

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ  
**ЦВЕТНАЯ**  
**МЕТАЛЛУРГИЯ** 3  
2020

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Universities' Proceedings  
**Non-Ferrous Metallurgy**

Scientific and Technical Journal

No. 3. 2020



Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. № 3

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

# ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

## 3 • 2020

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

### Редакция журнала

**Фактический адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

**Тел./факс:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Интернет:** <http://cvmnet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Соснина О.В.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://cvmnet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10

Подписано в печать 11.06.2020 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 10.06.2016 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2020 г.

### Учредители

**ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

### ООО «Калвис» (издатель)

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

### Главный редактор

**Левашов Е.А.** — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

### Заместитель главного редактора

**Игнаткина В.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

### Редакционная коллегия

**Алкацев М.И.** — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

**Ананьев М.В.** — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Белов Н.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Вольдман Г.М.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Гречников Ф.В.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

**Гундеров Д.В.** — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

**Деев В.Б.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Денисов В.М.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Дробот Д.В.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Залавудинов Р.Х.** — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

**Мамяченков С.В.** — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Мансуров З.А.** — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

**Медведев А.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Набойченко С.С.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Немчинова Н.В.** — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

**Никитин К.В.** — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

**Поляков П.В.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Рычков В.Н.** — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Сизяков В.М.** — докт. техн. наук, проф., СПГУ, Санкт-Петербург

**Страумал Б.Б.** — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл.

**Ткачева О. Ю.** — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Хина Б.Б.** — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**Чекмарев А.М.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

**Штанский Д.В.** — докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Abhilash** — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

**Louzguine D.V.** — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

**McCloskey J.W.** — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

**Rudolph Martin** — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

**Stopic Srecko** — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Xanthopoulou G.** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zinigrad M.** — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

IZVESTIYA VUZOV

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)

# TSVETNAYA METALLURGIYA

# 3 • 2020

Scientific and Technical Journal  
Founded in 1958  
6 numbers per year

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The selected articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

### Editorial Staff

**Editorial office address:** off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Phone/fax:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Internet address:** <http://cvmet.misis.ru>

**Staff editor** Sosnina O.V.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

**Online version:** <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 10  
Signed print 11.06.2020

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)  
Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2016)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2020

### Founders

**National University of Science and Technology «MISIS»**

**Address:** MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Internet address:** <http://www.misis.ru>

### LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 Russia

**Internet address:** <http://www.kalvis.ru>

### Editor-in-Chief

**Levashov E.A.** — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Deputy Editor

**Ignatkina V.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Editorial Board

**Abhilash** — Dr., Ph.D., CSIR — National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

**Alkatsev M.I.** — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

**Ananyev M.V.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Belov N.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Chekmarev A.M.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Deev V.B.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Denisov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Drobot D.V.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Grechnikov F.V.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**Gunderov D.V.** — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

**Khina B.B.** — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Louzuigne D.V.** — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

**Mamyachenkov S.V.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Mansurov Z.A.** — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

**McCloskey J.W.** — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Medvedev A.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Maboichenko S.S.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Nemchinova N.V.** — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**Nikitin K.V.** — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

**Polyakov P.V.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Richkov V.N.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Rudolph Martin** — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

**Shtansky D.V.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Sizyakov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

**Stopic Srecko** — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

**Straumal B.B.** — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

**Tkacheva O.Yu.** — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Vol'dman G.M.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Xanthopoulou G.** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zaikov Yu.P.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Zalavutdinov R.Kh.** — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

**Zinigrad M.** — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

## СОДЕРЖАНИЕ

### Металлургия цветных металлов

- 4 Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Одиназода Х.О., Сафаров А.Г., Джайлоев Дж.Х.**  
Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е
- 13 Колесников А.С., Наторхин М.И., Теруков Е.И., Суйгенбаева А.Ж., Саипов А.А.**  
Исследование влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок

### Обработка металлов давлением

- 23 Гайкова Т.В., Пузырь Р.Г., Левченко Р.В.**  
Экспериментальное исследование напряженно-деформированного состояния при вытяжке прямоугольных в плане деталей из биметалла «алюминий–медь»

### Металловедение и термическая обработка

- 32 Арипов Г.Р., Базлов А.И., Чурюмов А.Ю., Полькин В.И., Лузгин Д.В., Прокошкин С.Д.**  
Исследование изменения структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при термической и термомеханической обработке
- 42 Седегов А.С., Цыбулин В.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., Московских Д.О.**  
Структурные особенности высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr, полученного методом высокоэнергетической механической обработки
- 51 Логинов П.А., Воротыло С., Сидоренко Д.А., Лопатина Ю.В., Окубаев А., Швындина Н.В., Левашов Е.А.**  
Влияние добавок Ti и TiH<sub>2</sub> на структуру и свойства медных сплавов для алмазного режущего инструмента

### Энерго- и ресурсосбережение

- 59 Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А., Андреев Д.Е., Юхвид В.И.**  
Центробежная СВС-металлургия легированных высокоэнтропийных литых сплавов на основе системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X)

### Хроника

- 72 Немчинова Н.В.**  
Кафедре металлургии цветных металлов ИрННТУ – 90 лет: Научные школы
- 80** Петру Васильевичу Полякову – 85 лет

## CONTENTS

### Metallurgy of Nonferrous Metals

- 4 Ganiyev I.N., Rashidov A.R., Odinizoda H.O., Safarov A.G., Jayloev J.H.**  
The effect of copper additives on the heat capacity and thermodynamic functions of A7E grade aluminum
- 13 Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Terukov E.I., Suigenbaeva A.Zh., Saipov A.A.**  
Investigation of the effect of electrolyte composition and nickel depassivating additives on the electrochemical behavior of nickel sulfide

### Pressure Treatment of Metals

- 23 Haikova T.V., Puzyr R.H., Levchenko R.V.**  
Experimental research of the stress-strain state when drawing aluminum-copper bimetal parts rectangular in plan

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 32 Aripov G.R., Bazlov A.I., Churyumov A.Yu., Polkin V.I., Louzguine-Luzgin D.V., Prokoshkin S.D.**  
Study of change in the structure and properties of high-entropy alloys during thermal and thermomechanical processing
- 42 Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O.**  
Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling
- 51 Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Yu.V., Okubaev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A.**  
The effect of Ti and TiH<sub>2</sub> additives on structure and mechanical properties of copper alloys for diamond cutting tools

### Energy Saving and Resource Saving

- 59 Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I.**  
Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) high-entropy alloys

### Chronicle

- 72 Nemchinova N.V.**  
The IrNRTU Department of non-ferrous metals celebrates its 90<sup>th</sup> anniversary: Scientific schools
- 80** Petr Vasilyevich Polyakov is 85 years old

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АЛЮМИНИЯ МАРКИ А7Е

© 2020 г. И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Х.О. Одиназода, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев

Таджикский технический университет им. М.С. Осими, г. Душанбе

Институт энергетики Таджикистана, г. Бохтариён

Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Институт химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Статья поступила в редакцию 19.08.19 г., доработана 13.03.20 г., подписана в печать 18.03.20 г.

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется благоприятным соотношением его стоимости (которая в течение многих лет практически не меняется) и стоимости меди. При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, обмоточного провода и др. могут возникнуть определенные сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения. В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими применять их в качестве проводникового материала. Одним из перспективных потребителей алюминия является электротехническая промышленность. Отсюда разработка новых составов сплавов на основе этого металла весьма актуальна. Экспериментально определена температурная зависимость теплоемкости сплавов алюминия марки А7Е с медью и выполнен расчет изменений их термодинамических функций. Исследования проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и программы «Sigma Plot». Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) указанных сплавов и эталона (А1 марки А5N), характеризуемые коэффициентом корреляции  $R_{\text{корр}} = 0,992 \div 0,998$ . Показано, что с ростом содержания меди теплоемкость сплавов алюминия марки А7Е снижается, а с увеличением температуры повышается. Энтальпия и энтропия сплавов алюминия марки А7 с медью с увеличением доли меди уменьшаются, а с ростом температуры повышаются. Для энергии Гиббса характерна обратная зависимость.

**Ключевые слова:** алюминий марки А7Е, медь, эталон (А1 марки А5N), теплоемкость, режим «охлаждения», энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

**Ганиев И.Н.** — докт. хим. наук, акад. АН Респ. Таджикистан, проф., зав. лабораторией «Коррозионно-стойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан (734063, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

**Рашидов А.Р.** — стар. препод. кафедры «Автоматизированный электропривод» Института энергетики Таджикистана (735162, Респ. Таджикистан, обл. Хатлон, г. Бохтариён, ул. Носири Хусрав). E-mail: rashidov0909@mail.ru.

**Одиназода Х.О.** — докт. техн. наук, проф., чл.-кор. АН Респ. Таджикистан, ректор Таджикского технического университета им. М.С. Осими (734042, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, пр. акад. Раджабовых, 10). E-mail: haydar.odinazoda@mail.ru.

**Сафаров А.Г.** — канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан (734064, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

**Джайлоев Дж.Х.** — ст. науч. сотр. Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан. E-mail: husenzod85@mail.ru.

**Для цитирования:** Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Одиназода Х.О., Сафаров А.Г., Джайлоев Дж.Х. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-4-12.

*Ganiyev I.N., Rashidov A.R., Odinazoda H.O., Safarov A.G., Jayloev J.H.*

### The effect of copper additives on the heat capacity and thermodynamic functions of А7Е grade aluminum

The economic feasibility of using aluminum as a conductive material is explained by the favorable ratio of its cost to the cost of copper. In addition, one should take into account the factor that the cost of aluminum remains practically unchanged for many years. When

using conductive aluminum alloys for the manufacture of thin wire, winding wire, etc. certain difficulties may arise in connection with their insufficient strength and a small number of kinks before fracture. In recent years, aluminum alloys have been developed with strength characteristics that allow them to be used as a conductive material even in a soft state. One of the promising applications of aluminum is the electrical industry. Hence, the development of new alloy compositions based on this metal is very relevant. The temperature dependence of the heat capacity of A7E grade aluminum alloys with copper was experimentally determined, and changes in their thermodynamic functions were calculated. The studies were carried out in cooling mode using computer hardware and Sigma Plot software. Polynomials were established for the temperature dependence of the heat capacity and changes in thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs energy) of these alloys and a reference standard (A5N grade Al) characterized by a correlation coefficient  $R_{\text{corr}} = 0.992 \div 0.998$ . It was shown that the heat capacity of A7E grade aluminum decreases with increasing copper content, and increases with rising temperature. The enthalpy and entropy of A7 grade aluminum alloys with copper decrease with increasing copper content, and increase with rising temperature. The value of Gibbs energy is characterized by an inverse relationship.

**Keywords:** A7E grade aluminum, copper, reference standard (A5N grade Al), heat capacity, «cooling» mode, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

**Ganiyev I.N.** – Dr. Sci. (Chem.), acad. of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, prof., head of Laboratory «Corrosion-resistant materials» of the Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734063, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

**Rashidov A.R.** – senior teacher of the Department «Automated electric drive» of the Institute of Energy of Tajikistan (735162, Republic of Tajikistan, Khatlon region, Bohtariyon, Nosiri Khusrav str.). E-mail: rashidov0909@mail.ru.

**Odinazoda H.O.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., corr. of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, rector of the Tajik Technical University n.a. M.S. Osimi (734042, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Acad. Radjabovs pr., 10). E-mail: haydar.odinazoda@mail.ru.

**Safarov A.G.** – Cand. Sci. (Chem.), leading researcher of the Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734064, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

**Jayloev J.H.** – senior researcher of the Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. E-mail: husenzod85@mail.ru.

**Citation:** Ganiyev I.N., Rashidov A.R., Odinazoda H.O., Safarov A.G., Jayloev J.H. The effect of copper additives on the heat capacity and thermodynamic functions of A7E grade aluminum. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 4–12 (In Russ.).

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-4-12.

## Введение

В литературе сообщается о различных физико-химических свойствах сплавов алюминия с меди. В частности, авторами [1] исследована теплоемкость алюминия марок ОСЧ (особой степени чистоты — 99,9995 % Al) и А7Е в режиме «охлаждения». Сравнение полученных результатов с данными [2–4] показало удовлетворительное совпадение. Так, для алюминия марки А7Е при  $T = 600 \text{ K}$  в [3]  $C_p^0 = 1036,04 \text{ Дж/(кг·К)}$ , а в [1] —  $1030,58 \text{ Дж/(кг·К)}$ . При этой же температуре для алюминия марки ОСЧ в [4]  $C_p^0 = 1140 \text{ Дж/(кг·К)}$ , в [1] —  $1132,48 \text{ Дж/(кг·К)}$ .

Сведения о влиянии меди на теплоемкость алюминия ограничены, а имеющиеся охватывают в основном группу промышленных сплавов на основе систем Al—Cu—Mn (Mg). Так, для промышленных сплавов Д20 и Д21, содержащих 5,8–7,0 % Cu и 0,2–0,8 % Mn теплоемкость при  $T = 573 \text{ K}$  составляет 1100–964 Дж/(кг·К).

К проводниковым материалам предъявляются такие требования, как высокие механические свойства и электропроводность, устойчивость к атмосферной коррозии и способность поддаваться механической

обработке давлением. В этом плане главным недостатком алюминия как проводника является низкая механическая прочность — например, для алюминия марки А5 показатель  $\sigma_b = 14,7 \text{ кг/мм}^2$ .

Имеются сведения об электросопротивлении сплавов Al—Cu, которое возрастает почти пропорционально количеству растворенной меди [5–9]. С повышением ее содержания происходит непрерывное увеличение твердости. Прочность и пластичность сплавов зависят от вида нахождения меди в твердом растворе [10–12].

Анализ литературных данных показывает, что легирование алюминия медью незначительно снижает его проводимость, — так, добавка 0,25 мас.% Cu уменьшает проводимость сверхчистого алюминия с 38 до 37 м/(Ом·мм<sup>2</sup>) [13, 14].

Сведений о термодинамических свойствах сплавов алюминия с меди нами обнаружено не было. В связи с этим цель настоящих исследований — установление влияния добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е.

## Теория метода и описание установки

Сплав алюминия с медью получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750–800 °С путем добавления в расплав алюминия расчетного количества меди марки М995. Первичный алюминий и сплавы, которые содержали 0,01–0,5 мас.% меди, подвергались химическому анализу в центральной заводской лаборатории ГУП «ТАЛКо» (г. Турсунзаде, Респ. Таджикистан). Взвешиванием контролировали массу шихты и полученных сплавов. Было установлено, что первичный алюминий по химическому составу (0,08 % Si; 0,15 % Fe и 0,007 % Cu) соответствует металлу марки А7Е. При отклонении массы сплавов более чем на 1–2 отн.% синтез сплавов проводили заново. Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм.

Один из методов определения теплоемкости материалов заключается в сравнении кривых охлаждения (термограмм — зависимостей температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью [15, 16].

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Механизм теплопередачи образцов при охлаждении обусловлен теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов (теплопроводности среды и конвекции) считается, что тепловой поток от нагретого тела ( $J$ ) пропорционален разности между температурой поверхности образца ( $T$ ) и температурой окружающей среды ( $T_0$ ) (закон Ньютона—Рихмана):

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (1)$$

На практике коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  определяется экспериментально, так как он зависит от большого количества параметров и не может быть описан общей формулой. Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана—Больцмана):

$$J = \sigma \varepsilon S(T^4 - T_0^4), \quad (2)$$

где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>),  $\varepsilon$  — коэффициент поглощения,  $S$  — площадь поверхности тела. Только при небольшой разности температур ( $T - T_0$ ) величина  $J$  сводится к виду

$$J = 4\sigma \varepsilon S T_0^3(T - T_0). \quad (3)$$

Температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте, если теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна. Действительно, уравнение теплового баланса

$$dQ = -Jdt \quad (4)$$

здесь имеет вид

$$C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0)dt, \quad (5)$$

где  $C_p^0$  — удельная теплоемкость тела,  $m$  — его масса. Решением данного уравнения является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \quad (6)$$

где  $T_1$  — начальная температура,  $\tau = mc/\alpha$  — время тепловой релаксации [17, 18].

При условии выполнения всех вышеуказанных требований теплоемкость материала образца определяется из измеренного по термограмме параметра релаксации  $\tau$ . Поскольку величина  $\alpha$  не известна, параллельные измерения необходимо выполнить и с эталонным образцом с известной теплоемкостью и теми же размерами, при этом условия охлаждения должны быть идентичными. Допуская, что коэффициент  $\alpha$  у обоих образцов одинаков, теплоемкость измеряемого материала можно найти по формуле

$$C_x^0 = C_3^0 \frac{m_3 \tau_x}{m_x \tau_3}, \quad (7)$$

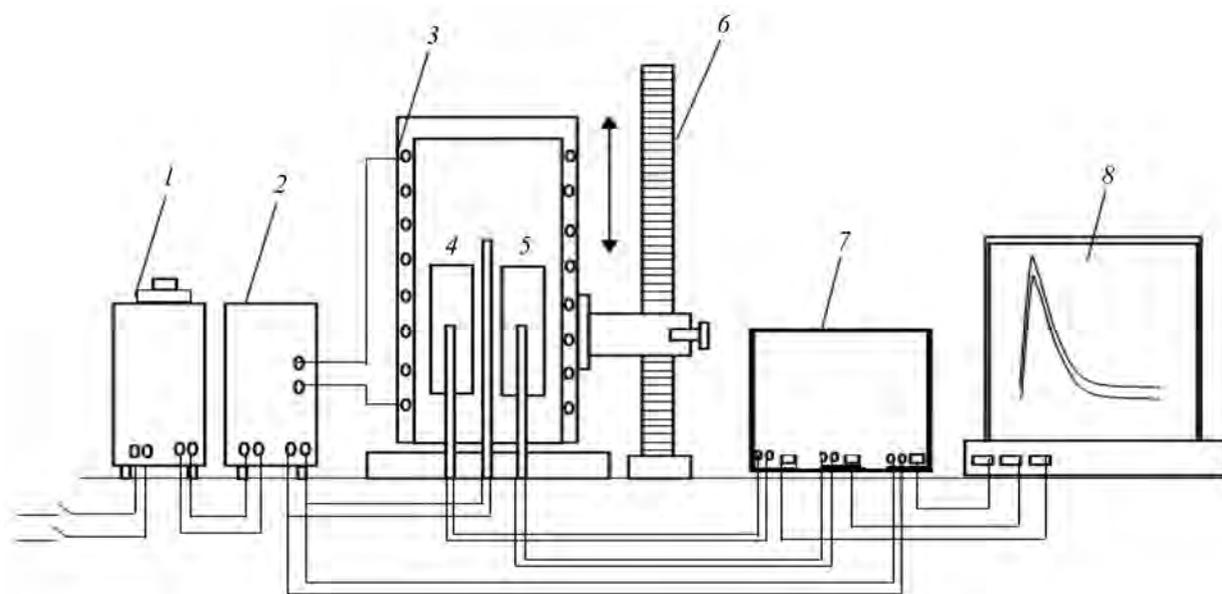
где  $C_3^0$  — теплоемкость эталонного материала;  $m_x$  и  $m_3$  — массы исследуемого и эталонного образцов;  $t_x$  и  $t_3$  — измеренное время тепловой релаксации для этих образцов:  $t_3 = (dT/dt)_1$  и  $t_x = (dT/dt)_2$ .

Данный метод допускает:

- постоянство  $C_x$ ,  $C_3$  и  $\alpha$  при изменении температуры;
- охлаждение в бесконечной среде;
- температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией.

Несоблюдение какого-либо из указанных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения [17, 18].

Разбив термограмму на узкие интервалы температур, в которых теплоемкости и коэффициент  $\alpha$  можно считать постоянными, можно определить зависимости  $C_x$  и  $C_3$  от температуры. При этом для каждого температурного интервала находят свои параметры тепловой релаксации  $t_x(T)$  и  $t_3(T)$ , которые и используются для расчета  $C_x(T)$ .



**Рис. 1.** Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – регистрирующий прибор (компьютер)

В данной работе определены средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Для всех образцов коэффициенты теплопередачи  $\alpha$  предполагаются одинаковыми.

Далее строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов, которые используются для определения скоростей охлаждения  $t_3$  и  $t_x$ . Кривая охлаждения, т.е. термограмма, представляет собой зависимость температуры образца от времени при его охлаждении в неподвижном воздухе.

Измерение теплоемкости проводилось по методике, описанной в работах [19–22]. Схема установки [23] представлена на рис. 1. Она включает электропечь 3, которая смонтирована на стойке 6 и может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (которые тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндры длиной 30 мм диаметром 16 мм. С одного конца образцов высверлены каналы, в которые вставляются термопары. К цифровому многоканальному термометру 7, подсоединенному к компьютеру 8, подведены концы термопар.

Теплоемкость сплавов алюминия марки А7Е с медью измеряли в режиме «охлаждения». В качестве эталона использовался алюминий особой степени чистоты марки А5N (99,9995 % Al), полученный зонной очисткой. Построение графиков и обработка результатов измерений производились

с помощью программ «MS Excel» и «Sigma Plot». Величина коэффициента корреляции составила  $R_{\text{корр}} = 0,992 \div 0,998$ . Временной интервал фиксации температуры выбран 10 с. Относительная погрешность измерения температуры в интервале от 40 до 400 °С составляла  $\pm 1\%$ , при больших температурах ( $>400$  °С) была  $\pm 2,5\%$ . В предлагаемой методике погрешность измерения теплоемкости не превышает 4%.

## Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из сплавов алюминия марки А7Е с медью представлены на рис. 2. Полученные термограммы  $T = f(\tau)$  для образцов из сплавов описываются уравнением вида

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau), \quad (8)$$

где  $a, b, p, k$  – постоянные для данного образца,  $\tau$  – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (8) по  $\tau$ , получаем уравнение, с помощью которого можно определить скорости охлаждения сплавов:

$$dT/d\tau = abe^{-b\tau} + pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

Экспериментально полученные термограммы (рис. 2, а) и графики скорости охлаждения образ-

Таблица 1

Значения коэффициентов в уравнении (9) для сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N)

Содержание меди в сплаве с алюминием марки А7Е, мас. %	$a$ , К	$b$ , $c^{-1}$	$p$ , К	$k \cdot 10^{-4}$ , $c^{-1}$	$ab$ , $K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}$ , $K \cdot c^{-1}$
0	473,78	4,62	336,19	1,46	2,19	4,91
0,01	473,84	4,62	336,13	1,46	2,19	4,91
0,05	471,69	4,61	335,73	1,45	2,18	4,86
0,1	471,16	4,61	336,07	1,46	2,17	4,92
0,5	467,36	4,61	335,55	1,45	2,16	4,86
Эталон	475,37	4,63	337,25	1,49	2,20	5,03

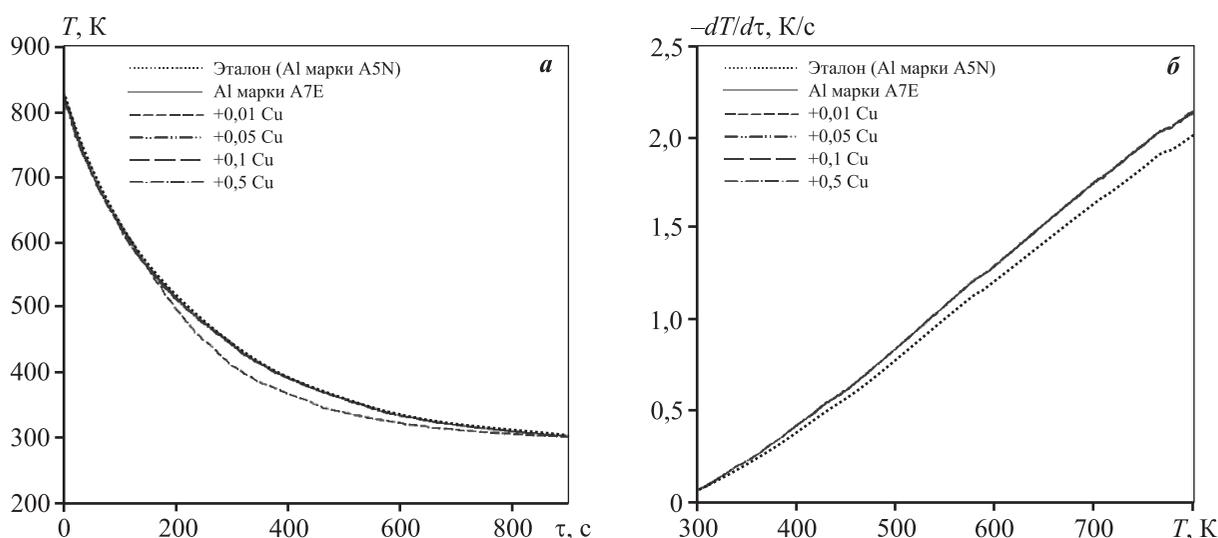


Рис. 2. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения (б) для образцов из сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N)

цов из сплавов (рис. 2, б) описываются полиномами (8) и (9). Проведя компьютерную обработку уравнения (9), были установлены значения коэффициентов  $a, b, p, k, ab, pk$  для исследованных сплавов, которые приведены в табл. 1.

Используя рассчитанные значения величин скорости охлаждения образцов, по уравнению (7) была вычислена удельная теплоемкость сплавов алюминия марки А7Е с медью. Результаты расчета свидетельствуют, что температурная зависимость удельной теплоемкости этих сплавов и эталона (А1 марки А5N) описывается уравнением вида

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (10)$$

Значения коэффициентов полинома (10) получены в результате их расчета по программе «Sigma Plot» и представлены в табл. 2.

На рис. 3 и в табл. 3 приведены результаты расчета температурной зависимости теплоемкости по формулам (7) и (10) через каждые 100 К.

Из табл. 3 видно, что теплоемкость сплавов с ростом содержания меди уменьшается, а с повышением температуры — увеличивается. Установленные значения теплоемкости алюминия марки А7Е хорошо согласуются с литературными данными [3].

Рассчитанная по уравнению (5) температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N) представлена на рис. 3, б. С ростом температуры и содержания меди в алюминии коэффициент теплоотдачи увеличивается.

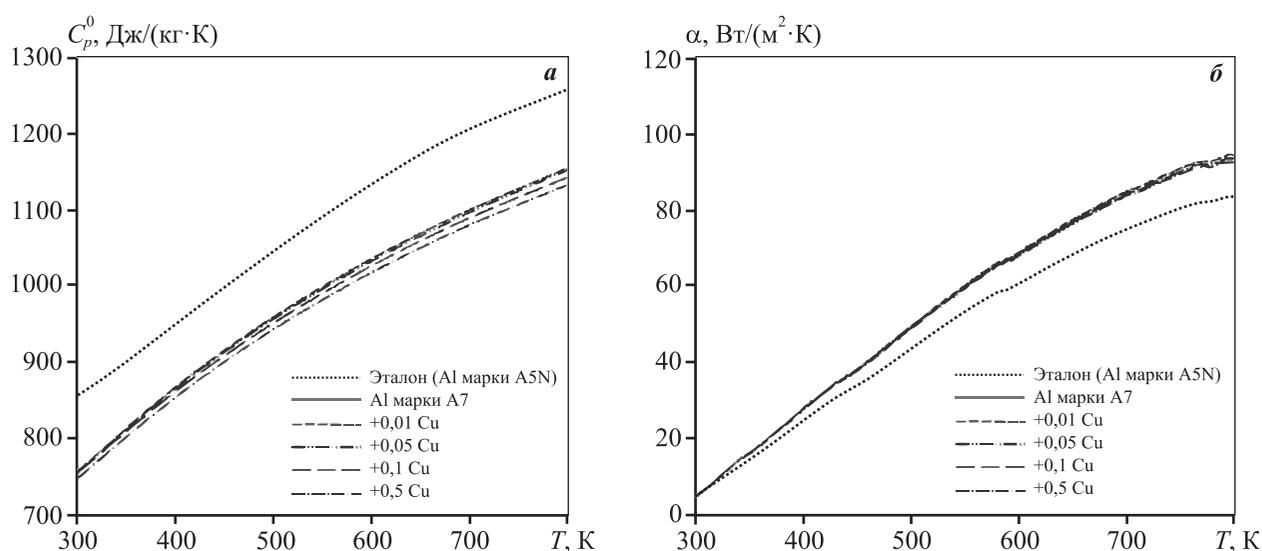
Расчет температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов проводился с использованием интеграла от поли-

Таблица 2  
**Значения коэффициентов уравнения (10) для образцов из сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N)**

Содержание меди в сплаве с алюминием марки А7Е, мас. %	$a$ , Дж/(кг·К)	$b$ , Дж/(кг·К <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-2}$ , Дж/(кг·К <sup>3</sup> )	$d \cdot 10^{-6}$ , Дж/(кг·К <sup>4</sup> )	Коэффициент корреляции $R_{\text{корр}}$ , %
0	282,80	1,99	0,155	0,516	0,9963
0,01	281,69	2,00	0,156	0,522	0,9933
0,05	274,55	2,05	0,167	0,595	0,9932
0,1	306,32	1,87	0,137	0,425	0,9934
0,5	301,40	1,86	0,136	0,417	0,9934
Эталон	645,88	0,36	0,15	1,24	1,0

Таблица 3  
**Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N)**

Содержание меди в сплаве с алюминием марки А7Е, мас. %	$T$ , К					
	325	400	500	600	700	800
0	756,69	867,11	958,90	1035,18	1099,03	1153,55
0,01	756,71	867,26	959,15	1035,49	1099,42	1154,08
0,05	755,34	865,52	956,63	1032,25	1095,95	1151,34
0,1	755,11	861,80	951,29	1026,14	1088,88	1142,08
0,5	748,26	854,49	943,52	1017,87	1080,03	1132,50
Эталон	854,61	949,47	1044,57	1132,48	1205,74	1256,92



**Рис. 3.** Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (А1 марки А5N)

нома удельной теплоемкости (10) по следующим уравнениям:

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0)^3 + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (11)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (12)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (13)$$

где  $T_0 = 298,15$  К.

Результаты расчета представлены в табл. 4.

Зависимость теплоемкости от температуры является уникальной характеристикой каждого индивидуального вещества и позволяет сделать вывод о строении молекул, их взаимодействии и энергии взаимодействия атомов в молекулах. Рост теплоемкости с повышением температуры [15, 16] объясняется постепенным возбуждением новых степеней свободы молекул (колебательных и вращательных), что требует теплоты.

### Заключение

В режиме охлаждения по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена температурная зависимость тепло-

Таблица 4  
Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплавов алюминия марки А7Е с медью и эталона (Al марки А5N)

Содержание меди в сплаве с алюминием марки А7Е, мас. %	T, К					
	325	400	500	600	700	800
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)],$ кДж/кг						
0	1,398	82,756	174,199	274,019	380,821	493,515
0,01	1,398	82,765	174,229	274,077	380,913	493,652
0,05	1,395	82,604	173,837	273,361	379,800	492,134
0,1	1,395	82,394	173,182	272,165	378,007	489,624
0,5	1,382	81,673	171,706	269,888	374,874	485,571
Эталон	1,579	91,751	191,483	300,427	417,491	540,839
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)],$ кДж/(кг·К)						
0	0,005	0,238	0,442	0,623	0,788	0,938
0,01	0,005	0,238	0,442	0,624	0,788	0,939
0,05	0,005	0,238	0,441	0,622	0,786	0,936
0,1	0,005	0,237	0,439	0,619	0,782	0,931
0,5	0,005	0,235	0,435	0,614	0,776	0,924
Эталон	0,005	0,264	0,486	0,685	0,865	1,030
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)],$ кДж/кг						
0	-0,004	-12,430	-46,618	-100,030	-170,727	-257,146
0,01	-0,004	-12,431	-46,624	-100,046	-170,757	-257,196
0,05	-0,004	-12,408	-46,529	-99,825	-170,349	-256,543
0,1	-0,004	-12,385	-46,400	-99,490	-169,713	-255,513
0,5	-0,004	-12,276	-45,996	-98,636	-168,270	-253,354
Эталон	-0,005	-13,863	-51,610	-110,315	-187,925	-282,770

\*  $T_0 = 298,15$  К.

емкости сплавов алюминия марки А7Е с медью. Определены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) сплавов алюминия марки А7Е с медью в интервале температур 325—800 К. С их помощью показано, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия этих сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. В изученном концентрационном интервале (0,01—0,5 мас.%) добавки меди снижают теплоемкость, энтальпию и энтропию сплавов алюминия, а значение энергии Гиббса при этом увеличивают. Указанные изменения термодинамических функции сплавов системы Al—Cu объясняются ростом возбуждения новых степеней свободы атомов сплавов с увеличением температуры и содержания меди в них, а также структурными изменениями, происходящими при легировании алюминия медью.

## Литература/References

1. Низомов З., Гулов Б., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7. Докл. АН Респ. Таджикистан. 2011. Т. 54. No. 1. С. 53—59.  
*Nizomov Z., Gulov B., Ganiev I.N., Saidov R.Kh., Obidov F.U., Eshov B.B.* Study of the temperature dependence of the specific heat of aluminum grades OSCh and A7. *Doklady AN Respubliki Tadjhikistan*. 2011. Vol. 54. No. 1. P. 53—59 (In Russ.).
2. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005.  
*Zolotarevskii V.S., Belov N.A.* Metallurgy of foundry aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2005 (In Russ.).
3. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение): Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ, 2005.  
*Beletskii V.M., Krivov G.A.* Aluminum alloys (structure, properties, technology, application). Ed. I.N. Fridlyander. Kiev: KOMITEKh, 2005 (In Russ.).
4. Маджидов Х., Аминов Б., Сафаров М., Вахобов А., Обидов Ф.У. Теплоемкость особо чистого алюминия в зависимости от температуры. Докл. АН Респ. Таджикистан. 1990. Т. 33. No. 6. С. 380—383.  
*Madzhidov Kh., Aminov B., Safarov M., Vakhobov A., Obidov F.U.* Heat capacity of highly pure aluminum depending on temperature. *Doklady AN Respubliki Tadjhikistan*. 1990. Vol. 33. No. 6. P. 380—383 (In Russ.).
5. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. Т. II. М.: Госэнергоиздат, 1957.  
*Usov V.V., Zaimovskii A.S.* Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering. Vol. II. Moscow: Gosenergoizdat, 1957 (In Russ.).
6. Somasekharan A.C., Murr L.E. Microstructures in friction-stir welded dissimilar magnesium alloys and magnesium alloys to 6061-T6 aluminum alloy. *Mater. Character.* 2004. Vol. 52. No. 1. P. 49—64.
7. Menan F., Henaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminum alloy. *Procardia Eng.* 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1441—1450.
8. Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2012. P. 538—544.
9. Fragomeni J., Wheeler R., Jata K.V. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al—Li—Cu alloy AF/C-458. *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. Vol. 14. No. 1. P. 18—27.
10. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1979.  
*Mondolfo L.F.* Structure and properties of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
11. Yan X.Y., Chang Y.A., Xie F.Y., Chen S.L., Zhang F., Daniel S. Calculated phase diagrams of aluminum alloys from binary Al—Cu to multicomponent commercial alloys. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 320. No. 2. P. 151—160.
12. Liu L., Ren D., Liu F. A review of dissimilar welding techniques for magnesium alloys to aluminum alloys. *Materials*. 2014. Vol. 7. No. 5. P. 3735—3757.
13. Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls. *J. Rare Earths*. 2012. Vol. 30. P. 84—89.
14. Chen X.G. Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys. *Essential Readings in Light Metals*. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 460—465.
15. Иваицов Г.П. Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск; М.: Metallurgizdat, 1948.  
*Ivantsov G.P.* Heating of metal (theory and methods of calculation). Sverdlovsk; Moscow: Metallurgizdat, 1948 (In Russ.).
16. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014.  
*Bagnitskii V.E.* Feedback in the physical phenomena. Germany: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014 (In Russ.).

17. *Киров С.А., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э.* Изучение явлений переноса в воздухе. Описание задачи No. 219 общего физического практикума «Молекулярная физика». М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2013.  
*Kirov S.A., Saletskii A.M., Kharabadze D.E.* The study of transport phenomena in the air. Description of problem No. 219 of the general physical workshop «Molecular physics». Moscow: OOP Fiz. facul'teta MGU, 2013 (In Russ.).
18. *Булкин П.С., Попова И.И.* Общий физический практикум. Молекулярная физика. М.: Изд-во МГУ, 1988.  
*Bulkin P.S., Popova I.I.* General physical workshop. Molecular physics. Moscow: MGU, 1988 (In Russ.).
19. *Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K.* Temperature dependence of the specific heat and the changes in the thermodynamic functions of a bismuth-bearing AZh4.5 alloy. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. No. 1. P. 17–24.
20. *Ganiev I.N., Nazarova M.T., Yakubov U.Sh., Safarov A.G., Kurbonova M.Z.* Influence of lithium on specific heat capacity and changes in the thermodynamic functions of aluminum alloy AB1. *High Temp.* 2020. Vol. 58. No. 1. P. 58–63.
21. *Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K.* Temperature dependence of heat capacity and the variation in thermodynamic function of the AZh 4.5 alloy doped with tin. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 2. P. 139–145.
22. *Obidov Z.* Thermophysical properties and thermodynamic functions of the beryllium, magnesium, and praseodymium alloyed Zn-55Al alloy. *High Temp.* 2017. Vol. 55. No. 1. P. 150–153.
23. *Ганиев И.Н., Муминов Х.Х., Ганиева Н.И.* и др. Установка для определения теплоемкости и теплопроводности твердых тел: Пат. ТЈ877 (Тадж.). 2017.  
*Ganiev I.N., Muminov Kh.Kh., Ganieva N.I.* et al. Installation for determination of heat capacity and thermal conductivity of solid bodies: Pat. ТЈ877 (Tadzhikistan). 2017.

Вышел в свет учебник «**Твердые сплавы**» (авторы: Панов В.С., Коняшин И.Ю, Левашов Е.А., Зайцев А.А.) – издательский дом НИТУ «МИСиС», 2019 г., 398 с.

Даны современные представления о теории и практике твердых сплавов, рассмотрены общие и специальные вопросы технологии производства современных спеченных твердых сплавов, их структурные особенности и свойства. Изложены физико-химические основы получения материалов нового поколения, в том числе наноструктурированных, иерархических, функционально-градиентных твердых сплавов. Освещены технологические процессы получения исходных порошков карбидов, твердосплавных смесей и изделий из них, а также методы контроля полуфабрикатов и готовых изделий. Проанализированы фундаментальные основы металловедения, особенности формирования структуры твердых сплавов, технологии нанесения износостойких покрытий. Даны области применения твердых сплавов в различных отраслях промышленности.

Заказать учебник можно по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, издательский дом НИТУ «МИСиС», а также по телефонам: (495) 638-44-16, (495) 638-44-43.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФИДА НИКЕЛЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ДЕПАССИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК

© 2020 г. А.С. Колесников, М.И. Наторхин, Е.И. Теруков, А.Ж. Суйгенбаева, А.А. Саипов

Южно-Казахстанский государственный университет (ЮКГУ) им. М. Ауэзова,  
г. Шымкент, Респ. Казахстан

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 25.10.19 г., доработана 24.03.20 г., подписана в печать 30.03.20 г.

Рассмотрены вопросы гидрометаллургической технологии переработки сульфида никеля (NiS), в частности влияния состава электролита и депассивирующих добавок на электрохимическое поведение синтезированного сульфида никеля. Проведены исследования кинетики и электрохимического поведения сульфида никеля в сульфатных, сульфитных, хлоридных, бихроматных, аммиачных и медьсодержащих электролитах. Показаны возможные направления течения процесса анодного растворения сульфида никеля с выделением элементарной серы и сульфидов, способствующих пассивации поверхности. Изучено депассивирующее влияние на процесс добавок, в частности NaCl, KBr и  $K_2Cr_2O_7$ . По результатам исследований установлено следующее: бихромат калия депассивирующе воздействует на процесс анодного растворения NiS в  $Na_2SO_4$  и  $NH_4OH$ ; оптимальная концентрация бихромата калия находится в области  $\approx 30$  г/дм<sup>3</sup>; при растворении NiS в присутствии  $K_2Cr_2O_7$  происходит окисление сульфидной серы до  $SO_4^{2-}$ ; в чистом растворе  $Na_2SO_3$  наблюдается интенсивное растворение NiS, сопровождающееся образованием нерастворимых гидроксо соединений  $Ni^{2+}$ , состав которых меняется с изменением pH; совместное действие  $NH_4OH$  и  $Na_2SO_3$  вызывает интенсивное растворение NiS с образованием аммиачных комплексов  $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ ; наличие в медьсодержащих электролитах анионов кислот, способных к комплексообразованию как с Cu(I), так и с Cu(II), приводит к ускорению анодного растворения NiS; самые значительные скорости анодного растворения NiS наблюдаются в случае нитратно-бромидной системы; образующаяся на поверхности NiS расплавленная сера полностью вытесняет, а медно-бромидные комплексы растворяют возникающую при низких потенциалах пленку  $Cu_2S$ ; при добавках 200 г/дм<sup>3</sup> KBr к 96,8 г/дм<sup>3</sup>  $Cu(NO_3)_2$  наблюдаются большие скорости растворения NiS, чем в случае добавки 200 г/дм<sup>3</sup> NaCl к раствору 67,22 г/дм<sup>3</sup>  $CuCl_2$ .

