

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 30, № 1, 2024

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS
METALLURGY

Vol. 30, No. 1, 2024

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

Том 30, № 1 2024

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год <http://cvmet.misis.ru>

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНТИ

Учредитель



ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
<http://www.misis.ru>

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов

д.т.н., академик РАЕН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина

д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев – д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев – д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева – д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников – д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков – д.х.н., проф., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов – к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров – д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова – д.т.н., проф., ИРНТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин – д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов – к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков – д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев – д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков – д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург

Б.Б. Страумал – д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева – д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина – д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine – Prof., Dr., Tohoku University, Sendai, Japan
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1,
НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор – О.В. Соснина
Выпускающий редактор – А.А. Кудинова
Дизайн и верстка – Е.А. Легкая

Подписано в печать 25.03.2024. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11,5
Заказ 19451. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17



© НИТУ МИСИС, Москва, 2024
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2024



Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

IZVESTIYA

NON-FERROUS METALLURGY

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

**Vol. 30, No. 1
2024**

Scientific and Technical Journal

Founded in 1958

4 Issues per year

<http://cvmet.misis.ru>

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications 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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder



National University of Science and Technology "MISIS"

Address: 4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

<http://www.misis.ru>

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov

Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of the RANS, NUST MISIS, Moscow, Russia

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina

Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
H.A. Oye – Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Richkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
R.Kh. Zalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, 4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

Phone: +7 (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. ФС77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Leading Editor – O.V. Sosnina

Executive Editor – A.A. Kudinova

Layout Designer – E.A. Legkaya

Signed print 25.03.2024. Format 60×90 1/8.

Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11,5

Order 19451. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House

4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17



© NUST MISIS, Moscow, 2024

© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2024



Articles are available under Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

Металлургия цветных металлов

- 5 Зелях Я.Д., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Мальцев Г.И., Шунин В.А.

Очистка технологических растворов от ртути сорбцией

Металлургия редких и благородных металлов

- 14 Никишина Е.Е., Грецишников Н.В., Дробот Д.В.

Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов

Литейное производство

- 24 Санин В.В., Агеев М.И., Логинов П.А., Бычкова М.Я., Шукман Е.С., Межевая Л.Ю., Санин В.Н., Лобова Т.А.

Особенности структуры и свойства жаропрочных никелевых β -сплавов, полученных методом центробежного СВС-литья

Металловедение и термическая обработка

- 42 Славинская Н.А., Ри Х., Ри Э.Х., Живетьев А.С.

Влияние температурных режимов закалки на формирование структуры, ликвационные процессы и свойства сплава AM4,5Kd + 0,2 мас.% La после искусственного старения

- 55 Федотов А.Д., Муканов С.К., Романенко Б.Ю., Логинов П.А., Бычкова М.Я., Рупасов С.И.

Механические и трибологические свойства высокоэнтропийных сплавов $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ с высоким содержанием никеля

- 70 Каясова А.О., Басков Ф.А., Лобова Т.А., Левашов Е.А.

Особенности структуры и механические свойства стали ПР-03N18K9M5TYu, полученной методом селективного лазерного сплавления в сочетании с постобработкой

- 81 Гундеров Д.В., Стоцкий А.Г., Гундерова С.Д., Аубакирова В.Р., Демин А.Ю.

Влияние РКУП при температуре 300 °C на структуру и свойства закаленного сплава Zr–2,5%Nb

Metallurgy of Non-Ferrous Metals

- 5 Zelyakh Ya.D., Timofeev K.L., Voinkov R.S., Maltsev G.I., Shunin V.A.

Purification of process solutions from mercury by sorption

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 14 Nikishina E.E., Grechishnikov N.V., Drobot D.V.

Heterophase synthesis of rare-earth zirconates

Foundry

- 24 Sanin V.V., Aheiev M.I., Loginov P.A., Bychkova M.Ya., Shukman E.S., Mezhevaia L.Yu., Sanin V.N., Lobova T.A.

Structural characteristics and properties of heat-resistant nickel β -alloys produced via the centrifugal SHS-casting method

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 42 Slavinskaya N.A., Ri H., Ri E.H., Zhivetev A.S.

Effects of quenching temperature on the structure, segregation, and properties of the AM4.5Kd+ 0.2 wt.% La alloy after artificial aging

- 55 Fedotov A.D., Mukanov S.K., Romanenko B.Yu., Loginov P.A., Bychkova M.Ya., Rupasov S.I.

Mechanical and tribological characteristics of nickel-rich $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ high entropy-alloys

- 70 Kayasova A.O., Baskov F.A., Lobova T.A., Levashov E.A.

Structure and mechanical properties of PR-03N18K9M5TYu steel grade fabricated by selective laser melting and post-processing

- 81 Gunderov D.V., Stotskiy A.G., Gunderova S.D., Aubakirova V.R., Demin A.Yu.

Impact of ECAP at 300 °C on the microstructure and mechanical properties of the quenched Zr–2.5%Nb alloy

УДК 66.081.4 : 546.492 : 661.691.32

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13>

Научная статья

Research article



Очистка технологических растворов от ртути сорбцией

Я.Д. Зелях¹, К.Л. Тимофеев^{1,2}, Р.С. Воинков^{1,2}, Г.И. Мальцев¹, В.А. Шунин¹¹ АО «Уралэлектромедь»

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр-т Успенский, 1

² Технический университет УГМК

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр-т Успенский, 3

✉ Яков Дмитриевич Зелях (zyad@uralcopper.com)

Аннотация: При переработке в АО «Уралэлектромедь» селенсодержащего сырья и промпродуктов образуются растворы, содержащие примесь ртути, г/дм³: 157–210 Se; 0,004–0,02 Hg; 0,15–0,20 Te; 2–3 As; 0,15–0,20 Sb; 45–50 S. Для получения марочного селена концентрация ртути в растворе не должна превышать 0,001 г/дм³. Известны различные методы очистки растворов от ртути: гидрометаллургические, электрохимические и др. В АО «Уралэлектромедь» выбор сделан в пользу сорбционной технологии удаления ртути на слабоосновном макропористом анионите Lewatit MP-68 (Германия), позволяющей управлять степенью очистки растворов. Для обеспечения замещения западноевропейского сорбента (Lewatit MP-68) проведено исследование ряда предварительно отобранных промышленных сорбентов анионных комплексов ртути производства РФ (АМ-2Б, АН-31, АВ 17-8, ВП-3Ап), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710), Индии (Tulsion CH-95 и CH-97). На первой стадии в статическом режиме определены коэффициент распределения (K_p), степень извлечения элементов (ϵ), значения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³), коэффициент разделения ($D_{Hg/Se}$), на основании которых отобраны лучшие образцы: АВ 17-8, Seplite MA 940, АМ-2Б, СН-97 с величинами СОЕ = 0,95±0,97 г/дм³ (у смолы Lewatit MP-68 СОЕ = 0,98 г/дм³). На второй стадии в динамическом режиме установлено следующее: по величине ДООЕ/ПДООЕ иониты расположены в убывающий ряд: АВ 17-8 ≥ Lewatit MP-68 > > АМ-2Б > Seplite MA 940 >> Tulsion CH-97. Смолы АВ 17-8, Seplite MA 940, АМ-2Б близки по своим динамическим сорбционным характеристикам: в сопоставимых условиях прокок по ртути наступает после пропускания не менее 950 уд. объемов исходного раствора. Для сравнения: на ионите Lewatit MP-68 прокок по ртути наступает после пропускания не более 750 уд. объемов, что требует увеличения числа ступеней сорбции в каскаде очистки растворов. По совокупности ионообменных свойств для дальнейшего исследования в режиме промышленных испытаний рекомендуется использовать смолу АВ 17-8 отечественного производства вместо зарубежного сорбента Lewatit MP-68 в технологической схеме сорбционной очистки селенистой кислоты от ртути с целью обеспечения получения марочного селена.

Ключевые слова: ртуть, селен, смола, сорбция, статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость, гидрометаллургическая очистка.

Для цитирования: Зелях Я.Д., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Мальцев Г.И., Шунин В.А. Очистка технологических растворов от ртути сорбцией. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):5–13. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13>

Purification of process solutions from mercury by sorption

Ya.D. Zelyakh¹, K.L. Timofeev^{1,2}, R.S. Voinkov^{1,2}, G.I. Maltsev¹, V.A. Shunin¹¹ JSC “Uralelectromed”

1 Uspenskiy Prosp., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region 624091, Russia

² UMMC Technical University

3 Uspenskiy Prosp., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region 624091, Russia

✉ Yakov D. Zelyakh (zyad@uralcopper.com)

Abstract: At JSC “Uralelectromed”, selenium-containing raw materials and industrial products are processed, resulting in solutions containing a mixture of mercury with concentrations as follows (g/dm³): 157–210 Se; 0.004–0.02 Hg; 0.15–0.20 Te; 2–3 As; 0.15–0.20 Sb; and 45–50 S. To produce branded selenium, the mercury concentration in the solution must be kept below 0.001 g/dm³. Various methods, such as

hydrometallurgical and electrochemical processes, are known for mercury purification from solutions. JSC “Uralelectromed” has selected sorption technology for mercury removal using the weak-base macroporous anionite Lewatit MP-68 (Germany), which allows for control over the degree of solution purification. In pursuit of import substitution for the Western European sorbent Lewatit MP-68, we investigated several pre-selected industrial sorbents for extracting mercury anionic complexes produced in Russia (AM-2B, AN-31, AV 17-8, VP-3Ap), China (Seplite MA 940 and LSC 710), and India (Tulsion CH-95 and CH-97). Initially, in static mode, we determined the distribution coefficient (C_d), the degree of element extraction (ϵ), the static exchange capacity of the resins (SEC, g/dm^3), and the mercury/selenium separation coefficient ($D_{\text{Hg/Se}}$) which led to the selection of the best samples: AV 17-8, Seplite MA 940, AM-2B, and CH-97, with SEC values of 0.95–0.97 g/dm^3 (SEC = 0.98 g/dm^3 of resin Lewatit MP-68). Subsequently, in dynamic mode, we ranked the ionites by decreasing dynamic exchange capacity (DEC / TDEC): AV 17-8 \geq Lewatit MP-68 > AM-2B > Seplite MA 940 > Tulsion CH-97. Resins AV 17-8, Seplite MA 940, and AM-2B demonstrated similar dynamic sorption characteristics; under comparable conditions, mercury breakthrough occurred after processing at least 950 specific volumes of the initial solution. In contrast, with Lewatit MP-68 ionite, mercury breakthrough occurred after no more than 750 specific volumes, indicating the need to increase the number of sorption steps in the solution purification cascade. Considering the totality of ion-exchange properties, for further industrial testing, it is recommended to use the domestically produced resin AV 17-8 instead of the foreign sorbent Lewatit MP-68 in the sorption purification process of selenic acid to remove mercury, thereby ensuring the production of branded selenium.

Keywords: mercury, selenium, resin, sorption, static exchange capacity, dynamic exchange capacity, hydrometallurgical purification.

