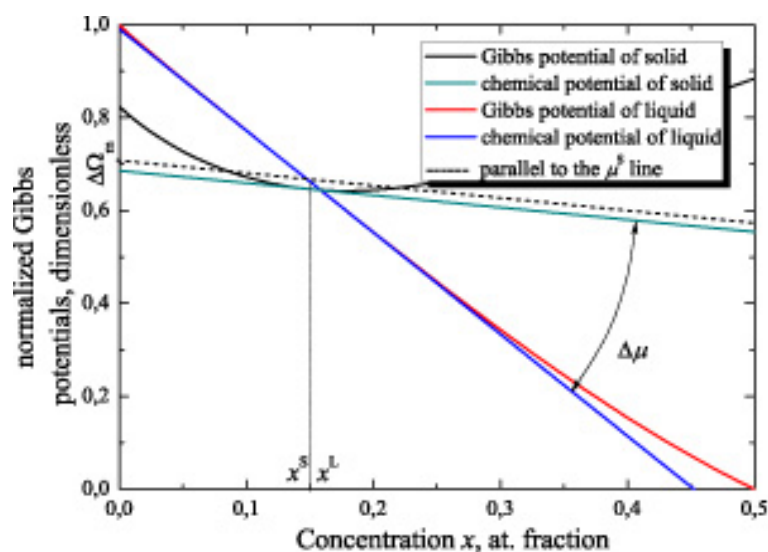


Рисунок 4.

- [1] Provatas N., Elder K. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering // Wiley, VCH. 2010.
- [2] Hillert M. // Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: their thermodynamic basis. UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [3] <http://web.micress.de/> from 10.03.2022
- [4] Novokreshchenova A. A., Lebedev V. G., Galenko P. K. Trapping of Impurity in a Dilute Solution: Phase-Field Simulation of Solidification // Technical Physics, 2021. Vol. 66. № 5. P. 725- 735.
- [5] Lebedev V. G., Galenko P. K. // Russ. Metall. (Metally), 2016. № 8. P. 785-792.
- [6] Лебедев В. Г. Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход // Письма в ЖЭТФ, 2022. Т 115. № 4. С. 256 – 261.
- [7] Галенко П.К., private communication, 2021.

### Макроскопическая модель сегрегации примеси в бинарных растворах

А. А. Камильянова<sup>1,2</sup>, В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>, В. И. Ладьянов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>УдмФИЦ УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

<sup>2</sup>НПО МКМ, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. И. Закирова, 24

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Важными характеристиками металлических изделий на производстве является распределение примеси и формирование микроструктуры в различных

## Международная конференция

частях изделия. Одна из таких характеристик – фазовый состав. Теоретическими основами для описания процессов формирования фазового состава являются методы фазового поля [1] и неравновесной термодинамики [2]. Целью данной работы является разработка фазово-полевой модели, опирающейся на термодинамику, и позволяющей описывать фазовый состав на макроскопических масштабах всего изделия.

В данной работе построена макроскопическая модель сегрегации примеси в бинарном расплаве. Параметр  $\varphi$ , описывающий фазовое поле, далее будем понимать как величину макроскопическую, в отличие от традиционного подхода [1]. Отличия состоят в том, что не учитываются межпотенциальный барьер и вклад поверхностной энергии интерфейса между фазами. В этом смысле наша модель близка по идеологии подходу двухфазной зоны, но термодинамически более обоснована.

Доля единицы объема, занятая фазой  $k$ , в многофазной системе определяется функцией  $\xi_k$ , зависящей от фазового поля  $\varphi$  и представима в виде полинома

$$\xi_k = \varphi_k \left( 1 + \sum_m \varphi_m (\varphi_k - \varphi_m) \right). \quad (1)$$

В качестве бинарного раствора рассмотрена система Fe-C. Термодинамика многофазного раствора строится при помощи потенциалов Гиббса системы  $G_s$  и основных термодинамических законов [3]. Уравнения модели получены из принципа монотонного возрастания энтропии [2]. Движущие силы в уравнении фазового поля определяются гранд-потенциалами фаз. Для описания процесса диффузии был использован метод факторизации уравнения диффузии примеси по фазам. В полученных уравнениях учтен механизм захвата примеси движущимся фронтом и возникновение потока, связанного с сегрегацией, за счет зависимости от фазового поля. В итоге полученная система уравнений модели включает в себя уравнение теплопроводности, уравнение фазового поля и некоторое количество уравнений диффузии, равное числу фаз:

$$C_p \dot{T} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - Q, \quad (2)$$

$$\dot{\varphi}_k = -\frac{M_\varphi}{T} \sum_{m=1}^N \varphi_k \varphi_m \Delta \Omega^{km}, \quad (3)$$

$$\xi^k \dot{x}^k = -6 \sum_{m=1}^N \dot{\varphi}_k \varphi_k \varphi_m \Delta x^{km} \theta(\dot{\varphi}_k) \theta(-\dot{\varphi}_k) + \xi^k \sum_j \nabla \cdot (\xi^j D^j \nabla x^j) + \frac{\theta(-\dot{\varphi}_k) \xi^k}{\sum \xi^p \theta(-\dot{\varphi}_p)} \nabla \left( M_D \sum_k \mu^k \nabla \left( \frac{1}{T} \xi^k \right) \right), \quad (4)$$

где

$$Q = \sum_{k=1}^N \left( \mu^k - T \frac{\partial \mu^k}{\partial T} \right) \xi^k \dot{x}^k + 6 \sum_{k,m=1}^N \dot{\varphi}_k \varphi_k \varphi_m \Delta H^{km},$$

$$\Delta \Omega^{km} = \Delta G^{km} - \frac{1}{2} \Delta x^{km} (\mu^k \theta(\dot{\varphi}_k) \theta(-\dot{\varphi}_m) + \mu^m \theta(\dot{\varphi}_m) \theta(-\dot{\varphi}_k)),$$

$$\mu^k = \partial G^k / \partial x^k, \quad \Delta x^{km} = x^k - x^m,$$

$M_D$  и  $M_\varphi$  - коэффициенты мобильности.

**Международная конференция**

Для верификации модели было рассмотрено численное решение одномерной задачи затвердевания с однородным граничным условием I рода на одном конце и условием теплоизоляции на другом конце отрезка. Получены как временные зависимости динамики фаз в отдельных точках пространства. Также получены распределение фаз и концентраций примеси по пространству в различные моменты времени.

- [1] Provatas N., Elder K. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering // Wiley, VCH. 2010.
- [2] Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. // Расширенная необратимая термодинамика, Москва Ижевск, НИЦ РХД, Институт компьютерных исследований (2006).
- [3] Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: their thermodynamic basis // UK, Cambridge: Cambridge University Press (2008).

**Проявления ликвационных эффектов в титановых слитках ВДП**

К. А. Русаков, Е. Н. Кондрашов, М. О. Ледер

ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА, 624760 Россия, г. Верхняя Салда, ул. Парковая, 1.

Важными показателями качества материала являются однородность и изотропность свойств. Для достижения этих показателей необходимо обеспечить однородность химического состава по сечению изделия, а, следовательно, и слитка. При получении слитков сплавов на основе титана методом вакуумного дугового переплава (ВДП) наблюдаются ликвации – химические неоднородности, которые проявляются на различных пространственных масштабах: от нескольких микрометров (дендритная ликвация) до метров (зональная ликвация). Проявления ликвации далее называются ликвационными дефектами. Формируясь в слитке окончательного переплава, эти дефекты наследуются полуфабрикатами, прошедшими стадии деформационного передела. Дефекты ликвационного происхождения в основном не обнаруживаются методами неразрушающего контроля, такими как ультразвуковой контроль, поэтому для их выявления требуется значительный объем «разрушающего» контроля такого, как контроль макро- и микроструктур на промежуточных стадиях кузнечного передела заготовки и/или на окончательной продукции. Большая часть спецификаций и технических условий требуют отбраковки продукции при наличии подобных дефектов.

В работе проведён обзор основных типов ликвационных дефектов, присущих многим титановым сплавам: зональная ликвация (макроликвация), древовидность (древовидная ликвация) и  $\beta$ -флеки. Обсуждаются возможные механизмы их образования. Последние два типа дефектов принято относить к так называемой местной ликвации.

**Международная конференция**

- [1] Курц У., Фишер Д. // *Фундаментальные основы затвердевания*, Ижевск: Институт компьютерных исследований (2013). С. 300.
- [2] Mitchell A., Kawakami A., Cockcroft S.L. Segregation in Titanium Alloy Ingots // *J High Temperature Materials and Processes*, 2007. Vol. 26, No. 1. P. 59–77.
- [3] Ледер М. О., Кондрашов Е. Н. Переход от столбчатого затвердевания к равноосному в титановых сплаве Ti-10V-2Fe-3Al // *Электротехнология*, 2016. № 6. С. 25–30.
- [4] Kondrashov E. N., Tarenkova N. Yu., Maksimov A. Yu., Kornilova M. A. Study of the Crystallization Morphology of VT3-1 Alloy during VAR // *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009. Vol. 18, No. 1. P. 80–84.
- [5] Birmingham M. J., McDonald S. D., Buddery A. J. et al. Processing considerations for cast Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn biomedical alloys // *Materials Science and Engineering C*, 2011. Vol. 31. P. 1520–1525.
- [6] Адамс Р. Е., Розенберг Г. У. Затвердевание титановых слитков // *Материалы конференции. Титан'74*, 1974. С. 86–95.
- [7] Seagle S. R., Yu K. O., Giangiordano S. Considerations in processing titanium // *Materials Science and Engineering*, 1999. Vol. A263. P. 237–242.
- [8] Борисов В. Т. // *Теория двухфазной зоны металлического слитка*, М.: Металлургия (1987). 224 с.
- [9] Кондрашов Е. Н., Русаков К. А., Ледер М. О., Долматов Е. В., Куликов Д. С. Ликвационные шнуры и диффузия в слитке из сплава Ti-10V-2Fe-3Al // *Электротехнология*, 2020. № 9. С. 15–20.
- [10] Кондрашов Е. Н., Ледер М. О., Максимов А. Ю. Модельные расчеты затвердевания слитков из сплава VT3-1 при ВДП // *Электротехнология*, 2018. № 8. С. 21–29.

**Предел резкой границы для ИСМ-модели в  
концентрированных растворах**

А. А. Лебедева<sup>1</sup>, В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>, П. К. Галенко<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>УдмФИЦ УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

<sup>2</sup>НПО МКМ, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. И. Закирова 26

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>4</sup>Йенский университет Фридриха Шиллера, D-07743 Германия, Йена, Фюрстенграбен 1

<sup>5</sup>Уральский Федеральный Университет, 620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19

Важным критерием, позволяющим верифицировать различие между разными подходами в моделях фазового поля [1], является предел «резкой границы» [2], устанавливающий связь с задачей Стефана для примеси [3]. Такой предел накладывает определенные требования на математические свойства модели, в частности на структуру движущих сил. Общее свойство, необходимое

## Международная конференция

для успешного применения предела резкой границы, состоит в возможности разделения фазово-полевых и термодинамических переменных в движущих силах. В этом случае предел «резкой границы» позволяет замкнуть модель, связав между собой недостающие феноменологические параметры исходной фазово-полевой модели.

В данной работе исследуется предел «резкой границы» для ICM [4], представленной следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \tau_\phi \ddot{\phi} + \dot{\phi} = M_\phi (\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - Wg' - \Delta \Omega p'), \\ p \dot{x}^S = -\dot{\phi} \Delta x p' - p \nabla \cdot \vec{J}_F, \\ (1-p) \dot{x}^L = -(1-p) \nabla \cdot \vec{J}_F - \nabla \cdot \vec{J}_S, \end{cases} \quad (1)$$

Для исследования предела резкой границы рассмотрена двумерная задача затвердевания с диффузной границей. На рис. 1 и 2 показана связь параметров для диффузной и резкой границ.

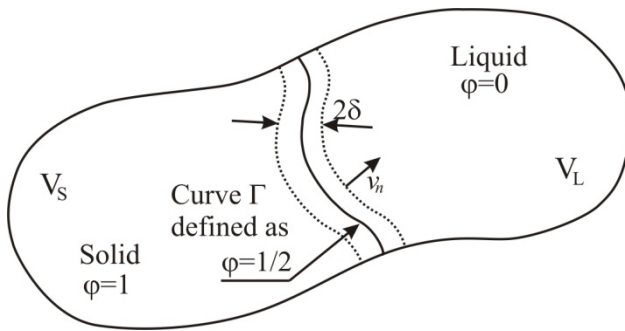


Рисунок 1. Мезоскопические области с межфазной границей  $\Gamma$ .

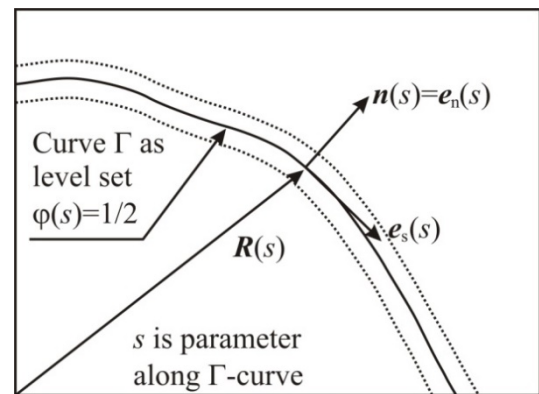


Рисунок 2. Криволинейные координаты внутри диффузной границы.

Величины  $p$  и  $(1-p)$  являются долями единицы объема, занятыми твердой и жидкой фазами,  $x^\alpha$  - концентрации (мольные доли) примеси в фазах,  $\vec{J}_F$  - диффузионный (фиковский) локально-неравновесный поток, подчиняющийся уравнению:

$$\tau_D \dot{\vec{J}}_F + \vec{J}_F = -(p D_S \nabla x^S + (1-p) D_L \nabla x^L), \quad (2)$$

$\vec{J}_S$  - локально-неравновесный поток, определяющий процесс сегрегации:

$$\tau_D \dot{\vec{J}}_S + \vec{J}_S = -M_D \Delta \mu \nabla p. \quad (3)$$

В выражении (1) величина  $\tau_\phi$  является временем релаксации фазового поля,  $\tau_D$  - время релаксации диффузионных потоков. Точкой обозначены частные производные по времени, а штрихом - производная по аргументу ( $\alpha = L, S$ ):

$$\dot{\phi} = \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad \dot{x}^\alpha = \frac{\partial x^\alpha}{\partial t}, \quad p' = \frac{\partial p}{\partial \phi}, \quad g' = \frac{\partial g}{\partial \phi}.$$

Величины  $M_\phi$ ,  $M_D$  являются, соответственно, мобильностями фазового поля и диффузии,  $\Delta x = x^S - x^L$  - разность концентрационных полей фаз, каждое из которых определено во всем пространстве. Коэффициент  $\varepsilon^2$  связан с



## Международная конференция

поверхностной энергией границы раздела,  $W$  – потенциальный барьер между фазами. Для них выполнены соотношения:

$$\varepsilon^2 = 3\sigma\delta, \quad W = \frac{6\sigma}{\delta}, \quad (4)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения.

Движущая сила межфазной границы (разность гранд-потенциалов фаз)  $\Delta\Omega$  равна:

$$\Delta\Omega = G^S(x^S) - G^L(x^L) - \Delta x \sum_{\alpha=L,S} \theta^\alpha \mu^\alpha(x^\alpha), \quad (5)$$

где  $\theta^S = \theta(\dot{\varphi})$ ,  $\theta^L = \theta(-\dot{\varphi})$  являются функциями Хэвисайда,  $G^S(x^S)$ ,  $G^L(x^L)$  – объемные плотности потенциалов Гиббса равновесных фаз,  $\mu^\alpha(x^\alpha)$  – соответствующие химические потенциалы фаз, определенные как

$$\mu^\alpha(x^\alpha) = \frac{\partial G^\alpha}{\partial x^\alpha}. \quad (6)$$

Для диффузионной мобильности выполнено соотношение [3]:

$$M_D = \frac{pD^S + (1-p)D^L}{\left(\frac{\partial \mu^S}{\partial x^S}\right)p + \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial x^L}\right)(1-p)}. \quad (7)$$

Уравнения модели, записанные внутри диффузной границы, с учетом асимптотических разложений будут иметь вид:

для фазового поля

$$(\omega - \bar{\tau}_\varphi v_n^2) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} - 2\omega \frac{\partial g(\varphi)}{\partial \varphi} = \left( \omega \Delta \bar{\Omega} \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} - (v_n + a_n \bar{\tau}_\varphi + \omega \kappa) \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) \bar{\delta} + O(\bar{\delta}^2), \quad (8)$$

для диффузии средней по фазам примеси  $\eta$ :

$$\bar{M}_D \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \kappa \bar{\delta} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \left[ \sum_\alpha p^\alpha \bar{\mu}^\alpha \right] = \bar{\tau}_D v_n^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} - (v_n + a_n \bar{\tau}_D) \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \bar{\delta} + O(\bar{\delta}^2), \quad (9)$$

для концентрации  $x^L$  в жидкой фазе:

$$(1-p) \bar{\tau}_D v_n^2 \frac{\partial}{\partial \xi} (x^L - \eta) = \left( \frac{\partial p}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) p \Delta \bar{\mu} \bar{M}_D + O(\bar{\delta}). \quad (10)$$

Из полученных соотношений показано, что в нулевом по  $\bar{\delta}$  порядке следует решение для фазового поля в виде:

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \left( 1 - \tanh \left( \frac{\xi}{\sqrt{1 - \bar{\tau}_\varphi v_n^2 / \omega}} \right) \right), \quad (11)$$

найдена связь между кинематикой фронта затвердевания и термодинамической движущей силой процесса:

$$(v_n + a_n \bar{\tau}_\varphi + \omega \kappa) K_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \bar{\Omega}_0 \frac{\partial p_0}{\partial \varphi_0} \varphi'_0 d\xi, \quad (12)$$

где  $K_0 = \langle \varphi'_0 | \varphi'_0 \rangle / \omega$ . Получены уравнения на концентрации вблизи резкой границы

$$[\mu]_L^S = \frac{\bar{\tau}_D v_n^2}{M_D} [x]_L^S, \quad (13)$$



$$[\Omega]_L^s = \frac{3\chi}{L} (v_n + a_n \bar{\tau}_\varphi + \omega\kappa) K_0 + \frac{\bar{\tau}_D v_n^2}{2M_D} \left[ \int_0^1 \left( \frac{(1-p_0)^2}{p_0} \left( \frac{\partial}{\partial p_0} (\eta_0 - x_0^L) \right)^2 \right) dp_0 + [x^2]_L^s \right], \quad (14)$$

и закон сохранения примеси

$$\left[ \tilde{D} \frac{\partial x}{\partial \rho} \right]_L^s = -(v_n + a_n \bar{\tau}_D + v_n \bar{\tau}_D \kappa) [x]_L^s, \quad (15)$$

- [1] Provatas N., Elder K. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering // Wiley, VCH. 2010.
- [2] Kessler D. Sharp interface limits of a thermodynamically consistent solutal phase field model // Journal of Crystal Growth, 2001. Vol. 224, P. 175-186.
- [3] Meirmanov A.M. // The Stefan Problem, De Gruyter, Berlin (1992).
- [4] Лебедев В. Г. Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход // Письма в ЖЭТФ, 2022. Т. 115. № 4. С. 256 – 261.

### Численный алгоритм моделирования уравнений ИСМ-модели фазового поля

А. А. Обухов<sup>1,2</sup>, В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>НПО МКМ, Россия, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. И. Закирова, 26

<sup>2</sup>УдмФИЦ УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

Существует несколько причин, затрудняющих численное моделирование фазово-полевых моделей [1] критической динамики. К ним относятся нелинейность, необходимая для описания физической неустойчивости, связанной с зарождением и развитием микроструктур. Кроме того – отсутствие локального равновесия приводит к сингулярному возмущению классических уравнений структурообразования в виде появления второй производной по времени с малым коэффициентом. Наконец – достаточно широкое разнообразие потенциалов Гиббса [2] для различных систем, несмотря на которое должно выполняться условие устойчивости численных алгоритмов.

Важное исключение среди других алгоритмов представляют градиентно-устойчивые методы [3], гарантирующие монотонное понижение свободной энергии при моделировании процессов структурообразования с произвольным шагом по времени. Они получили в последнее время достаточно широкое распространение [4].

Целью данной работы является построение градиентно-устойчивых численных алгоритмов на основе теоремы Эйра [5] для локально-неравновесной динамики ИСМ-модели [6] фазового поля и его анализ на устойчивость по фон Нейману.

## Международная конференция

В результате оценки параметров уравнений показано, что для локально-неравновесного уравнения фазового поля можно записать численный алгоритм в виде

$$\begin{aligned} & \varphi^{(n+1)} + \frac{\Delta t^2}{\Delta t + 2\tau_\varphi} (2\nabla^2 \varphi - (1 + 6\Delta\Omega)\varphi)^{(n+1)} = \\ & = \varphi^{(n)} - \frac{\Delta t^2}{\Delta t + 2\tau_\varphi} (\nabla^2 \varphi - 3(1 + 2\Delta\Omega)\varphi^2 + 2\varphi^3)^{(n)} + \frac{2\Delta t \tau_\varphi}{\Delta t + 2\tau_\varphi} \rho^{(n)}, \\ & \rho^{(n+1)} = -\rho^{(n)} + \frac{2}{\Delta t} (\varphi^{(n+1)} - \varphi^{(n)}), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\varphi$  - фазовое поле,  $\rho$  - его скорость изменения во времени,  $\Delta t$  - шаг по времени,  $\tau_\varphi$  - время релаксации скорости фазового поля,  $\Delta\Omega$  - разность гранд-потенциалов фаз. Вычислительный алгоритм (1) имеет первый порядок точности по времени, но дальнейшее повышение точности алгоритма по времени не имеет особого смысла из-за нелинейности задачи, которая сама по себе ограничивает шаг по времени.

Численные величины для собственных значений оператора эволюции (1) приведены на рис. 1. Слева видно, что длинноволновая часть собственного значения для отображения (1) по величине несколько превосходит единицу, что формально соответствует неустойчивости численного расчета. Однако, физически, эта неустойчивость является неотъемлемой частью уравнения фазового поля, которое описывает переход из термодинамически метастабильного состояния в устойчивое состояние под действием движущей силы  $\Delta\Omega$ . Поэтому при численном расчете нужно ожидать малых флуктуаций в области чистых фаз и устойчивое решение на границе между ними. Второе собственное значение (рис. 1, справа) всегда остается по модулю меньше единицы.

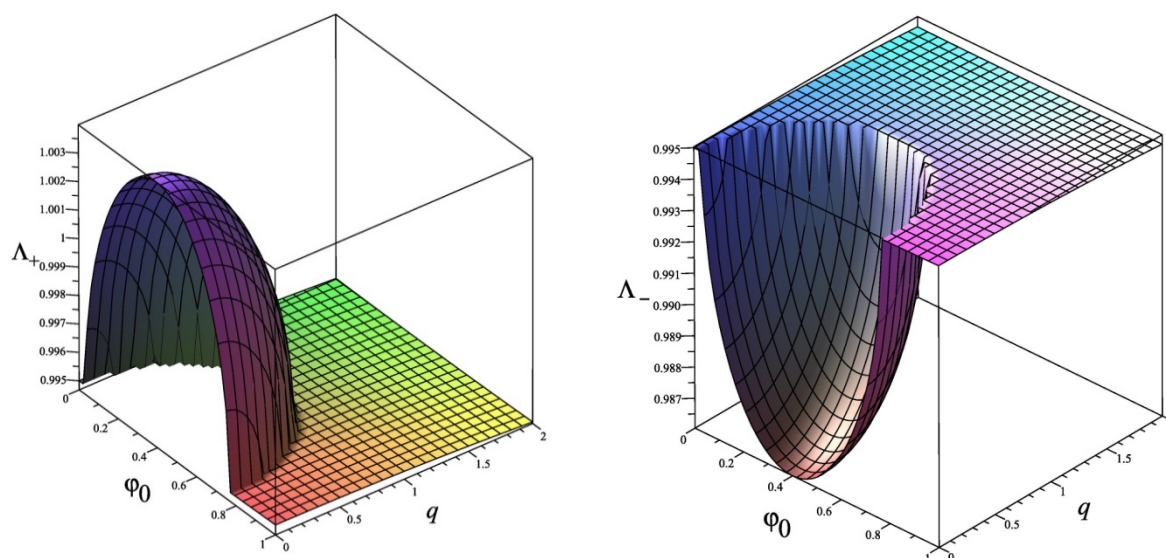


Рисунок 1. Зависимость собственных значений для отображения (1) в зависимости от значения фазового поля  $\varphi_0$  и волнового числа  $q$ .

**Международная конференция**

Общий вывод состоит в том, что требование устойчивости по фон Нейману для малых отклонений от точного решения не дает адекватной проверки устойчивости численных алгоритмов, связанных с процессами возникновения структур. По сути, можно говорить, что выбор (построение) таких алгоритмов должен быть основан на теореме Эйра и “a posteriori” проверяться на вычислительном эксперименте. Аналогичный анализ проведен для уравнений диффузии, разделенных по фазам.

- [1] Provatas N., Elder K. Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering // Wiley, VCH. 2010.
- [2] Hillert M. // Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: their thermodynamic basis. UK, Cambridge: Cambridge University Press (2008).
- [3] Vollmayer-Lee B. P., Rutenberg A. D. Fast and accurate coarsening simulation with an unconditionally stable time step // Physical Review E, 2003. Vol. 68. P. 066703.
- [4] Лебедев В. Г., Обухов А. А., Бовин В. П., Ладьянов В.И. Градиентно–устойчивый алгоритм для динамики фазового поля при моделировании направленного затвердевания в Si-As // Химическая физика и мезоскопия, 2021. Т. 23. № 3. С. 312-324.
- [5] Eyre D. J. Computational and Mathematical Models of Microstructural // The Materials Research Society, Warrendale, PA (1998). P. 39–46.
- [6] Лебедев В. Г. Динамика перераспределения примеси на границах фаз растворов: фазово-полевой подход // Письма в ЖЭТФ, 2022. Т. 115. №. 4. С. 256 – 261.

**Математическое моделирование консолидации  
порошка 03X17N14M2 (316L) при лазерном сплавлении**

Е. С. Ворошилов, Р. М. Мосина, М. Д. Кривилев

Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

Технология 3D печати на сегодняшний день является передовым направлением в области быстрого создания сложных изделий. Такие изделия находят применение в авиастроении, медицине, кораблестроении и других областях. Основное преимущество этой технологии состоит в том, что с ее помощью становится возможным быстрое создание изделий сложной формы, которую затруднительно получить другими методами металлообработки.

В работе описываются результаты математического моделирования процесса консолидации частиц порошка нержавеющей стали 03X17N14M2 (316L) при плавлении этих частиц на поверхности изделия, изготавливаемого методом селективного лазерного сплавления. Проведена серия расчетов при различных значениях скорости сканирования и мощности излучения лазера. На основе

**Международная конференция**

результатов моделирования получены данные о времени консолидации слоя насыпки, информация об образовании дефектов несплавления, составлена карта оптимальных режимов работы лазера.

Математическая модель, используемая в работе, основана на решении уравнений Навье-Стокса для многофазных течений в несжимаемой среде методом функции уровня. Эта математическая модель близка к методу фазового поля для многофазных сред, опубликованному в работах [1, 2, 3]. На основе этих работ модель многофазного течения для консолидации порошков при лазерном сплавлении была сформулирована ранее в работе [4], где выполнен расчет консолидации частиц в двухмерном случае.

Содержательная постановка решаемой задачи приведена на рис. 1. На металлической подложке в начальный момент времени находятся частицы металлического порошка, которые плавятся под действием лазерного излучения. Изучается нестационарный процесс консолидации расплава, когда расплавленные частицы начинают консолидироваться с поверхностным слоем расплавленного вещества, превращаясь в однородный слой. Средний диаметр частиц – 25 мкм, характерная высота насыпки – 100 мкм.

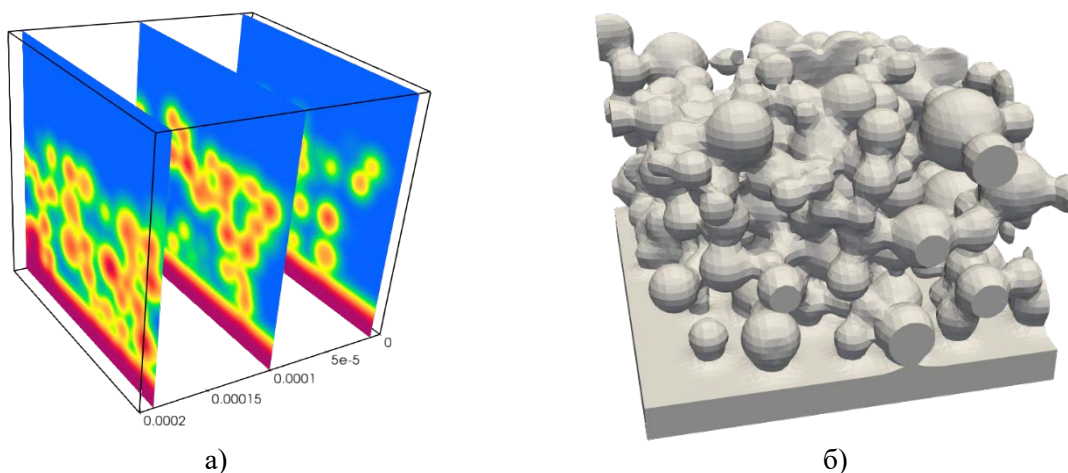


Рисунок 1. Начальное распределение порошка 03X17H14M2 (316L): а) поперечные сечения относительной плотности многофазной системы «расплав – газовая среда»; б) трехмерное изображение насыпки. Средний диаметр частиц – 25 мкм, характерная высота насыпки – 100 мкм.

Динамика многофазного течения во время процесса консолидации частиц порошка 03X17H14M2 (316L) и растекания расплава по поверхности для однородного теплового поля при температуре плавления показана на рис. 2. Анализ консолидации такой системы позволяет определить характеристическое время консолидации, показывающее минимальную необходимую продолжительность теплового воздействия на систему для достижения удовлетворительного качества спекания (остаточная пористость менее 5%).

## Международная конференция

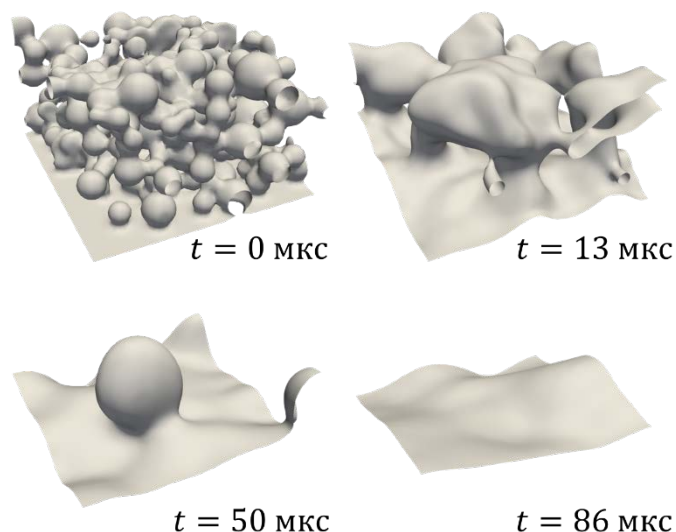
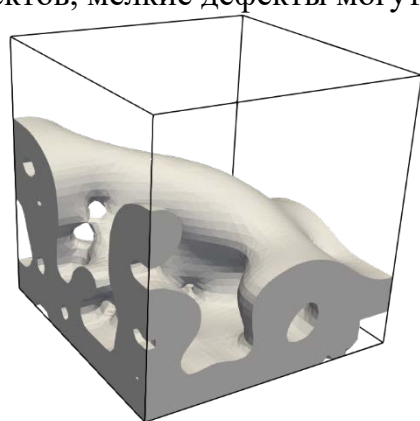


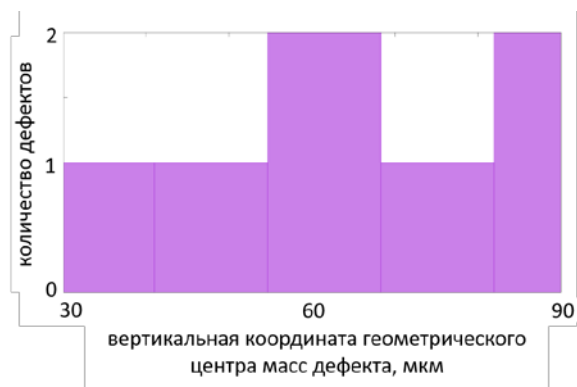
Рисунок 2.

Динамика многофазного течения процесса консолидации частиц порошка нержавеющей стали 03X17N14M2 (316L) для однородного теплового поля при температуре плавления. Время консолидации такой системы, полученное в расчетах, составило 71 мкс.

Состояние системы 03X17N14M2 (316L) на периферии бассейна расплава после прохождения лазера со скоростью 0.7 м/с и мощностью 113Вт показано на рис. 3(а). На рис. 3(б) приведена гистограмма распределения дефектов по глубине залегания. Видно, что дефекты образуются по всему объему застывшего расплава. В зависимости от применяемой методики анализа и сортировки дефектов, мелкие дефекты могут объединяться в единые кластеры.



а)



б)

Рисунок 3.а) Состояние системы 03X17N14M2 (316L) на периферии бассейна расплава после прохождения лазера со скоростью 0.7 м/с и мощностью 113 Вт; б) гистограмма распределения дефектов по глубине залегания.

Известное характеристическое время консолидации, анализ результатов моделирования при других режимах лазерной обработки, а также сопоставление с экспериментальными данными позволяют построить диаграмму режимов лазерного сплавления – карту параметров скорости сканирования и мощности излучения. На такой диаграмме можно выделить области несплавления, дефектов, качественного сплавления. Пользуясь этими данными, можно выбрать оптимальный режим работы лазера.

Работа выполнена в рамках выполнения работ по проекту ЕОП-97 Росатома «Разработка комплекса программного обеспечения для

**Международная конференция**

моделирования физических процессов, протекающих при селективном лазерном сплавлении с целью прогнозирования структуры, свойств материалов, а также получения изделий с заданными свойствами, и проведения топологической оптимизации изделий (Виртуальный принтер)». Авторы выражают признательность Т.П. Любимовой, О.А. Хлыбову, А.О. Иванцову (ИМСС УрО РАН) за разработку решателя многофазных течений.

- [1] Cahn J. W., Hilliard J. E. Free energy of a nonuniform system. Part I. Interfacial free energy // J. Chem. Phys., 1958. Vol. 28. №2. P. 258-267.
- [2] Anderson D. M., McFadden G. B., Wheeler A. A. Diffuse-interface methods in fluid mechanics // Annu. Rev. Fluid Mech., 1998. Vol. 30. P. 139-165.
- [3] Jacqmin D. Contact-line dynamics of a diffuse fluid interface // J. Fluid Mech., 2000. Vol.402. P. 57-88.
- [4] Krivilyov M. D., Mesarovic S. Dj., Sekulic D. P. Phase-field model of interface migration and powder consolidation in additive manufacturing of metals // J. Mater. Sci., 2017. Vol 52. №8. P. 4155-4163.

**Расчёт эффективных теплофизических и механических свойств сплавов 03X17H14M2 и ВТ6 на основе метода пространственного осреднения**

Р. М. Мосина<sup>1</sup>, В. Ф. Гильмутдинов<sup>1,2</sup>, И. М. Кузьмин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, Удмуртия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, Удмуртия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

Развитие лазерной техники в последние десятилетия привело к созданию ряда перспективных промышленных технологий. Среди них можно выделить аддитивные методы получения функциональных покрытий на основе композитных металлических и металл-керамических порошковых смесей – лазерного спекания, селективного лазерного плавления. Аддитивные технологии имеют высокую практическую значимость [1, 2], при этом важную роль в развитии таких технологий играет создание теоретических основ синтеза композитных материалов. Целью данной работы является разработка теоретических моделей теплофизических и механических свойств порошков и сплавленных материалов в зависимости от температуры, дисперсионного состава и химического состава материалов, используемых в процессах селективного лазерного плавления. Результаты исследования обеспечивают проведение первичного анализа характеристик готового изделия на основе доступных и получаемых в процессе исследования данных о физических свойствах.

Основной подход, используемый в данной работе – метод пространственного осреднения. Осреднение проводится с помощью математических моделей для двух групп физических характеристик:

**Международная конференция**

теплофизические свойства (теплопроводности, плотности, удельной теплоемкости, вязкости и поверхностного натяжения) и механические свойства (модуля Юнга, модуля сдвига, коэффициента Пуассона и предела текучести).

Разработка моделей проводилась с помощью, как регрессионного анализа экспериментальных данных, так и существующих в литературе моделей описания теплофизических и механических свойств. Эффективная теплопроводность рассчитывалась с использованием моделей Хадли, Хадли с консолидацией, Офучи-Куни-Смита, Зендера-Шлюндера, эффективная вязкость – с использованием моделей Аррениуса и вязкости для затвердевающих расплавов. Эффективный модуль Юнга и коэффициент Пуассона, а также эффективный модуль сдвига рассчитывались по моделям Фойгта, Рейсса, Хашина, Штрикмана и Вачмана.

В работе представляются математические модели теплофизических и механических свойств сплавленных порошковых компактов на основе сплавов нержавеющей стали 03X17H14M2 (ближайший зарубежный аналог – ss316L) и сплава титана ВТ6 (VT6, Ti64, Ti-Al-V), полученные путём интерполирования и аппроксимирования экспериментальных данных, позволяющие получать функциональную зависимость физических характеристик от термодинамических параметров (температура и давление), а также свойств порошковой насыпки (пористость, коэффициент консолидации). Предложенные модели будут полезны специалистам в области аддитивных технологии, задействованным в проектировании новых изделий, постановке изделий на производство и контроле качества продукции.

Исследование выполнено в рамках выполнения работ по проекту ЕОТП-97 ГК РОСАТОМ «Разработка комплекса программного обеспечения для моделирования физических процессов, протекающих при селективном лазерном сплавлении с целью прогнозирования структуры, свойств материалов, а также получения изделий с заданными свойствами, и проведения топологической оптимизации изделий (Виртуальный принтер)». Авторы выражают признательность М.Д. Кривилеву, Г.А. Гордееву, В.Е. Анкудинову за помощь в реализации моделей теплофизических функций.

- [1] Шишковский И. В. // Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: Физматлит (2009). С. 424.
- [2] Шишковский И. В. // Основы аддитивных технологий высокого разрешения. СПб.: Питер (2016). С. 400.

**Особенности кристаллизации сплавов Al-Cu-Fe при давлении 5 ГПа**Л. В. Камаева<sup>1</sup>, А. А. Суслов<sup>1</sup>, Е. А. Баталова<sup>1</sup>, И. В. Шутов<sup>1</sup>, В. В. Бражкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Научный центр металлургической физики и материаловедения, 426001 Россия, г.Ижевск, ул.Барышникова 53

<sup>2</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, 108840 г.Москва, г.Троицк, Калужское шоссе 14.

В работе проведено исследование барического воздействия при затвердевании расплавов Al-Cu-Fe на фазовый состав и морфологические особенности сплавов, образующихся в условиях медленного охлаждения.

Исследуемые сплавы ( $Al_{80}Cu_{14}Fe_6$ ,  $Al_{72}Cu_{15.5}Fe_{12.5}$ ,  $Al_{67}Cu_{30.5}Fe_{2.5}$ ,  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ ) получали при охлаждении от 1450°C со скоростью 0.1 К/с при нормальном и 5.2 ГПа давлениях.

Контролируемое охлаждение при нормальном давлении проводили в установке ВТА-983 для дифференциально-термического анализа (ДТА), что позволило определить температуры фазовых равновесий для исследованных сплавов при нормальном давлении, а также температуры, в условиях которых начиналась кристаллизация, и последовательность стадий затвердевания, включая температурный интервал двухфазной области. Комплексный анализ (данные ДТА, рентгеноструктурного анализа и металлографии) показали, что кристаллизация сплавов  $Al_{72}Cu_{15.5}Fe_{12.5}$  и  $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ , состав которого соответствует стехиометрии  $i$ -фазы, начинается с образования фазы  $Al_3Fe$ . Икосаэдрическая фаза образуется по реакции  $i=L'+Al_7Cu_2Fe$  после образования фазы  $Al_7Cu_2Fe$  ( $\omega$ -фазы) по реакции  $\omega=L+Al_3Fe$ . При затвердевании расплава в условиях высоких давлений  $i$ -фаза также образуется по перитектической реакции, однако общий характер кристаллизации меняется. На первом этапе из расплава образуются  $AlFe$  и  $Cu_3Al$ , которые сохраняются до комнатной температуры, при этом доля  $i$ -фазы значительно выше в сплаве, содержащем 15 ат.% Cu, чем при 25.5 ат.% Cu.