**Ключевые слова:** гидрометаллургия, сульфид никеля, электрохимическое поведение, депассивирующие добавки, электролит, элементарная сера, металлы.

**Колесников А.С.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Департамента науки и производства Южно-Казахстанского государственного университета (ЮКГУ) им. М. Ауэзова (160012, Респ. Казахстан, г. Шымкент, пр-т Тауке хана, 5), науч. рук-ль грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК. E-mail: kas164@yandex.ru.

**Наторхин М.И.** – канд. хим. наук, науч. сотр. Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 25), ст. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

**Теруков Е.И.** – докт. техн. наук, проф. Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26), вед. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: e.terukov@hevelsolar.com.

**Суйгенбаева А.Ж.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: S\_a\_g@yandex.ru.

**Саипов А.А.** – науч. сотр. грантового проекта AP 05132500 ГУ МОН РК Департамента науки и производства ЮКГУ им. М. Ауэзова. E-mail: abdilla.s.a@mail.ru.

**Для цитирования:** Колесников А.С., Наторхин М.И., Теруков Е.И., Суйгенбаева А.Ж., Саипов А.А. Исследование влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 13–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-13-22.

*Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Terukov E.I., Suigenbaeva A.Zh., Saipov A.A.*

### **Investigation of the effect of electrolyte composition and nickel depassivating additives on the electrochemical behavior of nickel sulfide**

This article deals with the hydrometallurgical technology of nickel sulfide (NiS) processing, in particular, the effect of electrolyte composition and depassivating additives on the electrochemical behavior of synthesized nickel sulfide. The kinetics and electrochemical behavior of nickel sulfide in sulfate, sulfite, chloride, bichromate, ammonia and copper-containing electrolytes were studied. Possible directions of the process of nickel sulfide anodic dissolution with the release of elemental sulfur and sulfides that contribute to surface passivation were shown. The depassivating effect of additives, in particular NaCl, KBr and  $K_2Cr_2O_7$  was also studied. The results of studies suggest that: potassium bichromate has a depassivating effect on NiS anodic dissolution in  $Na_2SO_4$  and  $NH_4OH$ ; the optimum concentration of potassium bichromate is around  $\approx 30 \text{ g/dm}^3$ ; sulfide sulfur oxidizes to  $SO_4^{2-}$  with NiS dissolution in the presence of  $K_2Cr_2O_7$ ; NiS intensively dissolves in the pure  $Na_2SO_3$  solution with the formation of insoluble  $Ni^{2+}$  hydroxy compounds featuring structure changes with changing pH; the combined action of  $NH_4OH$  and  $Na_2SO_3$  causes intensive NiS dissolution with the formation of  $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$  ammonia complexes; the presence of acid anions capable of complexation with both Cu(I) and Cu(II) in copper-containing electrolytes leads to accelerated NiS anode dissolution; the most significant anode dissolution rates are observed in case of a nitrate-bromide system; molten sulfur formed on the NiS surface completely displaces, and copper-bromide complexes dissolve the  $Cu_2S$  film formed at low potentials; when  $200 \text{ g/dm}^3$  of KBr is added to  $96.8 \text{ g/dm}^3$  of  $Cu(NO_3)_2$ , greater NiS dissolution rates are observed than when  $200 \text{ g/dm}^3$  of NaCl is added to  $67,22 \text{ g/dm}^3$  of the  $CuCl_2$  solution.

**Keywords:** hydrometallurgy, nickel sulfide, electrochemical behavior, depassivating additives, electrolyte, elemental sulfur, metals.

**Kolesnikov A.S.** — Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Department of science and production of M. Auezov South Kazakhstan State University (M. Auezov SKSU) (160012, Republic Kazakhstan, Shymkent, Tauke Khan ave., 5), science supervisor of grant project AP 05132500 GU MES RK. E-mail: kas164@yandex.ru.

**Natorkhin M.I.** — Cand. Sci. (Chem.), research scientist of Saint-Petersburg State Institute of Technology (190013, Russia, St. Petersburg, Moskovskii ave., 26), senior research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: maxim.torin@gmail.com.

**Terukov E.I.** — Dr. Sci. (Tech.), prof. of Ioffe Physical and Technical Institute (194021, Russia, St. Petersburg, Politekhnikeskaya str., 26), leading researcher of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: e.terukov@hevelsolar.com.

**Suigenbaeva A.Zh.** — Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: S\_a\_g@yandex.ru.

**Saipov A.A.** — research scientist of grant project AP 05132500 GU MES RK of the Department of science and production of M. Auezov SKSU. E-mail: abdilla.s.a@mail.ru.

**Citation:** *Kolesnikov A.S., Natorkhin M.I., Terukov E.I., Suigenbaeva A.Zh., Saipov A.A.* Investigation of the effect of electrolyte composition and nickel depassivating additives on the electrochemical behavior of nickel sulfide. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 13–22 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-13-22.

## **Введение**

Известно, что никель относится к группе базовых цветных металлов. Его производство основано на переработке сульфидных медно-никелевых руд и оксидно-силикатного никель-кобальтового рудного сырья [1–8].

Минерально-сырьевая база мировой никелевой промышленности в своей основе представлена месторождениями двух типов: сульфидными медно-никелевыми и оксидно-силикатными кобальт-никелевыми. На остальные месторождения, из которых никель извлекается попутно, приходится 0,1–0,2 % запасов металла [1–8]. В основном никель извлекают пирро- и гидрометаллургическими способами [2, 3, 5–12].

Гидрометаллургические технологии переработки сульфидных руд цветных металлов интен-

сивно развиваются на современных предприятиях [1–7]. Ранее было установлено [7, 9, 11], что присутствие в растворах автоклавного выщелачивания ионов меди оказывает значительный каталитический эффект на растворение сульфида никеля. Но присутствие меди совместно с сульфат-ионом сопровождается пассивацией поверхности сульфида, что снижает показатели процесса.

Таким образом, проведение исследований по изучению влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок, способствующих его активному анодному растворению, имеет научную новизну и экономическую значимость для металлургической промышленности как Казахстана, так и Российской Федерации, а также ряда зару-

бежных стран мира, перерабатывающих сульфидные никелевые руды и техногенно-минеральные образования, содержащие сульфиды никеля.

Целью данной работы являлось изучение влияния на электрохимическое поведение сульфида никеля состава электролита и депассивирующих добавок, способствующих его активному анодному растворению.

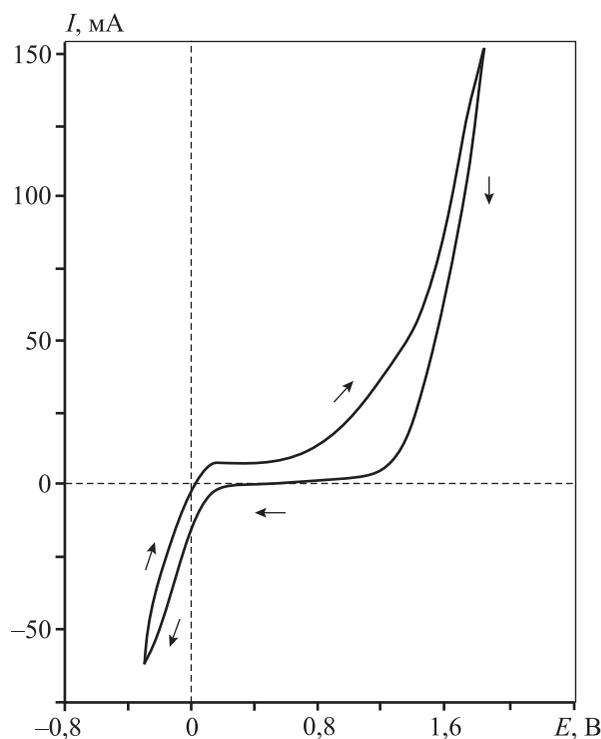
## Методика исследований

В качестве объекта исследования использовали синтетический сульфид никеля — миллерит ( $\alpha$ -NiS), так как установлено [3, 4], что при окислительном растворении сульфидов никеля  $Ni_3S_2$  и  $Ni_7S_6$ , протекающем по электрохимическому механизму [3, 4, 13], поверхность постепенно обогащается сульфидом с более высоким содержанием серы, вплоть до NiS [2, 3, 13–16]. Сульфид никеля NiS синтезировали по известной методике [3, 4, 13–17] из эквимольных количеств катодного никеля H0 и серы ЧДА в эвакуированной кварцевой ампуле. Рабочий электрод изготавливали припайванием образца сульфида никеля к медному держателю и изолированием нерабочей поверхности нитролаком. Исследуемую поверхность NiS (площадь  $1 \text{ см}^2$ ) перед опытами зачищали наждачной бумагой № 0, промывали спиртом и дистиллированной водой. Использовалась стеклянная ячейка ЯЭС-2 с внешним термостатом UTU-2/77.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с планшетным потенциометром ПДП4-002. Применяли трехэлектродную схему: рабочий электрод — исследуемый сульфид никеля, вспомогательный электрод — Pt, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный KCl (AgCl/Ag) (электродные потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода). Для приготовления электролитов использовались  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ХЧ),  $H_2SO_4$  (ОСЧ),  $(CuOH)_2CO_3$  (ЧДА),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (ЧДА),  $K_2Cr_2O_7$  (ХЧ),  $Na_2SO_3$  (ЧДА),  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Скорость развертки циклических вольтамперограмм (ЦВА), приведенных в данной статье, составляет  $100 \text{ мВ/с}$ .

## Результаты и их обсуждение

**Поведение NiS в  $Na_2SO_4$ .** Поведение NiS в  $Na_2SO_4$  ( $142 \text{ г/дм}^3$ ) с  $pH = 2,2$  при  $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  представлено на рис. 1. Величину pH доводили до значения 2,2

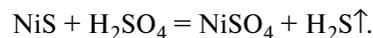


**Рис. 1.** Циклическая вольтамперограмма NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в  $Na_2SO_4$  ( $142 \text{ г/дм}^3$ ) с добавлением  $H_2SO_4$  до  $pH = 2,2$

$I$  — анодный ток,  $E$  — электродный потенциал (н.в.э)

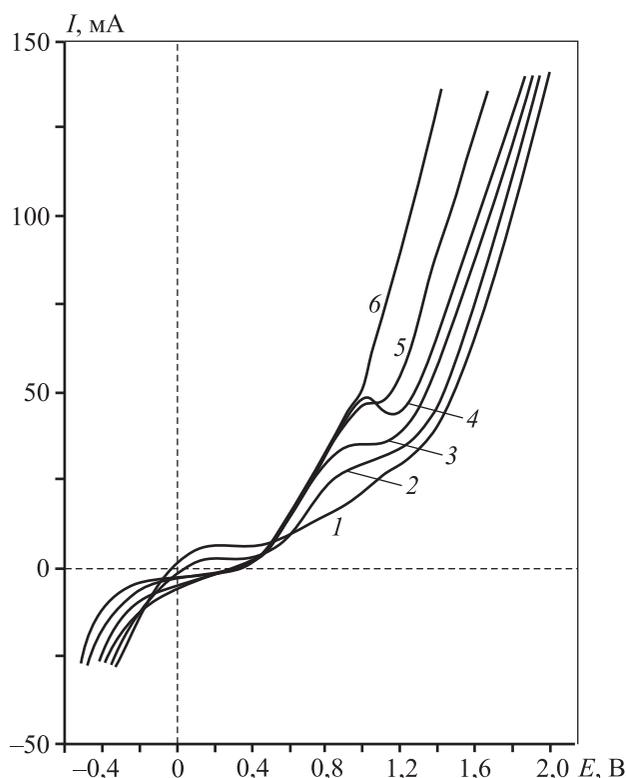
с помощью раствора серной кислоты для предотвращения гидратообразования. Как видно из рис. 1, при потенциале  $E = 100 \div 150 \text{ мВ}$  происходит переход NiS в пассивное состояние, вплоть до  $E = 900 \div 1000 \text{ мВ}$ .

Следует также отметить, что на практике NiS растворяется в  $1M H_2SO_4$  (особенно когда находится в виде порошка) с выделением  $H_2S$  по следующей реакции:

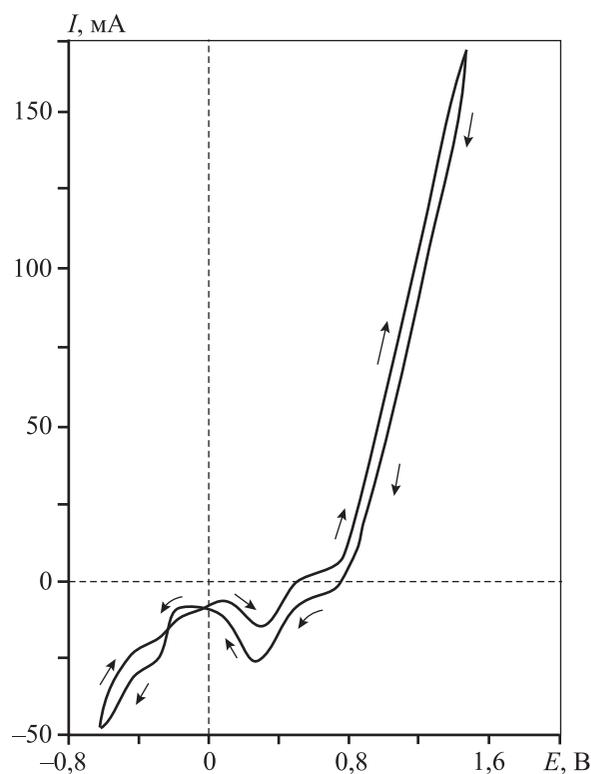


**Поведение NiS в  $K_2Cr_2O_7$ .** Известны сведения о промышленном использовании бихроматов для выщелачивания сульфидов [4, 13], что побудило изучить влияние бихроматов на анодное растворение сульфида никеля.

Анодные ветви ЦВА систем представлены на рис. 2, где показаны 6 кривых, отражающих влияние добавок  $K_2Cr_2O_7$  (от 3 до  $48 \text{ г/дм}^3$ ) к раствору  $Na_2SO_4$  ( $71 \text{ г/дм}^3$ ). При концентрации  $K_2Cr_2O_7$ , равной  $12 \text{ г/л}$  (кр. 4), заметна небольшая площадка пассивации. Возможно, наличие данного анодного максимума и площадки пассивации связано с замедленной химической реакцией вторичного



**Рис. 2.** Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $I$ –6:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (71 г/дм<sup>3</sup>) +  $x\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
 $x$ , г/дм<sup>3</sup>: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 6, 4 – 12, 5 – 24, 6 – 48



**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (147 г/дм<sup>3</sup>) при скорости развертки 100 мВ/с

процесса окисления серы до сульфат-ионов (наблюдавшийся также в [6, 9] при анодном растворении сплава железа с серой):



При более высоких концентрациях бихромата калия на поляризационных кривых виден лишь незначительный перегиб.

Второе плато пассивации в области  $E = 0,8 \div 1,2$  В практически исчезает после введения  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  свыше 24 г/дм<sup>3</sup>, поэтому в связи с необходимостью оптимизации расхода бихромата калия оптимальное количество данной добавки — около 30 г/дм<sup>3</sup>.

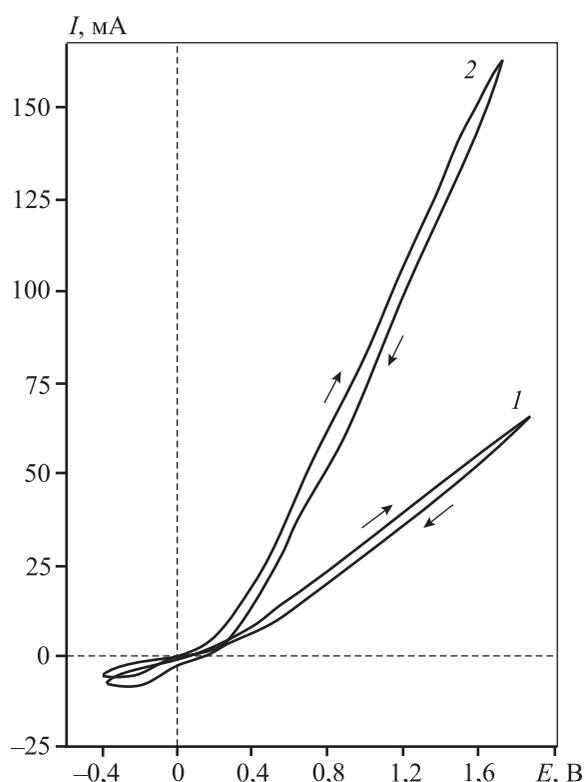
Наличие некоторой пассивации в сульфатно-бихроматных системах привело к мысли вообще отказаться от сульфат-иона. На рис. 3 показана ЦВА NiS в чистом растворе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (147 г/дм<sup>3</sup>).

В области  $E = 1,0 \div 1,4$  В никаких пассивационных площадок нет — наблюдается равномерное растворение NiS. Как видно из рис. 3, в катодной зоне происходит восстановление бихромата калия, сопровождающееся максимумом в районе  $E = 0,3$  В (н.в.э). На поверхности электрода при этом

образуется толстая пленка серо-стального цвета, которая, впрочем, легко растворяется при повышении потенциала. В дальнейшем, при промышленном применении, возможно использование обратных хромсодержащих растворов с их электрохимической регенерацией.

**Поведение NiS в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .** Наиболее полное растворение сульфида никеля наблюдалось в аммиачных растворах. Для приготовления электролитов использовался 25 %-ный раствор аммиака (226,7 г/дм<sup>3</sup>). В чистом водном растворе аммиака сульфид никеля не растворяется даже при анодной поляризации. Добавки  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  приводят к растворению NiS без пассивации (рис. 4).

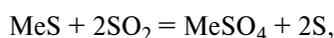
С увеличением концентрации бихромата калия происходит уменьшение перенапряжения (сопротивления) анодного процесса. При постоянном потенциале токи растворения сульфида никеля возрастают. То есть повышение содержания  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  облегчает растворение NiS. Сера, как и в случае чистого раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (147 г/дм<sup>3</sup>), не выделяется. Поверхность электрода остается чистого бело-желтого цвета. При увеличении концентрации аммиака до 25 % (226,7 г/дм<sup>3</sup>  $\text{NH}_4\text{OH}$ )



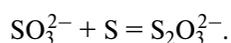
**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы NiS в  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $95,75 \text{ г/дм}^3$ ) при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{pH} = 12,0$ ) с добавками  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{г/дм}^3$ : 1 – 6, 2 – 30

наблюдалось кипение раствора при  $t = 58 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$  и растрескивание поверхности сульфида никеля, возможно, похожее на коррозионное растрескивание латуней в водных растворах аммиака, описываемое в [11].

**Растворение NiS в сульфитно-аммиачных электролитах.** Считается перспективным использование для растворения сульфидов сернистых соединений: описано автоклавное растворение в водной среде сульфидов сернистым газом [7, 11, 13–25]:

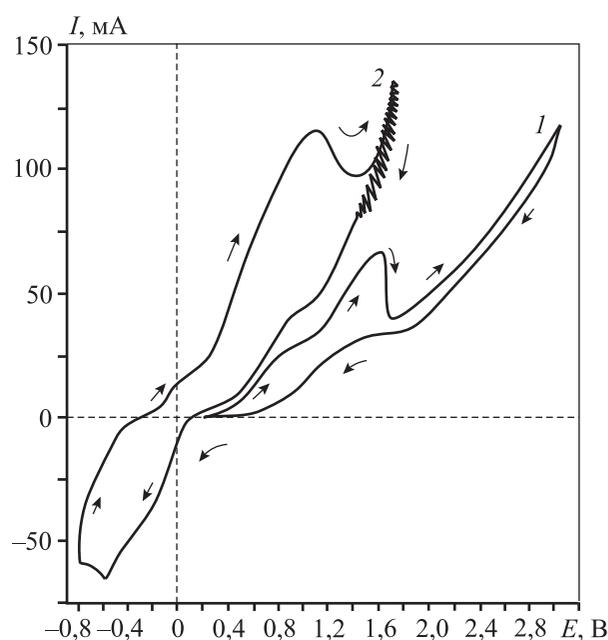


имеющее, впрочем, ряд недостатков. Известно также, что сульфит-ион является хорошим растворителем для серы [7, 9, 13]:



В насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  происходит интенсивное растворение NiS, при этом образуется светло-зеленый рыхлый гидроксид никеля, оседающий на дно ячейки.

На рис. 5 показаны полные ЦВА для концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , равной 250 и 100  $\text{г/дм}^3$ . Обрат-



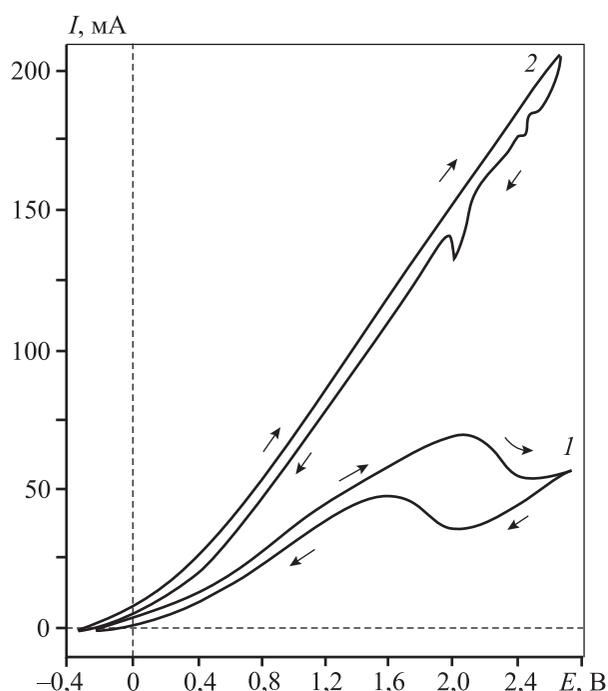
**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  и содержании  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $100 \text{ г/дм}^3$  (1) и  $250 \text{ г/дм}^3$  (2)

ный ход кривой 2 в области потенциалов 1,8–1,4 В сопровождается периодическими колебаниями тока, свидетельствующими о существовании на поверхности электрода полупроводящей пленки (возможно,  $\text{NiSO}_3$ ) [8], вызывающей солевую пассивацию.

Аммиачное окислительное выщелачивание сульфидного сырья широко применяется в промышленности [13, 16]. Непосредственно в чистом  $\text{NH}_4\text{OH}$  сульфид никеля не растворяется даже при анодной поляризации. Введение в аммиачную систему сульфит-иона значительно изменяет ход процесса. На рис. 6 показаны две циклические вольтамперограммы сульфида никеля в растворах, содержащих  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_3$  и 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  (кр. 1) и  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_3$  и 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  (кр. 2).

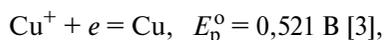
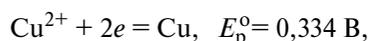
Как видно из ЦВА, анодная ветвь 1 сопровождается незначительной пассивацией электрода, носящей, по-видимому, солевой характер.

В условиях системы 2 растворение NiS протекает интенсивно, без пассивации. С поверхности электрода образуются концентрационные потоки сине-фиолетового  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , в то время как сама поверхность сульфида никеля остается чистой, желто-золотого цвета. Обратный ход ЦВА 2 сопровождается колебаниями тока случайного характера, вызванными, похоже, такой же причиной, как и в случае рис. 5.



**Рис. 6.** Циклические вольтамперограммы NiS в сульфитно-аммиачном растворе при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$   
 1 – 200 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и 19,79 г/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH  
 2 – 100 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и 184,6 г/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH

**Поведение NiS в сульфатах, хлоридах, нитратах и аммиаках меди.** До сих пор не существует единого мнения о каталитическом влиянии меди. Считается [3, 20], что медь способна выделяться на поверхности сульфидов в элементарном виде, образуя микрогальванические пары, усиливающие анодный потенциал на отдельных участках сульфида. С другой стороны, присутствующие в кислом растворе ионы Cu<sup>2+</sup> могут выступать в роли дополнительного окислителя:

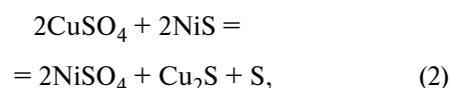
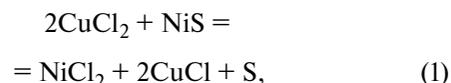


способного окислять сульфидную серу до элементарной. Возможно, именно медь препятствует дальнейшему окислению элементарной серы до сульфат-иона, что чрезвычайно удобно по технологическим соображениям: сульфидная сера выводится из процесса в виде серы элементарной.

К сожалению, процесс анодного растворения сульфидов никеля в кислых медно-сульфатных электролитах быстро тормозится за счет образова-

ния на поверхности сульфида никеля пассивирующей пленки Cu<sub>2</sub>S [1, 3, 16, 20].

Как уже отмечалось выше, в настоящий момент продолжают разрабатываться технологии окислительного растворения сульфидов никеля в медно-хлоридных и медно-сульфатных растворах по схемам:



причем процесс (1) протекает достаточно эффективно при температуре 110 °С,  $P_{\text{O}_2} = 10$  атм и суммарной концентрации хлоридов 160–200 г/л, а процесс (2) — при  $t \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} = 25$  атм.

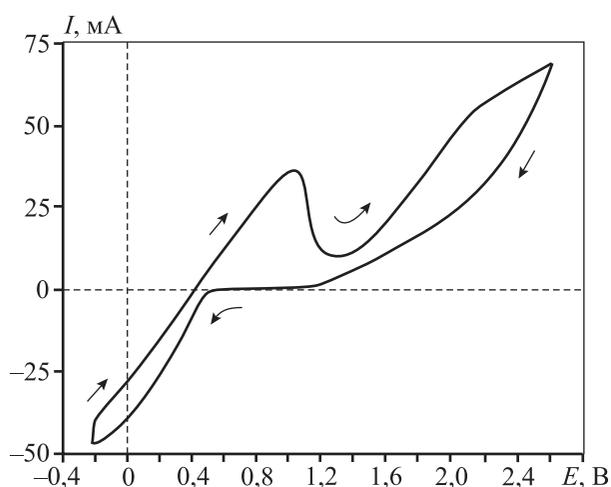
Оба процесса имеют некоторые недостатки:

- (1) — большие концентрации хлоридов, мешающих дальнейшей переработке электролита;
- (2) — необходимость высоких температур и давлений, а также пассивация поверхности NiS за счет осаждения Cu<sub>2</sub>S.

Мы связываем успешность действия медных активаторов (т.е. ускорителей анодного растворения) при анодном растворении NiS с возможностью отвода меди с поверхности сульфида никеля в виде хорошо растворимых комплексных соединений [1, 3, 11, 16, 20].

Сульфат-ион не образует устойчивых комплексов с медью (I) — соответственно, стационарные токи растворения NiS (покрытого пленкой Cu<sub>2</sub>S) весьма незначительные. Хлорид-ион формирует достаточно устойчивые комплексы с Cu(I), в результате чего медь с пассивирующей пленки Cu<sub>2</sub>S способна частично переходить в [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, что и наблюдается на практике; более того, увеличение концентрации хлорид-ионов за счет добавки NaCl приводит к еще большему возрастанию токов растворения NiS.

**Поведение NiS в растворах CuSO<sub>4</sub>.** На рис. 7 представлена циклическая вольтамперограмма NiS в растворе (79,8 г/дм<sup>3</sup>) CuSO<sub>4</sub> (до pH = 2,2 довели использованием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при  $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ , снятая из катодной зоны. Первый анодный пик связан, по-видимому, с пребыванием электрода в катодной области. В этом случае возможно растворение выделившейся на поверхности электрода меди. При анодном потенциале от 0,4 до 1,0 В происходит совместное растворение меди и NiS.

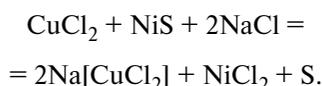


**Рис. 7.** Циклическая вольтамперограмма NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворе  $\text{CuSO}_4$  ( $79,8 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{pH} = 2,2$ )

**Поведение NiS в  $\text{CuCl}_2$ .** Анодное растворение NiS в  $\text{CuCl}_2$ , как уже отмечалось выше, протекает по следующему уравнению:

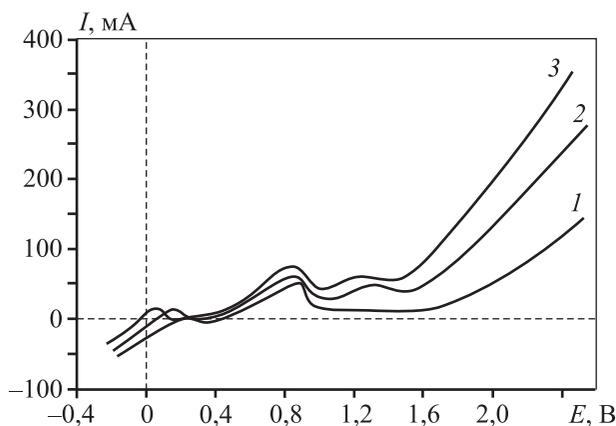


или, в присутствии избытка NaCl:



Поведение NiS в  $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$  при различных скоростях развертки представлено на рис. 8.

С увеличением концентрации хлорид-ионов в  $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$  (см. рис. 8) происходят следующие явления: сдвиг потенциала первого малень-



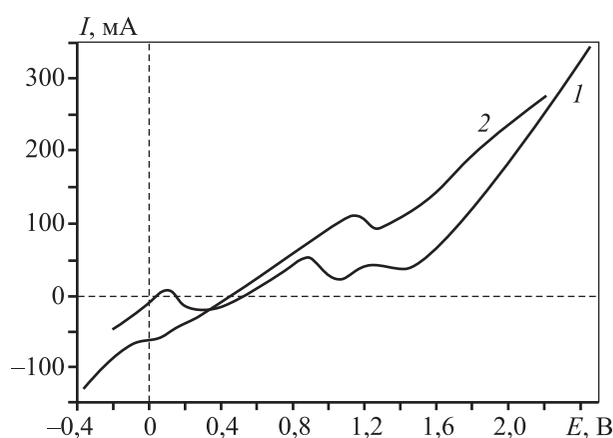
**Рис. 8.** Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в  $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$  с добавками NaCl  $\text{NaCl}$ ,  $\text{г/дм}^3$ : 1 – 50, 2 – 100, 3 – 200

кого пика в электроотрицательную область; незначительное увеличение тока второго (большого) пика; значительное повышение тока на площадке пассивации, причем характер кривой на площадке пассивации приобретает характер пика (выпуклости), что свидетельствует о частичном растворении пассивационной пленки. Наличие второй волны объясняется образованием комплексов  $[\text{CuCl}_2]^-$  [4, 9], а в случае  $\text{CuS}$  — также указывается на существование двух стадий [4, 13].

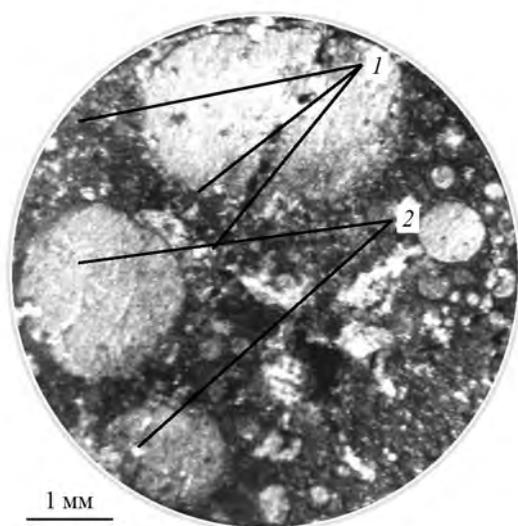
**Поведение NiS в  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .** Как показали сравнительные исследования, наибольшие токи анодного растворения NiS наблюдаются в нитратно-бромидных системах. Сравнивая анодные ветви ЦВА для NiS в  $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$  с добавкой  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$  и для NiS в  $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2$  с добавкой  $200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$  (рис. 9), можно видеть, что в случае хлоридов (кр. 1) растворение пассивирующей пленки (выпуклый участок) происходит в области потенциалов от 1,1 до 1,4 В, а в нитратно-бромидном растворе (кр. 2) этот процесс характеризуется прямой линией и протекает при «токах пассивации» в 2–3 раза больших.

Кроме того, на поверхности электрода (рис. 10) наблюдается явление вытеснения пассивирующей пленки расплавленной серой. При высоких анодных потенциалах в нитратно-бромидной системе на поверхности электрода вообще нет никакой пассивирующей пленки — только светло-золотая поверхность NiS и расплавленная сера.

Пассивирующая пленка появляется на поверхности NiS при низких анодных потенциалах, в ходе ее растворения образуется расплавленная



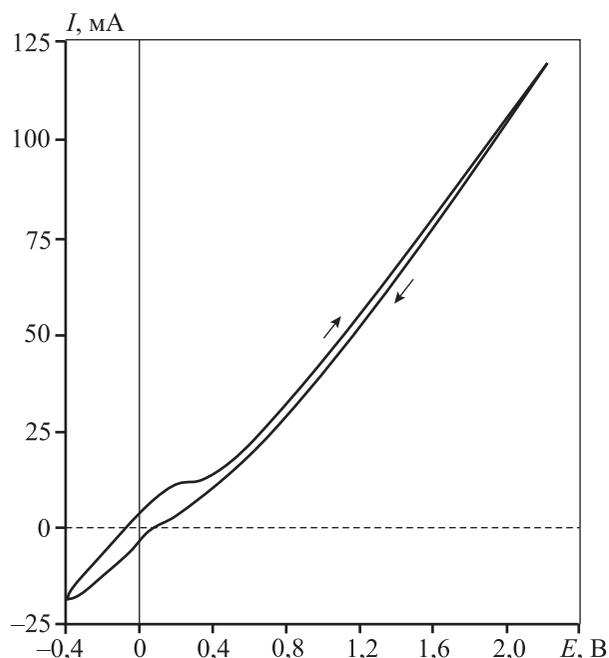
**Рис. 9.** Ветви прямого хода циклических вольтамперограмм NiS при  $t = 90 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворах  $67,22 \text{ г/дм}^3 \text{ CuCl}_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$  (1) и  $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$  (2)



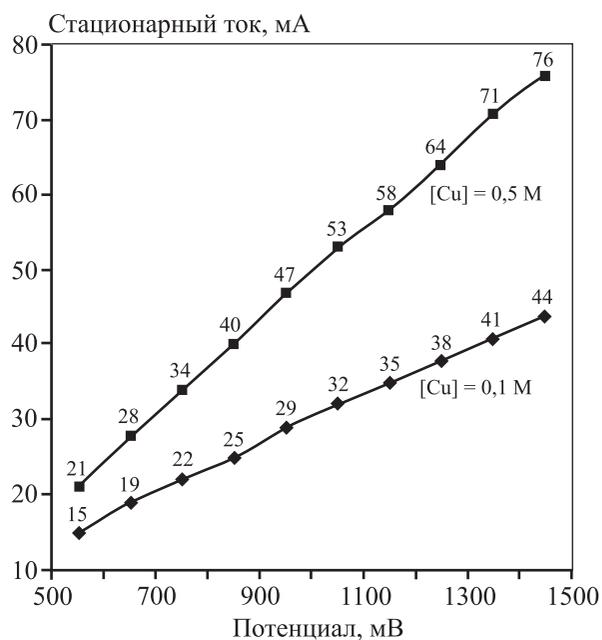
**Рис. 10.** Растворение пассивирующей пленки на поверхности NiS в растворе  $96,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu(NO}_3)_2 + 200 \text{ г/дм}^3 \text{ KBr}$  при  $t = 90 \text{ }^\circ\text{C}$   
1 – сера (S), 2 – сульфид никеля (NiS)

сера (светлые круглые участки на рис. 10), которая плотно прилипает к поверхности сульфида и постепенно вытесняет пассивирующую пленку.

**Поведение NiS в медно-аммиачных растворах.** Появление ионов меди в аммиачном растворе приводит к практически беспассивационному анодному растворению сульфида никеля (рис. 11), при-



**Рис. 11.** Циклическая вольтамперограмма NiS при  $t = 60 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворе  $113,77 \text{ г/дм}^3 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 226,7 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$



**Рис. 12.** Поведение NiS в растворах  $226,7 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$  с добавками  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 - 22,8 \text{ г/дм}^3$  ( $[\text{Cu}] = 0,1 \text{ М}$ ) и  $113,77 \text{ г/дм}^3$  ( $[\text{Cu}] = 0,5 \text{ М}$ ) при  $t = 60 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Цифрами у точек обозначены значения стационарных токов

чем стационарные токи ведут себя стабильно, а повышение концентрации меди приводит к увеличению скорости процесса (рис. 12).

Хотя в настоящее время большинство гидрометаллургических производств ориентировано на кислотные схемы переработки сульфидов никеля, положительные результаты, полученные при исследовании анодного растворения NiS в сульфитно-аммиачных и медно-аммиачных средах, открывают возможности разработки новых технологий с использованием данных сред, что становится особенно актуально при возрастании экологических требований и необходимости переработки бедного и некондиционного сырья.

## Выводы

В результате проведенных исследований установлено следующее:

1. В растворах, содержащих сульфат-ионы, в интервале потенциалов от 100 до 1000 мВ сульфид никеля находится в пассивном состоянии.

2. Бихромат калия оказывает депассивирующее действие на процесс анодного растворения NiS: образующееся плато пассивации в области  $E = 0,8 + 1,2 \text{ В}$  практически исчезает после введения  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  свыше  $24 \text{ г/дм}^3$ , при этом установлено, что

оптимальная концентрация бихромата калия составляет 30 г/дм<sup>3</sup>.

3. При растворении NiS в присутствии K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> происходит окисление сульфидной серы до SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

4. В чистом растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> происходит интенсивное растворение NiS, сопровождающееся образованием нерастворимых гидроксо соединений Ni<sup>2+</sup>, состав которых меняется с изменением pH.

5. Совместное действие NH<sub>4</sub>OH и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> вызывает интенсивное растворение NiS с образованием аммиачных комплексов [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>.

6. Наличие в медьсодержащих электролитах анионов кислот, способных к комплексообразованию как с Cu(I), так и с Cu(II), способствует ускорению анодного растворения NiS.

7. Самые значительные скорости анодного растворения NiS наблюдаются в случае нитратно-бромидной системы; пассивирующая пленка, образующаяся на поверхности NiS при низких анодных потенциалах, в ходе своего растворения способствует образованию расплавленной серы, которая плотно прилипает к поверхности сульфида и постепенно вытесняет пассивирующую пленку.

8. При добавках 200 г/дм<sup>3</sup> KBr к 96,8 г/дм<sup>3</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> наблюдаются большие скорости растворения NiS, чем в случае добавки 200 г/дм<sup>3</sup> NaCl к раствору 67,22 г/дм<sup>3</sup> CuCl<sub>2</sub>.