For citation: Zelyakh Ya.D., Timofeev K.L., Voinkov R.S., Maltsev G.I., Shunin V.A. Purification of process solutions from mercury by sorption. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):5–13. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13>

Введение

При переработке в АО «Уралэлектромедь» селеносодержащего сырья и промпродуктов образуются растворы, содержащие примесь ртути, г/дм^3 : 157–210 Se; 0,004–0,02 Hg; 0,15–0,20 Te; 2–3 As; 0,15–0,20 Sb; 45–50 S. Для получения марочного селена концентрация ртути в растворе не должна превышать 0,001 г/дм^3 [1].

Известны различные методы очистки растворов от ртути: электрохимическое восстановление более 92 % ртути в виде сплава Hg–Cu с последующей термической десорбцией ртути в отработанном катоде [2]; сорбция ~160 мг/г ртути на синтезированных микропористых силикатах ниобия (AM-11) и ванадия (AM-14) [3]; совместная электронно-лучевая и адсорбционная обработка растворов на целлюлозе, карбоксиметилцеллюлозе, крахмале с удалением 98 % Hg(II) [4]; использование активированного угля, легированного серой, с возможностью поглощения до 187 мг/г ртути [5]; индукционная адсорбция HgO на щелочном сорбенте с активными центрами на основе халькогена [6]; сорбционное удаление более 80 % элементной ртути Hg⁰ на магнитосферах (S–MS), модифицированных H₂S [7; 8], десорбция ртути термической обработкой и плазменным методом [9]. Фотокаталитическое окисление Hg⁰ позволяет удалять до 87 % ртути [10]. Фототермический аэрогель обеспечивает полную очистку растворов от ионов тяжелых металлов [11]. Цементация ртути (HgCl₄²⁻) из хлоридной среды на металлическом цинке, железе и алюминии позволяет получить в конечном растворе 8·10⁻² г/дм^3 ртути [12]. В кислых растворах об-

разуются комплексы [Hg(SO₃)₂]²⁻, [Hg(SO₃)₃]⁴⁻, [Hg(SO₃)₄]⁶⁻ [13], сорбирующиеся на углеродсодержащих материалах [14]. Сополимеры серы, содержащие микро- и макропористую структуру, активно взаимодействуют с соединениями ртути в растворе [15], образуя многоядерные сульфидные комплексы Hg–S [16–18]. Дополнительное присутствие хлор-ионов делает возможным образование комплексных соединений ртути: HgCl⁺, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻ [19–26].

В АО «Уралэлектромедь» выбор сделан в пользу сорбционной технологии удаления ртути на слабоосновном макропористом анионите Lewatit MP-68 (Германия), позволяющей достигать высокой степени очистки растворов на компактном по размеру оборудовании. Технология характеризуется высокой надежностью в работе и простотой в эксплуатации, а также инертностью к концентрационным и гидравлическим колебаниям [27]. Для обеспечения замещения западноевропейского реагента Lewatit MP-68 проведено исследование ряда предварительно отобранных промышленных сорбентов для извлечения анионных комплексов ртути производства РФ (AM-2B, AN-31, AV 17-8, VP-3Ap), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710) и Индии (Tulsion CH-95 и CH-97) — их характеристики приведены в табл. 1.

Цель работы заключалась в подборе альтернативного Lewatit MP-68 сорбента и оптимальных параметров процесса очистки растворов селенистой кислоты от ртути до остаточной концентрации не более 0,001 г/дм^3 Hg.

Таблица 1. Характеристики исследуемых смол

Tabl. 1. Characteristics of the studied resins

Наименование	Тип	Назначение по паспорту
Lewatit MP-68	Слабоосновный макропористый анионит на основе сополимера стирол-дивинилбензола с монодисперсным распределением гранул	Обессоливание Обработка промывочных вод в гальванических процессах Деминерализация воды с большим содержанием гуминовых кислот
Seplite MA 940	Макропористая полистирольная слабоосновная анионитная смола Слабоосновный анионит (функциональные группы третичного амина)	Удаление тяжелых цветных металлов из промышленных растворов Высокое сопротивление осмотическому шоку Удаление натуральных органических веществ
Seplite LSC 710	Ионообменная хелатирующая смола с функциональными группами иминодиацита	Удаление тяжелых металлов из растворов
Tulsion CH-95 Tulsion CH-97	Хелатная смола (СГ ⁻) Имеет функциональные группы (иминодиуксусная кислота, фосфорная кислота, тиуроний, тиол)	Избирательная сорбция металлов из водных и органических растворов при различных pH Удаление тяжелых (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Co, Mn, Mo, Cd, Hg) и драгоценных (Pt, Pd, Au, Ag, Rh) металлов
AB 17-8	Сильноосновный сорбент гелевой структуры Функциональная группа – четвертичные триметиламмониевые группы основного характера Матрица – стиролдивинилбензолная	Умягчение и обессоливание воды на тепловых и атомных электростанциях, в котельных Очистка технологических растворов и сточных вод Разделение и выделение цветных металлов
AM-2B	Функциональные группы бензилдиметиламинные и дибензилдиметиламмониевые	Селективное извлечение цианистых анионных комплексов золота
АН-31	Слабоосновная смола Функциональные группы – четвертичные триметиламмониевые; вторичные, третичные алифатические аминогруппы	Применение в процессах водоподготовки, очищения сточных вод, в химической промышленности и гидрометаллургических производствах Разделение и выделение цветных металлов
ВП-3Ап	Сильноосновный макропористый анионит на основе сополимера 4-винилпиридина и дивинилбензола	Извлечение тяжелых цветных металлов из различных сред, в частности тория и плутония из азотнокислых систем

Методика исследований

Перед использованием тестируемые смолы прошли предварительную подготовку: вымачивание в дистиллированной воде в течение 24 ч; промывку раствором 5 % NaOH до pH = 10÷12; промывку водой до нейтрального pH; обработку раствором 5÷15 г/дм³ H₂SO₄; промывку водой до pH = 2÷5.

Для определения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³) 0,1 дм³ исходного раствора (состава, г/дм³: 208,3 Se; 0,02 Hg; 0,15 Te; 2,9 As; 0,16 Sb; 49 S) приводили в контакт с 0,002; 0,005 и 0,010 дм³ сорбентов при перемешивании в течение 72–96 ч. Фильтраты после сорбции анализи-

ровали и рассчитывали значения СОЕ, коэффициента распределения (K_p), степени извлечения элементов (ϵ), а также коэффициента разделения ртуть/селен ($D_{\text{Hg/Se}}$) (см. табл. 2):

$$\text{СОЕ} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})V_{\text{р-ра}}/V_{\text{сорб}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации Hg в растворе, г/дм³; $V_{\text{сорб}}$, $V_{\text{р-ра}}$ — объемы сорбента и раствора, дм³;

$$K_p = \text{СОЕ}/C_{\text{равн}}, \quad (2)$$

$$\epsilon = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})/C_{\text{исх}}, \quad (3)$$

$$D_{\text{Hg/Se}} = K_p(\text{Hg})/K_p(\text{Se}). \quad (4)$$

Для определения динамической обменной емкости смол (ДОЕ, мг/см³) и полной динамической емкости (ПДОЕ, мг/см³) через 0,020 дм³ испытуемой смолы, загруженной в колонку, со скоростью ~0,020 дм³/ч (1 уд. объем) пропускали исходный раствор состава, г/дм³: 160–170 Se; 0,004–0,029 Hg. Величину ПДОЕ (мг_{элемента}/см³_{сорбента}) рассчитывали суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора, отнесенного к объему сорбента:

$$\text{ПДОЕ} = \sum V_{\text{р-ра}}(C_0 - C_{\text{вых}})/V_{\text{сорб}}, \quad (5)$$

где $V_{\text{сорб}}$ — объем сорбента, дм³; C_0 и $C_{\text{вых}}$ — исходная концентрация элемента и его концентра-

ция на выходе из колонки соответственно, г/дм³; $V_{\text{р-ра}}$ — объем раствора, пропущенного через колонку, дм³.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены опытные данные по сорбции ртути в статическом режиме.

Критерием отбора смол являлись максимальные значения СОЕ и степени извлечения примеси (Hg) при минимально возможном извлечении макрокомпонента (Se), что характеризует наибольший коэффициент разделения ($D_{\text{Hg/Se}}$).

Конкурирующими анионами в растворе за

Таблица 2. Значения СОЕ, ϵ , K_p и $D_{\text{Hg/Se}}$ для ионообменных смол

Tabl. 2. Values of SEC, ϵ , C_d and $D_{\text{Hg/Se}}$ for ion exchange resins

Наименование смолы	Ж : Т	СОЕ, г/дм ³		K_p		Извлечение ϵ , %		Коэффициент разделения $D_{\text{Hg/Se}}$
		Hg	Se	Hg	Se	Hg	Se	
Отечественная АМ-2Б	50	0,97	1210,0	1616,7	6,6	97,00	11,62	246
	20	0,40	218,0	1980,0	1,1	99,00	5,23	1793
	10	0,20	168,0	1990,0	0,9	99,50	8,07	2268
Отечественная АН-31	50	0,00	790,0	0,0	4,1	0,00	7,59	0
	20	0,08	416,0	5,0	2,2	20,00	9,99	2
	10	0,09	138,0	8,2	0,7	45,00	6,63	12
Отечественная АВ 17-8	50	0,96	1285,0	1086,4	7,0	95,60	12,34	154
	20	0,40	544,0	1719,1	3,0	98,85	13,06	572
	10	0,20	292,0	1990,0	1,6	99,50	14,02	1221
Lewatit MP-68	50	0,98	815,0	2077,7	4,2	97,65	7,83	489
	20	0,40	484,0	3980,0	2,6	99,50	11,62	1514
	10	0,20	316,0	1990,0	1,8	99,50	15,17	1113
Seplite MA 940	50	0,95	1085,0	859,1	5,8	94,50	10,42	148
	20	0,39	336,0	1313,3	1,8	98,50	8,07	749
	10	0,20	99,0	1808,2	0,5	99,45	4,75	3624
Seplite LSC 710	50	0,25	790,0	16,7	4,1	25,00	7,59	4
	20	0,23	366,0	27,1	1,9	57,50	8,79	14
	10	0,15	292,0	31,7	1,6	76,00	14,02	19
Tulsion CH-95	50	0,94	790,0	783,3	4,1	94,00	7,59	191
	20	0,40	276,0	2646,7	1,4	99,25	6,63	1865
	10	0,20	390,0	1990,0	2,3	99,50	18,72	864
Tulsion CH-97	50	0,95	1135,0	859,1	6,1	94,50	10,90	140
	20	0,40	504,0	3980,0	2,8	99,50	12,10	1446
	10	0,20	257,0	1990,0	1,4	99,50	12,34	1414
Отечественная ВП-3Ап	50	0,78	1260,0	172,2	6,9	77,50	12,10	25
	20	0,36	474,0	190,5	2,6	90,50	11,38	74
	10	0,19	257,0	275,7	1,4	96,50	12,34	196

связывание функциональных групп сорбентов являются комплексы ртути — сульфомеркураты ($[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_4]^{6-}$) и анионы селеновых кислот (H_2SeO_3 с $\text{pK} = 2,46$ и H_2SeO_4 с $\text{pK} = -3,0$). В кислых растворах ($\text{pH} < 1$) присутствуют только анионы сильной селеновой кислоты SeO_4^{2-} с молекулярным объемом: $V_m = M/\rho = 144,9/2,95 = 49,1 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для сульфомеркуратов указанного состава молекулярный объем составляет $V_m = 68,4/98,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Несмотря на большие молекулярные объемы, по сравнению с анионами селеновой кислоты, установлена преимущественная сорбция сульфомеркуратов, что можно объяснить их более высоким отрицательным зарядом, обеспечивающим преимущественное взаимодействие с функциональными группами ионообменных смол.