Сплавы с небольшим содержанием железа ( $Al_{80}Cu_{14}Fe_6$  и  $Al_{67}Cu_{30.5}Fe_{2.5}$ ) при нормальном давлении имеют сравнительно низкие значения температуры плавления (700-800°C) и широкую двухфазную область (более 500°C). При нормальном давлении характер их кристаллизации зависит от температуры расплава перед охлаждением. При охлаждении от высоких температур наблюдается неравновесная кристаллизация, в результате которой не происходит образования  $i$ -фазы. При затвердевании в условиях высоких давлений данные сплавы имеют сложную многофазную структуру, которая содержит квазикристаллы.

Таким образом, изменения характера кристаллизации при увеличении давления приводят к изменению фазового состава сплава после кристаллизации и увеличению доли  $i$ -фазы, в т.ч в богатой Al области концентраций.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00912, <https://rscf.ru/project/22-22-00912/>



### Описание эволюции зеренной структуры в результате динамической рекристаллизации с применением расширенной многоуровневой статистической модели

Н. С. Кондратьев, П. В. Трусов, А. Н. Подседерцев, Е. С. Макаревич,  
Н. Д. Няшина

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
614990 Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29

Актуальной проблемой является получение металлических конструкций и изделий с оптимальным набором механических свойств – высокой прочностью, пределом текучести, небольшим весом и пр. [1]. Наиболее широко используемые технологии изготовления различных деталей из металлов и сплавов базируются на методах обработки давлением. Обработка поликристаллических материалов интенсивной пластической деформацией обычно реализуется при повышенных гомологических температурах [2,3]. Пластическое деформирование в этих процессах обычно сопровождается возникновением и эволюцией структурных несовершенств на различных структурно-масштабных уровнях, следовательно, неоднородностью физико-механических макросвойств [1,2]. Высокая температура при пластической деформации и/или последующий нагрев приводят к уменьшению количества и перераспределению дефектов, повышению однородности структуры материала. Это происходит вследствие реализации совокупности термоактивируемых диффузионных процессов, в первую очередь динамического возврата и динамической рекристаллизации [2,3]. В работе рассматривается процесс прерывистой динамической рекристаллизации, который заключается в гетерогенном образовании и дальнейшем развитии новых малодефектных зерен при поглощении более дефектных соседних зерен [2].

В настоящее время для описания эволюции структуры и отклика материала широко применяются физические многоуровневые модели неупругого деформирования с внутренними переменными [1,4,5]. Данные модели являются перспективными для разработки функциональных материалов с необходимым набором физико-механических свойств [1]. В работе предложена расширенная (с учетом взаиморасположения кристаллитов) статистическая многоуровневая модель для исследования термомеханической обработки поликристаллов, включающая описание процесса динамической рекристаллизации. Основу статистической модели составляет рассмотрение выборки однородных элементов (зерен, субзерен) материала, агрегируемых в представительный объем (макроточку) посредством гипотезы Фойгта. В рамках статистического подхода отсутствует обязательное условие сплошного заполнения исследуемой области кристаллитами, но при этом зеренная структура материала не может быть сформирована произвольно. Предложен способ моделирования зеренной структуры, основанный на применении полиэдров Лагерра, с последующей обработкой и передачей необходимых данных о зеренной структуре в модифицированную статистическую модель. Актуальность данного

**Международная конференция**

исследования обусловлена существенным влиянием взаимного расположения кристаллитов и контакта между ними на свойства поликристаллов, особенно важным для ряда физических механизмов, обеспечивающих и сопровождающих процессы неупругого деформирования (например, рекристаллизация, зернограничное упрочнение, зернограничное скольжение, и др.). Приводятся результаты моделирования высокотемпературного деформирования поликристаллов с учетом процесса рекристаллизации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-41-596002.

- [1] Трусов П.В., Швейкин А.И. // Многоуровневые модели моно- и поликристаллических материалов: теория, алгоритмы, примеры применения, Новосибирск (2019). С. 605.
- [2] Rollett A., Rohrer G. S., Humphreys J. // Recrystallization and related annealing phenomena, Oxford (2017). P. 734.
- [3] Montheillet F. Moving grain boundaries during hot deformation of metals: dynamic recrystallization // Moving interfaces in crystalline solids, Vienna (2004). P. 54.
- [4] Roters F., Eisenlohr P., Hantcherli L., Tjahjanto D. D., Bieler T. R., Raabe D. Overview of constitutive laws, kinematics, homogenization and multiscale methods in crystal plasticity finite-element modeling: Theory, experiments, applications // Acta Materialia, 2010. Vol. 58. P. 1152.
- [5] McDowell D.L. A perspective on trends in multiscale plasticity // Int. J. Plasticity, 2010. Vol. 26. P.1280.

**Исследование процесса роста зерен в Ni-Cu сплавах методом  
молекулярной динамики**

М. А. Корнева<sup>1,2</sup>, П. А. Жилиев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Россия, г. Долгопрудный, пер. Институтский, 9

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, 121205 Россия, Москва, Большой бульвар, 30, стр.1

В работе проведено исследование миграции границ зерен в бикристалле и поликристалле чистого никеля и сплава никель-медь. Исследование проводилось методом молекулярной динамики. Фокусом исследования являлась энергия миграции границ зерен, и соотношение этой величины, полученной методом молекулярной динамики и в эксперименте. По результатам работы предложена методология определения энергии миграции границ зерен в рамках метода молекулярной динамики, а также разработан алгоритм, позволяющий автоматизировать отслеживание изменения размеров зерен в модели с течением времени.

**Международная конференция**

Энергия миграции границ зерен может быть получена несколькими способами. Один из них - отслеживание флуктуаций границы в бикристалле при ряде фиксированных температур. В этом случае смещение границы может быть описано формулой случайных блужданий:

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2kTM}{S} t$$

где  $z$  - положение границы,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура,  $M$  – подвижность,  $S$  - площадь границы,  $t$  - время.

Подвижность  $M$  зависит от температуры экспоненциально,  $M \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ , где  $E_a$  - энергия миграции границы. Таким образом, отслеживая флуктуации границы при различных температурах можно получить энергию миграции.

Второй способ основан на введении вынуждающей силы. Сила создается путем растяжения или сжатия бикристалла в направлениях в плоскости границы. Таким образом, по одну из сторон от границы образуется избыток энергии, который создает градиент напряжений и заставляет атомы перестраиваться, что приводит к смещению границы. В данном случае измеряется скорость смещения границы при ряде температур. Зависимость скорости от температуры также имеет экспоненциальный вид  $v \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ .

В случае с поликристаллом отслеживается скорость изменения размера каждого зерна в отдельности при разных температурах. Из экспоненциальной зависимости находится значение энергии миграции для каждого из зерен. Такое значение является усреднением энергий миграции границ, обрамляющих зерно. Известно, что энергии миграции для различных типов границ одного и того же чистого вещества могут отличаться на порядок. В нашем случае, межзеренные границы в поликристалле являлись высокоугловыми, поэтому полученное значение является усредненной величиной для высокоугловых границ в никеле.

Значение энергии миграции в бикристалле, полученные двумя способами отличаются менее, чем на 0.2 эВ и составляют  $0.45 \pm 0.01$  эВ, значение, полученное для поликристалла, составило  $0.57 \pm 0.1$  эВ. Также показано влияние наличия меди на энергию миграции: с повышением концентрации меди энергия растет.

- [1] Mendeleev M., Deng C., Schuh C., Srolovitz D. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2013ю Vol. 21. P. 045017
- [2] Wicaksono A., Sinclair C., Militzer M. // Computational Materials Science, 2016. Vol. 117. P. 397–405.
- [3] Wolf D., Yamakov V., Phillpot S., Mukherjee A., Gleiter H. // Acta Materialia, 2005. Vol. 53. P. 1–40.
- [4] Korneva M. A. et al. Atomistic Modeling of Grain Boundary Migration in Nickel // Advanced Engineering Materials, 2020. Vol. 22. №. 10. P. 2000115.

## Сравнительный анализ влияния концентрации Zn на структурообразование при контактном сплавлении припоя Zn-Al со сплавом АМг

И. И. Байкузин<sup>1</sup>, И. Р. Салтыков<sup>1</sup>, И. В. Шутов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной, 34

В работе рассматривается процесс контактного сплавления пластин АМг с припоями на основе Zn-Al с различной концентрацией цинка. Исследование посвящено выявлению закономерностей влияния цинка на структуру переходной зоны сплавления со сплавом АМг.

Характер микроструктур изменяется в зависимости от удаленности от границ контакта с АМг. В объеме припоя сохраняется его исходная структура, состоящая из первичных кристаллов твердого раствора на основе  $\alpha$ -Zn(Cu,Al) и мелкодисперсных эвтектических колоний [1]. По мере приближения к зоне контакта эвтектическая структура укрупняется, а количество твердого раствора на основе  $\alpha$ -Zn становится меньше. В зоне контакта на поверхности припоя образуются достаточно крупные (30-60 мкм) округлые кристаллы с большим содержанием алюминия (рис. 1).

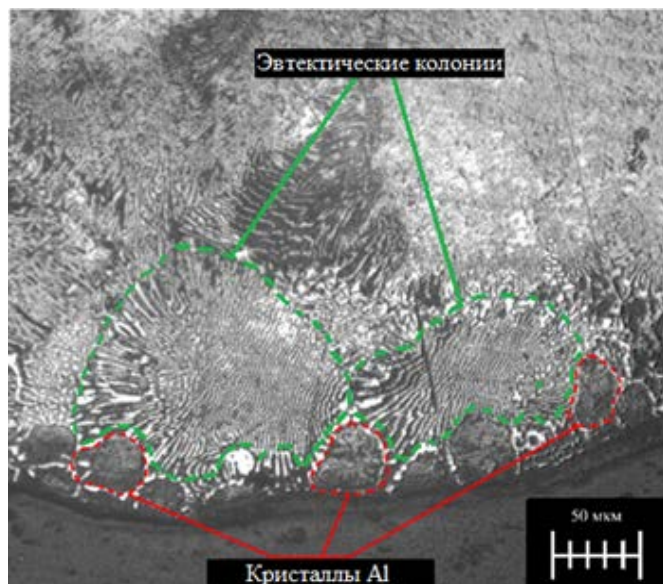


Рисунок 1.

Микрофотография поверхности микрошлифа образца припоя HTS-2000 (97% - Zn, 2% - Cu, 1% - Al, Mg, Ag) после термических испытаний при температуре 450 °С в атмосфере азота с выдержкой в 5 минут. 250-кратное увеличение, образование сложной микроструктуры, включающей эвтектические колонии и крупные кристаллы с высоким содержанием алюминия (30-60 мкм).

Цинк ухудшает свариваемость алюминия и его сплавов. Увеличение содержания цинка в алюминии приводит к значительному росту горячеломкости сплавов. С введением цинка в алюминий повышается вязкость расплава. Это отрицательно влияет на способность жидкого расплава припоя смачивать поверхность и затекать в трещины при кристаллизации металла [2,3,4]. Также

**Международная конференция**

цинк оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость сплава. С повышением содержания цинка коррозионная стойкость алюминия ухудшается.

- [1] Shutov I.V., Kamaeva L.V., Krivilyov M.D., Yu C.-N., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. // Journal of Crysta Growth, 2020. V. 530. P. 125287.
- [2] Бочвар А.А.// Основы термической обработки сплавов, Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии (1940).
- [3] Петрунин И.Е. // Справочник по пайке, М.: Машиностроение (2003). С. 480.
- [4] Лякишев Н.П. // Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник, М: Машиностроение (1996). С. 992.

**О фазово-полевом описании формирования стехиометрических фаз в бинарном растворе на мезоскопических масштабах**

С. А. Коробейников<sup>1</sup>, В. Г. Лебедев<sup>1,2,3</sup>, В. И. Ладьянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

<sup>2</sup>УдмФИЦ УрО РАН, 426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

<sup>3</sup>НПО МКМ, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. И. Закирова, 26

Любое высокотехнологичное производство использует различные сверхпрочные металлические сплавы. Зачастую, в основе микроструктуры таких сплавов лежат различные интерметаллидные соединения, карбиды и нитриды. В число таких соединений входят стехиометрические фазы.

Ключевой особенностью стехиометрических фаз от других (например, твердых растворов) является фиксированный состав, другими словами постоянная концентрация примеси. Таким образом, при термодинамическом описании данных соединений энергия Гиббса представляется в виде функции температуры, а в рамках изотермической задачи, просто постоянным значением. Данный факт не позволяет определить химический потенциал стехиометрии стандартным нахождением первой производной от энергии Гиббса.

Обычно данную проблему решают аппроксимацией энергии Гиббса стехиометрической фазы «вытянутой» параболической функцией [1–3]. Однако, произвольность в выборе данной функции может сильно влиять на конечный результат расчёта.

Также, возможно исключение химического потенциала стехиометрической фазы из процесса её формирования [4]. Однако, в таком случае кинетика примеси будет определяться исключительно процессами, происходящими в жидкой фазе, без учёта взаимодействия со стехиометрией, что не всегда соответствует переходу в состояние равновесия стехиометрии и жидкой фазы. Также, при данном подходе, исключается понятие равновесного состояния, определяемого через равенство химических потенциалов.

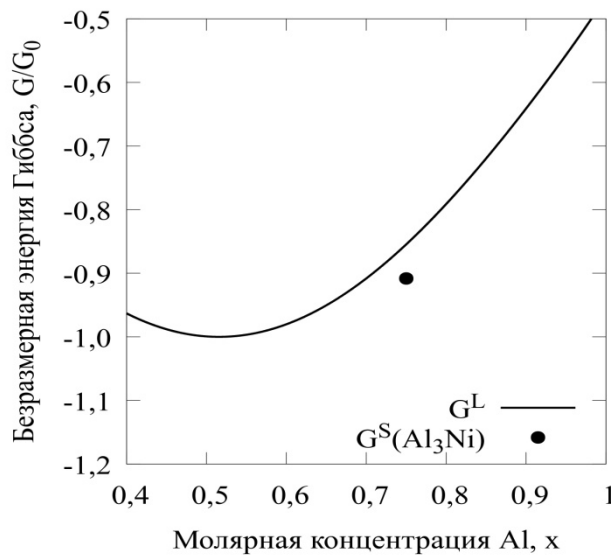


Рис. 1.

Энергия Гиббса бинарного раствора (жидкой фазы) –  $G^L$  и стехиометрической фазы  $\text{Al}_3\text{Ni}$  –  $G^S(\text{Al}_3\text{Ni})$  для бинарной системы Al-Ni, при температуре  $T=950$  К.

В рамках решения задачи, функционалом, управляющим динамикой процесса, выбрана энергия Гиббса системы, которая имеет вид

$$G = \int_V \left[ \sum_i p(\varphi_i) G^i + \frac{1}{2} \sigma \sum_i (\nabla \varphi_i)^2 + W \sum_i \sum_{i \neq j} \varphi_i^2 \varphi_j^2 \right] dV,$$

где  $p(\varphi_i)G^i$  – энергия Гиббса фазы  $i$ , умноженная на её объёмную долю,  $\sigma(\nabla \varphi_i)^2$  – вклад межфазной границы,  $W \sum_i \sum_{i \neq j} \varphi_i^2 \varphi_j^2$  – потенциальный барьер между фазами.

Из условия монотонного убывания энергии Гиббса системы, а также применяя закон сохранения средней концентрации примеси, получена система уравнений, определяющая динамику фазовых полей  $\varphi_i$  и поля концентрации примеси в жидкой фазе  $x_L$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\varphi}_i = -M_\varphi \left[ (G^i - \mu^i x_i) p'(\varphi_i) - \sigma \nabla^2 \varphi_i + 4W \varphi_i \sum_{i \neq j} \varphi_j^2 \right] \\ \dot{x}_L p(\varphi_L) = - \sum_i x_i p'(\varphi_i) \dot{\varphi}_i - p(\varphi_L) \nabla \cdot J_F - \nabla \cdot J_S \\ J_F = -M_D p(\varphi_L) \nabla \mu^L \\ J_S = -M_D \sum_i \mu^i \nabla p(\varphi_i) \end{array} \right.$$

Из условия равновесия получены равновесная концентрация примеси и химический потенциал для стехиометрической фазы.

Для проверки модели выполнено численное моделирование одномерной задачи с учётом реальных потенциалов Гиббса бинарной системы Al-Ni. Получены графики, иллюстрирующие процесс перераспределения примеси в разные моменты времени.

**Международная конференция**

- [1] Vaithyanathan V., Wolverson C., Chen L.Q. Multiscale Modeling of Precipitate Microstructure Evolution // Physical Review Letters. 2002. Vol. 88, № 12. P. 125503.
- [2] Li D.Y., Chen L.Q. Computer simulation of stress-oriented nucleation and growth of  $\theta'$  precipitates in Al–Cu alloys // Acta Materialia. 1998. Vol. 46, № 8. P. 2573–2585.
- [3] Hu S.Y. et al. Thermodynamic description and growth kinetics of stoichiometric precipitates in the phase-field approach // Calphad. 2007. Vol. 31, № 2. P. 303–312.
- [4] Miura H. Phase-field model for growth and dissolution of a stoichiometric compound in a binary liquid // Physical Review E. 2018. Vol. 98, № 2. P. 023311.

**Исследование структурно-фазовых характеристик зоны контактного сплавления припоя Zn-Cu-Al с подложкой АМгЗ.**

И. Р. Салтыков<sup>1</sup>, И. И. Байкузин<sup>1</sup>, И. В. Шутов<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

Алюминий и его сплавы широко применяются в конструкционной промышленности (строительстве, судо- и авиастроении) для изготовления деталей со сложной геометрией, и пайка твёрдым припоем (ПТП) играет важную роль в данной области [1, 2].

В настоящей работе исследуется процесс структурообразования в зоне контактного плавления припоя HTS-2000 (Zn-Cu-Al) и сплава алюминия АМгЗ. Приведены данные об испытаниях в инертной атмосфере и вакууме.

В данной работе изучены образцы сплава АМгЗ после проведения термических испытаний. Для выявления структурных свойств и влияния припоя на сплав были использованы методика металлографии и оптическая микроскопия. Образцы были обработаны на шлифовальном круге с применением абразива зернистостью от 150 до 1500 карат и отполированы на сукне с использованием взвеси трёхвалентного оксида хрома. В ходе исследования одного из микрошлифов на оптическом микроскопе были получены изображения микроструктуры представленные на рис. 1 и 2.

В данном исследовании используется припой HTS-2000. В его составе содержится 97% цинка, 2% меди и 1% других металлов. Температура плавления данного припоя находится в интервале: 380 – 391 °С согласно паспорта [3].

Исследования показывали, что условия термических испытаний в данной работе не соответствуют оптимальным условиям для пайки, но при этом, высокая степень диффузии цинка из припоя в поверхностные слои образца сплава указывает на возможное хорошее взаимодействие, а это в свою очередь говорит о том, что при подборе оптимальных параметров проведения



## Международная конференция

термической обработки можно добиться образования структуры с необходимыми механическими свойствами [5].

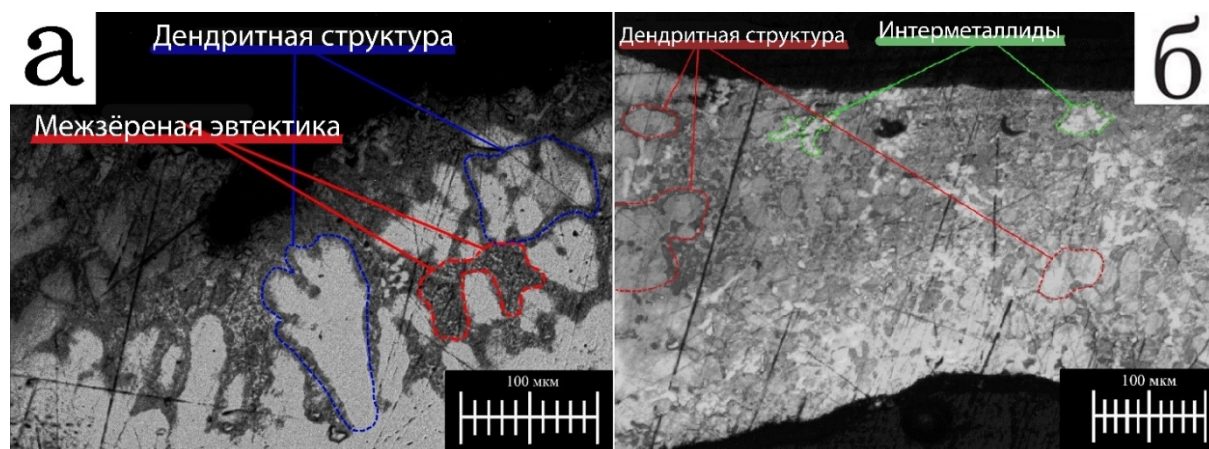


Рисунок 1. Микрофотография поверхности микрошлифа образца сплава АМг3 после термических испытаний с припоем HTS-2000 при температуре 450°С в атмосфере азота с выдержкой в 5 минут [4,6].(а) 250 – кратное увеличение, области глубокой эрозии, видна крупная дендритная структура [4]. (б) 200 – кратное увеличение, область глубокой эрозии, наблюдаются включения интерметаллидов (светлые области, обозначенные зелёным пунктиром) [4].

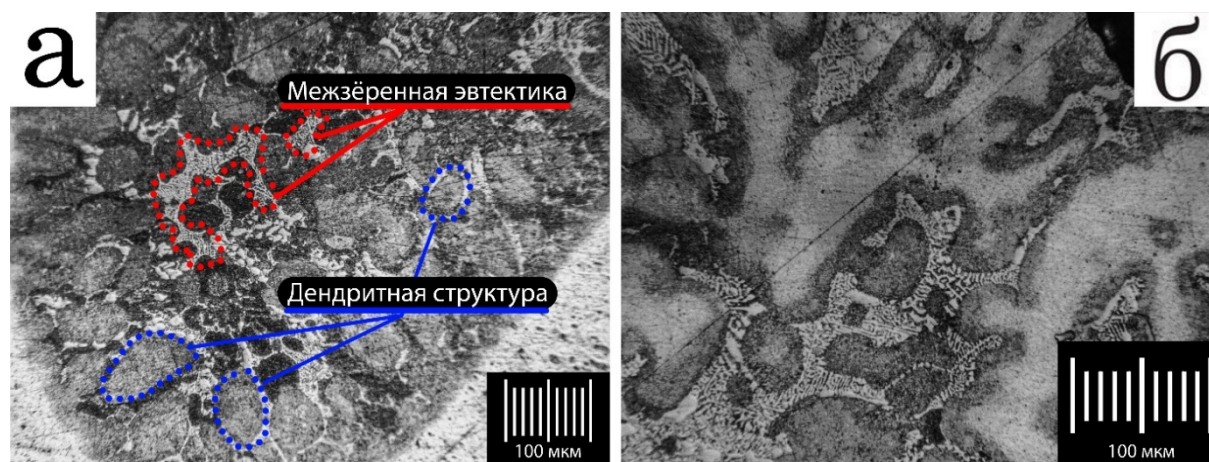


Рисунок 2. Микрофотография поверхности микрошлифа образца сплава АМг3 после термических испытаний с припоем HTS-2000 при температуре 450 °С в вакууме (0,01 Па) с выдержкой 2 минуты [4,6]. (а) - 250 кратное увеличение, зоны активного взаимодействия припоя с подложкой, видны крупные дендриты и межзеренная эвтектика [4]. (б) - 400 кратное увеличение, области межзеренной эвтектики [4].

- [1] Белов А.Ф. // Строение и свойства авиационных материалов, М.: Металлургия (1989).
- [2] International journal of heat and mass transfer, 2005. Vol.12. P. 2372-2384.
- [3] Припой для пайки HTS-2000 / URL: <http://pripoy-hts2000.ru> (дата доступа 25.02.2021 г).



- [4] Shutov I.V., Kamaeva L.V., Krivilyov M.D., Yu C.-N., Mesarovic S.Dj., Sekulic D.P. // Journal of Crystal Growth, 2020. V. 530. P. 125287.
- [5] И.Е. Петрунин // Справочник по пайке, М.: Машиностроение (2003). С. 480.
- [6] Н.П. Лякишев // Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник, М: Машиностроение (1996). С. 992.

### Структура и свойства литых сплавов Nb–5мас%Si–x мас%Al (x=1, 3)

И. В. Сапегина, А. Н. Лубнин, В. И. Ладьянов

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

Сплавы системы Nb-Si отличаются высокой жаропрочностью, но низким сопротивлением к окислению и хрупкому разрушению при комнатной температуре. Легирование алюминием наиболее привлекательно с точки зрения повышения жаростойкости и пластичности при комнатной температуре [1, 2]. Однако структура и свойства ниобий-кремниевых сплавов с добавкой алюминия мало изучены [2, 3]. Регулирование объемных долей матрицы и упрочняющей фазы, а также типа силицида позволяет влиять на механические характеристики сплава Nb-Si-Al, в частности прочность и вязкость разрушения. Низкотемпературная вязкость разрушения определяется твердым раствором ниобия Nb<sub>SS</sub>, а высокотемпературная прочность – силицидами.

В данной работе исследовано влияние алюминия и скорости охлаждения на структуру и свойства литых сплавов Nb – 5 мас.% Si–x мас.% Al (x=1, 3). Сплавы получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакторе закрытого типа, в атмосфере аргона при давлении 100 атм. Для синтеза сплавов использовали смеси порошков Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al, Si. Регулирование скорости охлаждения сплавов Nb – 5 мас.% Si–1 мас.% Al проводили путем замены материала тигля (графита и оксида магния). Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав данных сплавов. В литых сплавах Nb – 5 мас.% Si–1 мас.% Al происходит формирование неравновесных структур Nb<sub>SS</sub>+β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Силицид Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет две модификации: высокотемпературную β - Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (hP16) и низкотемпературную α - Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (tI32), однако высокотемпературный силицид более пластичен [4]. Микроструктура сплава, полученного в тигле из графита, более дисперсная по сравнению со сплавом, полученного в тигле из оксида магния, что связано с разной скоростью охлаждения сплавов, поскольку с ростом скорости затвердевания растет скорость образования центров зарождения кристаллов, но уменьшается время их роста. Формирование более мелкой структуры, привело к возрастанию микротвердости эвтектики, твердости и вязкости разрушения сплава. В литом сплаве Nb – 5 мас.% Si–3 мас.% Al происходит формирование неравновесных структур Nb<sub>SS</sub>+Nb<sub>3</sub>Al+β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Увеличение концентрации алюминия до образования фазы Nb<sub>3</sub>Al приводит к возрастанию твердости, но при этом снижается трещиностойкость сплава.

Работа выполнена по теме НИР № гос. регистрации 121030100001-3.

- [1] Zelenitsas K., Tsakirooulos P. Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behavior of Nb–Ti–Si in situ composites at 800 °C. // Materials Science and Engineering A, 2006. V.416. P. 269–280.
- [2] Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb–Si–Al alloy // Mater. Sci. Eng., 2013. Vol. 559A. P. 74-85.
- [3] Qu S, Han Y, Sang L. Effects of alloying elements on phase stability in Nb–Si system intermetallics materials // Intermetallics, 2007. Vol. 15. P. 810-812.
- [4] Papadimitriou I., Uttonet C., Scott A., Tsakirooulos P. Ab initio study of the intermetallics in Nb–Si binary system // Intermetallics, 2014. Vol. 54. P. 125.

### Влияние примесей и теплофизических условий затвердевания на литую структуру конструкционных сталей

В. С. Дуб<sup>1</sup>, А. Н. Тохтамышев<sup>1</sup>, Д. С. Толстых<sup>1</sup>, А. Н. Мальгинов<sup>1</sup>,  
Д. В. Руцкий<sup>2</sup>, К. Л. Косырев<sup>1</sup>, И. А. Иванов<sup>1</sup>, В. А. Дуб<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии и машиностроения», 115088 Россия, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», 400005 Россия, г. Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, 4, стр. 1

Одним из ключевых факторов, определяющих свойства стального изделия, является его структура. Определение факторов, влияющих на структуру стального изделия, и управление ими позволит обеспечить получение изделий требуемого качества.

Зёрненная структура, определяющая свойства будущего изделия, зависит от литой структура слитка [1]. Факторами, оказывающими наибольшее влияние на формирование литой структуры являются химический состав стали (а в случае неизменного марочного состава – содержание примесей) и теплофизические условия затвердевания.

Для изучения влияния данных факторов было выплавлено 4 лабораторных слитка весом примерно по 20 кг, отличающихся друг от друга условиями теплоотвода и содержанием вредных примесей [S] (от 0,005% до 0,012%) и [P] (от 0,005 до 0,028%). Исследования проведены на низкоуглеродистой конструкционной стали со средним содержанием элементов, являющимся распространённым для энергетического, в том числе атомного, машиностроения: [C] 0,19%; [Cr] 2%; [Ni] 1,4%; [V] 0,10%.

## Международная конференция

Варьирование условий теплоотвода было осуществлено за счёт использования различных материалов разливочной оснастки при изготовлении лабораторных слитков: чугунная изложница (повышенный теплоотвод) либо форма из холодно-твердеющей смеси (ХТС; пониженный теплоотвод).

На рис. 1а представлены расчётные графики изменения температуры в различных участках слитка при охлаждении. Результаты исследований, полученные на данных лабораторных слитках, могут быть перенесены на определённые участки промышленных многотонных слитков, охлаждающихся с аналогичными скоростями – рис.1б [1].

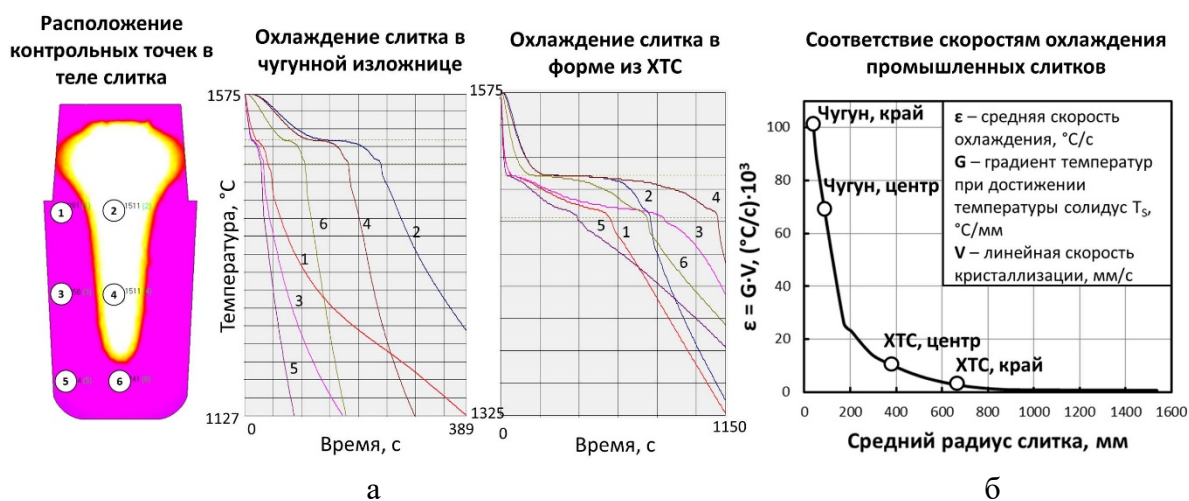


Рисунок 2. Расчётные графики изменения температуры слитка в чугунной изложнице и форме из ХТС (а - данные получены в системе компьютерного моделирования литейных процессов «ПолигонСофт»). Соответствие скоростей охлаждения лабораторных слитков участкам промышленных слитков (б), [1]

Полученные результаты исследования литой структуры представлены на рис. 2-4.

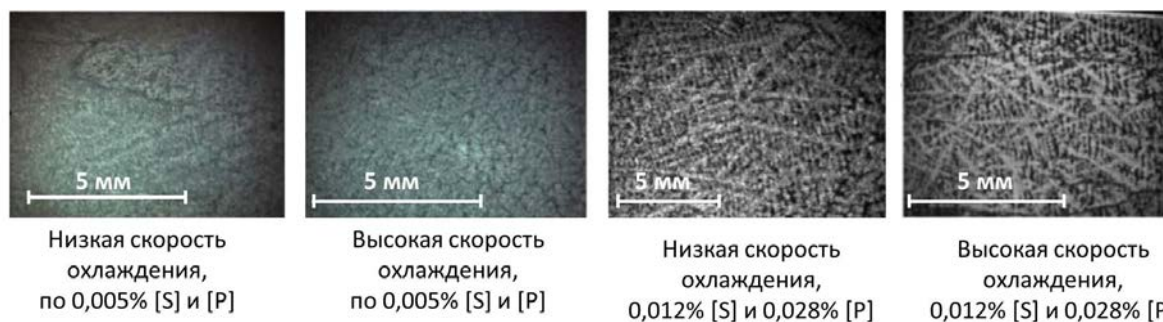


Рисунок 2. Литая структура с различным содержанием [S] и [P] и различными условиями теплоотвода.

## Международная конференция

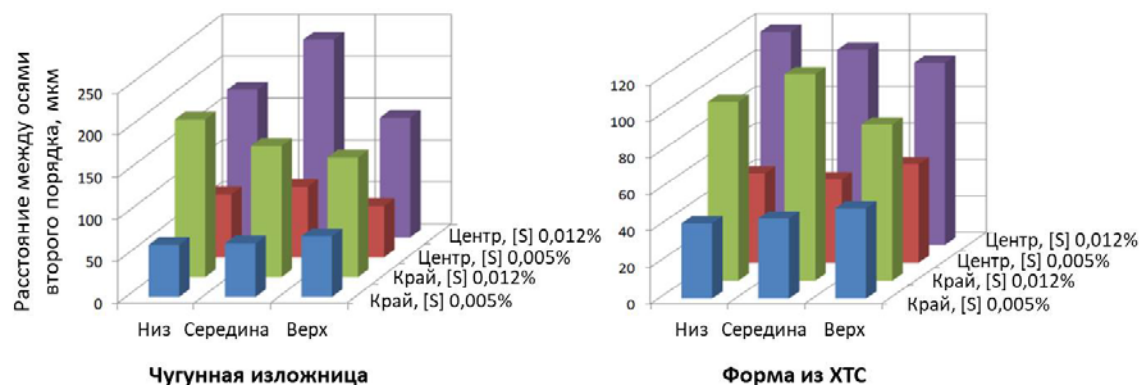


Рисунок 3. Влияние скорости охлаждения (материала формы) и содержания [S] и [P] на расстояние между дендритными осями второго порядка.

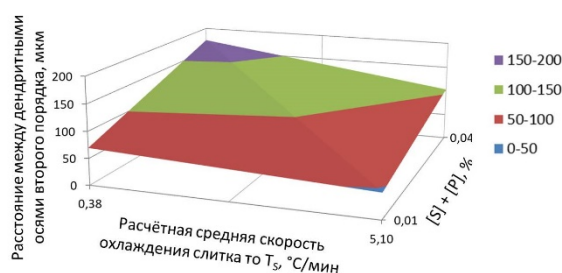


Рисунок 2. Совместное влияние скорости охлаждения и содержания [S] и [P] на расстояние между дендритными осями второго порядка.

Определены следующие зависимости:

При увеличении скорости охлаждения ликвация (отношение между содержаниями элемента в межосевом пространстве и внутри осей дендрита) [S] и [P] уменьшается. В большинстве точек слитка ликвация носит более выраженный характер при повышенных [S] и [P]. От края слитка к центру наблюдается увеличение степени ликвации.

Замедление скорости кристаллизации и повышение содержания примесей ([S] и [P]) приводит к увеличению расстояния между дендритными осями второго порядка и увеличению размеров кристаллов. При этом уменьшение скорости и накопление примесей приводит к уменьшению развития зоны столбчатых кристаллов. Также увеличение степени ликвации приводит к более чёткому выделению дендритного строения (рис.2).

Следует подчеркнуть, что на литую структуру также оказывает влияния содержание таких «технологических» элементов, как [Al], [Si] и [Mn] [2,3].

Полученные результаты показали функциональную зависимость между параметрами литой структуры, теплофизическими параметрами затвердевания и содержанием вредных примесей. На основе данных факторов, а также содержания «технологических» элементов, может быть построена оптимальная технология управления структурой слитка, что следует учитывать при формировании технологии последующего термомеханического передела.

В тезисах использованы результаты работ, выполненных в рамках гранта РФФ № 17-19-01773 «Исследование влияния особенностей тепло- и массопереноса в затвердевающей стали с целью создания научных основ прогнозирования

**Международная конференция**

степени развития различных видов неоднородности сплавов на основе железа при их отвердевании».

- [1] Дуб В.С., Косырев К.Л., Дуб А.В. и др. Состояние, перспективы и значение производства крупных слитков в России // Сборник трудов XIV Международного конгресса сталеплавильщиков и производителей металла.– Москва - Электросталь, 2016. С. 65-73.
- [2] Дуб В.С., Макарычева Е.В., Колпишон Э.Ю., Дуб А.В. Влияние кремния и марганца на воздействие фосфора в сталях для крупных поковок. Современные проблемы металлургического производства // Сборник трудов международной научно-практической конференции.– Волгоград, РПК «Политехник», 2002. С. 300-304.
- [3] Макарычева Е.В. Влияние раскислителей и примесей на литую структуру и свойства хромникельмолибденовых сталей и выбор методов управления качеством крупных слитков для поковок: Дис. канд. техн. наук.– М., 2003, 186 с.

## **Секция III**

**Междисциплинарные вопросы.  
Скоростное затвердевание  
Аддитивные технологии**



## Континуальная модель гомогенного плавления металлов

В. И. Мажукин, А. В. Шапранов, М. М. Демин

Институт прикладной математики имени М. В. Келдыша РАН, 125047 Россия,  
г. Москва, Миусская площадь 4

Построена математическая модель гомогенного плавления металла (Al) под воздействием fs-ps-лазерного излучения. В основу модели, записанной в континуальном приближении, положено взаимодействие механизмов гетерогенного и гомогенного плавления. Воздействие ультракоротких сверхмощных импульсов приводит металлы в состояние сильной термодинамической неравновесности. Для температур решетки  $T_{ph}$  и электронной компоненты  $T_e$  выполняется соотношение  $T_e \gg T_{ph}$ . Высокая электронная теплопроводность и замедленный теплообмен между решеткой и электронами способствуют созданию неравновесной области, пространственно-временные размеры которой, намного превышают размеры области выделения лазерной энергии и длительности лазерного импульса. В дальнейшем электронная компонента играет роль объемного источника энергии.

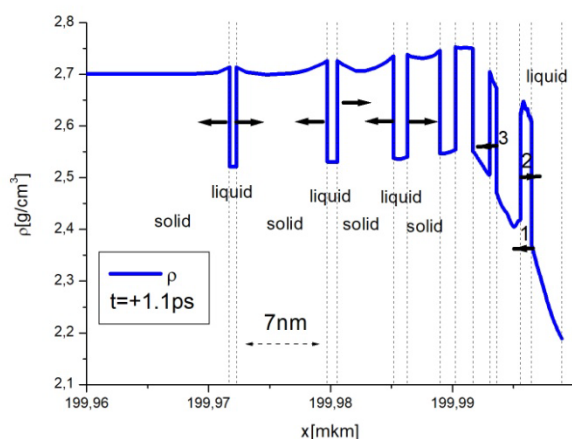


Рисунок 1. Пространственный профиль плотности твердой и жидкой фаз. Стрелками указаны направления движения фазовых фронтов. Цифрами пронумерованы первые три фронта.

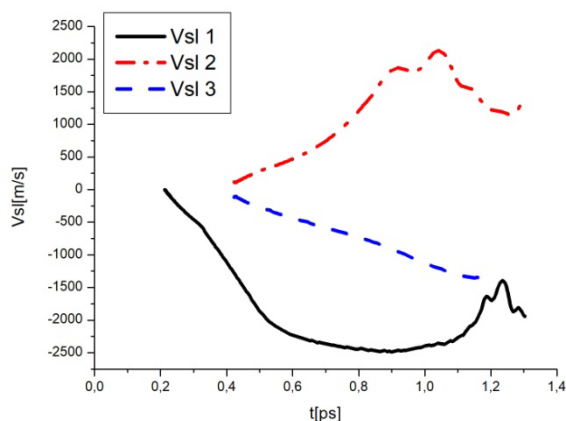


Рисунок 2. Временные зависимости скоростей первых трех гетерогенных фронтов плавления.