*Работа выполнена в рамках финансируемой грантовой научной темы АР 05132500 «Фундаментальные исследования электрохимического поведения сульфидов цветных, редких и благородных металлов Казахстана с выходом на разработку эффективных инновационных технологий их комплексной, безотходной переработки с получением металлических нанопорошков и наногубок» ГУ МОН РК.*

## Литература/References

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. В 3 т. М.: Наука и технология, 2001.  
*Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. Nickel. In 3 Vols. Moscow: Nauka i tekhnologiya, 2001 (In Russ.).*
2. Колесников А.С., Назарбекова С.П., Байболов К.С., Дзолдасова Ш.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NiO—CoO—C. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 3. P. 37—44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44>.  
*Kolesnikov A.S., Nazarbekova S.P., Baibolov K.S., Dzholdasova Sh.A. Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NiO—CoO—C system. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. 2017. No. 3. P. 37—44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44> (In Russ.).*
3. *Калашиникова М.* Научные основы современной гидрометаллургии никеля и меди. Lambert Academic Publishing, 2011.  
*Kalashnikova M.* The scientific basis of modern hydrometallurgy of Nickel and copper. Lambert Academic Publishing, 2011 (In Russ.).
4. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985.  
*Brauer G.* Guide to inorganic synthesis. Moscow: Mir, 1985 (In Russ.).
5. *Seggiana M., Vitolo S., D'Antoneb S.* Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 1. P. 9—14.
6. *Alibhai K.A.K., Dudeney A.W.L., Leak D.J., Agatzini S., Tzeferis P.* Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. *FEMS Microbiol. Rev.* 1993. Vol. 1—3. P. 87—96.
7. *Касиков А.Г., Кушманева Е.С., Максимов В.И.* Использование элементарной серы для приготовления модификатора флотации медно-никелевых руд. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006. No. 2. С. 16—21.  
*Kasikov A.G., Kshumaneva E.S., Maksimov V.I.* The use of elemental sulfur for the preparation of the flotation modifier of copper-Nickel ores. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy)*. 2006. No. 2. P. 16—21 (In Russ.).
8. *Kolesnikov A.S.* Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 1—5.
9. *Кушманева Е.С., Касиков А.Г.* Выщелачивание остатков синтеза карбонильного никеля растворами хлорида железа (III). *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. No. 4. С. 549—554.  
*Kshumaneva E.C., Kasikov A.G.* Leaching of carbonyl Nickel synthesis residues with iron (III) chloride solutions. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2007. Vol. 80. No. 4. P. 549—554 (In Russ.).
10. *Kolesnikov A.S., Sergeeva I.V., Botabaev N.E., Al'zhanova A.Zh., Ashirbaev Kh.A.* Chemical and phase transitions in oxidized manganese ore in the presence of carbon. *Steel Transl.* 2017. Vol. 47. No. 9. P. 605—609. DOI: 10.3103/S0967091217090078.
11. *Chanturiya V., Makarov V., Forsling W., Makarov D., Vasil'eva T., Trofimenko T., Kuznetsov V.* The effect of crystallochemical peculiarities of nickel sulphide minerals on flotation of copper-nickel ore. *Int. J. Miner. Process.* 2004.

- Vol. 74. No. 1–4. P. 289–301. DOI: 10.1016/j.minpro.2004.02.001.
12. Колесников А.С., Сергеева И.В., Ботабаев Н.Е., Альжанова А.Ж., Аширбаев Х.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе окисленная марганцевая руда — углерод. *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2017. Т. 60. No. 9. С. 759–765. Kolesnikov A.S., Sergeeva I.V., Botabaev N.E., Al'zhanova A.Zh., Ashirbaev Kh.A. Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the system of oxidized manganese ore — carbon. *Izvestiya Vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2017. Vol. 60. No. 9. P. 759–765 (In Russ.).
  13. McDonald C.E. Chlorosulfuric acid. In Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 5th ed. Vol. 6. N.Y.: John Wiley & Sons, 2006.
  14. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized bed selective oxidation sulfation roasting of nickel sulfide concentrate. Part I: Oxidation roasting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. P. 653–661.
  15. Yu D., Torstein A., Utigard T., Barati M. Fluidized bed selective oxidation sulfation roasting of nickel sulfide concentrate. Part II: Sulfation roasting. *Metall. Mater. Trans. B*. 2014. Vol. 45. P. 662–674.
  16. Liu X.W., Feng Y.L., Li H.R. Recovery of valuable metals from a low-grade nickel ore using an ammonium sulfate roasting-leaching process. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012. Vol. 19. No. 5. P. 377–383.
  17. Wang C.Y., Zhong S., Bradhurst D.H. Ni/Al/Co-substituted  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> as electrode materials in the nickel metal hydride cell. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 330–332. P. 802–805.
  18. Provazi K., Giz M.J. The effect of Cd, Co and Zn additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behaviour. *J. Power Sources*. 2001. No. 102. P. 224–232.
  19. Liu L.P., Zhou Z.T., Peng C.H. Sonochemical intercalation synthesis of nano gamma-nickel oxyhydroxide: Structure and electrochemical properties. *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 54. No. 2. P. 434–441.
  20. Van Bomme A., Dahn J.R. Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. No. 8. P. 1500–1503.
  21. Tzanetakis N., Scott K. Recycling of nickel—metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. Vol. 79. No. 9. P. 919–926
  22. Innocenzi V., Veglio F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 129–130. P. 50–58.
  23. Nayl A.A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 173. No 1. P. 223–230.
  24. Juang R.S., Kao H.C. Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* 2005. Vol. 42. No. 1. P. 65–73.
  25. Amin M.A., Shokry E.M. Mabrouk. Nickel corrosion inhibition in sulfuric acid electrochemical studies, morphologies, and theoretical approach. *Corrosion*. 2012. Vol. 68. No. 8. P. 699.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ВЫТЯЖКЕ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ В ПЛАНЕ ДЕТАЛЕЙ ИЗ БИМЕТАЛЛА «АЛЮМИНИЙ–МЕДЬ»

© 2020 г. Т.В. Гайкова, Р.Г. Пузырь, Р.В. Левченко

Кременчугский национальный университет (КрНУ) им. М. Остроградского, г. Кременчуг, Украина

*Статья поступила в редакцию 24.10.19 г., доработана 14.02.20 г., подписана в печать 18.02.20 г.*

Проведены исследования напряженно-деформированного состояния фланца полуфабриката из биметалла «алюминий–медь» при вытяжке прямоугольных в плане коробок. В работе использовался метод сеток со следующими допущениями: об изотропности и несжимаемости материала; однородности деформации в пределах каждой ячейки; о монотонности деформирования, плоского напряженного и объемного деформированного состояния; упругими деформациями пренебрегали. Для минимизации погрешностей измерений координатных сеток и сокращения времени на обработку полученной информации применялась программа моделирования САД. Заготовки представляли собой прямоугольник определенных размеров со сваренными между собой взрывом слоем алюминия АД и слоем меди М4, которые подвергались предварительной термической обработке перед операцией вытяжки. Прямоугольные заготовки последовательно вытягивались на высоту 10 мм, после вытяжки проводились измерения сетки и толщины исследуемого образца. Образцы заготовок фотографировались с одинаковым фокусным расстоянием и загружались в прикладную программу. В программе на узлы сетки наносились координатные точки, а затем измерялись расстояния и координаты этих точек до деформации и после нее. Результаты замеров показали, что наибольшую деформацию испытывают угловые зоны заготовки, где сжимающие напряжения возрастают от биссектрисы угла до стенок. Эти напряжения приводят к расслоению биметаллической заготовки и возникновению гофров по слою меди. Вытяжке подвергались 20 заготовок, и в каждом случае наблюдалось гофрообразование на фланце. Варьирование величиной давления прижима с 0,25 до 0,5 МПа положительных результатов не принесло. Наибольшую интенсивность деформации испытывает торцевая часть фланца коробки, и при подходе к отверстию матрицы интенсивность деформаций уменьшается на 20 %. Действие угловых сдвигающих напряжений приводит к нарушению сплошности переходной зоны, которая характеризуется наличием интерметаллидной прослойки с пониженными пластическими свойствами.

**Ключевые слова:** вытяжка, напряжения, деформации, биметалл, алюминий, медь, метод сеток, эксперимент, заготовка, коробка.

**Гайкова Т.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры технологии машиностроения КрНУ (39600, Украина, Полтавская обл., г. Кременчуг, ул. Первомайская, 20). E-mail: tanyaikaikova@ukr.net.

**Пузырь Р.Г.** — докт. техн. наук, доцент той же кафедры КрНУ. E-mail: puzyruslan@gmail.com.

**Левченко Р.В.** — канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры КрНУ. E-mail: levroma2005@gmail.com.

**Для цитирования:** Гайкова Т.В., Пузырь Р.Г., Левченко Р.В. Экспериментальное исследование напряженно-деформированного состояния при вытяжке прямоугольных в плане деталей из биметалла «алюминий–медь». *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 23–31. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-23-31.

*Haikova T.V., Puzyr R.H., Levchenko R.V.*

### **Experimental research of the stress-strain state when drawing aluminum-copper bimetal parts rectangular in plan**

The stress-strain state of the aluminum-copper bimetal blank flange was studied when extracting boxes rectangular in plan. The studies were carried out using the grid method with assumptions about the material isotropy and incompressibility; uniform deformation within each cell; monotonous deformation, plane stress and three-dimensional strain state, while elastic strains were neglected. A CAD modeling program was used to minimize coordinate grid measurement errors and reduce the time for processing the information obtained. The blanks were rectangles of certain sizes with an explosion-welded AD aluminum and M4 copper layers subjected to preliminary heat treatment before the drawing operation. Rectangular blanks were successively drawn to a height of 10 mm with grid and test sample thickness measurements after drawing. Blank samples were photographed with the same focal length and loaded into the application program. In the program, coordinate points were applied to grid nodes with the distances and coordinates of these points measured before and after strain. According to measurement results, the highest strain was observed in the blank corner areas where compressive stresses increased from the angle bisector to the walls. These stresses led to bimetallic blank stratification and

corrugations formed along the copper layer. 20 blanks were drawn, and corrugation was observed on the flange in each case. Varying the hold-down pressure from 0.25 to 0.5 MPa gave no positive results. The highest strain intensity is observed at the end part of the box flange, and this value decreases by 20 % at the approach to the die hole. The effect of angular shear stresses leads to a discontinuity in the transition zone featuring by the presence of an intermetallic layer with reduced plastic properties.

**Keywords:** extraction, stresses, strains, bimetal, aluminum, copper, grid method, experiment, blank, box.

**Haikova T.V.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of engineering technology of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University (KMONU) (39600, Ukraine, Kremenchuk, Pershotravneva str., 20).  
E-mail: tanyahaikova@ukr.net.

**Puzyr R.H.** – Dr. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of engineering technology of KMONU.  
E-mail: puzyruslan@gmail.com.

**Levchenko R.V.** – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer of the Department of engineering technology of KMONU.  
E-mail: levroma2005@gmail.com.

**Citation:** *Haikova T.V., Puzyr R.H., Levchenko R.V.* Experimental research of the stress-strain state when drawing aluminum-copper bimetal parts rectangular in plan. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 23–31 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-23-31.

## Введение

Детали коробчатой и прямоугольной в плане формы получили широкое применение в автомобилестроении, самолетостроении, в производстве различных изделий в электротехнике и энергетике. В основном их изготавливают операциями вытяжки из листового материала. Процессы вытяжки коробчатых деталей изучены и освещены в специальной литературе достаточно обширно и детально, но с использованием новых материалов и методов совмещения операций возникает необходимость в доработке математических моделей деформирования, например, двухслойных металлов с учетом неравномерности деформаций по слоям [1, 2].

Вытяжка коробчатых деталей является признанно сложным процессом листовой штамповки ввиду наличия угловых зон, в которых возникают касательные напряжения, что обуславливает неравномерное распределение деформаций по периметру полуфабриката и чрезмерное их утонение [3–5].

Отсутствие осевой симметрии деформирования при вытяжке прямоугольных деталей приводит к тому, что направления, нормальные к контуру отверстия матрицы, перестают быть главными и, следовательно, напряжения  $\sigma_p$ , действующие по нормальям к контуру отверстия матрицы при вытяжке плоской заготовки, и перпендикулярные им напряжения  $\sigma_\theta$  уже не являются главными нормальными напряжениями. Это существенно усложняет анализ процесса деформирования заготовки при вытяжке неосесимметричных деталей [6, 7], где нужно учитывать касательные напряже-

ния  $\tau_{\theta\rho}$ , которые действуют в радиальных направлениях и вызывают сдвиговую деформацию.

Точное решение частной задачи теории пластичности по выявлению характера изменения напряжений  $\tau_{\theta\rho}$  вдоль контура отверстия матрицы и влияния этих напряжений на величину растягивающих меридиональных напряжений весьма сложно и объясняется неясностью граничных условий, неизвестностью интенсивности убывания касательного напряжения по мере удаления от стыка и большой сложностью отыскания зависимости  $\tau_{\theta\rho} = f(\theta)$ . В этом случае многие авторы схематизируют условия деформирования и используют ряд допущений [8–10]. Так, например, автор [11] в числе допущений, упрощающих решение задачи, принимает, что ширина фланца постоянна, касательные напряжения являются функцией угла  $\theta$  и не зависят от радиуса  $\rho$ , зависимость напряжений  $\tau$  от угла  $\theta$  линейна.

Вытяжка, являясь сложным процессом для анализа монометаллов, усложняется для многослойных металлов еще в большей степени, так как требуется учитывать неоднородную деформацию слоев композиции, а также упрочнение и анизотропию. При пластической деформации в слоях композиции возникают зоны с разнозначными внутренними напряжениями, которые могут привести к образованию складок, гофр и даже разрывов и расслоений на готовом изделии [12, 13].

В настоящее время не разработано универсальных методов определения силовых параметров процессов деформирования слоистых металлов и закономерностей формоизменения металличе-

ких композиций. Поэтому цель данного исследования — экспериментальное определение и анализ тензорных полей напряжений и деформаций биметаллических (алюминиево-медных) заготовок при вытяжке низких прямоугольных коробок с фланцем и формирование рекомендаций для разработки научно обоснованных технологий формоизменения биметаллических материалов.

## Методика исследований

Экспериментальные исследования, направленные на определение полей напряжений и деформаций заготовки при вытяжке коробчатых деталей из биметалла «алюминий—медь», проводились методом сеток. Метод делительных сеток является наиболее простым из оптических методов: на исследуемую поверхность наносят систему точек, линий или других меток, изменение взаимного расположения и конфигурации которых позволяет определить перемещения, деформации, скорости и другие исследуемые величины. Были приняты следующие допущения [14, 15]:

- гипотеза об изотропности и несжимаемости материала;
- гипотеза об однородности деформации в пределах каждой ячейки;
- процесс является близким к монотонному деформированию, а следовательно, могут быть использованы положения деформационной теории пластичности;
- заготовка находится в условиях плоского напряженного и объемного деформированного состояния;
- упругие деформации являются величинами более высокого порядка малости по сравнению с пластическими и в расчетах не учитываются;
- компоненты деформации условно принимаются средними и относятся к центру ячейки.

Метод сеток позволяет получить надежные результаты при измерении деформаций от 5 % и более [16, 17]. Абсолютную погрешность определения перемещений определяют по формуле [17]

$$A(u) = A(x) - A(X), \quad (1)$$

где  $A(x)$  и  $A(X)$  — абсолютные погрешности измерения координатной сетки соответственно до деформаций и после. Значения этих погрешностей зависят от используемого измерительного инструмента и способа нанесения сетки.

Обработка экспериментальной информации

методом координатных сеток остается достаточно трудоемким процессом, что обусловлено большим количеством измерительных операций. Поэтому для обработки экспериментальных данных применяли визуализацию исходной информации с помощью прикладных программ трехмерного моделирования, что позволило упростить измерение координат исходной и деформированной сеток и частично автоматизировать процесс вычисления перемещений и деформаций средствами используемых программ.

Для минимизации погрешностей измерений координатных сеток применяли программный комплекс КОМПАС 3D V16 компании «Аскон» (Россия). Исходная квадратная сетка наносилась на прямоугольные образцы заготовки с двух сторон с шагом 3 мм с помощью специального резца. Он устанавливался в шпиндель вертикально-фрезерного станка 6P12, а заготовки закреплялись прихватами на координатном столе; механизмы позиционирования станка допускают погрешность позиционирования 0,01 мм.

Образцы заготовок фотографировались с одинаковым фокусным расстоянием и загружались в прикладную программу. В программе на узлы сетки наносились координатные точки, а затем измерялись расстояния и координаты этих точек (рис. 1).

Исходя из целей эксперимента была спроектирована и изготовлена технологическая оснастка, которая представляла собой прямоугольную матрицу и пуансон. Радиусы закругления вытяжных ребер матрицы и пуансона не варьировались и были равны  $r_m = r_n = 3$  мм. Глубина вытяжки фиксировалась по отметчику хода ползуна пресса и в каждом опыте являлась фиксированной (10 мм) для изучения влияния высоты вытяжки на распределение напряжений и деформаций, а также утонение материала в угловых зонах. Зазор между матрицей и пуансоном выбирался по рекомендациям [18] и составил  $z = s + \delta + a = 1,8 + 0,01 + 0,21 = 2,02$  мм, где  $s = 1,8$  мм — толщина материала;  $\delta = 0,01$  мм — положительное отклонение допуска по ГОСТ 19903-74;  $a = 0,21$  мм — прибавка по [18]; для прямолинейных участков и для зон углов  $z_y = z + 0,1s = 2,02 + 0,18 = 2,2$  мм.

В качестве материала заготовок использовали алюминий АД толщиной 1 мм и медь М4 толщиной 0,8 мм. Заготовки вырезались из листа до размеров  $100 \times 50$  мм, на них наносилось семейство перпендикулярных прямых, образующих квад-

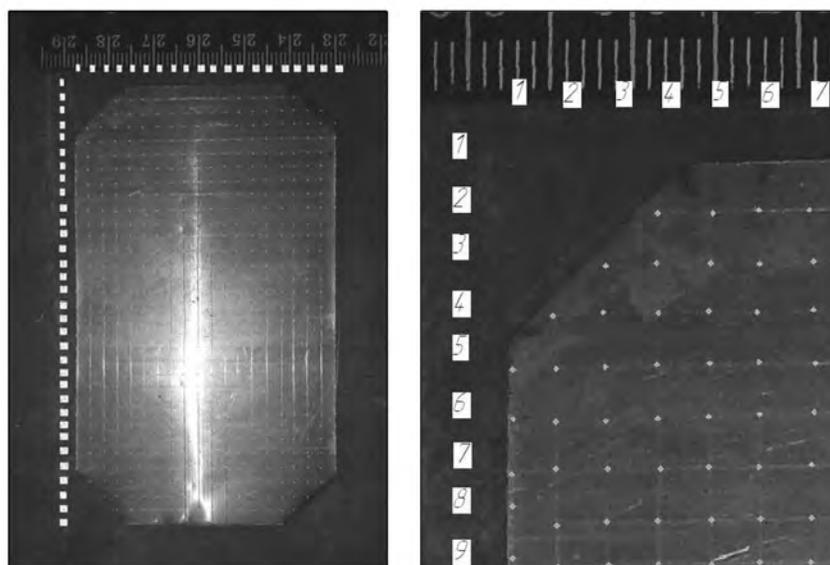


Рис. 1. Фотография заготовки с координатными точками в САD-системе КОМПАС 3D V16

ратную сетку с размером ячейки  $3 \times 3$  мм с двух сторон. Лист биметалла предварительно получали сваркой взрывом — технология изготовления детально описана в работах [19–21]. После сварки взрывом композит получает деформационное упрочнение, и для возможности последующего качественного формоизменения необходимо проводить термообработку. Термическая обработка биметалла способствует залечиванию микротрещин на границе раздела и формированию равновесной структуры приконтактных объемов алюминия и тем самым определяет более высокие пластические свойства материала [22–24]. Алюминий имеет свойство термически упрочняться при отжиге после холодной деформации, и кроме основного процесса — рекристаллизации — может протекать побочный процесс — частичная закалка (подкалка) с последующим старением [25, 26]. Поэтому отжиг заготовок производился согласно рекомендациям [27–29].

При формоизменении заготовок использовали гидравлический пресс модели ДБ 2430 усилием 1000 кН. Высота вытяжки определялась по отметчику хода пуансона.

## Результаты и их обсуждение

Последовательно вытягивались прямоугольные заготовки на высоту 10 мм, проводились измерения сетки и толщины исследуемого образца после вытяжки. На рис. 2 и 3 изображены заготов-

ки до деформации и полученные полуфабрикаты. На рис. 4 показаны начальная сетка и нумерация точек после деформации, которые размещались в рабочем окне программы КОМПАС 3D V16. В используемой САD-системе измерялись координаты исходного и деформированного полей точек, результаты заносились в таблицы. На рис. 5 представлен типичный фрагмент совмещенного поля точек в программном комплексе.

Получив картину перемещений и деформаций каждой ячейки заготовки (см. рис. 5), проводили расчет истинных деформаций в характерных зонах полуфабриката. Для этого использовали метод Зибеля, основанный на деформационной теории пластичности [14, 30]. Величины главных

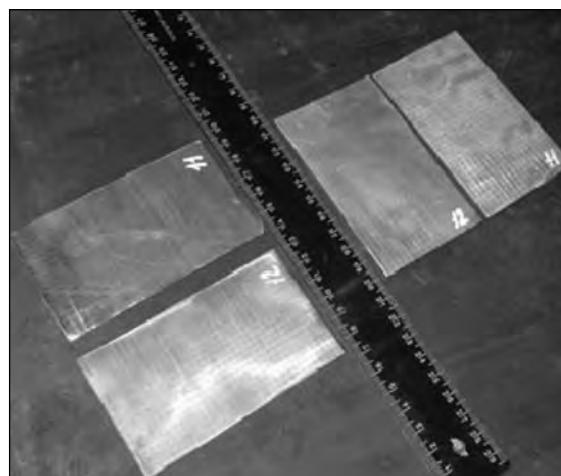


Рис. 2. Заготовки из биметалла

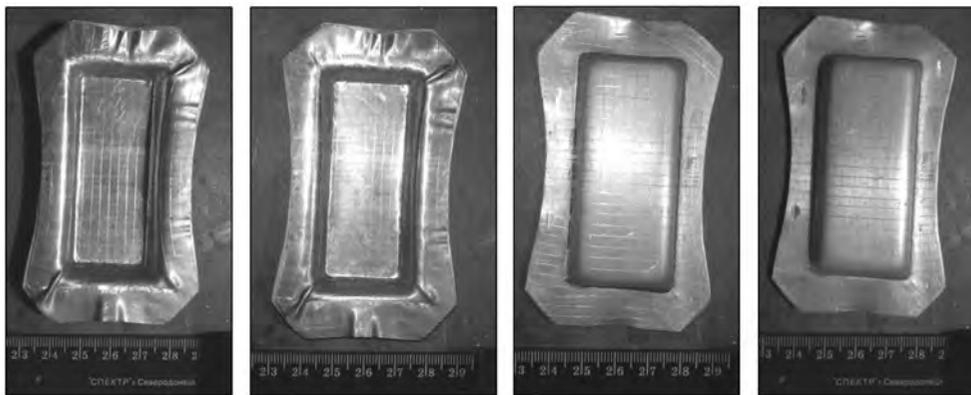


Рис. 3. Полуфабрикаты после деформации

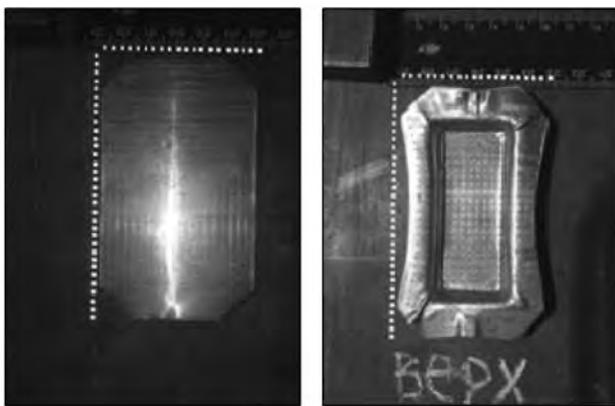
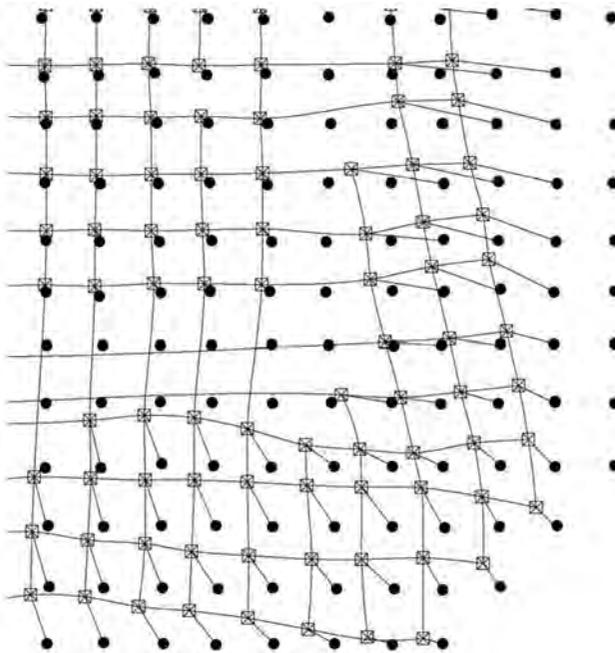


Рис. 4. Нумерации точек до (слева) и после (справа) деформации

Рис. 5. Фрагмент совмещенного поля ячеек заготовки  
Черные точки – до деформации заготовки,  
квадраты – после деформации

истинных деформаций определяли следующим образом:

$$e_1 = \ln \frac{a}{a_0}; e_2 = \ln \frac{b}{a_0}; e_3 = -e_1 - e_2, \quad (2)$$

где  $2a, 2b$  — стороны прямоугольника;  $2a_0$  — сторона начального квадрата.

Уравнение (2) использовали для расчета логарифмических деформаций на прямых участках заготовки, т.е. там, где начальная квадратная ячейка превращалась после деформации в прямоугольник. В угловых зонах заготовки, где начальный квадрат переходил в параллелограмм и изменялось направление главных осей, применяли следующие зависимости [31]:

$$e_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{a_1^2 + b_1^2 + \sqrt{(a_1^2 + b_1^2)^2 - 4a_1^2 b_1^2 \sin^2 \delta}}{2a_0^2},$$

$$e_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{a_1^2 + b_1^2 - \sqrt{(a_1^2 + b_1^2)^2 - 4a_1^2 b_1^2 \sin^2 \delta}}{2a_0^2}, \quad (3)$$

$$e_3 = -e_1 - e_2,$$

где  $\delta$  — угол между сторонами параллелограмма;  $2a_1, 2b_1$  — стороны параллелограмма.

Необходимо отметить, что логарифмические деформации не являются тензорными величинами и их использование в данной работе для определения поля деформаций обусловлено тем, что они дают более точную картину их распределения и обладают свойством аддитивности. Также известно [32], что при величине относительной деформации меньше 20 % различие между относительной и логарифмической деформациями незначительно. Поэтому логарифмическую деформацию приближенно можно считать равной относительной.



**Усредненные оценки нормальных напряжений**

Участок заготовки	$\sigma_r$ , МПа	$\sigma_\theta$ , МПа
<b>Угловая зона заготовки</b>		
Торец фланца по биссектрисе угла	112	-16
Середина фланца по биссектрисе угла	-18	-138
На входе в матрицу по биссектрисе угла	104	-30
<b>Сопряжение закруглений с прямыми участками</b>		
С коротким участком	-60	-144
С длинным участком	-72	-145
Участок заготовки	$\sigma_1$ , МПа	$\sigma_2$ , МПа
<b>Середина боковых сторон</b>		
Короткая сторона	38	-90
Длинная сторона	-70	-165

направлении, подвержены места сопряжений закругленных участков угловых зон с прямыми участками боковых сторон. Также экстремальные значения сжимающих напряжений получает середина длинной стороны полуфабриката в направлении главной оси  $y$ , которая параллельна короткой стороне коробки. Такое распределение напряжений характерно для однослойных коробчатых полуфабрикатов с фланцем [11, 18, 38, 39]. Однако вызывает интерес появление сжимающих радиальных напряжений по середине фланца в угловой зоне полуфабриката, что не соответствует устоявшимся представлениям о распределении напряжений в этой зоне для монометалла, где растягивающие напряжения постепенно нарастают от торца к входной кромке матрицы. Очевидно, появление сжимающих напряжений связано с большей деформацией менее прочного алюминия и со сдерживающими эту деформацию сжимающими напряжениями более прочной меди.

Также следует отметить, что наибольшие деформации сжатия испытывают угловые зоны заготовки и ее сопряжения с прямыми участками. Эти деформации приводят к расслоению биметаллической заготовки и возникновению гофров по слою меди. Вытяжке подвергались 20 заготовок, и в каждом случае наблюдалось гофрообразование на фланце. Варьирование величиной давления прижима с 0,25 до 0,5 МПа положительных результатов не принесло. Это факт подтверждает

положение об увеличении толщины фланца при вытяжке как для биметаллов, так и монометаллов, что приводит к потере устойчивости боковых стенок и разрушению сварного соединения [40—42].

Постановка опытов основывалась на положениях математической теории планирования эксперимента с реализацией ортогональных ротатбельных планов первого порядка и рандомизацией последовательности проведения опытов. Для обработки результатов привлекались методы теории вероятностей и математической статистики [43, 44]. Воспроизводимость опытных данных подтверждается критерием Кохрена ( $G_{\text{расч}} = 0,269 \leq G_{\text{таб}} = 0,9065$ ) при уровне значимости 5 %.

**Заключение**

Как показали проведенные эксперименты, распределение компонент тензора деформаций и напряжений при вытяжке биметалла «алюминий—медь» крайне неоднородно. Одни и те же участки фланца полуфабриката подвержены действию знакопеременных деформаций и напряжений. Так, прямые фланцевые зоны испытывают наибольшие сжимающие напряжения и деформации по длине, в то время как по ширине фланца формируются растягивающие деформации порядка 11 %, при этом вызывающие их сжимающие напряжения равны ~70 МПа. Это не противоречит механическим схемам напряжений, где по оси минимального напряжения происходит деформация сжатия, а по оси максимального напряжения — деформация удлинения [32]. Однако на коротком прямолинейном участке уровень сжимающих напряжений почти в 2 раза ниже по сравнению с длинным участком, а сжимающих деформаций — в 5 раз, что говорит о большем укорочении удлиненного участка при втягивании его в отверстие матрицы. Поэтому усилие прижима фланца должно на удлиненных участках быть как минимум в 2 раза больше, чем на укороченных, для предотвращения гофрообразования и расслоений биметалла.

Особого внимания заслуживает угловая зона фланца. Здесь наблюдается «аномальное» распределение компонент напряжений, не укладывающееся в существующие закономерности формирования монометаллических заготовок. Растягивающие радиальные напряжения максимальны около торца заготовки и минимальны (переходят в сжимающие) в центре фланца по биссектрисе угла, на подходе к входу матрицы вновь становятся

растягивающими. На сопряжении закругленных участков с прямыми они переходят в разряд сжимающих радиальных напряжений. В свою очередь тангенциальные сжимающие напряжения, действующие по биссектрисе угла, максимальны по модулю в центре фланца и минимальны у его торца и на входе в матрицу. Экстремальные значения они принимают на участках сопряжения. Как указывалось ранее, такая картина распределения компонент тензора напряжений, очевидно, связана с разной степенью деформации, получаемой каждым металлом композиции, а также с различными коэффициентами трения для меди и алюминия по стали. Эти обстоятельства определяют направления последующих исследований, которые будут связаны с анализом напряженно-деформированного состояния фланца прямоугольного полуфабриката со стороны алюминия, сравнением результатов и формированием рекомендаций для разработки технологии формоизменения биметаллических заготовок «алюминий—медь», полученных сваркой взрывом.

## Литература/References

1. Гуревич Л.М., Волчков В.М., Трыков Ю.П., Киселев О.С. Моделирование процесса глубокой вытяжки трубчатых переходников из слоистых титаноалюминиевых пластин. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 4. С. 30 — 35. DOI: <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2014-4-30-35>.  
*Gurevich L.M., Volchkov V.M., Trykov Yu.P., Kiselev O.S.* Simulation of deep drawing tubular coupling pieces from layered titanium-aluminium plates. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2014. No. 4. P. 30—35 (In Russ.).
2. Haikova T., Puzyr R., Dragobetsky V., Symonova A., Vakylenko R. Finite-element model of bimetal billet strain obtaining box-shaped parts by means of drawing. In: *Advances in design, simulation and manufacturing II*: Proc. 2nd Int. conf. on design, simulation, manufacturing: The innovation exchange (11—14 June 2019). Lutsk, Ukraine: Springer, 2019. P. 85—94. DOI [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6_9).
3. Борис Р.С., Холявік О.В., Вишневіський П.С. Розрахунок напружено-деформованого стану при витягуванні з потоншенням двошарового металу. *Науковий огляд*. 2017. No. 7 (7). С. 40—47.  
*Boris R., Kholiavik O., Vyshnevsky P.* Calculation of stressed-deformed state during drawing with the thawing of two-layer metal. *Naukovii ogyad*. 2017. No. 7. P. 40—47 (In Ukr.).
4. Hassan M.A., Ahmed K.I.E., Takakura N. A developed process for deep drawing of metal foil square cups. *J. Mater. Process. Technol.* 2012. No. 212 (1). P. 295—307. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.09.015.
5. Harpell E.T., Worswick M.J., Finn M., Jain M., Martin P. Numerical prediction of the limiting draw ratio for aluminum alloy sheet. *J. Mater. Process. Technol.* 2000. No. 100. P. 131—141.
6. Gavas M., Izciler M. Effect of blank holder gap on deep drawing of square cups. *Mater. Design*. 2007. No. 28. P. 1641—1646.
7. Kalyuzhnyi O.V., Kalyuzhnyi V.L. Intensification of forming processes of cold sheet stamping. Kyiv: Sik Group Ukraine LLC, 2015.
8. Yan G.X., Wang X.Y., Deng L. A study of hole flanging-upsetting process. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 939. P. 291—298.
9. Luo J.C. Study on stamping-forging process and experiment of sheet metal parts with non-uniform thickness. *Wuhan: Huazhong Univ. Sci. Technol.* 2011. No. 51. P. 49—54.
10. Puzyr R., Savelov D., Argat R., Chernish A. Distribution analysis of stresses across the stretching edge of die body and bending radius of deforming roll during profiling and drawing of cylindrical workpiece. *Metall. Min. Ind.* 2015. No. 1. P. 27—32.
11. Попов Е.А. Основы теории листовой штамповки. М.: Машиностроение, 1977.  
*Popov E.A.* Fundamentals of the theory of sheet punching. Moscow: Mashinostroenie, 1977 (In Russ.).
12. Wang X.Y., Ouyang K., Xia J.C. FEM analysis of drawing-thickening technology in stamping-forging hybrid process. *Forg. Stamp. Technol.* 2009. No. 34(4). P. 73—78.
13. Comsa D-S., Banabic D. Numerical simulation of sheet metal forming processes using a new yield criterion. *Key Eng. Mater.* 2007. No. 344. P. 833—840.
14. Puzyr R., Haikova T., Majernik J., Karkova M., Kmec J. Experimental study of the process of radial rotation profiling of wheel rims resulting in formation and technological flattening of the corrugations. *Manuf. Technol.* 2018. No. 18 (1). P. 106—111.
15. Asemabadi M., Sedighi M., Honarpisheh M. Investigation of cold rolling influence on the mechanical properties of explosive-welded Al/Cu bimetal. *Mater. Sci. Eng.* 2012. No. 558. P. 144—149.
16. Khosravifard A., Ebrahimi R. Investigation of parameters affecting interface strength in Al/Cu clad bimetal rod extrusion process. *Mater. Design*. 2010. No. 31. P. 493—499.
17. Kapifiski S. Analytical and experimental analysis of deep drawing process for bimetal elements. *J. Mater. Process. Technol.* 1996. No. 60. P. 197—200.
18. Романовский В.П. Справочник по холодной штамповке. Л.: Машиностроение, 1976.  
*Romanovskii V.P.* Handbook of cold stamping. Leningrad: Mashinostroenie, 1976 (In Russ.).
19. Akbari-Mousavi S.A.A., Barrett L.M., Al-Hassani S.T.S. Explosive welding of metal plates. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 202. Iss. 1—3. P. 224—239.
20. Zagirnyak M.V., Dragobetskyi V.V. New methods of obtaining materials and structures for light armor protection.

- In: *Int. Conf. Military Technologies (ICMT)* (Brno, Czech Republic, 19–21 May 2015). 2015. Vol. 1. P. 705–710.
21. Dragobetsky V., Zagoryansky V., Voronin A. Process modeling of elastic-plastic deformation of steel-aluminum compositions produced by impact bonding. *Metall. Min. Ind.* 2015. Iss. 9. P. 1186–1189.
  22. Isadarea A.D., Aremob B., Adeoyec M.O., Olawalec O.J., Shittu M.D. Effect of heat treatment on some mechanical properties of 7075 aluminium alloy. *Mater. Res.* 2013. No. 16(1). P. 190–194. DOI: 10.1590/S1516-1439201.2005.000167.
  23. Shwe W.H.A., Kay T.L., Waing K.K.O. The effect of ageing treatment of aluminum alloys for fuselage structure-light aircraft. *World Acad. Sci., Eng. Technol.* 2008. No. 46. P. 696–699.
  24. Mohammad T., Esmail E. Mechanical and anisotropic behaviors of 7075 aluminum alloy sheets. *Mater. Design.* 2010. No. 32(2). P. 1594–1599. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.09.001>.
  25. Li J.F., Peng Z.W. Mechanical properties, corrosion behaviors and microstructures of 7075 aluminium alloy with various aging treatments. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2008. No. 18(4). P. 755–762. [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60130-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60130-2).
  26. Roberto B.F., Terence G.L. Using severe plastic deformation for the processing of advanced engineering materials. *Mater. Trans.* 2009. No. 50(7). P. 1613–1619. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MF200913>.
  27. Miyazaki S., Kumai S., Sato A. Plastic deformation of Al–Cu–Fe quasicrystals embedded in Al<sub>2</sub>Cu at low temperatures. *Mater. Sci. Eng.* 2005. No. 300 (5). P. 400–401.
  28. Chen C.Y., Hwang W.-S. Effect of annealing on the interfacial structure of aluminum-copper joints. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. No. 7. P. 1938–1947.
  29. Mirzakouchakshirazi H., Eivani A.R., Kheirandish Sh. Effect of post-deformation annealing treatment on interface properties and shear bond strength of Al–Cu bimetallic rods produced by equal channel angular pressing. *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 14. No. 4. P. 25–34. DOI: 10.22068/ijmse.14.4.25.
  30. Puzyr R., Savelov D., Shchetynin V., Levchenko R., Haikova T., Kravchenko S., Yasko S., Argat R., Sira Y., Shchipkovakyy Y. Development of a method to determine deformations in the manufacture of a vehicle wheel rim. *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 2018. Vol. 4. No. 1(94). P. 55–60. DOI: <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2018.139534>.
  31. Андрейченко В.А. Теоретические основы экспериментальных исследований пластического формоизменения. Тула: Тул. гос. ун-т, 2002.  
Andreichenko V.A. Theoretical foundations of experimental studies of plastic forming. Tula: Tul'skii. gos. univ., 2002 (In Russ.).
  32. Малинин Н.Н. Прикладная теория пластичности и ползучести. М.: Машиностроение, 1975.  
Malinin N.N. Applied theory of plasticity and creep. Moscow: Mashinostroenie, 1975 (In Russ.).
  33. Puzyr R., Haikova T., Trotsko O., Argat R. Determining experimentally the stress-strained state in the radial rotary method of obtaining wheels rims. *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 2016. Vol. 4 No. 1 (82). P. 52–60. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.76225>.
  34. Grushko A.V., Kukhar V.V., Slobodyanyuk Y.O. Phenomenological model of low-carbon steels hardening during multistage drawing. *Solid State Phenomena.* 2017. Vol. 265. P. 114–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.265.114>.
  35. Markov O., Gerasimenko O., Khvashchynskiy A., Zhytnikov R., Puzyr R. Modeling the technological process of pipe forging without a mandrel. *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 2019. Vol. 3. No. 1(99). 42–48. DOI: <http://dx.doi.org/10.15587/1729-4061.2019.167077>.
  36. Гайкова Т.В., Пузырь Р.Г., Наумова Е.А. Результаты экспериментальных исследований по деформированию слоистых заготовок. В сб. науч. тр. *Новые решения в современных технологиях*: Вестн. Нац. техн. ун-та «ХПИ». Харьков: НТУ «ХПИ», 2013. No. 42. С. 37–42.  
Haikova T.V., Puzyr R.H., Naumova E.A. The results of experimental studies on the deformation of layered blanks. In: *New solutions modern technologies*. Har'kov: NTU «ХПИ», 2013. No. 42. P. 37–42 (In Ukr.).
  37. Аркулис Г.Э., Дрогобид В.Г. Теория пластичности. М.: Металлургия, 1987.  
Arkulis G.E., Drogobid V.G. Theory of plasticity. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
  38. Hugo I. Medellín-Castillo, Pedro de J. García-Zugasti, Dirk F. de Lange, Francisco J. Colorado-Alonso. Analysis of the allowable deep drawing height of rectangular steel parts. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. Vol. 66. Iss. 1–4. P. 371–380. DOI 10.1007/s00170-012-4331-9.
  39. Leyu W., Daxin E. Numerical simulation analysis of variable BHF drawing of rectangular cup on curve blankholder. *Mod. Manuf. Eng.* 2006. No. 2. P. 73–74.
  40. Ogorodnikov V.A., Derevenko I.A., Sivak R.I. On the influence of curvature of the trajectories of deformation of a volume of the material by pressing on its plasticity under the conditions of complex loading. *Mater. Sci.* 2018. Vol. 54. Iss. 3. P. 326–332.
  41. Aliev I., Zhibankov Y., Martynov S. Forging of shafts, discs and rings from blanks with inhomogeneous temperature field. *J. Chem. Technol. Metall.* 2016. Vol. 51. Iss. 4. P. 393–400.
  42. Yang C., Li P., Fan L. Blank shape design for sheet metal forming based on geometrical resemblance. *Procedia Eng.* 2014. Vol. 81. P. 1487–1492.
  43. Savelov D., Dragobetsky V., Puzyr R., Markevych A. Peculiarities of vibrational press dynamics with hard-elastic restraints in the working regime of metal powders molding. *Metall. Min. Ind.* 2015. No. 2. P. 67–74.
  44. Rabinovich S.G. Statistical methods for experimental data processing. evaluating measurement accuracy. N.Y.: Springer, 2013. P. 71–105. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6717-5>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2020 г. Г.Р. Арипов, А.И. Базлов, А.Ю. Чурюмов, В.И. Польшкин,  
Д.В. Лузгин, С.Д. Прокошкин

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 16.09.19 г., доработана 21.11.19 г., подписана в печать 25.11.19 г.*

Многокомпонентные сплавы без базового элемента, также известные как высокоэнтропийные сплавы, представляют большой интерес для исследований. В данной работе исследована микроструктура сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}$  в литом, отожженном и деформированном состояниях, а также его механические свойства и способность к горячей деформации. Этот сплав является одним из типичных представителей семейства высокоэнтропийных сплавов. Образцы были выплавлены в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона, а затем отливались в медную форму. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии были использованы для определения температуры солидуса. Гомогенизационный отжиг литых образцов проводился в камерной высокотемпературной печи на воздухе. Микроструктуру сплава изучали методом сканирующей электронной микроскопии и дифракцией рентгеновских лучей. Микрорентгеноспектральный анализ с привлечением рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии применяли для определения химического состава образовавшихся фаз. Показано, что в результате кристаллизации образуются три твердых раствора с кристаллической структурой ОЦК (у одного из трех) и ГЦК (у двух). Механические свойства были исследованы при испытаниях на одноосное сжатие и твердость. Деформационные испытания проводились с использованием закалено-деформационного dilatометра DIL805A/D и комплекса для физического моделирования и динамических термомеханических испытаний «Gleeble 3800» при температурах 900–1100 °С и скоростях деформации 0,1–10,0 с<sup>-1</sup> на истинную степень деформации до 1. Выбраны оптимальные режимы гомогенизационного отжига для типичного представителя высокоэнтропийных сплавов, а также оптимальные режимы деформации для получения высоких механических свойств.