На основании выполненных исследований и рассчитанных коэффициентов разделения для дальнейших исследований по сорбции в динамических условиях, в сравнении с используемой смолой Lewatit MP-68, были отобраны отечественные образцы АВ 17-8, АМ-2Б, а также зарубежные Seplite МА 940 и Tulsion СН-97.

В процессе насыщения смол изменялись концентрации ртути и селена в растворах после сорбции. Растворы анализировали методами ICP с индуктивно-связанной плазмой на приборе Shimadzu AA-7000 (Япония). На рис. 1 представлена графическая зависимость концентрации ртути в растворе после сорбции от пропущенного объема раствора. Результаты расчетов ДООЕ и ПДООЕ приведены в табл. 3.

Результаты по сорбции ртути из технологических растворов в динамическом режиме позволяют заключить следующее:

1. По величине ДООЕ/ ПДООЕ иониты расположены в убывающий ряд: АВ 17-8 \geq Lewatit MP-68 $>$ АМ-2Б $>$ Seplite МА 940 \gg Tulsion СН-97.

Существенное отличие показателей статичес-

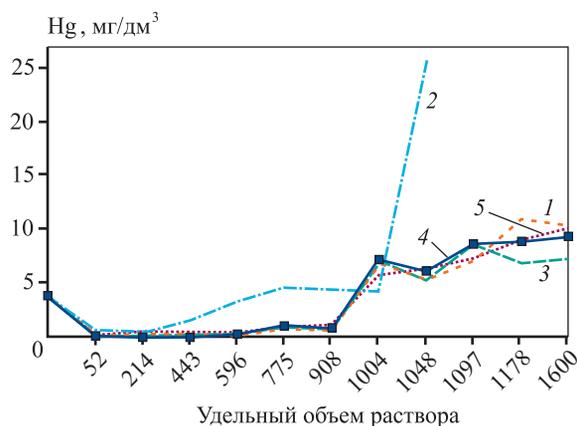


Рис. 1. Концентрация ртути в растворах после сорбции в зависимости от пропущенного удельного объема раствора

1 – АМ-2Б; 2 – Tulsion СН-97; 3 – АВ 17-8; 4 – Seplite МА 940; 5 – Lewatit MP-68

Fig. 1. Mercury concentration in solutions after sorption as a function of the specific volume of the solution passed through the resin

1 – АМ-2Б; 2 – Tulsion СН-97; 3 – АВ 17-8; 4 – Seplite МА 940; 5 – Lewatit MP-68

кого режима от ДООЕ/ПДООЕ для Tulsion СН-97, вероятно, обусловлено другими функциональными группами и типом сорбента. Предположительно этим объясняется, что при динамическом режиме происходит вытеснение макрокомпонентом Se из фазы смолы ранее сорбированных соединений ртути.

2. Смолы АВ 17-8, Seplite МА 40, АМ-2Б близки по своим динамическим сорбционным характеристикам: в сопоставимых условиях проскок по ртути наступает после пропускания не менее 950 уд. объемов исходного раствора. Для сравнения: на ионите Lewatit MP-68 проскок по ртути наступает после пропускания не более 750 уд. объемов, что требует увеличения числа ступеней сорбции в каскаде очистки растворов.

Таблица 3. Данные расчетов ДООЕ/ПДООЕ по ртути

Tabl. 3. Calculations of DEC/TDEC for mercury

Наименование смолы	Сорбировано Hg, г	ДООЕ при проскоке, мг/см³	ПДООЕ, мг/см³
АМ-2Б	0,223	3,4	11,1
Tulsion СН-97	0,029	1,3	1,4
АВ 17-8	0,256	3,4	12,9
Lewatit MP-68	0,259	2,6	12,8
Seplite МА 940	0,226	3,2	11,3

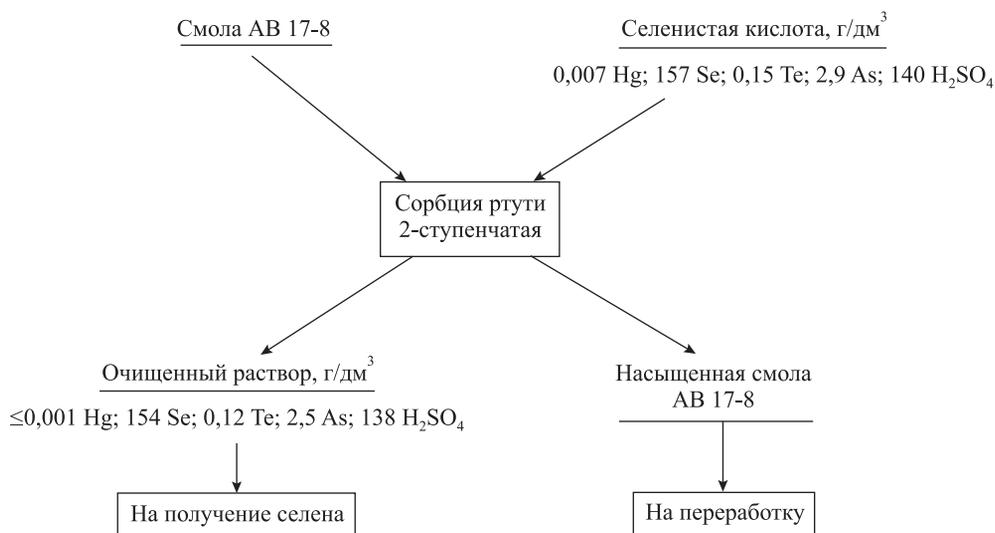


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки смолой АВ 17-8 селенистой кислоты от ртути

Fig. 2. The basic technological scheme of sorption purification of selenic acid from mercury with resin AV 17-8

3. По совокупности ионообменных свойств для дальнейшего исследования в режиме промышленных испытаний рекомендуется использовать смолу АВ 17-8 отечественного производства вместо Lewatit MP-68 (Германия) в технологической схеме сорбционной очистки селенистой кислоты от ртути. С целью обеспечения получения марочного селена сорбцию рекомендовано проводить в две ступени (рис. 2) путем использования двух колонн с ионитом: при проскоке первая выводится на десорбцию либо утилизацию, вторая ступень становится первой, производится подключение свежей колонны.

Выводы

1. Для решения задачи замещения ионита Lewatit MP-68, используемого для очистки растворов селенистой кислоты от ртути, на основании анализа технической литературы были отобраны иониты производства РФ (АМ-2Б, АН-31, АВ 17-8, ВП-3Ап), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710), Индии (Tulsion СН-95 и СН-97). На первой стадии в статическом режиме определены коэффициент распределения (K_p), степень извлечения элементов (ϵ), значения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³), на основании которых отобраны лучшие образцы: АВ 17-8, Seplite MA 940, АМ-2Б, Tulsion СН-97 с величинами СОЕ = 0,95÷0,97 г/дм³ и коэффициентом разделения $D_{\text{Hg/Se}} = 1220+3620$ (у смолы Lewatit MP-68 СОЕ = 0,98 г/дм³, $D_{\text{Hg/Se}} = 1520$).

2. Установлены следующие показатели процесса для исследованных смол: объем до проскока при концентрации ртути в исходном растворе 4–30 мг/дм³ составил $V_{\text{проскок}} = 750+950$ уд. объемов; ДООЕ/ПДООЕ = 2,6÷3,4/11,1÷12,8 мг/см³.

На основании проведенных исследований определен ряд селективности ионитов к ртути: АВ 17-8 ≥ Lewatit MP-68 > АМ-2Б > Seplite MA 940 >> >> Tulsion СН-97.

3. По совокупности установленных сорбционных характеристик смола АВ 17-8 может быть рекомендована в качестве альтернативы смоле Lewatit MP-68 для проведения промышленных испытаний с целью выявления оптимальных параметров процесса очистки растворов селенистой кислоты от ртути.

4. Разработана и внедрена в производство принципиальная технологическая схема очистки производственных селеновых растворов от ртути, предусматривающая 2-стадийную сорбцию на ионите АВ 17-8 с удельной объемной скоростью пропускания раствора, равной 0,9–1,1 ч⁻¹; переработку насыщенной смолы; извлечение селена из очищенного от ртути раствора.

Список литературы/References

1. Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». Екатеринбург: УрФУ, 2015. 112 с.
2. Yang S., Li Z., Yan K., Zhang X., Xu Z., Liu W., Liu Z., Liu H. Removing and recycling mercury from scrubbing