**Международная конференция**

Плавление начинается с облученной поверхности и распространяется вглубь металла. Математическое описание фронта плавления, выделяемого явным образом, включает кинетические условия гетерогенного плавления. Результатом взаимодействия быстро распространяющегося фронта и объемного нагрева твердой фазы является образование в ней области сильного перегрева. При достижении в какой-либо точке предельного перегрева в этой точке вводится жидкий квазизародыш с температурой плавления  $T_m$  и размером  $\Delta x \approx (0.1-1)$  нм. На границах квазизародыша выписываются кинетические условия гетерогенного плавления, что обеспечивает появление двух новых фронтов плавления, распространяющихся в противоположных направлениях. Движение одного фронта направлено навстречу фронту плавления, движущемуся со стороны облученной поверхности (рис. 1). Второй фронт направлен вглубь материала и способствует возникновению новой перегретой области, в которой при достижении температуры предельного перегрева вводится новый квазизародыш с двумя фронтами гетерогенного плавления. Процесс генерации в металле новых квазизародышей мультиплицируется до тех пор, пока в металле сохраняется состояние сильной неравновесности, т.е. много больше, чем  $T_{ph}$ . При приближении системы к состоянию локального термодинамического равновесия, характеризующегося  $T_e \geq T_{ph}$ , процесс гомогенного плавления переходит в стадию гетерогенного плавления, при этом фазовый фронт движется за счет энергии, запасенной в жидкой фазе. Скорости распространения гетерогенных фронтов достигают нескольких километров в секунду (1-2 км/сек) (рис. 2). Средняя скорость гомогенного плавления находится в пределах 10-12 км/сек, что значительно превышает скорость звука в металлах.

**Effect of nanoscale inclusions in amorphous boron-based ceramic coatings formed by high-speed solidification of ceramic melt during short-pulse laser deposition on abrasive wear resistance**

A. V. Makarov<sup>1,2,3</sup>, V. A. Sirosh<sup>1</sup>, E. V. Kharanzhevskiy<sup>4</sup>, E. G. Volkova<sup>1</sup>,  
N. N. Soboleva<sup>2,3</sup>, V. S. Gaviko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620108 Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya st., 18

<sup>2</sup>Institute of Engineering Science of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049 Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya st., 34

<sup>3</sup>Ural Federal University, 620002 Russia, Yekaterinburg, Mira st., 19

<sup>4</sup>Udmurt State University, 426034 Russia, Izhevsk, Universitetskaya st., 1

Search for new materials and coatings with an improved combination of mechanical and protective properties has recently become increasingly important. Boron-based ceramics are the promising materials that could be deposited as thin superhard coatings on steels to protect surfaces from wear and improve their tribological performance during sliding friction [1,2].

The films based on BN-B<sub>4</sub>C composites were deposited on steel substrate by a short-pulse laser synthesis technique. We report on the effect of h-BN inclusions in amorphous B<sub>4</sub>C thin films on abrasive wear performance of the samples.

Study of microstructure, phase and chemical compositions was performed by different methods. X-ray diffraction study was done using PANalytical Empyrean diffractometer. Transmission electron microscopy was performed on the JEOL JEM-200CX microscope. The topography of the laser irradiated surfaces was studied by scanning electron microscopy (SEM) operating at 15 kV. The SEM was coupled with an energy-dispersive X-ray (EDX) detector.

The two-body abrasion wear tests of films with different composition of h-BN inclusions in the amorphous B<sub>4</sub>C matrix were performed with abrasives SiO<sub>2</sub> (flint): hardness of ~1000 HV, mesh size of 320 μm, at the average sliding speed of 0.175 m/s and normal load of 34 N.

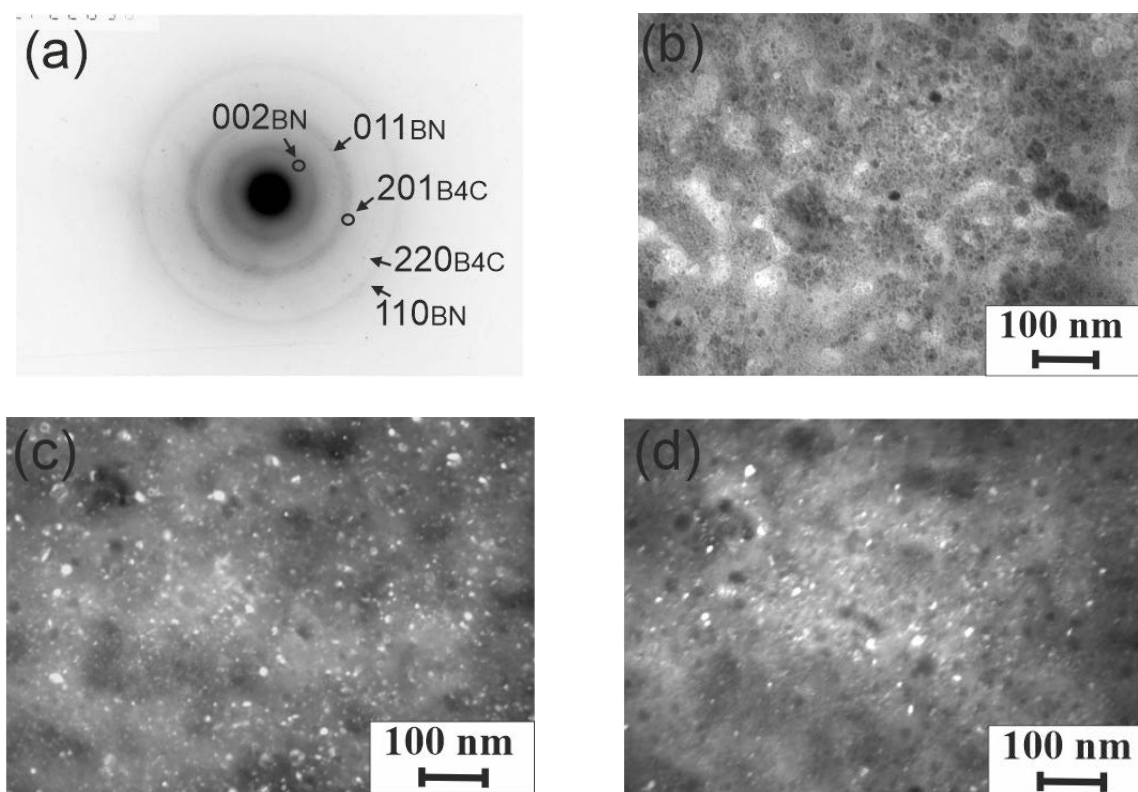


Figure 1. Structure of the B<sub>4</sub>C - 40% h-BN coating. (a) Electron diffraction pattern, (b) bright-field image of microstructure, (c) dark field image in (002)<sub>BN</sub> reflection, (d) dark field image in (201)<sub>B<sub>4</sub>C</sub> reflection.

The investigation results have shown that all ceramic coatings consist of boron carbide, boron nitride, formed by high-speed solidification of ceramic melt during short-pulse laser deposition. Boron carbide is the main component of the amorphous matrix of the ceramic coatings, in which nanoscale crystallites of h-BN are precipitated. Figure 1 shows the structural features of the B<sub>4</sub>C – 40% wt. h-BN coating. The coating has a mixed amorphous and partially nanocrystalline structure. A bright-field image in Fig. 1b shows alternation of light and dark gray regions with a contrast that is characteristic for the amorphous state. The microdiffraction pattern in

Fig. 1a contains the diffuse rings related to the h-BN phase, shown by arrows. A dark-field image in  $(002)_{\text{BN}}$  reflections in Fig. 1c depicts individual nanocrystals of the h-BN phase. A dark-field image in  $(201)_{\text{B}_4\text{C}}$  reflections in Fig. 1b depicts individual nanocrystals of the  $\text{B}_4\text{C}$  phase. The size of the nanocrystals does not exceed 10 nm. The initial powder for coatings deposition contained h-BN particles with an average size of 1  $\mu\text{m}$ , so such a structure could be formed only by melting of ceramic powder and subsequent high-speed solidification of the ceramic melt on metal substrate. Boron nitride has higher melting point in comparison to boron carbide, so it crystallized from an undercooled melt in forms of spherical nanocrystals of the h-BN phase.

As shown in Fig. 2, the surface of ceramic  $\text{B}_4\text{C}$  – 40% wt. h-BN coatings has defects such as pores and microcracks.

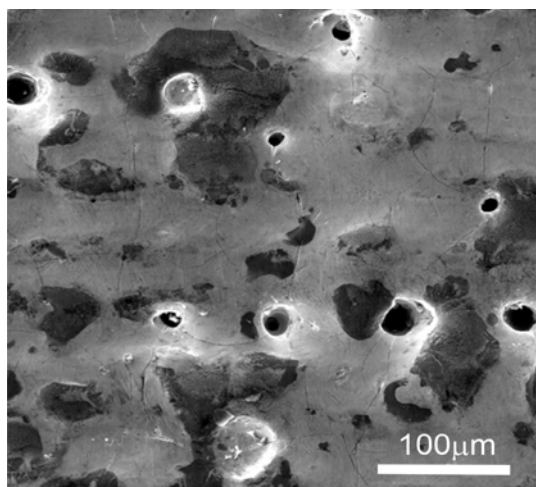


Figure 2.  
SEM of the ceramic coatings with  
composition  $\text{B}_4\text{C}$  - 40% BN .

The abrasion wear tests results have shown that the increase of the content of BN particles in the coating leads to the decrease of the wear rate, friction coefficient, and an increase in the specific work of wear. Tribological behavior during abrasive wear tests was thoroughly explained with the help of XRD, TEM, and SEM methods.

This study is financially supported by Russian science foundation, project 19-79-20012; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme “Structure” No. 122021000033-2).

- [1] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Krivilyov M.D., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z., Volkova E.G. Ultralow friction behaviour of  $\text{B}_4\text{C}$ -BN-MeO composite ceramic coatings deposited on steel // *Surface and Coatings Technology*, 2020. Vol. 390. No. 125664. P. 1-9.
- [2] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z., Soboleva N.N., Krivilyov M.D. Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials // *Wear*, 2021. Vol. 477. Art. 203835. P. 1-8.

**Особенности подготовки расплавов Al-Ni-Co-R к быстрой закалке**Б. А. Русанов<sup>1</sup>, В. Е. Сидоров<sup>1</sup>, P. Svec Sr.<sup>2</sup>, D. Janickovic<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный педагогический университет, 620091 Россия, г. Екатеринбург, пр-т. Космонавтов 26

<sup>2</sup>Institute of Physics Slovak Academy of Sciences, 845 11 Slovakia, Bratislava, Dubravska st. 9

Аморфные и нано-кристаллические сплавы на основе алюминия получают всё более широкое распространение благодаря их малому удельному весу, высокой прочности и коррозионной стойкости. В то же время, эти сплавы характеризуются относительно низкой стеклообразующей способностью. Поэтому для получения качественных аморфных лент целесообразно применять специальную подготовку расплава перед закалкой. Режим такой подготовки может быть предложен на основе анализа результатов измерения физико-химических свойств сплавов в жидком состоянии. В настоящей работе изучены плотность и электрическое сопротивление сплавов Al-Ni-Co-R, склонных к аморфизации, в кристаллическом и жидком состояниях.

Сплавы составов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) получены в электродуговой печи в атмосфере аргона из исходных компонентов Al 99,999%, Ni 99,98%, Co 99,98%, R 98,9%.

Плотность сплавов измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный метод проникающего гамма-излучения. Измерения выполнены в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 К/мин в атмосфере высокочистого гелия в температурном интервале от комнатной температуры до  $T = 1550$  К. Относительная погрешность определения плотности не превышает 1 %.

Электрическое сопротивление сплавов в кристаллическом и жидком состояниях измерено на автоматизированной установке с использованием бесконтактного метода во вращающемся магнитном поле. Измерения выполнены в ступенчатом режиме нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 25 К и изотермическими выдержками 10 мин в температурном интервале от комнатной температуры до  $T = 1550$  К. Относительная погрешность измерений не превышает 3 %.

Установлено, что в кристаллическом состоянии плотность исследованных сплавов уменьшается до температуры солидус и может быть описана линейными функциями. При температуре солидус происходит понижение плотности сплавов Al-Ni-Co-R, что характерно для алюминиевых сплавов. В двухфазном состоянии плотность сплавов ведёт себя сложным образом, а политермы не могут быть описаны линейными функциями. При температуре ликвидус происходит скачкообразное повышение плотности. Выше температуры ликвидус, сплавы находятся в неоднородном состоянии, о чём может свидетельствовать нелинейный вид политерм  $d(T)$  и лишь при температурах выше  $T = 1300$ – $1350$  К политермы могут быть описаны линейными функциями. В экспериментах зафиксирован гистерезис плотности ниже 1300 К.

**Международная конференция**

Электрическое сопротивление исследованных составов в кристаллическом состоянии линейно увеличивается, при температуре солидус происходит скачкообразное повышение сопротивления. В двухфазном и жидком состояниях описание политем сопротивления линейными функциями невозможно. Переход из двухфазного состояния в жидкое при температуре ликвидус сопровождается резким уменьшением сопротивления. Гистерезиса на политемах сопротивления не обнаружено.

Установлено, что сплавы систем Al-Ni-Co-R имеют широкую область двухфазного состояния и характеризуются нелинейным видом температурных зависимостей свойств выше температуры ликвидус, что свидетельствует о том, что эти сплавы остаются неоднородными даже при значительных перегревах над ликвидусом.

По результатам исследования свойств предложен режим термообработки расплавов перед закалкой и получены качественные аморфные ленты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22–23–00177.

**Роль редкоземельных металлов в возникновении релаксационных процессов в расплавах Al-ПМ-РЗМ**

А. Л. Бельтюков, С. Г. Меньшикова, В. И. Ладьянов

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

Сплавы на основе Al (80-90 ат. %) с переходными и редкоземельными металлами имеют высокую склонность к аморфизации и в аморфном состоянии отличаются высокими прочностными характеристиками по сравнению с литыми промышленными алюминиевыми сплавами при сохранении пластичности и коррозионной стойкости. Дальнейшее повышение аморфизирующей способности и улучшение свойств аморфных сплавов связано с возможностью воздействия на формирование их структуры в процессе сверхбыстрой закалки, т.е. на стадии получения, путем температурно-временной обработки расплава. Реальность такого подхода применительно к сплавам Al-ПМ-РЗМ подтверждается наличием в расплавах этих систем длительных релаксационных процессов, которые проявляются на температурных и временных зависимостях структурно-чувствительных свойств, в частности, вязкости.

В работе проведены комплексные исследования температурных и временных зависимостей вязкости жидких сплавов  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{86}Ni_8La_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и расплавов бинарных систем Al-Ni, Al-Co и Al-Y с содержанием алюминия более 90 ат. %

Для сплавов  $Al_{86}Ni_8La_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  и бинарной системы Al-Y после их плавления обнаружены особенности температурных и временных зависимостей вязкости расплава, обусловленные длительными релаксационными

**Международная конференция**

процессами. На политермах наблюдается относительно резкое изменение значений вязкости в режиме нагрева и отрицательный гистерезис при последующем охлаждении. Вид политерм, полученных при нагреве, и температура начала гистерезиса вязкости зависят от режима измерений. В частности, при уменьшении длительности изотермической выдержки на каждой температуре происходит смещение температур резкого изменения вязкости и начала гистерезиса в область более высоких температур. При повторном нагреве расплава без его кристаллизации политерма вязкости хорошо согласуется с температурной зависимостью, полученной в режиме охлаждения. При исследовании вязкости жидких сплавов в изотермических условиях после нагрева образца от комнатной температуры получены немонотонные временные зависимости. Время установления стабильных значений вязкости (время релаксации) расплавов в изотермических условиях вблизи температуры плавления составляет 200-250 мин и с увеличением температуры расплава уменьшается.

Дополнительно проведены измерения температурных зависимостей вязкости расплавов после длительной изотермической выдержки на начальной температуре. В этих опытах перед измерениями образец нагревали до заданной начальной температуры со скоростью 30-40 град/мин и проводили изотермическую выдержку, длительность которой превышала время релаксации расплава при данной температуре. Дальнейшие измерения вязкости проводили в режиме ступенчатого изменения температуры после изотермических выдержек длительностью 15 мин. Полученные в этих условиях эксперимента политермы вязкости имеют монотонный характер и удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса.

Для сплава  $Al_{95}Y_5$  исследовано влияние длительности изотермической выдержки расплава на его структуру в твердом состоянии. При этом образцы, запаянные в вакуумированные кварцевые ампулы, нагревали до температуры 800°C, выдерживали в течение 20 (слиток №1) и 120 (слиток №2) мин и охлаждали закалкой в воду. Полученные слитки имеют одинаковый фазовый состав, соответствующий равновесной диаграмме состояния, но их микроструктура существенно различается. Слиток №1 содержит кристаллы  $Al_3Y$ , значительно различающиеся по размерам и форме: крупные дендритные кристаллы с линейными размерами от 100 до 500 мкм и кристаллы значительно меньшего размера преимущественно сферолитоподобной формы. Наличие крупных кристаллов  $Al_3Y$  в структуре слитка можно объяснить кристаллизацией сплава из двухфазного состояния, состоящего из жидкости и кристаллов соединения  $Al_3Y$ . Более мелкие кристаллы являются первичными кристаллами, образованными при кристаллизации расплава. Кроме этого, в слитке №1 присутствуют области протяженностью до 300 мкм, не содержащие первичных кристаллов  $Al_3Y$ , что объясняется неравномерным распределением иттрия в жидкой фазе образца перед закалкой. В слитке №2 наблюдаются кристаллы только интерметаллида  $Al_3Y$ , образовавшиеся при кристаллизации жидкой фазы, которые равномерно распределены по всему объему образца. Можно полагать, что данный образец перед закалкой является однофазным и итрий равномерно распределен по его объему.

**Международная конференция**

Для жидких сплавов бинарных систем Al-Ni и Al-Co температурные зависимости вязкости, полученные в режимах нагрева и охлаждения, совпадают и имеют монотонный характер. Временных релаксационных процессов в расплавах этих систем не обнаружено. Учитывая отсутствие релаксационных процессов в расплавах систем Al-Ni и Al-Co, можно полагать, что наличие в сплаве редкоземельных металлов играет определяющую роль в возникновении релаксационных процессов в расплавах Al-ПМ-РЗМ.

Длительные релаксационные процессы и гистерезис температурных зависимостей вязкости расплавов Al-Y и жидких сплавов Al-Ni-(La/Y/Ce), по-видимому, обусловлены необратимым разрушением неравновесного состояния расплава, унаследованного от исходного гетерогенного твердого сплава. Это состояние в жидких сплавах может возникать вследствие наследования при плавлении атомных микрогруппировок с упорядочением по типу химических соединений, которые присутствуют в исходных твердых сплавах и имеют высокую температуру плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №22-22-00674.

**Влияние нанодисперсных порошков на растекание и кристаллизацию металлической капли на пористой подложке**

А. Н. Черепанов<sup>1</sup>, В. К. Черепанова<sup>1,2</sup>, В. В. Бублик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 4/1

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, 630073 Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20

Нами рассматривается задача о растекании капли никеля, содержащей небольшое количество (менее 0,1 % по массе) тугоплавких наночастиц, и её гетерогенной кристаллизации на пористой подложке. Применение новой технологии модифицирования металлов и сплавов с помощью наноразмерных тугоплавких соединений существенно измельчает структуру затвердевшего металла, что способствует повышению его физико-химических и прочностных характеристик. Прежде всего, это обусловлено тем, что специально подготовленные наночастицы являются дополнительными центрами зарождения твёрдой фазы. При этом скорость зародышеобразования на частицах-затравках зависит от их смачиваемости, морфологии и характерного размера. Целью данной работы является исследование влияния тугоплавких наночастиц-модификаторов на процессы растекания и гетерогенной кристаллизации жидкой металлической капли после её соударения с пористой подложкой при помощи численно-аналитического моделирования.

Для этого примем, что перегретая капля жидкого металла (никеля) диаметром  $H_0$ , содержащая в своём объёме тугоплавкие наночастицы (нитрид титана) с характерным размером не более 100 нм в количестве 0,05 % по массе,

## Международная конференция

соударяется со скоростью  $v_0$  под прямым углом с пористой металлической подложкой (углеродистая сталь), покрытой оксидной плёнкой. Весь объём капли после соударения с подложкой разобьётся на четыре характерные подобласти:  $\Omega_g$  – шаровой сегмент;  $\Omega_d$  – диск;  $\Omega_T$  – тороидальная область;  $\Omega_s$  — область жидкости в пористой подложке (рис. 1).

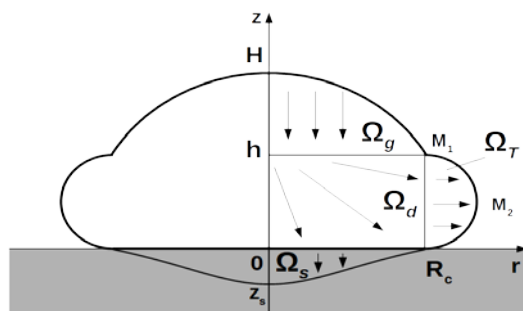


Рисунок 1.  
Схема растекания капли.

Пористость подложки моделируем в виде вертикальных трубок-капилляров с диаметром  $2r_s \ll H_0$ . Условие сохранения энергии системы капля-подложка составляется с учётом кинетической энергии движущейся жидкости, её потенциальной энергии, работы сил адгезии при растекании капли по подложке, работы силы вязкого трения и диссипации энергии в вязкой жидкости.

При полном растекании перегретой капли по смачиваемой поверхности подложки она принимает форму близкую к плоскому диску, геометрические размеры которого далее не меняются. При этом изменением температуры за время растекания расплава можно пренебречь. Ввиду малости внутреннего термического сопротивления по сравнению с внешним распределение температуры в сплэте можно считать однородным по его объёму. Для определенности будем считать, что нанозатравками являются частицы нитрида титана, имеющие кубическую форму с плоскими гранями, на которых могут образовываться сфероидальные зародыши. Для описания гетерогенной кристаллизации используется термодинамический подход для определения критических значений свободной энергии Гиббса зародыша, образующегося в виде сферического сегмента на плоской грани наночастицы. Необходимые для решения начальные значения: время полного растекания капли  $t_c$ , объём сплэта  $V_0$ , площадь его свободной поверхности  $S_0$  и площадь контактного пятна  $S_d$  рассчитываются на основе результатов решения задачи динамики растекания капли.

На основе разработанной численно-аналитической модели была исследована динамика эволюции наномодифицированной металлической капли после её соударения с нагретой пористой подложкой при условии, что теплообменом на стадии растекания можно пренебречь ввиду высокой скорости процесса. Пористость подложки варьировалась в широком диапазоне. На рисунке 2 для скорости соударения капли 12 м/с и пористости подложки 0,15 представлены расчётные формы капли на семи разных стадиях растекания (от момента соударения до момента завершения растекания) и области подложки, занятой жидкостью в конце процесса растекания (отмечена заливкой). Видно, что



## Международная конференция

область наибольшей инфильтрации жидкости в подложку занимает пятно размером примерно с первоначальный диаметр падающей капли.

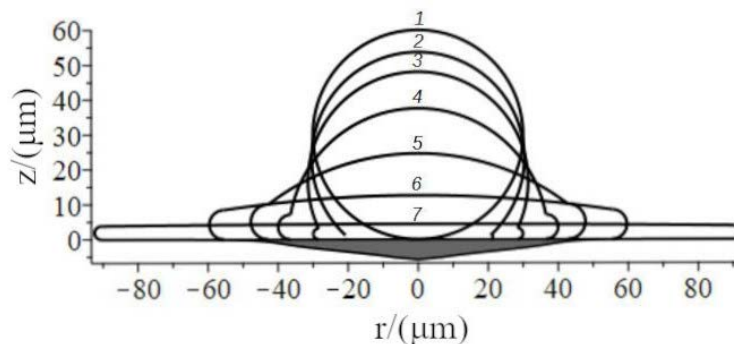


Рисунок 2. Динамика растекания капли. Диаметр капли 60 мкм, скорость соударения 12 м/с, пористость подложки  $P_s = 0,15$ . Моменты времени: 1 – 0 мкс, 2 – 0,6 мкс, 3 – 1,2 мкс, 4 – 2,4 мкс, 5 – 4 мкс, 6 – 6 мкс, 7 – 12 мкс.

На рисунках 3–4 приведены результаты моделирования гетерогенной кристаллизации наномодифицированного никеля в сплэте при  $l_p = 5 \times 10^{-8}$  м,  $P_s = 0,15$ .

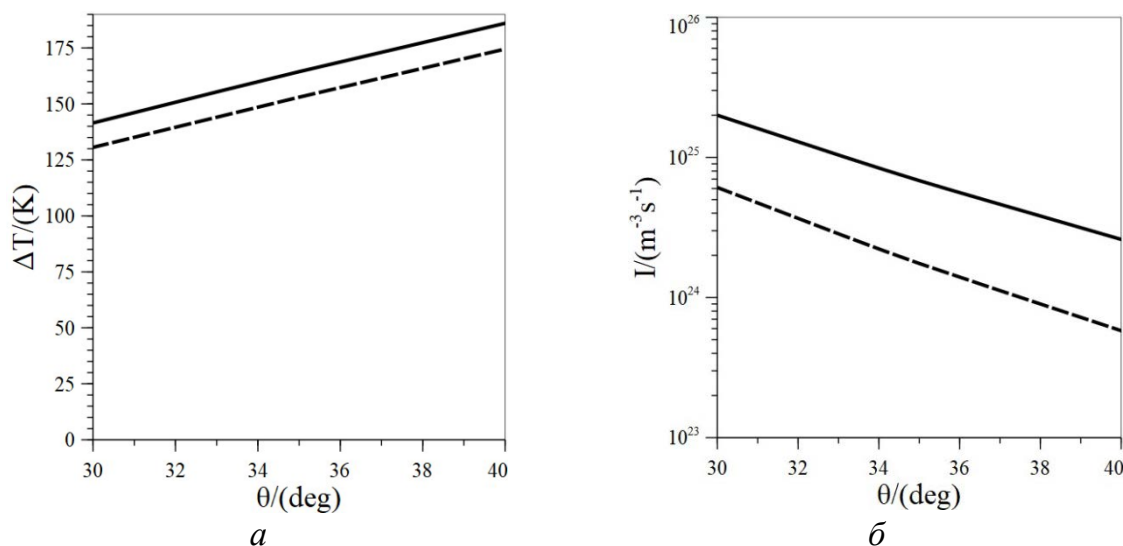


Рисунок 3. Зависимость переохлаждения расплава (а) и скорости зародышеобразования (б) от краевого угла смачивания при скорости соударения:  $v_0 = 15$  м/с (сплошная линия) и  $v_0 = 12$  м/с (пунктирная линия).

## Международная конференция

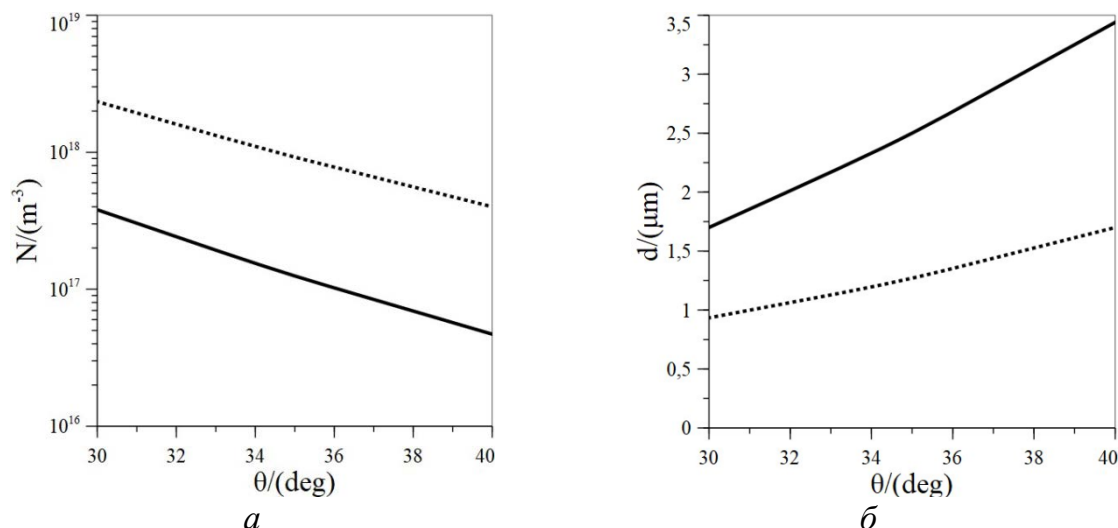


Рисунок 4. Зависимость числа макрозёрен (*a*) и характерного размера зерна в сплэте (*б*) от угла смачивания при соударении капли со сплошной подложкой (сплошная линия) и с пористой подложкой при  $P_s = 0,25$  (линия из точек).

Расчёты показали, что геометрические параметры сплэта (толщина и диаметр), глубина проникновения жидкости в подложку и её объём существенно зависят от скорости соударения и пористости подложки. Уменьшение краевого угла смачивания на границе наночастица – расплав увеличивает скорость зародышеобразования и уменьшает размер макрозерна. Увеличение скорости соударения и теплопроводности композиционного подслоя подложки также способствуют формированию высокодисперсной структуры сплэта.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект №121030500137-5).

**Кинетические стадии кристаллизации/плавления сильно  
переохлажденных/перегретых гранецентрированных и  
объемноцентрированных кубических металлов.  
Атомистическое моделирование**

А. В. Мажукин, А. В. Шапранов, В. И. Мажукин, О. Н. Королева

Институт прикладной математики имени М. В. Келдыша РАН, 125047 Россия,  
г. Москва, Миусская площадь 4

На основе модификации известной кинетической модели с диффузионным ограничением Вильсона-Френкеля разработана новая кинетическая модель скорости распространения межфазной границы твердое тело–жидкость в различных металлических кристаллах (fcc – Al) и (bcc - Fe) в широком диапазоне температур, включающем области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения. С использованием 2-х потенциалов взаимодействия семейства ЕАМ выполнено молекулярно-динамическое моделирование процессов

## Международная конференция

плавления–кристаллизации Al и Fe в условиях глубокого перегрева–переохлаждения.

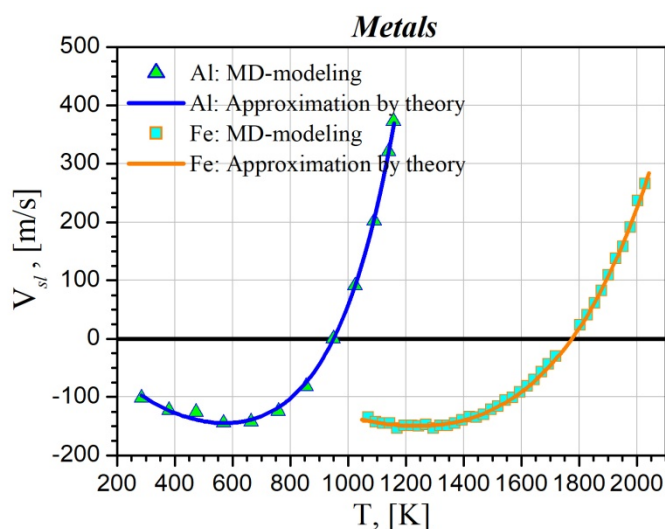


Рисунок. 1.  
Температурные зависимости стационарной скорости SLI для Al, Fe в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$ .

Из сопоставления результатов моделирования с данными модифицированной кинетической модели построена функция отклика скорости интерфейса в области предельно допустимых значений перегрева–переохлаждения в металлах.

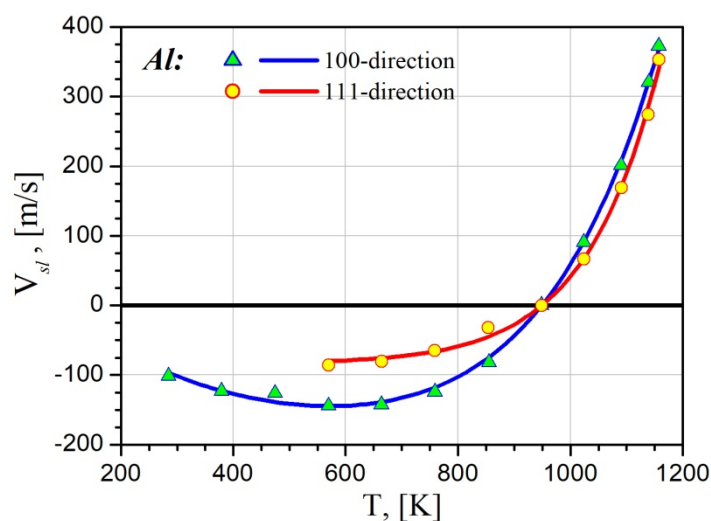


Рисунок. 2.  
Зависимость скорости SLI для Al, Fe в кристаллографической плоскости  $\langle 100 \rangle$  от величины перегрева–переохлаждения для Al при  $P = 0$ .

Температурная зависимость скорости движения межфазной границы является диффузионно ограниченной и описывается одним и тем же уравнением для каждого металла во всем температурном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 18-11-00318.

**Двухуровневая модель управляемого синтеза композита на подложке**

О. Н. Крюкова, А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4

Многоуровневые и мультифизические модели привлекают в последние годы большое внимание в связи с возможностью установления явного соответствия между процессами разной физической природы, протекающими на разных масштабных уровнях. В области синтеза новых материалов подобные модели есть непосредственное следствие наличия разных пространственных масштабов у разных взаимосвязанных физических явлений. Например, для физико-химических процессов, протекающих с участием твердых веществ, учет различия на порядки теплового и диффузионного масштабов привел к появлению моделей с выделением реакционных ячеек, изменение состава в которых описывалось в соответствии с равновесными диаграммами состояния [1,2]. Однако, если участников диффузионно-контролируемых превращений больше, чем два, требуется принимать во внимание дополнительные факторы.

Так, для систем типа  $Al+Cr_2O_3+Ti$  и  $Al+Fe_2O_3+Ni$  при использовании классического макрокинетического подхода в [3,4] предложена условная реакционная схема из двух реакций. Первая реакция приводит к образованию частиц оксида алюминия в соответствии с металлотермической реакцией. Второй продукт этой реакции вступает во взаимодействие с иными элементами смеси, что приводит к формированию матрицы сложного состава. Это описывается второй суммарной реакцией.

В настоящей работе представлена модель синтеза композита на подложке, управляемого лазерным лучом, в которой формирование состава описывается на уровне реакционной ячейки. Поскольку исходные частицы оксидов и продукт реакций замещения – тугоплавкие, эту схему можно описать в рамках двухуровневой модели. Минимальную температуру плавления в этих системах имеет алюминий. Предполагается, что реакция замещения одного металла другим начинается при достижении температуры плавления алюминия, который способствует расплавлению второго компонента, окружает тугоплавкую частицу. Вследствие высокого тепловыделения в реакциях замещения расплавляются и титан (в первой смеси) и никель (во второй). Высвобождающиеся в реакциях замещения железо и хром поступают в этот расплав. Условная реакционная ячейка в модели соответствует сферической частице, окруженной расплавом. Соотношение размеров областей, занятых частицей и окружением в начальный момент времени, определяется составом исходной смеси.

Диффузионно контролируемый процесс восстановления одного металла другим из оксида описывается задачей с подвижной границей, которая решается аналитически в квазистационарном приближении. Предполагается, что формирование состава матрицы также осуществляется по диффузионному механизму, и химические реакции в расплаве в первом приближении не

## Международная конференция

анализируются. Зная положение границ раздела фаз, можно найти относительные объемные доли оксидных фаз и долю объема, занимаемую матрицей (рис.1).

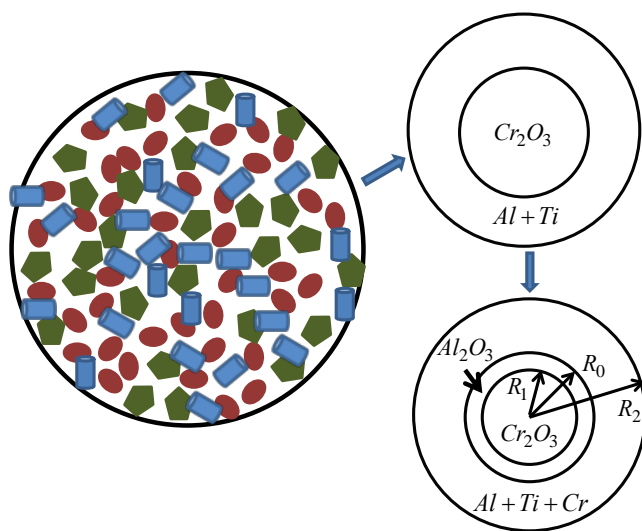


Рисунок 1.

Результаты определения состава на уровне реакционной ячейки осредняются по объему ячейки для «переноса» на макроскопический уровень. Объемные доли фаз и средний состав матрицы (получаемый осреднением по области, занятой матрицей) дают величины, отражающие состав композита на макроуровне.

Макро задача об определении температурного поля образца в форме пластины, которая сканируется лазерным лучом, решается в двумерной постановке. Изменение долей фаз позволяет рассчитать суммарное тепловыделение в реакциях в каждой точке образца. В свою очередь, температура в каждой ячейке – это температура в каждой точке макрообразца. Таким образом, обе задачи решаются совместно.

В отличие от известных в макрокинетике моделей горения и теплового взрыва с выделением реакционных ячеек, предложенный здесь подход не отождествляет оксидную частицу с реальной частицей. Речь идет об эквивалентной ячейке, эволюция состава в которой может быть описана разными способами [5]. Для процесса синтеза композита с упрочняющими включениями такой подход предложен впервые.

Модель представлена в безразмерных переменных. Выделены безразмерные комплексы из физических величин, осуществлена оценка области их изменения. Установлены условия корректности предложенного подхода, основанные на сравнении временных и пространственных масштабов тепловых и диффузионных явлений. Разработан численный алгоритм для совместного решения задач макро- и мезоуровней.

Модель позволяет анализировать эволюцию состава, как в каждой ячейке, так и в образце в целом при изменении макроскопических параметров: скорости движения лазерного луча, радиуса луча, шага сканирования, мощности излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00303.

**Международная конференция**

- [1] Некрасов Е.А., Максимов Ю.М., Алдушин А.П. Расчет параметров волны горения в системе Zr-Al // Физика горения и взрыва, 1981. № 2. С. 35.
- [2] Ковалев О.Б., Беляев В.В. Математическое моделирование металлохимической реакции в двухкомпонентной реагирующей дисперсной смеси // Физика горения и взрыва, 2013. Т. 49. № 5. С. 64.
- [3] Knyazeva A.G., Kryukova O.N. The synthesis of composites with reinforcing particles on a thin substrate // Materials Physics and Mechanics, 2021. Vol. 47. № 2. P. 254.
- [4] Сайфуллин Э.Р., Князева А.Г. Численное исследование двухстадийного процесса синтеза композита, управляемого подвижным источником, в условиях сопряженного теплообмена // Химическая физика и мезоскопия, 2021. Т. 23. № 2. С. 127.
- [5] Князева А.Г. Скорости реакций в деформируемом теле в рамках термодинамики необратимых процессов // Известия ВУЗов, сер. Физика, 2021. № 10. С.111.

**Модель синтеза интерметаллидного композита из порошковой прессовки смеси Ni и Ti в режиме теплового взрыва**

Н. В. Букрина, А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Россия, г. Томск, пр-т Академический 2/4

В настоящее время для получения высококачественных тугоплавких соединений широкое применение получили процессы высокотемпературного объемного синтеза. Результат такого процесса зависит от множества параметров, которые отражают влияние как исходных данных, способа подготовки, геометрических условий синтеза, способа инициирования реакции, так и кинетики сопутствующих физических и химических процессов.

С целью прогноза состава и управления технологическим процессом высокотемпературного синтеза требуется привлечь математическое моделирование. Это позволит выявить определяющие факторы и установить условия, необходимые для получения продукта нужного состава.

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможных режимов превращения в порошковой смеси Ni-Ti с учетом последовательности образования соединений в условиях динамического теплового взрыва. С точки зрения реологического описания, порошок можно моделировать как вязкоупругий материал, с вязкостью, зависящей от состава и от температуры [1,2]. В рамках теплофизического подхода для описания процесса синтеза требуется уравнение теплопроводности и система уравнений химической кинетики, соответствующая принятой схеме реакций или единственное уравнение кинетики, соответствующее степени превращения. Эффективные свойства считаются зависящими от пористости [3].