**Ключевые слова:** прокатка, термическая обработка, алюминиевый сплав, механические свойства, анизотропия, микроструктура, высокоэнтропийные сплавы, сплавы без базового компонента, слитки, отжиг, гомогенизационный отжиг, твердость, прочность, пластичность, химический анализ, термомеханическая обработка.

**Арипов Г.Р.** – аспирант, инженер-исследователь кафедры металловедения цветных металлов (МЦМ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: mikki.\_93@mail.ru.

**Базлов А.И.** – канд. техн. наук, уч. мастер кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: bazlov@misis.ru.

**Чурюмов А.Ю.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: churyumov@misis.ru.

**Польшкин В.И.** – канд. техн. наук, доцент кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС». E-mail: vipolkin@gmail.com.

**Лузгин Д.В.** – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. Института исследований перспективных материалов Университета Тохоку (2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken, 980-8577, Япония). E-mail: dml@wpi-aimr.tohoku.ac.jp.

**Прокошкин С.Д.** – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: sprokoshkin@mail.ru.

**Для цитирования:** Арипов Г.Р., Базлов А.И., Чурюмов А.Ю., Польшкин В.И., Лузгин Д.В., Прокошкин С.Д. Исследование изменения структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при термической и термомеханической обработке. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 32–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-32-41.

*Aripov G.R., Bazlov A.I., Churyumov A.Yu., Polkin V.I., Louzguine-Luzgin D.V., Prokoshkin S.D.*

### Study of change in the structure and properties of high-entropy alloys during thermal and thermomechanical processing

Multicomponent alloys without a base element, also known as high-entropy alloys, are of great interest for research. This paper studies the microstructure of the  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}$  alloy in a cast, annealed and deformed state, as well as its mechanical properties and hot deformation ability. This alloy is one of the typical representatives of the high-entropy alloy family. Samples were melted in a vacuum

induction furnace in an argon atmosphere, and then cast into a copper mold. Differential scanning calorimetry results were used to determine the solidus temperature. Homogenization annealing of cast samples was carried out in a high-temperature batch furnace in air. The alloy microstructure was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Electron microprobe analysis using energy dispersive X-ray spectroscopy was used to determine the chemical composition of phases formed. It was shown that crystallization results in the formation of three solid solutions, one with a BCC and two with a FCC crystalline structure. Mechanical properties were studied using uniaxial compressive strength and hardness tests. Deformation tests were carried out on a DIL805A/D quenching and deformation dilatometer and a Gleeble 3800 thermal-mechanical physical simulation system at temperatures of 900–1100 °C and strain rates of 0.1–10.0 s<sup>-1</sup> for a true strain degree of up to 1. Optimal homogenization annealing modes for the typical representative of high-entropy alloys, and optimal deformation modes were selected to obtain high mechanical properties.

**Keywords:** rolling, heat treatment, aluminum alloy, mechanical properties, anisotropy, microstructure, high-entropy alloys, alloys without a base component, ingots, annealing, homogenization annealing, hardness, strength, ductility, chemical analysis, thermal deformation processing.

**Aripov G.R.** – postgraduate student, research engineer of the Department of physical metallurgy of non-ferrous metals (PMNFM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: mikki.\_93@mail.ru.

**Bazlov A.I.** – Cand. Sci. (Tech.), educational master of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: bazlov@misis.ru.

**Churyumov A.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of PMNFM, NUST «MISIS». E-mail: churyumov@misis.ru.

**Polkin V.I.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of metals forming, NUST «MISIS». E-mail: vipolkin@gmail.com.

**Louzguine-Luzgin D.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., principal researcher of Institute for Advanced Materials Research, Tohoku University (2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken, 980-8577, Japan). E-mail: dml@wpi-airm.tohoku.ac.jp.

**Prokoshkin S.D.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof. of the Department of metals forming, NUST «MISIS». E-mail: sprokoshkin@mail.ru.

**Citation:** Aripov G.R., Bazlov A.I., Churyumov A.Yu., Polkin V.I., Louzguine-Luzgin D.V., Prokoshkin S.D. Study of change in the structure and properties of high-entropy alloys during thermal and thermomechanical processing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 32–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-32-41.

## Введение

Эксперименты в области создания принципиально новых многокомпонентных сплавов, развитие методов их получения с применением обработки давлением или термической обработки необходимы для формирования современного класса конструкционных и функциональных материалов. Многокомпонентные сплавы без базового элемента (также известные как высокоэнтروпийные сплавы) обычно содержат 5 или более компонентов [1, 2]. Они необходимы для стабилизации фазы твердого раствора по сравнению с конкурирующими интерметаллическими соединениями [3]. Известно, что образование твердых растворов облегчается при малой разнице атомных размеров у составляющих компонентов, а также слабоотрицательной энтальпии их смешения (правило Юм–Розери) [4, 5] в противоположность аморфным сплавам, образование которых требует обратных соотношений [6]. Также было обнаружено, что наименьшие значения вязкости наблюдались у расплавов с большей конфигурационной энтропией [7].

В связи с этим тугоплавкие [8] или 3d-пере-

ходные металлы, расположенные в правой части Периодической системы Д.И. Менделеева после ванадия, являются общепризнанной основой для получения высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), а алюминий, титан или другие металлы вводятся в качестве упрочнителей.

Термин «высокоэнтропийные сплавы», хотя и стал широко употребляемым, является не очень удачным, так как рост числа компонентов приводит не только к увеличению конфигурационной энтропии, но и возможному появлению атомных пар с высокой энтальпией образования химических соединений [9, 10]. Кроме того, использование модели идеальных твердых растворов может приводить к ошибочным значениям энтропии растворов [11].

Обычно ВЭС имеют однофазную или двухфазную структуру типа твердого раствора с ОЦК- и/или ГЦК-решеткой. Например, структура и фазовые превращения в эквиатомном сплаве AlFeCoNiCu были исследованы в литом и отожженном состояниях с применением просвечива-

ющей электронной микроскопии. Литой сплав AlFeCoNiCu хоть и имел в основном однофазную структуру типа твердого раствора с ОЦК-решеткой, в дендритных и междендритных областях характеризовался распадом твердого раствора с выделением не менее 6 фаз с различными морфологией, типами структуры (A2, B2, L12) и химическим составом [12, 13].

Механические свойства ВЭС были исследованы при повышенной и комнатной температурах [14–16]. Сплавы показали достаточно высокую прочность на сжатие, что раскрывает их высокий потенциал для использования в промышленности, в том числе и при высоких температурах [17–19]. В работах [20–22] изучено влияние термической обработки на структуру и свойства ВЭС. Исследования [23–25] показали, что прокатка сплава CoCrFeNiMn при комнатной и криогенной температурах приводит к измельчению микроструктуры, обусловленному деформационным двойникованием.

В то же время в литературе недостаточно данных по изменению структуры ВЭС при отжиге и горячей деформации, свойства многих сплавов исследованы только в литом состоянии.

Настоящая работа представляет результаты комплексных исследований сплава  $Fe_{20}Ni_{20}Co_{20}Cu_{20}Al_{20}$ , полученного на базе переходных металлов с добавлением алюминия. Этот сплав, содержащий в равных атомных долях переходные металлы и алюминий, является одним из типичных представителей семейства ВЭС [12, 13]. Хром не вводился из-за склонности к образованию упорядоченной сигма-фазы с железом. Микроструктура и фазовый состав данного сплава были исследованы ранее, но только в литом состоянии [26].

## Методика исследования

Приготовление сплава  $Fe_{20}Ni_{20}Co_{20}Cu_{20}Al_{20}$  (состав приведен в ат.%) проводилось в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона из шихтовых материалов в виде чистых металлов (чистота не менее 99,9 мас.%). Отливки размером  $20 \times 50 \times 120$  мм были получены литьем в медную изложницу.

Микроструктурные исследования и химический анализ по сечению слитков выполнены на микроскопе «Vega 3 LMN» (Tescan, Чехия) с привлечением рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Согласно микрорентгеноспектральному анализу (МРСА), химический состав изготовленного сплава почти идентичен планируемому.

Рентгеноструктурный и фазовый анализы (РСФА) осуществлялись на рентгеновских дифрактометрах «Advance D8» (Bruker, Германия) в монохроматизированном излучении  $CuK_{\alpha}$ . Температуры плавления и кристаллизации определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оценки механических свойств сплавов использован твердомер «Buehler MacroMet 5101T» (Buehler, США) и механическая разрывная машина DIGI-TESTOR 971/3000D (Instron Wolpert Wilson Instruments, Великобритания).

Термомеханическая обработка (ТМО) проводилась в два этапа:

— сначала на закалочно-деформационном dilatометре DIL805A/D обрабатывали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм с подбором оптимальной скорости деформации;

— далее цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 15 мм испытывали на комплексе физического моделирования термомеханических процессов «Gleeble 3800» (Dynamic Systems, Inc., США) с использованием модуля «Hydrawedge II» при различных температурах в интервале  $900–1100$  °C на истинную степень деформации до 1.

Влияние термообработки на механические свойства сплава определялось в результате испытаний на сжатие цилиндрических образцов высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Оптимальная скорость деформации составила  $0,1 \text{ с}^{-1}$ .

## Результаты и их обсуждение

Анализ химического состава слитков показал незначительное отклонение от планируемого номинального состава.

Средний химический состав экспериментальных образцов был следующим, ат.%:

Fe .....	19,1 ± 0,2
Ni .....	20,3 ± 0,2
Co .....	19,6 ± 0,2
Cu .....	20,7 ± 0,2
Al .....	20,3 ± 0,2

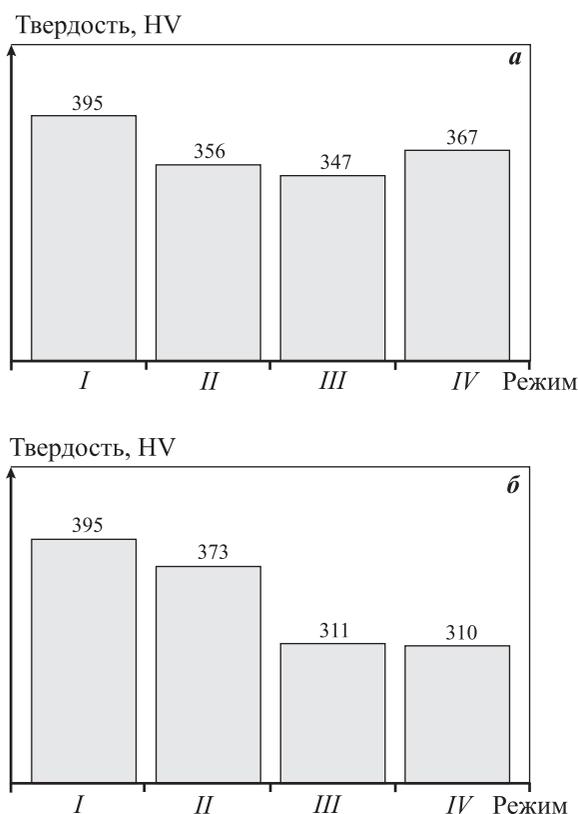
Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры ликвидуса ( $\sim 1247 \pm 5$  °C) и солидуса ( $\sim 1231 \pm 5$  °C) сплава.

Получение минимальных значений твердости после гомогенизации необходимо для опти-

мизации последующей обработки деформацией. Скорость охлаждения с температуры гомогенизационного отжига является важным параметром для ВЭС. Сложный химический состав сплавов предполагает упрочнение за счет выделения интерметаллидов и/или частиц вторичных фаз при медленном охлаждении. С другой стороны, возможное мартенситное превращение при высокой скорости охлаждения может значительно увеличить прочностные характеристики, что нежелательно с точки зрения последующей деформации. Из анализа опубликованных данных изначально была выбрана температура гомогенизационного отжига 850 °С, что по отношению к температуре плавления составляет  $0,8t_{пл}$ .

В работе использовали два режима охлаждения: с печью ( $V \sim 1$  °С/мин) и в воде ( $V \sim 200$  °С/с). Полученные результаты измерения твердости образцов после гомогенизационного отжига различной продолжительности представлены на рис. 1.

Медленное охлаждение с температуры гомогени-

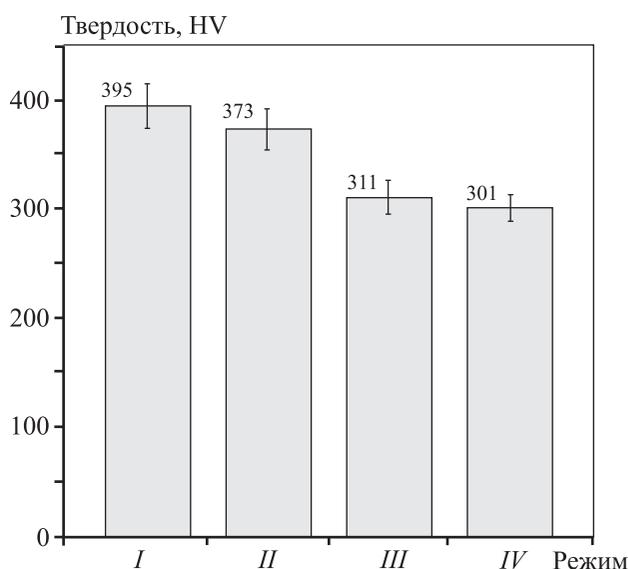


**Рис. 1.** Твердость образцов исследованного сплава после различных режимов гомогенизации

Температура отжига 850 °С

Скорость охлаждения – 1 °С/мин (а) и 200 °С/с (б)

Время отжига  $\tau$ , ч: – 0 (I), 2 (II), 4 (III), 6 (IV)



**Рис. 2.** Изменение твердости образцов исследованного сплава с увеличением температуры гомогенизационного отжига с 850 °С ( $0,8t_{пл}$ ) до 1100 °С ( $0,9t_{пл}$ )

I – литое состояние; II – 850 °С, 2 ч; III – 850 °С, 4 ч; IV – 1100 °С, 2 ч

низационного отжига при  $V \sim 1$  °С/мин приводит к незначительному снижению значений твердости – на 12%. При быстром охлаждении происходит образование пересыщенного твердого раствора, что позволяет избежать выделения интерметаллидов и включений вторичной фазы, и твердость сплава значительно уменьшается – на 22% (до 310 HV).

Исходя из полученных данных, для оптимизации технологии и снижения затрат на термообработку был проведен гомогенизационный отжиг при температуре 1100 °С ( $0,9t_{пл}$ ) с последующим быстрым охлаждением. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что гомогенизация в сплаве полностью проходит при  $t = 850$  °С ( $0,8t_{пл}$ ) и  $\tau = 4$  ч, а при температуре отжига 1100 °С ( $0,9t_{пл}$ ) продолжительность гомогенизационного отжига можно сократить в 2 раза.

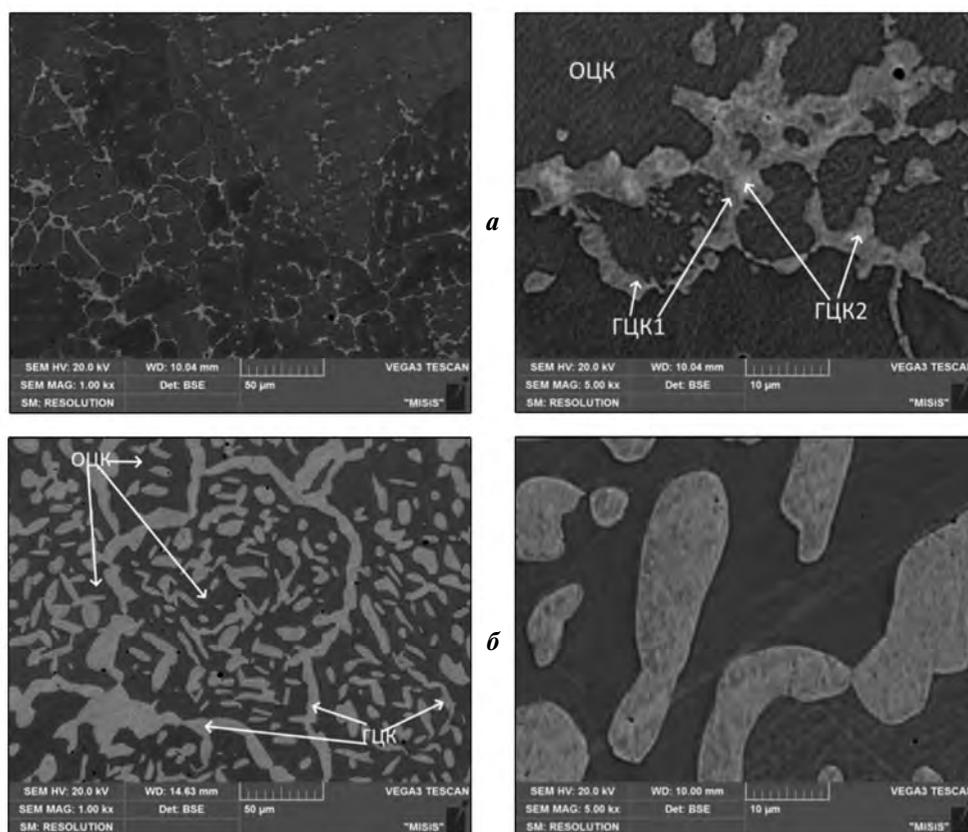
### Анализ структурных и фазовых изменений после гомогенизационного отжига

Для подтверждения завершения гомогенизационного отжига на сканирующем электронном микроскопе был проведен сравнительный анализ структур и химического состава фаз в образцах в литом и гомогенизированном состояниях (рис. 3).

Структура сплава в литом состоянии представляет собой первичные кристаллы твердого раствора с ОЦК-решеткой (темная фаза), по границам которых наблюдается формирование твердого раствора с ГЦК-решеткой (светлая фаза) (см. рис. 3, а). При большем увеличении в структуре ГЦК-фазы четко различимы светлые области, представляющие собой ГЦК-фазы с близким периодом решетки (ГЦК1 и ГЦК2). Объемные доли фаз составляют: ОЦК — 86 %, ГЦК1 — 11 %, ГЦК2 — 3 %. Гомогенизационный отжиг с последующей закалкой приводит к растворению фазы ГЦК2 и изменению объемных долей фаз. После гомогенизационного отжига в структуре присутствуют два твердых раствора — один с ГЦК-решеткой, другой с ОЦК (см. рис. 3, б). Объемные доли фаз составляют 43 и 57 % соответственно.

Результаты МРСА, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о наличии в структуре сплава трех и

двух фаз соответственно.



**Рис. 3.** Микроструктура образцов исследованного сплава при различном увеличении *а* – литое состояние, *б* – после гомогенизационного отжига (1100 °С, 2 ч) с последующей закалкой

**Таблица 1**  
**Результаты МРСА образца исследованного сплава**

Состояние образца	Фаза	Доля фазы, об. %	Элементный состав, атм. %				
			Al	Fe	Co	Ni	Cu
Литое	Темная (ОЦК)	86	23,4 ± 0,6	20,0 ± 1,7	20,0 ± 0,4	19,2 ± 0,2	17,3 ± 3,0
	Светлая (ГЦК1)	11	18,3 ± 0,7	17,5 ± 1,0	16,4 ± 0,4	18,1 ± 0,3	29,6 ± 6,3
	Самая светлая (ГЦК2)	3	15,8 ± 0,4	5,7 ± 0,3	6,1 ± 0,3	9,6 ± 0,2	62,7 ± 16,6
Гомогенизированное	Светлая (ГЦК)	43	15,2 ± 0,3	22,4 ± 1,4	19,5 ± 0,5	17,0 ± 0,2	25,9 ± 1,0
	Темная (ОЦК)	57	26,9 ± 0,1	18,1 ± 0,7	20,3 ± 0,3	21,3 ± 0,1	13,5 ± 0,7

двух фаз соответственно для литого и отожженно-го состояний, которые различаются химическим составом. Доверительные интервалы рассчитаны с учетом критерия Стьюдента.

Результаты МРСА сплава в литом состоянии показали небольшие различия в распределении железа, никеля и кобальта в ГЦК1- и ОЦК-фазах, в то время как основные расхождения наблюдаются в содержаниях алюминия и меди. Также можно видеть, что фаза ГЦК2 сильно обогащена медью и фактически представляет из себя твердый раствор на ее основе.

Гомогенизационный отжиг сплава привел к растворению фазы, богатой медью, с выделением большого количества крупных кристаллов фазы с ОЦК-решеткой в теле зерна твердого раствора с ГЦК-решеткой. При этом можно заметить незначительное перераспределение легирующих элементов (Fe, Cu) относительно литого состояния между ОЦК- и ГЦК-фазами. После термической обработки соотношение объемных долей фаз с ГЦК- и ОЦК-решетками близко к 1, что позволяет говорить о наличии дуплексной структуры в исследуемом сплаве (как в сталях с аустенитом и ферритом) и возможном сочетании высокой прочности и пластичности.

Результаты рентгеноструктурного анализа, представленные на рис. 4, подтверждают наличие двухфазной структуры в отожженном состоянии. В случае литого образца периоды ГЦК-решеток двух фаз, обогащенных медью, очень близки и соответствующие им пики трудноразделимы.

Микроструктура сплава после гомогенизационного отжига представляет собой смесь двух

фаз — с ОЦК-решеткой (ее период  $a = 2,864 \text{ \AA}$ ) и ГЦК ( $a = 3,616 \text{ \AA}$ ). Наличие дуплексной структуры обеспечивает высокую прочность данного сплава и пластичность.

На комплексе моделирования процессов «Gleeble 3800» была проведена термомеханическая обработка исследованного сплава с разными скоростями деформации ( $0,1$ ;  $1,0$  и  $10,0 \text{ c}^{-1}$ ) при  $t = 900$ ,  $1000$  и  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (на рис. 5 приведены кривые сжатия сплава).

При температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  термомеханическая обработка сплава приводит к растрескиванию материала при всех скоростях деформации, с чем и связано уменьшение напряжения течения, наблюдаемое на кривых сжатия.

При скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ c}^{-1}$  происходит разупрочнение сплава, обусловленное прохождением процессов возврата и рекристаллизации, способствующих сохранению пластичности, так как на поверхности образца не наблюдается образования трещин. Однако при высоких скоростях деформации отмечается возникновение трещин на боковой поверхности образцов.

При  $\dot{\epsilon} = 0,1$  и  $1,0 \text{ c}^{-1}$  уровень напряжения течения примерно постоянен, что может свидетельствовать о прохождении возврата и динамической рекристаллизации. При высокой скорости деформации эти процессы затруднены и наблюдается растрескивание материала. На рис. 6 представлены фотографии образцов после термомеханической обработки.

У исследованного сплава имеется температурный и скоростной интервал, в котором возможна деформация без разрушения, а выход за его грани-

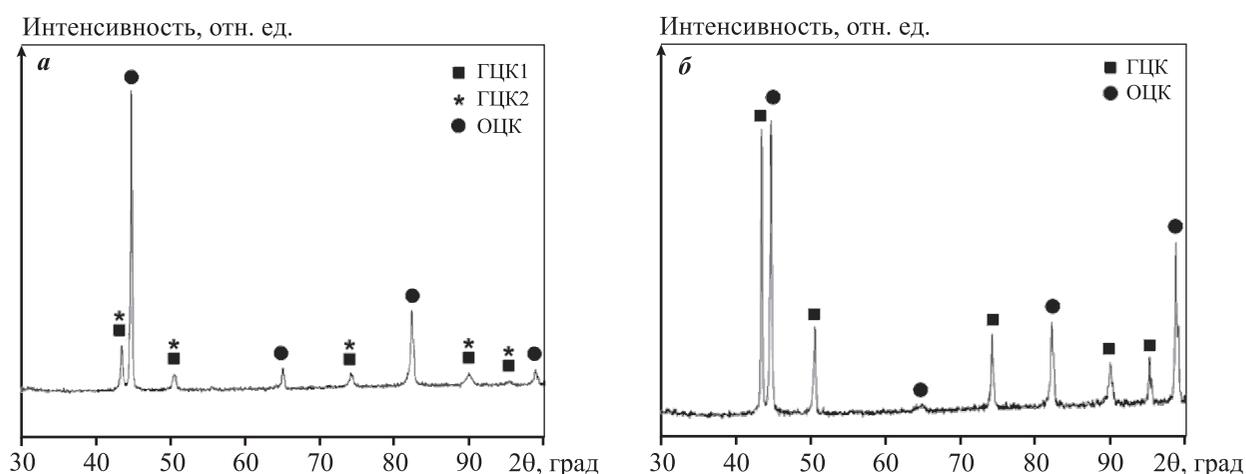
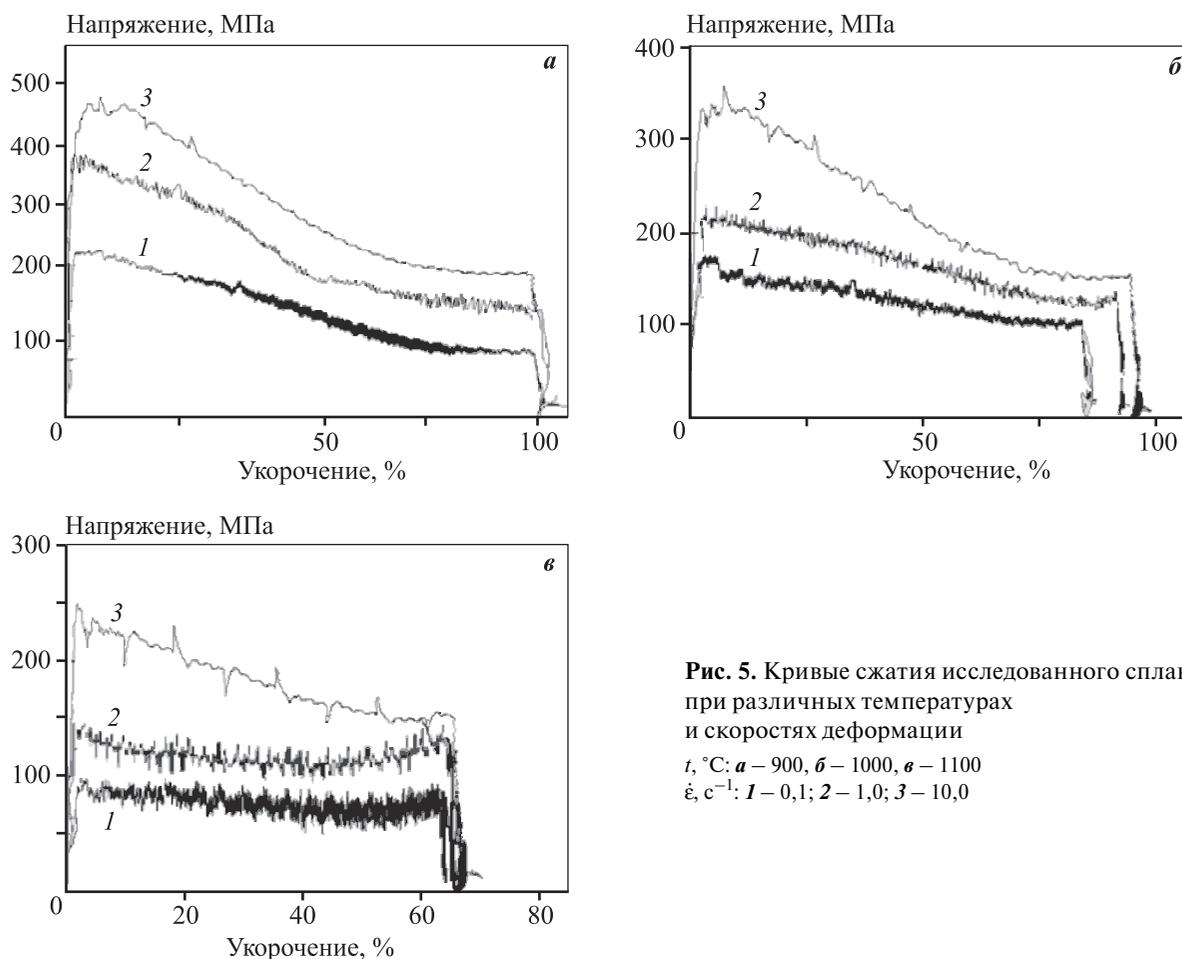
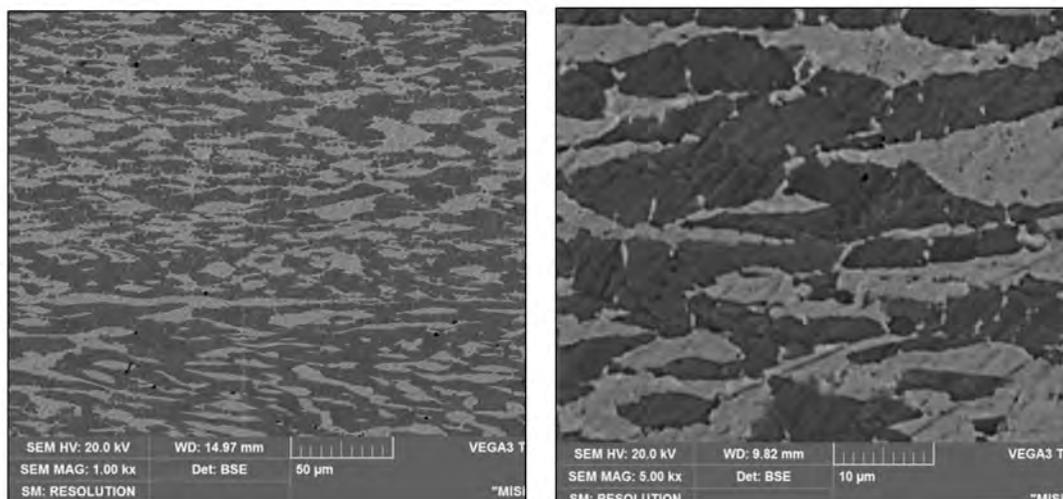


Рис. 4. Дифрактограмма сплава в литом состоянии (а) и после отжига ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч) с последующей закалкой (б)



**Рис. 5.** Кривые сжатия исследованного сплава при различных температурах и скоростях деформации  
 $t, ^\circ\text{C}$ : *a* – 900, *б* – 1000, *в* – 1100  
 $\dot{\epsilon}, \text{c}^{-1}$ : *1* – 0,1; *2* – 1,0; *3* – 10,0



**Рис. 6.** Микроструктура исследованного сплава после деформации на 90 % при  $t = 1000 ^\circ\text{C}$  со скоростью  $0,1 \text{ c}^{-1}$  при различных увеличениях

цы приводит к образованию больших трещин на начальном этапе пластической деформации, что делает ее в дальнейшем невозможной.

На рис. 6—8 показана микроструктура исследо-

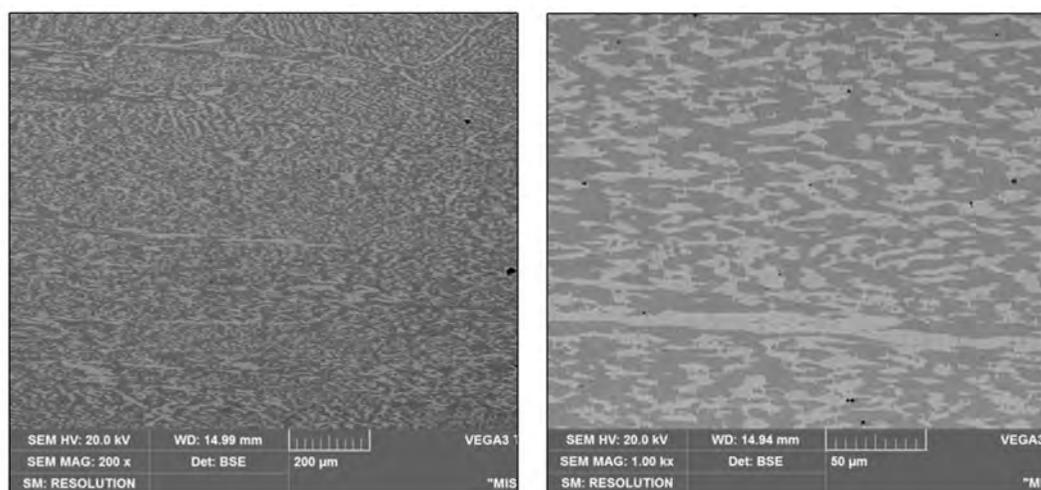
ванного сплава после деформации при различных скоростях и температурах.

Структура сплава после деформации при  $t = 1000 ^\circ\text{C}$  и  $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ c}^{-1}$  представляет собой дефор-

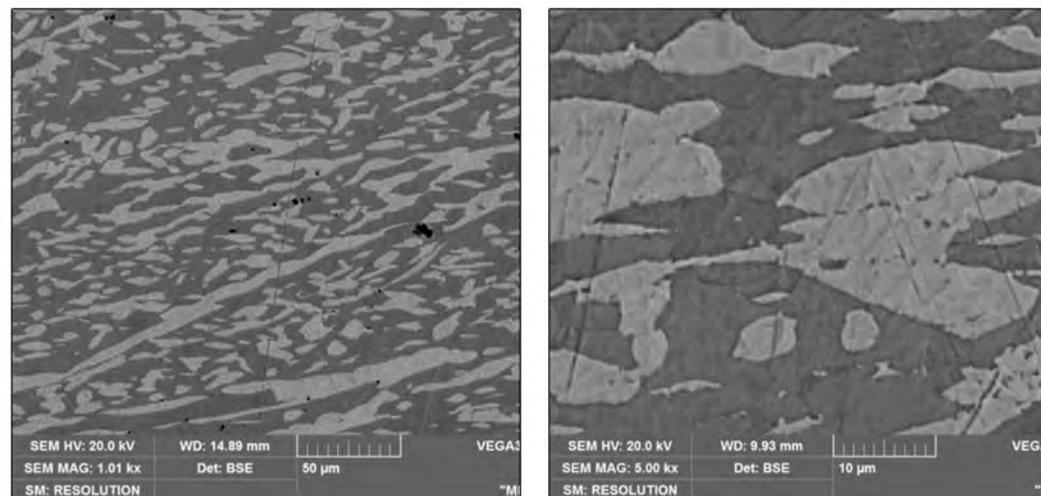
Таблица 2

**Механические свойства исследованного сплава в литом состоянии и после отжига при температуре 1100 °С в течение 2 ч**

Состояние образца	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное укорочение, %
Литое	1078 ± 26	1674 ± 51	2,5 ± 1,9
Отожженное	1040 ± 31	1340 ± 38	15,0 ± 1,5



**Рис. 7.** Микроструктура исследованного сплава после деформации на 70 % при  $t = 1100$  °С со скоростью  $0,1 \text{ с}^{-1}$  при разных увеличениях



**Рис. 8.** Микроструктура исследованного сплава после деформации на 70 % при  $t = 1100$  °С со скоростью  $1,0 \text{ с}^{-1}$  при разных увеличениях

мированную смесь ГЦК- и ОЦК-фаз. Видно, что в процессе деформации светлая фаза (обогащенная медью) не рекристаллизуется в отличие от темной, о чем свидетельствует наличие в структуре темной фазы мелких равноосных зерен.

Структура сплава после деформации при  $t = 1100$  °С и  $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ с}^{-1}$  — это деформированная смесь ГЦК- и ОЦК-фаз.

Микроструктура исследованного сплава после деформации при  $t = 1100$  °С и  $\dot{\epsilon} = 1,0 \text{ с}^{-1}$  на 70 % характеризует слабдеформированную смесь ГЦК- и ОЦК-фаз. При этой скорости деформации сильно наследуется структура отожженного состояния. В табл. 2 представлены механические свойства сплава в литом и отожженном состояниях.

Гомогенизационный отжиг сплава привел к

снижению его предела прочности. При этом пластичность сплава сильно возросла, а значение условного предела текучести осталось практически неизменным. Это связано с растворением неравновесной фазы в процессе гомогенизационного отжига. Такое сочетание механических свойств благоприятно сказывается на технологичности сплава в процессе горячей обработки давлением.

## Заключение

В данной работе исследована микроструктура сплава  $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{20}$ , в литом, отожженном и деформированном состояниях, а также его механические свойства и способность к горячей деформации. Обнаружено, что микроструктура сплава состоит в литом состоянии из трех, а в гомогенизированном — из двух твердых растворов с ГЦК и ОЦК решетками.

В результате исследований был выбран оптимальный режим гомогенизационного отжига — температура  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $0,9t_{\text{пл}}$ ) и продолжительность 2 ч с последующим ускоренным охлаждением. Гомогенизационный отжиг приводит к значительному увеличению пластичности сплава при сохранении достаточно высокого предела текучести.