- solution produced in wet nonferrous metal smelting flue gas purification process. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;(103):59–68.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.10.013>
3. Fabre E., Rocha A., Cardoso S.P., Brandão P., Vale C. Lopes C.B., Pereira E., Silva C.M. Purification of mercury-contaminated water using new AM-11 and AM-14 microporous silicates. *Separation and Purification Technology*. 2020;(239):116438.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116438>
 4. Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E., Pikaev A.K., Kim D.K., Kim Y., Han B. Combined electron-beam and adsorption purification of water from mercury and chromium using materials of vegetable origin as sorbents. *Radiation Physics and Chemistry*. 1997;49(4):473–476.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(96\)00148-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(96)00148-X)
 5. Zhang B., Petcher S., Gao H., Yan P., Cai D., Fleming G., Parker D.J., Chong S.Y., Hasell T. Magnetic sulfur-doped carbons for mercury adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021;(603):728–737.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.129>
 6. Pang X., Liu W., Xu H., Hong Q., Cui P., Huang W., Qu Z., Yan N. Selective uptake of gaseous sulfur trioxide and mercury in ZnO–CuS composite at elevated temperatures from SO₂-rich flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 2022;(427):132035.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132035>
 7. Xin F., Xiao R., Zhao Y., Zhang J. Surface sulfidation modification of magnetospheres from fly ash for elemental mercury removal from coal combustion flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 2022;(436):135212.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.135212>
 8. Teng H., Altaf A.R. Elemental mercury (Hg⁰) emission, hazards, and control: A brief review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2022;(5):100049.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100049>
 9. Ji Z., Huang B., Gan M., Fan X., Wang Y., Chen X., Sun Z., Huang X., Zhang D., Fan Y. Recent progress on the clean and sustainable technologies for removing mercury from typical industrial flue gases: A review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021;(150):578–593.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.017>
 10. Jia T., Luo F., Wu J., Chu F., Xiao Y., Liu Q., Pan W., Li F. Nanosized Zn–In spinel-type sulfides loaded on facet-oriented CeO₂ nanorods heterostructures as Z-scheme photocatalysts for efficient elemental mercury removal. *Science of the Total Environment*. 2022;(813):151865.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151865>
 11. Meng F., Umair M.M., Iqbal K., Jin X., Zhang S., Tang B. Rapid fabrication of noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self-healing properties. *ACS Applied Materials Interfaces*. 2019;11(13):13022–13028.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b01522>
 12. Anacleto A.L., Carvalho J.R. Mercury cementation from chloride solutions using iron, zinc and aluminium. *Minerals Engineering*. 1996;9(4):385–397.
[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00025-8](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00025-8)
 13. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 231 с.
 14. Shen F., He S., Li J., Liu C., Xiang K., Liu H. Formation of sulfur oxide groups by SO₂ and their roles in mercury adsorption on carbon-based materials. *Journal of Environmental Sciences*. 2022;(119):44–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.011>
 15. Wadi V.S., Mittal H., Fosso-Kankeu E., Jena K.K., Alhassan S.M. Mercury removal by porous sulfur copolymers: Adsorption isotherm and kinetics studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;(606):125333.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125333>
 16. Lennie A.R., Charnock J.M., Patrick R.A.D. Structure of mercury (II)–sulfur complexes by EXAFS spectroscopic measurements. *Chemical Geology*. 2003;199(3–4):199–207.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00118-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00118-9)
 17. Bell A.M.T., Charnock J.M., Helz G.R., Lennie A.R., Livens F.R., Mosselmas J.F.W., Patrick R.A.D., Vaughan D.J. Evidence for dissolved polymeric mercury(II)-sulfur complexes. *Chemical Geology*. 2007; 243(1–2):122–127.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2007.05.013>
 18. Al-Jibori S.A., Al-Doori L.A., Al-Janabi A.S.M., Alheety M.A., Wagner C., Karadag A. Mercury (II) mixed ligand complexes of phosphines or amines with 2-cyanoamino thiophenolate ligands formed via monodeprotonation and carbon–sulfur bond cleavage of 2-aminobenzothiazole. X-ray crystal structures of [Hg(SC₆H₄NCN)(PPh₃)₂] and [Hg(SC₆H₄NCN)(Ph₂PCH₂PPh₂)₂]. *Polyhedron*. 2021;(206):115349.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2021.115349>
 19. Шунин В.А., Соколова И.С., Лебедь А.Б. Сорбционная очистка продуктивных селеновых растворов от примесей тяжелых металлов. В сб.: *Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011)*: Тезисы докладов международного совещания (Верхняя Пышма, 19–24 сент. 2011 г.). Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. С. 428–429.

20. Habashi F. Metallurgical plants: How mercury pollution is abated. *Environmental Science and Technology*. 1978; 23(13):1372–1376. <https://doi.org/10.1021/ES60148A011>
21. Hylander I.D., Herbert R.B. Global emission and production of mercury during the pyrometallurgical extraction of nonferrous sulfide ores. *Environmental Science and Technology*. 2008;42(16):5971–5977. <https://doi.org/10.1021/es800495g>
22. Yu M-H., Yang H-H., Gu Y-C., Wang B-H., Liu F-C., Lin I.J.B., Lee G-H. Formation of anionic NHC complexes through the reaction of benzimidazoles with mercury chloride. Subsequent protonation and transmetalation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019;(887):12–17. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2019.02.015>
23. Tugashov K.I., Gribanyov D.A., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Peregodov A.S., Klemenkova Z.S., Matvienko O.V., Tikhonova I.A., Shur V.B. Coordination chemistry of anticrowns. Isolation of the chloride complex of the four-mercury anticrown $\{[(o,o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_4]Cl\}^-$ from the reaction of o,o' -dilithiooctafluorobiphenyl with $HgCl_2$ and its transformations to the free anticrown and the complexes with o -xylene, acetonitrile, and acetone. *Organometallics*. 2017;36(13):2437–2445. <https://doi.org/10.1021/ACS.ORGANOMET.7B00315>
24. Al-Amri A-H.D., Fettouhi M., Wazeer M.I.M., Isab A.A. Synthesis, X-ray structure and ^{199}Hg , ^{77}Se CP MAS NMR studies on the first tris(imidazolidine-2-selone) mercury complex: $\{chloro-tris[N-methyl-2(3H)-imidazolidine-2-selone]mercury(II)\}chloride$. *Inorganic Chemistry Communications*. 2005;8(12):1109–1112. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2005.09.010>
25. Hadjikakou S.K., Kubicki M. Synthesis, characterisation and study of mercury (II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of $[(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione)(bis-triphenylphosphine) chloro mercury (II)]$ and $[(\mu_2-dichloro)\{(bis-pyrimidine-2-thionato) mercury (II)\}\{(bis-triphenylphosphine) mercury (II)\}]$ at 100 K. *Polyhedron*. 2000;19(20-21):2231–2236. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00533-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00533-7)
26. Pazderski L., Szlyk E., Wojtczak A., Kozerski L., Sitkowski J., Kamieński B. The crystal and molecular structures of catena $[\text{bis}(\mu_2\text{-chloro})-(\mu_2\text{-pyridazine-N,N'})]$ cadmium (II) and catena $[\text{bis}(\mu_2\text{-chloro})-(\mu_2\text{-pyridazine-N,N'})]$ mercury (II) and the solid-phase ^{13}C , ^{15}N NMR studies of Zn(II), Cd(II), Hg(II) chloride complexes with pyridazine. *Journal of Molecular Structure*. 2004;697(1-3):143–149. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.048>
27. Королев А.А., Шунин В.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С. Сорбционная очистка от ртути растворов селенистой кислоты. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022;(30):372–382. Korolev A.A., Shunin V.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Sorption purification of selenic acid solutions from mercury. *Chemistry for Sustainable Development*. 2022;(4):372–382. (In Russ.). <http://doi.org/10.15372/CSD2022393>

Информация об авторах

Яков Дмитриевич Зелях – начальник лаборатории по драгоценным металлам Исследовательского центра (ИЦ) АО «Уралэлектромедь». <https://orcid.org/0000-0003-0486-9363>
E-mail: zyad@uralcopper.com

Константин Леонидович Тимофеев – д.т.н., начальник отдела инженерно-производственного управления (ИПУ) АО «Уралэлектромедь»; научный руководитель кафедры металлургии Технического университета Уральской горно-металлургической компании. <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>
E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

Роман Сергеевич Воинков – к.т.н., начальник ИЦ АО «Уралэлектромедь». <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>
E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com

Information about the authors

Yakov D. Zelyakh – Head of the Precious Metals Laboratory of the Research Center of JSC “Uralelectromed”. <https://orcid.org/0000-0003-0486-9363>
E-mail: zyad@uralcopper.com

Konstantin L. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC “Uralelectromed”; Associate Professor of the Department of metallurgy of the Technical University of Ural Mining and Metallurgical Company. <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>
E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

Roman S. Voinkov – Cand. (Sci.) Eng., Head of the Research Center of JSC “Uralelectromed”. <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>
E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com

Геннадий Иванович Мальцев – д.т.н., ст. науч. сотрудник, гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь».
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>
E-mail: mgi@uralcopper.com

Владимир Александрович Шунин – главный специалист ИПУ АО «Уралэлектромедь».
<https://orcid.org/0000-0001-5265-1006>
E-mail: V.Shunin@uralcopper.com

Gennady I. Maltsev – Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center of JSC “Uralelectromed”.
<https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>
E-mail: mgi@uralcopper.com

Vladimir A. Shunin – Chief Specialist of the Engineering and Production Department of JSC “Uralelectromed”.
<https://orcid.org/0000-0001-5265-1006>
E-mail: V.Shunin@uralcopper.com

Вклад авторов

Я.Д. Зелях – формирование основной концепции, подготовка экспериментов, проведение экспериментов, проведение расчетов, анализ результатов исследований, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

К.Л. Тимофеев – научное руководство, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

Р.С. Воинков – обеспечение ресурсами, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Г.И. Мальцев – научное руководство, проведение расчетов, подготовка текста статьи.

В.А. Шунин – научное руководство, проведение расчетов, подготовка текста статьи.

Contribution of the authors

Ya.D. Zelyakh – formulated the main concept, prepared and conducted the experiments, performed calculations, analyzed research results, wrote the manuscript, and drew conclusions.

K.L. Timofeev – provided scientific supervision, revised the manuscript, and refined the conclusions.

R.S. Voinkov – supplied resources, formulated the main concept, defined the goals and objectives of the study, wrote the manuscript, and drew conclusions.

G.I. Maltsev – offered scientific supervision, performed calculations, and contributed to manuscript writing.

V.A. Shunin – provided scientific supervision, performed calculations, and contributed to manuscript writing.

Статья поступила в редакцию 11.12.2023, доработана 26.01.2024, подписана в печать 02.02.2024

The article was submitted 1.12.2023, revised 26.01.2024, accepted for publication 02.02.2024

УДК 546.66.546.831.4 : 54.31

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Научная статья

Research article



Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов

Е.Е. Никишина, Н.В. Гречишников, Д.В. Дробот

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

МИРЭА – Российского технологического университета

Россия, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86

✉ Елена Евгеньевна Никишина (nikishina@mirea.ru)

Аннотация: Представлены результаты разработки гетерофазного метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$). Предварительно изучены сорбционные свойства маловодного гидроксида циркония (предшественника для получения сложнооксидных фаз) по отношению к ионам редкоземельных элементов (La, Sm, Gd, Dy). Результаты исследований показали, что сорбция маловодным гидроксидом циркония является сложным процессом, включающим вхождение катионов РЗЭ в поры маловодного гидроксида и ионный обмен. Проведен синтез цирконатов РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$; выбор РЗЭ определялся вовлечением в рассмотрение «легких» и «тяжелых» элементов). Он заключался во взаимодействии маловодного гидроксида циркония $Zr(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5} \cdot (1,6+2,6)H_2O$ с водным раствором ацетата РЗЭ ($C(La^{3+}) = 0,155$ моль/л, $C(Sm^{3+}) = 0,136$ моль/л, $C(Gd^{3+}) = 0,141$ моль/л, $C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л) и последующей термической обработке. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов охарактеризованы синтезированные фазы и продукты их термолитиза. Только при температуре $800^\circ C$ удалось получить однофазные цирконаты РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7$ ($R = La, Sm, Gd$) и твердый раствор $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Для каждой фазы рассчитаны параметры решетки. Цирконаты лантана, самария и гадолиния имеют кубическую структуру пирохлора ($Fd\bar{3}m$), а диспрозия – структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$). Средний размер частиц у всех цирконатов составляет $1,14 \pm 0,02$ мкм.

Ключевые слова: цирконий, лантан, самарий, гадолиний, диспрозий, цирконат, оксид, маловодный гидроксид, сорбционные свойства, гетерофазный синтез.