## Международная конференция

В настоящей работе предложена математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллидного композита системы Ni-Ti в режиме динамического теплового взрыва при нагреве порошковой прессовки в стальном цилиндрическом реакторе. Из условий эксперимента известно, что нагрев происходит по всей поверхности однородно, поэтому в простейшем приближении рассматриваем одномерную задачу теплопроводности с условиями сопряженного теплообмена со стенками реактора и систему четырех уравнений химической кинетики. Реакции формирования соединений и образования промежуточных фаз, о протекании которых имеются данные в литературе, в том числе, выписаны в [4,5] в соответствии с данными эксперимента, представлены в Таблице 1. Скорости реакций считаются зависящими от концентраций в соответствии с законом действующих масс, а от температуры, - в соответствии с законом Аррениуса. Реакции начинаются при появлении жидкой фазы. Дополнительно предполагается, что имеет место торможение реакций слоем тугоплавких продуктов, что учитывается в кинетических функциях.

Поскольку смесь, в которой протекают химические реакции, плавление не происходит при точно определенной температуре, процесс накопления жидкой фазы описываем по аналогии с теорией двухфазной зоны [6].

Таблица 1. Схема формирования соединений и фаз в режиме синтеза при внешнем нагреве

I	$3\text{Ni}+\text{Ti}=\text{Ni}_3\text{Ti}$
II	$\text{Ni}+2\text{Ti}=\text{NiTi}_2$
III	$\text{NiTi}_2+\text{Ni}=2\text{NiTi}$
IV	$\text{Ni}_3\text{Ti}+2\text{NiTi}_2=5\text{NiTi}$

Полагаем, что при температуре  $T < T_s$  жидкой фазы нет.  $T > T_L$  все вещества находятся в жидкой фазе. В интервале температур  $T \in [T_s, T_l]$  имеются две фазы – твердая и жидкая. Это находит отражение в теплоемкости:

$$(c_m \rho_m)_{eff} = \begin{cases} (c_m \rho_m)_S, & T \leq T_S \\ (c_m \rho_m) + Q_{ph} \rho_{m,S} \frac{\partial \eta_L}{\partial T}, & T_S < T < T_L \\ (c_m \rho_m)_L, & T \geq T_L \end{cases}$$

где  $(c_m \rho_m)_S$  – эффективная теплоемкость твердого раствора,  $(c_m \rho_m)_L$  – теплоемкость жидкого раствора,  $Q_{ph}$  – удельная теплота плавления, производная  $\frac{\partial \eta_L}{\partial T}$  отражает кинетику накопления жидкой фазы в процессе плавления.

Теплофизические свойства стенок реактора приняты постоянными. Поскольку нагрев прессовки происходит с боковых поверхностей, а порошки не всегда распределены однородно [7], в каждой точке прессовки возможен разный фазовый состав и разные скорости реакций. Задача решается численно. Уравнение теплопроводности решаем по неявной разностной схеме второго порядка аппроксимации по пространству и первого по времени. Кинетические уравнения для продуктов реакций решаем полуявным методом Эйлера.

**Международная конференция**

Разработанный численный алгоритм и программа позволяют проанализировать не только изменение температуры по пространству и по времени, но и изучить в динамике образование среднеинтегральных долей продуктов в ходе процесса при различных условиях проведения эксперимента (скорости нагрева, температуры стенок, толщины стенок реактора, соотношение компонентов в исходной смеси и др.). Результаты показывают, что процесс синтеза в данных технологических условиях всегда является неоднородным. Выяснено, что процесс синтеза даже из стехиометрической исходной смеси в неравновесных условиях приводит к получению композита, содержащего разные фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

- [1] Ковальченко М.С., Спекание порошковых материалов под внешним давлением // Порошковая металлургия, 2011. № 1/2. С. 22.
- [2] Андриевский Р.А. // Порошковое материаловедение, Москва (1981). С. 205.
- [3] Bukrina N., Knyazeva A., Influence of inert particles on the dynamics of controlled synthesis of a composite in cylindrical reactor with thick walls // Int. J. Heat and Mass Transfer, 2020. Vol. 152. P. 119553.
- [4] Novák P. et al., Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy // Intermetallics, 2013. Vol. 42. P. 85.
- [5] Hu L., Xue Y., Shi F., Intermetallic formation and mechanical properties of Ni-Ti diffusion couples // Materials & Design, 2017. Vol. 130. P. 175.
- [6] Борисов В.Т. // Теория двухфазной зоны металлического слитка, Москва (1987).
- [7] Bukrina N.V., Knyazeva A.G., The effect of the stages of chemical reactions on the composition of the products formed under a dynamic thermal explosion of the mixtures of aluminium and nickel powders // International Communications in Heat and Mass Transfer, 2021. Vol. 127. P. 105489.

**Оценка напряжений в цилиндрическом образце с покрытием  
при кратковременном тепловом воздействии**

Н. Н. Назаренко, А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634050, Россия,  
г. Томск, пр. Академический 2/4

При поверхностной обработке металлов и сплавов интенсивными источниками тепла интерес представляют процессы, связанные не только с изменением состава, структуры, но и анализ физических причин формирования остаточных напряжений. Имеющиеся в настоящее время модели процессов поверхностной обработки ограничиваются рассмотрением какой-либо одной стороны явления: либо анализом теплофизических процессов; либо оценкой полей напряжений по результатам расчета полей температуры; либо



## Международная конференция

исследованием эволюции системы дефектов совместно с внедренными ионами и т.д. Однако в реальных условиях все процессы взаимосвязаны и протекают одновременно. Возникновение напряжений неразрывно связано с теплофизическими и кинетическими явлениями. В случае кратковременных интенсивных воздействий важно принять во внимание дополнительные факторы – конечность времен релаксации потоков тепла и массы.

В настоящей работе рассматривается цилиндрический образец (с внутренним и внешним радиусами  $R_0$  и  $R_1$ ), на внешнюю поверхность которого предварительно нанесено покрытие радиусом  $R_2$  (рис. 1). Полагаем, что в условиях эксплуатации или поверхностной обработки на внешнюю поверхность изделия действует кратковременный тепловой импульс с однородно распределенной по всей боковой поверхности плотностью мощности. Исходный состав покрытия и переходной зоны (рис. 2) задан. В нашем исследовании полагаем, что он известен из теоретического изучения процесса осаждения покрытия [1]. В переходном слое между основным материалом и покрытием имеются такие элементы и соединения как хром, углерод,  $Cr_3C_2$  и  $FeC$ ; в покрытии также присутствует хром, углерод,  $Cr_3C_2$ ,  $FeC$  и незначительное количество железа.

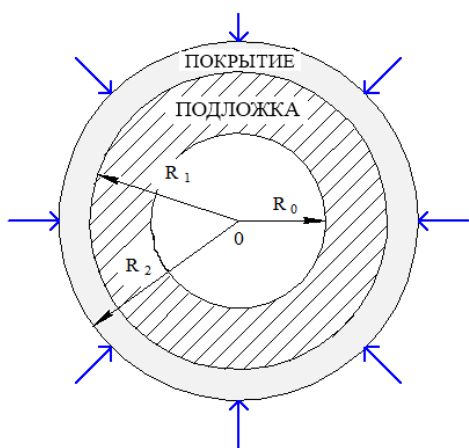


Рисунок 1.  
Иллюстрация к формулировке задачи.

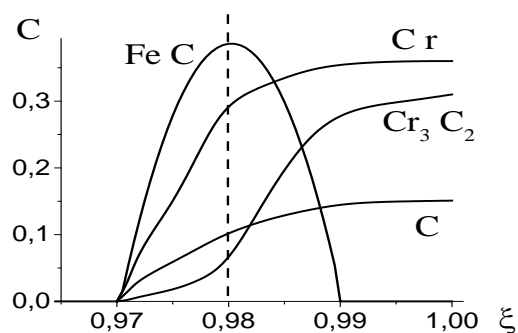


Рисунок 2.  
Начальное распределение элементов и соединений вблизи границы покрытия и подложки.

Математическая модель состоит из двух частей: теплодиффузионной с химическими реакциями и механической. Первая вследствие учета конечности времен релаксации включает гиперболические уравнения теплопроводности и диффузии для подвижных элементов и кинетические уравнения, соответствующие дополнительному образованию соединений. В уравнениях учитываются перекрестные диффузионные потоки, явления термодиффузии (эффект Соре) и диффузионной теплопроводности (эффект Дюфора). Эта задача решается численно по специально разработанному алгоритму. В зависимости от

**Международная конференция**

соотношения между характерными временами разных явлений, распределения температуры и концентраций изменяются.

Вторая задача представляет собой задачу о механическом равновесии образца с покрытием, распределение концентраций и температуры в котором известны из первой задачи. Предполагается, что в образце имеются начальные напряжения, связанные с процессом нанесения покрытия. При постановке задачи о равновесии влиянием торцов пренебрегаем и считаем, что сечения цилиндра, перпендикулярные к ее оси, остаются плоскими и работают в одинаковых условиях, так что радиальные перемещения зависят только от радиуса. Эта задача имеет точное аналитическое решение, которое использовано для расчета напряжений и деформаций в процессе обработки.

Проведено исследование влияния начального состава покрытия и переходной зоны на эволюцию состава и формирование полей напряжений.

Радиальные напряжения непрерывны в соответствии с условиями задачи. Касательные и осевые напряжения разрывные. Замечено, что радиальные напряжения с течением времени возрастают, а тангенциальные и осевые напряжения – возрастают по модулю при любом наборе времен релаксации. Учет эффектов Сорэ и Дюфура практически не влияет на распределение напряжений и деформаций, изменяя незначительно только на величину. При учете в модели химических реакций изменяется состав как в покрытии так и в подложке (вблизи границы раздела), что оказывает влияние на распределение концентраций, температуры, напряжений и деформаций. Без учета химических реакций радиальные напряжения и деформации ниже, чем в случае с учетом химических реакций. В покрытии с учетом реакций тангенциальные и осевые напряжения возрастают в начале действия импульса вследствие высоких градиентов температуры, а в более поздние моменты времени осевые напряжения с учетом химических реакций снижаются. Величина и характер напряжений зависят от начального состава покрытия и подложки, времен релаксаций, параметров химических реакций и перекрестных эффектов.

Заметим, что задача решена в безразмерных переменных, что позволило выделить безразмерные комплексы, варьирование которых приводит к появлению частных моделей, которые представляют самостоятельный интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и Госкорпорации РОСАТОМ № 20-21-00064.

[1] Knyazeva A.G. and Shanin S.A. Modeling of evolution of growing coating composition // Acta Mech., 2016. Vol. 227. P. 75-104.

## Влияние нестационарного характера процесса зарождения на термическую устойчивость аморфного состояния в сплаве $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$

С. В. Васильев<sup>1,2</sup>, Е. А. Свиридова<sup>1,2</sup>, В. И. Ткач<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», 283114 ДНР, г. Донецк, ул. Р. Люксембург 72

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», 286123 ДНР, г. Макеевка, ул. Державина 2

Термическая устойчивость (ТУ) структуры (температурно-временные границы существования) относится к числу важнейших эксплуатационных характеристик металлических стёкол. Количественными параметрами, характеризующими ТУ, являются времена и температуры начала кристаллизации ( $t_{\text{ons}}$  и  $T_{\text{ons}}$ ) соответственно в изотермических и неизотермических температурных режимах отжига. Очевидно, что установление факторов, определяющих значения  $t_{\text{ons}}$  и  $T_{\text{ons}}$ , представляется важной проблемой с теоретической и практической точек зрения, а наиболее корректным подходом к её решению является количественный анализ процесса кристаллизации в рамках адекватных физических моделей. В настоящей работе заявленный подход продемонстрирован на примере анализа изотермической кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  с высоким уровнем магнитно-мягких свойств.

Проведенными исследованиями [1] было установлено, что кристаллизация этого стекла протекает по эвтектическому механизму с возрастающей скоростью гомогенного зарождения. В качестве экспериментальной базы для анализа была использована серия изотермических кинетических кривых кристаллизации  $X(t)$ , измеренных в диапазоне температур 683–714 К, и установленная в работе [2] по результатам структурных исследований температурная зависимость скорости роста эвтектических колоний  $U(T)$ . Кривые  $X(t)$  анализировались в рамках аналитического подхода, который базируется на комбинации интегральной формы уравнения кинетики массовой кристаллизации Колмогорова [3]

$$X(t) = 1 - \exp\{-X_{\text{ext}}(t)\}, \text{ где } X_{\text{ext}}(t) = \frac{4\pi}{3} \left[ \int_0^t J(t') r^3 (t-t') dt' \right] \quad (1)$$

и модели нестационарного зарождения Кэшиева [4]

$$J_{\text{ns}}(t) = J_{\text{st}}(T) \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{\text{ns}}) \right]. \quad (2)$$

Анализ, проведенный в работе [5], показал, что в зависимости от степени нестационарности скорости зарождения, определяемой показателем Аврами  $n$  в кинетическом уравнении в форме Аврами [6]  $X(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$ , кинетика кристаллизации может быть описана соотношениями, не содержащими сумм – для  $4 \leq \langle n \rangle \leq 5.3$  :

$$X(t) = Z^4 \left[ \theta^4 - \frac{2\pi^2}{3} \theta^3 + \frac{7\pi^4}{30} \theta^2 - \frac{31\pi^6}{630} \theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48 \exp(-\theta) \right] \quad (3)$$

а для  $\langle n \rangle \geq 4.8$

$$X(t) = Z^4 \left( \frac{2\sqrt{\pi\theta}}{105} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\theta}\right) \left[ \pi^6 + 40\pi^4\theta + 348\pi^2\theta^2 + 384\theta^3 \right] + \frac{1}{105} \pi^2 \left[ \pi^6 + 42\pi^4\theta + 420\pi^2\theta^2 + 840\theta^3 \right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{\theta}}\right) \right) \quad (4)$$

Здесь:  $\tau_{ns}$  – характерное время нестационарности;  $\tau_c$  – характерное время кристаллизации  $\tau_c = [(\pi/3)J_{st}U^3]^{-1/4}$ ,  $\theta = t/\tau_{ns}$ ,  $Z = \tau_c/\tau_{ns}$ , а скорости гомогенного стационарного зарождения  $J_{st}$  и линейного изотропного роста  $U$  описывались уравнениями классической теории кристаллизации [6]:

$$J_{st}(T) = [N_0 D(T)/a_0^2] \exp\left\{-16\pi\sigma^3 V_m^2 / 3kT [\Delta G(T)]^2\right\}, \quad (5)$$

$$U(T) = D(T) [1 - \exp(-\Delta G/RT)], \quad (6)$$

где  $N_0$  – число атомов в единице объема,  $D(T) = D_0 \exp(-Q_D/T)$  – эффективный коэффициент диффузии на границе раздела аморфной и кристаллической фаз,  $a_0$  – длина диффузионного скачка, равная среднему межатомному расстоянию,  $\sigma$  – удельная свободная энергия границы раздела фаз,  $V_m$  – молярный объем материнской фазы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta G(T)$  – движущая сила кристаллизации, зависящая от теплоты и температуры плавления [7]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T (T_m - T)}{T_m (T_m + T)}. \quad (7)$$

Анализ показал, что экспериментальные кинетические кривые  $X(t)$  хорошо аппроксимируются уравнениями (3) и (4), что позволило определить значения параметра  $Z$  и установить, что с повышением температуры отжига скорости нестационарного зарождения приближаются к стационарным значениям. На основе комбинации кинетических данных и значений скорости роста кристаллов  $U$ , определенных из структурных данных, были оценены значения стационарной скорости зародышеобразования и эффективного коэффициента диффузии. Полученные данные были проанализированы в рамках классической теории зародышеобразования и рассчитаны работа образования критического зародыша и удельные значения межфазной свободной энергии. В свою очередь, по значениям  $J_{st}$ ,  $U$  и  $Z$ , были рассчитаны скорости нестационарного зарождения и установлено, что при всех температурах отжига скорость зарождения не достигает стационарных значений (рис. 1).

Расчёты также показали, что нестационарное поведение скорости зародышеобразования в стекле  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{V}_6$  приводит к увеличению времени начала кристаллизации от 6,4 до 3 раз при 683 и 714 К соответственно (рис. 2). Последний результат свидетельствует о существенном влиянии нестационарного характера зарождения на ТУ металлических стёкол и необходимости

## Международная конференция

углублённых исследований факторов, определяющих природу и характер температурной зависимости времени нестационарности.

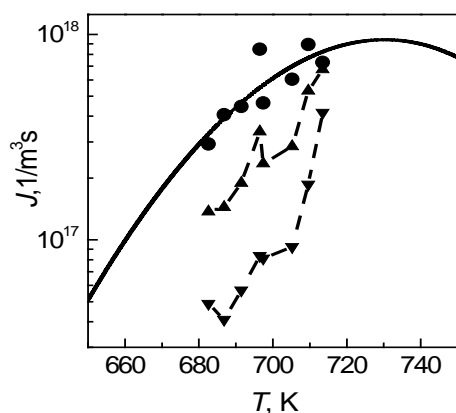


Рисунок 1.

Скорости зарождения кристаллов в стекле  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$ :  $J_{st}$ , рассчитанные по кинетическим данным и зависимости  $U(T)$  [2] (●) и по ур (5) (линия), а символами (▲) and (▼) показаны значения  $J$ , рассчитанные по (2) в моменты времён начала и окончания кристаллизации соответственно.

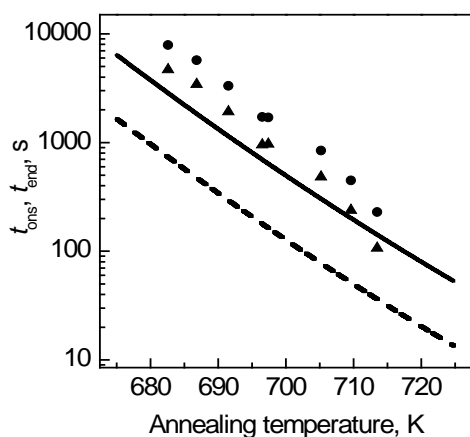


Рисунок 2.

Времена начала (▲, штриховая линия) и окончания (●, сплошная линия) кристаллизации. Символы – значения  $t_{ons}$  и  $t_{end}$ , определённые по экспериментальным кривым  $X(t)$ , линии – расчёты для стационарной скорости зарождения.

- [1] Vasiliev S.V. et al. The effect of transient nucleation behavior on thermal stability of  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glass // *J. Alloys Comps.*, 2021. Vol. 869. Art. 159285.
- [2] Васильев С.В. и др. Эффективные коэффициенты диффузии и термическая устойчивость структуры металлического стекла  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{B}_6$  // *ФТТ*, 2020. Т. 62 (12). С. 2012.
- [3] Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. матем.*, 1937. № 3. С. 355.
- [4] Kashchiev D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // *Surface Sci.*, 1969. Vol. 14. (1). P. 209.
- [5] Васильев С.В. Анализ математических моделей, описывающих нестационарный характер зарождения кристаллов в стеклах // *Физ. техн. выс. давл.*, 2020. Т. 30 (4). С. 1.
- [6] Кристиан Дж. // *Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1.*, Москва (1978). С. 806.
- [7] Thompson C.V, Spaepen F. On the approximation of the free energy change on crystallization // *Acta Metallurg.*, 1979. Vol. 22. P. 1855.

**Высокоскоростное селективное лазерное спекание  
механосплавленных порошков W-Fe:  
фазовый состав, микроструктура и свойства износостойких покрытий**

М. А. Еремина<sup>1</sup>, С. Ф. Ломаева<sup>1</sup>, Е. В. Харанжевский<sup>2</sup>, А. Н. Бельтюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УРО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

<sup>2</sup>ФГБУН Удмуртский государственный университет, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

Методы лазерного спекания и плавления широко используются для формирования покрытий из карбидов тугоплавких металлов с высокими прочностью, твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Хорошее сцепление покрытий с подложкой, полученных коротко-импульсной лазерной обработкой, обеспечивается градиентным строением наплавленных слоев и формированием более мягкой и вязкой переходной зоны [1].

Как правило, покрытия из карбида вольфрама формируются сплавлением или спеканием порошковых смесей на основе WC и металлической связки (*ex situ* метод). При селективном лазерном спекании порошковых смесей WC-Co наблюдается полное или частично растворение WC в материале подложки с формированием биметаллических карбидов и оксидов, W<sub>2</sub>C и пересыщенных твердых растворов [2]. Характерной особенностью процесса фазообразования при наплавке покрытий систем W-Me-C (Me- Co, Fe, Ni, Ti, Cr, Mn, V и др.) является формирование небольшого количества хрупких η-карбидов типа M<sub>6</sub>C и M<sub>12</sub>C [3,4], что приводит к снижению прочности. При этом включения η-карбидов обладают высокой твердостью и абразивной износостойкостью, и это позволяет предполагать возможность их использования в качестве основы для покрытий. Они сравнимы по твердости с WC (16-22 ГПа), при этом их производство дешевле за счет замены части вольфрама на железо.

Получение η-карбидов системы Fe-W-C легко реализуется при механическом сплавлении порошков вольфрама и железа в жидких углеводородах и последующем отжиге [5]. Жидкофазное механическое сплавление позволяет получать частицы меньшего размера с равномерным распределением элементов по объему, что дает возможность формировать тонкие покрытия, однородные по составу и морфологии.

Целью работы является: 1) получение покрытий на основе карбида (Fe,W)<sub>6</sub>C на железной подложке методом высокоскоростного селективного лазерного спекания порошков вольфрама и железа, механически сплавленных в жидком углеводороде; 2) исследование механизма формирования фазового состава покрытия, микроструктуры и свойств (твердости и износостойкости) покрытий.

По результатам исследований методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа показано, что механосплавленный порошок полностью расплавляется под действием лазерного луча, процесс кристаллизации в объеме расплавленного слоя начинается с зарождения и роста карбида (Fe,W)<sub>6</sub>C, доля

## Международная конференция

сформировавшегося  $\eta$ -карбида в объеме покрытия составляет около 50 мас.% (Рис. 1). Твердый раствор на основе железа затвердевает на последнем этапе и выступает в качестве связки по границам карбидных включений, размер которых не более 400 нм (Рис. 2). Полученное покрытие на основе карбида  $(\text{Fe,W})_6\text{C}$  обладает твердостью  $\sim 16$  ГПа, коэффициентом сухого трения 0.22-0.28 в паре с шариками из стали и сплава WC-Co, характеризуется отсутствием износа при нагрузке 10 Н и минимальным износом при больших нагрузках (50 и 100 Н). Величина твердости и уровень износостойкости сформированного покрытия не уступают покрытиям с близким содержанием карбидов WC и  $\text{W}_2\text{C}$ .

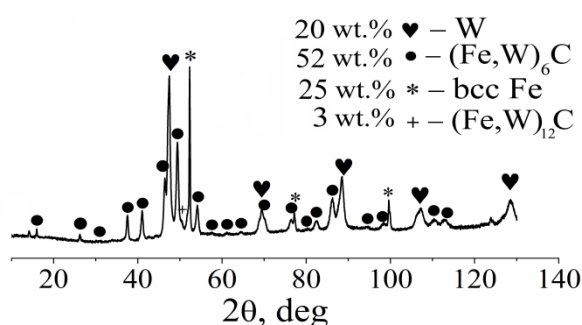


Рисунок 1.  
Дифрактограмма покрытия (CoK $\alpha$ ).

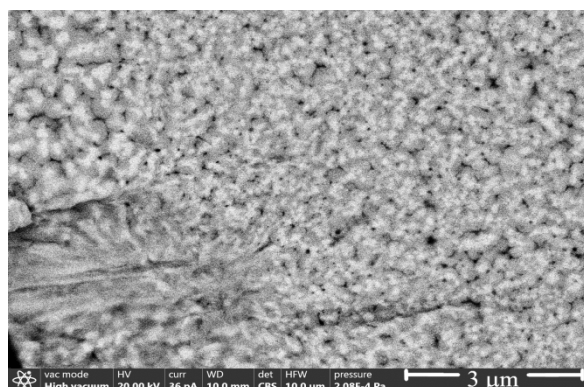


Рисунок 2.  
Микроструктура покрытия (СЭМ изображение).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (тема № ВВ\_2021\_121030100003-7) на оборудовании Центра физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН.

- [1] Kharanzhevskiy E., Ipatov A., Nikolaeva I., Zakirova R. Short-pulse laser sintering of multilayer hard metal coatings: structure and wear behavior // *Lasers Manuf. Mater. Process.*, 2015. V. 2. P. 91–102.
- [2] Khmyrov R.S., Shevchukov A.P., Gusarov A.V., Tarasova T.V. Phase composition and microstructure of WC–Co alloys obtained by selective laser melting // *Mechanics & Industry*, 2017. V. 18. P. 714.
- [3] Zhao S., Jia C., Yuan Y., Wang L., Huang Y., Yang L. Insights into microstructural evolution and dissolution characteristics of reinforced particles in tungsten carbide-nickel composite coatings prepared by laser hot-wire deposition // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2022. V. 103. P. 105720.
- [4] Cahill J.T., Kelly J.P., Novitskaya E., McKee M., Bahena J.A., Graeve O.A. Suppressing  $\eta$ -phase development in steel-cemented tungsten carbide: A spark plasma sintering study // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019. V. 102. P. 595–601.
- [5] Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Lyalina N.V., Syugaev A.V., Pararin S.N., Tarasov V.V. Structure and properties of mechanosynthesized W-Fe-C carbides // *Mater. Today Proc.*, 2020. V. 25(3). P. 356-359.

**Структура и механические свойства сплавов Ni-ZrO<sub>2</sub>, полученных высокоскоростным затвердеванием сильноперегретого расплава**Е. В. Харанжевский<sup>1</sup>, А. Г. Ипатов<sup>2</sup>, Т. А. Писарева<sup>1</sup><sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, лаборатория физики и химии материалов, 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1<sup>2</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, 426069 Россия, ул. Студенческая 11

В докладе описаны теплофизические основы метода получения покрытий на основе никеля в сильнонеравновесном состоянии, характеризующемся получением твердых растворов оксида циркония в никелевой металлической матрице [1]. Покрытия получены методом высокоскоростного лазерного плавления смеси высокодисперсных порошков. Основное внимание в докладе уделяется особенностям формирования микроструктуры и механическим свойствам. Показано, что, при содержании оксида циркония до 1 мас. % в составе сплава, оксид циркония полностью растворяется в никелевой матрице (рис. 1). Неравновесные структуры, формирующиеся при высокоскоростном лазерном плавлении, приводят к формированию интересных особенностей механического поведения образцов. В докладе описаны результаты исследования механических и триботехнических свойств полученных покрытий. Метод позволяет получать покрытия со сверхнизким коэффициентом сухого трения скольжения для изделий, работающих в условиях высоких динамических нагрузках.

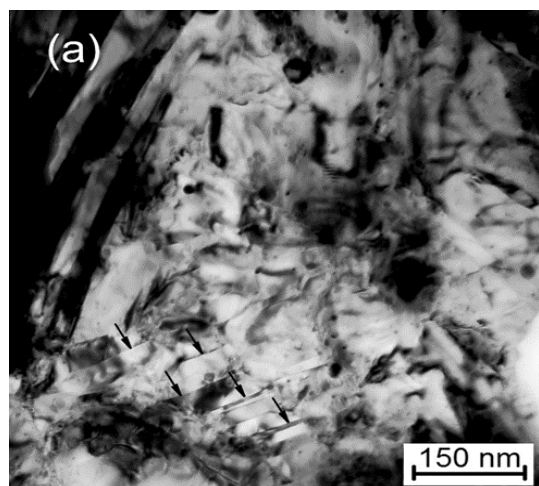


Рисунок 1.  
Структура покрытия Ni-0,4 % ZrO<sub>2</sub>. Стрелками указаны плоскости симметрии двойникованных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №19-79-20012.

[1] E.V. Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A.V. Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva, M.D. Krivilyov. Effect of oxygen in surface layers formed during sliding wear of Ni-ZrO<sub>2</sub> coatings. Surface & Coatings Technology 434 (2022) 128174



**К вопросу о снижении дефектности и повышении качества заготовок из алюминиевых сплавов при аддитивном формировании Исследование**

С. Д. Неулыбин, Ю. Д. Щицын, И. П. Овчинников, А. Н. Юрченко,  
И. А. Мосягин

ФГАОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект 29

В современных условиях быстро меняющейся номенклатуры, производство сложных габаритных металлических изделий, с использованием традиционных технологий (литье,ковка,штамповка и др.), сталкивается с большими затруднениями и требует значительных затрат на технологическую подготовку производства. Аддитивные технологии способны значительно ускорить решение задач технологической подготовки производства и снизить затраты на выпуск готовой продукции.

Получение заготовок с минимальным припуском на механическую обработку и высокими служебными характеристиками связано с решением большого количества различных задач. К ним относятся задачи, связанные с обеспечением точности заготовки (точность траектории движения рабочего инструмента, обеспечение заданной толщины и профиля элементов), заданной структуры и свойств металла конструкции (глубина проплавления, величина зоны сплавления между слоями, скорость нагрева и охлаждения металла, время пребывания металла в расплавленном состоянии, хим. состав металла слоев, потери легирующих элементов и др.). Кроме того, необходимо учитывать постоянный подогрев формируемого изделия, который может затруднять получение необходимых размеров наплавляемых слоев и структуры металла [1].

Наибольшее применение, при использовании проволок в качестве присадочных материалов, находят дуговые технологии: аргонодуговая наплавка плавящимся и не плавящимся электродом, плазменная наплавка неплавящимся электродом на токе прямой полярности. Плазменная наплавка плавящимся электродом (Плазма-МИГ) является гибридным процессом, объединяющим дуговую наплавку плавящимся электродом и плазменную наплавку [2].

Использование двух источников нагрева (плазменная дуга с неплавящегося анода и дуга с плавящегося электрода) позволят регулировать тепловложение в изделие в широком диапазоне, увеличивает производительность до 10 кг/ч и более, обеспечивает высочайшее качество. Аксиальная подача проволочного электрода исключает применение систем ориентирования положения подачи проволоки относительно траектории наплавки.

В работе представлены исследования стабильности формирования и качества заготовок при аддитивном выращивании заготовок изделий из алюминиевого сплава АМг5.

Для исследований были отобраны 2 способа выращивания заготовок: 1 – СМТ (Cold metal transfer, Fronius), 2 – Плазма – Миг (оборудование разработки кафедры СПМиТМ, ПНИПУ).

**Международная конференция**

Отличительной особенностью формирования заготовок из алюминиевых сплавов является: высокий коэффициент теплопроводности и поверхностная оксидная пленка. Два этих фактора значительно усложняют процесс выращивания изделия. В первом случае для снижения перегрева изделия – недостаточно тепла для удовлетворительного сплавления одного слоя с предыдущим, во втором случае оксидная пленка значительно усложняет процесс смачиваемости соседних валиков. Использование технологии Плазма-Миг позволяет решить эти проблемы.

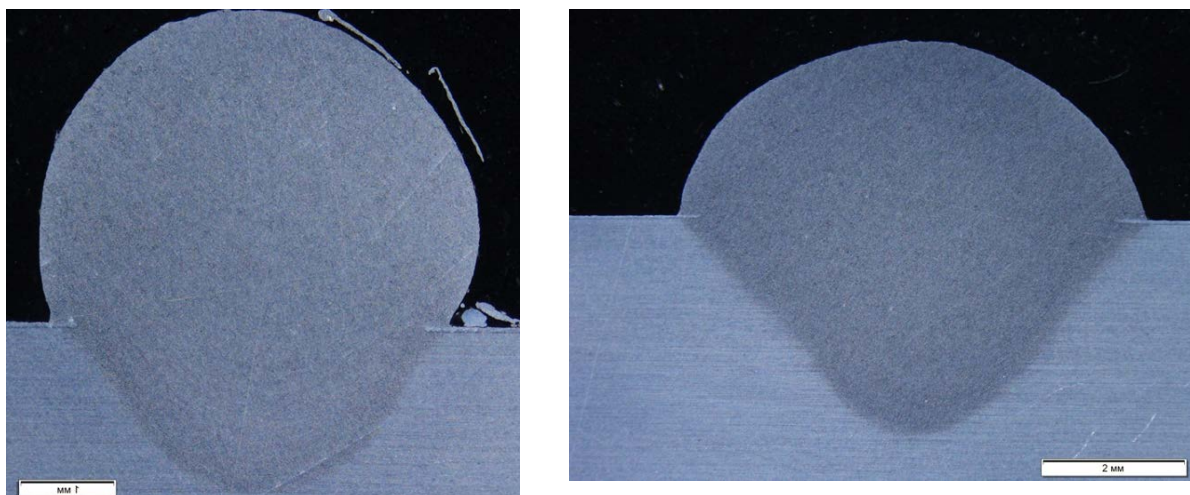


Рисунок 1. Общий вид образцов: а – СМТ; б – Плазма-МИГ

На рис. 1 представлен общий вид валиков, образующихся в результате разных технологий наплавки. Видно, что есть отличия в глубине проплавления, ширине и высоте валика. Глубина проплавления и ширина валика больше после применения технологии Плазма-миг, а высота валика больше после применения технологии СМТ. Дефектов при макро- и микроанализе не выявлено.

Работа по исследованию зависимостей формирования слоев выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00237, металлографические исследования и их анализ выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках реализации национального проекта «Наука и университеты» и выполнения государственного задания «Разработка научно-технологических основ формирования системы материал-конструкция со специальными свойствами на основе гибридных аддитивных технологий»-FSNM-2021-0011.

- [1] E.A. Krivonosova, Yu.D. Schitsin, D.N. Trushnikov, S.N. Myshkina, A.V. Akulova, S.D. Neulybin., A Yu Dushina / Influence of surfacing technologies on structure formation of high-temperature nickel alloys// Metallurgist, Vol. 63, Nos. 1–2, May, 2019. P. 197.
- [2] Formation of 04Cr18Ni9 steel structure and properties during additive manufacturing of blanks / Y. D. Shchitsyn, S. A. Terentev, S. D. Neulybin, A. O. Artyomov // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. - 2019. - Vol. 102, Iss. 9-12. - P. 3719.
- [3] Структура и свойства алюминиевых сплавов. Мондольфо Л.Ф. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1979. 640.

## Влияние наночастиц TiN на структуру и механические свойства лазерного соединения пористой стали с монолитной

А. Н. Черепанов, В. О. Дроздов, А. А. Филиппов

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича  
СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 4/1

В последние годы большое внимание уделяется применению нового класса материалов - пористым металлам и сплавам, что обусловлено, прежде всего, их лёгкостью и высокой удельной прочностью. Они находят применение в авиа – и ракетостроении, в энергетическом, транспортном машиностроении, в судостроении и др. Однако в настоящее время они не нашли широкого применения в промышленном производстве. Одной из причин этого является проблема их соединения в единую конструкцию. Наиболее эффективным способом неразъемного соединения пористых металлов является лазерная сварка. Она характеризуется узким швом, малой деформацией свариваемых деталей, высокой скоростью процесса сварки и др. Однако, недостаточная изученность закономерностей формирования структуры и свойств пористых материалов при воздействии лазерного излучения сдерживает внедрение высокоэффективных лазерных технологий для сварки таких материалов.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния наносодержащих композиционных порошков и режимов лазерной сварки на структуру и механические характеристики неразъемного лазерного соединения пористой стальной пластины с монолитной большей толщины.

Для выполнения экспериментальных работ использовались пористые и монолитные (не пористые) пластины из стали марки ASI 301. Размер пористых пластин составлял (50 x 20 x 2) мм, пористость ~ 32 %, размер монолитных – (50 x 20 x 3) мм. В качестве модифицирующей добавки использовался наноструктурированный композиционный порошок Ti + TiN, получаемый обработкой смеси частиц TiN с порошком Ti в плазменной струе. Модифицирующая добавка в виде клеевой суспензии наносилась на поверхности пластин в зоне свариваемых торцов.

При сварке лазерный луч направлялся перпендикулярно поверхности монолитного образца на некотором расстоянии  $l_f$  от плоскости стыка пластин с целью компенсации металла в пористой пластине в зоне сварки (рис.1).

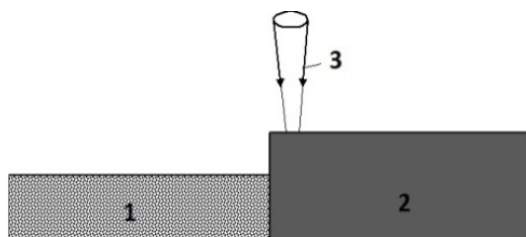


Рисунок 1.

Схема сварки разнотолщинных пластин.

1 – пористая пластина,

2 – монолитная (непористая) пластина,

3 – луч лазера.

## Международная конференция

Предварительная оценка значения величины  $l_f$  выполнялась по полуэмпирической формуле  $l_f = k\sqrt{ad_f/v}$ , где  $a$  – температуропроводность металла,  $d_f$  – диаметр фокального пятна,  $k \sim 0,8 - 1,0$  – поправочный коэффициент.

На рис. 2 представлены фотографии кристаллической структуры сварного соединения немодифицированного (рис. 2 *а*) и модифицированного (рис. 2 *б*) опытных образцов. Видно, что применение наномодифицирующего порошка существенно влияет на структуру сварного шва. Без наномодифицирующей добавки она имеет грубое дендритное строение в виде столбчатых кристаллов, растущих от периферии вплоть до центра шва (рис. 2 *а*).

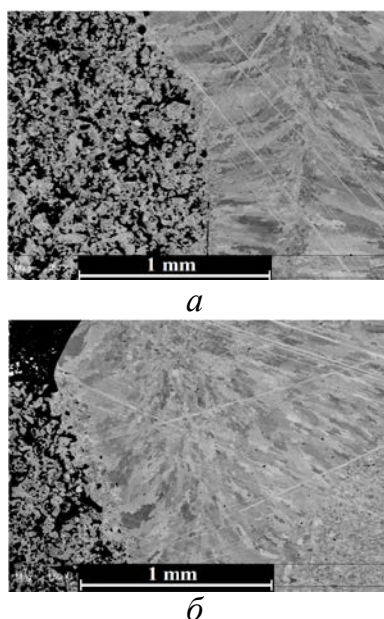


Рисунок 2.

Микроструктура сварного шва при сварке разнотолщинных пластин пористой стали с компактной: (а) - без НП, (б) - с НП.

Применение наномодифицирующего порошка значительно уменьшает размер столбчатых дендритов на периферии шва и формирует мелкую глобулярную структуру в центральной зоне (рис. 2 *б*). Повышение дисперсности дендритного зерна, согласно закону Петча – Холла, оказывает положительное влияние на механические характеристики затвердевшего металла. Исследование прочности на разрыв показало, что у всех модифицированных образцов разрушения произошли по основному пористому металлу (рис. 3, нижний образец), что указывает на более высокие значения прочности металла в зоне сварного шва.



Рисунок 3.

Фотографии образцов после испытаний на разрыв. Верхний образец не модифицированный, нижний - модифицированный.

**Международная конференция**

У не модифицированных образцов разрушение металла происходило в зоне термического влияния со стороны пористой пластины (рис. 3, верхний образец).

Выводы.

Качественное лазерное соединение встык пористой пластины с монолитной большей толщины может быть получено сквозным проплавлением торцевого слоя толстой пластины при смещении оси лазерного луча от границы стыка на расстояние  $l_f = k\sqrt{ad_f/v}$  при расположении фокального пятна на нижней поверхности пластины. Применение модифицирующих добавок повышает дисперсность и однородность структуры, что положительно сказывается на механических характеристиках металла сварного шва. Испытания прочности на разрыв показали разрушение модифицированных образцов только по основному пористому металлу, тогда как не модифицированные разрушались в зоне сварного шва.