Проведение термомеханической обработки на комплексе физического моделирования «Gleeble 3800» показало, что сплав обладает невысокой технологической пластичностью при значительных скоростях деформации и низкой температуре. Установлен оптимальный режим деформации — скорость деформации  $0,1\text{ с}^{-1}$  и температура  $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности НИТУ МИСиС (грант № К2А-2018-060).*

## Литература/References

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. No. 6(5). P. 299—303.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. No. 122. P. 448—511.
3. Портной В.К., Леонов А.В., Филиппова С.Е., Стрелецкий А.Н., Логачева А.И. Механохимический синтез и превращения при нагреве высокоэнтروпийного сплава системы Cr—Fe—Co—Ni—Al—Ti. *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. No. 12. С. 1300—1308.
4. Portnoi V.K., Leonov A.V., Filippova S.E., Streletskii A.N., Logacheva A.I. Mechanochemical synthesis and heating-induced transformations of a high-entropy alloy of Cr—Fe—Co—Ni—Al—Ti alloy. *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. No. 12. P. 1202—1211.
5. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Вандерка Н. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu. *Физика металлов и металловедение.* 2013. Т. 114. No. 6. С. 561—568.
6. Ivchenko M.V., Pushin V.G., Uksusnikov A.N., Wanderka N. Features of the microstructure of cast highly-entropy equiatomic AlCrFeCoNiCu alloys. *Fizika metallov i metalovedenie.* 2013. Vol. 114. No. 6. P. 561—568 (In Russ.).
7. Wang J., Liu Y., Liu B., Wang Y., Cao Y., Li T., Zhou R. Flow behavior and microstructures of powder metallurgical CrFeCoNiMo. Two high entropy alloy during high temperature deformation. *Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 689. P. 233—242.
8. Лузгин Д.В., Полькин В.И. Объемные металлические стекла: Получение, структура, структурные изменения при нагреве. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 6. С. 43—52.
9. Luzguine D.V., Pol'kin V.I. Bulk metal glasses: Fabrication, structure, and structural changes under heating. *Russ. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 25—32.
10. Чикова О.А., Целев В.С., Выхин В.В., Шмакова К.Ю. Кинематическая вязкость жидких высокоэнтропийных сплавов Cu—Sn—In—Bi—Pb. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. Спецвып. С. 57—60.
11. Chikova O.A., Tsepelev V.S., Vyukhin V.V., Shmakova K.Yu. Kinematic viscosity of molten high entropy alloys Cu—Sn—In—Bi—Pb. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2015. No. Spec. P. 57—60 (In Russ.).
12. Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system. *Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 565. P. 51—62.
13. Sathiaraj G.D., Bhattacharjee P.P., Tsai C.W., Yeh J.W. Effect of heavy cryo-rolling on the evolution of microstructure and texture during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Intermetallics.* 2016. Vol. 69. P. 1—9.
14. Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Cheng H.C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 1—5.

11. Tomlin I.A., Kaloshkin S.D. High entropy alloys semi-impossible regular solid solutions. *Mater. Sci. Technol.* 2015. No. 31. P. 1231–1234.
12. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: Гипотезы и экспериментальные факты. *Журн. техн. физики.* 2014. No. 84 (2). С. 57–69.  
Ivchenko M.V., Pushin V.G., Wanderka N. Highly-entropy equiatomic AlCrFeCoNiCu alloys: Hypotheses and experimental data. *Russ. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 59. No. 2. С. 211–223.
13. Qiu X.-W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 555. P. 246–249.
14. Stepanova N.D., Shaysultanova D.G., Tikhonovsky M.A., Salishcheva G.A. Tensile properties of the Cr–Fe–Ni–Mn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents. *Mater. Design.* 2015. No. 87. P. 60–65.
15. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Meisenkothen F., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 9. P. 4062–4074.
16. Stepanova N.D., Shaysultanova D.G., Yurchenkova N.Yu., Zhrebtsova S.V., Ladygin A.N., Salishcheva G.A., Tikhonovsky M.A. High temperature deformation behavior and dynamic recrystallization in CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 636. P. 188–195.
17. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics.* 2014. Vol. 55. P. 9–14.
18. Wang F.J., Zhang Y. Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti<sub>0.5</sub>CrFeNiAlCo high entropy alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 496. No. 1–2. P. 214–216.
19. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V., Tian F., Vitos L. Experimental and theoretical study of Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>X<sub>20</sub> (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 47. P. 131–138.
20. Ma L.Q., Wang L.M., Zhang T., Inoue A. Bulk glass formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M = Fe, Co, Ni) alloys. *Mater. Trans.* 2002. Vol. 43. P. 277–280.
21. Nayan N., Singh G., Murty S.V.S.N., Jha A.K., Pant B., George K.M. Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy. *Intermetallics.* 2014. Vol. 55. P. 145–153.
22. Шайсултанов Д.Г., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Тухоновский М.А. Влияние термической обработки на структуру и твердость высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMnV<sub>x</sub> (x = 0,25, 0,5, 0,75, 1). *Физика металлов и материаловедение.* 2017. No. 6. С. 610–621.  
Shaisultanov D.G., Stepanov N.D., Salishev G.A., Tikhonovskii M.A. Effect of thermal treatment on the structure and hardness of the high-entropy CoCrFeNiMnV<sub>x</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1). *Fizika metallov i metallovedenie.* 2017. No. 6. P. 610–621 (In Russ.).
23. Stepanov N., Tikhonovsky M., Yurchenko N., Zyabkin D., Klimova M., Zhrebtsov S. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Intermetallics.* 2015. Vol. 59. P. 8–17.
24. Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multi-principal elements. *Metall. Trans.* 2005. Vol. 36. P. 1263–1271.
25. Li S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy. *Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 498. P. 482–486.
26. Zhuang Y.X., Liu W.J., Chen Z.Y., Xue H.D., He J.C. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. *Mater. Sci. Eng.* 2012. Vol. 556. P. 395–399.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА HfTaTiNbZr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2020 г. А.С. Седегов, В.С. Цыбулин, К.В. Кусков, Н.Ф. Шкодич, Д.О. Московских

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 18.12.19 г., доработана 19.02.20 г., подписана в печать 25.02.20 г.

Методами высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и искрового плазменного спекания (ИПС) получен высокоэнтропийный сплав (ВЭС) состава HfTaTiNbZr эквимолярной концентрации из порошковых компонентов. Обработку исходных порошков проводили в шаровой планетарной высокоэнергетической мельнице в течение 20, 40, 60 и 90 мин. На основе исследований морфологии поверхности, микроструктуры и фазового состава образцов ВЭС показано, что многокомпонентная порошковая смесь Hf + Ta + Ti + Nb + Zr претерпевает существенные структурные изменения в процессе ВЭМО. Исходя из данных рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что обработка в мельнице в течение 20 мин приводит к образованию твердого раствора на основе Hf (*Fm3m*) с ГЦК-структурой. Последующая ВЭМО в течение 40 мин способствует образованию твердого раствора на основе Ta (*Im3m*) с ОЦК-структурой. После 60-минутной обработки на дифрактограмме пики твердых растворов на основе Hf и Ta полностью сливаются, образуя один общий асимметричный пик в интервале углов  $\sim 35\pm 5^\circ$ . Выявлено, что формирование ВЭС состава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой наблюдается после 90 мин ВЭМО. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) материал имеет гомогенную структуру, результаты энергодисперсионного анализа показали, что исходные элементы Ti, Hf, Ta, Nb, Zr равномерно распределены в объеме материала. Порошки, полученные после 90 мин ВЭМО, спекались при  $t = 1150$  и  $1350$  °C в течение 10 мин. Результаты РФА, СЭМ и энергодисперсионной спектроскопии высокоэнтропийных сплавов, консолидированных методом ИПС при  $t = 1350$  °C, показали, что материал состоит преимущественно из одной фазы с ОЦК-структурой и небольшого количества Hf<sub>2</sub>Fe и ZrO. Твердость спеченного материала ВЭС (10,7 ГПа) превышала твердость консолидированного из смеси исходных элементов (6,2 ГПа) в 1,8 раза. Плотность спеченных при  $t = 1350$  °C образцов из исходных и ВЭС-порошков составила 9,49 г/см<sup>3</sup> (95,8 %) и 9,87 г/см<sup>3</sup> (99,7 %) соответственно.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, высокоэнергетическая механическая обработка, механическое легирование, искровое плазменное спекание, твердый раствор, ОЦК-структура.

**Седегов А.С.** — инженер науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

**Цыбулин В.С.** — лаборант науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: v.cybulin@mail.ru.

**Кусков К.В.** — инженер науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

**Шкодич Н.Ф.** — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Московских Д.О.** — канд. техн. наук, директор науч.-иссл. центра «Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС». E-mail: mos@misis.ru.

**Для цитирования:** Седегов А.С., Цыбулин В.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., Московских Д.О. Структурные особенности высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr, полученного методом высокоэнергетической механической обработки. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 42–50. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-42-50.

*Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O.*

### Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling

The paper shows the possibility of obtaining the HfTaTiNbZr high-entropy alloy (HEA) of equimolar concentration from powder components using the method of high-energy ball milling (HEBM) and spark plasma sintering (SPS). Initial powders were processed

for 20, 40, 60 and 90 min in a high-energy planetary ball mill. The surface morphology, microstructure, and phase composition studies of HEA samples showed that an HfTaTiNbZr multicomponent powder mixture undergoes significant structural changes during the HEBM process. It was found based on the X-ray phase analysis data that mill processing for 20 min leads to the formation of a solid solution based on Hf ( $Fm\bar{3}m$ ) with an FCC structure. Subsequent HEBM for 40 min contributes to the appearance of a solid solution based on Ta ( $Im\bar{3}m$ ) with a BCC structure. After 60 min of processing, the peaks of Hf and Ta based solid solutions on the X-ray diffraction pattern completely merge to form one common asymmetric peak within the  $\sim 35\text{--}51^\circ$  angle range. It was found that the HfTaTiNbZr HEA with a BCC structure is formed after 90 min of HEBM. According to scanning electron microscopy (SEM), the material has a homogeneous structure, and EDX results showed that the initial elements of Ti, Hf, Ta, Nb, Zr are uniformly distributed in the material volume. Powders obtained after 90 min HEBM were sintered at  $t = 1150$  and  $1350^\circ\text{C}$  for 10 min. The X-ray phase analysis, SEM and EDX results of high-entropy alloys consolidated by the SPS at  $t = 1350^\circ\text{C}$  showed that the material mostly consists of one phase with a BCC structure and a small amount of  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  and  $\text{ZrO}$ . The hardness of the sintered HEA (10.7 GPa) exceeded the hardness of the material consolidated from initial element mixture (6.2 GPa) by 1.8 times. Densities of samples sintered at  $t = 1350^\circ\text{C}$  from the initial and HEA powders were  $9.49\text{ g/cm}^3$  (95.8 %) and  $9.87\text{ g/cm}^3$  (99.7 %), respectively.

**Keywords:** high-entropy alloy, high energy ball milling, machining, mechanical alloying, spark plasma sintering, solid solution, BCC structure.

**Sedegov A.S.** — engineer of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: sedegov.alex@yandex.ru.

**Tsybulin V.S.** — laboratory assistant of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: v.cybulin@mail.ru.

**Kuskov K.V.** — engineer of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misis.ru.

**Shkodich N.F.** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of Laboratory «Dynamics of microheterogeneous processes», of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: n.f.shkodich@mail.ru.

**Moskovskikh D.O.** — Cand. Sci. (Tech.), director of scientific and research centre «Functional nanoceramic» of NUST «MISIS». E-mail: mos@misis.ru.

**Citation:** Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O. Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 42–50 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-42-50.

## Введение

В 2004 г. профессорами Кантором (Cantor) и Е (Yeh) независимо друг от друга были опубликованы статьи [1, 2], в которых предлагалась принципиально новая концепция создания металлических материалов, основанная на переходе от традиционного подхода «базовый элемент и легирующие добавки» к разработке металлических сплавов, состоящих из 5 и более основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных соотношениях (от 5 до 35 ат.%). Особенность таких сплавов заключалась в преимущественном формировании неупорядоченных простых твердых растворов со структурами ОЦК, ГЦК или ОЦК/ГЦК, стабилизация которых обеспечивается высокой энтропией смешения ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ), которая, в свою очередь, как предполагалось, подавляет образование интерметаллических фаз. Такой класс материалов получил название «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС) [1–5]. Интенсивные исследования в области ВЭС показали [1–7], что энтропия смешения являет-

ся не единственным условием для формирования простых твердых растворов в многокомпонентных сплавах — также оказывают влияние следующие термодинамические параметры:

— энтальпия смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ):

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j=1}^n n \Delta H_{ij}^{\text{mix}} C_i C_j, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$  — энтальпия смешения между  $i$ -м и  $j$ -м атомами в сплаве,  $C_i$  и  $C_j$  — молярные концентрации  $i$ -го и  $j$ -го элементов;

— разность атомных радиусов ( $\delta$ , %):

$$\delta = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left( 1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n C_j r_j} \right)^2}, \quad (2)$$

где  $C_i$ ,  $C_j$  и  $r_i$ ,  $r_j$  обозначают атомную долю и атомный радиус  $i$ -го и  $j$ -го элементов соответственно;

— разность электроотрицательности элементов ( $\Delta\chi$ ):

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - \chi_i - \bar{\chi})^2}, \quad (3)$$

где  $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i$ ;  $\chi_i$  — электроотрицательность Полинга для  $i$ -го элемента;

— концентрация валентных электронов (VEC):

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n C_i \text{VEC}_i, \quad (4)$$

где  $\text{VEC}_i$  — валентная электронная концентрация  $i$ -го элемента.

Более того, было обнаружено [6, 7], что VEC является доминирующим фактором в определении условий образования ОЦК- или ГЦК-структур в высокоэнтропийных сплавах.

Наблюдалось, что для  $\text{VEC} < 6,87$  и  $\text{VEC} \geq 8,0$  образуются фазы с ОЦК- и ГЦК-структурами соответственно, в то время как обе фазы (т.е. смесь ОЦК и ГЦК) будут сосуществовать при условии  $6,87 \leq \text{VEC} \leq 8,0$  [7].

Первый полученный однофазный высокоэнтропийный сплав на основе  $3d$ -переходных металлов CoCrFeMnNi эквиаомного состава [1, 3, 8], как оказалось, обладал уникальными сочетаниями свойств — такими, как высокая прочность на растяжение и пластичность [9–12], высокая ударная вязкость и трещиностойкость, особенно при криогенных температурах [13, 14], высокая твердость и прочность на сжатие [11, 15, 16], сверхпластичность [17].

Концепция ВЭС за последние 15 лет приобрела статус одного из наиболее перспективных направлений в материаловедении. Все большее внимание привлекает класс ВЭС на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, W, Mo [3, 18, 19], который пока мало изучен, но обладает большим потенциалом для создания высокотемпературных конструкционных материалов. Так, например, в работе [18] методом электродуговой плавки с последующим горячим прессованием при  $T = 1473$  К и давлении 207 МПа в течение 3 ч был получен сплав TaNbHfZrTi с преимущественно однофазной ОЦК-структурой и высокими значениями твердости ( $HV = 3826$  МПа) и предела текучести при сжатии ( $\sigma_{0,2} = 929$  МПа).

Наиболее распространенным методом получения ВЭС является метод кристаллизации расплавов, для получения которых используются элект-

родуговая плавка [20–23], лазерная наплавка [24], металлותרмия [25] и др.

Метод механического сплавления ВЭС из порошков в планетарных шаровых мельницах начал развиваться позднее, но уже завоевал признание, о чем свидетельствует растущее число публикаций [26, 27]. Преимущества данной технологии состоят в отсутствии высоких температур, простоте и относительно высокой производительности.

Для консолидации ВЭС-порошков все чаще используют метод искрового плазменного спекания (ИПС), который по сравнению с традиционными методами спекания (например, горячим прессованием) позволяет спекать порошки при более низких температурах и высоких скоростях нагрева, тем самым максимально сохраняя исходную мелкодисперсную структуру материала [27].

Цель данной работы — исследование возможности получения высокоэнтропийного сплава TaTiNbHfZr в эквиаомной концентрации из тугоплавких порошковых исходных компонентов методом высокоэнергетической механической обработки и свойств консолидированного материала методом ИПС.

## Методика исследований

Для получения высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr эквиаомного состава в качестве исходных компонентов были выбраны порошки гафния марки ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85, 99,1 %), тантала марки ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, 99,9 %), титана марки ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, 99,2 %), ниобия марки НБП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, 99,9 %) и циркония марки ПЦрК-1 (ТУ48-4-234-84, 99,6 %), которые смешивались в равных атомных долях в фарфоровой ступке в течение 10 мин.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) порошковых смесей эквиаомного состава HfTaTiNbZr проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S» при скорости вращения водила 694 об/мин, барабанов — 1388 об/мин.

Предварительно перемешанная шихта загрузалась в барабаны активатора вместе с измельчающими стальными шарами диаметром 5–7 мм в массовом соотношении 20:1 (360 шаров на 18 г смеси). Барабаны мельницы герметично закрывались крышками, снабженными клапанами для откачки и напуска газа. Вначале производилось вакуумирование до остаточного давления 0,01 Па, затем ба-

рабаны заполнялись аргоном до 1 атм. Продолжительность ВЭМО составила от 20 до 90 мин.

Консолидированные образцы из ВЭМО-порошков получали методом ИПС на установке «SPS Labox 650» (Япония).

Для проведения ИПС порошок помещали в цилиндрическую графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 15,9 мм, внешний диаметр 48 мм, высота 50 мм), при этом между ее стенками и образцом находилась графитовая бумага толщиной 0,4 мм. Максимальное давление прессования составляло 50 МПа. Через образец и пресс-форму пропускали импульсный ток прямоугольной формы с продолжительностью каждого импульса 40 мс и интервалами между импульсами 7 мс. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин, температура спекания — 1150 и 1350 °С, выдержка — 10 мин. Температуру спекания измеряли с помощью радиационного пирометра.

Морфологию поверхности, микро-, и атомно-кристаллическую структуру порошковых смесей состава HfTaTiNbZr и спеченных материалов на их основе исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL 7600F (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного анализа (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (излучение  $CoK_{\alpha}$ ).

Плотность образцов после спекания оценивали методом гидростатического взвешивания. Определение микротвердости спеченных образцов проводили на полированных шлифах методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) с помощью цифрового твердомера HVS-50 (L.H. Testing Instruments, Китай) при нагрузке 10 кг·с.

## Результаты и их обсуждение

### Оценка образования твердого раствора в сплаве HfTaTiNbZr

Согласно правилу Юм-Розери, для предварительной оценки образования твердого раствора

в системе HfTaTiNbZr были учтены различия в атомных радиусах, значениях электроотрицательности элементов и концентрациях валентных электронах, приведенных в таблице.

Разница в атомных радиусах для исследуемой композиции HfTaTiNbZr составила  $\Delta r = 6,06\%$  при допустимых значениях в пределах  $0 \leq \Delta r \leq 8,5\%$ .

В работе [28] было отмечено, что  $\Delta \chi$  практически не влияет на формирование твердого раствора или аморфной фазы. Однако недавние исследования [29] показали, что при большом значении  $\Delta \chi$  более вероятно формирование сложных соединений (например, интерметаллидов). Для изучаемого сплава HfTaTiNbZr разница в значениях электроотрицательности была  $\Delta \chi = 0,1176$ .

Концентрация валентных электронов для эквивалентного сплава HfTaTiNbZr, рассчитанная по формуле (4), составила  $VEC = 4,4$ , что соответствует формированию твердого раствора с ОЦК-структурой ( $VEC < 6,87$ ) [3].

### Высокоэнергетическая механическая обработка

Процесс ВЭМО приводит к существенным структурным изменениям многокомпонентной порошковой смеси состава HfTaTiNbZr. На рис. 1 представлены результаты РФА исходной и механически обработанных порошковых смесей HfTaTiNbZr при разной продолжительности ( $\tau$ ) ВЭМО. Исходная композиция содержит дифракционные пики Hf, Ta, Ti, Nb и Zr. В результате обработки порошковой смеси HfTaTiNbZr при  $\tau = 20$  мин происходит исчезновение дифракционных пиков исходных элементов и образование твердого раствора на основе Hf ( $Fm\bar{3}m$ ) с ГЦК-структурой. Также ВЭМО ( $\tau = 20$  мин) способствует появлению дифракционных пиков железа, по-видимому, из-за использования стальных барабанов и шаров.

При более продолжительной ВЭМО ( $\tau = 40$  мин) на рентгенограмме отображается твердый раст-

### Свойства элементов, входящих в состав исследуемого сплава HfTaTiNbZr [3]

Элемент	Атомный номер	Структура при $t_{\text{комн}}$	Радиус, пм	$t_{\text{пл}}$ , °С	VEC	$\chi$ , отн. ед.
Hf	72	ГПУ	157,75	2233	4	1,30
Ta	73	ОЦК	143,0	3017	5	1,50
Ti	22	ГПУ	146,15	1670	4	1,54
Nb	41	ОЦК	142,9	2468	5	1,60
Zr	40	ГПУ	160,25	1851	4	1,33

вор на основе Ta ( $Im\bar{3}m$ ) с ОЦК-структурой. После такой обработки структура порошковой смеси HfTaTiNbZr состоит из твердых растворов на основе Hf и Ta со структурами ГЦК и ОЦК соответственно с небольшими количествами гидроксида гафния и железа.

После ВЭМО в течение 60 мин пики твердых растворов на основе Hf и Ta на рентгенограмме полностью сливаются, образуя один общий асимметричный пик в интервале углов  $\sim 35\div 51^\circ$ .

Следует отметить, что с увеличением продолжительности ВЭМО количество намолотого железа уменьшается, что, на первый взгляд, кажется парадоксальным. Однако стенки стальных бараба-

нов мельницы и шаров в процессе ВЭМО подвергаются футеровке измельчаемым материалом. Также небольшое количество железа входит в состав твердого раствора с ОЦК-структурой, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа (см. рис. 3).

Механическая обработка в течение 90 мин приводит к образованию высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой (наблюдается относительная симметрия дифракционных пиков).

Результаты сканирующей электронной микроскопии ВЭС-порошка с поверхности и микрошлифа сплава HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин представлены на рис. 2. После высокоэнер-

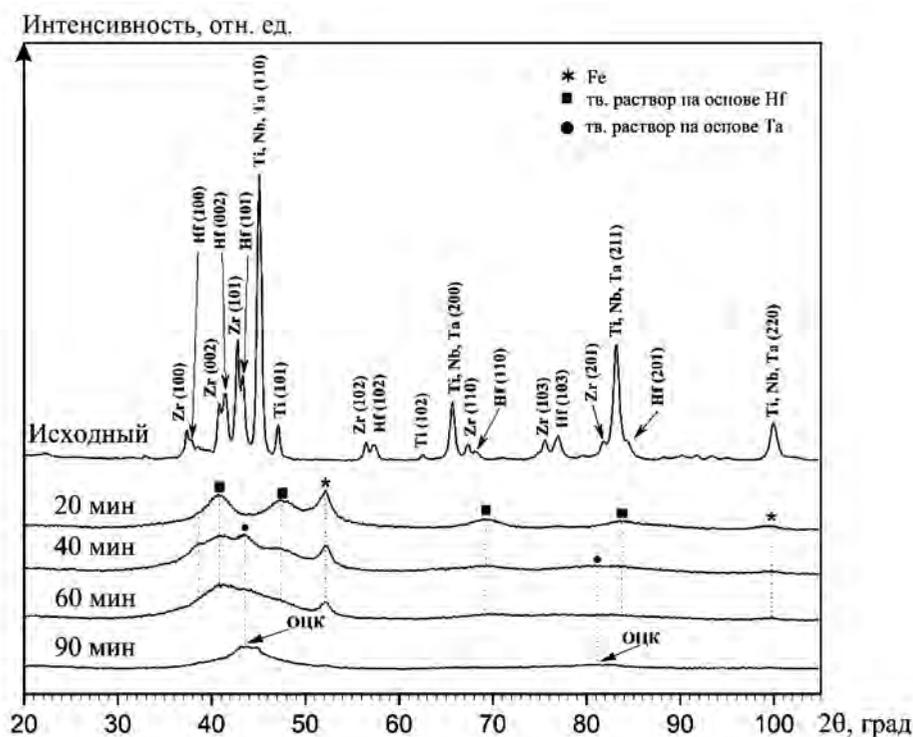


Рис. 1. Результаты РФА порошковых смесей состава HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 0, 20, 40, 60 и 90 мин

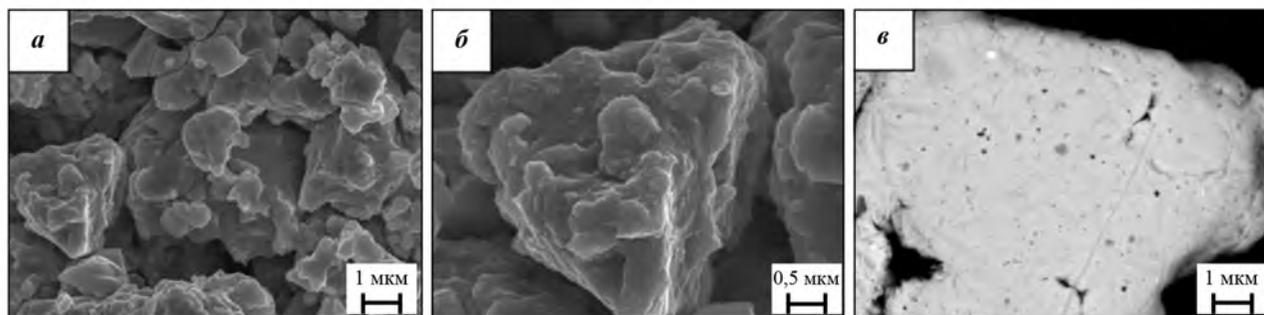
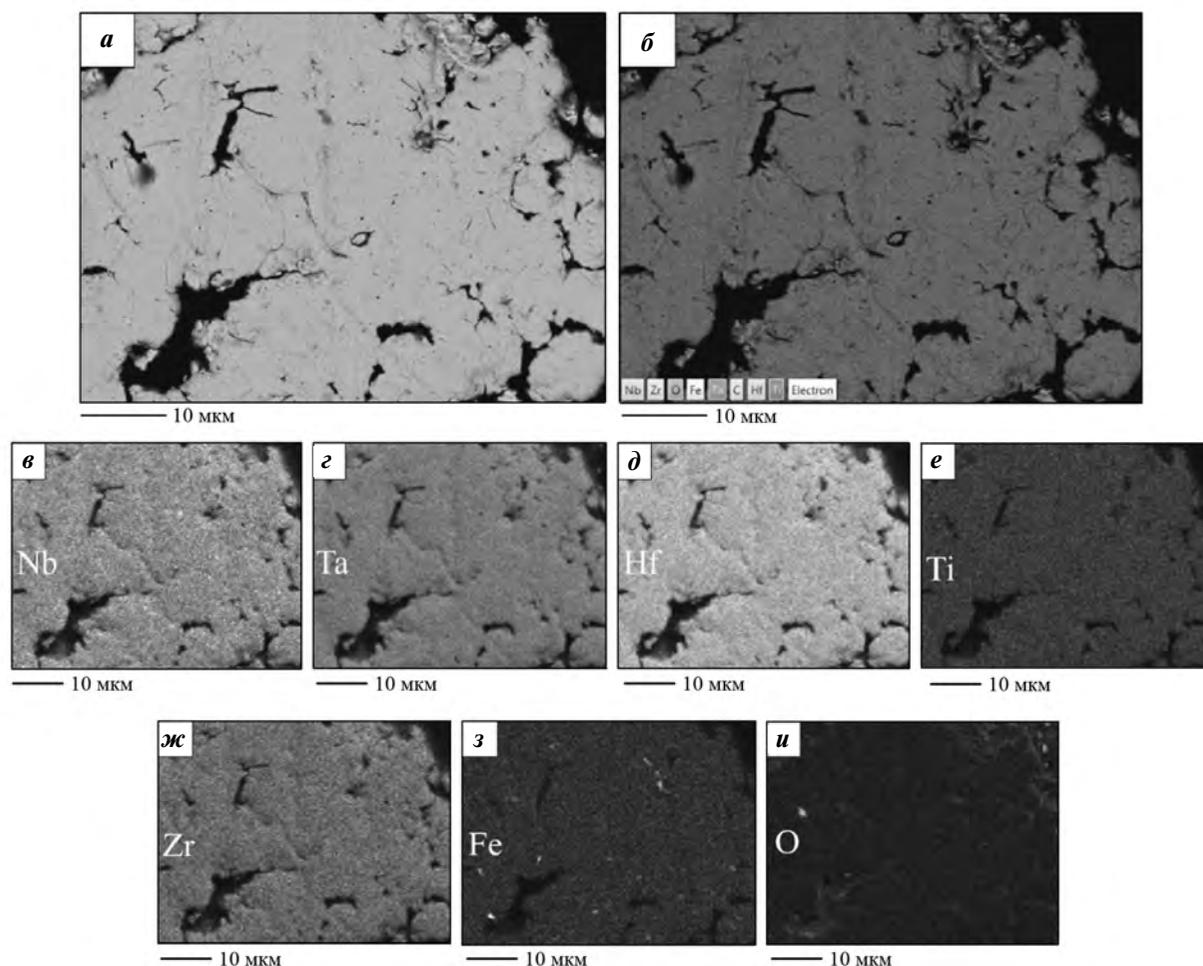


Рис. 2. Микрофотографии с поверхности (а, б) и среза (шлифа) (в) порошковой смеси HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин



**Рис. 3.** Микрофотография (*a*) и энергодисперсионный анализ (карта распределения элементов) (*б–и*) порошковой смеси HfTaTiNbZr после ВЭМО в течение 90 мин

гетической обработки порошковая смесь состоит из композитных частиц неправильной формы, размер которых варьируется от нескольких микрон до 20–30 мкм (рис. 2, *a, б*). На снимке микрошлифа порошка ВЭС (рис. 2, *в*), снятом в режиме обратно-отраженных электронов, нет явно выраженных контрастных областей, что говорит о равномерном распределении всех элементов в объеме частицы материала. Это подтверждается и результатами энергодисперсионного анализа (ЭДС) (рис. 3) — исходные элементы Ti, Hf, Ta, Nb, Zr равномерно распределены в объеме материала. Также в смеси присутствуют следы железа и кислорода. Наличие кислорода, в свою очередь, в частицах ВЭС можно объяснить выгрузкой порошков из барабанов мельницы на воздухе. Таким образом, в процессе высокоэнергетической механической обработки в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» в течение 90 мин происходит формирование высоко-

коэнтропийного сплава HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой.

### Искровое плазменное спекание ВЭС-порошка HfTaTiNbZr

Результаты рентгенофазового анализа ВЭС-порошка HfTaTiNbZr (ВЭМО,  $\tau = 90$  мин) и консолидированных образцов на его основе представлены на рис. 4. При температуре спекания, равной 1150 °С, на рентгенограмме сплава HfTaTiNbZr наблюдаются дифракционные пики твердого раствора с ОЦК-структурой (основная фаза), также отмечаются пики  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  и  $\text{ZrO}$ . Небольшое количество железа, присутствующее в ВЭС-порошке в результате взаимодействия в процессе ИПС с гафнием с формированием  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ . Образование оксида циркония в процессе синтеза происходит, по-видимому, ввиду большого сродства циркония к кислороду.

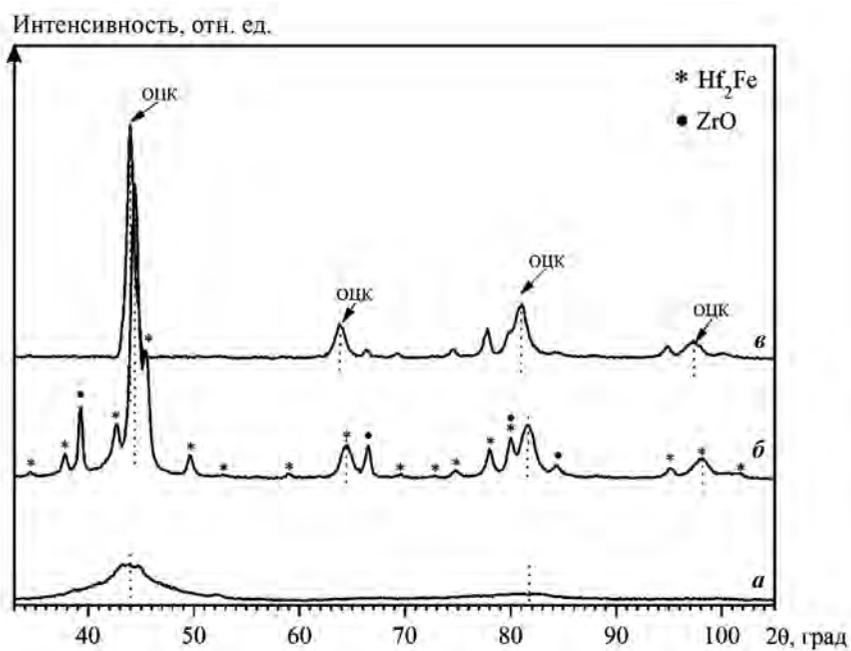


Рис. 4. Результаты РФА до (а) и после (б, в) консолидации методом ИПС при температурах 1150 °С (б) и 1350 °С (в) ВЭС-порошка HfTaTiNbZr (ВЭМО,  $\tau = 90$  мин)

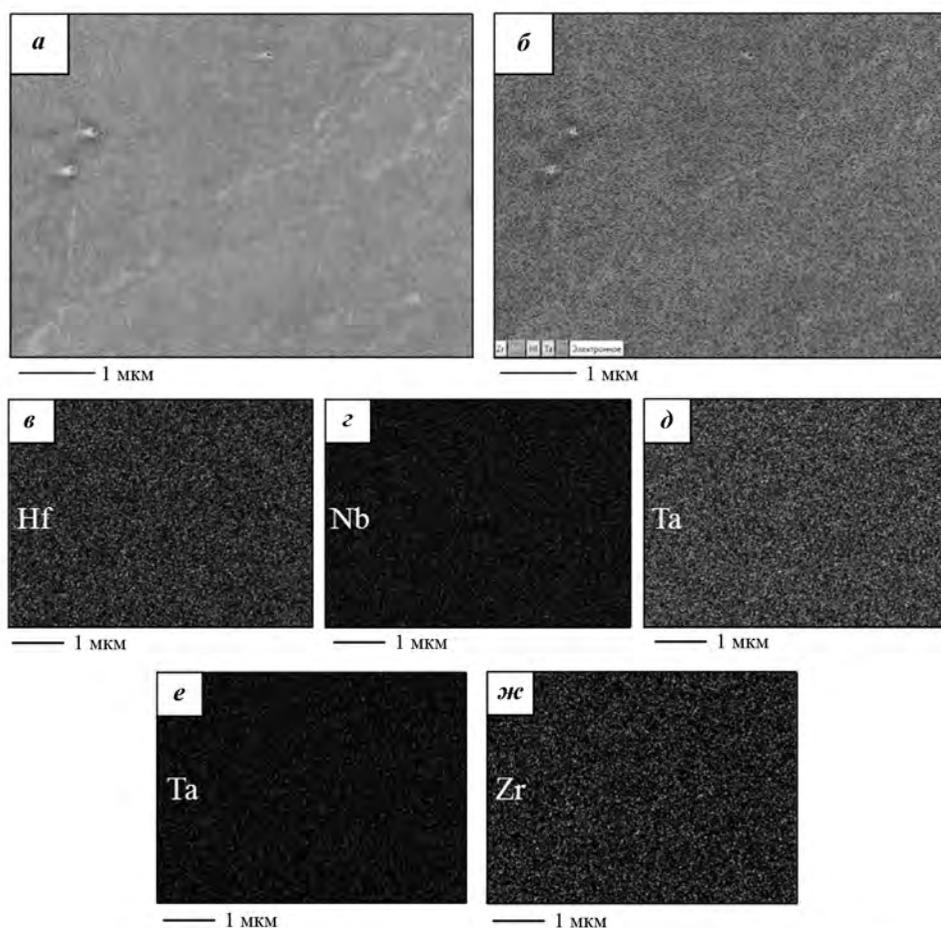


Рис. 5. СЭМ (а) и ЭДС (карта распределения элементов) (б–ж) спеченного методом ИПС при  $t = 1350$  °С ВЭС-порошка HfTaTiNbZr

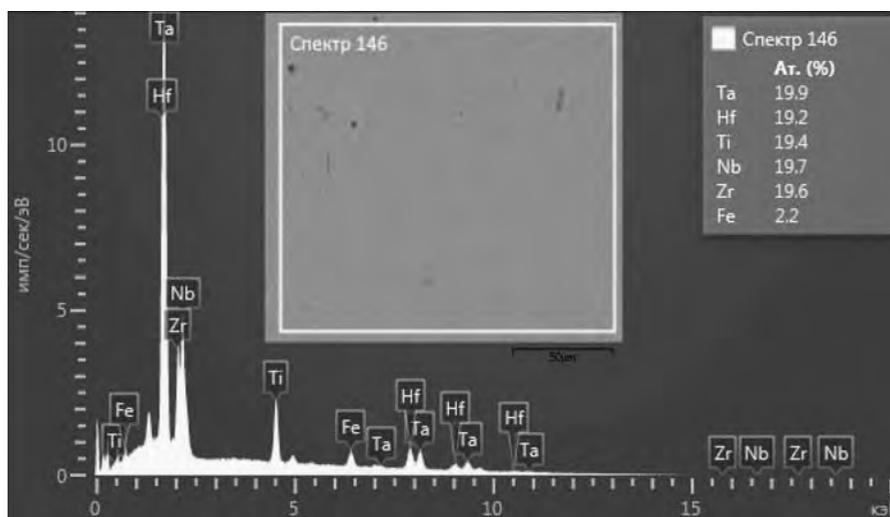


Рис. 6. ЭДС-спектр спеченного методом ИПС при  $t = 1350$  °С ВЭС-порошка HfTaTiNbZr

Согласно диаграмме состояния Hf–Fe, подробно изученной в работе [30], фаза  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  образуется в твердом состоянии при температуре  $1260$  °С. Повышение температуры ИПС до  $1350$  °С приводит к значительному снижению дифракционных пиков вторичной фазы  $\text{Hf}_2\text{Fe}$ , а также уменьшению содержания фазы ZrO. Это объясняется растворением фазы  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  в объеме сплава ввиду повышения температуры спекания. Маленький размер и быстрое охлаждение спекаемого образца не позволяют повторно выделиться вторичной фазе, формируя гомогенную структуру сплава.

На рис. 5 представлены результаты СЭМ и ЭДС спеченного при температуре  $1350$  °С ВЭС-порошка HfTaTiNbZr.

Микроструктура спеченного образца выглядит преимущественно однородной (рис. 5, а). По данным ЭДС-анализа, элементы, образующие твердый раствор с ОЦК-структурой на стадии ВЭМО, также равномерно распределены в объеме спеченного образца (рис. 5, б–ж), эквиатомное соотношение элементов в материале сохраняется, результат ЭДС также показывает небольшое содержание железа в объеме материала —  $2,2$  ат.% (рис. 6).

Твердость ( $HV$ ) консолидированных методом ИПС образцов, полученных из ВЭС-порошка HfTaTiNbZr, в  $\sim 1,8$  раза выше ( $10,7$  ГПа при  $t = 1350$  °С) аналогичных материалов, спеченных из смеси порошков без высокоэнергетической механической обработки ( $6,2$  ГПа).

Плотность спеченных при  $t = 1350$  °С образцов из исходных и ВЭС-порошков составила  $9,49$  г/см<sup>3</sup> ( $95,8$  %) и  $9,87$  г/см<sup>3</sup> ( $99,7$  %) соответственно [18].

## Заключение

Показана принципиальная возможность получения ВЭС-порошков HfTaTiNbZr с ОЦК-структурой и консолидированных материалов на их основе с использованием кратковременной (в течение 90 мин) высокоэнергетической механической обработки в среде аргона и последующего искрового плазменного спекания при  $t = 1350$  °С. Твердость полученного ВЭС-материала превысила твердость консолидированного из смеси исходных элементов образца в 1,8 раза. Плотность спеченных при  $t = 1350$  °С образцов из исходных и ВЭС-порошков составила  $9,49$  г/см<sup>3</sup> ( $95,8$  %) и  $9,87$  г/см<sup>3</sup> ( $99,7$  %) соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10215).