Благодарности: Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Авторы выражают благодарность Е.Н. Лебедевой и А.И. Львовскому за оказанную помощь при проведении исследований.

Для цитирования: Никишина Е.Е., Гречишников Н.В., Дробот Д.В. Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):14–23. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Heterophase synthesis of rare-earth zirconates

E.E. Nikishina, N.V. Grechishnikov, D.V. Drobot

M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University

86 Vernadskiy Prosp., Moscow 119571, Russia

✉ Elena E. Nikishina (nikishina@mirea.ru)

Abstract: This study focuses on developing a heterophase process for synthesizing rare-earth zirconates, specifically $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$). We investigated the sorption properties of low-hydrated zirconium hydroxide, a precursor for complex-oxide phases, towards rare-earth elements' ions (La, Sm, Gd, Dy). The results indicate that sorption by low-hydrated zirconium hydroxide is a multifaceted process, involving the incorporation of rare-earth cations into the pores of low-hydrated hydroxide and ion exchange. The paper details the synthesis of $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$), considering both “light” and “heavy” elements. The process involves the interaction between $Zr(OH)_{3+1}O_{0,5+1,5} \cdot (1,6+2,6)H_2O$, low-hydrated zirconium hydroxide,

and an aqueous solution of rare-earth acetate ($C(\text{La}^{3+}) = 0.155 \text{ mol/l}$, $C(\text{Sm}^{3+}) = 0.136 \text{ mol/l}$, $C(\text{Gd}^{3+}) = 0.141 \text{ mol/l}$, $C(\text{Dy}^{3+}) = 0.120 \text{ mol/l}$) followed by heat treatment. The resulting phases and their thermolysis products were analyzed using differential thermal analysis and X-ray phase analysis. Single-phase rare-earth zirconates $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and the $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ solid solution were only obtained at 800°C . The lattice parameters are calculated for each phase. Lanthanum, samarium, and gadolinium zirconates exhibited a cubic pyrochlore structure ($Fd\bar{3}m$), while dysprosium displayed a fluorite structure ($Fm\bar{3}m$). The average particle size of all zirconates was $1.14 \pm 0.02 \mu\text{m}$.

Key words: zirconium, lanthanum, samarium, gadolinium, dysprosium, zirconate, oxide, low-hydrated hydroxide, sorption properties, heterophase synthesis.

Acknowledgments: This work was performed using the equipment of the Center for Collective Use RTU MIREA and supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021

The authors express their gratitude to E.N. Lebedeva and A.I. Lvovsky for assistance during research.

For citation: Nikishina E.E., Grechishnikov N.V., Drobot D.V. Heterophase synthesis of rare-earth zirconates. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):14–23. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-14-23>

Введение

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ нашли широкое применение в различных областях науки и техники — для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью, а также матриц для иммобилизации радиоактивных отходов и т.д. [1–10]. Это обусловлено особыми физико-химическими свойствами данного класса соединений — высокой температурой плавления, отсутствием фазовых переходов в широком интервале температур, высоким коэффициентом температурного расширения, низкой теплопроводностью. Они проявляют диэлектрические, пьезо- или ферроэлектрические, а также флуоресцентные и фосфоресцентные свойства, обладают химической и радиационной устойчивостью, высокой емкостью по отношению к радионуклидам [1; 4; 10–12].

Основными структурами, характерными для цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, являются кубическая структура пироклора ($Fd\bar{3}m$) и дефектная структура флюорита ($Fm\bar{3}m$) (рис. 1) [2].

В том случае, если отношение радиусов катионов $r(\text{R}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})$ меньше 1,46, получают вещества со структурой дефектного флюорита, а если больше — вещества со структурой пироклора [9]. В соответствии с радиусом катионов, цирконаты в ряду $\text{La}—\text{Gd}$ обладают структурой пироклора, а в ряду $\text{Tb}—\text{Lu}$ — дефектного флюорита, координационное число циркония меняется от 4 до 6. Из отношения радиусов катионов также следует, что с его уменьшением увеличивается степень беспорядка в структуре. Таким образом, чтобы получить более

упорядоченную структуру, нужно заменить катион редкоземельного элемента катионом с большим радиусом либо катион циркония — катионом с меньшим радиусом [9; 13–15].

Анализ фазовых диаграмм показал, что в системах $\text{La}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ существует цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (вплоть до температуры плавления), а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ — цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора вплоть до температуры 2080°C , выше которой данное соединение приобретает структуру флюорита. В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в структуре пироклора при температуре ниже 1550°C , затем он переходит в разупорядоченную флюоритовую модификацию ($F-\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3—\text{ZrO}_2$ существует широкая область гомогенности твердого раствора состава $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ со структурой флюорита [15–19].

В литературе описан ряд способов получения цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [1; 4; 12; 14; 15; 20–26]. Известно применение твердофазного способа получения цирконатов РЗЭ, основанного на механическом смешении оксидов циркония и редкоземельного элемента с последующей прокалкой полученной смеси при высоких температурах (свыше 1100°C) и большой продолжительности процесса [4; 20; 21]. Для интенсификации твердофазных реакций предложено использовать механохимический подход в двух основных вариантах: 1) механохимический синтез, в ходе которого соединение образуется непосредственно при механической обработке реагентов в мельнице-активаторе; 2) двухстадийный процесс, включающий в себя

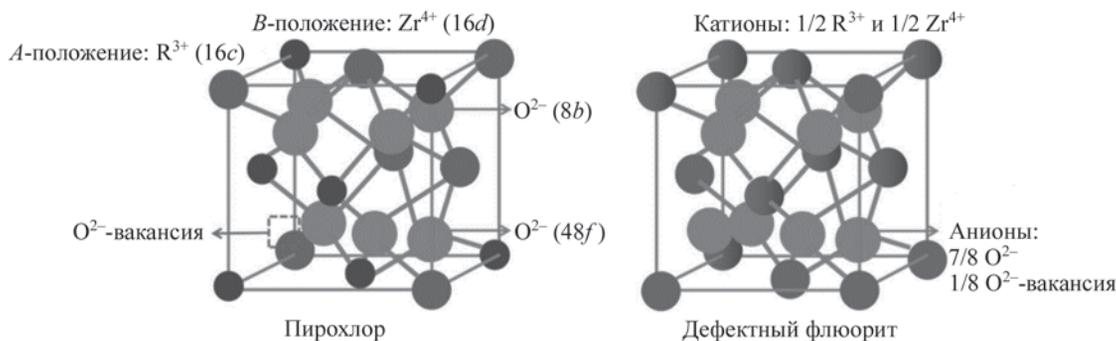


Рис. 1. Структуры цирконатов редкоземельных элементов $R_2Zr_2O_7$ [2]

Fig. 1. Crystal structures of $R_2Zr_2O_7$ rare-earth zirconates [2]

механоактивацию исходной смеси и последующую термообработку [14; 19].

При совместном осаждении гидроксиды одновременно осаждают из растворов предшественников. Образовавшиеся осадки затем прокачивают для получения структуры $R_2Zr_2O_7$ [4; 23; 24]. В частности, описан способ получения цирконатов редкоземельных элементов $R_2Zr_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy$) методом совместного осаждения. Исходными веществами являлись нитрат редкоземельного элемента и оксихлорид циркония. Их смешивали и обрабатывали водным раствором аммиака. Порошки цирконатов получали прокачиванием промытого и высушенного осадка при $t = 1000\div 1500$ °С в течение 3–6 ч на воздухе [24]. Недостатком является получение гелеобразного продукта в ходе совместного осаждения, что связано с трудностью его отмывки от примесей и большим количеством промывных вод.

В ходе синтеза с помощью гидротермального метода сложнооксидная фаза осаждается из исходных растворов в автоклаве. Она формируется через стадии зародышеобразования и роста при определенных температуре и давлении. Этот способ удобен, прост, к тому же его легко контролировать. Растворителем в этом методе является вода — дешевый и доступный реагент [4; 12].

В золь-гель методе проводят термообработку гелей, полученных в результате гидролиза и последующей поликонденсации исходных веществ — алколюлятов металлов [4; 12; 22; 25; 26].

Во всех представленных способах исходными реагентами являлись оксиды, соли или комплексные соединения циркония.

Цель данной работы — разработка гетерофазного метода синтеза цирконатов редкоземельных элементов состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$), основанного на использовании ма-

ловодного гидроксида (МВГ) циркония в качестве предшественника, что позволяет снизить температуру синтеза, получив при этом однофазные сложнооксидные фазы.

Методика исследований

В качестве исходных веществ в работе использованы индивидуальный оксохлорид циркония (квалификации «Ч», ТУ 6-09-3677-74, АО «Реахим», г. Москва) и водный раствор аммиака (ОСЧ, ГОСТ 24147-80, компания «Химмед», г. Москва). Ацетаты редкоземельных элементов (лантана, диспрозия, самария, гадолиния) получали растворением соответствующего оксида (La_2O_3 — квалификация «Ч», ТУ 48-4-523-90; Dy_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-524-90; Sm_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-523-89; Gd_2O_3 (Ч) — ТУ 48-4-200-72 — все от производителя ООО «Ланхит», г. Москва) в ледяной уксусной кислоте (квалификации «ХЧ», ГОСТ 61-75, «Химмед») с последующими операциями кристаллизации, фильтрации и высушивания на воздухе синтезированных ацетатов, выделяемых в виде кристаллогидратов состава $La(CH_3COO)_3 \cdot 1,6H_2O$, $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4,2H_2O$, $La(CH_3COO)_3 \cdot 1,8H_2O$, $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4,1H_2O$. Выбор ацетатных солей обусловлен их хорошей растворимостью в воде и легкостью удаления легколетучих продуктов в виде CO и CO_2 из шихты.

Содержание диоксида циркония в маловодном гидроксиде (МВГ) определяли прокачиванием гидроксида до диоксида ZrO_2 при температуре 800–900 °С.

Содержание хлорид-ионов в МВГ устанавливали аргентометрическим методом по Фольгарду.

Оценку сорбционных свойств маловодного гидроксида циркония проводили в статических условиях при комнатной температуре с ис-

пользованием водных растворов ацетатов РЗЭ. Методика эксперимента заключалась в следующем: к навескам МВГ массой 0,4 г приливали по 8,0 мл водного раствора ацетата редкоземельного элемента различной концентрации (от 0,044 до 0,155 моль/л). Заполненные пробирки встряхивали на вибрационном аппарате АВУ-6С от 20 до 160 мин с интервалом 10 мин. После отстаивания растворов отбирали пробы и определяли концентрацию РЗЭ.

Концентрацию РЗЭ в исходных уксусно-кислых растворах и остаточную концентрацию РЗЭ в маточных растворах при исследовании сорбционных свойств маловодного гидроксида циркония определяли прямым титрованием раствором трилона Б (0,05 моль/л) в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого (0,1 %-ный раствор) до перехода винно-красной окраски раствора в желтую.

