

## Кластеры – структурные составляющие металлических расплавов

*Рассмотрены особенности кластерообразования в высокотемпературных металлических расплавах с точки зрения их теории строения. Показана необходимость совершенствования исследований процессов структурных преобразований в расплавах на основе появления кластеров с целью определения механизмов образования кластеров и их влияния на структурирование металлических расплавов, для чего предложено использовать физико-химические методы исследований. Применение рентгеноструктурных, структурно-чувствительных методов исследований в сочетании с физическим и математическим моделированием, методами термографии, термодинамики и кинетики структурообразования расплавов позволит подтвердить гипотетические представления о структуре металлических расплавов с участием кластерообразования.*

**Ключевые слова:** кластерообразование, металлические расплавы, физико-химические методы исследований

Представление о кластерах, как различных объединениях с внутренними многовариантными связями, в последнее время органично внедряется практически во все сферы деятельности человека. По мнению экономистов, применение промышленных кластеров в эпоху глобализма позволяет предприятиям своевременно избегать кризисных явлений и даже получать дополнительную прибыль. Наряду с промышленными имеются сведения о кластерах территориальных, строительных, инжиниринговых, образовательных, экологических, а также применяемых в компьютерной технике, спорте, ядерных технологиях, биологии, медицине и других отраслях, в том числе в металлургии.

Кластеры в металлургии связывают со структурой металлических расплавов, а именно с единой теорией строения жидких металлических систем, которая находится в стадии создания. На сегодня существует около десяти моделей строения жидкого состояния металлических систем, из которых основными, на наш взгляд, являются теория гетерофазных флуктуаций (Я. И. Френкель, Л. Д. Ландау), квазихимическая модель (А. М. Самарин, А. А. Байков) и кластерная модель (Е. В. Фишер, П. В. Гельд). Большинство из них не могут объяснить некоторые экспериментально полученные данные. Наиболее достоверной, на наш взгляд, является поликластерная модель жидкого состояния, рассматривающая расплав как гетерофазную структурированную систему и развивающая теорию гетерофазных флуктуаций [1]. Согласно этой модели допускается существование в металлическом расплаве множества кластеров разных типов. Одни могут кристаллизоваться, поскольку имеют структуру, приближённую к структуре кристаллического сплава. Другие – квазикристаллические – кристаллизация которых возможна только при условии существенных структурных перестроек, что требует дополнительных затрат энергии и затрудняет кристаллизацию. Выделяют также переходные с переходной структурой и квазизжидкие кластеры, характерные для гомогенной жидкости. Таким образом, возникает необходимость исследования каждого структурного

типа кластеров отдельно, для того чтобы установить области и особенности их существования. Большинство структурно-чувствительных методов исследования расплавов являются интегральными и не могут помочь в разделении типов кластеров. Учитывая то, что разнотипные кластеры имеют разную внутреннюю структуру, а их внутренняя энергия и, соответственно, теплоёмкость и энтропия системы – разные, перестройка кластерной структуры должна происходить с изменением теплоёмкости системы. Это предопределяет необходимость комплексного подхода к исследованию кластерообразования.

Кластеры в металлических расплавах имеют свои особенности, так как представляют из себя объекты высокотемпературных металлургических процессов, что создаёт определённые трудности при исследовании условий образования кластеров и изучении их свойств.

Исследования особенностей процессов структурообразования в металлических расплавах с участием кластерных комплексов проводили Е. С. Филиппов, А. М. Скребцов, В. П. Гаврилюк, К. Ю. Гзовский и многие другие. Исследования в этом направлении проводятся и в Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины.

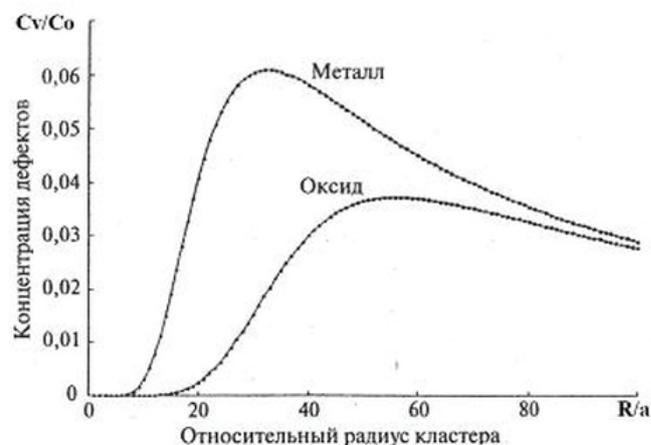
Часто кластеры в металлических расплавах определяют как объединения частиц с различными вариантами связей. Размеры кластеров, исходя из определения, – поливариантны. Если представить наличие наномира, в котором существуют минимальные частицы – атомы и ионы размером  $\sim 10^{-9}$  м, и макромира размером «частиц» более  $20 \cdot 10^{-9}$  м (до размеров галактик во вселенной), то в литературе встречается мнение о том, что мир кластеров находится между наномиром и макромиром и оценивается размерами частиц  $0,5\text{--}20 \cdot 10^{-9}$  м. Вместе с тем, иногда в качестве примера кластера приводят галактики, размеры которых выходят далеко за указанные пределы. Региональные и промышленные кластеры по своим размерам также значительно выходят за эти параметры.