## Литература/References

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. doi 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. P. 299–303. doi10.1002/adem.200300567.
3. Senkov O.N., Miracle D.B., Chaput K.J. Development and exploration of refractory high entropy alloys: A review. *J. Mater. Res.* 2018. Vol. 33. No. 19. P. 3092–3128.
4. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy al-

- loy: Challenges and prospects. *Mater. Today*. 2016. Vol. 19. Iss. 6. P. 349–362.
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-W., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multi-principal metallic elements. *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. Vol. 35. P. 2533–2536. doi:10.1007/s11661-006-0234-4.
  6. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution or amorphous phase. *Prog. Natur. Sci. Mater. Int.* 2011. Vol. 21. P. 433–446.
  7. Guo S., Ng C., Lu J., Li C.T. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. No. 103505.
  8. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93.
  9. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 74–78.
  10. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 5743–5755.
  11. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., Seils S., Boll T., Heilmaier M., Hahn H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 158. P. 29–33.
  12. Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G. Incipient plasticity and dislocation nucleation of FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 2993–3001.
  13. Gludovatz B., Honenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014. Vol. 345. P. 1153–1158.
  14. Zhang Z.J., Mao M.M., Wang J., Gludovatz B., Zhang Z., Mao S.X., George E.P., Yu Q., Ritchie R.O. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. No. 10143. P. 1–6. DOI: 10.1038/ncomms10143.
  15. Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 734. P. 341–352.
  16. Sun S.J., Tian Y.Z., Lin H.R., Dong X.G., Wang Y.H., Zhang Z.J., Zhang Z.F. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure. *Mater. Design*. 2017. Vol. 133. P. 122–127.
  17. Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T.G. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 685. P. 342–348.
  18. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 6043–6048.
  19. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18. P. 758–1765.
  20. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures. *Intermetallics*. Vol. 55. P. 9–14.
  21. Pickering E.J., Minoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Scripta Mater.* 2016 Vol. 113. P. 106–109.
  22. Otto F., Dlouhy A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabec D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Mater.* 2016. Vol. 112. P. 40–52.
  23. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 591. P. 11–21.
  24. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *J. Metals*. 2015. Vol. 67. No.10. P. 2262–2270. DOI: 10.1007/s11837-015-1589-z.
  25. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 126. P. 15–19.
  26. Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *J. Mater. Res.* 2019. Vol. 34. P. 664–686.
  27. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimov S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushchev A.A., Mukasyan A.S. Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 805. P. 1237–1245.
  28. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D. A refractory Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties. *Mater. Lett.* 2014 Vol. 130. P. 277–280.
  29. Singh A.K., Subramaniam A. On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *J. Alloys Compd.* 2004 Vol. 587. P. 113–119.
  30. Idbenali M., Selhaoui N., Bouirden L., Servant C. Thermodynamic assessment of the Fe–Hf binary system. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 456. P. 151–158.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Ti И TiH<sub>2</sub> НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

© 2020 г. П.А. Логинов, С. Воротыло, Д.А. Сидоренко, Ю.В. Лопатина,  
А. Окубаев, Н.В. Швындина, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 27.12.19 г., доработана 09.03.20 г., подписана в печать 11.03.20 г.*

Исследовано влияние добавок титана и гидрида титана на структуру, механические свойства и износостойкость медных сплавов, предназначенных для использования в качестве связки алмазного режущего инструмента. Порошковые смеси Cu–Ti и Cu–TiH<sub>2</sub> были получены методом механического легирования в планетарной центробежной мельнице. Такая обработка позволила получить однофазные порошки твердого раствора на основе меди в системе Cu–Ti и двухфазные на основе меди с равномерно распределенными субмикронными частицами TiH<sub>2</sub> в системе Cu–TiH<sub>2</sub>. Установлено, что максимальными механическими свойствами характеризуются компактные образцы составов Cu–2,5%Ti и Cu–10%TiH<sub>2</sub> (в 2,0–3,5 раза выше, чем у чистой меди). Упрочнение в этих сплавах реализуется по твердорастворному механизму и благодаря формированию фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O. Зерна данной фазы имеют более высокую дисперсность в сплавах, где в качестве титансодержащей добавки использовался TiH<sub>2</sub>, за счет чего достигаются высокие значения предела прочности при изгибе (920 МПа) и твердости (114 НВ). По результатам сравнительных трибологических испытаний установлено, что лучшей износостойкостью обладают образцы состава Cu–10%TiH<sub>2</sub>. Приведенный износ данных образцов после испытаний по схеме «стержень–диск» был на порядок меньше, чем у чистой меди, и в 5 раз ниже, чем у образцов Cu–2,5%Ti.

**Ключевые слова:** алмаз, алмазный инструмент, медные сплавы, механическое легирование, прочность.

**Логинов П.А.** – канд. техн. наук, науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

**Воротыло С.** – инженер НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

**Сидоренко Д.А.** – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

**Лопатина Ю.В.** – лаборант НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: jullylop1099@yandex.ru.

**Окубаев А.** – лаборант НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: mr.aytkanov@mail.ru.

**Швындина Н.В.** – инженер НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСИС», директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

*Для цитирования:* Логинов П.А., Воротыло С., Сидоренко Д.А., Лопатина Ю.В., Окубаев А., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Влияние добавок Ti и TiH<sub>2</sub> на структуру и свойства медных сплавов для алмазного режущего инструмента. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 3. С. 51–58.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58.

*Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Yu.V., Okubaev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A.*

### **The effect of Ti and TiH<sub>2</sub> additives on structure and mechanical properties of copper alloys for diamond cutting tools**

The study covers the effect of titanium and titanium hydride additives on the structure, mechanical properties, and wear resistance of copper alloys to be used as a binder for diamond cutting tools. Cu–Ti and Cu–TiH<sub>2</sub> powder mixtures were obtained by mechanical alloying in a planetary ball mill. This treatment made it possible to obtain single-phase copper-based solid solution powders in the Cu–Ti system and two-phase copper-based powders with uniformly distributed submicron TiH<sub>2</sub> particles in the Cu–TiH<sub>2</sub> system. It was found that Cu–2.5%Ti and Cu–10%TiH<sub>2</sub> compact samples feature by maximum mechanical properties (2.0–3.5 times higher than that of pure copper). Hardening in these alloys is implemented by the solid-solution mechanism and due to the Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O phase formation. Grains of this phase have a higher dispersion in alloys with TiH<sub>2</sub> used as a titanium-containing additive. This provides a high value of bending strength (920 MPa) and hardness (114 HB). According to the results of comparative tribological tests, it was found

that Cu–10%TiH<sub>2</sub> samples have the best wear resistance. After pin-on-disk tests, the equivalent wear of these samples was an order of magnitude less than that of pure copper and 5 times lower than that of Cu–2.5%Ti samples.

**Keywords:** diamond, diamond tool, copper alloys, mechanical alloying, strength.

**Loginov P.A.** – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

**Vorotilo S.** – engineer of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

**Sidorenko D.A.** – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

**Lopatina Yu.V.** – laboratory assistant of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: jullylop1099@yandex.ru.

**Okubayev A.** – laboratory assistant of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: mr.aytkanov@mail.ru.

**Shvyndina N.V.** – engineer of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: natali19-03@list.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, chair of the Department of powder metallurgy and functional coatings of National University of Science and Technology «MISIS», head of Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Yu.V., Okubaev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. The effect of Ti and TiH<sub>2</sub> additives on structure and mechanical properties of copper alloys for diamond cutting tools. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 51–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-51-58.

## Введение

Благодаря высокой теплопроводности, пластичности и доступности, медь широко используется в составе связок алмазного инструмента [1–5]. Чистая медь имеет два существенных недостатка, ограничивающих ее применение в алмазном инструменте, — относительно невысокие механические свойства и отсутствие взаимодействия с углеродом. Последнее является причиной низкой прочности алмазодерживания сверхтвердого материала в рабочем слое инструмента [6, 7]. Поэтому медные связки легируют титаном, хромом, железом, никелем и другими компонентами [8–10].

При производстве алмазного инструмента широко применяются медно-титановые сплавы или титановые бронзы [11, 12]. Легирование медного сплава титаном способствует упрочнению (твердорастворному или за счет выделения интерметаллидов) и улучшает адгезию связки к алмазу. Порошки медно-титановых сплавов, как правило, получают распылением расплавов газом [13, 14]. Однако наряду с высокой производительностью процесс распыления является трудно управляемым. В данной работе для получения порошковых смесей на основе меди предложен метод механического легирования (МЛ) в шаровых планетарных мельницах (ШПМ). Он позволяет получать порошковые материалы с ультрамелкодисперсной и нанокристаллической структурами. При этом ма-

лая взаимная растворимость титана и меди не является критичной, так как с помощью МЛ можно получать порошки пересыщенных твердых растворов и метастабильных фаз [15–17]. Интенсивная пластическая деформация порошков в условиях ШПМ приводит к формированию чередующихся наноразмерных слоевых структур, накоплению большой плотности дефектов кристаллической решетки [18], что позволяет активизировать процессы спекания либо получать готовые изделия с требуемым уровнем пористости при меньших температурах [19]. В совокупности все эти факторы позволяют получать материалы с высокими механическими свойствами.

Данная работа направлена на разработку перспективных экономно легированных медных сплавов. При этом титан вводится в порошковую смесь как в металлическом виде, так и в виде гидрида титана (TiH<sub>2</sub>), который имеет ряд преимуществ перед металлическим титаном. Во-первых, TiH<sub>2</sub>, в отличие от металлического титана, является хрупким, легко разрушающимся материалом. Интенсивная обработка порошка TiH<sub>2</sub> в ШПМ приводит к его измельчению до субмикронных размеров и равномерному распределению по объему порошка. Во-вторых, TiH<sub>2</sub> является термически нестабильным соединением и распадается на металлический титан и водород при температурах

выше 600—650 °С [20—22]. Выделяющийся водород в процессе нагревания способствует восстановлению оксидных пленок на поверхности порошков, что интенсифицирует усадку при спекании.

Цель работы — исследование процесса МЛ в порошковых смесях систем Cu—Ti и Cu—TiH<sub>2</sub>, получение компактных образцов методом горячего прессования (ГП), сравнение структуры, механических свойств, износостойкости и выбор оптимального состава сплава.

## Методика эксперимента

Были использованы порошки меди марки ПМС-1 производства АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма) (средний размер частиц  $d = 35$  мкм, содержание примесей  $\leq 0,12$  мас.%), титана марки ПТМ производства АО «Полема» (г. Тула) ( $d = 40$  мкм, примесей  $\leq 1$  мас.%), TiH<sub>2</sub> производства ЗАО «Плазмотерм» (г. Москва) ( $d = 12$  мкм, примесей  $\leq 0,5$  мас.%, получен гидрированием губчатого титана).

Приготовление порошковых смесей проводили в ШПМ «Активатор-2s» (частота вращения барабанов 1388 об/мин, частота вращения водила 694 об/мин, продолжительность обработки 5—15 мин). Для предотвращения окисления шихты в процессе смешивания барабаны заполняли аргоном. Компактные образцы размером 100×100×3 мм были получены методом горячего прессования (ГП) на установке Dr. Fritsch (Германия) в вакууме при температуре 750 °С, давлении 350 кг/см<sup>2</sup>, изотермической выдержке 3 мин. Такой режим горячего прессования, с одной стороны, обеспечивает получение образцов из меди или медных сплавов с минимальной пористостью [23, 24], а с другой — гарантирует механическую и химическую невреждаемость алмазов [4, 10] и, следовательно, применим в производстве алмазного инструмента. Далее из них вырезали образцы для исследования механических свойств и износостойкости.

Остаточную пористость компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов фирмы A&D (Япония). Предел прочности при изгибе измеряли на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + Bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC) при использовании программного обеспечения DIONPro.

Твердость по Бринеллю определяли (ГОСТ 9012-59) на автоматизированном универсальном

твердомере DIGI-TESTOR 930 (Wolpert&Wilson Instruments, США) с шаровым индентором из закаленной стали диаметром 5 мм.

Для оценки износостойкости горячепрессованных связок проводили трибологические испытания на полированных образцах с помощью автоматизированной машины трения «Tribometer» фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) с использованием вращательного движения по схеме «стержень—пластина». При испытаниях на контртело, которое представляло собой шарик из спеченного оксида алюминия диаметром 6 мм, прикладывали нагрузку 0,5 Н; радиус дорожки — 6,8 мм, максимальная скорость — 10 см/с, пробег — 214 м (5000 циклов). Для оценки приведенного износа проводили съемку профилей дорожек износа на оптическом профилометре «Wyko NT1100» (Veeco, США). Среднее значение приведенного износа образцов определялось по следующей формуле:

$$WR = (S_{\max}/n + S_{\min}/n)l(FS)^{-1}, \quad (1)$$

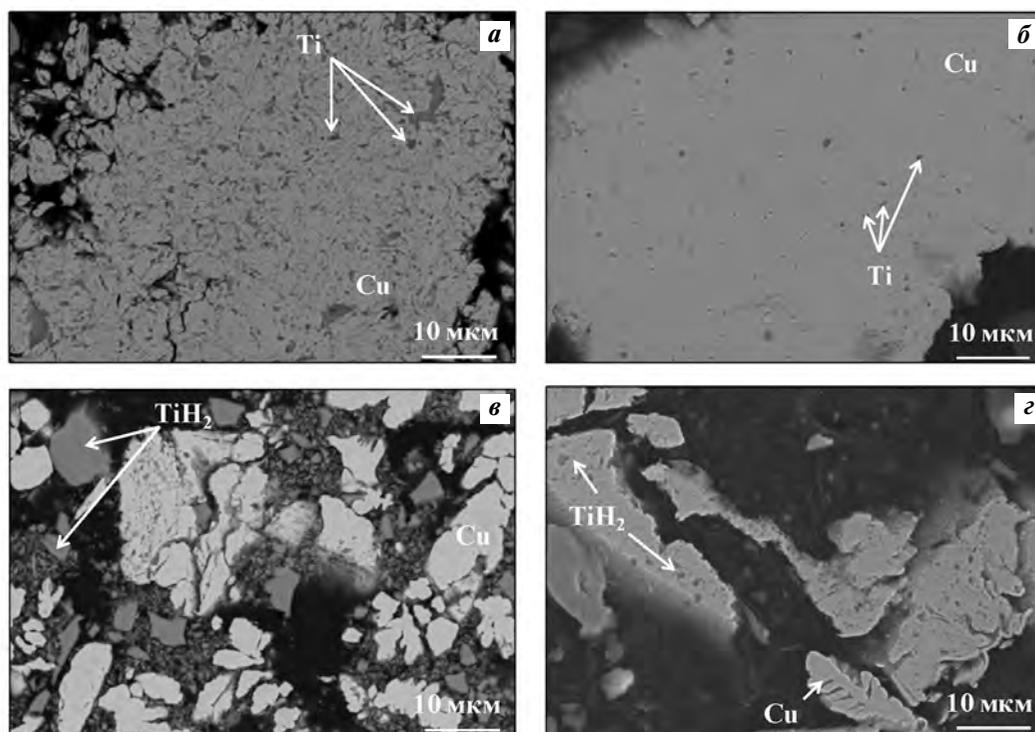
где WR — приведенный износ;  $S_{\max}$ ,  $S_{\min}$  — площадь сечения дорожки износа соответственно в широком и узком месте, мм<sup>2</sup>;  $n$  — количество измерений;  $l$  — длина окружности (дорожки износа), мм;  $F$  — нагрузка на контртело, Н;  $S$  — суммарный пробег, м.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) осуществляли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре «Bruker D2 Phaser» (США) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения в геометрии Брегга—Брентано. Для обработки рентгенограмм использовали программу «Diffac. EVA» и базу данных «Crystallography Open Database».

Структуру порошковых и компактных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

## Результаты и их обсуждение

Обработку в ШПМ порошковой смеси Cu—Ti проводили в течение 5 и 15 мин, затем исследовали структуру и фазовый состав для оценки распределения легирующих компонентов. При этом происходило деформирование исходных частиц меди и титана, их холодное сваривание и формирование композиционных гранул 50—100 мкм, что характерно для системы «пластичное—пластичное». В зависимости от длительности обработки изме-



**Рис. 1.** Структуры порошковых смесей Cu–Ti (*а, б*) и Cu–TiH<sub>2</sub> (*в, г*) после МЛ различной длительности  $\tau$ , мин: *а, в* – 5; *б, г* – 15

нялись толщина и распределение титановых прослоек в гранулах. После МЛ продолжительностью  $\tau = 5$  мин отмечено большое количество равномерно распределенных титановых прослоек толщиной 1–10 мкм (рис. 1, *а*). При  $\tau = 15$  мин их количество заметно уменьшилось, гранулы приобрели однородную структуру (рис. 1, *б*). Анализ фазового состава показал, что после такой обработки произошло практически полное растворение титана в медной матрице (рис. 2, *а*).

Структурообразование при МЛ смесей Cu–TiH<sub>2</sub> имеет свои особенности, связанные с физико-механическими свойствами гидрида титана. В отличие от титана данное соединение является твердым и хрупким, легко разрушается при контакте с размольными телами в ШПМ. После МЛ в течение 5 мин TiH<sub>2</sub> измельчался и частично вдавливался в медную матрицу, а частично сохранялся в виде самостоятельных частиц размером 10 мкм. При времени обработки 15 мин весь TiH<sub>2</sub> был представлен субмикронными частицами, расположенными между деформированными слоями меди. Методом РФА установлено, что в этом случае TiH<sub>2</sub> не претерпевает фазовых превращений и не растворяется в меди (рис. 2). Таким образом, при обработке в ШПМ порошковых смесей Cu–Ti и Cu–TiH<sub>2</sub> с

продолжительностью 15 мин были получены композиционные гранулы с равномерным распределением легирующего компонента. Данный режим был выбран для наработки смесей для последующего горячего прессования (ГП).

Для определения оптимальной концентрации и типа легирующей добавки методом ГП была изготовлена серия образцов Cu–*X*Ti и Cu–*X*TiH<sub>2</sub> (где *X* = 2,5–15,0 мас.%). Их механические свойства сравнивали между собой, а также со свойствами чистой меди. Положительный эффект от введения титана проявляется только при его концентрации 2,5 мас.% (см. таблицу). Образцы Cu–2,5%Ti характеризовались пределом прочности при изгибе 470 МПа, что почти в 2 раза выше, чем у чистой меди, и на 20 % более высокой твердостью. Повышение концентрации титана приводило к существенному снижению прочности образцов. В структуре образцов Cu–2,5%Ti присутствовали две фазы — медная матрица и зерна титансодержащей фазы вытянутой формы (рис. 3, *а*). Данная фаза была определена методом РФА как Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O с ГЦК-решеткой и периодом  $a = 11,269 \text{ \AA}$  (рис. 4). Вероятно, образование фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O произошло в результате растворения кислорода в титане во время обработки порошковых смесей в ШПМ (кисло-

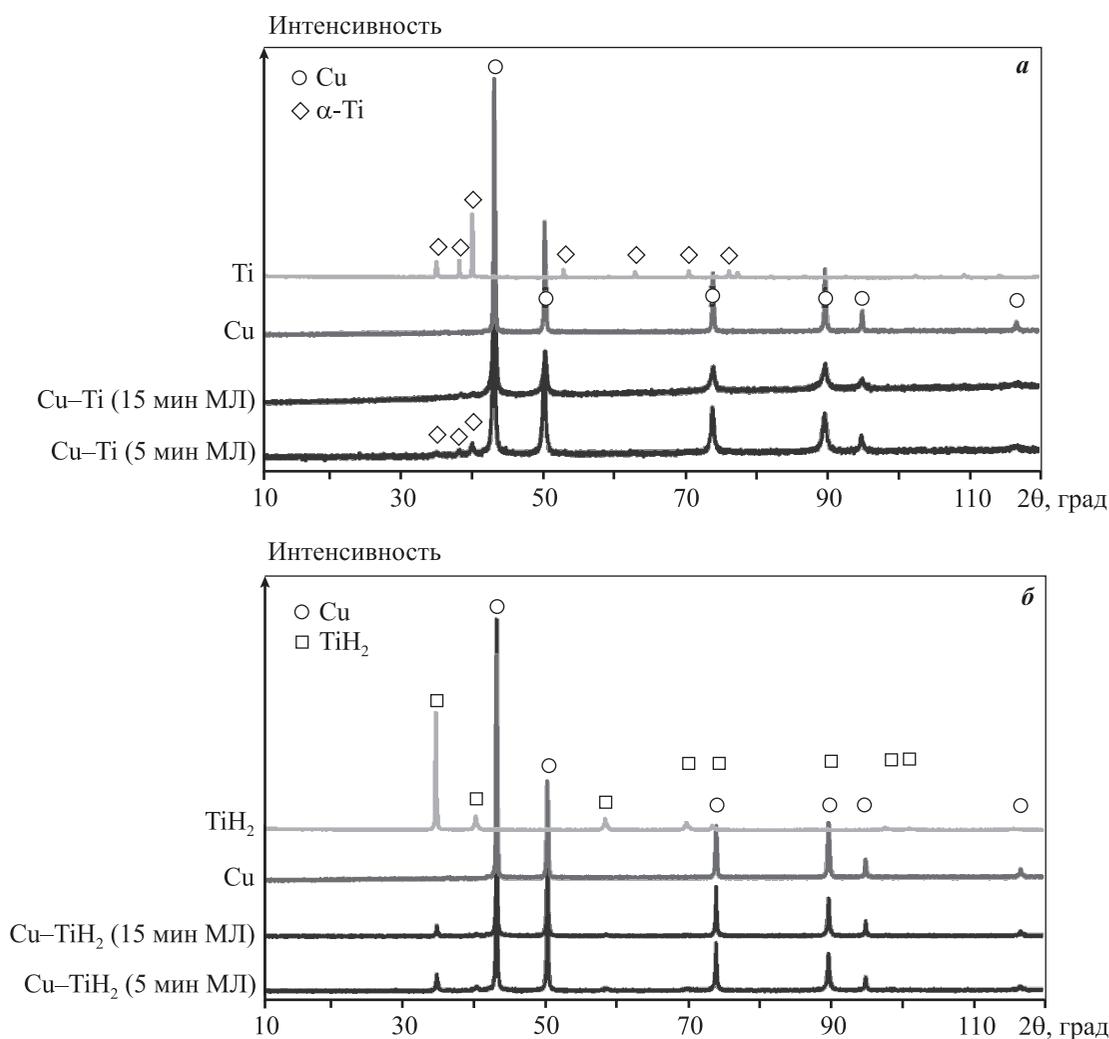


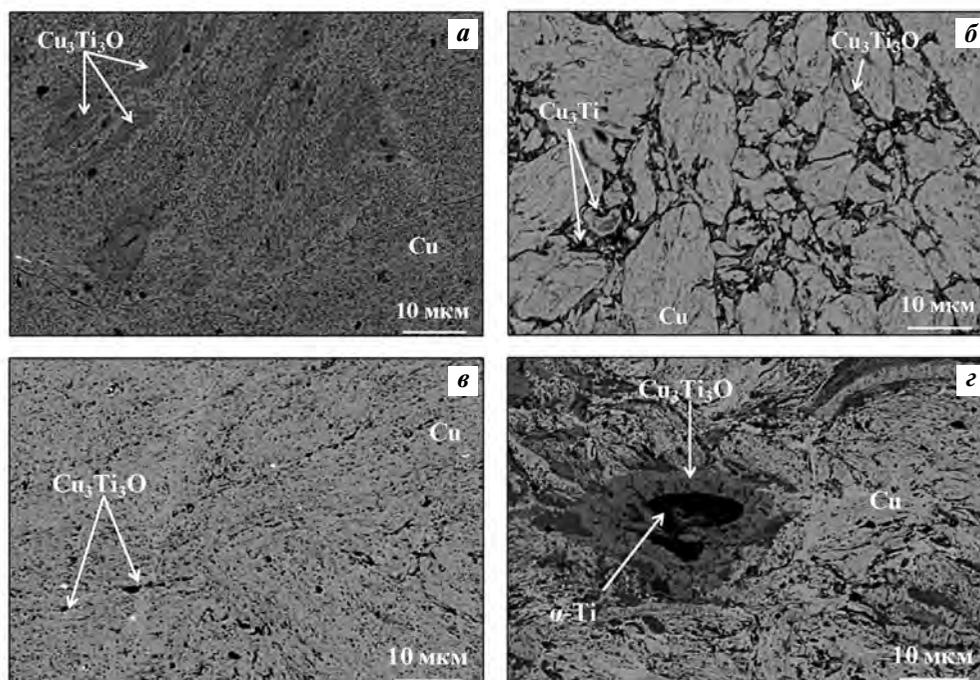
Рис. 2. Рентгенограммы исходных порошков и смесей Cu–Ti (а) и Cu–TiH<sub>2</sub> (б) после МЛ различной длительности

**Физико-механические свойства  
ГП-образцов Cu–XTi и Cu–XTiH<sub>2</sub>**

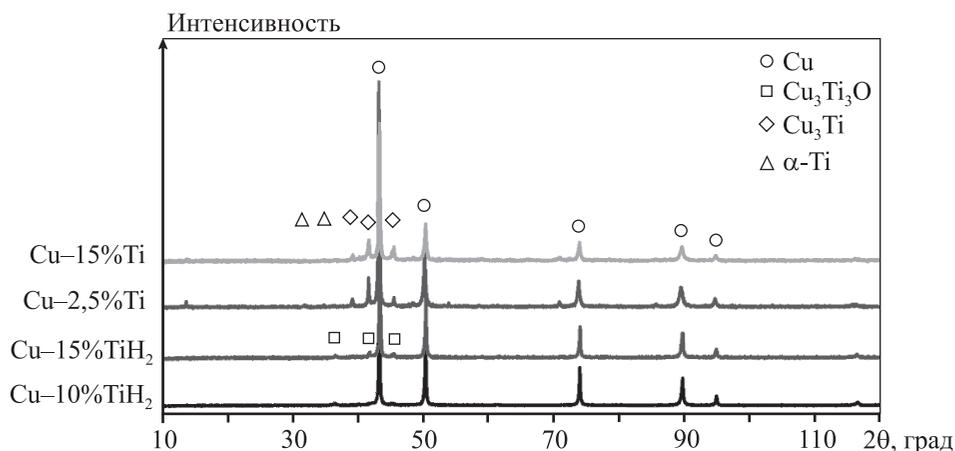
X, %	Пористость, %	σ <sub>изг</sub> МПа	Твердость, НВ
Cu–XTi			
0	2,0	250 ± 40	47 ± 1
2,5	5,5	470 ± 30	57 ± 1
5,0	7,8	280 ± 20	68 ± 1
10,0	8,8	180 ± 20	119 ± 1
15,0	10,5	160 ± 10	138 ± 1
Cu–XTiH <sub>2</sub>			
2,5	5,2	340 ± 20	66 ± 1
5,0	5,4	540 ± 30	91 ± 2
10,0	6,5	920 ± 80	114 ± 1
15,0	6,8	670 ± 100	129 ± 2

род присутствовал в аргоне в качестве примеси) и затем при его взаимодействии с медью в процессе горячего прессования. С ростом содержания титана количество фаз интерметаллидов увеличивалось. Помимо фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O в образцах обнаружены интерметаллид Cu<sub>3</sub>Ti и остаточный титан (рис. 3, б, рис. 4). Эти фазы выделялись по границам зерен медной матрицы, что привело к охрупчиванию материала.

Зависимость предела прочности при изгибе от содержания TiH<sub>2</sub> имеет экстремальный характер с максимумом при 10 % TiH<sub>2</sub>. Прочность данного состава превышает 900 МПа, твердость составляет 114 НВ, что значительно больше, чем у чистой меди. Образцы Cu–10%TiH<sub>2</sub> являются двухфазными, как и в ГП-образцах Cu–Ti в них присутствует фаза Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O. Однако зерна этой фазы меньше размером и равномерно распределены в



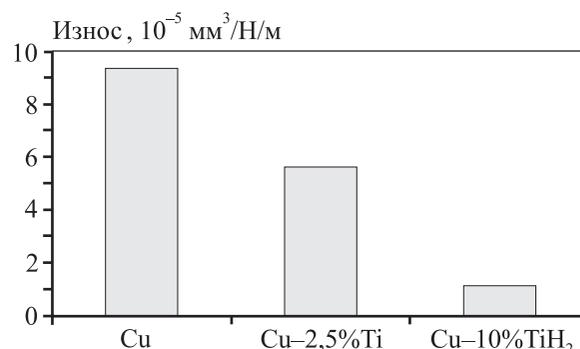
**Рис. 3.** Структура ГП-образцов Cu–Ti (*a, б*) и Cu–TiH<sub>2</sub> (*в, г*)  
X, %: *a* – 2,5; *б, в* – 10; *г* – 15



**Рис. 4.** Рентгенограммы ГП-образцов Cu–Ti и Cu–TiH<sub>2</sub>

материале (рис. 3, *в*), благодаря чему достигаются высокие механические свойства. При увеличении концентрации TiH<sub>2</sub> происходит частичная агломерация зерен фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O, что приводит к охрупчиванию.

Таким образом, найдены оптимальные режимы приготовления смесей и количество легирующих добавок — титана и его гидроксида. Из образцов Cu–2,5%Ti и Cu–10%TiH<sub>2</sub> были изготовлены компактные образцы для проведения трибологических испытаний. В качестве образца сравнения использовали горячепрессованный образец чистой



**Рис. 5.** Значения приведенного износа ГП-образцов меди, Cu–2,5%Ti и Cu–10%TiH<sub>2</sub>

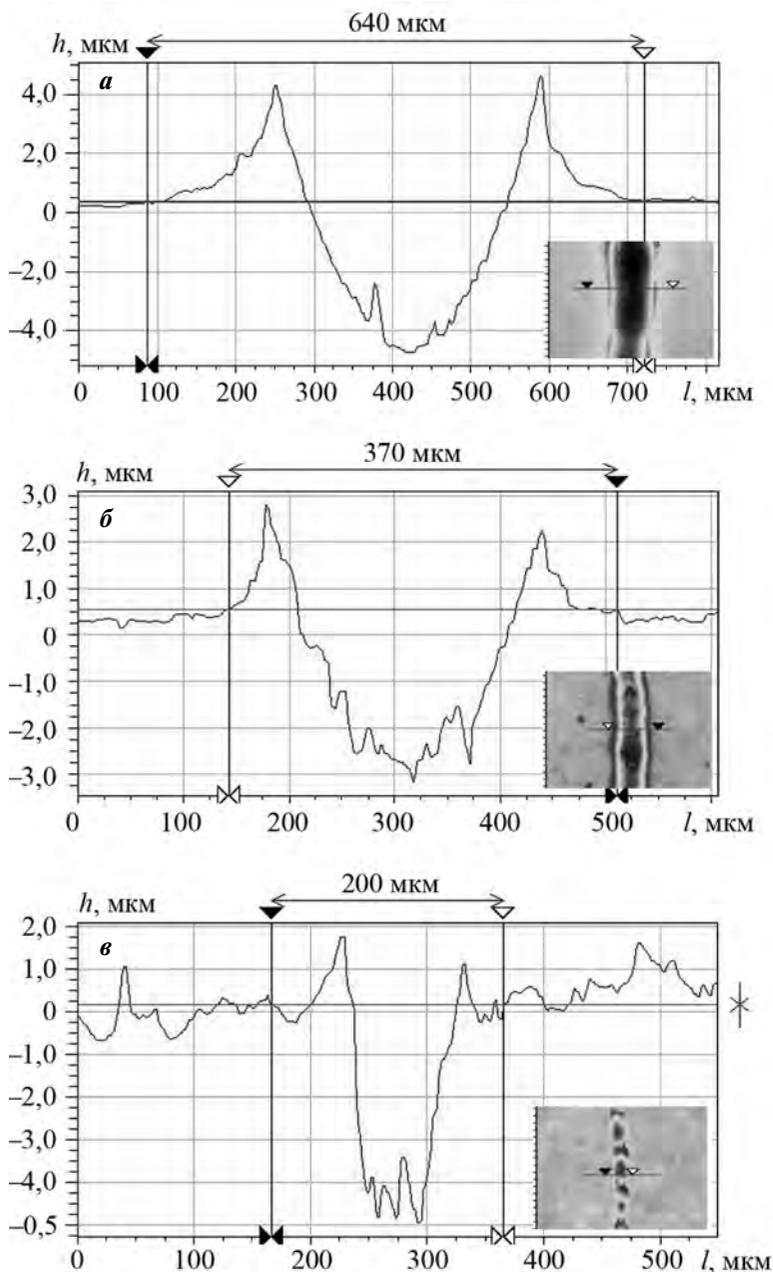


Рис. 6. 2D-профили дорожек износа после трибологических испытаний ГП-образцов меди (а), Cu–2,5%Ti (б) и Cu–10%TiH<sub>2</sub> (в)

меди. По износостойкости образец Cu–10%TiH<sub>2</sub> на порядок превосходил чистую медь и в 5 раз — образец, легированный металлическим титаном (рис. 5). Анализ профилограмм дорожек износа показал, что во всех случаях в процессе испытаний происходят периодическое продавливание контртелом поверхности образцов и проскальзывание после деформационного упрочнения. Износ образца Cu–10%TiH<sub>2</sub> был минимальным благодаря высокой твердости (в 2 раза выше, чем у меди и

образца Cu–2,5%Ti), а также равномерному распределению частиц упрочняющей фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O, препятствующей развитию пластической деформации приповерхностных участков.

## Выводы

1. Исследованы процессы структурообразования в порошковых смесях Cu–Ti и Cu–TiH<sub>2</sub> при механическом легировании. Установлено, что в процессе обработки смесей в ШПМ в течение 15 мин титан полностью растворяется в медной матрице, а TiH<sub>2</sub> измельчается до субмикронных размеров, равномерно распределяясь по объему матрицы и не претерпевая химических превращений.

2. Лучшим сочетанием механических свойств обладают образцы состава Cu–10%TiH<sub>2</sub>, полученные горячим прессованием. Они характеризуются пределом прочности при изгибе 920 МПа и твердостью 114 НВ (соответственно в 3,7 и 2,4 раза выше, чем у чистой меди соответственно). Высокий уровень механических свойств обусловлен равномерным распределением упрочняющей титансодержащей фазы Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O.

3. Износостойкость образцов Cu–10%TiH<sub>2</sub> оказалась в 10 раз выше, чем у чистой меди, и в 5 раз больше, чем у образцов Cu–2,5%Ti. Высокий уровень механических свойств и износостойкости состава Cu–10%TiH<sub>2</sub> делает его перспективным для использования в качестве связки для алмазного режущего инструмента.

Работа выполнена за счет гранта  
Российского научного фонда (проект № 17-79-20384).

## Литература/References

1. Zhang Z.-Y., Xiao B., Duan D.-Z., Wang B., Liu S.-X. Investigation on the brazing mechanism and machining performance of diamond wire saw based on Cu–Sn–Ti alloy. *Int. J. Refract. Met. H.* 2017. Vol. 66. P. 211–219.
2. Soltani H.M., Tayebi M. Determination of wear parameters and mechanisms of diamond/copper tools in marb-

- le stones cutting. *Int. J. Refract. Met. H.* 2020. Vol. 87. No. 105172.
3. Polushin N.I., Bogatyrev A.V., Laptev A.I., Sorokin M.N. Influence of the matrix composition, structure, and properties on the service life of a diamond drilling tool. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. Iss. 2. P. 174—179.
  4. Sharin P.P., Akimova M.P., Popov V.I. Correlation of the diamond/matrix interphase zone structure with tool efficiency obtained by technology combining metallization of diamonds with matrix sintering. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10. Iss. 6. P. 1348—1356.
  5. Loginov P.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A., Sidorenko D.A. Evolution of the microstructure of Cu—Fe—Co—Ni powder mixtures upon mechanical alloying. *Powder Technol.* 2015. Vol. 276. P. 166—174.
  6. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in diamond—metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diam. Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
  7. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)—diamond composite interlayer. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
  8. Vorotilo S., Loginov P., Mishnaevsky L., Sidorenko D., Levashov E. Nanoengineering of metallic alloys for machining tools: Multiscale computational and in situ TEM investigation of mechanisms. *Mat. Sci. Eng. A.* 2019. Vol. 739. P. 480—490.
  9. Sokolov E.G., Ozolin A.V. The influence of temperature on interaction of Sn—Cu—Co—W binders with diamond in sintering the diamond-containing composite materials. *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. Iss. 12. Pt. 3. P. 26038—26041.
  10. Loginov P.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Lopatin V. Yu., Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Rupasov S.I. Peculiarities of the influence of nanomodification on the properties of the Cu—Fe—Co—Ni binder for a diamond tool. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 5. P. 567—574.
  11. Huang S.-F., Tsai H.-L., Lin S.-T. Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix. *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 84. Iss. 2—3. P. 251—258.
  12. Li X., Ivas T., Spierings A.B., Wegener K., Leinenbach C. Phase and microstructure formation in rapidly solidified Cu—Sn and Cu—Sn—Ti alloys. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 735. P. 1374—1382.
  13. Gan J., Gao H., Wen S., Zhou Y., Tan S., Duan L. Simulation, forming process and mechanical property of Cu—Sn—Ti/diamond composites fabricated by selective laser melting. *Int. J. Refract. Met. H.* 2020. Vol. 87. No. 105144.
  14. Malzahn Kampe J.C., Cooper K.P., Ayers J.D. Deformation processed composite wires from gas-atomized Cu—Cr—Ag powder. *Scr. Metall. Mater.* 1990. Vol. 24. Iss. 9. P. 1783—1788.
  15. Manakova O.S., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Structure and properties of the precipitation-hardening Ti—Nb—C material with a binder. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 4. P. 486—491.
  16. Kuskov K.V., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Shkodich N.F., Rouvimov S., Shchukin A.S., Illarionova E.V., Kudryashov V.A., Mukasyan A.S. Resistance of microcrystalline and nanocrystalline Cu/Cr pseudo-alloys to vacuum discharge. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 750. P. 811—818.
  17. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O., Orlov A.O., Usenko A.A., Karpov A.V., Kovalev I.D., Mukasyan A.S. Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by Spark Plasma Sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 688. Pt. A. P. 468—474.
  18. Annenkov M., Blank V., Kulnitskiy B., Larionov K., Ovsyanikov D., Perezhogin I., Popov M., Sorokin P. Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramics: Crystal lattice defects after treatment in a planetary ball mill. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 37. Iss. 4. P. 1349—1353.
  19. Shkodich N.F., Spasova M., Farle M., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Rogachev A.S. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. No. 152611.
  20. Loginov P.A., Sidorenko D.A., Shvyndina N.V., Sviridova T.A., Churyumov A.Yu., Levashov E.A. Effect of Ti and TiH<sub>2</sub> doping on mechanical and adhesive properties of Fe—Co—Ni binder to diamond in cutting tools. *Int. J. Refract. Met. H.* 2019. Vol. 79. P. 69—78.
  21. Jiménez C., Garcia-Moreno F., Rack A., Tucoulou R., Klaus M., Pfretzschner B., Rack T., Cloetens P., Banhart J. Partial decomposition of TiH<sub>2</sub> studied in situ by energy-dispersive diffraction and ex situ by diffraction microtomography of hard X-ray synchrotron radiation. *Scr. Mater.* 2012. Vol. 66. Iss. 10. P. 757—760.
  22. Jiménez C., Garcia-Moreno F., Pfretzschner B., Klaus M., Wollgarten M., Zizak I., Schumacher G., Tovar M., Banhart J. Decomposition of TiH<sub>2</sub> studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59. Iss. 16. P. 6318—6330.
  23. Luo X., Yang Y.Q., Liu Y.C., Ma Z.J., Yuan M.N., Chen Y. The fabrication and property of SiC fiber reinforced copper matrix composites. *Mat. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 459. Iss. 1—2. P. 244—250.
  24. Salvo C., Mangalaraja R.V., Udayabashkar R., Lopez M., Aguilar C. Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 777. P. 309—316.

## ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ЛИТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X)

© 2020 г. В.Н. Санин, Д.М. Икорников, О.А. Голосова, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 12.01.20 г., доработана 15.04.20 г., подписана в печать 20.04.20 г.