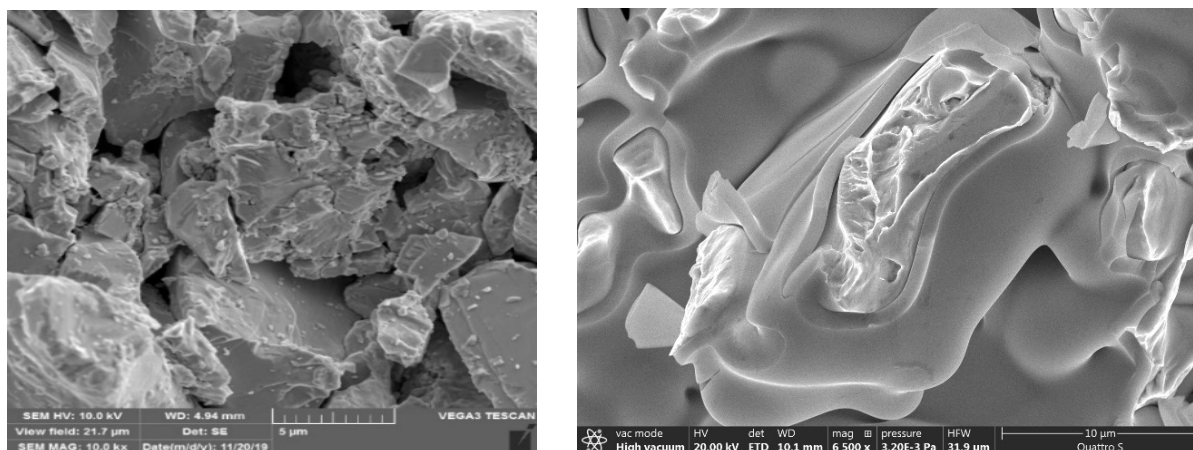
**Получение анодов Та конденсаторов  
с помощью электроимпульсного спекания**

И. А. Елькин<sup>1</sup>, О. Б. Барышев<sup>1,2</sup>, А. Н. Бельтюков<sup>1</sup>, А. А. Чулкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

<sup>2</sup>АО «Элеконд», 427968, Россия, г. Сарапул, ул. Калинина 3

Пористые материалы и изделия из них широко применяются в современной технике. Одним из видов изделий, в которых требуется высокая пористость, являются танталовые аноды электролитических конденсаторов. Чаще всего для их получения используется прессование с последующим спеканием в вакуумных печах с резистивными или индукционными нагревателями. Данный метод получения требует введения связки – пластификатора, который может привести к загрязнению конечного изделия. Кроме этого, при низких температурах спекания возникает проблема с механической прочностью между токосъёмником и пористым телом. Все это вынуждает вести поиск других методов получения объёмно-пористых танталовых анодов. К наиболее интересным, с точки зрения получения пористых Та – тел, можно отнести хорошо разработанные к настоящему времени электроимпульсные методы [1,2].



а) б)  
Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения образцов после получения (а) и после дополнительного термического спекания и электролитического окисления (б).

В работе опробована методика получения пористых материалов из Та порошка при помощи последовательного поточечного спекания импульсами электрического тока [3]. Для получения образцов использовался импульсный трансформаторный источник Sunkko 788H (выходное напряжение 3,6 В, выходной ток 120-160 А), осколочный порошок ТаК-2,5 (марки FTD25), вольфрамовый электрод диаметром 1 мм, давление которого на порошок составляло 90-100 МПа. Консолидация происходила в результате подплавления частиц порошка, вызванного разогревом в зоне их электрического контакта. В рассматриваемом методе консолидации рабочая мощность электрического импульса ограничена с нижней стороны возможностью получения минимальной прочности пористого тела, а с верхней - привариванием электрода к формируемому образцу. Поэтому диапазон изменения мощности электрического импульса был достаточно узкий.

При помощи предложенного метода в защитной среде (Ar) получены образцы в форме пластин, обладающих достаточной прочностью. Результаты электронной микроскопии (микроскопы Thermo Fischer Quattro S и TESCAN VEGA3) показали, что образцы обладают развитой пористой структурой при размерах пор от единиц до десятков мкм (рис. 1а). Образцы, в зависимости от режимов получения, обладали как практически полностью однородной структурой, так и структурой с периодической плотностью. Измерения плотности гидростатическим взвешиванием показали, что пористость образцов была на уровне 15 % (плотность 14222 кг/м<sup>3</sup>). В силу переменной пористости данная структура может обладать повышенной проницаемостью для электролита, пониженной средней плотностью и повышенной открытой пористостью.

Проведены термообработка (выдержка 30 минут при температуре 2020 °С и вакууме  $1 \times 10^{-5}$  мм.рт.ст.) и последующее электролитическое окисление образцов (рис. 1б), измерены их электрические характеристики. Показано, что полученные аноды обладают конденсаторными свойствами, часть которых превосходит характеристики анодов серийного производства. Достигнуто



**Международная конференция**

увеличение удельной ёмкости до 318 %, уменьшение удельного тока утечки до 70 %, увеличение напряжения пробоя до 41 %. Данные свойства могут достигаться благодаря высокому уровню открытой пористости, отсутствию органической связи для прессования, а также прочной механической связи между проволочным токовыводом и пористым телом.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки РФ (проект № ББ\_2021\_121030100003-7). При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

- [1] Anisimov A.G., Mali V.I. Possibility of electric-pulse sintering of powder nanostructural composites // *Combustion, explosion, and shock waves*, 2010. V. 46. P. 237–241.
- [2] Kar S., Sarma E.S., Somu V.B., et al. Evaluation of different consolidation methods for nano-materials // *Indian J of Eng and Mater*, 2008. V. 15. P. 343–346.
- [3] Elkin I.A., Volkov V.A., Stolbov K.S., et al. The features of metal powders consolidation by layer-by-layer electric discharge sintering // *Letters on Materials*, 2018. V. 8. P. 335-340.

**Молекулярно-динамический расчет  
решеточной теплопроводности ГЦК Ti и Zr**

Е. Б. Долгушева

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

В работе обсуждаются результаты применения метода неравновесной молекулярной динамики к расчету решеточной теплопроводности металлов. Для расчета коэффициента решеточной теплопроводности применялся, встроенный в пакет LAMMPS [1], алгоритм «eNEMD» [2], основанный на методе неравновесной молекулярной динамики (NEMD) [3]. Используя этот алгоритм, и учитывая только линейную область, полученного при моделировании температурного профиля, были проведены тестовые расчеты температурной зависимости решеточной теплопроводности для кристаллитов Al сечением 5x5 nm и длинами 20 и 40 nm. Результаты вычислений для Al представлены на рис.1. Исследования показали, что такой подход приводит к получению значений коэффициента решеточной теплопроводности, согласующихся с результатами первопринципных расчетов, выполненных на основе теории функционала плотности, и учитывающих только фонон-фононное взаимодействие. С уменьшением размера базового кристаллита происходит уменьшение коэффициента теплопроводности, которое обусловлено обеднением низкочастотного участка фононного спектра, вклад которого в

## Международная конференция

теплопроводность с ростом температуры становится незначительным. При высоких температурах коэффициент теплопроводности не зависит от размера кристаллита и совпадает с полученным из первопринципных расчетов.

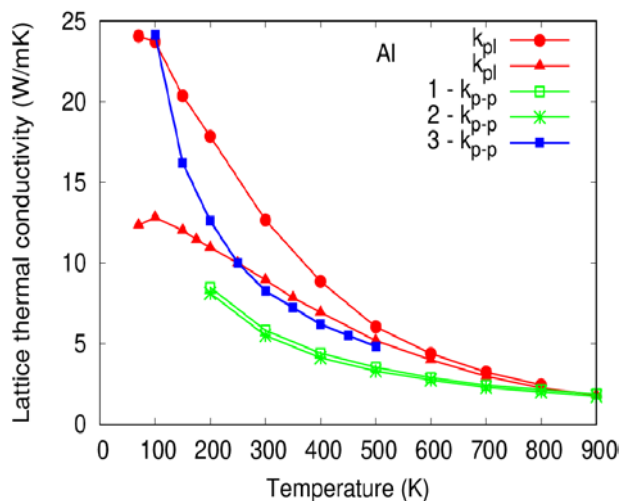


Рисунок 1.

Температурная зависимость решеточной теплопроводности Al, полученная методом неравновесной молекулярной динамики на линейной области температурного профиля, для кристаллитов сечением 5x5 nm и длиной вдоль направления [001]: 40 nm - кружки; 20 nm - треугольники. Расчеты теплопроводности Al из первых принципов: 1 и 2 - [4], 3 - [5].

Этот же подход применялся при расчете коэффициентов решеточной теплопроводности в ГЦК Ti и Zr. Межатомное взаимодействие в Zr и Ti описывалось с помощью многочастичных потенциалов, построенных в рамках модели «погруженного атома», взятые из работ [6] и [7], соответственно. Ранее с этими потенциалами в работе [8] нами были вычислены параметры решетки, упругие модули, фоновые спектры, и теплоемкости для чистых ГЦК Zr, Ti при различных температурах. Полученные результаты перечисленных физических характеристик согласуются с первопринципными и экспериментальными данными. В настоящей работе исследовалась возможность моделирования температурной зависимости коэффициентов решеточной теплопроводности ГЦК Zr и Ti, результаты расчетов представлены на рис. 2. Для сравнения, на этом же графике нанесены значения теплопроводности для Al. Вычисления проведены на кристаллитах двух размеров вдоль направления распространения теплового потока [001]: закрашенные значки — длиной 96 элементарных ячеек ГЦК, не закрашенные — 48 ячеек. Как видно из рис. 2 при температурах ниже 300K Al обладает самой большой теплопроводностью, затем следуют Ti и Zr. Чем меньше атомная масса, тем больше групповая скорость фононов и, соответственно, больше теплопроводность. С ростом температуры выше 400K наблюдается характерное уменьшение теплопроводности для всех трех металлов. Такое поведение связано с увеличением числа фононов и ростом фонон-фононного рассеяния, которое приводит к уменьшению теплопроводности. Причем уменьшение происходит в обратном порядке, чем больше атомная масса, тем медленнее идет убывание теплопроводности как для «длинных», так и для «коротких» кристаллитов. На интервале от 100 до 300K характер поведения температурной зависимости решеточной теплопроводности в Zr существенно отличается от Ti и Al. Здесь  $k_{pl}(T)$  в Zr увеличивается, и только



## Международная конференция

после 400K убывает, в то время как в Al и Ti  $k_{pl}(T)$  убывает почти при всех рассмотренных температурах. Как показано в [8], кривые температурной зависимости теплоемкости ГЦК Ti и Al очень близки, а кривая теплоемкости ГЦК Zr проходит намного выше, что связано с особенностями колебательных спектров этих материалов.

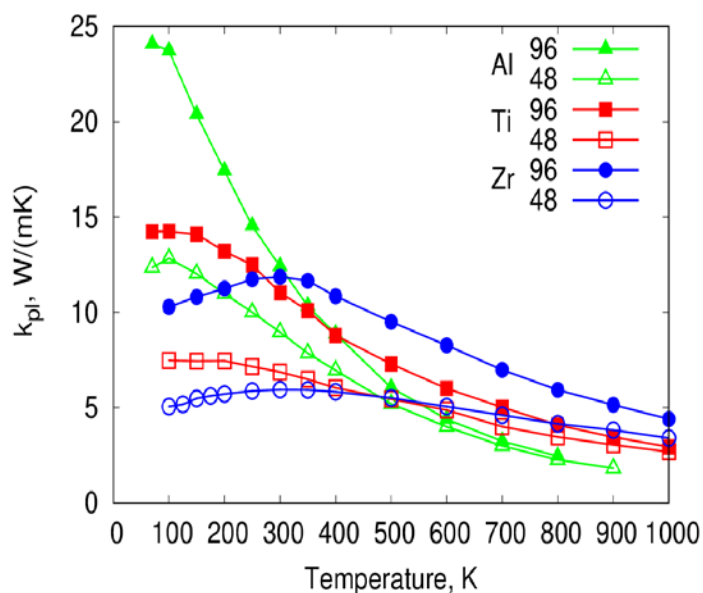


Рисунок 2.

Температурная зависимость решеточной теплопроводности  $k_{pl}(T)$ :

Al - треугольники,

Ti - квадратики,

Zr - кружки.

Значки показывают значения  $k_{pl}(T)$ , полученные для кристаллитов разной длины: закрашенные - длина 96 ячеек ГЦК, не закрашенные - 48 ячеек.

Таким образом, показана возможность получения значений коэффициентов решеточной теплопроводности в металлах в зависимости от температуры, применяя метод неравновесной молекулярной динамики и учитывая только линейную область распределения температуры вдоль направления распространения теплового потока.

Работа выполнена с использованием кластера "Уран" СКЦ ИММ УрО РАН в рамках темы НИР УдмФИЦ УрО РАН "Теоретические исследования фазовых состояний, спектральных и кинетических свойств электронов и фононов в системах с пониженной размерностью" № 121030100005-1.

- [1] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J.Comput. Phys., 1995. Vol. 117. P. 1. <http://lammps.sandia.gov>.
- [2] Wirthner P., Frenkel D., Dellago C. An enhanced version of the heat exchange algorithm with excellent energy conservation properties // Journal of Chemical Physics, 2015. Vol. 143. P. 124104.
- [3] Müller-Plathe F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity // Journal of Chemical Physics, 1997. Vol. 106 (14), P. 6082.
- [4] Wang Y., Lu Z., Ruan X. First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // Journal of Applied Physics, 2016. Vol. 119(22). P. 225109.
- [5] Jain A., McGaughey A. J. H. Thermal transport by phonons and electrons in aluminum, silver, and gold from first principles // Physical Review B, 2016. Vol. 93. P. 081206.

**Международная конференция**

- [6] Sheng H., <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/ZrAl>
- [7] Zope R. R., Mishin Y. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system // Physical Review B, 2003. Vol. 68. P. 024102.
- [8] Долгушева Е.Б., Трубицын В.Ю. Решеточная теплоемкость наноструктурированных материалов на основе титана/циркония и алюминия // Физика твердого тела, 2018. Том 60 (5). С. 835.

**Оценка влияния дефектов структуры на магнитные свойства  
нанопленок спинтроники**

А. В. Вахрушев<sup>1,3</sup>, А. Ю. Федотов<sup>1,2,3</sup>, О. Ю. Северюхина<sup>1,2,3</sup>, А. С. Сидоренко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной 34

<sup>2</sup>Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 426069 Россия, г. Ижевск, ул. Студенческая 7

<sup>3</sup>Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, 302026 Россия, г. Орел, ул. Комсомольская 95

Данная работа посвящена решению важной проблемы – выявлению взаимосвязи между магнитными свойствами многослойных нанокompозитов и их строением. При помощи математического моделирования произведена оценка влияния нарушений порядка расположения атомов внутри кристаллической решетки, появления зон деструкции и фрагментации на ориентацию спинов внутри материала и общую намагниченность образца.

Исследование структуры и магнитных свойств наноматериала проводилось в данной работе на примере перспективного нанокompозита, образованного чередующимися слоями кобальта и ниобия. Предложенный композит потенциально обладает перспективными функциональными свойствами и может быть использован для магнитных систем с контролируемой эффективной энергией обмена в джозефсоновских контактах [1], которые успешно внедряются в устройствах памяти и хранения информации. Подобная слоистая гетероструктура, но с добавлением тонкой пленки платины, которая необходима для генерации спин-орбитальных связей, также описана в [2].

Комплексные исследования новых перспективных материалов являются сложным многостадийным процессом. Общая схема проблемно-ориентированного анализа многослойного композита ниобия и кобальта представлена на рис. 1. На этапе подготовки концептуальной модели формулируются ожидаемые требования к основным свойствам прогнозируемого материала, исходя из уже существующих технологий, предлагается способ изготовления и ориентировочный состав. В основе концептуальной модели для нашего исследования лежит образец, структура и состав которого продемонстрирована в верхней правой части рис. 1.

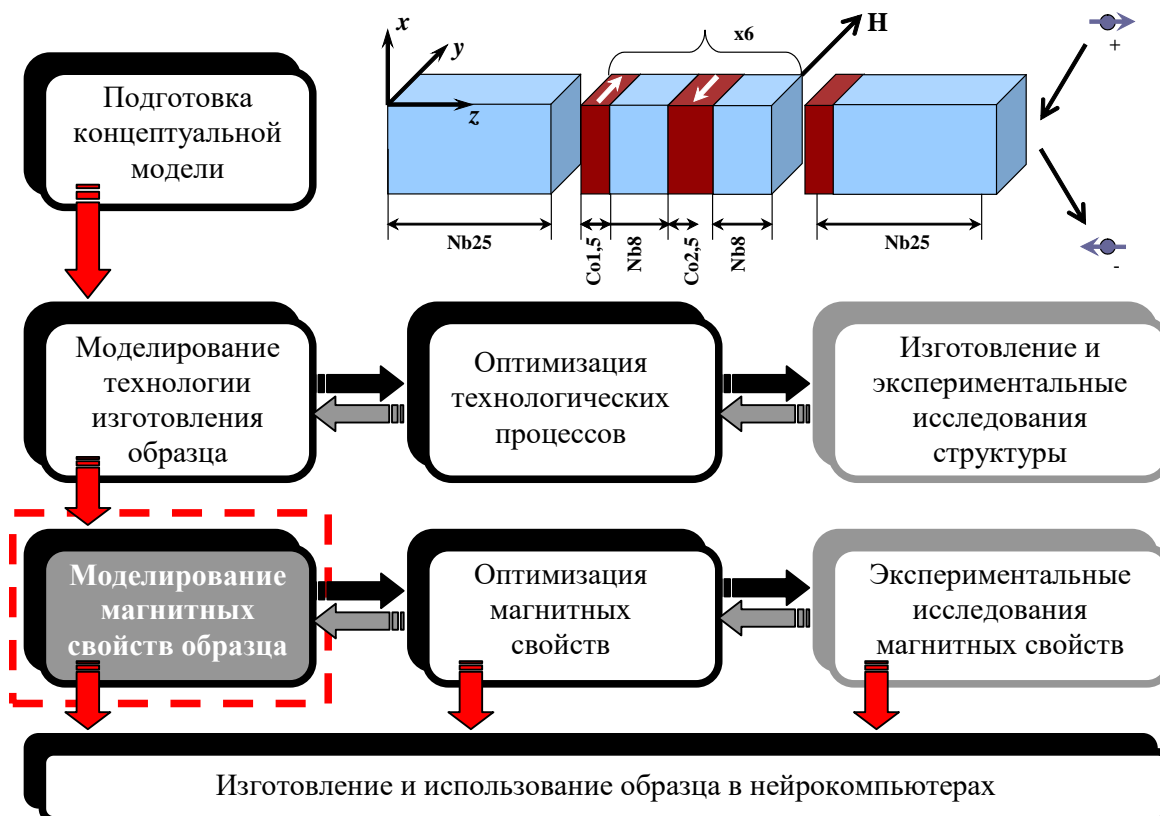


Рисунок 1. Постановка задачи комплексного исследования гетероструктуры кобальта и ниобия.

На следующей стадии разработки требовалось смоделировать и систематизировать технологические процессы изготовления нанокompозита, установить зависимость его структуры и характеристик от параметров производства, проверить наличие целевых функциональных аспектов, определить управляемые свойства, то есть те свойства, которые подвергаются влиянию и корректировке в процессе изготовления. В проведенных ранее исследованиях рассматривалось влияние на конечные свойства образца таких технологических параметров, как температура подложки, на которую происходит магнетронное напыление нанопленок, интенсивность и направление осаждения. Результаты вычислительных экспериментов описаны в опубликованных работах [3-5].

Изучение особенностей формирования слоев нанокompозита ниобия и кобальта показало, что механизмы кристаллизации и структурирования в нанопленках разного состава происходят по-разному. Нанопленки кобальта имели менее выраженное кристаллическое строение, присутствовало некоторое искажение решетки и при осаждении на них следующей пленки ниобия интерфейс между материалами образовывался более размытый [3].

В работе анализировалось спиновое поведение только атомов кобальта для двух вариантов расчетов. В первом случае атомы кобальта находились вблизи узлов гексагональной плотноупакованной кристаллической решетки. Для второго варианта вычислительного эксперимента рассматривалась строго такого же размера реальная структура нанопленки кобальта, полученная ранее при моделировании процессов их осаждения. В дальнейшем выбранные две системы

## Международная конференция

подвергались воздействию внешнего магнитного поля с индукцией  $B_{\text{ext}} = 1,0 \text{ Т}$  в направлении оси  $ox$  (вдоль поверхности нанопленки для варианта реальной структуры) продолжительностью 100 псек. Динамика модуля намагниченности исследуемого образца в процессе моделирования для двух вариантов исследуемой структуры в постоянном внешнем магнитном поле 1,0 Т представлена на рис. 2. Для временного интервала 7-100 псек величина модуля намагниченности устанавливается вблизи среднего значения, которое для случаев идеальной кристаллической структуры и реального строения равно 0,7 и 0,47  $e/(\text{Å} \cdot \text{psec})$  соответственно.

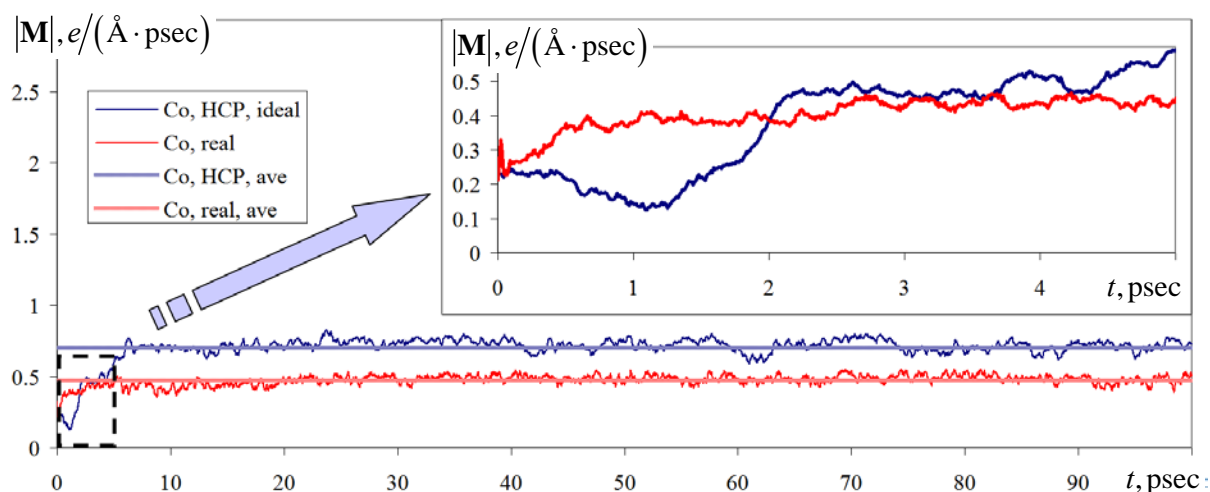


Рисунок 2. Изменение модуля намагниченности в магнитном поле с индукцией 1,0 Т для идеального гексагонально-плотнупакованного кобальта и кобальта из осажденной нанопленки, полученной в вычислительном эксперименте.

Подобное поведение намагниченности связано с упорядочением магнитных моментов и типично для ферромагнетиков, одним из которых и является кобальт. Из анализа графиков на рис. 2 можно сделать вывод, что, несмотря на дефекты в строении и локальном расположении атомов, для кобальта сохраняется его ферромагнитный характер, но может наблюдаться снижение или ухудшение магнитных макроскопических параметров, например модуля намагниченности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РНФ 20-62-47009 «Физические и инженерные основы вычислителей на фон Неймановской архитектуры на базе сверхпроводниковой спинтроники».

- [1] Klenov N., Khaydukov Y., Bakurskiy S., Morari R., Soloviev I., Boian V., Keller T., Kupriyanov M., Sidorenko A., Keimer B. Periodic Co/Nb pseudo spin valve for cryogenic memory // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019. Vol. 10. P. 833.
- [2] Banerjee N., Ouassou J.A., Zhu Y., Stelmashenko N.A., Linder J., Blamire M.G. Controlling the superconducting transition by spin-orbit coupling // *Physical Review B*, 2018. Vol. 97 (18). P. 184521.
- [3] Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu., Boian V., Morari R., Sidorenko A. Molecular dynamics modeling of the influence forming process parameters on the structure and morphology of a superconducting spin valve // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2020. Vol. 11. P. 1776.

- [4] Sidorenko A.S., Morari R.A., Boian V., Prepelitsa A.A., Antropov E.I., Savva Yu.B., Fedotov A.Yu, Sevryukhina O.Yu, Vakhrushev A.V. Hybrid nanostructures superconductor-ferromagnet for superconducting spintronics // Journal of Physics: Conference Series, 2021. Vol. 1758 (1). P. 012037.
- [5] Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu., Sidorenko A.S. Simulation of Multilayer Nanosystems Interface Formation Process for Spintronics // Key Engineering Materials, 2021. Vol. 888. P. 57.

### Формирование пористой структуры в аморфном никелиде титана

А. А. Цыганков, Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин

Пористые материалы являются перспективным направлением развития вследствие большого количества возможных приложений: костные имплантаты, гасители ударных воздействий, катализаторы в химических реакциях, ячейки хранения водородного топлива, датчики дыма, фильтры. Одним из ключевых факторов, влияющих на конечные характеристики материала, является его пористость. Также имеет значение тип получаемых пор, закрытый или открытый, поскольку это может влиять на конечные свойства и область применения полученного материала [1].

В настоящей работе демонстрируется возможность синтеза аморфного пористого нитинола [2] добавлением аргона в качестве порообразователя. Обнаруживается, что характер зависимости пористости нитинола от концентрации газа при различных температурах нагрева слабо изменяется. При этом максимальная пористость составляет 50 процентов (Рис. 1). В отдельных случаях пористость может достигать 70 процентов. При таких больших значениях пористости поры являются открытыми. Также был оценен средний размер пор, он варьируется от 15 до 50 нанометров.

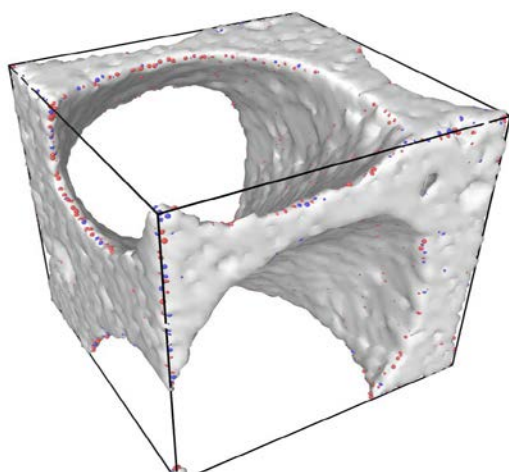


Рисунок 1.  
Образец пористого нитинола. Пористость равна 50 процентам. Красные и синие точки – атомы никеля и титана соответственно. Серым обозначена поверхность материала.

Полученные результаты указывают на возможность экспериментального синтеза аморфного пористого нитинола. Результаты работы могут быть использованы применительно к улучшению существующих технологий, требующих долговечности и прочности пористых материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-12-00022).

- [1] Liu P.S., Chen G.F. // Chapter Three - Application of Porous Metals, Butterworth-Heinemann (2014). P. 113 – 188.
- [2] Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition // Physical Review B, 2015. Vol. 92 (13). P. 134107.

### **Некоторые закономерности образования твердой фазы в растворах нитратов железа и кобальта под действием тлеющего разряда**

П. А. Иванова, К. В. Смирнова, А. Н. Иванов, Д. А. Шутов, В. В. Рыбкин

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский 7

Оксиды на основе переходных металлов со структурой шпинели представляют собой важный функциональный материал, который активно изучается в последние годы, в основном благодаря ценным физическим свойствам и высокой химической стабильности [1]. Магнитные ферриты представляют собой группу уникальных магнитных соединений. Феррит-шпинель подходит для различного рода приложений, таких как биомедицина [2], магнитно-резонансная томография (МРТ) [3], катализ [4] и т.д.

К настоящему времени известны различные методы синтеза, однако каждый из методов имеет ряд ограничений. В последнее десятилетие для синтеза ультрадисперсных частиц использовали плазменно-растворный метод синтеза [5]. Этот метод имеет преимущества перед другими методами, такие как недорогое сырье, простое оборудование, отсутствие необходимости в вакуумной камере, отсутствие необходимости в подаче газа, легкое отделение продуктов от раствора, и высокая чистота [6].

В данной работе приведены результаты исследования кинетики образования ультрадисперсных порошков в приповерхностном слое водных растворов нитратов железа (III) и кобальта (II) под действием тлеющего разряда.

Растворы готовили путем растворения нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ( $C=3,3$  ммоль/л) и нитрата кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  ( $C=1,67$  ммоль/л) в дистиллированной воде. Плазменно-растворная система представляла собой Н-образную ячейку с двумя вынесенными титановыми электродами, таким образом, что раствор в одном плече ячейки являлся катодом (жидкий катод), а в другой – анодом (жидкий анод). После зажигания разряда в анодной части ячейки в течение нескольких минут вблизи контакта плазмы с раствором образуется коллоидная взвесь. Образование твердой фазы в жидком катоде не наблюдается. Получение и анализ частиц условно можно разделить на два этапа. Первый: плазменно-растворный синтез (анализ частиц в растворе и после сушки); второй:

## Международная конференция

прокаливание частиц (при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ ) после сушки и исследование образовавшихся оксидов. Подробное описание схемы установки и методики эксперимента приведено в работе [7].

Для изучения кинетики процесса образования твердой фазы в растворе использовали турбидиметрический метод анализа. Интенсивность прошедшего через раствор света (на 1 мм ниже поверхности), измеряли с помощью спектрометра AvaSpec-2048 FT-2 (Avantes, Нидерланды). Оптическая длина составляла 45 мм. Источником света служил He-Ne лазер ( $\lambda = 632,8$  нм).

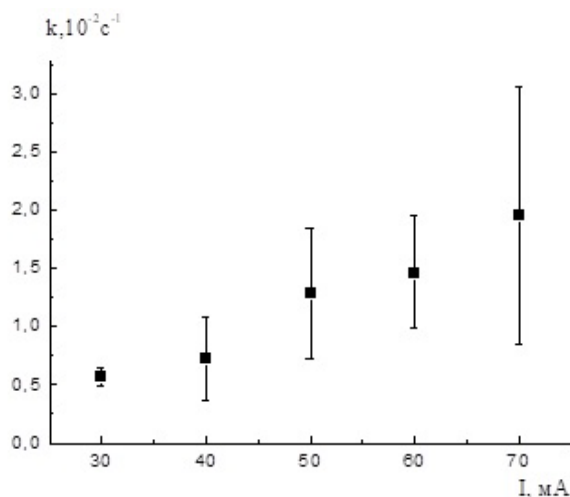


Рисунок 1.  
Зависимость эффективной константы скорости от тока разряда в анодной ячейке.

После зажигания разряда, первые десятки секунд не наблюдается видимого изменения в растворе. Через 30 секунд, в анодной ячейке на поверхности, вблизи зоны разряда, образуются слипающиеся частицы коричневого цвета. Через минуту становится сложно различить отдельные частицы, происходит образование устойчивого коллоидного слоя. В дальнейшем этот слой растет вглубь раствора. Показано, что скорость образования слоя коллоидного раствора увеличивалась с увеличением тока разряда. На рис. 1 показана зависимость эффективной константы скорости образования коллоидной взвеси от тока разряда.

После зажигания разряда, первые десятки секунд не наблюдается видимого изменения в растворе. Через 30 секунд, в анодной ячейке на поверхности, вблизи зоны разряда, образуются слипающиеся частицы коричневого цвета. Через минуту становится сложно различить отдельные частицы, происходит образование устойчивого коллоидного слоя. В дальнейшем этот слой растет вглубь раствора. Показано, что скорость образования слоя коллоидного раствора увеличивалась с увеличением тока разряда. На рис. 1 показана зависимость эффективной константы скорости образования коллоидной взвеси от тока разряда.

Средний эффективный размер образующихся частиц определяли методом динамического светорассеяния света (ДРС) с использованием анализатора размера Photocor Compact-Z (Photocor, Россия). Сразу после плазменной обработки (50 мА, 10 мин) в растворе можно выделить частицы двух



**Международная конференция**

характерных размеров. Первая фракция: 92,91 нм и вторая: 1,46 мкм при этом дзетта потенциал  $\zeta = 24,76$  мВ. Через месяц после плазменной обработки оставалась в растворе оставалась одна фракция с средним размером частиц 330,8 нм и  $\zeta = 21,63$  мВ. Хранение происходило в маточном растворе, который имеет значение pH=2,42.

Рентгенофазовый анализ (РФА) (ДРОН 3М) порошков показал наличие большого числа ярко-выраженных рефлексов, что свидетельствует о кристалличности структуры синтезированных веществ. Данные получение с помощью элементного анализа (Aztec EDS, Oxford Instruments Ltd., England) показали, что синтезированные порошки после высокотемпературной обработки являются оксидами железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  легированные оксидами кобальта  $\text{CoO}$  с составом  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,99}(\text{CoO})_{0,01}$ .

Внешний вид частиц осадка после высокотемпературной обработки приведен на фотографии (рисунок 2), полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (SEM, Tesla Vega 3 SBH). На микрофотографиях отчетливо видно развитую поверхность образца с отдельными частицами.

Дальнейшие эксперименты и варьирование концентрации позволят получать биметаллические соединения с заданным соотношением железа и кобальта, что представляет интерес в качестве новых функциональных материалов с заданным составом для различного рода приложений.

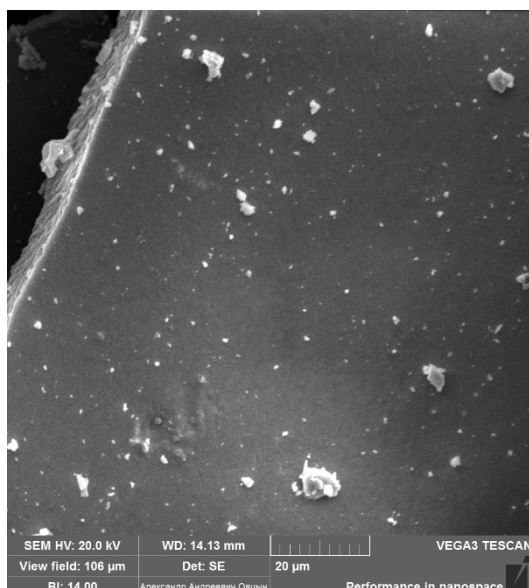


Рисунок 2.  
СЭМ-изображения поверхности осадка после термической обработки

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00372.

Работа поддержана Государственным заданием Минобрнауки РФ № FZZW-2020-0009.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).



**Международная конференция**

- [1] Sudheesh V., Thomas N., Roona N., Baghya P., Sebastian V., Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Co$  and  $Ni$ ) prepared by solution combustion method // *Ceram. Int.*, 2017. Vol. 43(17). P. 15002–15009.
- [2] Karimi Z., Nano-magnetic particles used in biomedicine: core and coating materials // *J. Mater. Sci. Eng. C*, 2013. Vol. 33. P.2465e2475.
- [3] Babes L., Denizot B., Tanguy G., Le Jeune J.J., Jallet P., Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: a parametric study. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1999. Vol. 212(2). P.474–482.
- [4] Yang L.J., Feng S.Z., Xu G.C., Wei B., Zhang L., Electrospun MOF-based FeCo nanoparticles embedded in nitrogen-doped mesoporous carbon nanofibers as an efficient bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in zinc-air batteries // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019. Vol. 7 (5). P. 5462–5475.
- [5] Saito N. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018. Vol. 57. P. 0102A4.
- [6] Samimi-Sedeh S., Saebnoori E., Talaiekhosani A., Fulazzaky M.A., Roestamy M., Amani A.M., Assessing the efficiency of sodium ferrate production by solution plasma process // *Plasma Chem. Plasma Process*, 2019. Vol. 39(4). P. 769–786.
- [7] Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. Synthesis of CdO Ultradisperse Powders Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in

**Количественное описание кинетики неизотермической кристаллизации  
металлического стекла  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$** 

С. В. Васильев<sup>1,2</sup>, Е. А. Свиридова<sup>1,2</sup>, В. И. Ткач<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», 283114, ДНР, г. Донецк, ул. Р. Люксембург 72

<sup>2</sup>ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», 286123, ДНР, г. Макеевка, ул. Державина 2

Исследования кристаллизации металлических стекол важны не только для определения термической стабильности аморфной структуры с высокими физическими свойствами, но и для создания наноразмерных микроструктур с повышенным уровнем механических и магнитных характеристик. Не менее важными являются фундаментальные исследования зарождения и роста кристаллов в металлических стеклах, позволяющие оценить факторы, влияющие как на термическую устойчивость стекол, так и на стеклообразующую способность расплавов, а также их зависимости от состава. Очевидно, что фундаментальные исследования требуют соответствующего теоретического описания для интерпретации экспериментальных данных по кристаллизации.

Кинетику кристаллизации аморфных металлических сплавов, как правило, изучают в одном из двух режимов: при постоянной температуре (изотермический режим) либо при нагреве с постоянной скоростью. В последующем изотермические кинетические кривые описываются с

## Международная конференция

использованием простой модели Аврами. А кинетические кривые, полученные в процессе непрерывного нагрева, описываются либо с использованием методов модельного фитинга (*model-fitting methods*) – методы Киссинджера, Озавы и аналогичные, либо с использованием изоконверсиональных методов (*model free*) [1,2]. Во всех этих методах определяется некоторая энергия активации кристаллизации (энергия Аврами), которая, строго говоря, не имеет явного физического смысла, поскольку отсутствует её связь со скоростями зарождения и скоростями роста кристаллов. Кроме этого, во многих случаях значения энергии активации, определённые для кристаллизации в изотермических условиях и при непрерывном нагреве оказываются различными, что не позволяет описать неизотермические кинетические кривые, используя данные полученные из анализа изотермической кристаллизации [3–5].

Для установления связи между параметрами изотермической и неизотермической кристаллизации в настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Perkin-Elmer DSC7) были измерены кинетические кривые кристаллизации аморфного металлического сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{32}\text{P}_{14}\text{V}_6$  при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин и предпринята попытка их количественного описания. В расчётах были использованы результаты анализа кристаллизации этого стекла в изотермических условиях [6], в процессе которого были найдены температурные зависимости скоростей зарождения и роста, а также установлен существенно нестационарный характер скорости зарождения, который корректно описывается моделью Кещиева [7]. Кинетика кристаллизации в условиях непрерывного нагрева описывалась на основании уравнения Колмогорова, записанного для условий непрерывного нагрева со скоростью  $q$ .

$$X(T) = 1 - \exp(-X_{\text{ext}}(T))$$

$$X_{\text{ext}}(T) = \frac{4\pi}{3q^4 Q_D^3} \int_{T_0}^T J(T') [T^2 U(T) - T'^2 U(T')]^3 dT' \quad (1)$$

Для учёта нестационарного характера процесса зарождения, установленного для изотермических условий, было использовано уравнение Кещиева, записанное для условий непрерывного нагрева [8]:

$$J(T) \approx J_{\text{st}}(T) \begin{cases} 1 - 2 \exp\left(-\frac{T^2}{q Q_{\text{ns}} \tau_{\text{ns}}(T)}\right); & T \geq T^* \\ \left(\frac{4\pi q Q_{\text{ns}} \tau_{\text{ns}}(T)}{T^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\pi^2 q Q_{\text{ns}} \tau_{\text{ns}}(T)}{4T^2}\right); & T < T^* \end{cases} \quad (2)$$

где  $T^*$  является корнем следующего уравнения

$$(T^*)^2 / q Q_{\text{ns}} = 2.337796(1) \tau_{\text{ns}}(T^*), \quad (3)$$

$J_{\text{st}}(T)$  – стационарная скорость зарождения,  $U(T)$  – скорость роста,  $Q_D$  – энергия активации эффективного коэффициента диффузии,  $\tau_{\text{ns}} \approx \tau_0^{\text{ns}} \exp(Q_{\text{ns}}/T)$  – температурная зависимость характерного времени нестационарности,  $T$  – температура. Скорости стационарного процесса зарождения и линейного

## Международная конференция

изотропного роста кристаллов, рассчитывались в рамках классической теории кристаллизации [8]

$$J_{st}(T) = \left[ N_0 D(T) / a_0^2 \right] \exp \left\{ -16\pi\sigma^3 V_m^2 / 3kT [\Delta G(T)]^2 \right\} \quad (4)$$

$$U(T) = D(T) [1 - \exp(-\Delta G / RT)] \quad (5)$$

с использованием численных значений входящих в уравнения параметров, определённых в работе [6].

Температурная зависимость скорости зарождения в условиях непрерывного нагрева с различными скоростями и учетом ее нестационарного характера, рассчитанная согласно (2), представлена на рис. 1. Как видно из приведенных данных в температурных диапазонах процесса неизотермической кристаллизации, скорость нестационарного зарождения заметно ниже, скорости стационарного процесса, что влияет как на температуру начала кристаллизации, так и на структуру закристаллизованных образцов. В свою очередь, рассчитанные значения скорости нестационарного зарождения и найденные в работе [6] скорости роста были использованы для расчёта кинетических кривых неизотермической кристаллизации по уравнению (1).