Несмотря на довольно обширную литературу по исследованию кластерных моделей в расплавах, остаётся много вопросов по возможным видам

связи частиц в кластерах, кинетике образования и дальнейших преобразований кластеров, поведения их в различных изменяющихся условиях многофакторных процессов, протекающих в металлических и других расплавах.

Изучение кластеров в технических науках проводят в рамках физики и химии кластеров, причём и в этих научных направлениях рассматриваются практически одинаковые вопросы идентификации видов и различных вариантов кластеров, схем возможных соединений частиц в процессе кластерообразования и предполагаемых химических составов кластеров. В соответствии с этим можно представить последовательность изменения структуры по объёму металлических материалов. Поверхностный слой находится в квазиаморфном состоянии. Затем следует переходная область с кластерной структурой. Далее идёт приповерхностная область с искажённой кристаллической структурой. Внутренняя или центральная область имеет стабильную не искажённую кристаллическую решётку, присущую микро- и макрообъектам [2, 3]. В порядке увеличения размеров первую группу составляют нанобъекты с квазиаморфной структурой. Эту группу можно отнести к малоразмерным кластерам, свойства которых определяются в основном электронной структурой. Они, существуя изолированно, могут, при создании определённых условий, образовывать специфическую атомную структуру в виде оболочек и плёнок. К ним, например, принадлежат молекулярные кластеры, представляющие собой различного типа фуллерены, углеродные нанотрубки, графен и т. д. Образование этих структур является следствием проявления следующего признака нанобъектов – формирования их структуры в зависимости от состояния и воздействия внешней среды. Вторая группа включает в себя квазиаморфный поверхностный слой и внутреннюю область с кластерной структурой. В целом нанобъекты первой и второй групп можно отнести к разряду кластеров. Кластеры представляют собой структурные образования атомов с двумя (димеры) и большим их количеством, отличающиеся от кристаллической структуры, присущей нанокристаллам, микро- и нанобъектам. Нанобъекты третьей группы имеют аналогичное предшествующим группам расположение структур. Далее следует центральная область со структурой искажённой кристаллической решётки. По мере увеличения размеров нанобъекта степень искажения кристаллической решётки уменьшается вплоть до нулевого значения. Нанобъекты 3-ей группы, содержащие кристаллическую составляющую, относятся к разряду нанокристаллических объектов. У более крупных объектов (группа 4) в центральной части появляется область с неискажённой кристаллической решёткой. Вне зависимости от размера этой области параметры её решётки и свойства будут постоянными. Указанные признаки являются характерными для микрообъектов. Однако следует иметь в виду, что свойства микрообъектов будут зависеть от размеров до тех пор, пока с ростом последних вклад в свойства поверхностных областей не станет ничтожно малым. С этого момента следует предшествующее их со-

стояние рассматривать как переходное. В работе [4] даётся оценка дефектности кластеров в зависимости от их размеров. В качестве дефектов рассматривались как точечные, так и линейные дефекты. Авторы данной работы проводили расчёты с использованием термодинамики. Полученные зависимости представлены на рисунке.



Зависимость относительной концентрации дефектов в кластере от его относительного радиуса для оксидов и металлов;  $C_v$ ,  $C_o$  – концентрации дефектов внутри кластера и суммарное количество дефектов в материале;  $R$  – размер кластера,  $a$  – параметр решётки [4]

Отсюда следует, что знание свойств кластеров позволяет прогнозировать свойства наноструктурированных материалов. В этом случае необходимо учитывать определённые факторы. При оценке, например, твёрдости, прежде всего следует отметить некоторую особенность этого понятия применительно к кластерам. Она состоит в том, что их свойства, в силу отсутствия трансляционной симметрии, меняются от точки к точке. И поэтому можно говорить лишь об интегральном значении твёрдости как для областей, так и для всего наноэлемента в целом. С учётом этого «твёрдость» может быть представлена как характеристика, подчиняющаяся правилу аддитивности. Например, каждая область наноэлемента вносит свой вклад в его твёрдость пропорционально её доле в общем объёме.