Относительно новым перспективным подходом в создании металлических сплавов, которые в перспективе могли бы заменить ряд существующих коммерчески применяемых сплавов, является использование новой концепции легирования, основанной на разработке металлических материалов, включающих в своем составе несколько основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных концентрациях. Такие материалы получили название «высокоэнтروпийные сплавы» (ВЭС). Современные исследования показали, что микроструктура ВЭС может формироваться из твердых растворов с типом решетки как ОЦК, так и ГЦК, а также иметь в своем составе упорядоченные фазы (интерметаллиды). Такой подход формирования металлических материалов предоставляет широкие возможности для разработки новых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Большая часть современных исследований ВЭС посвящена выяснению связи микроструктуры и измеряемых свойств. Значительно меньшее внимание уделяется изучению и разработке новых эффективных методов получения ВЭС. В настоящей работе исследована возможность получения ВЭС на основе системы CoCrFeNiMn–(X) в режиме горения методами центробежной СВС-металлургии. Впервые разработаны химико-технологические приемы модифицирования литого CoCrFeNiMn-сплава непосредственно (*in situ*) в процессе синтеза путем введения легирующих компонентов в исходные экзотермические составы. Проведен анализ микроструктуры и фазового состава полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) и избыточного алюминия NiCrCoFeMn–Al<sub>x</sub>. Полученные данные показали, что при увеличении содержания добавки Ti–Si–B(C) микроструктура продуктов синтеза формируется на основе матрицы из ВЭС, при этом наблюдаются выделения новых структурных элементов на основе карбидов и боридов титана. Выявлено, что при синтезе в режиме горения сплавов с высокой концентрацией Al ( $x > 0,6$ ) образуется композиционная структура, состоящая из матрицы на основе фазы NiAl, а многочисленные дисперсионные наноразмерные выделения (~100 нм) формируются из твердого раствора на основе Cr и Fe. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых материалов на основе ВЭС и предлагаемого метода их получения для формирования объемных наноструктурных материалов на основе ВЭС.

**Ключевые слова:** литые высокоэнтропийные сплавы, ВЭС, центробежная СВС-металлургия, ВЭС пониженной плотности, интерметаллидное упрочнение, модифицирующие добавки, силикоборидное упрочнение.

**Санин В.Н.** – докт. техн. наук, вед. науч. сотр., зам. директора ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: svn@ism.ac.ru.

**Икорников Д.М.** – инженер-исследователь, мл. науч. сотр. лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН. E-mail: ikornikov@ism.ac.ru.

**Голосова О.А.** – канд. техн. наук, науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: golosova@ism.ac.ru.

**Андреев Д.Е.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: ade@ism.ac.ru.

**Юхвид В.И.** – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, гл. науч. сотр. ИСМАН. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

**Для цитирования:** Санин В.Н., Икорников Д.М., Голосова О.А., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. Центробежная СВС-металлургия легированных высокоэнтропийных литых сплавов на основе системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 3. С. 59–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-59-71.

*Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yuxhvid V.I.*

### Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) high-entropy alloys

A relatively new and promising approach to the development of new metal alloys with a view to replacing a number of existing commercially used alloys is the use of a new alloying concept based on the development of metal materials comprising several basic elements taken in approximately equal atomic concentrations. Such materials are called high-entropy alloys (HEA). Modern research

has shown that the HEA microstructure can be formed by solid solutions with both BCC and FCC lattices, and also have ordered phases (intermetallics) in its composition. This approach to forming metal materials provides a wide range of opportunities for the development of new alloys with improved performance. Most of the current HEA research is focused on identifying a relationship between the microstructure and measured properties. Much less attention is paid to the study and development of new effective methods for HEA production. This paper investigates the possibility of obtaining HEA based on the CoCrFeNiMn–(X) system in the combustion mode using centrifugal SHS metallurgy methods. For the first time, the study made it possible to practice chemical technology methods of cast CoCrFeNiMn alloy modification directly (*in situ*) during synthesis by introducing alloying components into the original exothermic compounds. The microstructure and phase composition of NiCrCoFeMn alloys obtained with the introduction of the Ti–Si–B(C) complex modifying additive and NiCrCoFeMn–Al<sub>x</sub> excess aluminum were analyzed. The obtained data indicated that as the Ti–Si–B(C) additive content increases, the microstructure of synthesis products is formed based on a matrix of HEA with evolving new structural elements based on carbides and Ti borides. It was found that synthesis in the combustion of alloys with a high Al concentration ( $x > 0.6$ ) leads to the formation of a composite structure consisting of the NiAl-based matrix with numerous nanoscale (~100 nm) dispersive precipitates formed from the Cr and Fe based solid solution. The obtained experimental data allows us to conclude that the HEA-based materials under study and the proposed method for obtaining them to form bulk nanostructural HEA-based materials have promising prospects.

**Keywords:** cast high-entropy alloys, HEA, centrifugal SHS metallurgy, low-density HEA, intermetallic hardening, modifying additives, silicoboride hardening.

**Sanin V.N.** – Dr. Sci. (Tech.), deputy director of Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: svn@ism.ac.ru.

**Ikornikov D.M.** – research engineer of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.  
E-mail: ikornikov@ism.ac.ru.

**Golosova O.A.** – Cand. Sci. (Tech.), researcher of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.  
E-mail: golosova@ism.ac.ru.

**Andreev D.E.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory «SHS melts and cast materials» of ISMAN.  
E-mail: ade@ism.ac.ru.

**Yukhvid V.I.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Laboratory «SHS melts and cast materials», chief researcher of ISMAN.  
E-mail: yukh@ism.ac.ru.

**Citation:** Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal metallothermic SHS of cast Co–Cr–Fe–Ni–Mn–(X) high-entropy alloys. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 3. P. 59–71 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-3-59-71.

## Введение

Разработка новых систем легирования широко используется при создании современных металлических материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях (повышенных температурах и нагрузках), — таких, как жаропрочные и жаростойкие сплавы на никелевой и железной основе [1, 2]. Именно многокомпонентное легирование обеспечило современный уровень эксплуатационных свойств данных материалов. Однако возможности традиционных подходов получения металлических материалов с подбором легирующих элементов для улучшения желательных характеристик сплава, основанного на одном компоненте, во многом исчерпаны и уже не приводят к существенному повышению свойств.

В 2004 г. была предложена принципиально новая концепция легирования [3], основанная на разработке металлических материалов, включающих в своем составе несколько основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных концентрациях. Такие материалы получили название

высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [4–6]. На начальном этапе исследований предполагалось, что вследствие высокой конфигурационной энтропии смешения образование разупорядоченных твердых растворов замещения в ВЭС будет иметь большее предпочтение по сравнению с формированием упорядоченных (интерметаллидных) фаз и, таким образом, формируемые высокоэнтропийные твердые растворы будут обладать одновременно высокой прочностью и достаточной пластичностью.

Однако проведенные несколько позже исследования различных авторов показали отсутствие четкой корреляции между вычисленными величинами конфигурационной энтропии и фазовым составом получаемых экспериментальных многокомпонентных сплавов [7–9]. Было обнаружено, что фазовый состав ВЭС в первую очередь определяется не числом входящих в состав элементов, а характеристиками атомов этих элементов.

Тем не менее термин ВЭС по-прежнему широко используется с целью выделения нового клас-

са многокомпонентных сплавов с концентрацией легирующих компонентов, соответствующей центральным областям фазовых диаграмм. Современные исследования показали, что микроструктура ВЭС может формироваться из твердых растворов с типом решетки как ОЦК, так и ГЦК, а также иметь в своем составе упорядоченные фазы [8]. При этом возможно получение структур, не типичных для «обычных» сплавов. Таким образом, новый подход формирования металлических материалов предоставляет широкие возможности для разработки новых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В частности, одним из наиболее привлекательных направлений развития материалов на основе ВЭС стала разработка новых композиций, перспективных для высокотемпературной эксплуатации [10–14]. Для этого на первом этапе были предложены ВЭС на основе тугоплавких металлов — Nb, Mo, Ta, V и W [15–17]. Эти сплавы имели однофазную ОЦК-структуру и при испытаниях демонстрировали достаточно высокую высокотемпературную прочность (400 МПа при  $t = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [16]. Однако плотность таких ВЭС была значительно выше ( $>12\text{ г/см}^3$ ) никелевых суперсплавов. Поэтому в дальнейшем при выборе входящих в сплав компонентов одним из важнейших критериев стало увеличение удельной прочности [18–20]. Повышение прочности сплавов, работающих при повышенных температурах, может быть реализовано посредством формирования нужной структуры, например, за счет упорядочения твердого раствора и/или выделения частиц упрочняющих фаз. Это подтверждено экспериментально в работах [21–24]. Опыт разработки современных промышленных сплавов для конструкционных и функциональных применений показывает, что во многих случаях свойства сплавов достигаются за счет наличия в структуре комбинации фаз и формирования заданных структурных элементов. Таким примером являются вышеупомянутые никелевые суперсплавы, высокая прочность которых обеспечивается наличием частиц упорядоченной гамма-штрих-фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) в матрице на основе никеля.

Среди наиболее изучаемых сплавов, относящихся к группе ВЭС, можно выделить сплав системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn. Сплав CoCrFeNiMn эквиатомного состава действительно имеет однофазную структуру разупорядоченного твердого раствора замещения (на основе ГЦК-решетки) [3]. Интерес исследователей к данному сплаву

вызван двумя факторами. Первый — это однофазная структура сплава. Как было сказано выше, указанный сплав, как правило, обладает однофазной структурой твердого раствора замещения, в которой атомы элементов, составляющих сплав, случайным образом распределены по узлам ГЦК-решетки. В настоящее время уже надежно установлено, что ГЦК-структура является термодинамически стабильной при температурах  $\geq 900\text{ }^\circ\text{C}$  [25]. В целом однофазная структура для данного сплава является стабильной, и поэтому он широко используется в качестве «модельного» ВЭС — однофазного многокомпонентного твердого раствора. Вторая важная причина исследовательского интереса к сплаву CoCrFeNiMn — его привлекательные механические свойства [25–28]. В одной из первых работ по данному сплаву уже было показано, что он обладает достаточно высокой пластичностью при нормальных температурах, а удлинение до разрушения составляет 70–80 % [25].

Однако для практического применения ВЭС на основе системы CoCrFeNiMn необходимо проведение дальнейших поисковых исследований, направленных на выявление закономерностей структурообразования. Очевидно, для достижения оптимального комплекса свойств необходимо получение ВЭС с требуемыми параметрами структуры, например, с пластичной матрицей из твердого раствора и дисперсионными выделениями упрочняющей фазы в объеме матрицы. В настоящее время исследования ВЭС проводятся достаточно интенсивно, однако закономерности влияния как содержания комплекса легирующих элементов, так и термической обработки на структуру и свойства металлических материалов на основе ВЭС изучены по-прежнему недостаточно и остаются в фокусе первоочередных задач. Существует острая необходимость дополнительных исследований, направленных на создание новых металлических материалов на основе комплексно легированных ВЭС, а также разработку эффективных технологий их получения с заданным композиционным составом и набором структурных элементов.

В этом плане наиболее перспективными являются работы, направленные на дальнейшее повышение прочности ВЭС [28, 29] при одновременном снижении удельного веса за счет тщательного подбора компонентов и их концентраций в сплаве [19, 20]. Также для уменьшения плотности ВЭС пред-

ставляет интерес экономное легирование легкими элементами, например Al, Ti, Si, B и др. Вводимый комплекс легирующих компонентов может способствовать существенному повышению прочности, стойкости к окислению и сопротивлению ползучести. Возможные механизмы упрочнения в данных сплавах и методы управления ими за счет количественной вариации химического состава остаются малоизученными вследствие большого массива возможных вариаций. В настоящий момент можно с уверенностью утверждать, что весь спектр таких материалов на основе ВЭС и их свойств в полной мере не раскрыты. Для расширения потенциала возможных применений ВЭС при повышенных температурах особый интерес представляет разработка новых структурно-упрочненных материалов на основе ВЭС.

Большая часть современных исследований ВЭС сосредоточена на выяснении связи микроструктуры и измеряемых свойств. Значительно меньшее внимание уделено изучению и разработке новых эффективных методов создания ВЭС. Наличие многих компонентов в сплаве делает процесс его получения сложной научно-технологической задачей. Необходима высокая степень гомогенизации сплава по химическому составу, что является важнейшим технологическим фактором, обеспечивающим получение полиметаллических высокоэнтропийных сплавов в твердом состоянии, а также достаточно высокая скорость охлаждения сплава в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к неконтролируемому образованию химических соединений.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения ВЭС на основе системы  $\text{CoCrFeNiMn—(X)}$  в режиме горения, а именно методами центробежной СВС-металлургии [30–32], и отработка химико-технологических приемов модифицирования сплавов непосредственно (*in situ*) в процессе синтеза путем введения легирующих компонентов в исходные экзотермические составы.

### Экспериментальная схема синтеза ВЭС

Следует подчеркнуть, что использование высокоэнтропийных СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры, достаточные для получения продуктов горения (син-

теза) в расплавленном состоянии (свыше 2500 °С) и, как следствие, литых продуктов синтеза (в виде слитков).

Синтез проводился с применением СВС-систем термитного типа, содержащих порошкообразные оксиды целевых элементов ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ), а также металлы (Al, Ti) и неметаллы (Si, B, C).

В экспериментах использовали алюминий марки ПА-4 с размером частиц менее 140 мкм. Средний размер частиц для оксидов был 50–100 мкм. Масса исходной смеси во всех экспериментах была постоянной и составляла 1 кг. Для синтеза составов в режиме горения применяли графитовые формы диаметром 80 мм.

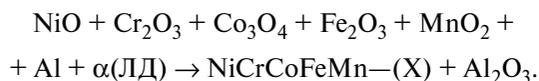
Сам процесс горения заранее приготовленных составов проводился на центробежной СВС-установке [30] под воздействием перегрузки от 10g до 70g. Ранее авторами было показано, что воздействие перегрузки является мощным инструментом управления процессами горения и формирования продуктов синтеза [31]. Воздействие перегрузки на стадии горения СВС-составов термитного типа позволяет существенно снизить или полностью подавить разброс продуктов горения, а также обеспечить интенсивное перемешивание высокотемпературного расплава продуктов синтеза за фронтом горения и получить высокую конверсию исходной смеси непосредственно во фронте горения. Перегрузка на стадии гравитационной сепарации продуктов синтеза и последующего охлаждения способствовала реализации высокого выхода металлической фазы в слиток (приближающегося к расчетному), удалению газообразных продуктов из него и выравниванию химического состава по объему слитка ВЭС, что является критически важным для синтеза полиметаллических сплавов.

В общем виде описание процесса синтеза литых ВЭС системы  $\text{CoCrFeNiMn}$  методами СВС-металлургии представлено в работе [32].

Для исследований полученных литых сплавов в настоящей работе использованы методы РФА и электронной микроскопии (SEM). Микроанализ структурных составляющих сплавов проводился методами EDS. Для некоторых составов (с алюминием) для увеличения контраста и выявления наноструктурных составляющих сплавов их обрабатывали 5 %-ным раствором азотной кислоты с последующей нейтрализацией раствора.

Химическая схема синтеза сплавов на основе

исследуемой системы NiCrCoFeMn—(X) выглядит следующим образом:



Нами была исследована система NiCrCoFeMn—(X), где легирующей добавкой (ЛД) были избыточный Al (сверх стехиометрии на восстановление оксидов) и комплексная добавка на основе системы Ti—Si—B(C). Концентрацию ЛД варьировали: для Al — от 0,2 до 1,0 мол. доли, а для Ti—Si—B(C) — от 1 до 8 мас.%. Все основные компоненты базового сплава были представлены в равных атомных долях.

Из предыдущих исследований авторов известно, что гравитационное воздействие в процессе СВС [30—33] позволяет достичь максимальной сепарации целевого продукта (слитка целевого сплава) от шлака ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и конвективного перемешивания всех компонентов сплава, что особенно важно с повышением количества и концентрации всех компонентов в сплаве. Поэтому процесс синтеза ВЭС проводили в центробежной СВС-установке [30].

## Результаты исследований и обсуждение полученных данных

### Синтез литого ВЭС системы NiCrCoFeMn, легированного Al

Введение избыточного (свыше стехиометрии) алюминия в исходную экзотермическую смесь легко позволяет регулировать его концентрацию в составе конечного сплава, поэтому на первом этапе исследований был применен именно этот метод легирования исходного ВЭС. Алюминий обладает низкой удельной плотностью, и поэтому увеличение его концентрации в ВЭС будет обуславливать снижение удельного веса сплава, а также, с учетом высокой реакционной способности Al и образования алюминидов, способствовать упрочнению. В табл. 1 представлены исследуемые составы. С целью определения оптимальных условий для синтеза сплавов была проведена предварительная серия экспериментов, в которых варьировали величину гравитационного воздействия (центробежного ускорения) в пределах от 1g до 70g. Было установлено существенное повышение скорости горения ( $U_r$ ) от 2 до 6,1 см/с для состава NiCrCoFeMnAl<sub>0,2</sub>

Таблица 1  
Расчетный состав, мас.%,  
исследуемых сплавов NiCrCoFeMn—(Al)<sub>x</sub>

Сплав	Ni	Cr	Co	Fe	Mn	Al
NiCrCoFeMnAl <sub>0,2</sub>	20,6	18,2	20,7	19,6	19,3	1,6
NiCrCoFeMnAl <sub>0,6</sub>	19,9	17,6	20,0	18,9	18,6	5,0
NiCrCoFeMnAl <sub>1,0</sub>	19,0	17,3	19,1	18,1	17,8	8,7

и от 2 до 4,6 см/с для состава NiCrCoFeMnAl<sub>1,0</sub> при возрастании g.

Наибольшее увеличение  $U_r$  наблюдалось в интервале перегрузки от 10g до 50g. Это происходит вследствие принудительной фильтрации высокотемпературного расплава, сформированного за фронтом горения, в исходную смесь [30]. Следует также отметить, что по мере роста g, наряду со значительным повышением  $U_r$ , отмечается заметное снижение величины разброса продуктов горения ( $\eta_{\text{раз}}$ ), а глубина выхода ( $\eta_{\text{сл}}$ ) целевого продукта (сплава) в слиток приближается к расчетному значению.

Слитки, полученные после синтеза, имели литой вид. Анализ образцов после поперечного разреза показал, что слитки, изготовленные при  $a/g \leq 50$ , имели небольшую усадочную раковину в верхней части и пористость (газовые включения), что является характерным признаком литого состояния. В образцах, сформированных при  $a/g \geq 50$ , напротив, анализ поперечного сечения не выявил остаточную пористость. Полученные в данных условиях слитки имели близкую к расчетной массу (~98 мас.%), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1,5 мас.%. После синтеза и остывания образцы легко разделялись на два слоя: нижний — целевой сплав и верхний — оксидный (шлаковый)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -слой. Слитки сплава, сформированные в оптимальной области, были без остаточной пористости и имели монолитный внешний вид.

Полученные результаты показывают, что оптимальной областью для синтеза исследуемых сплавов рассматриваемых составов является >50g. Сравнительный анализ химического состава слитков на различных участках (верх, середина, низ) не выявил заметных различий по концентрациям компонентов сплава. Незначительный разброс их значений укладывался в интервал погрешности аналитических методов исследований. Важно отметить незначительное отклонение содержаний

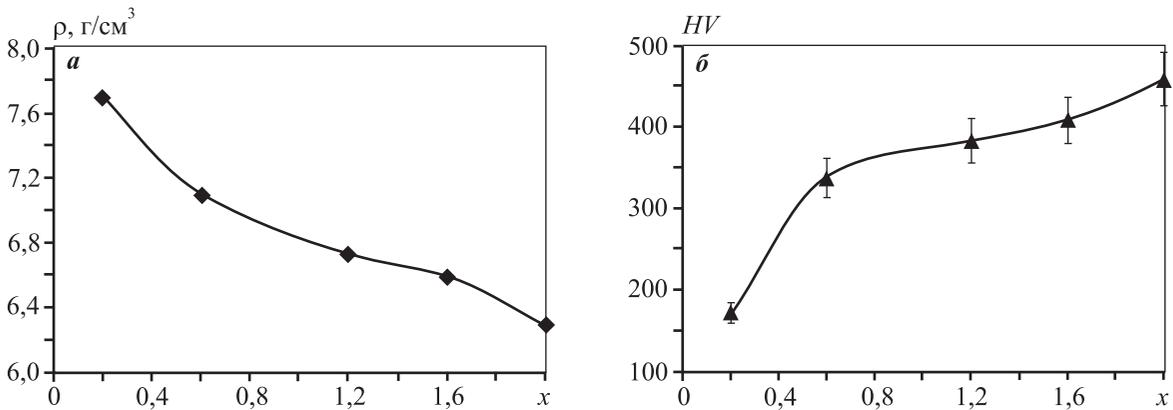


Рис. 1. Влияние концентрации Al на плотность (а) и твердость (б) сплавов

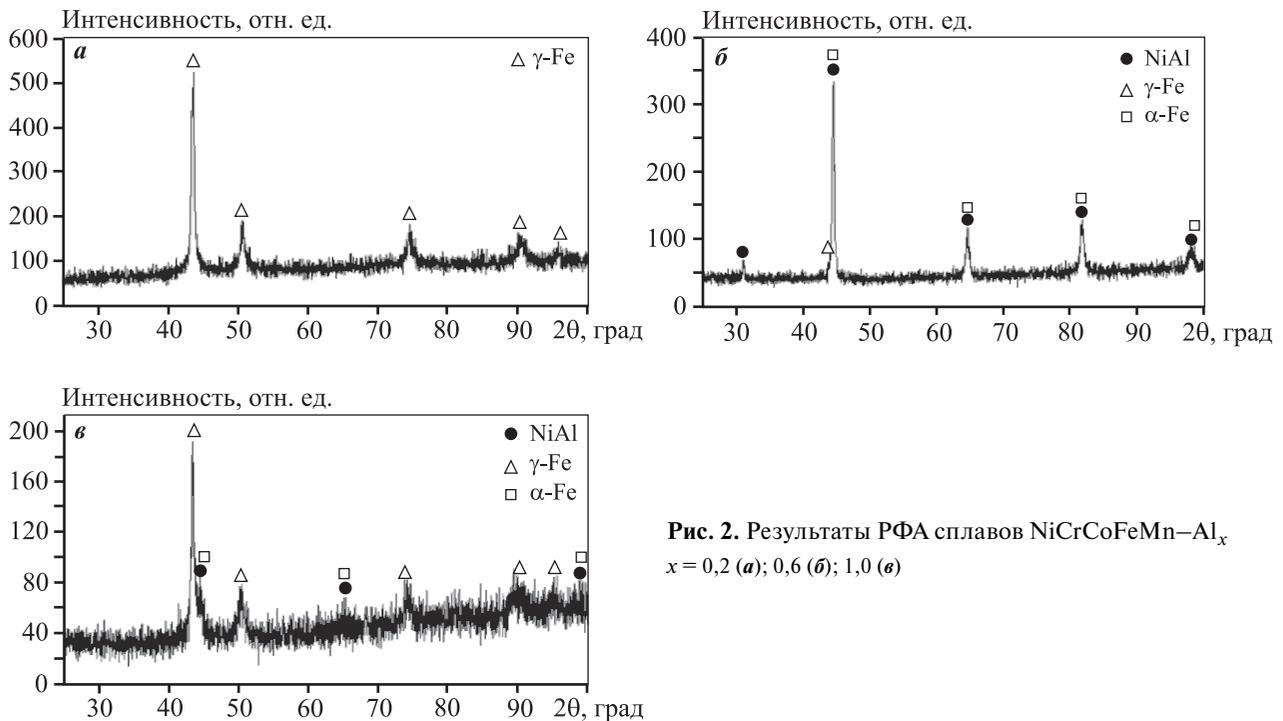
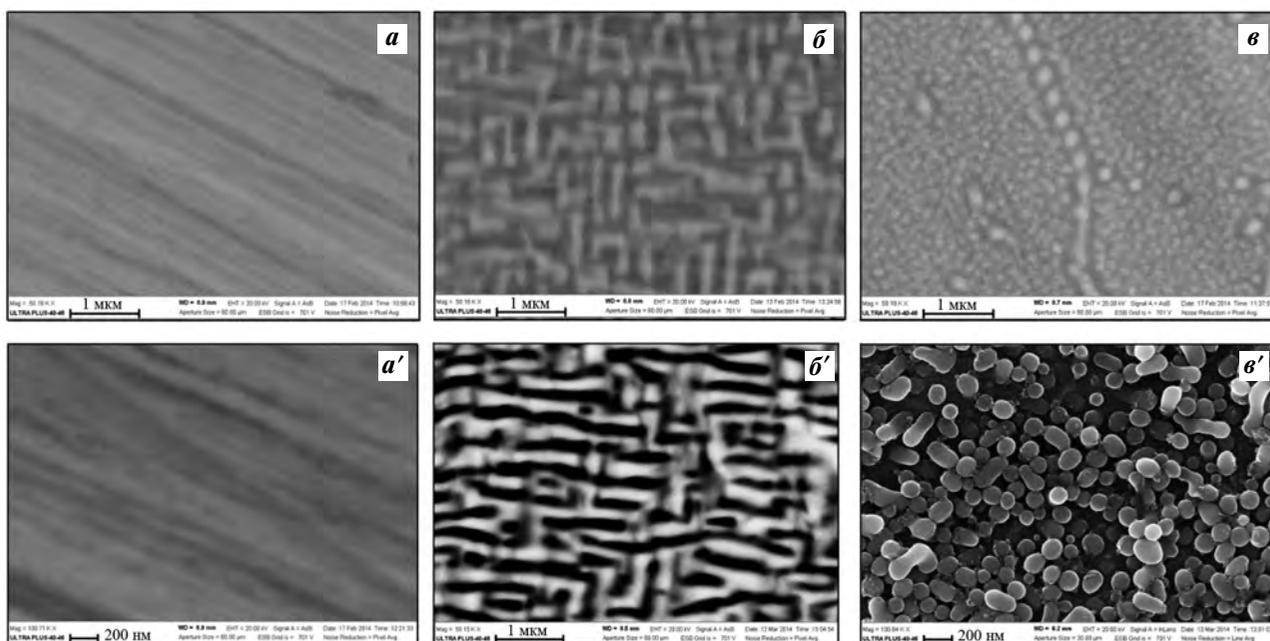


Рис. 2. Результаты РФА сплавов NiCrCoFeMn–Al<sub>x</sub> x = 0,2 (а); 0,6 (б); 1,0 (в)

компонентов синтезируемых сплавов от расчетных значений (менее 2 %) за исключением Mn (6 % от расчетного значения). Выявленное отличие было устранено путем введения избыточного (сверх стехиометрии) оксида марганца (MnO<sub>2</sub>) в состав исходной смеси.

В результате анализа оптимизированных по составу образцов установлено, что увеличение концентрации Al в сплаве приводит к заметному уменьшению плотности синтезируемых сплавов (рис. 1, а), при этом наблюдается существенное (более чем в 2 раза) повышение их твердости (рис. 1, б). Значительный рост твердости отмечается на участке концентраций x от 0,2 до 0,6.

Значительное повышение твердости синтезируемых составов можно объяснить формированием «твердых» включений интерметаллидных фаз на основе алюминидов. Результаты анализа фазового состава (РФА) литых синтезированных ВЭС, полученных в оптимальных гравитационных условиях (55g ± 5), показали, что у полученных сплавов имеется высокая чувствительность фазового состава к концентрации Al в составе ВЭС (рис. 2). Так, при низких концентрациях Al (x = 0,2) формируется однофазный продукт состоящий из твердого раствора с ГЦК-решеткой. При повышенных концентрациях Al (0,6 ≤ x ≤ 1,0) наблюдается трехфазный состав продуктов синтеза, включаю-



**Рис. 3.** Результаты исследования микроstructures (SEM) сплавов NiCrCoFeMn–Al<sub>x</sub> до (а–в) и после (а'–в') травления  $x = 0,2$  (а, а');  $0,6$  (б, б');  $1,0$  (в, в')

ший твердые растворы с ОЦК- и ГЦК-решетками и твердый раствор на основе β-фазы (интерметаллида NiAl).

Результаты исследования микроstructures образцов (SEM) синтезированных сплавов представлены на рис. 3. Кратковременная кислотная обработка (травление) поверхности шлифа (рис. 3, а'–в') образцов выявила, что синтезированные ВЭС с низким содержанием Al ( $x = 0,2$ ) имеют высокую стойкость к кислотной среде и являются однофазными, что согласуется с данными РФА. При повышении концентрации Al ( $x > 0,6$ ) у полученных сплавов наблюдается четко выраженная композиционная структура. Следует отметить, что характерный размер дисперсионных выделений составлял 100–150 нм. Как видно из рис. 3, в, в', форма дисперсионных выделений близка к сферической.

Анализ структурных составляющих полученных сплавов показал, что ВЭС имеют двухфазный состав: твердый раствор на основе γ/α-железа и твердый раствор на основе β-фазы (интерметаллида NiAl).

Кислотная обработка поверхности образцов выявила, что сплавы имеют явно выраженную композиционную структуру. При этом малый размер структурных составляющих (~50÷100 нм) не позволил исследовать их состав методами локаль-

Таблица 2

**Результаты анализа (EDS), мас.%, поверхности образца NiCrCoFeMn–Al<sub>1,0</sub> до и после кислотной обработки**

Состояние	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
До травления	15,0	17,0	13,8	17,2	19,0	18,0
После травления	1,1	48,7	11,3	31,4	7,5	–

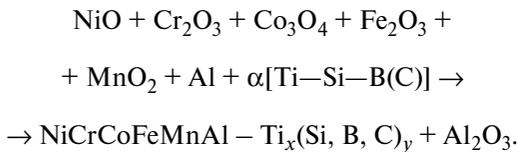
ного энергодисперсионного анализа. В связи с этим представляло интерес изучить, что формирует матрицу и дисперсионные выделения с характерным размером. Полученная наноразмерная композиционная структура исследуемых ВЭС является необычной, и в перспективе такие составы могут использоваться в качестве конструкционных материалов различного применения.

**Синтез литого ВЭС системы NiCrCoFeMn с комплексным легированием (Ti–Si–B(C))<sub>x</sub>**

Формирование литых ВЭС методами СВС-металлургии с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора на основе системы Ti–Si–B(C) непосредственно в реакционную смесь исследовано впервые. Основная задача на этом пути состоит в обеспечении контролируемого фазового состава и получении заданной

структуры, состоящей из матрицы на основе ВЭС базовой системы (Co—Cr—Fe—Ni—Mn) и упрочняющих структурных выделений на основе боридов и силицидов металлов (Ti(Cr)C, Ti(Cr)B<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и др.). Большинство элементов, входящих в исследуемый состав ВЭС, обладают реакционной способностью и могут оказывать взаимное влияние на протекание химических реакций при взаимодействии состава в волне горения. Следует отметить, что исследуемый базовый сплав (так называемый сплав Кентора) соответствует исходным «классическим» представлениям о ВЭС и является монофазным. Однако ранее было показано, что этот сплав обладает низкими прочностными свойствами [4], в том числе при использовании методов СВС-металлургии [33, 34]. Поэтому формирование новых структурных элементов может позволить повысить прочностные свойства целого класса ВЭС на основе системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn. В рамках данного раздела исследований особое внимание было уделено поиску и апробации режимов синтеза высокоэнтропийных сплавов Co—Cr—Fe—Ni—Mn с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора на основе системы Ti—Si—B(C) с участием металлов Si, B и C.

Химическая схема синтеза исследуемых составов следующая:



Видеорегистрация процесса горения изучаемых составов показала, что при увеличении концентрации комплексного модификатора до 8 мас.% в исходном СВС-составе они способны к горению, при этом в выбранном интервале  $\alpha$  (0—8 мас.%) продукты синтеза имели литой вид, однако при  $\alpha = 6\div 8$  мас.% обладали низкой пластичностью и разрушались после незначительного ударного воздействия. Исследования структуры полученных продуктов выявили значительные выделения карбидных и боридных фаз в объеме материала, в том числе образование сложных интерметаллидов, что, по-видимому, и является причиной повышенной хрупкости при большей концентрации комплексного модификатора на основе системы Ti—Si—B(C). Исходя из анализа полученных данных можно сделать заключение,

что рассматриваемые составы с концентрацией комплексного модификатора ниже 6 % являются более перспективными для продолжения исследований.

В случае  $\alpha < 6$  % все полученные образцы имели литой вид и при перегрузке свыше 30g формировались слитки с четким разделением фаз. Увеличение содержания модификатора ( $\alpha$ ) приводило к заметному снижению скорости горения (рис. 4).

Известно, что ВЭС на основе системы NiCrCoFeMn имеет однофазную структуру и обладает повышенной пластичностью [3—6]. Введение  $\alpha[\text{Ti—Si—B(C)}]$  в состав исходной смеси позволяет контролируемо формировать композиционную структуру на основе ВЭС, где в однородной матрице наблюдаются выделения упрочняющих структурных включений. Контролируемые добавки «легких» компонентов дают возможность снизить плотность получаемых ВЭС и одновременно улучшить физико-механические характеристики. Одновременное введение в состав сплава кремния и бора является положительным фактором, так как будет способствовать увеличению стойкости сплавов к окислению.

В экспериментах по варьированию перегрузки от 20g до 70g установлено, что при синтезе сплавов в данной системе наиболее оптимальным интервалом является  $(65 \pm 5)g$ . Повышенные значения перегрузки (по сравнению с предыдущими исследованиями) объясняются тем, что синтезированные ВЭС имеют в своем составе более тугоплавкие структурные компоненты (бориды и силициды).

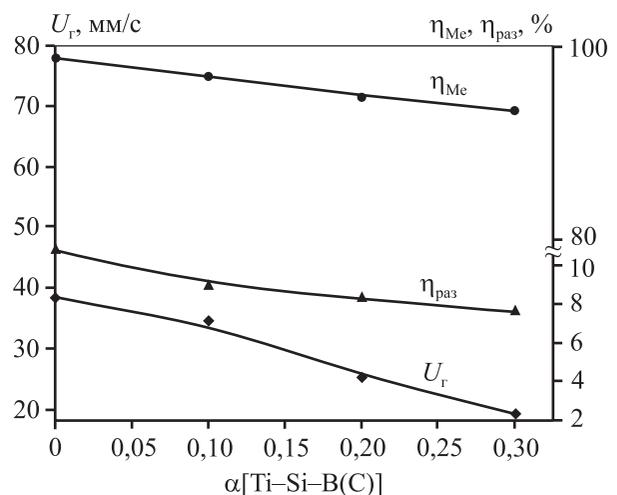
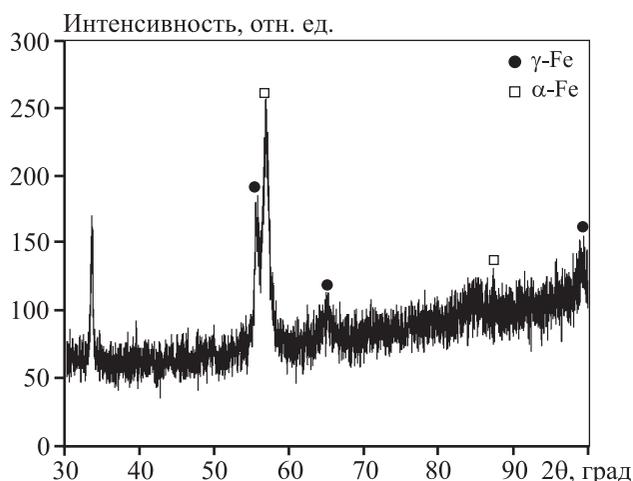


Рис. 4. Результаты измерения скорости горения ( $U_g$ ), глубины разброса ( $\eta_{раз}$ ) и полноты выхода ( $\eta_{Me}$ ) металлической (целевой) фазы для синтезированных сплавов (Ni—Cr—Co—Fe—Mn—Al)/ $\alpha[\text{Ti—Si—B(C)}]$



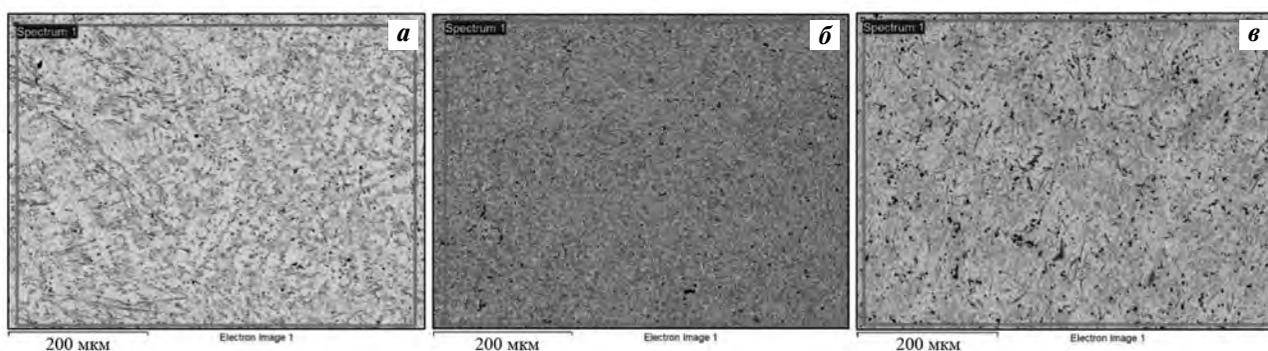
**Рис. 5.** Типичная дифрактограмма полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C)

Анализ дифрактограмм полученных образцов не выявил существенных изменений фазового состава — все они состояли из ОЦК- и ГЦК-твердого раствора на основе решетки железа. По-видимому, концентрация структурных выделений была ниже предела чувствительности метода. Типичная дифрактограмма представлена на рис. 5. При увеличении вводимого комплексного модификатора наблюдается только небольшое взаимное изменение соотношения формируемых твердых растворов.

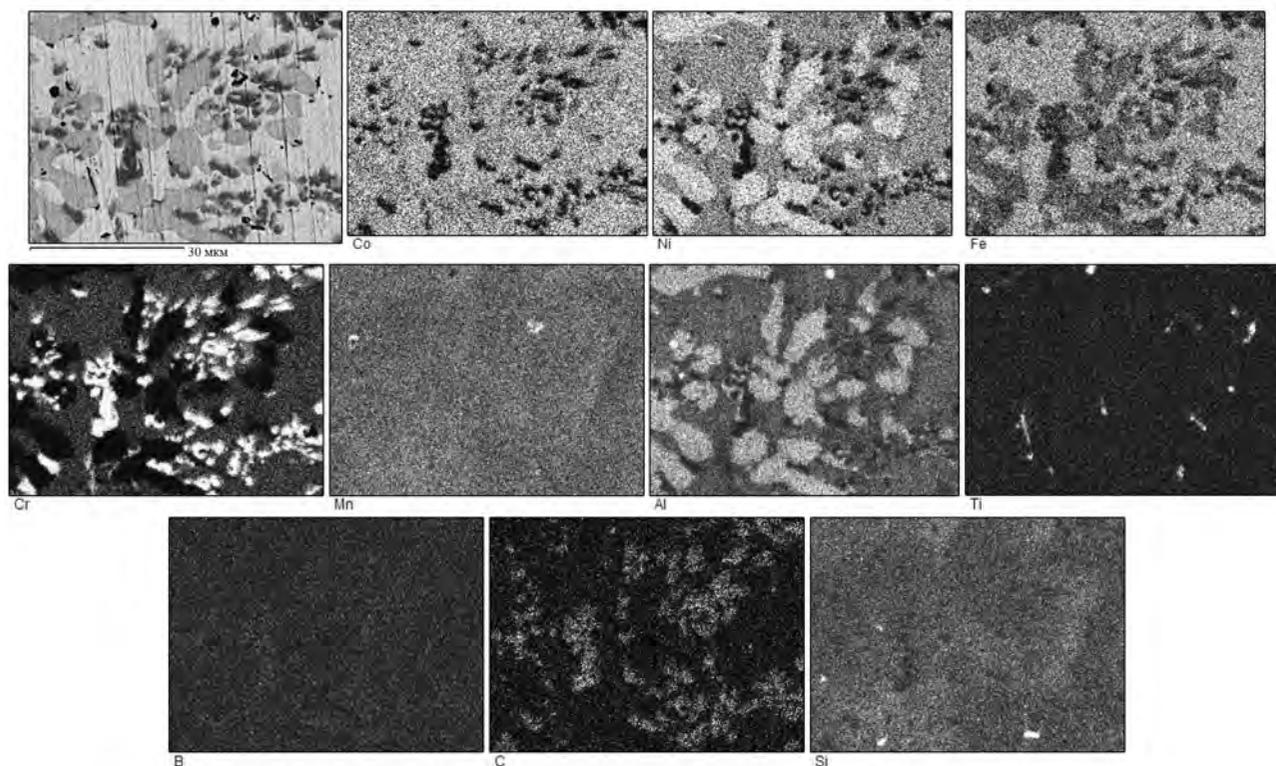
Анализ микроструктур полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) показал (рис. 6), что все целевые элементы присутствуют в их составах и равномерно распределены по объему слитка, т.е. обеспечивается однородная структура. При большем увеличении и анализе структурных компонентов на картах распределения элементов

(рис. 7–9) выявлено, что в матрице на основе ВЭС наблюдаются выделения новых структурных элементов. Их сочетание, расположение и морфология зависят от количества вводимой комплексной модифицирующей добавки. При малой ее концентрации (рис. 7) заметны равноосные выделения фазы, обогащенной хромом и кремнием, и высокодисперсные отдельные выделения карбида титана. Бор относительно равномерно распределен по объему сплава. При повышенном содержании добавки (рис. 8) наблюдается изменение морфологии выделений фазы, обогащенной хромом и кремнием, с равноосной на пластинчатую. Также происходит формирование четко выраженных выделений, обогащенных алюминием. По-видимому, это следствие того, что в реакции восстановления частично принимают участие вводимые компоненты добавки (Ti, B, Si). Как результат, часть алюминия, не задействованного в восстановлении, попадает в целевые продукты, формируя зоны повышенной концентрации Al, которые хорошо совпадают с зонами повышенной концентрации Ni. Дальнейшее увеличение концентрации вводимой добавки приводит к заметным изменениям структуры (рис. 9), которая имеет явно выраженную композитную направленность — наблюдаются выделения боридных ( $Cr-B_x$ ), карбидных ( $Ti-C_x$ ) и силицидных ( $Ti(Cr)-Si_x$ ) фаз.