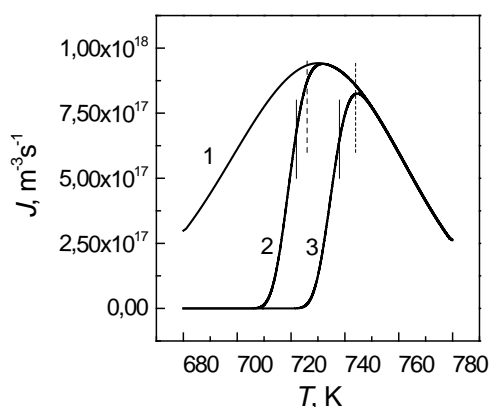


Рисунок 1.

Сравнение стационарной скорости зародышеобразования ( $J_{st}$ ) в стекле  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}V_6$  (1) с  $J(T)$  – выражение (2), для скорости нагрева 5 (кривая 2) и 40 (кривая 3) К/мин. Вертикальные сплошные и штриховые линии на кривых 2 и 3 отмечают начало и конец кристаллизации соответственно.

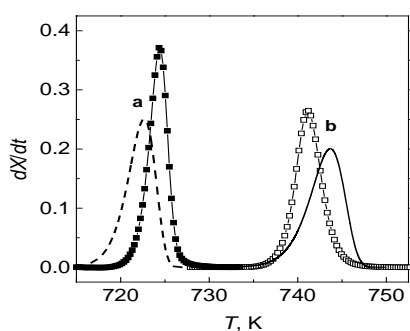


Рисунок 2.

Сравнение рассчитанных (линии) и экспериментальных (линии + символы) кривых зависимости  $dX/dT$  от  $T$  для стекла  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}V_6$ , нагретого со скоростью 5 К/мин (a) и 40 К/мин (b)

Сравнение экспериментально измеренных термограмм с расчетными представлено на рис. 2. Хорошее согласие экспериментальных кривых с изменениями  $dX/dT$ , рассчитанными по зависимостям, описывающим изотермическую кристаллизацию без использования каких-либо дополнительных параметров свидетельствуют о корректности модели кинетики неизотермической кристаллизации, использованной в настоящей работе.

**Международная конференция**

- [1] Pratap A. et al. Isoconversional vs. model fitting methods. A case study of crystallization kinetics of a Fe-based metallic glass // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007. Vol. 89 (2). P. 399.
- [2] Savabieh H., Alizadeh P., Nayebi B., Clemens F.J. Kinetics of crystallization in 13.2Li<sub>2</sub>O-67.6SiO<sub>2</sub>-14.49Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.3TiO<sub>2</sub>-0.4BaO-0.97ZnO glass ceramic powder: Part I: a model-free vs. model-fitting approach // *Ceramics International*, 2019. Vol. 45 (7). P. 8856.
- [3] Ruitenbergh G., Woldt E., Petford-Long A.K. Comparing the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions // *Thermochimica Acta*, 2001. Vol. 378. P. 97.
- [4] Blazquez J.S., Conde C.F., Conde A., Kulik T. A direct extension of the Avrami equation to describe the non-isothermal crystallization of Al-base alloys // *J. Alloys Compds.*, 2007. Vol. 434–435. P. 187.
- [5] Krüger P. On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics // *J. Phys. Chem. Solids*, 1993. Vol. 54. P. 1549.
- [6] Vasiliev S.V. et al. The effect of transient nucleation behavior on thermal stability of Fe<sub>48</sub>Co<sub>32</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> metallic glass // *J. Alloys Compds.*, 2021. Vol. 869. Art. 159285.
- [7] Kashchiev D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // *Surface Sci.*, 1969. Vol. 14. P. 209.
- [8] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Москва (1984). С. 232.

**Воздействие ультразвуковой кавитации на процесс кристаллизации при лазерной обработке металлических образцов**

С. Л. Ломаев<sup>1</sup>, Г. А. Гордеев<sup>2</sup>, М. Д. Кривилев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426027, Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

<sup>2</sup>Удмуртский государственный университет, Институт математики, информационных технологий и физики, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

Аддитивные технологии (3D-печать) металлических материалов представлены сегодня в широком технологическом разнообразии. Наибольший интерес представляют собой технологии, в которых металлические порошки плавятся под воздействием лазерного излучения, образуя бассейн расплава (БР) в локальной зоне на поверхности образца, после чего происходит быстрое затвердевание расплавленного вещества. Можно выделить две основных технологии такого типа: селективное лазерное плавление (SLM/СЛП) и прямой лазерной наплавки (DED/ПЛН).

Для обеих технологий характерны малые размеры бассейна расплава и большие градиенты температур внутри и около БР. Вследствие этих факторов в

**Международная конференция**

процессе кристаллизации в БР часто формируются столбчатые зернистые структуры. Длинные столбчатые зерна могут вызывать анизотропию в локальных объемах внутри готового изделия, полученного технологиями СЛП и ПЛН, и, как следствие, ухудшение свойств готового изделия [1].

Методы контроля над характерным размером зерна в твердом теле в технологиях СЛП и ПЛН привлекают интерес инженерного и научного сообщества. Одно из наиболее перспективных направлений в этой области посвящено исследованию влияния ультразвука (УЗ) на формирование структуры зерен в процессе кристаллизации. В опубликованных недавно работах [1,2] на основе экспериментальных данных было показано, что с помощью УЗ можно осуществлять контроль за размером и формой зерен при кристаллизации в технологии ПЛН.

Это явление ранее было исследовано и в других разделах металлургии. Так, например, в работах [3,4] показано, как УЗ применяется для улучшения качества сварочных швов при электродуговой сварке, а в работах [5,6] – применения УЗ в литейных технологиях. В приведенных выше работах проявляется схожий эффект – при достижении определенных значений интенсивности УЗ в БР, линейный размер зерен уменьшается, а форма зерен становится равноосной. Другими словами, применение УЗ может привести к улучшению качества итогового изделия. В большом количестве работ, посвященных исследованию влияния УЗ на микроструктуру образцов после кристаллизации, высказывалась идея о том, что важную, а возможно и главную роль играет процесс кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков внутри БР под воздействием УЗ волны [1,3-5].

На данный момент нет полноценной теории, подтвержденной экспериментальными данными, которая обосновывала бы что кавитационный механизм является единственным механизмом, через который возможно управлять микроструктурой материала, воздействуя на него в процессе кристаллизации УЗ волной. Однако сам факт того, что кавитация является важным фактором в этом влиянии нам представляется вполне обоснованным.

Цель данной работы – оценка пороговых характеристик УЗ волн, необходимых для инициирования эффекта кавитационного схлопывания в условиях, характерных для процессов СЛП и ПЛН, а также анализ условий генерации данных УЗ волн.

Теоретические исследования УЗ в работе проводились на базе модели Нолтинга-Непайреса [7]. Было показано, что кавитационное схлопывание парогазовых пузырьков внутри БР возможно реализовать в двух режимах: 1. Резонансный, когда  $\nu_A \approx \nu_r$ ; 2. Нерезонансный, когда  $\nu_A \ll \nu_r$ . Здесь  $\nu_A$  – частота ультразвуковой волны,  $\nu_r$  – собственная частота колебаний пузырька.

Схлопывание пузырьков в нерезонансном режиме возможно при относительно низких частотах ультразвуковых колебаний  $\nu_A \leq 10^5$  Гц частотах, однако для этого требуется достаточно большая амплитуда акустических колебаний  $P_A \approx 10^7$  Па. Такой режим УЗ реализуется в экспериментах с пьезоизлучателем УЗ и сонотродом, к которому прикреплен образец [1]. При резонансном режиме схлопывание возможно при амплитудах акустических колебаний на пару порядков ниже  $P_A \approx 10^5$  Па, однако резонансные частоты для

## Международная конференция

пузырьков внутри БР должны быть  $\nu_A \geq 10^6$  Гц. УЗ столь высокой частоты невозможно сгенерировать с помощью пьезоэлектрического эффекта. Однако генерация УЗ с  $\nu_A \geq 10^6$  Гц возможна при обработке поверхности образца лазером, работающем в импульсном режиме с соответствующей частотой импульсов (пичков) [2].

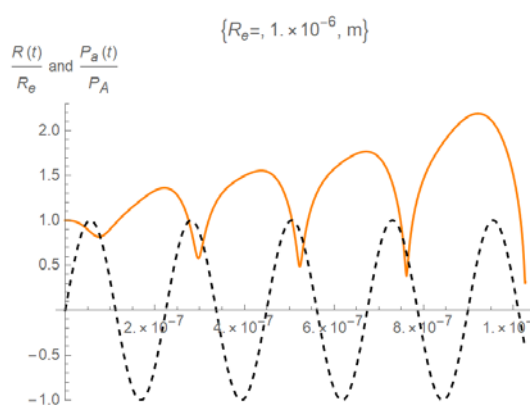


Рисунок 1.

Результаты численных расчетов уравнения состояния пузырька (Нолтинга-Неппайреса) в резонансном режиме. Черным пунктиром обозначено относительное изменение акустического давления, которое оказывает УЗ волна на парогазовый пузырёк. Оранжевым цветом обозначено относительное изменение линейных размеров парогазового пузырька, который расширяется и сужается под воздействием УЗ волны.

В работе были рассчитаны пороговые характеристики (частота и амплитуда) УЗ волны, при которых активизируется процесс кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков в обоих режимах для двух металлических систем: стали 316L и титанового сплава ВТ6. На основании численных расчетов были сформулированы феноменологические закономерности для вычисления указанных пороговых величин.

В данной работе также было проведено численное исследование характеристик УЗ волн, которые могут быть сгенерированы посредством различных оптоакустических эффектов (абляционный и термоупругий) [2]. Было показано, что при определённых режимах работы лазера теоретически возможно сгенерировать УЗ волну, которая может инициировать процесс кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков в БР. Однако, вопрос о том, возможна ли реализация технологического процесса СЛП и ПЛН при данных режимах работы лазера, остается открытым и требует дополнительных исследований.

Выводы:

1. Кавитация пузырьков усиливает эффект воздействия ультразвука на формирования кристаллов твердой фазы при процессах СЛС и ПЛН.

2. Существует два режима кавитационного схлопывания в БР: нерезонансный и резонансный. Первый можно реализовать в установке с пьезоизлучателям и сонотродом, второй – в установке, где УЗ генерируется воздействием лазера вблизи БР.

3. В работе получены аналитические и феноменологические формулы, позволяющие вычислить какого размера пузырьки будут входить в режим кавитационного схлопывания (как резонансного, так и нерезонансного) при заданной частоте и интенсивности УЗ.

**Международная конференция**

4. Численные расчеты показывают, что при определённых режимах работы лазера возможно сгенерировать УЗ волну, которая может инициировать процесс кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков в БР.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Минобрнауки РФ (проект №ББ\_2021\_121030100003-7)

- [1] Todaro C. J. et al. Grain structure control during metal 3D printing by high-intensity ultrasound //Nature communications. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-9.
- [2] Ivanov, I.A., Dub, V.S., Karabutov, A.A. et al. Effect of laser-induced ultrasound treatment on material structure in laser surface treatment for selective laser melting applications. Sci Rep 11, 23501 (2021).
- [3] Yuan, T., Kou, S. D. & Luo, Z. Grain refining by ultrasonic stirring of the weld pool. Acta Mater. 106, 144–154 (2016).
- [4] Cui, Y., Xu, C. L. & Han, Q. Y. Microstructure improvement in weld metal using ultrasonic vibrations. Adv. Eng. Mater. 9, 161–163 (2007).
- [5] Ramirez, A., Qian, M., Davis, B., Wilks, T. & StJohn, D. H. Potency of highintensity ultrasonic treatment for grain refinement of magnesium alloys. Scr. Mater. 59, 19–22 (2008).
- [6] Atamanenko, T. V., Eskin, D. G., Zhang, L. & Katgerman, L. Criteria of grain refinement induced by ultrasonic melt treatment of aluminum alloys containing Zr and Ti. Metall. Mater. Trans. A 41a, 2056–2066 (2010).
- [7] Neppiras E. A., Noltingk B. E. Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation //Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1951. – Т. 64. – №. 12. – С. 1032.

### **High-energy X-ray diffraction study of Al<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub> and Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> liquid alloys**

S. G. Menshikova<sup>1</sup>, V. Yu. Afkalikova<sup>1</sup>, M. G. Vasin<sup>2</sup>, K. Ohara<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 426067 Russia, Izhevsk, T. Baramzina Str. 34

<sup>2</sup>Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, 108840 Russia, Moscow, Kaluga highway 14

<sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

The possibilities of hardening of metal alloys with crystal structure are close to exhaustion. Using materials containing glassy phase (or both glassy and crystalline) is one of way to solve this problem. Such alloys demonstrate high level of mechanical properties, significantly exceeding the level of properties achieved for their crystalline analogues. The chemical composition and atomic structure of metallic glasses determine their properties, in particular, their mechanical properties. The role of liquid

**Международная конференция**

phase in the glass formation is critical, while information about liquid's structure can be obtained only using diffraction studies. In this regard a study of the glassy and liquid structure of glass-forming alloys is one of the most important problems of materials science at present.  $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$  model glass-forming alloy and, for comparison,  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$  alloy were chosen for this research work.

The purpose of our study was to conduct in-situ studies of the atomic structure changes in a liquid state of  $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$  and  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$  alloys over a long-term isothermal exposure.

High-energy in situ X-ray diffraction experiments were carried out using the two-axis diffractometer developed for disordered materials in beamline BL04B2 at Spring-8 (Japan) (Fig.1). A photon energy of 61.23 keV ( $\lambda=0.0202$  nm) from Si (220) monochromator was used. The conical nozzle made from copper was set up in a high-vacuum chamber under a vacuum of up to the order of  $10^{-2}$  Pa. Each sample was levitated using a high-purity Ar gas (99.9999%) and the sample position was adjusted to be about 1.5 mm above the nozzle. A continuous-wave 100 W  $\text{CO}_2$  laser was used to melt the levitated specimen and the temperature was monitored using a two-color optical pyrometer. We used 16-inch two-dimensional amorphous silicon (a-Si) digital X-ray flat-panel detector (FPD) (Fig.2). The initial samples for research were the pieces of crystalline ingots with a maximum linear size of 2 mm. Diffraction data were taken at different  $2\theta$  angles ranging from 0 to 26 degrees. The PIXIA program was used for data conversion from two-dimensional images into one-dimensional total scattering patterns [1].

We obtained more than 100 X-ray spectra of the liquid state of  $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$  and  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$  alloys. Using in situ X-ray diffraction, we observed the dynamics of structural changes in the local atomic structure in  $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$  and  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$  melts for 2 hours near the liquidus temperature of the alloys and at a temperature of  $1350^\circ\text{C}$ . It was shown that after melting, the  $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{30}$  alloy transforms into a liquid state within a few minutes, and then the short-range order structure does not change over time. In the  $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$  alloy, immediately after melting, the diffraction patterns contain broad diffraction maxima from the liquid phases and sharp peaks of crystalline phases, the intensity of which changed with time. Preliminary phase analysis indicates that some peaks correspond to a complex  $\text{Al}_2\text{Y}_3\text{O}_7$  surface oxide (cubic structure, Pearson symbol cF5/1) which intensity increases with the melt holding time. Other diffraction peaks belong to the crystalline phase  $\text{Al}_3\text{Y}$ , which retains in the molten alloy for a long time. The intensity of the peaks from this phase decreases with the melt holding time.

A detailed structural analysis of the melts of all the involved alloys continues. The results obtained are compared with theoretical calculations and the results of computer modeling of chosen alloys.





Figure 1.  
Spring-8 (Japan)

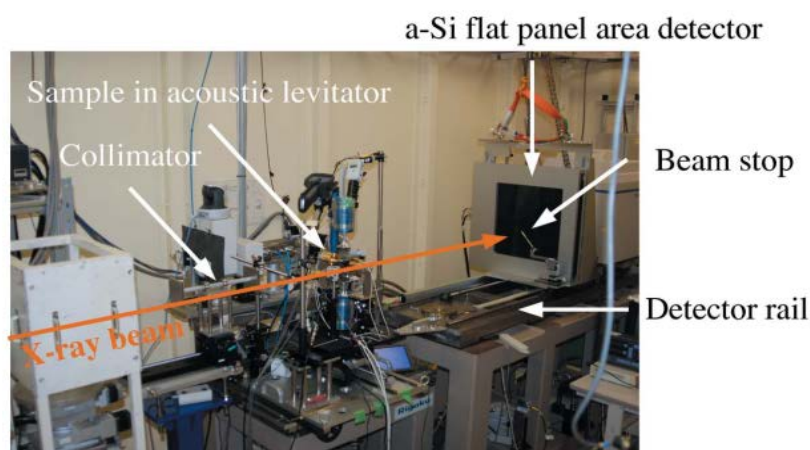


Figure 2.  
Installation scheme

The work was supported by RSF grant № 22-22-00674.

- [1] K. Ohara, S. Tominaka, H. Yamada, M. Takahashi, H. Yamaguchi, F. Utsuno, T. Umeki, A. Yao, K. Nakada, M. Takemoto, S. Hiroi, N. Tsujia and T. Wakihara. // Journal of synchrotron radiation, 2018. Vol. 25. P. 1627.

### **Анализ трещинообразования на микроуровне для композиционных покрытий на основе карбида и нитрида бора**

О. О. Гавриленко, М. Д. Кривилев, Е. В. Харанжевский

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», 426034 Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

Формирование металломатричных композиционных материалов за счет добавления твердых керамических частиц в стальную матрицу увеличивает твердость, стойкость к абразивному износу, жаростойкость и снижает коэффициент трения скольжения [1,2]. Такие свойства материалов обеспечивают их широкое применение в машиностроении, двигателестроении, авиации и на оборудовании атомных станций, где требуется нанесение жаростойких керамических покрытий на стальные поверхности.

## Международная конференция

Актуальность работы заключается в создании жаропрочных покрытий на подложке из жаростойких материалов с целью улучшения эксплуатационных показателей. Объектом исследования является керамическое покрытие состава  $B_4C-BN-C$  с добавками оксидов  $MgO$  и  $Li_2O$ , сформированное на подложке из стали 40. Предметом исследования являются процессы трещинообразования, возникающие на микроскопическом уровне.

В работе исследовано, как химический состав влияет на вид и качество покрытий, нанесенных на металлическую подложку методом высокоскоростного лазерного сплавления (ВЛС). Использование короткоимпульсных лазеров (метод ВЛС) позволяет качественно соединить керамику на основе бора с  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Ti$  и их сплавами. Повышаются твердость и стойкость к абразивному износу поверхности. Было установлено, что твердость стали до лазерной обработки составляла 260 HV. Твердость поверхностного слоя после нанесения трехслойного покрытия составила 3500 HV [3]. Значительное увеличение микротвердости связано с созданием прочного керамического покрытия на основе карбонитрида бора, который показывает одно из самых высоких значений твердости среди материалов. Также регистрируется снижение коэффициента трения скольжения поверхностного слоя изделия.

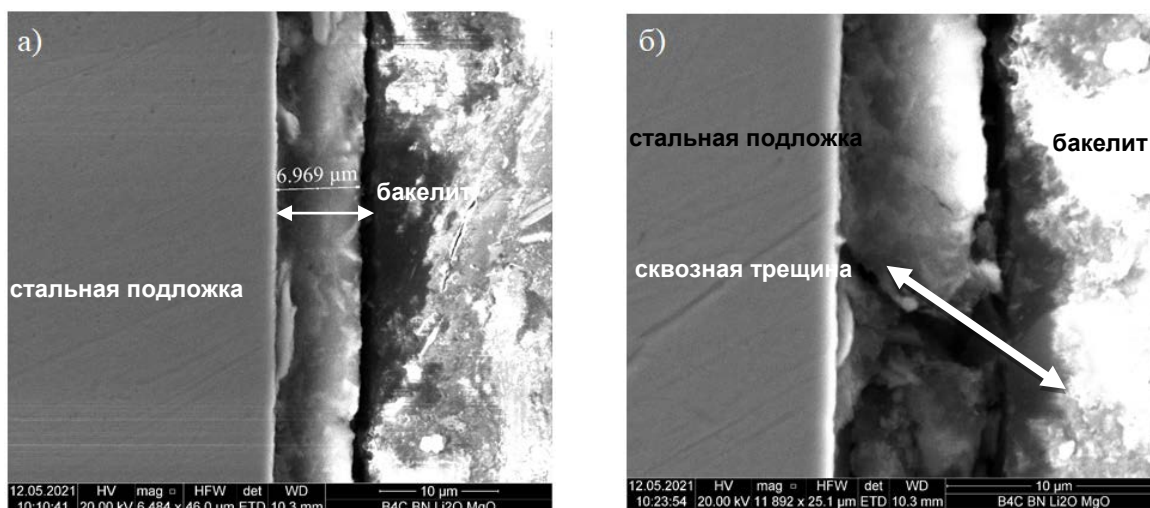


Рисунок 1. Сканирующая электронная микроскопия поперечного микрошлифа покрытия состава  $B_4C-30\%BN-5\%MgO-5\%Li_2O$  на подложке из стали 40

На границе между подложкой и покрытием отсутствуют следы отслоения и расслаивания (рис. 1а). При этом обнаруживаются сквозные трещины поперек покрытия. Преобладают трещины с длиной от 20 до 70 мкм, которые не ухудшают эксплуатационные характеристики поверхности (рис. 1б), т.к. не достигают критической длины, приводящей к разрушению материала. В работе исследован механизм роста трещин и произведён расчет критической длины трещины в зависимости от критического напряжения. Результаты расчета дают критическую длину, равную 83 мкм. Показано, что добавление оксидов магния ( $MgO$ ) и лития ( $Li_2O$ ) позволяет существенно уменьшить число трещин, возникающих в покрытии.

**Международная конференция**

- [1] Katkar V.A., Gunasekaran G., Rao A.G., Koli P.M. Effect of the reinforced boron carbide particulate content of AA6061 alloy on formation of the passive film in seawater // Corrosion Science, 2011. Vol. 53. P. 2700-2712.
- [2] Miracle D.B. Metal matrix composites – from science to technological significance // Compos. Sci. Tech., 2005. Vol. 65. P. 2526-2540.
- [3] Kharanzhevskiy E., Ipatov A., Krivilyov M., Makarov A. Model experiment on reactive phase formation and solidification of B<sub>4</sub>C–BN composites via nanosecond pulse laser processing // Eur. Phys. J. Special Topics, 2020. Vol. 229. P. 217-224.

**Закономерности процессов кристаллизации при многослойной проволочной наплавке стали 308LSi высококонцентрированным источником энергии**

А. Ю. Душина, Т. В. Ольшанская

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект 29

В работе рассматриваются закономерности процессов кристаллизации при многослойной плазменной наплавке и при плазменной наплавке плавящимся электродом (Плазма-МИГ).

При плазменной наплавке в качестве источника нагрева используется сжатая дуга, горящая между электродом плазматрона и изделием. Проволока подается непосредственно в зону сжатой дуги. Наплавка Плазма-МИГ объединяет дуговую наплавку плавящимся электродом и плазменную наплавку. То есть наряду со сжатой дугой между плазматроном и изделием дополнительно образуется дуговой разряд между наплавляемой проволокой и изделием. Использование двух источников нагрева увеличивает пятно нагрева и тепловложение в изделие [1].

Отличия в тепловложении в данных видах наплавки приводит к разным температурно-временным режимам процесса. Это отражается на скоростях охлаждения жидкой наплавочной ванны и, соответственно, на процессах кристаллизации.

Применяемая для наплавки сварочная проволока ОК Autrod 308LSi ESAB относится к нержавеющей сталям аустенитного класса с ферритным числом FN 8, которое означает, что содержание ферритной фазы в наплавленном металле составляет в пределах 3-8 % (~4,5%).

Известно [2], что механизм кристаллизации сталей аустенитного класса зависит от химического состава, а также от теплофизических условий кристаллизации, в частности от скорости охлаждения. В зависимости от соотношения аустенитостабилизирующих (Niэкв) и ферритостабилизирующих элементов (Crэкв) кристаллизация может протекать через первичный аустенит или феррит с последующим образованием аустенита по разным механизмам затвердевания [3]. Наиболее распространенными схемами кристаллизации являются аустенито-ферритная (AF) и феррито-аустенитная (FA) схема (табл. 1) [4].

## Международная конференция

Таблица 1. Схемы кристаллизации и реакции.

Схема кристаллизации	Реакция
AF	$L \rightarrow L + A \rightarrow L + A + (A + F)_{\text{эвт}} \rightarrow A + F_{\text{эвт}}$
FA	$L \rightarrow L + F \rightarrow L + F + (F + A)_{\text{пер/эвт}} \rightarrow F + A$

Для рассматриваемой стали значение отношения  $S_{\text{эвт}} / N_{\text{эвт}}$  находится около верхней границы AF или в диапазоне режима затвердевания FA [4].

Проведенные исследования макроструктуры наплавленных образцов показали, что при плазменной наплавке и при наплавке Плазма-МИГ наблюдается направленная транскристаллизация металла, когда зерна столбчатой формы прорастают через несколько наплавленных слоев в направлении противоположном максимальному теплоотводу (рис. 1).

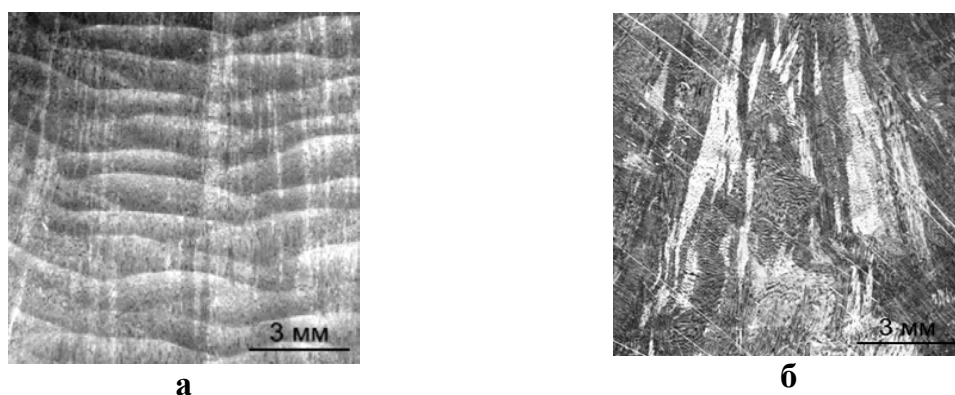


Рисунок 1. Макроструктура наплавленного металла в поперечном сечении: а – наплавка Плазма-МИГ, б – плазменная наплавка

При наплавке Плазма-МИГ хорошо видны границы между слоями, столбчатые кристаллиты имеют узкую и вытянутую форму (рис. 1а). При плазменной наплавке переходные зоны между слоями слабо различимы, а столбчатые кристаллиты имеют большую ширину и меньшую длину (рис. 1б).

Микроструктурный анализ подтверждает транскристаллитный характер роста зерен при многослойной наплавке. В переходных зонах (зонах сплавления между слоями) видно совпадение направления роста столбчатых дендритов нижнего слоя с верхним (рис. 2а, 3а). При наплавке Плазма-МИГ прорастание отслеживается практически во всех слоях, при плазменной наплавке присутствует небольшая доля кристаллитов (не более 20%), меняющих направление роста в следующем слое (рис. 3б).

Исследования схемы кристаллизации показали, что преобладающей схемой является FA, как при плазменной наплавке, так и при наплавке Плазма-МИГ. В небольшом объеме присутствуют участки металла с кристаллизацией по схеме AF. При схеме кристаллизации FA имеет место как скелетная, так и пластинчатая морфология феррита (рис. 2, 3).



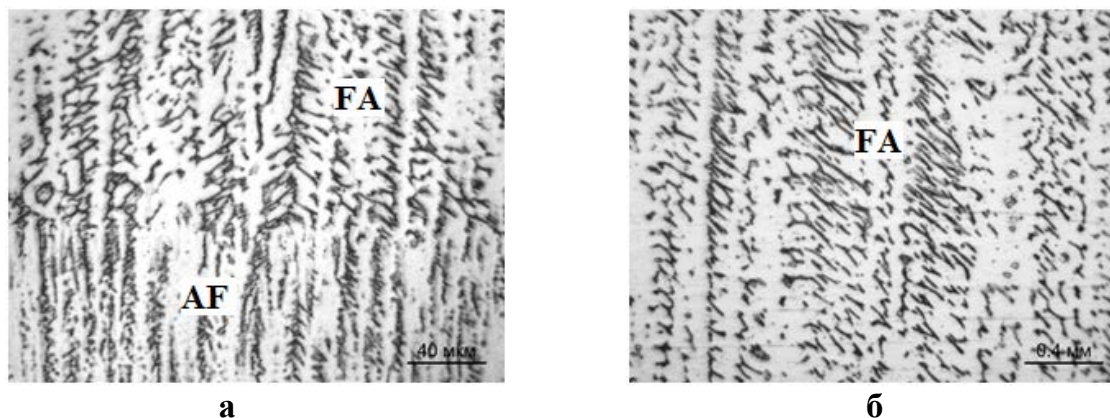


Рисунок 2. Микроструктура металла при наплавке Плазма-МИГ: а – зона сплавления,  $\times 500$ ; б – структура внутри слоя,  $\times 500$

Для количественного анализа схем кристаллизации применялись программы ВидеоТестРазмер и ВидеоТестМеталл. Анализ показал, что при наплавке Плазма-МИГ около 20% металла кристаллизуется по схеме АF, при плазменной наплавке доля металла кристаллизующегося по данной схеме снижается до 10 %.

Также установлено, что по высоте наплавленных слоев наблюдается изменение размеров дендритной структуры. При наплавке Плазма-Миг наблюдается уменьшение междендритного расстояния почти в 3 раза. При плазменной наплавке изменения незначительные. При этом микроструктура более мелкодисперсная по сравнению с наплавкой Плазма-МИГ.

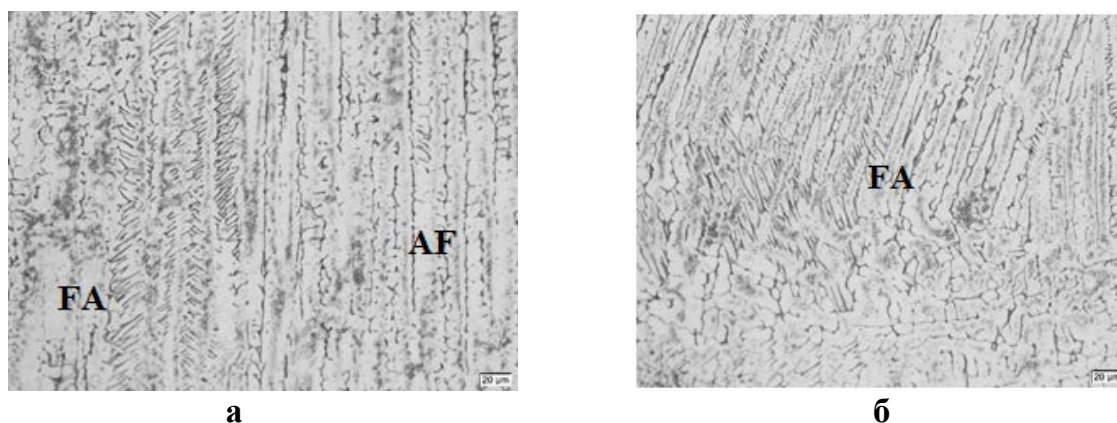


Рисунок 3. Микроструктура металла при плазменной наплавке: а, б – зона сплавления,  $\times 500$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № FSNM-2020-0028) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 20-48-596006 р\_НОЦ\_Пермский край).

[1] Терентьев С.А. Разработка технологии и оборудования аддитивного производства металлических изделий плазменной наплавкой плавящимся электродом: дисс. канд. техн. наук. - Пермь, 2019. - 134с

**Международная конференция**

- [2] Brooks, J.A., Williams, J.C. & Thompson, A.W. Microstructural origin of the skeletal ferrite morphology of austenitic stainless steel welds // *Metall Mater Trans A*, 1983. Vol. 14. P. 1271.
- [3] Душина А.Ю., Карабатова У.А., Ольшанская Т.В., Федосеева Е.М. Особенности кристаллизации аустенитных сталей при аддитивном производстве // *Химия, экология, урбанистика*, 2020. Т. 1. С. 324.
- [4] Astafurov, S., Astafurova, E. Phase Composition of Austenitic Stainless Steels in Additive Manufacturing: A Review // *Metals*, 2021. № 11.

**Оценка влияния параметров СЛС на структуру и свойства стали  
08X18H10T с помощью системы контроля температуры  
области сплавления (СКТОС)**

И. А. Иванов<sup>1</sup>, А. В. Юдин<sup>1</sup>, А. С. Жармухамбетов<sup>1,2</sup>, Б. Б. Бубнёнков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>АО «НПО «ЦНИИТМАШ», 115088 Россия, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, 4

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., 4

Развитие аддитивных технологий на примере селективного лазерного сплавления (СЛС) демонстрирует возможность применения в аэрокосмической, медицинской, автомобильной и других отраслях промышленности, но одновременно сталкивается с рядом научных, технологических и коммерческих проблем, для решения которых требуется всестороннее научное понимание технологии. В основе СЛС лежит термический процесс взаимодействия лазера с порошковым слоем, при изготовлении деталей этим методом возникают сложные термические напряжения, влияющие на микро- и макроструктуру, и, в конечном счете, на свойства детали. В связи с этим, важными задачами являются:

1. Поиск оптимальных параметров печати (мощность лазера, скорость, шаг и стратегия сканирования и др.), при которых распределение температурных полей в процессе прожига слоя будет равномерным;
2. Организация петель обратной связи, с целью контроля процесс появления дефектов и предотвращения их появления, а также развитие.

В данной работе, проводился контроль температуры поверхности объекта в процессе СЛС тестовых образцов при помощи пирометра, с целью нахождения зависимости между температурой поверхности в процессе печати и удельным весом/пористостью получаемого изделия [1-3]. Установленные зависимости температуры от показаний СКТОС были использованы для построения тепловой карты тестовых образцов (рис. 1). Полученная методика может применяться для мониторинга процесса СЛС и корректировки термического профиля ванны расплава в режиме реального времени для минимизации или устранения пор в изделиях. Методологически верная обработка входных данных контроля способна прогнозировать распределение пористости с точностью 85 % [4].

**Международная конференция**

Также экспериментально установлено, что:

1) Стратегия сканирования может значительно влиять на распределение остаточных напряжений [5].

2) Сокращение длины единичного трека и изменение направления сканирования способствуют снижению и более равномерному распределению остаточных напряжений (рис. 1) [6].

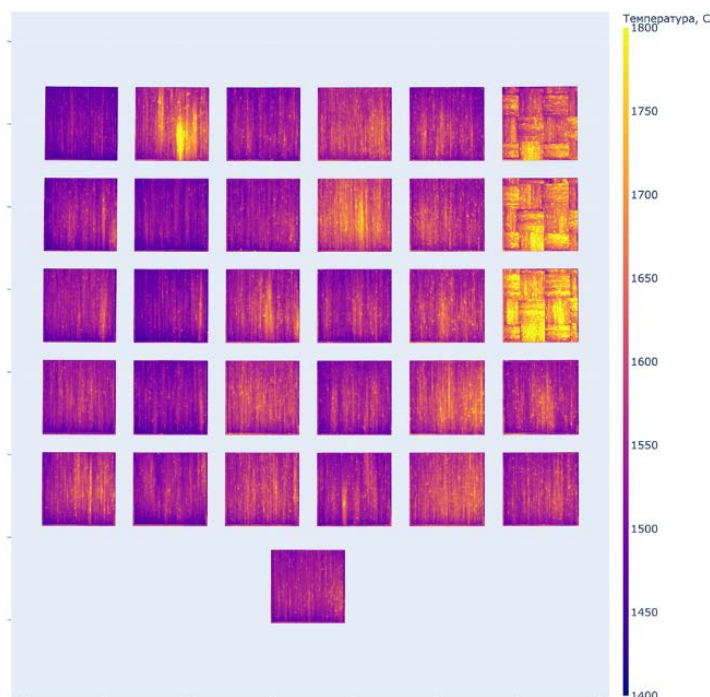


Рисунок 1. Тепловая карта слоя тестовых образцов.

Сравнительный анализ, проведенный с результатами исследования, показал наличие корреляции пористости от вида тепловых карт образцов, полученных на различных режимах [7, 8] и, таким образом, подтвердил принципиальную возможность управления свойствами получаемых деталей и отработки режимов изготовления из новых материалов[8-10].

- [1] Scime L., Beuth J. Using Machine Learning to identify In-Situ Melt Pool Signatures Indicative of Flaw Formation in a Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Process // Additive Manufacturing, 2019. Vol. 25. P. 151-165.
- [2] Gu H., Gong H., Pal D., Rafi K., Starr T., Stucker B. Influences of energy density on porosity and microstructure of selective laser melted 17-4PH stainless steel // In Proceedings of the 2013 Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, USA, 2013.
- [3] Slotwinski J.A., Garboczi E.J. Porosity of additive manufacturing parts for process monitoring // In AIP Conference Proceedings, 2014. Vol. 1581. P. 1197–1204.
- [4] Khanzadeh M. et al. A methodology for predicting porosity from thermal imaging of melt pools in additive manufacturing thin wall sections // 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference Collocated With the JSME/ASME 6th International Conference on Materials and Processing, American Society of Mechanical Engineers, 2017.

**Международная конференция**

- [5] Yang Y.P., Jamshidinia M. et al. Prediction of microstructure, residual stress, and deformation in laser powder bed fusion process // *Comput.Mech*, 2018. Vol. 61(5). P. 599-615.
- [6] Parry L., Ashcroft I.A., Wildman R.D. Understanding the effect of laser scan strategy on residual stress in selective laser melting through thermo-mechanical simulation // *Addit. Manuf.*, 2016. Vol. 12. P. 1-15.
- [7] Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M. Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: Process optimisation and mechanical properties development // *Mater. Des.*, 2015. Vol. 65. P. 417–424.
- [8] Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // *J. Alloy. Compd.*, 2014. Vol. 615. P. 338–347.
- [9] Loulijat H. et al., The behavior of the thermal conductivity near the melting temperature of copper nanoparticle // *J. Mol. Liq.*, 2015. Vol. 211. P. 695.
- [10] Grasso M., Colosimo B.M. Process defects and in situ monitoring methods in metal powder bed fusion: a review // *Meas. Sci. Technol.*, 2017. Vol. 28. P. 044005.

**Неравновесные характеристики теплообмена меди в области фазового перехода плавление-кристаллизация**

О. Н. Королева, М. М. Демин, В. И. Мажукин, А. А. Алексашкина

Институт прикладной математики имени М. В. Келдыша РАН, Россия, г. Москва, Миусская площадь 4

Методами математического моделирования получены характеристики неравновесного теплообмена меди, такие как теплопроводность и теплоемкость (рис. 1,2) в широком температурном диапазоне ( $300K \leq T \leq 3000K$ ), включающем область фазовых трансформаций плавление-кристаллизация. Как известно, в твердом теле существует два механизма переноса тепла: упругими колебаниями решетки и свободными электронами. При определении этих характеристик теплообмена меди учитывались решеточные и электронные составляющие. С целью исследования неравновесных процессов при фазовых превращениях плавление – кристаллизация был получен термический гистерезис энтальпии и плотности меди. Термический гистерезис меди, а также решеточные (фононные) теплопроводность (рис.2) и теплоемкость в данной работе определялись в рамках атомистического подхода. Для моделирования использовался потенциал взаимодействия частиц семейства “погруженного атома” ЕАМ [1]. Результаты моделирования сравнивались с результатами альтернативных вычислений.

Моделирование теплопроводности (рис. 1) и теплоемкости электронной подсистемы меди в данной работе основано на использовании статистики электронного газа с использованием интегралов Ферми-Дирака. Температурные зависимости полной теплопроводности (рис. 1) и теплоемкости меди, полученные суммированием электронной и фононной составляющих, сравниваются с данными эксперимента.



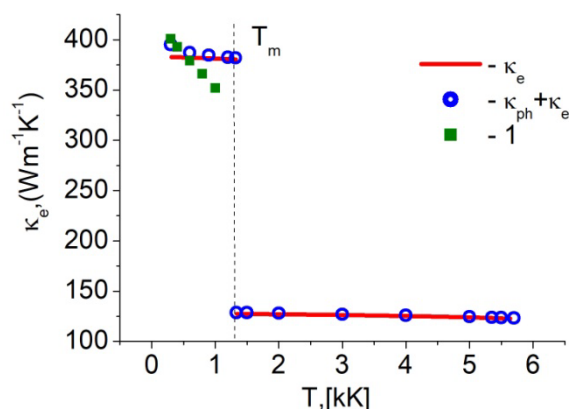


Рисунок 1.

Температурная зависимость электронной и полной теплопроводности меди, (1) – данные эксперимента [2].