Степень поглощения (α , %) катионов редкоземельных элементов из раствора твердой фазой маловодного гидроксида циркония рассчитывали по формуле

$$\alpha = \Delta / C_{\text{исх}}, \quad (1)$$

$$\Delta = C_{\text{исх}} - C_{\text{п/сорбции}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{исх}}$ — концентрация раствора РЗЭ до сорбции, моль/л; $C_{\text{п/сорбции}}$ — концентрация раствора РЗЭ после сорбции, моль/л.

Расчет величины сорбции (G , ммоль/г) на МВГ циркония проводили по формуле

$$G = \Delta \cdot V / m, \quad (3)$$

где V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнен в интервале температур 20–1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (погрешность ± 5 °С) на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdelyi; MOM, Венгрия) с использованием платина—платинородиевой (ПП-1) термопары.

Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентенофазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре «Rigaku D/max-C» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, Si-монокроматор) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом сканирования $0,02^\circ$.

Использование лазерного анализатора частиц «DelsaNano» (Beckman Coulter Inc., США) позволило провести гранулометрический анализ порошков синтезированных образцов. Распреде-

ние частиц по размерам в диапазоне от 0,6 нм до 10 мкм определяли методом динамического светорассеяния.

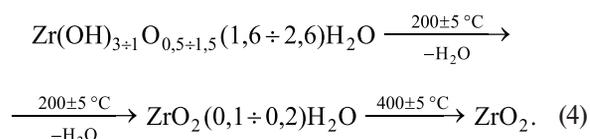
Результаты и их обсуждение

Маловодный гидроксид циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_{3+1}\text{O}_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)\text{H}_2\text{O}$ получали гетерофазным взаимодействием оксохлорида циркония с водным раствором гидрата аммиака (6,0 моль/л). Суть метода, а также результаты исследования физико-химических свойств МВГ циркония и продуктов его термолиза рассмотрены в работах [27; 28].

После фильтрации и высушивания на воздухе получают хорошо фильтрующийся рассыпчатый порошок белого цвета с низким содержанием примесей хлорид-иона (менее 0,05 %). Содержание диоксида циркония в маловодном гидроксиде составляет $68,8 \pm 0,1$ мас.%, средний размер частиц МВГ циркония — 2,2 мкм.

Исследование процессов термолиза маловодного гидроксида циркония методами ДТА и РФА показало, что МВГ является рентгеноаморфной фазой. При $t = 400 \pm 5$ °С завершается процесс дегидратации с образованием диоксида циркония моноклинной модификации ($a = 0,514 \pm 0,001$ нм, $b = 0,521 \pm 0,002$ нм, $c = 0,531 \pm 0,001$ нм, $\beta = 99,10 \pm 0,01^\circ$). Основной фракцией являлись частицы размером 2,0–4,0 мкм (средний размер частиц — 2,8 мкм).

По результатам проведенных исследований предложена схема термического разложения маловодного гидроксида циркония:



Маловодный гидроксид циркония относится к классу оксигидратов. В нем помимо оксогрупп присутствуют гидроксо- и аквагруппы, которые могут выступать в качестве сорбционных центров. Также в образцах МВГ циркония установлено наличие макро-, нано- и ультрананопор. Это делает данный класс соединений пригодным для использования в качестве сорбента при синтезе сложнооксидных фаз [27; 28]. В связи с этим для интенсификации процесса получения цирконатов редкоземельных элементов решено использовать сорбционные свойства маловодного гидроксида циркония, чтобы еще на стадии сорбции можно было получить промежуточное вещество требуе-

мого состава, что в конечном счете позволит снизить температуру синтеза и создать однофазный продукт. Для этого предварительно провели исследования сорбции катионов РЗЭ маловодным гидроксидом циркония в статических условиях при комнатной температуре. При отношении объема водного раствора ацетата редкоземельного элемента к навеске МВГ циркония Т : Ж = 1 : 20 последний энергично сорбирует катионы R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) из ацетатных растворов и через 30–40 мин наступает насыщение. Поэтому продолжительность контактирования фаз 40 мин при синтезе цирконатов РЗЭ посчитали достаточной для установления равновесия в конкретной системе при выбранных значениях Т : Ж. Данные по сорбции РЗЭ маловодным гидроксидом циркония представлены в таблице.

В водном растворе катионы редкоземельных элементов присутствуют в виде гидратов состава $[R(H_2O)_n]^{3+}$ ($n = 9,0$ для La^{3+} , $8,94$ — для Sm^{3+} , $8,27$ — для Gd^{3+} , $8,01$ — для Dy^{3+}) [29; 30]. В ходе исследований какой-либо корреляции между размером катиона РЗЭ и степенью поглощения выявить не удалось. Взаимодействие гидрата редкоземельно-

го элемента с маловодным гидроксидом циркония происходит, по-видимому, по катионообменному механизму. Идет связывание катионов РЗЭ за счет взаимодействия с гидроксо- и аквагруппами, входящих в состав МВГ, а также осуществляется переход ионов гидроксония H_3O^+ в раствор (это подтверждается подкислением исходного раствора — изменением рН раствора на 5 вместо 6). Таким образом, сорбция оксигидратами является сложным процессом, в котором помимо вхождения катионов в поры имеет место ионный обмен.

Далее проводили гетерофазный синтез цирконатов РЗЭ. Для этого в качестве исходных реагентов использовали аморфный маловодный гидроксид циркония с содержанием диоксида циркония ZrO_2 $68,8 \pm 0,1$ мас.% и водные растворы ацетатов лантана, самария, гадолиния и диспрозия ($C(La^{3+}) = 0,155$ моль/л, $C(Sm^{3+}) = 0,136$ моль/л, $C(Gd^{3+}) = 0,141$ моль/л, $C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л). Отношение Т : Ж составило 1 : (36÷46), необходимое количество ацетатных растворов брали исходя из требуемого мольного отношения $R_2O_3:ZrO_2$. Методика синтеза цирконатов редкоземельных элементов заключалась в следующем: к МВГ циркония при-

Сорбция R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) маловодным гидроксидом циркония при содержании ZrO_2 $68,8 \pm 0,1$ мас.% и продолжительности контактирования фаз 40 мин

Sorption of R^{3+} ($R = La, Sm, Gd, Dy$) by low-hydrated zirconium hydroxide, 68.8 ± 0.1 wt.% ZrO_2 content, 40 min phase contact period

Концентрация раствора $R(CH_3COO)_2$, моль/л		Изменение концентрации раствора после сорбции Δ , моль/л	Степень поглощения МВГ Zr, %	Величина сорбции Γ , ммоль/г
Исходного $C_{исх}$	После сорбции $C_{п/сорбции}$			
$R = La^{3+}$				
0,053	0,045	0,008	15,1	0,16
0,102	0,072	0,030	29,4	0,60
0,155	0,110	0,045	29,0	0,90
$R = Sm^{3+}$				
0,044	0,038	0,006	13,6	0,12
0,100	0,073	0,027	27,0	0,54
0,136	0,100	0,036	26,5	0,72
$R = Gd^{3+}$				
0,060	0,049	0,011	18,3	0,22
0,103	0,071	0,032	31,1	0,64
0,141	0,096	0,045	31,9	0,90
$R = Dy^{3+}$				
0,055	0,045	0,010	18,2	0,20
0,105	0,075	0,030	28,6	0,60
0,120	0,086	0,034	28,3	0,68

ливали ацетатный раствор соответствующего РЗЭ определенной концентрации и осуществляли перемешивание в вибрационном аппарате при комнатной температуре в течение 1–2 ч. Затем суспензию выпаривали до сухого состояния 24 ч при $t = 120$ °С.

Далее проводили ступенчатую термическую обработку в интервале температур 600–900 °С с шагом 100 °С и продолжительностью каждой ступени 2 ч. Выбор температуры 600 °С обусловлен данными дифференциально-термического анализа: при этой температуре (и выше) не наблюдалось никаких эффектов, кроме того — масса образцов оставалась постоянной. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты термического анализа промежуточного продукта, полученного при взаимодействии маловодного гидроксида циркония с водным раствором ацетата диспрозия и последующем выпаривании полученной смеси.

На кривой ДТА присутствуют два эндотермических эффекта и два экзотермических эффекта. Размытый эндоэффект (80–260 °С) отвечает процессу дегидратации, термические эффекты в интервале температур 310–405 °С связаны с разложением органической составляющей и выделением СО и СО₂, экзоэффект (500–550 °С) можно связать с образованием соединения заданного состава, что косвенным образом подтверждается отсутствием на кривой ДТА экзотермического эффекта при $t = 400 \pm 5$ °С, отвечающего кристаллизации индивидуального диоксида циркония.

В результате ступенчатой термообработки получали мелкодисперсные порошки, которые были охарактеризованы методом РФА. Исследования показали, что образование цирконатов состава $R_2Zr_2O_7 / R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$) наблюдается уже при $t = 600$ °С, однако образцы не являлись однофазными — помимо цирконата присутствовали непрореагировавшие оксиды циркония и редкоземельного элемента. На рис. 3 представлена дифрактограмма цирконата лантана, полученного при температуре 600 °С и продолжительности 2 ч. Помимо пиков цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$ на дифрактограмме присутствуют пики, относящиеся к диоксиду циркония и гидроксиду лантана.

Образование однофазных продуктов наблюдается при температуре 800 °С. В итоге были синтезированы цирконаты редкоземельных элементов состава $R_2Zr_2O_7$ ($R = La, Sm, Gd$) и твердый раствор состава $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Цирконаты лантана, самария и гадолия имеют кубическую структуру пирохлора ($Fd\bar{3}m$):

$$La_2Zr_2O_7: a = 10,85 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$Sm_2Zr_2O_7: a = 10,59 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$Gd_2Zr_2O_7: a = 10,50 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

а цирконат диспрозия — структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$), $a = 5,212 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

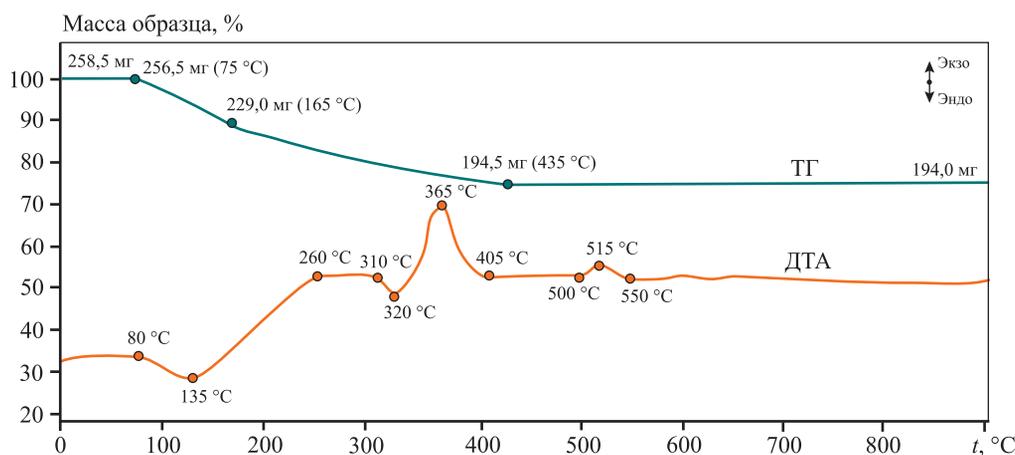


Рис. 2. Кривые термического анализа образца, полученного при взаимодействии маловодного гидроксида циркония ($68,8 \pm 0,1$ мас.% ZrO_2) с водным раствором ацетата диспрозия ($C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л) и последующем выпаривании полученной смеси при $t = 120$ °С