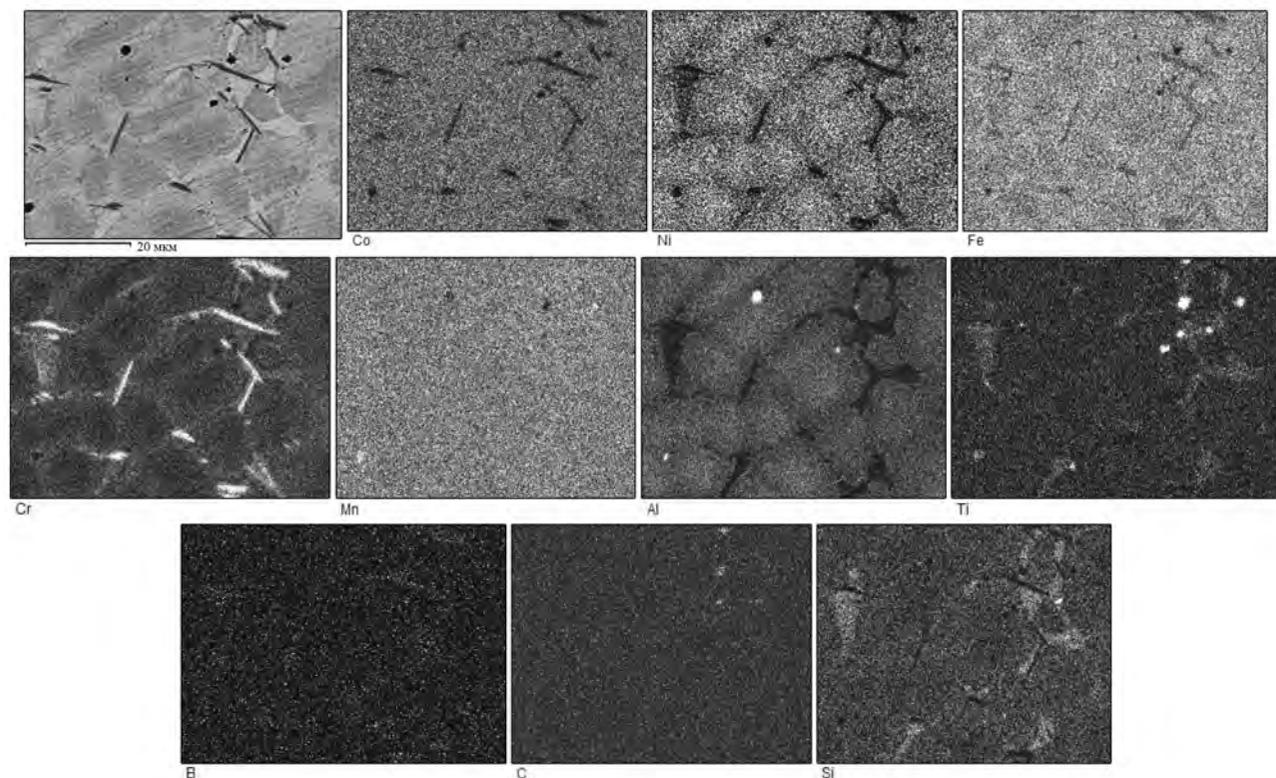
Таким образом, анализ микроструктуры и структурных составляющих показывает, что вводимые добавленные компоненты Ti, Si и B преимущественно концентрируются в областях, обогащенных хромом. Железо, никель кобальт и марганец формируют матрицу. Наблюдаемая структура ВЭС может иметь практический интерес в силу своей явно выраженной композиционности.



**Рис. 6.** Микрофотографии структур полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) в количестве 1 мас.% (а), 4 % (б) и 8 % (в)



**Рис. 7.** Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) в количестве 1 мас.%



**Рис. 8.** Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti–Si–B(C) в количестве 4 мас.%

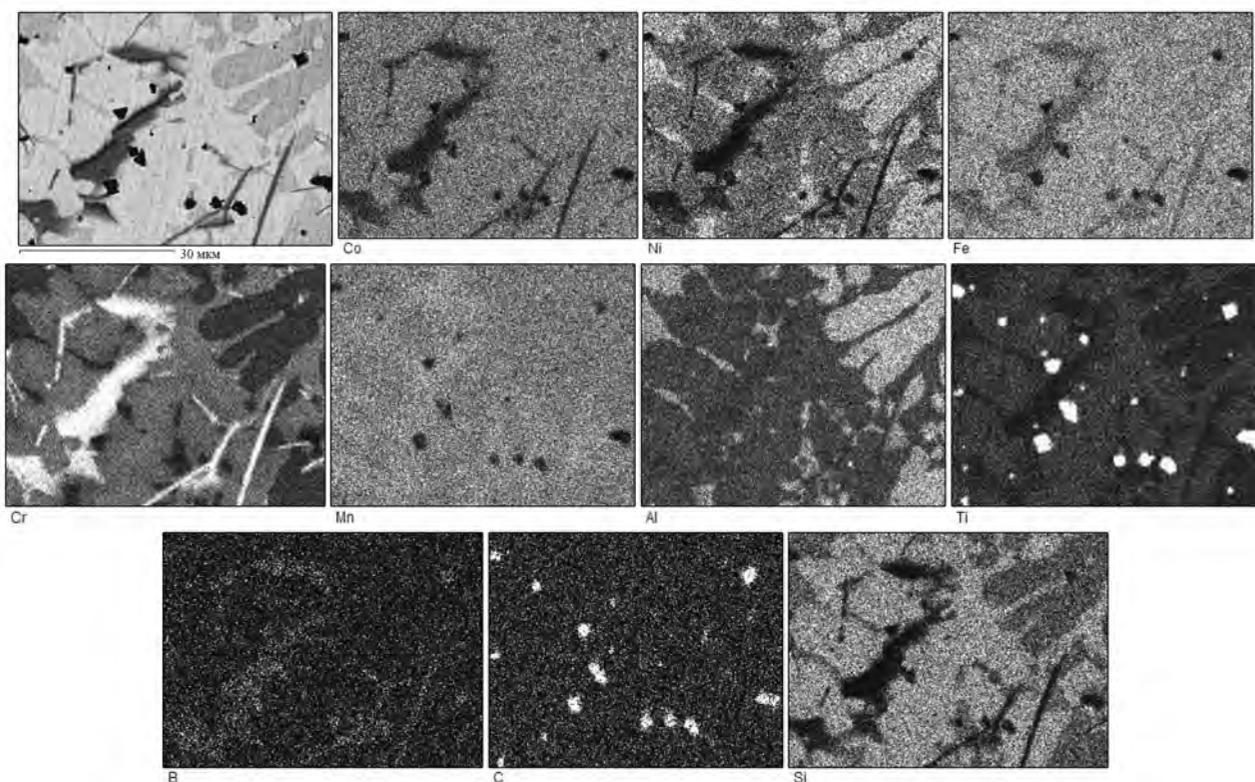


Рис. 9. Карта распределения элементов полученного сплава NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) в количестве 8 мас.%

## Заключение

В рамках данной работы впервые экспериментально показана возможность получения литых высокоэнтропийных сплавов на основе системы Co—Cr—Fe—Ni—Mn методами СВС-металлургии с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора, на основе системы Ti—Si—B(C) непосредственно в реакционную смесь (*in situ* СВС). Анализ микроструктуры полученных сплавов NiCrCoFeMn при введении комплексной модифицирующей добавки Ti—Si—B(C) выявил, что все целевые элементы присутствуют в составе полученных материалов и равномерно распределены по объему слитка. При увеличении содержания добавки микроструктура продуктов синтеза формируется на основе матрицы из ВЭС и наблюдаются выделения новых структурных элементов на основе карбидов и боридов титана. Морфология и концентрация таких выделений зависят от количества добавки.

Исследованы составы системы NiCrCoFeMn—Al<sub>x</sub> с высоким содержанием Al (от 0,2 до эквимо-

лярного состава ( $x = 1$ )). При анализе микроструктуры синтезированных ВЭС с высокой концентрацией Al ( $x > 0,6$ ) установлено, что она является иерархической. Композиционная структура изучаемых составов формируется из матрицы, состоящей из фазы NiAl, а многочисленные дисперсионные наноразмерные выделения (~100 нм) — из твердого раствора на основе Cr и Fe.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых материалов на основе ВЭС и предлагаемого метода их получения для создания объемных наноструктурных материалов. Получение металлических композиционных материалов на основе нового принципа формирования полиметаллических сплавов с заданной структурой будет способствовать дальнейшему расширению базовых знаний для создания новых материалов на основе ВЭС, а также появлению новых образцов техники с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-08-01108).

## Литература/References

1. Roger C. Reed. The superalloys: Fundamentals and applications. Cambridge — New York: Cambridge University Press, 2006. <http://www.cambridge.org/9780521859042>.
2. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: Изд-во МИСиС, 2008. Kolobov Yu.R., Kablov E.N., Kozlov E.V. Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening: monograph. Moscow: MISIS, 2008 (In Russ).
3. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299—303.
4. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Mater.* 2006. Vol. 31. No. 6. P. 633—648.
5. Gorr B., Azim M., Christ H.-J., Mueller T., Schliephake D., Heilmaier M. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 624. No. 9. P. 270—278.
6. Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. Mechanical performance of the  $Al_xCoCrCuFeNi$  high-entropy alloy system with multi-principal elements. *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. Vol. 36. P. 1263—1271.
7. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448—511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
8. Gorsse S., Miracle D.B., Senkov O.N. Mapping the world of complex concentrated alloys. *Acta Mater.* 2017. Vol. 135. P. 177—187. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.06.027.
9. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. No. 3. P. 107—123. DOI:10.1080/21663831.2014.912690.
10. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1—93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
11. Tsai Ming-Hung. Physical properties of high entropy alloys. *Entropy.* 2013. Vol. 15. No. 12. P. 5338—5345
12. Yeh Jien-Wei, Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Overview of high-entropy alloys. In: *High-entropy alloys fundamentals and applications*. Switzerland: Springer, 2016. P. 1—19.
13. Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N., Woodward Ch., Uchic M.D., Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy.* 2014. Vol. 16. No. 1. P. 494—525.
14. Zhijun Wang, Sheng Guo, Qing Wang, Zhiyuan Liu, Jincheng Wang, Yong Yang, Liu C.T. Nanoindentation characterized initial creep behavior of a high-entropy-based alloy CoFeNi. *Intermetallics.* 2014. Vol. 53. P. 183—186.
15. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. No. 9. P. 1758—1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
16. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys. *Intermetallics.* 2011. Vol. 19. No. 5. P. 698—706. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.01.004.
17. Juan C.-Ch., Tseng K.-K., Hsu W.-L., Tsai M.-H., Tsai Ch.-W., Lin Ch.-M., Chen S.-K., Lin S.-J., Yeh J.-W. Solution strengthening of ductile refractory  $HfMo_xNbTaTiZr$  high-entropy alloys. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 175. P. 284—287.
18. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory  $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$  alloy. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 529. No. 1. P. 311—320. DOI: 10.1016/j.msea.2011.09.033.
19. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 5. P. 1545—1557. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.032.
20. Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr—Nb—Ti—V—Zr system. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 565. P. 51—62. DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.018.
21. Han Z.D., Luan H.W., Liu X., Chen N., Li X.Y., Shao Y., Yao K.F. Microstructures and mechanical properties of  $Ti_xNbMoTaW$  refractory high-entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 712. No. 17. P. 380—385. doi:10.1016/J.MSEA.2017.12.004.
22. Guo N.N., Wang L., Luo L.S., Li X.Z., Chen R.R., Su Y.Q., Guo J.J., Fu H.Z. Microstructure and mechanical properties of refractory high entropy ( $Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi$ ) BCC/ $M_5Si_3$  in-situ compound. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 660. P. 197—203. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.11.091.
23. Juan C.-C., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Lin C.-M., Wang W.-R., Yang C.-C., Chen S.-K., Lin S.-J., Yeh J.-W. Enhanced mechanical properties of  $HfMoTaTiZr$  and  $HfMoNbTaTiZr$  refractory high-entropy alloys. *Intermetallics.* 2015. Vol. 62. P. 76—83. DOI: 10.1016/J.INTERMET.2015.03.013.
24. Stepanov N.D., Yurchenko N.Yu., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A. Effect of Al on structure and mechanical properties of  $Al_xNbTiVZr$  ( $x = 0, 0.5, 1,$

- 1.5) high entropy alloys. *Mater. Sci. Technol.* 2015. Vol. 31. P. 1184—1193. DOI: 10.1179/1743284715Y.0000000032.
25. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. No. 15. P. 5743—5755. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.
26. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *JOM.* 2015. Vol. 67. No. 10. P. 2262—2270. DOI: 10.1007/s11837-015-1589-z
27. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Mater.* 2016. Vol. 112. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.005.
28. Zhu G., Liu Y., Ye J. Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 44. P. 35—41. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.01.005.
29. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Sokolovsky V.S., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. An AlNbTiVZr<sub>0.5</sub> high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 161. P. 136—139. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.099.
30. Sanin V.N., Ikonnikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of nickel aluminide based eutectic alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 6. P. 613—619. DOI: 10.3103/S1067821214060212.
31. Sanin V., Andreev D., Ikonnikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys and composites based on them by combined centrifugal casting — SHS Process. *Open J. Met.* 2013. Vol. 3. No. 2B. P. 12—24. DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.
32. Санин В.Н., Юхвид В.И., Иконников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.Д., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов. *Докл. Академии наук.* 2016. Т. 470. No. 4. С. 421—426. DOI: 10.7868/S0869565216280124. Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikonnikov D.M., Andreev D.E., Sakhkova N.D., Alymov M.I. SHS metallurgy of cast high-entropy alloys based on transition metals. *Doklady Akademii nauk.* 2016. Vol. 470. No. 4. P. 421—426 (In Russ.).
33. Klimova M., Stepanov N., Shaysultanov D., Chernichenko R., Yurchenko N., Sanin V., Zhrebtsov S. Microstructure and mechanical properties evolution of the Al, C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy during cold rolling. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 53. <https://doi.org/10.3390/ma11010053>
34. Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N., Shaysultanov D., Sanin V., Zhrebtsov S. Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Intermetallics.* 2018. Vol. 96. P. 63—71. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.014>.

## КАФЕДРЕ МЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИРНИТУ – 90 ЛЕТ НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ

© 2020 г. **Н.В. Немчинова**

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ)

**Немчинова Н.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

**Nemchinova N.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (IrNRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Первая металлургическая кафедра была образована в далеком 1930 году при основании металлургического факультета (одного из трех) первого технического учебного заведения в Иркутске — Сибирского горного института, образованного в связи с развитием производительных сил Восточной Сибири. Значительную роль в промышленности края и страны играла добыча угля, цветных и редких металлов. Необходимо было формировать золотой запас государства (участие Сибири в добыче золота по стране составляло 40 %, слюды — 90 %), развивать тяжелую промышленность. Однако насыщенность этих отраслей производства инженерными и техническими кадрами была недостаточной [1, 2].

Вопрос об образовании высшего технического учебного заведения именно в Иркутске возник в связи с переездом сюда из Москвы в 1929 г. по распоряжению И.В. Сталина правления АО «Союз-золото».

Первая металлургическая кафедра называлась «Металлургия золота», поскольку регион Сибири и Дальнего Востока нуждался в квалифицированных специалистах в этой области металлургии. Новые золотоизвлекательные фабрики испытывали огромную потребность в квалифицированных инженерных кадрах. Первый выпуск инженеров-металлургов был всего 5 человек.

Широкое развитие в 50-х годах прошлого столетия алюминиевой промышленности требовало от сотрудников кафедры выполнения большого объема прикладных исследований в области производства глинозема, процессов сгущения и промывки пульпы в производстве глинозема и их

интенсификации. В 1965 г. кафедра была переименована и стала называться «Металлургия благородных и легких металлов».

В 1937 г. в связи со строительством на Урале, в Сибири, на Крайнем Севере и Дальнем Востоке крупных металлургических предприятий по производству меди, никеля, олова, свинца, цинка была создана новая кафедра — «Металлургия цветных металлов», которая в 1962 г. была реорганизована в кафедру «Металлургия тяжелых и редких металлов».

Объем и актуальность работ в области электрометаллургии алюминия и пирометаллургии кремния особенно возросли, начиная с 90-х годов, когда была создана в 1993 г. кафедра «Электрометаллургия легких металлов».



Н.В. Немчинова



Иркутский национальный исследовательский технический университет

В связи с организационными изменениями структуры университета в 1996 г. все три металлургические кафедры были объединены в одну с ныне существующим названием «Металлургия цветных металлов».

Первым заведующим кафедрой «Металлургия золота» с 1930 по 1957 г. был доц. В.Р. Хохлов. Затем (1957—1987 гг.) кафедру возглавлял проф. И.К. Скобеев, которого сменил проф. Г.Г. Минеев (1987—2006 гг.). Смежные металлургические кафедры возглавляли: доц. В.А. Оглодков (кафедра «Металлургия цветных металлов», 1937—1941 гг.), доц. А.П. Сериков (1941—1962 гг.); проф. А.П. Надольский (кафедра «Металлургия тяжелых и редких металлов», 1962—1972 гг.), проф. В.Э. Клёц (1972—1985 гг. и 1989—1996 гг.), проф. О.М. Катков (1985—1989 гг.); проф. Б.И. Зельберг (кафедра «Электрометаллургия легких металлов», 1993—1996 гг.).

В 2006—2007 гг. кафедрой руководила проф. Е.В. Зелинская. С 2007 по апрель 2011 г. кафедру возглавлял проф. В.И. Седых. В настоящее время кафедрой «Металлургия цветных металлов» руководит докт. техн. наук, проф. Н.В. Немчинова.

Работники кафедры в разные периоды времени, авторы и соавторы научных трудов, преподаватели-совместители: Л.А. Анфиловова, А.В. Апончук, О.Н. Белькова, С.А. Богидаев, А.В. Виноградова, Р.М. Выгода, И.Г. Гамаюнов, В.Г. Григорьев, В.М. Гуртовой, Н.В. Евсеев, В.Н. Житкевич, И.А. Жучков, А.И. Карпухин, Э.В. Комогорцева, Д.Я. Левинский, Ю.Д. Матыскин, А.Д. Михнёв, В.В. Наумов, В.И. Назаров, О.А. Пунишко, А.Л. Перепелица, Н.В. Подкопаев, В.И. Потапов, С.Б. Полонский, А.В. Ратманов, В.И. Саламатов, Ю.Г. Середкин, Ю.В. Сокольникова, Г.Н. Сосновский, С.В. Степанов, В.Н. Федосов, М.Ф. Хабров, В.С. Хейфец,

И.М. Христюк, В.И. Чалых, А.Е. Черных, В.С. Шадис, А.А. Яковлева и др.

В качестве членов государственных экзаменационных комиссий, рецензентов выпускных квалификационных работ, оппонентов диссертационных работ сотрудников и аспирантов кафедры, членов рабочих групп по разработке образовательных стандартов, экспертов при проведении студенческих чемпионатов по решению металлургических кейсов активно участвовали и участвуют представители предприятий и организаций металлургического профиля: Н.Л. Агапова, О.С. Анисимова, Б.И. Аюшин, Д.З. Баймашев, В.Ю. Бажин, С.В. Баликов, А.И. Бегунов, Н.В. Белоусова, Е.В. Богатырева, Ю.В. Богданов, В.Н. Бричкин, В.А. Бычинский, О.В. Буц, М.В. Величко, А.А. Власов, С.В. Власов, Л.А. Воропанова, Г.И. Войлошников, Л.В. Гавриленко, М.А. Глушкевич, Е.С. Горланов, Ю.Е. Емельянов, Е.Ю. Зенкин, С.А. Иванец, А.Ю. Коблов, О.В. Кремлёва, В.К. Крючков, П.Б. Кузьмин, В.Г. Лобанов, И.В. Логинова, В.В. Лодейщиков, С.В. Мамяченков, А.И. Непомнящих, Ю.Л. Николаев, Д.С. Орлов, П.В. Поляков, С.Г. Рыбкин, А.Е. Сенченко, Е.Н. Селиванов, В.М. Сизяков, В.П. Тарасов, А.Ю. Тенигин, Е.В. Тимкина (Саргаева), В.А. Утков, С.Н. Федоров, О.Д. Хмельницкая, Л.В. Черняховский, В.Е. Черных, К.В. Чудненко, И.И. Шепелев, Я.М. Шнеерсон, С.Ю. Шишкин и многие-многие другие.

### **Выпускники кафедры металлургии цветных металлов Иркутского политеха**

За годы своего существования металлургические кафедры подготовили для цветной метал-

лургии бывшего СССР, стран ближнего и дальнего зарубежья более 3,5 тыс. специалистов. Многие выпускники стали крупными руководителями промышленности, научных организаций цветной металлургии, представителями государственной власти, ректорами высших учебных заведений, руководителями подразделений различного уровня. Среди выпускников С.Б. Леонов — чл.-кор. РАН, ректор ИрГТУ с 1978 по 1999 г.; проф. В.В. Мечев и проф. И.И. Смирнов, в разные годы занимавшие должность ректора Красноярского государственного университета цветных металлов и золота. Почти 25 лет возглавлял Красноярский аффинажный завод лауреат Ленинской премии Б.М. Грайвер. Генеральные директора АО «Иргиредмет» — А.С. Синакевич и, в настоящее время, В.А. Дементьев. Существенный вклад в развитие АО «ВАМИ» (г. Санкт-Петербург) внесли выпускники кафедры: директор В.П. Ланкин, зам. директора по науке Э.А. Янко, вед. специалист по производству магния лауреат Государственной премии А.Н. Татакин. Директором АО «СибВАМИ» (филиал «ВАМИ») в г. Иркутске являлся Ю.С. Махалов, зам. директора — лауреаты Государственной премии РФ А.Е. Черных и В.И. Чалых. Э.П. Бочкарев — чл.-кор. РАН, лауреат Ленинской премии, директор института «Гиредмет» (г. Москва); И.И. Смирнов — директор института «Гидроцветмет» (г. Новосибирск); Ю.П. Купряков — директор института «Вторцветмет» (г. Донецк); В.П. Савраев — директор института «ВНИИЦветмет» (г. Усть-Каменогорск); В.В. Мечев — директор института «Гинцветмет» (г. Москва). Многие выпускники кафедры сделали блестящую карьеру на производстве, среди них В.И. Долгих — первый секретарь Красноярского крайкома КПСС, член ЦК КПСС, депутат Верховного Совета СССР седьмого и восьмого созывов, дважды Герой Социалистического Труда, директор Норильского горно-металлургического комбината.

Среди выпускников кафедры хочется также отметить следующих: В.И. Скорняков — ранее первый вице-президент ОАО «СУАЛ-холдинг»; В.П. Кадричев — директор Новокузнецкого алюминиевого завода; И.Г. Турушев — директор Красноярского алюминиевого завода; А.Г. Баранцев — ранее директор Красноярского и Братского алюминиевых заводов, в настоящее время президент компании ООО «ИСО»; Н.С. Клещенко — директор и С.Н. Сутурин — гл. инженер, лауреат Государственной премии Новосибирского оловокомбина-

та; Ю.И. Колетников — директор комбината «Тувакобальт»; Б.Н. Захаров — директор свинцового завода комбината «Дальполиметалл»; А.И. Яковлев — директор Дукатского ГОКа; В.Д. Мурашов и Д.Я. Ковалев — ранее директора Южно-Уральского никелевого комбината; В.Е. Черных — ген. директор ООО «Инновационные технологии экологии и металлургии». Выпускник И.Н. Волохов является ген. директором ООО «РУСАЛ Тайшетский алюминиевый завод». Недавние выпускники кафедры — Е.Ю. Курьянов и Е.А. Попов — управляющие директора АО «РУСАЛ Красноярск» и АО «РУСАЛ Саяногорск» соответственно. В настоящее время депутатом Законодательного собрания Иркутской обл. является выпускник кафедры Г.В. Истомин. В свое время первым секретарем Иркутского обкома КПСС, председателем Иркутского облисполкома, ген. директором ЗАО «Лензолото», председателем ООО «Энергопром» по Восточной Сибири, чрезвычайным и полномочным послом РФ в Гвинее являлся также выпускник кафедры В.И. Потапов [3].

В целом за 90-летнюю историю кафедра «Металлургия цветных металлов» оказала существенное влияние на развитие и совершенствование производства легких, благородных и редких металлов и металлургического кремния в Сибири, Забайкалье, на Крайнем Севере и Дальнем Востоке России, а также в странах СНГ, Монголии.

## Научные школы кафедры металлургии цветных металлов

Металлургические исследования на кафедре начались с момента ее основания. Первые преподаватели факультета и кафедры доценты-металлургии В.Р. Хохлов и В.А. Оглодков разрабатывали технологию извлечения золота из руд, вели технологическую оценку новых месторождений, консультировали изыскателей и проектантов создаваемых предприятий золоторудной промышленности.

Углубление и расширение исследований произошло с приходом на металлургический факультет И.К. Скобеева (в 1939 г.), который за 50 лет работы в университете выполнил фундаментальные исследования процессов обезвоживания рудных пульп, нашел оригинальные решения по усовершенствованию технологии извлечения золота из упорных руд и концентратов, переработке нестандартного алюминиевого сырья, внес весомый вклад в изучение и создание технологии переработки новых



Хохлов  
Василий Родионович  
(1902—1970)



Оглолков  
Владимир Алексеевич



Скобеев  
Иван Константинович  
(1905—1991)



Сериков  
Александр Павлович  
(1909—1994)

видов редкометаллического сырья. Создал авторитетную научную школу, И.К. Скобеев подготовил 5 докторов и 46 кандидатов наук. Его учениками и научными преемниками стали засл. деятели науки (науки и техники) РФ А.И. Бегунов, В.В. Лодейщиков, А.С. Черняк, Г.Г. Минеев.

Развитие исследований по металлургии цветных металлов связано с именем доц. А.П. Серикова, пришедшего в горно-металлургический институт в 1940 г., который отличался глубоким знанием производства тяжелых цветных металлов, читал курс теории металлургических процессов, что стимулировало постановку актуальных НИР.

Существенное развитие научных работ этого профиля и подготовку научных кадров обеспечил проф. А.Л. Цефт, работавший в институте с 1951 по 1958 г. Поставленные им исследования включали изучение кинетики и механизма металлургических процессов, поиск новых гидрометаллургических методов извлечения цветных металлов, в том числе солевыми растворителями. Многие из работ отличались новизной, а некоторые опережали свое время. Действительный член Казахской Академии наук А.Л. Цефт оказал сильное влияние на углубление исследований не только в Иркутском институте, но и других научных учреждениях Восточной Сибири. Среди учеников и последователей А.Л. Цефта и А.П. Серикова — проф. В.Э. Клёц и проф. А.Д. Михнёв (в свое время зав. кафедрой благородных и редких металлов Красноярского государственного университета цветных металлов и золота, ныне Сибирский федеральный университет). Ими выполнены исследования процессов выщелачивания медно-никелевых сульфидных

концентратов, их комплексного использования, созданы новые методы осаждения металлов из растворов.

Крупным ученым в области высокотемпературных электрометаллургических процессов был проф. О.М. Катков, подготовивший 8 кандидатов наук. Исследования О.М. Каткова и его сотрудников выполнялись в тесной связи с требованиями производства. Не стареют его монографии, учебные пособия по переработке оловянных концентратов и интенсификации процессов выплавки технического кремния.

Требования времени обусловили развитие исследований по металлургии редких металлов. Их постановке способствовал курс лекций этого профиля В.Р. Хохлова, А.П. Надольского, А.С. Черняка, Л.А. Анфиловой. Эти лекции оказали неоценимую услугу и выпускникам кафедры в АО «Иргиредмет», которым пришлось решать сложные задачи создания химической технологии извлечения радиоактивных и редких металлов из нетрадиционных видов минерального сырья. Инициатором и научным руководителем исследований по редким металлам стал проф. А.П. Надольский, выполнивший с сотрудниками и аспирантами комплекс серьезных исследований по извлечению вольфрама, молибдена, рассеянных элементов.

В 1984 г. на кафедру «Металлургия легких и благородных металлов» из АО «Иргиредмет» был приглашен выпускник кафедры, докт. техн. наук Г.Г. Минеев, в 1987 г. ставший ее заведующим. Г.Г. Минеев — ученый-металлург широкого профиля, заслуженный деятель науки РФ, автор более 400 научных трудов, включая 3 учебника, 10 моно-



Цефт  
Адриан Лукьянович  
(1904—1971)



Катков  
Олег Милетьевич  
(1925—2000)



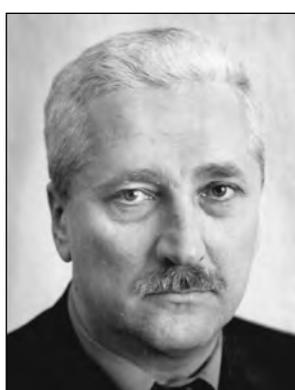
Надольский  
Анатолий Павлович  
(1918—1981)



Клёц  
Виктор Элиазарович  
(1929—2012)



Минеев  
Геннадий Григорьевич  
(род. в 1936 г.)



Зельберг  
Борис Ильич  
(род. в 1946 г.)



Баранов  
Анатолий Никитич  
(род. в 1946 г.)

графий, основоположник пионерских исследований по биометаллургии золота и серебра, кучному и подземному выщелачиванию. За многолетнюю научную деятельность им подготовлены 5 докторов наук, 14 кандидатов наук, внедрены в производство новые технологические процессы.

Профессор В.Э. Клёц — выпускник кафедры 1952 г., после окончания в течение одного года работал в г. Орск на комбинате «Южуралникель», после чего всю свою трудовую деятельность посвятил родному «политеху». Он подготовил 7 кандидатов наук в области металлургии тяжелых цветных металлов, металлургии кремния, автор более 250 научных трудов.

Б.И. Зельберг — докт. техн. наук, проф., автор и соавтор 460 научных трудов, в том числе 38 монографий, учебников и справочников, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премии Правительст-

ва РФ — в течение своей профессиональной деятельности специализируется в области создания энергоресурсосберегающих, экологически чистых технологий в промышленности, в том числе при производстве алюминия и кремния. Подготовил 1 доктора и 12 кандидатов наук. В настоящее время — ген. директор ООО «Спецстройинвест» (г. Иркутск).

Профессор кафедры (работает на ней с 1984 г.), докт. техн. наук, проф., автор свыше 270 научных работ, лауреат премии губернатора Иркутской обл. (2003 г.) А.Н. Баранов, основным направлением научной деятельности которого является разработка прогрессивных технологий в области экологии алюминиевой промышленности, подготовил 10 кандидатов и 1 доктора технических наук, которые успешно трудятся в ООО «Инженерно-технологический центр РУСАЛ», СФУ и в стенах ИРННТУ.

Н.В. Немчинова после окончания ИПИ в 1989 г. осталась работать на родной кафедре. Пройдя ступени научно-педагогической деятельности: стажер-исследователь, инженер, аспирант, ст. преподаватель, доцент, зав. кафедрой металлургии цветных металлов, продолжила исследования и научные разработки в области получения и рафинирования металлургического кремния, создав научную школу. Всего подготовила 9 кандидатов

наук в области металлургии кремния, электрометаллургии алюминия, производства глинозема.

Кандидаты и доктора технических наук, подготовленные под руководством сотрудников кафедры за всю историю ее существования, успешно трудились и трудятся в различных организациях и предприятиях металлургической отрасли: ПАО «РУСАЛ Братск» (Братский алюминиевый завод и филиал в г. Шелехов), ООО «РУСАЛ Ин-



Н.В. Немчинова в научно-исследовательской лаборатории кафедры



Встреча на IX Международном конгрессе и выставке «Цветные металлы и минералы — 2017»  
(г. Красноярск, сентябрь 2017 г.)

Слева направо: проф. В.Н. Бричкин (зав. кафедрой металлургии Санкт-Петербургского горного университета), Н.В. Немчинова; проф. С.С. Набойченко (чл.-кор. РАН, в то время зав. кафедрой металлургии цветных металлов УрФУ, г. Екатеринбург)



С коллегами-металлургами Санкт-Петербургского горного университета (2018 г.)  
Слева направо: канд. техн. наук А.А. Власов, проф. В.М. Сизяков, проф. Н.В. Немчинова, проф. В.Н. Бричкин,  
проф. В.Ю. Бажин, канд. техн. наук А.В. Сайтов



Коллектив кафедры металлургии цветных металлов (2020 г.)  
1 ряд: доц. Т.С. Минеева, проф. А.Н. Баранов, зав. кафедрой Н.В. Немчинова, техник П.Н. Горяшин, аспирант Т.А. Карканица  
2 ряд: уч. мастер Т.Д. Рахменкулова, доц. А.А. Тютрин, зав. лабораториями А.И. Барахтенко, доц. М.Ю. Кузьмина,  
доц. В.В. Жмурова, доц. А.В. Аксёнов, доц. С.С. Бельский, аспирант Хоанг Ван Виен  
3 ряд: специалист по УМР В.В. Бусько, доц. А.В. Никаноров, магистрант А.А. Володькина, уч. мастер Н.А. Бахматова,  
доц. О.В. Белоусова, доц. М.П. Кузьмин, аспирант А.Э. Бараускас, доц. А.А. Васильев, аспирант А.А. Козлов, аспирант М.Н. Рыбина

женерно-технологический центр» (г. Красноярск и предприятие в г. Ачинске), ООО «НИИПИ «Технологии обогащения минерального сырья» (г. Иркутск), Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), АО «СибВАМИ» (г. Иркутск), ООО Управляющая компания «Металлоинвест» (г. Москва), АО «Иргиредмет» (г. Иркутск).

В настоящее время назначение кафедры «Металлургия цветных металлов» — подготовка бакалавров, магистров по направлению «Металлургия» для предприятий и организаций цветной металлургии Российской Федерации, а также зарубежных стран, переподготовка и повышение квалификации специалистов и руководящих работников металлургической отрасли.

Кафедра «Металлургия цветных металлов» за все время своего существования всегда поддерживала теплые рабочие и дружественные отношения с металлургическими кафедрами вузов нашей страны и ближнего зарубежья и научно-исследовательскими и отраслевыми институтами.

В настоящее время на кафедре металлургии цветных металлов успешно трудятся 2 доктора технических наук, 10 кандидатов наук, 1 профессор-консультант. Доцент О.В. Белоусова — директор Института заочно-вечернего обучения, что, несомненно, способствует расширению континген-

та обучающихся с предприятий и организаций металлургического профиля, расположенных в отдаленных районах Сибири и Дальнего Востока. В организации учебного процесса на кафедре участвуют учебные мастера и техник во главе с зав. лабораториями, а также специалист по учебно-методической работе (УМР). На кафедре обучаются 6 аспирантов по очной форме обучения.

## Литература/References

1. *Горощенова О.А.* От навигацкой школы к техническому университету. Иркутск: Изд-во ИРННТУ, 2015. *Goroshchenova O.A.* From the naval school to the technical university. Irkutsk: Publ. IRNITU, 2015 (In Russ.).
2. *Горощенова О.А., Горощенов А.С.* Особенности развития Иркутского горно-металлургического института. *Вестн. Иркутского государственного технического университета.* 2014. No. 9(92). С. 270—274. *Goroshchenova O.A., Goroshchenov A.S.* Features of development of Irkutsk Mining and Metallurgical Institute. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta.* 2014. No. 9(92). P. 270—274 (In Russ.).
3. *Потанов В.И.* Мне не стыдно смотреть людям в глаза. Иркутск: Изд-во БГУЭП, 2012. *Potapov V.I.* I 'm not ashamed to look people in the eye. Irkutsk: Publ. BGUEP, 2012 (In Russ.).

## ПЕТРУ ВАСИЛЬЕВИЧУ ПОЛЯКОВУ – 85 ЛЕТ

5 июня 2020 г. исполнилось 85 лет Петру Васильевичу Полякову – докт. хим. наук, профессору Сибирского федерального университета, директору ООО «Легкие металлы» (г. Красноярск).

Петр Васильевич родился в 1935 г. в г. Пятигорске Ставропольского края. В 1957 г. он окончил Ленинградский политехнический институт (ЛПИ) по специальности инженер-металлург и был направлен на Березниковский магниевый завод, где работал электролизником, затем мастером и инженером по новой технике. После защиты кандидатской диссертации в 1964 г.



П.В. Поляков был направлен в Красноярский институт цветных металлов и золота, где с 1966 г. возглавлял кафедру металлургии легких и редких металлов, а с 1975 г. (после реорганизации) – кафедру металлургии легких металлов и производства глинозема. В 1981 г. он защитил докторскую диссертацию по теме «Массо- и теплоперенос при электролизе расплавленных солей». В 1984 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный металлург РСФСР», а в 1990 г. он избран член-корреспондентом Российской академии технологических наук.

Многолетняя научно-педагогическая деятельность проф. П.В. Полякова отличается активным творческим поиском, умением донести новейшие научные достижения до студенческой молодежи, вызвать у нее интерес к проблемам современной науки. Многие выпускники кафедры являются руководителями производств и научных подразделений ведущих алюминиевых компаний России, видными политическими и общественными деятелями.

Петр Васильевич – один из ведущих ученых в области металлургии, известный в России и за рубежом основополагающими работами в области теории и технологии получения легких металлов и высокотемпературной электрохимии. В настоящее время он занимается разработкой «инертного анода».

П.В. Поляков – активный участник различных международных симпозиумов, член международного общества «Минералы. Материалы. Металлы» – TMS (США).

В 1995 г. Петр Васильевич, как директор ООО «Легкие металлы», организует и становится председателем оргкомитета ежегодной международной конференции-выставки «Алюминий Сибири» (г. Красноярск), а с 2009 г. – председателем оргкомитета международного конгресса и выставки «Цветные металлы и минералы», являющихся крупнейшими в РФ и СНГ. С 1998 г. под его руководством проводятся Высшие российские алюминиевые курсы, которые не имеют аналогов в России.

П.В. Поляков – автор более 400 научных работ, 180 изобретений и патентов, соавтор книг «Экологические аспекты производства алюминия электролизом» и «Глинозем в производстве алюминия электролизом». Он, владея несколькими иностранными языками, перевел с английского языка и отредактировал ряд книг, в том числе «Катоды алюминиевого электролизера», «Производство анодов», «Неравновесная термодинамика для инженеров» и др. В 2018 г. издана монография «Жизнь алюминиевого электролизера как диссипативной системы».

На протяжении многих лет Петр Васильевич Поляков является активным членом редколлегий журналов «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Расплавы», а также членом Ученого совета по присуждению ученых степеней Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск).

За достижения в подготовке кадров и проведении научных исследований в 2009 г. Петр Васильевич был удостоен Профессорской премии мэра г. Красноярска. В настоящее время он ведет работу по научным темам СФУ и РУСАЛ.

У Петра Васильевича большая дружная семья. У него двое взрослых детей и шесть внуков.

Любимые изречения Петра Васильевича: «Спокойствие и борьба»; «Il faut profiter de la vie»; «Ищите и обрящете, толщите и отверзется Вам»; «По плодам их узнаете их».

Отмечая столь важную дату в жизни Петра Васильевича, хочется пожелать ему еще долгие годы столь же плодотворно трудиться в науке и высшем образовании, находить возможности для реализации своих идей и, конечно, крепкого здоровья и радости в жизни!

*Коллеги, друзья, ученики и редакция журнала*