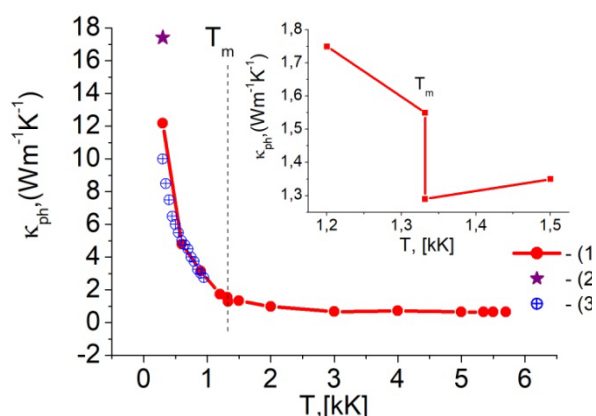


Рисунок 2.

Температурная зависимость фононной теплопроводности меди. Данные вычислений: (1) – эта работа, (2) – работа [3], (3) – работа [4].

Полученный термический гистерезис демонстрирует образование метастабильных областей и неравновесный характер процессов плавления-кристаллизации меди. Получены предельная температура перегрева метастабильного состояния твердой фазы и относительный перегрев, а также предельная температура переохлаждения и относительное переохлаждение жидкой фазы меди. Максимальная величина гистерезиса согласуется с оценкой ширины гистерезиса для металлов [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 18-11-00318.

- [1] Y. Mishin, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, J. D. Kress, Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B*, 2001. Vol. 63. P. 224106.
- [2] Физические величины. Справочник, Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мелихов. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
- [3] Z. Tong, S. Li, X. Ruan, and H. Bao, Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals // *Phys. Rev. B*, 2019. Vol. 100. P. 144306.
- [4] Y. Wang, Z. Lu, and X. Ruan, First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // *J. Appl. Phys.*, 2016. Vol. 119. P. 225109.
- [5] Л.А. Борыняк, А.П. Чернышев. Температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации нанобъектов // *Научный вестник НГТУ*, 2014. № 1(54). С. 172.

### Влияние отжига на структуру и микромеханические характеристики NiBSi/WC и NiBSi/Cr покрытий, сформированных высокоскоростным газопламенным напылением

А. В. Макаров<sup>1,2,3</sup>, А. К. Степченков<sup>1</sup>, Н. Н. Соболева<sup>2,3</sup>, А. А. Вопнерук<sup>4</sup>,  
А. Б. Котельников<sup>4</sup>, Ю. С. Коробов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18

<sup>2</sup>Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН, 620049 Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская 34

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

<sup>4</sup>НПП «Машпром», 620012 Россия, г. Екатеринбург, ул. Краснознамённая 5

Одним из эффективных способов улучшения эксплуатационных характеристик, а также продления ресурса работы машин и механизмов является защита поверхностного слоя, который в значительной мере определяет работоспособность деталей машин в условиях воздействия абразивных частиц, трения, коррозии, высокотемпературного окисления, эрозии при кавитации и др. Широкое применение находят защитные покрытия на основе никеля [1-3], в частности, сплавы на основе системы Ni-B-Si. Благодаря низкой температуре плавления таких сплавов термическое воздействие на деталь при нанесении покрытий уменьшается, тем самым снижая уровень возникающих остаточных деформаций. Присутствие никеля в покрытии обеспечивает пластичность и устойчивость к коррозии. Самофлюсование достигается за счёт добавок бора и кремния. Проведение дополнительных термических обработок может оказать заметное благоприятное влияние на улучшение свойств покрытий на никелевой основе: снижение пористости покрытия и шероховатости его поверхности [4], увеличение твердости и износостойкости [5-9], рост модуля упругости [10] покрытий.

Цель работы состояла в изучении влияния высокотемпературной термической обработки на структуру и микромеханические свойства NiBSi/WC и NiBSi/Cr покрытий, сформированных высокоскоростным газопламенным напылением на металлическую подложку (основу). Присадочный материал для напыления получали путём смешения NiBSi порошка с порошками карбида вольфрама и хрома. Отжиг образцов проводили в вакууме при 1050°C (выдержка 2 часа) с последующим медленным охлаждением в печи до температуры 100°C и дальнейшим охлаждением до комнатной температуры на воздухе. Структурно-фазовый состав изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, а микромеханические свойства определяли измерениями микротвердости по методу восстановленного отпечатка и проведением инструментального микроиндентирования с записью кривых нагружения и разгрузки в координатах «нагрузка-перемещение индентора».

**Международная конференция**

По результатам исследований микроструктуры установлено, что высокотемпературный отжиг не вызывает заметных изменений фазового состава композиционного NiBSi/WC покрытия. К основным фазам как исходного покрытия, так и покрытия после отжига относятся:  $\gamma$ -твердый раствор на основе Ni, бориды никеля Ni<sub>3</sub>B и карбиды вольфрама WC. Структурные изменения в результате проведения отжига проявляются в укрупнении (коагуляции) частиц боридов никеля Ni<sub>3</sub>B и увеличении полей  $\gamma$ -твердого раствора на основе Ni. Указанные структурные изменения в матрице композиционного покрытия обуславливают снижение средней микротвердости покрытия в результате отжига от 550 до 470 HV 0,05 (табл. 1). После дополнительного нагрева до 900°C, имитирующего условия возможной высокотемпературной эксплуатации изделия с покрытием, прочность покрытия, подвергнутого стабилизирующему отжигу, не ухудшается. Это свидетельствует о высокой термической устойчивости структуры, сформированной в композиционном покрытии, проведением дополнительной технологической операции отжига. При этом исходное покрытие в результате нагрева до 900°C разупрочняется от 550 до 410 HV 0,05.

Таблица 1 Средняя микротвердость HV 0,05 NiBSi/WC и NiBSi/Cr покрытий

Покрытие	Исходное состояние	Высокотемпературный отжиг
NiBSi/WC	550 ± 80	470 ± 50
NiBSi/Cr	750 ± 160	990 ± 180

В отличие от рассмотренного композиционного покрытия NiBSi/WC в покрытии NiBSi/Cr при высокотемпературном (1050°C) отжиге с последующим медленным охлаждением с вакуумной печью происходит не только укрупнение боридов никеля Ni<sub>3</sub>B, но и выделение крупных карбоборидов хрома Cr<sub>7</sub>(C,B)<sub>3</sub>. (Образование углеродсодержащей упрочняющей фазы обусловлено наличием небольшого количества углерода в порошке Ni-B-Si). Как было установлено в работе [8], формирование крупных частиц упрочняющих фаз происходит не на стадии высокотемпературной выдержки, а в процессе охлаждения от температуры отжига. В результате средняя микротвердость покрытия NiBSi/Cr после высокотемпературного отжига возрастает с 750 до 990 HV 0,05 (табл. 1), а дополнительный нагрев до 900°C не приводит к разупрочнению полученной структуры. Следовательно ключевую роль в упрочнении покрытия NiBSi/Cr при отжиге играет наличие хрома, который участвует в формировании твердой упрочняющей фазы в виде карбоборида хрома. Таким образом, в нанесенном методом высокоскоростного газопламенного напыления покрытии NiBSi/Cr реализуется эффект, установленный ранее для полученных газопорошковой лазерной наплавкой NiBSiCr-покрытий и заключающийся в формировании при отжиге термически стабильной высокопрочной износостойкой структуры с крупными карбидами и боридов хрома [5,8-10].

Исследованием на электронном сканирующем микроскопе установлено уменьшение в результате отжига количества дефектов сплошности на границах между обоими рассматриваемыми покрытиями (NiBSi/WC и NiBSi/Cr) и

**Международная конференция**

металлической подложкой. Это свидетельствует об улучшении адгезии покрытий с основой при высокотемпературной обработке. Отжиг приводит также к уменьшению пористости и количества окислов, характерных для газотермических покрытий. Данные выполненного индентирования покрытий подтверждают эти результаты: высокотемпературная обработка обеспечивает рост контактного модуля упругости от 130 ГПа (у обоих исходных напыленных покрытий) до 182-228 ГПа за счет снижения количества пор, других дефектов сплошности (его уплотнения) и окислов.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации ИФМ УрО РАН по теме «Структура» № 122021000033-2 и ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790147-4. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

- [1] Azarmi F., Sevostianov I. Comparative micromechanical analysis of alloy 625 coatings deposited by air plasma spraying, wire arc spraying, and cold spraying technologies // *Mechanics of Materials*, 2020. Vol. 144. 103345.
- [2] Yu J., Song B., Liu Y. Microstructure and wear behavior of Ni-based alloy coated onto grey cast iron using a multi-step induction cladding process // *Results in Physics*, 2018. Vol. 10. P. 339-345.
- [3] Fan Y.S. et al. Experiment and modelling on the effect of microstructural morphology on fatigue life of a Ni-based superalloy // *Materials Science and Engineering: A*, 2020. Vol. 786. 139368.
- [4] Bergant Z., Trdan U., Grum J. Effect of high-temperature furnace treatment on the microstructure and corrosion behavior of NiCrBSi flame-sprayed coatings // *Corrosion Science*, 2014. Vol. 88. P. 372-386.
- [5] Макаров А.В. и др. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2015. № 3. С. 39-46.
- [6] Liu L. et al. Effect of heat treatment on structure and property evolutions of atmospheric plasma sprayed NiCrBSi coatings // *Surface & Coatings Technology*, 2017. Vol. 325. P. 548-554.
- [7] Chen L. et al. Improved hardness and wear resistance of plasma sprayed nanostructured NiCrBSi coating via short-time heat treatment // *Surface & Coatings Technology*, 2018. Vol. 350. P. 436-444.
- [8] Makarov A.V. et al. Improving the properties of a rapidly crystallized NiCrBSi laser clad coating with high-temperature processing // *Journal of Crystal Growth*, 2019. Vol. 525. 125200.
- [9] Makarov A.V. et al. Wear-resistant nickel-based laser clad coatings for high-temperature applications // *Letters on Materials*, 2019. Vol. 9. No. 4. P. 470-474.
- [10] Соболева Н.Н. и др. Влияние термического воздействия на микромеханические свойства хромоникелевого покрытия, полученного газопорошковой лазерной наплавкой // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*, 2020. Т. 22. № 2. С. 104-117.

**Исследование влияния стратегии аддитивного выращивания на анизотропию механических свойств заготовок из алюминиевых сплавов**

Г. Л. Пермяков, Т. В. Ольшанская

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект 29

Одной из основных задач стоящей перед исследователями, занимающимися разработкой и оптимизацией технологий аддитивного производства (АП), является обеспечение равнопрочности синтезируемой заготовки во всех направлениях, при заданном уровне механических характеристик. Среди различных технологий АП одной из наиболее подходящих для производства металлических заготовок для средних и крупногабаритных деталей является так называемое проволочно-дуговое аддитивное производство (WAAM) [1]. В частности, ведутся исследования процессов WAAM заготовок из деформируемым Al-Mg сплавов серии 5000 [2-4] методом наплавки плавящимся электродом в среде защитных газов (MIG/MAG). Сплавы 5000 серии благодаря сочетанию коррозионной стойкости, прочности, вязкости и хорошей свариваемости широко используются в судостроении, автомобильной, аэрокосмической и других отраслях промышленности.

Цель исследований состоит в оценке влияния стратегии аддитивной наплавки на анизотропию механических свойств синтезируемых заготовок с учетом различных направлений испытаний по отношению к слоям наплавки на примере алюминиевых сплавов 5000 серии. Для изготовления образцов (стенок) использовалась технология CMT (Cold Metal Transfer – холодный перенос металла) фирмы Fronius, которая является разновидностью MIG/MAG процесса, но при этом позволяет осуществлять наплавку с высокой стабильностью переноса металла и сниженным тепловложением. Для исследований были наплавлены две стенки (Длина x Ширина x Высота – 175 x 18 x 75 мм) из проволоки ESAB OK Autrod 5356  $\varnothing$ 1,2 мм (химический состав проволоки представлен в таблице 1).

Таблица 1. Химический состав сплава ESAB OK Autrod 5356, %

Al	Si	Mn	Cr	Cu	Ti	Zn	Fe	Mg
основа	<0,25	0,10...0,20	0,13	<0,10	0,06...0,20	<0,10	<0,40	4,50...5,50

Наплавка выполнялась с применением продольно-параллельной стратегии (Стенка 1, Рис. 1, а) и с применением поперечной осцилляции (Стенка 2, Рис. 1, б). Боковая поверхность Стенки 1 характеризуется более грубым макрорельефом с локальными подрезами и несплавлениями. Стенка 2 более равномерная без подрезов и несплавлений.

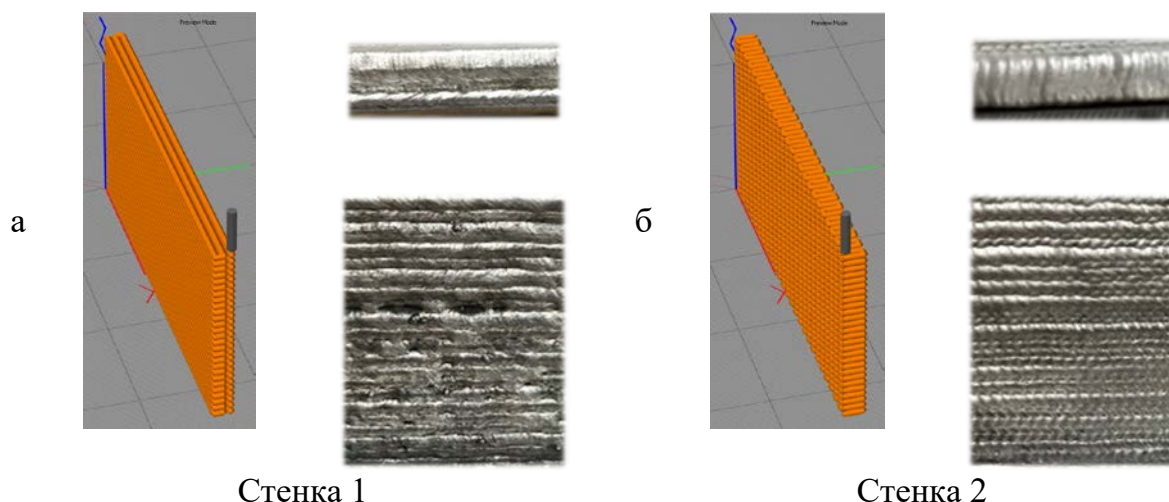


Рисунок 1. Стратегии наплавки: а) продольно-параллельная; б) с поперечной осцилляцией. Внешний вид боковой и верхней поверхностей наплавленных стенок

Для оценки анизотропии механических свойств синтезируемых заготовок по отношению к слоям наплавки из стенок вырезались образцы, согласно схеме, представленной на рис. 2.

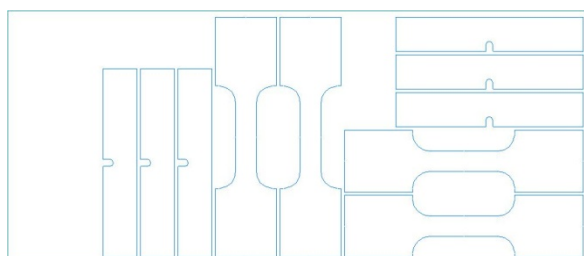


Рисунок 2.  
Схема вырезки образцов.

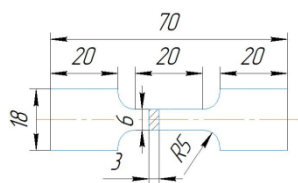


Рисунок 3.  
Эскиз плоского образца для испытания на статическое растяжение.

Объекты испытаний являются стандартные образцы на ударный изгиб, выполненные в соответствии с ГОСТ 9454-78 (тип образца 5) и плоские образцы на статическое растяжение, изготовленные с учетом требований стандарта ГОСТ 1497-84 (эскиз плоского образца представлен на рис. 3).

Механические испытания на статическое растяжение и ударный изгиб проведены для 2 различных серий образцов, отличающихся стратегией наплавки. В рамках каждой серии испытывались горизонтальные и вертикальные образцы относительно слоев наплавки. В таблице 2 представлены результаты испытаний на статическое растяжение и ударный изгиб со статистической обработкой.

## Международная конференция

Таблица 2. Результаты механических испытаний образцов

	Тип образца	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\Psi$ , %	$\delta$ , %	KCU, Дж/см <sup>2</sup>
Стенка 1	вертикальный	220±60	120±5	9±10	10±10	28±3
	горизонтальный	260±5	115±5	24±1	25±1	41±2
	<b>среднее знач.</b>	<b>235±50</b>	<b>115±5</b>	<b>16±10</b>	<b>18±11</b>	<b>35±8</b>
Стенка 2	вертикальный	230±15	110±5	14±7	12±4	31±2
	горизонтальный	250±10	110±5	18±2	22±2	32±2
	<b>среднее знач.</b>	<b>240±20</b>	<b>110±5</b>	<b>16±5</b>	<b>17±6</b>	<b>31±2</b>

При анализе результатов выявлена значительная анизотропия механических свойств материала Стенки 1 (наплавка с применением продольно-прямолинейной стратегии). Также на вертикальных образцах Стенки 1 наблюдается большой разброс значений механических характеристик относительно их среднего уровня.

По сравнению со Стенкой 1, материал Стенки 2 характеризуется меньшей анизотропией механических свойств при меньшем (для вертикальных образцов) или сопоставимым (для горизонтальных образцов) разбросом значений механических характеристик. При этом средний уровень механических характеристик материала обеих стенок находится примерно на одном уровне.

Закономерность формирования механических свойств объясняется особенностями формирования структуры наплавленного металла (рис. 4).

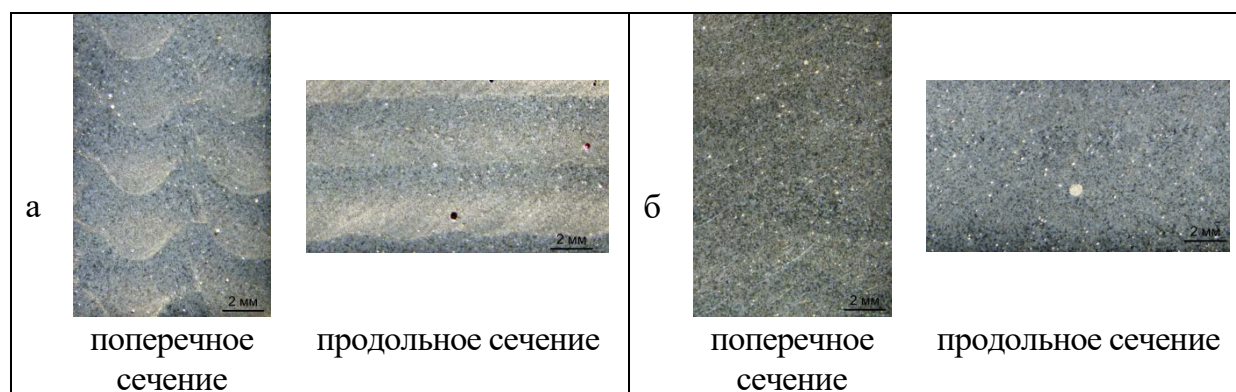


Рисунок 4. Макроструктура наплавленного металла: а) Стенка 1; б) Стенка 2

В макроструктуре металла Стенки 1 проявляются ярко выраженные переходы между наплавляемыми слоями и видна неоднородность структуры по высоте слоя. При изменении стратегии наплавки (Стенка 2) в макроструктуре металла переходная зона между слоями слабо выражена, а структура по высоте практически однородная.

В целом механические испытания выявили хорошие характеристики наплавленного материала, сравнимые со свойствами проката, что предполагает использование трехмерной наплавки в будущем для реализации сложной геометрии и оптимизированных форм для легких конструкций, при этом предпочтительной является стратегией наплавки с поперечной осцилляцией.



**Международная конференция**

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № FSNM-2021-0011) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 20-48-596006 p\_НОЦ\_Пермский край)

- [1] Buchanan C., Gardner L. Metal 3D printing in construction: a review of methods, research, applications, opportunities and challenges // *Engineering Structures*, 2019. Vol. 180. P. 332.
- [2] Fang X., Zhang L., Chen G., Dang X., Huang K., Wang L., Lu B. Correlations between microstructure characteristics and mechanical properties in 5183 aluminium alloy fabricated by wire-arc additive manufacturing with different arc modes // *Material*, 2018. Vol. 11. Art. 2075.
- [3] Ponomareva T., Ponomarev M., Kisarev A., Ivanov M. Wire Arc Additive Manufacturing of Al-Mg Alloy with the Addition of Scandium and Zirconium // *Materials*, 2021. Vol. 14. Art. 3665.

**Особенности кристаллизации аморфных сплавов  
Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb)**

Б. А. Русанов<sup>1</sup>, В. Е. Сидоров<sup>1</sup>, P. Svec<sup>2</sup>, P. Svec Sr.<sup>2</sup>, D. Janickovic<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный педагогический университет, 620091 Россия, г. Екатеринбург, пр-т. Космонавтов 26

<sup>2</sup>Institute of Physics Slovak Academy of Sciences, 845 11 Slovakia, Bratislava, Dubravska st. 9

Аморфные сплавы систем Al – переходный металл (ПМ) – редкоземельный металл (РЗМ) обладают высокими механическими и коррозионными свойствами. Однако тройные составы Al-ПМ-РЗМ обладают сравнительно низкой термической стабильностью и стеклообразующей способностью (glass-forming ability – GFA). Одним из способов повышения этих характеристик является одновременное использование двух ПМ – никеля и кобальта и получение аморфных составов Al-Ni-Co-R. В настоящей работе исследованы особенности кристаллизации, электрическое сопротивление, термическая стабильность и GFA аморфных сплавов Al-Ni-Co-R.

Сплавы составов  $Al_{86}Ni_4Co_4R_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2R_6$  (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) получены при переплаве исходных компонентов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Аморфные ленты указанных составов получены методом спиннингования в атмосфере аргона. Толщина полученных лент составила 35–45 мкм, ширина – 4 мм. Структура и особенности кристаллизации металлических лент изучены с использованием рентгеновской дифракции (Cu K $\alpha$ ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерения электрического сопротивления четырехзондовым методом на переменном токе.



**Международная конференция**

По результатам исследований рентгеновской дифракции все металлические ленты оказались рентгеноаморфными. Сплавы составов Al-Ni-Co-R характеризуются 3–4 стадиями кристаллизации. Показано, что сплавы Al-Ni-Co-R имеют более высокую термическую стабильность аморфного состояния по сравнению с тройными составами Al-Ni-R и Al-Co-R.

Установлено, что на первой стадии кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R, независимо от соотношения никеля и кобальта в составе, выделяются нано-частицы ГЦК-Al. Дальнейший нагрев сплавов и переход ко второй стадии кристаллизации сопряжён с продолжающимся ростом частиц алюминия. При этом, на второй стадии кристаллизации, несмотря на значительные тепловые эффекты, обнаруженные при ДСК анализе, на рентгенограммах не происходит появления новых Брегговских пиков. Детальный анализ структуры сплавов с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволил связать вторую стадию кристаллизации с выделением тройных интерметаллидов  $Al_{19}Ni_5R_3$  ( $Al_{23}Ni_6R_4$ ). Эти соединения выделяются по границам нано-зерен алюминия, затормаживая их дальнейший рост. Дальнейшая кристаллизация сплавов сопряжена с распадом метастабильных тройных интерметаллидов на стабильные  $Al_9Co_2$ ,  $Al_3Ni$ ,  $Al_4R$ ,  $Al_3R$ , однако небольшая доля тройных соединений сохраняется до полной кристаллизации сплавов [1].

В аморфном состоянии исследованные составы имеют практически нулевой температурный коэффициент электрического сопротивления (ТКС), а процесс кристаллизации сопряжен со ступенчатым снижением сопротивления. При полной кристаллизации сопротивление достигает минимума, после чего в кристаллическом состоянии ТКС сплавов становится положительным.

На основе полученных данных рассчитаны наиболее известные на сегодняшний день критерии GFA. Установлено, что сплавы с равным соотношением никеля и кобальта, содержащие неодим и гадолиний, обладают самой высокой GFA.

Таким образом, в работе показано, что сплавы Al-Ni-Co-R имеют более высокую термическую стабильность по сравнению с тройными составами, а сплавы с равным соотношением никеля и кобальта, содержащие неодим и гадолиний имеют самую высокую GFA, что позволяет рассматривать эти составы в качестве перспективных при разработке новых защитных покрытий и других функциональных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–32–90015. Исследования, проведенные с использованием просвечивающего электронного микроскопа, выполнены в рамках проекта РНФ № 22–23–00177.

- [1] Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec Sr. P. Crystallization behavior of two Al-Ni-Co-Gd amorphous alloys with selected Ni/Co ratios // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. V. 876. 160109.

**Вязкость стеклообразующих сплавов Al-Ni-Co-Tb**

А. Л. Бельтюков<sup>1</sup>, А. И. Мороз<sup>2</sup>, Б. А. Русанов<sup>3</sup>, В. Е. Сидоров<sup>3</sup>, В. И. Ладьянов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016 Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

<sup>3</sup>Уральский государственный педагогический университет, 620091 Россия, г. Екатеринбург, пр-т. Космонавтов 26

Аморфные сплавы на основе алюминия занимают особое место среди других аморфных композиций благодаря их малому удельному весу, высокой прочности и коррозионным свойствам [1]. Так как эти составы являются микронеоднородными системами выше температуры ликвидус, для получения качественных аморфных образцов необходимо исследование их структурно-чувствительных свойств в жидком состоянии. К одному из таких свойств относится вязкость. В настоящей работе измерена вязкость стеклообразующих составов Al-Ni-Co-Tb с различным соотношением переходных металлов.

Сплавы составов  $Al_{86}Ni_4Co_4Tb_6$  и  $Al_{86}Ni_4Co_4Tb_6$  получены методом электродуговой плавки исходных компонентов (Al 99,999, Ni 99,98, Co 99,98, Tb 98,9) в атмосфере аргона. Для гомогенизации полученных образцов переплав повторялся четыре раза. Химический анализ полученных составов осуществлён с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Spectrum Flame Modula S.

Измерения вязкости выполнены методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом (метод Швидковского) в атмосфере высокочистого гелия, в тиглях из  $Al_2O_3$  с плавающей на поверхности расплава крышкой (две торцевых поверхности трения). Измерения выполнены на автоматизированной установке в ступенчатом режиме нагрева/охлаждения с шагом по температуре 20 К при времени измерений на каждой температуре 8–9 мин. Определение значений вязкости проведено с использованием численного решения уравнения движения стаканчика с расплавом без ограничений в функции трения. Для вычислений использованы экспериментальные данные по плотности сплавов, полученные методом проникающего гамма-излучения [2].

Установлено, что в режиме нагрева политермы вязкости исследованных составов имеют немонотонный характер, а при охлаждении зафиксирован гистерезис вязкости. На политермах вязкости сплавов Al-Ni-Co-Tb обнаружены точки перегиба при температурах  $T = 1300–1350$  К. Данные, полученные в режиме повторного нагрева и охлаждения после первичного цикла эксперимента, показывают отсутствие гистерезиса вязкости, что свидетельствует о переходе расплавов в более однородное состояние при перегревах за температуру начала гистерезиса.

На основе полученных данных построены зависимости  $\ln v(1/T)$ . Установлено, что полученные зависимости могут быть описаны уравнением Аррениуса в узком температурном интервале, а при температурах вблизи  $T =$

**Международная конференция**

1300–1350 К наблюдается существенное отклонение от линейного вида зависимостей, что свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в сплавах Al-Ni-Co-Tb в жидком состоянии.

Таким образом, в настоящей работе показано, что сплавы стеклообразующих составов Al-Ni-Co-Tb в жидком состоянии являются неоднородными системами, а переход в более однородное состояние может быть осуществлён при перегреве за температуру  $T = 1300\text{--}1350$  К. Для получения качественных аморфных лент предложен режим подготовки указанных расплавов к спиннингованию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-23-00177.

- [1] Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec P. Sr. Crystallization behavior of two Al-Ni-Co-Gd amorphous alloys with selected Ni/Co ratios // *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. V. 876. 160109.
- [2] Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Мороз А.И., Svec P. Sr., Janickovic D. Плотность и электросопротивление сплавов Al-Ni-Co-Sm(Tb) // *Письма в Журнал технической физики*, 2021. Т. 47(15). С. 39.

**Микромеханические свойства наплавленных импульсным лазером CrFeNi покрытий, легированных карбидом бора  $B_4C$** 

А. К. Степченко<sup>1</sup>, А. В. Макаров<sup>1,2</sup>, Е. В. Харанжевский<sup>3</sup>, Ю. С. Коробов<sup>1,2</sup>,  
А. В. Окулов<sup>1</sup>, В. А. Завалишин<sup>1</sup>, Н. В. Гохфельд<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, 620108 Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

<sup>3</sup>Удмуртский государственный университет, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

В работе исследовали микромеханические свойства CrFeNi покрытий, легированных карбидом бора  $B_4C$ . В качестве базового варианта для сравнения выбрано исходное CrFeNi покрытие без добавок карбида бора. Легированная смесь CrFeNi- $B_4C$  была получена путём механического смешивания многокомпонентного эквиатомного порошка CrFeNi с порошком карбида бора  $B_4C$  в количестве 1 и 3 мас. %. Покрытия толщиной ~500 мкм формировали на стальной подложке (рис. 1а) методом импульсной лазерной наплавки (длительность импульсов около 40 нс) в камере с контролируемой атмосферой (в среде Ar). Максимальная средняя мощность иттербиевого волоконного лазера (длина волны 1,065 мкм) достигала 50 Вт. Способ относится к технологиям аддитивного производства и является модификацией широко известного метода селективного лазерного плавления (СЛП). Высокоскоростной нагрев и последующее интенсивное охлаждение приводит к протеканию процессов высокоскоростного затвердевания с образованием сильнонеравновесных состояний, аморфизации и пересыщенных твердых растворов, обладающих повышенными механическими и трибологическими характеристиками [1-4].

## Международная конференция

Микротвердость покрытий определяли по методу восстановленного отпечатка на автоматическом микротвердомере «Qness Q10A+» при нагрузке на индентор Виккерса 0,0249 Н (25 гс). Микромеханические свойства покрытия измеряли также на измерительной системе инструментального индентирования NanoTest при максимальной нагрузке на индентор Берковича 250 мН.

На рис. 1 представлены 2-D (в плоскости) и 3-D (в объеме) карты распределения микротвердости по толщине покрытия и в граничащей с покрытием области стальной подложки. Представленное картирование позволяет наглядно оценить характер изменения микротвердости в системе «покрытие-стальная основа». Усредненные результаты измерения микротвердости, представленные в табл. 1, свидетельствуют об упрочнении поверхностного слоя CrFeNi–B<sub>4</sub>C покрытий в результате лазерного легирования. Исходное CrFeNi покрытие обладает средней микротвердостью 340 HV0.025. Добавление 1 мас.% B<sub>4</sub>C сопровождается лишь незначительным (на ~9% от исходного) ростом среднего уровня микротвердости (до 370 HV0.025). В покрытии, легированном 3 мас. % B<sub>4</sub>C, среднее значение микротвердости находится на уровне 480 HV0.025, что на ~41% выше исходного.

На рис. 2 приведены диаграммы нагружения «нагрузка F – перемещение индентора h», полученные при проведении инструментального микроиндентирования рассматриваемых покрытий. Как следует из представленного рисунка, при добавлении 1 мас. % частиц карбида бора B<sub>4</sub>C и последующем увеличении их концентрации до 3 мас. % наблюдается смещение экспериментальных кривых нагружения-разгрузки влево – в сторону меньших значений, соответствующих меньшей глубине вдавливания индентора h. Это свидетельствует, что легирование карбидом бора B<sub>4</sub>C положительно влияет на микромеханические свойства формирующегося CrFeNi покрытия – повышается способность материала покрытия противостоять упругопластическому деформированию при контактном нагружении.

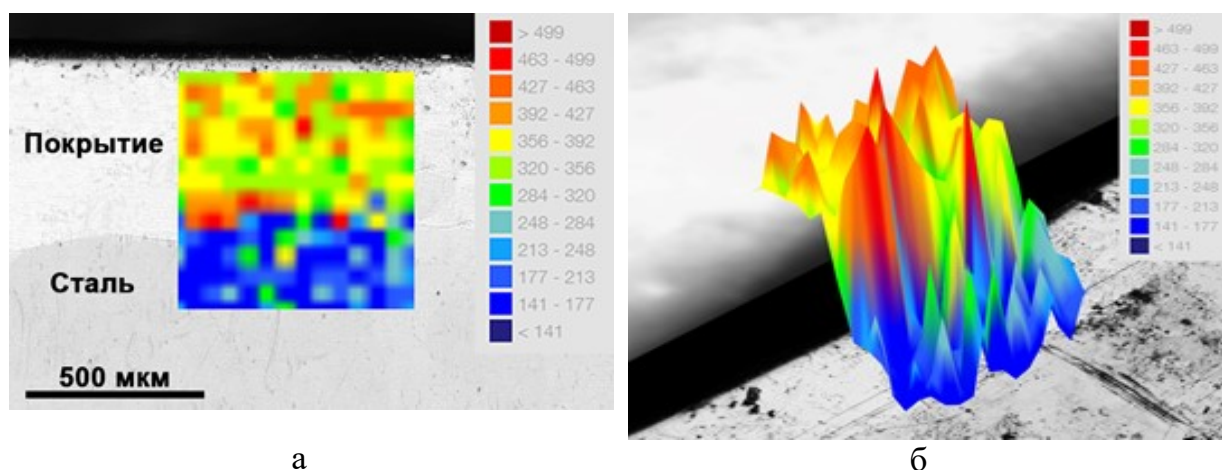


Рисунок 1.

Карты 2D- (а) и 3D- (б) распределения микротвердости (индентор Виккерса; нагрузка 25 гс) для покрытия CrFeNi + 1 мас. % B<sub>4</sub>C. Общее количество отпечатков индентора: 196. Размеры исследованного участка: 650×650 мкм<sup>2</sup>.

Таблица 1. Средняя микротвердость покрытий при нагрузке 25 г

Покрытие	Средняя микротвердость покрытия	
	По Виккерсу, HV	По Берковичу, ГПа
CrFeNi	$340 \pm 30$	$3,30 \pm 0,20$
CrFeNi + 1 мас.% B <sub>4</sub> C	$370 \pm 20$	$3,80 \pm 0,30$
CrFeNi + 3 мас.% B <sub>4</sub> C	$480 \pm 20$	$5,20 \pm 0,25$

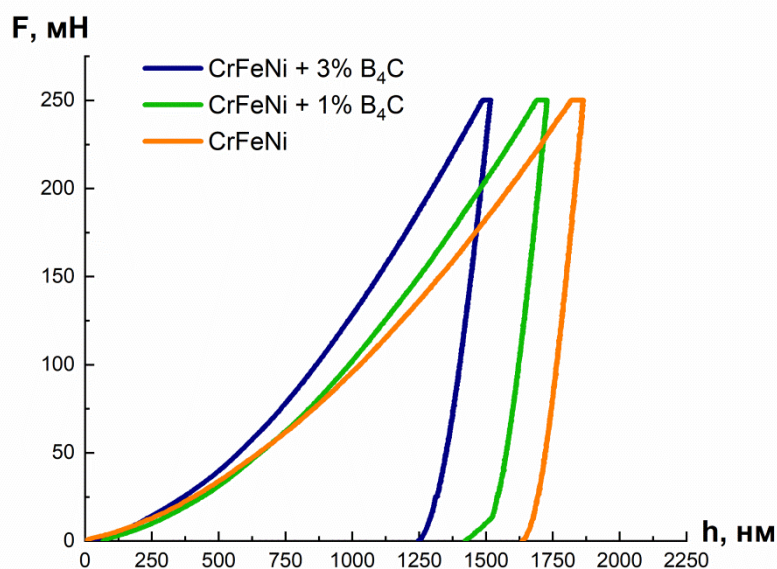


Рисунок 2. Экспериментальные кривые «нагрузка  $F$  – перемещение индентора  $h$ », полученные при микроиндентировании поверхностей образцов с CrFeNi и CrFeNi–B<sub>4</sub>C покрытиями.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Аддитивность» № 121102900049-1, тема «Структура» № 122021000033-2).

- [1] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Krivilyov M.D., Makarov A.V. Model experiment on reactive phase formation and solidification of B<sub>4</sub>C-BN composites via nanosecond pulse laser processing // The European Physical Journal Special Topics, 2020. Vol. 229. P. 217-224.
- [2] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Krivilyov M.D., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z., Volkova E.G. Ultralow friction behaviour of B<sub>4</sub>C-BN-MeO composite ceramic coatings deposited on steel // Surface and Coatings Technology, 2020. Vol. 390. No. 125664. P. 1-9.
- [3] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov A.V., Gil'mutdinov F.Z., Soboleva N.N., Krivilyov M.D. Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials // Wear, 2021. Vol. 477. Art. 203835. P. 1-8.
- [4] Kharanzhevskiy E.V., Ipatov A.G., Makarov A.V., Faat Z., Gil'mutdinov F.Z., Soboleva N.N., Krivilyov M.D. // Surface and Coatings Technology, 2022. Vol. 434. No. 128174.

## Влияние термодинамического фактора на условия ультразвуковой кавитации парогазовых пузырьков при лазерной обработке металлических образцов

Д. Р. Фатталова<sup>1</sup>, С. Л. Ломаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский государственный университет, Институт математики, информационных технологий и физики, 426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426027, Россия, г. Ижевск, ул. им. Татьяны Барамзиной 34

Управление размером и структурой зерна при кристаллизации – важная и актуальная задача для многих областей металлургии. Один из способов влиять на структуру зерна – использование ультразвука в процессе кристаллизации. Данная технология применяется для улучшения качества сварочных швов при электродуговой сварке [1,2], в литейных технологиях [3,4], а в последние годы ведется активная исследовательская работа в контексте применения данных технологий для процессов 3D-печати металлических изделий [5,6].

Одной из основных гипотез, которая встречается в научной литературе – это влияние ультразвука на процесс кристаллизации посредством кавитации парогазовых пузырьков [1-5]. При прохождении волны во время подачи отрицательного давления парогазовые пузырьки, находившиеся в расплавленном материале, расширяются, затем, при положительном давлении, схлопываются, локально возрастают температура и давление, что может приводить к дроблению зерна и появлению новых центров зарождения. Существует резонансная частота, при которой для схлопывания кавитационного пузырька требуется значительно меньшая амплитуда ультразвукового давления, чем в общем случае, когда схлопывание проходит безрезонансном режиме.

Целью данной работы являлось теоретическое исследование влияния термодинамического фактора на условия схлопывания парогазового пузырька. Исследование состояло в численном решении уравнения Нолтинга-Неппайреса [7] для парогазовых пузырьков различных размеров и с различным показателем политропы, которые находятся под воздействием плоской ультразвуковой волны в ванне расплава из стали 316L.

В работе [8] исследовались условия схлопывания. Была предложена модель резонансного схлопывания парогазовых пузырьков, а также были получены рассчитаны условия резонансного схлопывания парогазовых пузырьков в ванне расплава из стали 316L, а также титанового сплава ВТ6. Однако в указанном исследовании не исследовалось влияние термодинамического фактора на изменение пороговых характеристик ультразвука, необходимых для активации процессов кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков.

Термодинамические характеристики могут меняться в силу изменения химического состава парогазовых пузырьков, что может обуславливаться наличием примесей в металле или, в газовой среде, где происходит процесс плавления материала. Если пузырек наполнен паром того же вещества, что и

## Международная конференция

бассейн расплава, то процесс будет близок к изотермическому, если же присутствуют пузырьки малорастворимых газов – процесс будет нести адиабатический характер.

Математически данные изменения формализуются в различных значениях показателя политропы  $\gamma$  в уравнении Нолтинга-Неппайреса [8], описывающем изменение состояния кавитирующего пузырька в жидкости в рамках сферической модели:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left( (P_n + \frac{2\sigma}{R_e} - P_v) \left( \frac{R_e}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - 4\eta \frac{\dot{R}}{R} \right) - (P_n - P_a (-\sin \omega_a t)). \quad (1)$$

где  $R = R(t)$  - радиус пузырька,  $R_e$  - радиус пузырька без воздействия ультразвука,  $\rho$  - плотность жидкости,  $\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения,  $\eta$  - динамическая вязкость жидкости,  $\gamma$  - показатель политропы,  $P_n$  - давление насыщенных паров,  $P_a$  - амплитуда акустического давления,  $P_v$  - статическое давление в жидкости,  $\omega_a$  - акустическая угловая частота.