TG — кривая изменения массы; ДТА — дифференциальная кривая нагревания

Fig. 2. Thermal analysis curves for the sample obtained by interacting low-hydrated zirconium hydroxide (68.8 ± 0.1 wt.% ZrO_2) with an aqueous solution of dysprosium acetate ($C(Dy^{3+}) = 0.120$ mol/l) followed by evaporation at $t = 120$ °С

TGA — weight change curve; DTA — differential thermal analysis curve

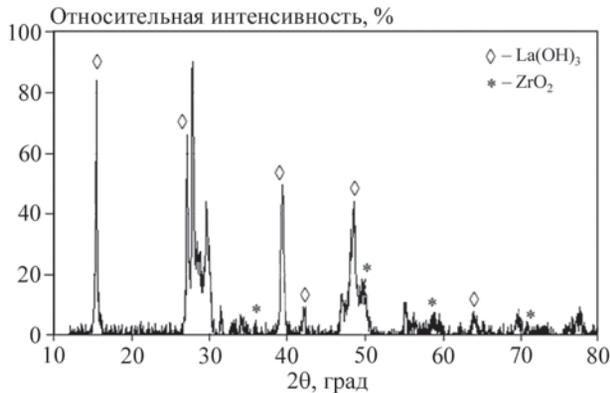


Рис. 3. Дифрактограмма цирконата лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного при $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч

Fig. 3. XRD pattern of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtained at $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ h

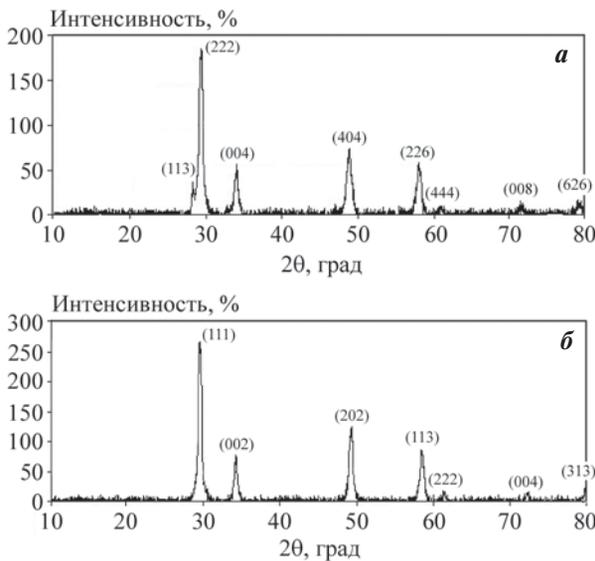


Рис. 4. Дифрактограммы цирконатов $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (б), полученных при $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ ч

Fig. 4. XRD patterns of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (b) obtained at $t = 800^\circ\text{C}$, $\tau = 6$ h

На рис. 4 в качестве примера представлены дифрактограммы цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и твердого раствора состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

На рис. 5 представлено распределение частиц синтезированных цирконатов по размеру. Для всех образцов на графиках наблюдается ярко выраженный максимум, отвечающий максимальному присутствию частиц порошка размером 0,8–1,8 мкм. Средний размер частиц у всех цирконатов примерно одинаковый (отличается в сотых долях мкм), мкм: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,12, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,10, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — 1,18, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ — 1,12.

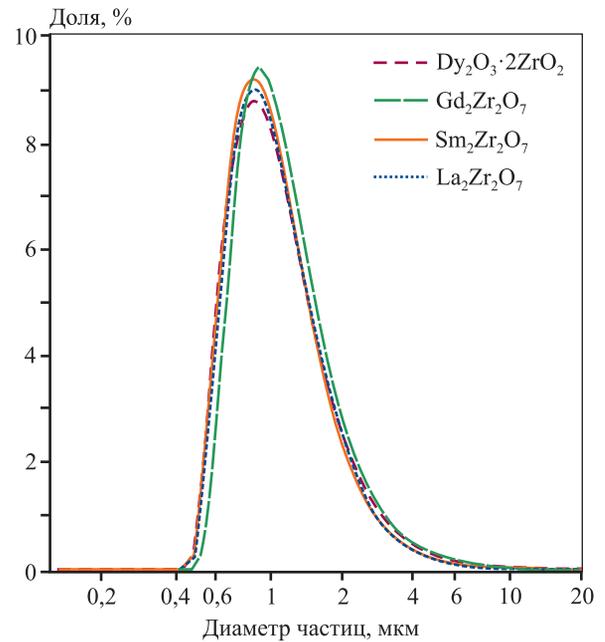


Рис. 5. Распределение частиц синтезированных цирконатов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ по размеру

Fig. 5. Particle size distribution in $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) and $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$

Разница между размерами частиц синтезированных цирконатов и маловодного гидроксида циркония связана, по-видимому, с тем, что частицы МВГ циркония представляют собой агломераты.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан гетерофазный метод синтеза сложнооксидных фаз состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Использование маловодного гидроксида циркония в качестве предшественника позволило снизить температуру синтеза и получить однофазные продукты.

Выводы

1. Гетерофазным методом получен маловодный гидроксид циркония состава $\text{Zr}(\text{OH})_{3+1}\text{O}_{0,5+1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)\text{H}_2\text{O}$ с содержанием диоксида $68,8 \pm 0,1$ мас. %.

2. Исследованы сорбционные свойства МВГ циркония по отношению к катионам редкоземельных элементов ($\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$). Результаты исследований показали, что сорбция маловодным гидроксидом циркония является сложным процессом, включающим вхождение катионов РЗЭ в поры маловодного гидроксида и ионный обмен.

3. Проведены опыты по получению цирконатов редкоземельных элементов состава $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{R} =$

= La, Sm, Gd) и $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ методом гетерофазного синтеза с использованием маловодного гидроксид циркония и водных растворов ацетатов редкоземельных элементов в качестве предшественников.

4. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при температуре 800 °С образуются однофазные цирконаты РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7$ (R = La, Sm, Gd) и твердый раствор состава $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, для которых рассчитаны параметры решетки.

Список литературы/References

- Jing Zhang, Xingye Guo, Yeon-Gil Jung, Li Li, James Knapp. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2017;323:18–29. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.019>
- Debao Liu, Baolu Shi, Liyan Geng, Yiguang Wang, Baosheng Xu, Yanfei Chen. High-entropy rare-earth zirconate ceramics with low thermal conductivity for advanced thermal-barrier coatings. *Journal of Advanced Ceramics*. 2022;11(6):961–973. <https://doi.org/10.1007/s40145-022-0589-z>
- He-juan Song, Li-qun Zhou, Ying Huang, Ling Li, Ting Wang, Lan Yang. Synthesis, characterization and luminescent properties of $La_2Zr_2O_7$: Eu^{3+} nanorods. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2013;26:83–87. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/26/01/83-87>
- Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhani A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;767:1164–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.198>
- Solomon S., George A., Thomas J.K., John A. Preparation, characterization, and ionic transport properties of nanoscale $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) energy materials. *Journal of Electronic Materials*. 2015;44:28–37. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3473-y>
- Koho Yang, Jung-Hsiung Shen, Kai-Yun Yang, I.-Ming Hung, Kuan-Zong Fung, Moo-Chin Wang. Formation of $La_2Zr_2O_7$ or $SrZrO_3$ on cathode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;159:63–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.049>
- Chunjie Wang, Yue Wang, Xizhi Fan, Wenzhi Huang, Binglin Zou, Xueqiang Cao. Preparation and thermophysical properties of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ ceramic via sol-gel process. *Surface and Coatings Technology*. 2012;212:88–93. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.026>
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов. *Успехи химии*. 2016;85(9):962–994. Stefanovsky S.V., Yuditsev S.V. Titanates, zirconates, aluminates and ferrites as waste forms for actinide immobilization. *Russian Chemical Reviews*. 2016;85(9): 962–994. (In Russ). <https://doi.org/10.1070/rcr4606>
- Rejith R.S., Thomas J.K., Solomon S. Structural, optical and impedance spectroscopic characterizations of $RE_2Zr_2O_7$ (RE = La, Y) ceramics. *Solid State Ionics*. 2018;323:112–122. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.025>
- Rejith R.S., Thomas J.K., Solomon S. Order-disorder transformation and its effect on the properties of (Lanthanide) $_2Zr_{1.5}Hf_{0.5}O_7$ functional nanoceramics. *Materials Research Bulletin*. 2019;115:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.010>
- Fergus J.W. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines. *Metallurgical and Materials Transactions E*. 2014;1:118–131. <https://doi.org/10.1007/s40553-014-0012-y>
- Sankar J., Kumar S.S. Synthesis of rare earth based pyrochlore structured ($A_2B_2O_7$) materials for thermal barrier coatings (TBCs) — A review. *Current Applied Science and Technology*. 2021;21(3):601–617. <https://doi.org/10.14456/cast.2021.47>
- Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K. Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in the $Ln_2Zr_2O_7$ system having pyrochlore-type compositions (Ln = Yb, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, La). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008;69:1711–1717. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.12.015>
- Fuentes A.F., Montemayor S.M., Maczka M., Lang M., Ewing R.C., Amador U. A critical review of existing criteria for the prediction of pyrochlore formation and stability. *Inorganic Chemistry*. 2018;57:12093–12105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665>
- Norby T. Fast oxygen ion conductors — from doped to ordered systems. *Journal of Materials Chemistry*. 2001;11: 11–18. <https://doi.org/10.1039/B003463K>
- Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia — oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*. 1971;8(2):161–180.
- Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28:2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
- Shugurov S.M., Kurapova O.Y., Lopatin S.I., Konakov V.G., Vasil'eva E.A. Thermodynamic properties of