Вместе с тем, в ряде случаев остаются без ответа вопросы возможных видов связи частиц в кластерах, кинетики их образования и дальнейших преобразований, поведения их в различных изменяющихся условиях многофакторных процессов, протекающих в металлургических системах. Обращает на себя внимание то, что многие исследователи при рассмотрении структурных особенностей металлических расплавов на основе представлений о кластерных образованиях связывают формирование кластеров с диаграммами состояния различных систем, являющихся объектами изучения физической химии. К тому же, в ряде исследований вопросы образования кластеров, их существование и взаимодействие с другими частицами в расплавах являются гипотезами, требующими подтверждения. Решению этих вопросов, по нашему мнению, будет способствовать

такое научное направление как физическая химия кластеров, которое должно занять своё место на стыке физики и химии кластеров и помочь в определении особенностей механизмов образования и изменения формы и составов кластеров в расплавах, в том числе металлургических.

Направления исследований кластерообразования в физической химии кластеров, на наш взгляд, могут быть следующими. Изучение процессов кластерообразования методами:

- рентгено-структурными;
- структурно-чувствительными – определением вязкости и плотности, теплоты образования расплавов; ультразвуковым; переохлаждением при кристаллизации; методом Э.Д.С.; разделением электролизом;

- массо-спектрометрическими определениями и др.

Физическое и математическое моделирование кластерообразования.

Моделирование образования кластеров с помощью диаграмм состояния.

Определение параметров процессов структурообразования расплавов с применением термографии.

Изучение термодинамики процессов с участием кластеров.

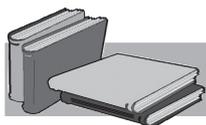
Изучение кинетики процессов с участием кластеров.

Определение энергии активации кластерообразования.

Определение лимитирующих звеньев процессов образования кластеров.

Предлагаемый список методов исследований является ориентировочным, исследователи вправе применять их в любом сочетании, как и любые другие методики исследований, исходя из поставленных задач и возможностей.

Применение предлагаемых направлений физико-химических исследований позволит подтвердить существование кластеров в металлургических расплавах, поможет установить их состав и форму, особенности кластерообразования, и будет способствовать разработке и получению новых веществ и материалов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Бакай А. С. Фрактальные структуры гетерофазных состояний жидкости / А. С. Бакай // Материаловедение, 2009 – Вып. 6, – С. 2-7; Вып. 7. – С. 2-8; вып. 8. – С. 2-7.
2. Быков Ю. А. Конструкционные наноматериалы / А. С. Бакай // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С. 9-19.
3. Быков Ю. А. Конструкционные наноматериалы / А. С. Бакай // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 2. – С. 27-36.
4. Суздаев И. П. Магнитные фазовые переходы в дефектных наноструктурах / И. П. Суздаев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2003. – Т. 67, №7. – С. 1025-1029.

### Анотація

Найдек В. Л., Мельник С. Г., Верховлюк О. М.

Кластери – структурні складові металевих розплавів

Розглянуто особливості утворення в високотемпературних металевих розплавах з точки зору теорії розбудови розплавів. Показано необхідність вдосконалення досліджень процесів структурних перетворень в розплавах на основі появи кластерів з метою визначення механізмів утворення кластерів та їхнього впливу на структурування металевих розплавів, для чого запропоновано використовувати фізико-хімічні методи досліджень. Застосування рентгеноструктурних, структурно-чутливих методів досліджень у поєднанні з фізичним і математичним моделюванням, методами термографії, термодинаміки і кінетики структуроутворення розплавів дозволить підтвердити гіпотетичні уявлення про структуру металевих розплавів за участю кластероутворення.

### Ключові слова

кластероутворення, металеві розплави, фізико-хімічні методи дослідження

---

**Summary**

*Naydek V., Melnik S., Verkhovliuk A.*

## Clusters as structural components of metal melts

*The peculiarities of clusters formation in high-temperature metal melts were considered from the morphology point of view. The necessity of improving the research of structural transformations in melts on the base of clusters appearance for the definition of clusters formation mechanisms and their influence on metal melts structuring is shown. Using of X-ray diffraction structure-sensitive investigation methods together with the physical and mathematical modelling, methods of thermography, thermodynamics and kinetics of melts structuring allows confirm the hypotheses about the metal melts structure with clusters formation.*

---

**Keywords**

*clusters formation, metal melts, physical and mathematical investigation methods*

Поступила 11.06.2015