Расчеты проводились для пузырьков с различными радиусами в диапазоне  $R \in [10^{-7}; 10^{-5}]$  м. Пузырьки меньшего радиуса схлопываются при акустических давлениях, которые практически недостижимы в условиях 3D печати, а пузырьки большего радиуса уже становятся соизмеримы с бассейном расплава при стандартных режимах 3D-печати.

Не только радиус пузырька имеет значение для вычисления подачи нужного давления волны, но и показатель политропы - чем больше показатель, тем давление, прилагаемое для схлопывания пузырька при одинаковой частоте.

Ниже приведен график зависимости давления акустической волны при одинаковой частоте ( $\omega_a = 24,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ) от показателя политропы для пузырька радиус которого  $10^{-6}$  м.

Тенденция возрастания давления с ростом показателя политропы наблюдалась для всех пузырьков во всем диапазоне  $R \in [10^{-7}; 10^{-5}]$  м. При переходе от изотермического до адиабатического режима схлопывания рост порогового давления, необходимого для схлопывания парогазового пузырька в резонансном режиме увеличивался до 40%. Зависимость порогового давления от показателя политропы была близка к линейной.

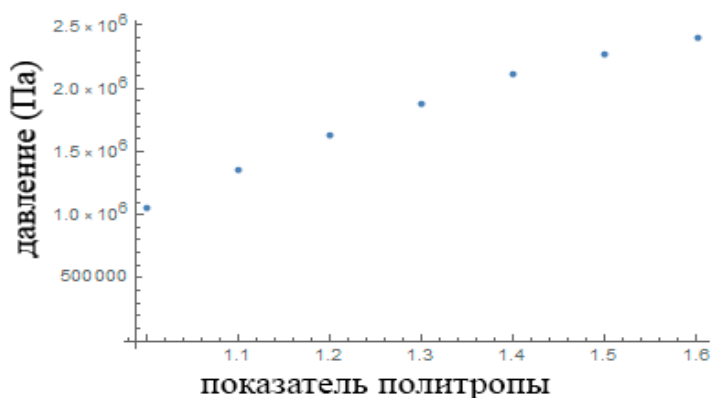


Рисунок 1.

Зависимость порогового значения амплитуды акустического давления ультразвуковой волны от показателя политропы при частоте  $\omega_a = 24,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$  для пузырька в расплавленном железе, радиус  $10^{-6}$  м.

**Международная конференция**

Таким образом, при расчете режимов ультразвукового воздействия, необходимого для активации кавитационного схлопывания парогазовых пузырьков в бассейне расплава из стали, необходимо учитывать поправку, связанную с термодинамическими факторами процесса кавитации.

- [1] Yuan, T., Kou, S. D. & Luo, Z. Grain refining by ultrasonic stirring of the weld pool. *Acta Mater.* 106, 144–154 (2016).
- [2] Cui, Y., Xu, C. L. & Han, Q. Y. Microstructure improvement in weld metal using ultrasonic vibrations. *Adv. Eng. Mater.* 9, 161–163 (2007).
- [3] Ramirez, A., Qian, M., Davis, B., Wilks, T. & StJohn, D. H. Potency of highintensity ultrasonic treatment for grain refinement of magnesium alloys. *Scr. Mater.* 59, 19–22 (2008).
- [4] Atamanenko, T. V., Eskin, D. G., Zhang, L. & Katgerman, L. Criteria of grain refinement induced by ultrasonic melt treatment of aluminum alloys containing Zr and Ti. *Metall. Mater. Trans. A* 41a, 2056–2066 (2010).
- [5] Todaro C. J. et al. Grain structure control during metal 3D printing by high-intensity ultrasound // *Nature communications*. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-9.
- [6] Ivanov, I.A., Dub, V.S., Karabutov, A.A. et al. Effect of laser-induced ultrasound treatment on material structure in laser surface treatment for selective laser melting applications. *Sci Rep* 11, 23501 (2021).
- [7] Neppiras E. A., Noltingk B. E. Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. – 1951. – Т. 64. – №. 12. – С. 1032.
- [8] Ломаев С. Л., Гордеев Г. А., Кривилев М. Д. Воздействие ультразвуковой кавитации на процесс кристаллизации при лазерной обработке металлических образцов // *Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии*. – 2022.

**Сопоставление методов предобуславливания**

Р. Т. Хазияхметов

ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова», 426069 Россия, г. Ижевск, улица Студенческая 7

Для определения перспективности использования предобуславливателей вычислительные эксперименты ставились при решении систем линейных алгебраических уравнений тремя методами. Применялись метод сопряжённых градиентов, метод сопряжённых градиентов с диагональным предобуславливателем, метод сопряжённых градиентов с алгебраическим многосеточным предобуславливателем, которые изложены американским специалистом по численной линейной алгебре Джимом Деммелем [1] с использованием вещественных, положительно-определённых матриц, взятых из коллекции разреженных матриц Университета Флорида [2].



## Международная конференция

Таблица 1. Решение СЛАУ вида  $Ax=b$ , «float»,  $N_{nz}$  - количество ненулевых элементов,  $cond(A)$  - число обусловленности,  $N_{it}$  - число итераций

Матрицы	$N \times N$	$N_{nz}$	$Cond(A)$	Метод	$N_{it}$	$t$ (сек)
Kuu	7102×7102	340200	$1.5757 \times 10^4$	CG	455	0.265
				DiagCG	381	0.227
				SA-AMGCG	46	0.133
Muu	7102×7102	170134	$7.65362 \times 10^5$	CG	41	0.022
				DiagCG	12	0.007
				SA-AMGCG	6	0.06
bcsstk38	8032×8032	355460	$1.81746 \times 10^5$	CG	1651	0.895
				DiagCG	436	0.239
				SA-AMGCG	33	0.098
ex15	6867×6867	98671	$8.612 \times 10^{12}$	CG	1100	0.569
				DiagCG	96	0.051
				SA-AMGCG	55	0.106
s1rmt3m1	5489×5489	217651	$2.54589 \times 10^6$	CG	3953	2.241
				DiagCG	703	0.401
				SA-AMGCG	2	0.083
s2rmt3m1	5489×5489	217681	$2.49518 \times 10^8$	CG	14228	8.425
				DiagCG	2095	1.193
				SA-AMGCG	2	0.083
s3rmt3m3	5357×5357	207123	$2.4 \times 10^{10}$	CG	9350	5.373
				DiagCG	10933	6.286
				SA-AMGCG	2113	1.846
trefethen20	20×20	158	$6.30886 \times 10^5$	CG	22	0.004
				DiagCG	8	0.002
				SA-AMGCG	22	0.004
trefethen20b	19 ×19	147	$3.03514 \cdot 10^5$	CG	20	0.004
				DiagCG	7	0.002
				SA-AMGCG	20	0.007

В (Таблице 1) приводятся результаты вычислительных экспериментов, полученных с помощью программного продукта «Решатель системы линейных алгебраических уравнений» [3], иллюстрирующие кратное сокращение количества итераций у матриц *kuu*, *muu*, *bcsstk38*, *ex15*, *s1rmt3m1*, *s2rmt3m1*, *s3rmt3m3* при применении алгебраического многосеточного предобуславливания в методе сопряжённых градиентов. Матрицы *trefethen20*, *trefethen20b* имеют кратное сокращение итераций при использовании диагонального предобуславливателя, что объясняется не более  $20 \times 20$  размерностью выбранных матриц. Компьютерная программа [3] с тремя видами режимов счёта поддерживает чтение, хранение и запись матриц в формате MatrixMarket. При каждом обчёте программа замеряет полное время работы решения системы линейных алгебраических уравнений в секундах, число итераций, среднее время работы одной итерации (Таблица 2).

В вычислительном эксперименте получена информация:

1. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей *kuu*, которая в 4 раза превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 46 итераций вместо метода CG с 455 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 10 раз меньше итераций;

2. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей *Muu*, которая в 21 раз превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 6 итераций вместо метода CG с 41 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 7 раз меньше итераций;

**Международная конференция**Таблица 2. Среднее время работы алгоритма за одну итерацию.  $t_{it}$  – среднее время одной итерации

Матрица	Метод	$t_{it}$ (сек)
Kuu	CG	0.00062
	DiagCG	0.00062
	SA-AMGCG	0.00245
Muu	CG	0.0006
	DiagCG	0.00066
	SA-AMGCG	0.01233
bcsstk38	CG	0.00064
	DiagCG	0.00064
	SA-AMGCG	0.00389
ex15	CG	0.00058
	DiagCG	0.00059
	SA-AMGCG	0.0021
S1rmt3m1	CG	0.00055
	DiagCG	0.00056
	SA-AMGCG	0.00405
S2rmt3m1	CG	0.00056
	DiagCG	0.00056
	SA-AMGCG	0.0405
S3rmt3m3	CG	0.00056
	DiagCG	0.00056
	SA-AMGCG	0.001

3. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей bcsstk38, которая в 6 раз превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 33 итераций вместо метода CG с 1651 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 50 раз меньше итераций;

4. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей ex15, которая в 4 раза превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 55 итераций вместо метода CG с 1100 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 20 раз меньше итераций;

5. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей s1rmt3m1, которая в 7 раз превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 2 итерации вместо метода CG с 3953 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 1977 раз меньше итераций;

6. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей s2rmt3m1, которая в 72 раза превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 2 итерации вместо метода CG с 14228 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 7114 раз меньше итераций;

7. о времени одной итерации методом SA-AMGCG с матрицей s3rmt3m3, которая в 2 раза превышает время одной итерации методом CG, при этом по (Таблице 1) метод SA-AMGCG потребовал 2113 итераций вместо метода CG с 9350 итерациями, то есть метод SA-AMGCG затратил в 4 раза меньше итераций.

Условно будем считать, что итерация методом SA-AMGCG многократно отягощена, но количество итераций значительно меньше, чем итерация другими

**Международная конференция**

методами расчёта (CG, DiagCG). Отягощение итерации методом SA-AMGCG, прежде всего, связано с построением узлов «сетки».

Сравнивая три метода решения систем линейных алгебраических уравнений (МСГ с алгебраическим многосеточным предобуславливанием, без предобуславливания и диагональным предобуславливанием), установлена высокая эффективность алгебраического предобуславливания [4] при решении матриц большой размерности ( $N \times N \geq 5000$ ), как сравнительно хорошо обусловленных, так и плохо обусловленных систем  $\lg(\text{cond}(A)) > 6$ . Это было достигнуто за счёт скорости сходимости метода, несмотря на многократное увеличение времени формирования предобуславливателя в случае с матрицей  $k_{ii}$  до 91% от полного времени решения системы.

- [1] Деммель Дж. Вычислительная линейная алгебра. Теория и приложения. Пер. с англ. – М.:Мир,2001.– 430с.
- [2] CUSP: Main page. // URL: <http://cusplibrary.github.io> (дата обращения: 10.03.2020).
- [3] Хазияхметов Р.Т. Решатель системы линейных алгебраических уравнений // Официальный бюллетень «Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем». Москва: ФИПС, бюллетень № 6, 2021.
- [4] Хазияхметов Р.Т. Многосеточное предобуславливание линейного уравнения большой размерности // Сборник трудов Десятой Всерос. конф. «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах (ICOC'2020)». – Ижевск: Изд-во УдмФИЦ УрО РАН, 2020. – 339 с. – С. 309-313.

**Plasma-solution synthesis of zinc oxide doped with cadmium**

D. A. Shutov, K. V. Smirnova, A. N. Ivanov, V. V. Rybkin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

In recent years, semiconductor nanostructured materials have begun to be widely used due to their optical, electrical, and catalytic properties [1–3]. N-type semiconductors A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> hexagonal ZnO and cubic cadmium oxide (CdO) were initially noted for their potential applications as transparent conducting oxides. ZnO is a promising candidate for light-emitting/detecting devices with high quantum efficiency, operating in the blue and ultraviolet (UV) regions, due to the straight wide band gap (3.37 eV) and high exciton binding energy (60 meV). CdO has a 2.5 eV direct band gap and an indirect band gap of 1.98 eV. Therefore, its use has promising prospects for the manufacture of solar cells, phototransistors, catalysts, and gas sensors. Taking into account the proximity of the radii of Zn and Cd and other basic properties, the inclusion of CdO in ZnO makes it possible to obtain ZnO / Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O heterojunctions or superlattices, which are key elements in light emitting diodes based on ZnO. Doping with cadmium reduces the band gap and thereby changes the optical characteristics of the material, shifting the emission and absorption spectra into the

**Международная конференция**

visible region of the spectrum. Information about the properties of zinc oxide and materials based on it can be found, for example, in [4,5].

A relatively new method for producing oxide materials is a method based on the action of a gas discharge on aqueous solutions of metal salts. This method was successfully applied for the synthesis of oxides of zinc, cadmium and iron (III) in works [6-8], respectively.

The aim of this work was to study the possibilities and features of the synthesis of mixed oxygen-containing compounds of zinc and cadmium under the action of a direct current discharge of atmospheric pressure in air on aqueous solutions of nitrates of these substances.

In this work, we used aqueous solutions of zinc and cadmium nitrates (analytical grade) with a concentration of 50 mmol/l for each component. The experimental setup used in the study is described in detail by us in [7]. Briefly, the discharge cell was H-shaped, consisting of two identical parts, 100 ml in volume, connected through a cellophane membrane. A direct current discharge was ignited above the solution surface in both cells in air at atmospheric pressure. Therefore, the solution in one part of the cell served as the anode (A-cell), and in the other, the cathode (C-cell). External electrodes were made of titanium. The electrode-solution distance was 5 mm. The discharge current could vary within 30-70 mA.

The kinetics of the particle formation process was investigated using the method of turbidimetry. The intensity of the light passing through the layer (1 mm below the surface) of the solution with an AvaSpec-2048FT-2 spectrometer (Avantes, Netherlands) was measured. The optical length was 45 mm. The light source was a He-Ne laser ( $\lambda = 632.8$  nm).

Measurement of the pH of the solution before and after discharge treatment was carried out using a PHT-028 multi-parameter water quality monitor (Kelilong, China).

The average hydrodynamic diameter of the formed particles was determined by dynamic light scattering (DLS) using a Photocor Compact-Z size analyzer (Photocor, Russia).

For qualitative and quantitative analysis of the phase composition of the powders, X-ray diffraction analysis was used (X-ray diffractometer DRON 3M, Burevestnik, Russia, CuK $\alpha$  radiation). The diffraction patterns were processed using QualX2 software [9] and the open crystallographic COD database [10].

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of the obtained precipitates were performed on a STA 449 F1 Jupiter thermal analysis instrument (Netzsch, Germany). The temperature range was 20–900 °C at a heating rate of 5 °C/min in an argon flow using a platinum crucible.

The shape of the particles, their sizes and elemental composition of the powder were obtained using scanning electron microscopy (SEM, Tesla Vega 3SBH, Czech Republic) with an EDX analysis system (Aztec EDS, Oxford Instruments Ltd., England).

It was shown that the action of the glow discharge onto the water solution of a mixture of zinc and cadmium nitrates lead to the formation of the powders in near-to-surface layer of the liquid anode. The powders formation kinetics in first approximation describes by the first order kinetics law. The synthesized powder exhibit crystallinity, has a complicated chemical composition and consists of

## Международная конференция

hydroxides and hydroxynitrates of zinc and cadmium (Fig. 1). When these powders are calcined, spherical granules with a size of 1-2 microns are formed (Fig. 2). The granules are composed of zinc and cadmium oxides. Due to the different deposition rates of zinc and cadmium hydroxides, the granules are inhomogeneous. Cadmium compounds are predominantly located on the surface of the granules, while zinc compounds are located in the core. For the same reason, despite equal concentrations of zinc and cadmium ions in solution, the concentrations in the solid phase differ. The zinc content is greater than the cadmium content.

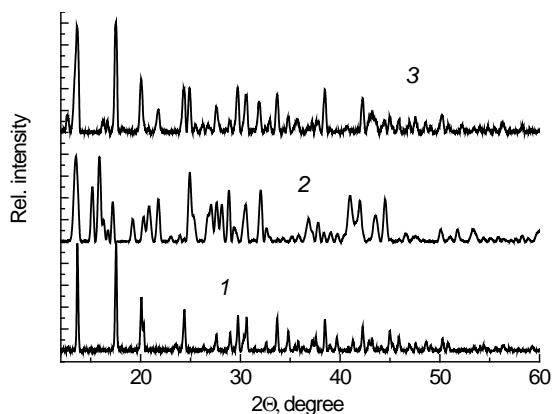


Figure 1.  
XRD patterns for uncalcined synthesized powder. 1 -  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  solution [6], 2 -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  solution [7]. 3 -  $\text{ZnCd}(\text{NO}_3)_2$  solution (this work)

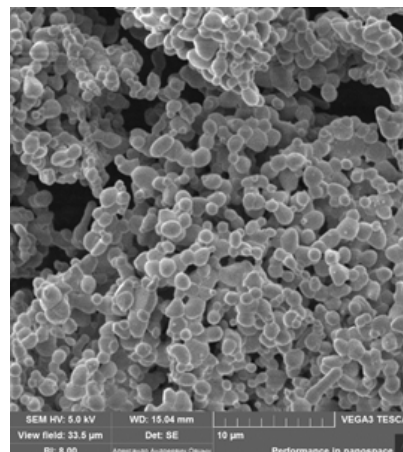


Figure 2.  
SEM image of calcined synthesized powder

This work was supported by the Ministry of High Education and Science of the Russian Federation, project No FZZW-2020-0009.

- [1] Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. // *Science*, 2002, Vol. 295, P. 2425.
- [2] Bailey R.E., Smith A.M., Nie S // *Physica E*, 2004, Vol. 25, P. 1.
- [3] Ballou B. et. al. // *Bioconjug Chem*, 2004, Vol. 15, P. 79-86.
- [4] Özgür Ü. et. al. // *J Phys D: Appl Phys*, 2005, Vol. 98, P. 041301.
- [5] McGlynn E., Henry M.O., Mosnier J-P *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology: V. 2: Materials: Structures, Properties and Characterization Techniques* // Oxford, 2010.
- [6] Shutov D.A. et. al // *High Energy Chem*, 2017, Vol. 51, P. 65.
- [7] Shutov D.A. et al. // *Plasma Chem Plasma Process*, 2018, Vol. 38, P. 107.
- [8] Shutov D. et al. // *J Phys D: Appl Phys*, 2020, Vol. 53, P. 445202.
- [9] Altomare A., et. al // *J. Appl. Cryst.*, 2015. Vol. 48. P. 598.
- [10] Grazulis S., et. al // *Nucl. Acids Res.*, 2012. Vol. 40 P. D420.

## Оглавление

От редакции .....	8
<b>Секция I: Теория и эксперимент процессов затвердевания.</b>	
<b>Рост и морфология кристаллов.....</b>	<b>9</b>
Galenko P.K. Kinetic phase field model versus molecular dynamics: analysis of solidification and melting data.....	11
Александров Д.В., Федотов С.П. О точных аналитических решениях уравнения Смолуховского для коагуляции частиц .....	14
Маковеева Е.В. К теории остальдова созревания на заключительной стадии фазового перехода.....	16
Son L. Slow relaxation in a binary melt near the liquidus .....	18
Chitchev N.M., Ryltsev R.E. Modeling multicomponent high-entropy alloys with machine learning and genetic algorithms.....	20
Рыльцев Р.Е., Щелкачев Н.М. Структурная наследственность между жидким и твердым состояниями в задачах предсказания структуры материалов и разработки межчастичных потенциалов .....	21
Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Особенности влияния многокомпонентного легирования на процессы затвердевания и термические свойства силуминов при различных скоростях охлаждения расплава3 .....	23
Ryzhov V.N., Gaiduk E.A., Fomin Y.D., Tsiok E.N. Peculiarities of computer simulation of melting of two-dimensional systems.....	25
Мокшин А.В., БГалимзянов Б.Н. Кристаллическое зародышеобразование в стеклах под действием сдвиговой деформации.....	27
Попов В.Н. Моделирование процесса гетерогенного зародышеобразования на сферической частице .....	28
Титова Е.А. Граничный интеграл задачи роста неосесимметричного дендрита в вынужденном потоке .....	31
Анкудинов В.Е. Формирование и устойчивость кристаллических структур в двухмодовой модели кристаллического фазового поля .....	32
Дудоров М.В., Дрозин А.Д., Стрюков А.В., Роцин В.Е. Математическая модель затвердевания эвтектического расплава при скоростном охлаждении на медном вращающемся барабане.....	34
В. А. Копытов В.А., В. Г. Лебедев В.Г., В. И. Ладьянов В.И. Изотермическая фазово-полевая модель $\gamma$ - $\alpha$ превращений в железе.....	37
Щепелев В.С., Чикова О.А., Вьюхин В.В., Синицин Н.И. Вязкость жидких сплавов Cu-Co .....	39
Заморянская М.В., Харанжевский Е.В., Галенко П.К., Кириленко Д.А., Яговкина М.А., Орехова К.Н. Влияние скорости охлаждения на структуру и свойства сплава на основе Pd-Ni-Cu-P .....	42

**Международная конференция**

Bokov A.V., Salamatin D.A., Magnitskaya M.V., Krylov V.I., Tsvyashchenko A.V. Magnetic hyperfine field studies in the cubic Laves phases $Y(Fe_{1-x}Ni_x)_2$ synthesized under high pressure .....	44
Созонова Н.М., Бакиева О.Р. Моделирование формирования атомной структуры поверхности металла при ионном облучении.....	45
Балякин И.А., Рыльцев Р.Е., Ремпель А.А. Переносимость потенциалов на основе искусственных нейронных сетей: пример скандия .....	47
Писарев В.В., Grossi J.S. Двухтемпературное атомистическое моделирование роста кристалла в металлическом расплаве.....	48
Стерхова И.В., Камаева Л.В., Ладьянов В.И., Щелкачев Н.М. Исследование процессов затвердевания расплавов $(Fe_{0,75}B_{0,15}Si_{0,1})_{100-x}Ta_x$ ( $x=0-4$ ).....	49
Меньшикова С.Г., Щелкачев Н.М., Бражкин В.В. Локальная структура высокотемпературного расплава $Al_{86}Ni_2Co_6Gd_6$ и его затвердевание под высоким давлением .....	51
Баталова Е.А., Камаева Л.В., Щелкачев Н.М. Влияние ближнего порядка на вязкость и процесс кристаллизации расплавов $Al - Mg$ .....	53
Бердников В.С., Кислицын С.А., Митин К.А., Винокуров В.В., Винокуров В.А. Конвективный теплообмен в расплавах в методе Чохральского в режимах вращения кристаллов и тиглей .....	56
Kulikova T.V., Bykov V.A., Kovalenko D.A., Ryltsev R.E. Crystallization kinetics in $Cu_{50}Zr_{42.5}Ti_{7.5}$ bulk metallic glass .....	58
Tsiok E.N., Fomin Yu.D., Gaiduk E.A., Ryzhov V.N. New mechanism of structural transition in 2D Hertzian spheres in the presence of random pinning.....	59
Shchukin I.A., Fomin Yu.D. Crystal structure of a system with three-body interactions in strong confinement.....	60
Хуснутдинов Р.М., Хайруллина Р.Р., Суслов А.А., Ладьянов В.И., Мокшин А.В. Ближний порядок в переохлажденных переходных металлах .....	61
Галимзянов Б.Н., Доронина М.А., Мокшин А.В. Рост кристаллов в сплаве $Ni_{62}Nb_{38}$ при сверхвысоких давлениях.....	62
Яруллин Д.Т., Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В. Прямая оценка кинетических факторов кристаллизации аморфных систем.....	63
Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В. Первопринципные молекулярно-динамические исследования свойств газовых гидратов .....	65
Starodubtsev Yu.N., Tsepelev V.S. Isobaric thermal expansivity and isothermal compressibility of liquid metals at melting point .....	67
Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V. The influence on niobium and titanium on electrical resistivity in liquid state and solidification of IN718 alloy .....	69
Бердников В.С., Митин К.А., Кислицын С.А. Эволюция полей температуры в кристалле в процессе выращивания методом Чохральского .....	71

**Международная конференция**

Майорова А.В., Куликова Т.В., Котенков П.В., Быков В.А. Новые критерии прогнозирования составов сплавов системы Y-Sc-Co-Al со стеклообразующей способностью.....	75
Бронникова Ю.И., Камаева Л.В., Ладьянов В.И. Исследование процессов кристаллизации расплавов Al-Cu-Co при 15 ат. % Co методом ДТА .....	76
Куликова Т.В., Быков В.А., Коваленко Д.А., Рыльцев Р.Е. Кинетика кристаллизации объемно-аморфного сплава Gd <sub>20</sub> Ho <sub>20</sub> Sc <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> .....	77
Голод В.М., Добош Л.Ю. Анализ мезомасштабной дендритной неоднородности при затвердевании многокомпонентных алюминиевых сплавов .....	79
Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Микроструктура сплава Al-Si легированного металлами при высокоскоростном затвердевании .....	82
Данилова А.С., С. Г. Меньшикова С.Г., Шушков А.А., Ладьянов В.И. Микроструктура и механические свойства сплава Al <sub>90</sub> Gd <sub>10</sub> после баротермической обработки .....	85
Бердников В.С., Кислицын С.А., Митин К.А., Гришков В.А. Влияние режимов нестационарного сопряжённого теплообмена на форму фронта кристаллизации в методе Бриджмена-Стокбаргера .....	86
Латыпов Т.И., Камаева Л.В., Щелкачев Н.М. Влияние концентрации Co на переохлаждения расплавов Al-Cu-Co при 25 атомных % Cu.....	89
Magnitskaya M.V., Kamaeva L.V., Chtchelkatchev N.M., Suslov A.A., Tsvyashchenko A.V. Structural transformations and thermal stability of RhGe synthesized under high temperature and pressure .....	90
Бердников В.С., Кислицын С.А., Митин К.А., Гришков В.А., Михайлов А.В. Влияние нестационарного сопряжённого теплообмена на форму фронта кристаллизации в методе горизонтальной направленной кристаллизации .....	92
Бельтюков А.Л., Русанов Б.А., Ягодин Д.А., Мороз А.И., Стерхов Е.В., Сон Л.Д., Ладьянов В.И. Релаксация в аморфизирующихся расплавах Al-R (R = Ce, Sm) .....	94
Salamatin D.A., Bokov A.V., Sidorov V.A., Surowiec Z., Magnitskaya M.V., Chtchelkachev N.M., E. V. Altynbaev E.V., Skanchenko D.O., Wiertel M., Budzynski M., Tsvyashchenko A.V. The crystal and magnetic properties of the FeRhGe <sub>2</sub> compound .....	96
Торопова Л.В., Асеев Д.Л., Осипов С.И., Иванов А.А. Математическое моделирование нелинейной динамики затвердевания бинарного расплава с двухфазной зоной.....	99
Фархутдинов А.Р. Исследование однокомпонентной системы Леннард-Джонса при низких скоростях охлаждения методами молекулярной динамики и регрессионного анализа .....	100



**Международная конференция**

Khairullina R.R., Sazanov A.V., Khusnutdinoff R.M. Electrofreezing of Supercooled Water in Graphene Nanoconfinement .....	101
Чаусов Ф.Ф., Суксин Н.Е., Холзаков А.В., Ломова Н.В., Казанцева И.С. Кластерная структура кристаллических фаз по данным ТГА/ДТА в изодиморфном ряду замещения $[Cu_xNi_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot nH_2O$ ( $x = 0 \dots 1$ ).....	104
Chitchev N.M., R. E. Ryltsev R.E. The uncertainty of glass transition temperature in molecular dynamics simulations and numerical algorithm for its unique determination .....	107

**Секция II: Металлургические и литейные технологии. Системы САПР.**

<b>Метод фазового поля и расчет микроструктур.</b> .....	109
Панов А.Г., Шаехова И.Ф., Болдырев А.В., Болдырев С.В. О величинах теплофизических свойств и влиянии их разброса на моделирование изотермической закалки высокопрочных чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом.....	111
Кондрашов Е.Н., Коновалов Л.В. Автоматизация управления печью ВДП при выплавке сплавов на основе титана.....	113
Иванов И.А., Дуб А.В., Дрёмов В.В., Купер К.Э., Кривилев М.Д., Черепецкая Е.Б., Дуб В.С. Новые теоретические и экспериментальные данные о затвердевании как двухстадийном процессе .....	116
Зинченко С.А. Технология смягчающей обработки блюмов из стали 25X17H2Б-Ш .....	119
Мурадян О.С. Особенности кристаллизации высокоазотистых сталей.....	122
Колесниченко И.В., Мамыкин А.Д., Мандрыкин С.Д., Халилов Р.И. Генерация течения с помощью электромагнитных сил в цилиндрическом объеме с жидким металлом в ходе кристаллизации .....	126
Кропотин Н.В., Галенко П.К., Фанг Й., Сейринг М., Липпманн С., Фрайберг К., М. Реттенмайр М., Пиномаа Т., Проватас Н., Дж. Гао Моделирование формирования микроструктуры при затвердевании никелевого суперсплава Инконель 718 .....	128
Любимова Т.П., Паршакова Я.Н. Влияние высокочастотных вибраций на морфологическую неустойчивость фронта кристаллизации .....	129
Shurygin D.A., Levkov L.Ya., DubV.S., Orlov S.V., Ulyanov M.V., Terekhin D.K. Influence of special solidification conditions of steel ingots on the formation of their structure and characteristics of non-metallic inclusions .....	130
Уткина К.Н., Левков Л.Я., Житенев А.И., Федоров А.С., Сапунов А.Л., Бурда А.В. Исследование влияния условий кристаллизации на формирование структуры супердуплексных сталей .....	131

**Международная конференция**

Груздь С.А., Самсонов Д.С., Кривилев М.Д. Математическая модель течения припоя за счет сил смачивания при его плавлении в алюминиевой трубке в условиях микрогравитации .....	132
Мальгинов А.Н., Дуб В.С., Иванов И.А., Колпишон Э.Ю., Тохтамышев А.Н., Соловьева М.С. Особенности затвердевания крупных кузнечных слитков, полученных методом сифонной разливки, по сравнению со слитками, залитыми сверху, выявленные при математическом моделировании .....	134
Лосев Г.Л., Мамыкин А.Д. Управление процессом направленной кристаллизации посредством изменения фаз токов линейной индукционной машины .....	137
Шутов И.В., Королев М.Н., Кривилев М.Д. Исследование особенностей структурообразования при смачивании поверхности АМг3 расплавом припоя Zn-Al-Cu при высокотемпературной пайке .....	138
Лебедев В.Г. О перераспределения примеси на границах фаз растворов.....	140
Камильянова А.А., Лебедев В.Г., Ладьянов В.И. Макроскопическая модель сегрегации примеси в бинарных растворах .....	142
Русаков К.А., Кондрашов Е.Н., Ледер М.О. Проявления ликвационных эффектов в титановых слитках ВДП .....	144
Лебедева А.А., Лебедев В.Г., Галенко П.К. Предел резкой границы для ИСМ-модели в концентрированных раствора .....	145
Обухов А.А., Лебедев В.Г. Численный алгоритм моделирования уравнений ИСМ-модели фазового поля.....	148
Ворошилов Е.С., Мосина Р.М., Кривилев М.Д. Математическое моделирование консолидации порошка 03X17H14M2 (316L) при лазерном сплавлении.....	150
Мосина Р.М., Гильмутдинов В.Ф., Кузьмин И.М. Расчёт эффективных теплофизических и механических свойств сплавов 03X17H14M2 и ВТ6 на основе метода пространственного осреднения.....	153
Камаева Л.В., Суслов А.А., Баталова Е.А., Шутов И.В., Бражкин В.В. Особенности кристаллизации сплавов Al-Cu-Fe при давлении 5ГПа.....	155
Кондратьев Н.С., Трусов П.В., Подседерцев А.Н., Макаревич Е.С., Няшина Н.Д. Описание эволюции зеренной структуры в результате динамической рекристаллизации с применением расширенной многоуровневой статистической модели.....	156
Корнева М.А., Жиляев П.А. Исследование процесса роста зерен в Ni-Cu сплавах методом молекулярной динамики .....	157
Байкузин И.И., Салтыков И.Р., Шутов И.В. Сравнительный анализ влияния концентрации Zn на структурообразование при контактном сплавлении припоя Zn-Al со сплавом АМг .....	159

**Международная конференция**

Коробейников С.А., Лебедев В.Г., Ладьянов В.И. О фазово-полевом описании формирования стехиометрических фаз в бинарном растворе на мезоскопических масштабах .....	160
Салтыков И.Р., Байкузин И.И., Шутов И.В. Исследование структурно-фазовых характеристик зоны контактного сплавления припоя Zn-Cu-Al с подложкой АМГЗ .....	162
Сапегина И.В., Лубнин А.Н., Ладьянов В.И. Структура и свойства литых сплавов Nb–5мас%Si–x мас%Al (x=1, 3).....	164
Дуб В.С., Тохтамышев А.Н., Толстых Д.С., Мальгинов А.Н., Руцкий Д.В., Косырев К.Л., Иванов И.А., Дуб В.А. Влияние примесей и теплофизических условий затвердевания на литую структуру конструкционных сталей.....	165

**Секция III: Междисциплинарные вопросы.**

<b>Скоростное затвердевание. Аддитивные технологии. ....</b>	<b>169</b>
Мажукин В.И., Шапранов А.В., Демин М.М. Континуальная модель гомогенного плавления металлов.....	171
Makarov A.V., Sirosh V.A., Kharanzhevskiy E.V., Volkova E.G., Soboleva N.N., Gaviko V.S. Effect of nanoscale inclusions in amorphous boron-based ceramic coatings formed by high-speed solidification of ceramic melt during short-pulse laser deposition on abrasive wear resistance .....	172
Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Svec Sr. D., Janickovic D. Особенности подготовки расплавов Al-Ni-Co-R к быстрой закалке .....	175
Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Ладьянов В.И. Роль редкоземельных металлов в возникновении релаксационных процессов в расплавах Al-ПМ-РЗМ.....	176
Черепанов А.Н., Черепанова В.К., Бублик В.В. Влияние нанодисперсных порошков на растекание и кристаллизацию металлической капли на пористой подложке.....	178
Мажукин А.В., Шапранов А.А., Мажукин В.И., Королева О.Н. Кинетические стадии кристаллизации/плавления сильно переохлажденных/перегретых гранцентрированных и объемноцентрированных кубических металлов. Атомистическое моделирование .....	181
Крюкова О.Н., Князева А.Г. Двухуровневая модель управляемого синтеза композита на подложке .....	183
Букрина Н.В., Князева А.Г. Модель синтеза интерметаллидного композита из порошковой прессовки смеси Ni и Ti в режиме теплового взрыва .....	185
Назаренко Н.Н., Князева А.Г. Оценка напряжений в цилиндрическом образце с покрытием при кратковременном тепловом воздействии.....	187

**Международная конференция**

Васильев С.В., Свиридова Е.А., Ткач В.И. Влияние нестационарного характера процесса зарождения на термическую устойчивость аморфного состояния в сплаве Fe <sub>48</sub> Co <sub>32</sub> P <sub>14</sub> V <sub>6</sub> .....	190
Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Харанжевский Е.В., Бельтюков А.Н. Высокоскоростное селективное лазерное спекание механосплавленных порошков W-Fe: фазовый состав, микроструктура и свойства износостойких покрытий .....	193
Харанжевский Е.В., Ипатов А.Г., Писарева Т.А. Структура и механические свойства сплавов Ni-ZrO <sub>2</sub> , полученных высокоскоростным затвердеванием сильноперегретого расплава .....	195
Неулыбин С.Д., Щицын Ю.Д., Овчинников И.П., Юрченко А.Н., Мосягин И.А. К вопросу о снижении дефектности и повышении качества заготовок из алюминиевых сплавов при аддитивном формировании .....	196
Черепанов А.Н., Дроздов В.О., Филиппов А.А. Влияние наночастиц TiN на структуру и механические свойства лазерного соединения пористой стали с монолитной .....	198
Елькин И.А., Барышев О.Б., Бельтюков А.Н., Чулкина А.А. Получение анодов Ta конденсаторов с помощью электроимпульсного спекания .....	200
Долгушева Е.Б. Молекулярно-динамический расчет решеточной теплопроводности ГЦК Ti и Zr .....	202
Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Северюхина О.Ю., Сидоренко А.С. Оценка влияния дефектов структуры на магнитные свойства нанопленок спинтроники .....	205
Цыганков А.А., Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В. Формирование пористой структуры в аморфном никелиде титана .....	208
Иванова П.А., Смирнова К.В., Иванов А.Н., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Некоторые закономерности образования твердой фазы в растворах нитратов железа и кобальта под действием тлеющего разряда .....	209
Васильев С.В., Свиридова Е.А., Ткач В.И. Количественное описание кинетики неизотермической кристаллизации металлического стекла Fe <sub>48</sub> Co <sub>32</sub> P <sub>14</sub> V <sub>6</sub> .....	212
Ломаев С.Л., Гордеев Г.А., Кривилев М.Д. Воздействие ультразвуковой кавитации на процесс кристаллизации при лазерной обработке металлических образцов .....	215
Menshikova S.G., Afkalikova V.Yu., Vasin M.G, Ohara K. High-energy X-ray diffraction study of Al <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> and Al <sub>90</sub> Y <sub>10</sub> liquid alloys .....	218
Гавриленко О.О., Кривилев М.Д., Харанжевский Е.В. Анализ трещинообразования на микроуровне для композиционных покрытий на основе карбида и нитрида бора .....	220

**Международная конференция**

Душина А.Ю., Ольшанская Т.В. Закономерности процессов кристаллизации при многослойной проволочной наплавке стали 308LSi высококонцентрированным источником энергии.....	222
Иванов И.А., Юдин А.В., Жармухамбетов А.С., Бубнёнков Б.Б. Оценка влияния параметров СЛС на структуру и свойства стали 08X18H10T с помощью системы контроля температуры области сплавления (СКТОС) .....	225
Королева О.Н., Демин М.М., Мажукин В.И., Алексашкина А.А. Неравновесные характеристики теплообмена меди в области фазового перехода плавление-кристаллизация .....	227
Макаров А.В., Степченков А.К., Соболева Н.Н., Вопнерук А.А., Котельников А.Б., Коробов Ю.С. Влияние отжига на структуру и микромеханические характеристики NiBSi/WC и NiBSi/Cr покрытий, сформированных высокоскоростным газопламенным напылением.....	229
Пермяков Г.Л., Ольшанская Т.В. Исследование влияния стратегии аддитивного выращивания на анизотропию механических свойств заготовок из алюминиевых сплавов.....	232
Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Svec P., Svec Sr. P., Janickovic D. Особенности кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd,Sm,Gd,Tb,Yb) .....	235
Бельтюков А.Л., Мороз А.И., Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Ладьянов В.И. Вязкость стеклообразующих сплавов Al-Ni-Co-Tb.....	237
Степченков А.К., Макаров А.В., Харанжевский Е.В., Коробов Ю.С., Окулов А.В., Завалишин В.А., Гохфельд Н.В. Микромеханические свойства наплавленных импульсным лазером CrFeNi покрытий, легированных карбидом бора B <sub>4</sub> C.....	238
Фатталова Д.Р., Ломае С.Л. Влияние термодинамического фактора на условия ультразвуковой кавитации парогазовых пузырьков при лазерной обработке металлических образцов .....	241
Хазияхметов Р.Т. Сопоставление методов преобуславливания .....	243
Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V. Plasma-solution synthesis of zinc oxide doped with cadmium .....	246
Оглавление.....	249



Научное издание

**Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии**

Тезисы

IX Международной конференции  
6–9 апреля 2022 года, г. Ижевск, УдГУ

Редакционная коллегия:

П. К. Галенко (гл. ред.), д.ф.-м.н., проф., Ун-та Фридриха Шиллера, г. Йена  
А.Л. Бельтюков, к.ф.-м.н., в.н.с. УдмФИЦ УрО РАН  
Л.В. Камаева (отв. ред.), к.ф.-м.н., в.н.с. УдмФИЦ УрО РАН  
М. Д. Кривилев, д.ф.-м.н., зав. лаб., УдГУ  
В. Е. Анкудинов, к.ф.-м.н., н.с., ИФВД РАН, г. Москва  
Е. В. Харанжевский, д.т.н., проф., УдГУ

*Авторская редакция*

Подписано в печать 31.03.2022 Формат 60×84 1/16.  
Уч.-изд. л. 15,5. Тираж 120 экз.

Издательство Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН  
426067, г. Ижевск, ул. Т.Барамзиной, 34.

Отпечатано в Типографии Издательского центра «Удмуртский университет»  
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2



ISBN 978-5-6047339-4-3



9 785604 733943