- the $\text{La}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ system by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017;31(23):2021–2029. <https://doi.org/10.1002/rcm.7997>
19. Калинин А.М., Виноградов В.Ю., Калинин Е.В. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механической активации. *Неорганические материалы*. 2021;57(2):189–196. Kalinkin A.M., Vinogradov V.Y., Kalinkina E.V. Solid-state synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation. *Inorganic Materials*. 2021;57(2):178–185. <https://doi.org/10.1134/S0020168521020072>
 20. Hagiwara T., Nomura K., Kageyama H. Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Eu and La) with a pyrochlore composition by high-temperature powder X-ray diffraction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2017;125:65–70. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16248>
 21. Duarte W., Meguekam A., Colas M., Vardelle M., Rossignol S. Effects of the counter-cation nature and preparation method on the structure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Journal of Materials Science*. 2015;50:463–475. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8606-4>
 22. Симоненко Н.П., Сахаров К.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсного цирконата лантана. *Журнал неорганической химии*. 2015;60(12):1588–1595. Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Glycol–citrate synthesis of ultrafine lanthanum zirconate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(12):1452–1548. <https://doi.org/10.1134/S0036023615120232>
 23. Torres-Rodriguez J., Gutierrez-Cano V., Menelaou M., Kastyl J., Cihlar J., Tkachenko S., Gonzalez J.A., Kalmár J., Fabian I., Lazar I., Celko L., Kaiser J. Rare-earth zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) powders, xerogels, and aerogels: Preparation, structure, and properties. *Inorganic Chemistry*. 2019;58(21):14467–14477. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01965>
 24. Popov V.V., Menushenkov A.P., Ivanov A.A., Gaynanov B.R., Yastrebtev A.A., d'Acapito F., Puri A., Castro G.R., Shchetinin I.V., Zheleznyi M.V., Zubavichus Ya.V., Ponkratov K.V. Comparative analysis of long- and short-range structures features in titanates $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and zirconates $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy) upon the crystallization process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2019;130:144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.02.019>
 25. Kong L., Karatchevtseva I., Aughterson R.D., Davis J., Zhang Y., Lumpkin G.R., Triani G. New pathway for the preparation of pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *Ceramics International*. 2015;41(6):7618–7625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.087>
 26. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. Synthesis and thermal stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Re = La, Gd) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013;33(13–14):2633–2644. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.030>
 27. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: синтез и свойства. *Журнал неорганической химии*. 2015;60(8):1018–1027. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Individual and bimetallic low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides: Synthesis and properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(8):921–929. <https://doi.org/10.1134/S0036023615080148>
 28. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Прокудина Н.А., Дробот Д.В. Физико-химические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термолитиза. *Неорганические материалы*. 2015;51(12):1284–1292. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Prokudina N.A., Drobot D.V. Physicochemical properties of low-hydrated zirconium and hafnium hydroxides and their thermolysis products. *Inorganic Materials*. 2015;51(12):1190–1198. <https://doi.org/10.1134/S0020168515110072>
 29. David F., Vokhminz V., Ionova G. Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions. *Journal of Molecular Liquids*. 2001;90:45–62. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00106-4)
 30. Rudolph W.W., Irmer G. On the hydration of the rare earth ions in aqueous solution. *Journal of Solution Chemistry*. 2020;49:316–331. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00960-w>

Информация об авторах

Елена Евгеньевна Никишина – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

E-mail: nikishina@mirea.ru

Николай Владимирович Гречишников – аспирант кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru

Дмитрий Васильевич Дробот – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

<https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

E-mail: dvdrobot@mail.ru

Information about the authors

Elena E. Nikishina – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.
<http://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

E-mail: nikishina@mirea.ru

Nikolai V. Grechishnikov – Postgraduate Student of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.

<https://orcid.org/0009-0003-9591-391X>

E-mail: nklgrchshnk@yandex.ru

Dmitry V. Drobot – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of MIREA – Russian Technological University.

<https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

E-mail: dvdrobot@mail.ru

Вклад авторов

Е.Е. Никишина – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Н.В. Гречишников – подготовка образцов, проведение исследований образцов, участие в обсуждении результатов.

Д.В. Дробот – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

E.E. Nikishina – conducting experiments, discussions, and paper authoring.

N.V. Grechishnikov – preparing and examining the samples, and discussions.

D.V. Drobot – problem statement, discussions.

Статья поступила в редакцию 09.10.2023, доработана 21.12.2023, подписана в печать 09.01.2024

The article was submitted 09.10.2023, revised 21.12.2023, accepted for publication 09.01.2024



Особенности структуры и свойства жаропрочных никелевых β -сплавов, полученных методом центробежного СВС-литья

В.В. Санин^{1,2}, М.И. Агеев¹, П.А. Логинов¹, М.Я. Бычкова¹, Е.С. Шукман²,
Л.Ю. Межевая^{1,2}, В.Н. Санин³, Т.А. Лобова¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

² АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Россия, 111524, г. Москва, ул. Электродная, 2, стр. 1

³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ Максим Игоревич Агеев (aheievmi@gmail.com)

Аннотация: По технологии центробежной СВС-металлургии при разных технологических режимах и дополнительных металлургических переделах (вакуумный индукционный переплав и вакуумный дуговой переплав) получен сплав: base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti. Исследовано влияние режимов на содержание неметаллических включений и примесей, особенности структуры, механические свойства при сжатии, кинетику и механизм окисления при температуре 1150 °С в течение 30 ч. С ростом центробежного ускорения доля неметаллических включений (балльность) снижается с 5 до 1–2 ед. Наилучшее сочетание свойств по соотношению прочности, предела текучести и остаточной деформации имеет сплав, полученный в условиях перегрузки $g = 50$: $\sigma_b = 1640 \pm 20$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 10$ МПа. При значениях перегрузки $g = 20$ –300 состав продуктов синтеза соответствует расчетным значениям. Суммарное содержание примесей составляет $0,15 \pm 0,02$ %, что находится в области допустимых значений. С увеличением центробежной силы уменьшается содержание газовых примесей: кислорода – до 0,018 %, азота – до 0,0011 %. Структура сплавов характеризуется образованием в матрице глобулярных и строчечных включений твердого раствора на основе Cr. В межзеренном пространстве присутствуют включения $(Cr)_{Ni,Mo,Co}$, $(Cr)_{Mo,Re}$ и $(Cr)_{Re,Mo}$ толщиной 2–8 мкм. На границах зерен образуется фаза Ni(Al,Ti), обеспечивающая рост сопротивления пластической деформации и повышение прочности сплава. Механизм окисления сплавов, полученных по разным режимам, отличается. Существенное влияние на кинетику окисления оказывает размерный фактор структурных составляющих. Прирост массы СВС-образцов составляет 70 ± 10 г/м². Процесс окисления происходит по межфазным границам NiAl в глубь образца. С помощью просвечивающей электронной микроскопии идентифицированы фазы, содержащие микродобавки Ti, которые снижают содержание в интерметаллидной фазе растворенных азота и кислорода до значения $\Sigma_{O,N} = 0,0223$ мас. %.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, центробежное СВС-литье, центробежное ускорение, вакуумный индукционный переплав (ВИП), вакуумный дуговой переплав (ВДП), неметаллические включения, содержание газовых примесей, жаростойкость, кинетика окисления.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10226, <https://rscf.ru/project/19-79-10226/>

Для цитирования: Санин В.В., Агеев М.И., Логинов П.А., Бычкова М.Я., Шукман Е.С., Межевая Л.Ю., Санин В.Н., Лобова Т.А. Особенности структуры и свойства жаропрочных никелевых β -сплавов, полученных методом центробежного СВС-литья. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2024;30(1):24–41. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-24-41>

Structural characteristics and properties of heat-resistant nickel β -alloys produced via the centrifugal SHS-casting method

V.V. Sanin^{1,2}, M.I. Aheiev¹, P.A. Loginov¹, M.Ya. Bychkova¹, E.S. Shukman²,
L.Yu. Mezhevaia^{1,2}, V.N. Sanin³, T.A. Lobova¹

¹ National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

² JSC “Giredmet” n.a. N.P. Sazhin

1 Bld. 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

³ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences

8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia

✉ Maksym I. Aheiev (aheievmi@gmail.com)

Abstract: Employing centrifugal self-propagating high-temperature synthesis (SHS) metallurgy, complemented by advanced metallurgical processes such as vacuum induction melting (VIM) and vacuum arc remelting (VAR), yielded the alloy formulation denoted as base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti. This study investigates the effects of various technological modes and additional metallurgical treatments on the alloy's impurity and non-metallic inclusion content, structural characteristics, mechanical behavior under compression, and its oxidation mechanisms and kinetics when exposed to temperatures of 1150 °C for 30 h. With increasing centrifugal acceleration, the proportion of non-metallic inclusions (number of points) drops from 5 to 1–2 points. The best combination mechanical properties, including $\sigma_{ucs} = 1640 \pm 20$ MPa, $\sigma_{ys} = 1518 \pm 10$ MPa, and residual deformation were observed in alloys processed under conditions of increased gravitational force ($g = 50$). Within a centrifugal force range of $g = 20\text{--}300$, the composition of the synthesis products aligned with the theoretical expectations. The total content of impurities is 0.15 ± 0.02 %, with a decrease in gas impurities—oxygen and nitrogen levels reduced to 0.018 % and 0.0011 %, respectively. The structural analysis of the alloys revealed the presence of globular and streaked inclusions of a chromium-based solid solution embedded within the matrix. Inclusions with thickness of 2–8 μm are present in the intergranular space: $(\text{Cr})_{\text{Ni,Mo,Co}}$, $(\text{Cr})_{\text{Mo,Re}}$ and $(\text{Cr})_{\text{Re,Mo}}$. The formation of the Ni(Al,Ti) phase at grain boundaries was identified, contributing to an enhancement in plastic resistance and overall strength of the alloy. Oxidation mechanisms varied across different processing modes, with the size of structural components significantly influencing oxidation kinetics. The weight gain observed in SHS samples was 70 ± 10 g/m² with oxidation predominantly occurring along the NiAl interphase boundaries and penetrating into the depth of the sample. TEM facilitated the identification of phases enriched with Ti microadditions, reducing the levels of dissolved nitrogen and oxygen within the intermetallic phase to a combined weight percentage ($\Sigma_{\text{O,N}}$) of 0.0223 wt. %.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, centrifugal SHS-casting, centrifugal acceleration, SHS, vacuum induction melting (VIM), vacuum arc remelting (VAR), nonmetallic inclusions, gas impurity content, heat resistance, oxidation kinetics.

Acknowledgments: This research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-79-10226, <https://rscf.ru/project/19-79-10226/>

For citation: Sanin V.V., Aheiev M.I., Loginov P.A., Bychkova M.Ya., Shukman E.S., Mezhevaia L.Yu., Sanin V.N., Lobova T.A. Structural characteristics and properties of heat-resistant nickel β -alloys produced via the centrifugal SHS-casting method. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):24–41. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-24-41>

Введение

Жаропрочные интерметаллидные никелевые сплавы находят широкое применение в двигателестроении. К их недостаткам относятся относительно низкие механическая прочность и пластичность при комнатной температуре, что приводит к недостаточной технологичности при механической обработке и риску разрушения [1–9]. С целью повышения вязкости разрушения в сплавы вводят различные пластифицирующие добавки, например Cr, Co, Mo, Ta, Re, Zr [3–12]. Важным требованием к материалам горячего тракта также является окислительная стойкость поверхности

при высоких температурах и термоциклических воздействиях [3–6; 13–15].

Один из известных методов получения литых и порошковых материалов на основе β -сплавов — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и его технологические типы: элементный синтез [8–10] и центробежное СВС-литье [12; 16; 17]. По обоим направлениям ведутся работы, нацеленные на оптимизацию состава и режимов получения сплавов серии CompoNiAl на основе NiAl—Cr—Co (далее — base) [12].

С целью повышения вязкости разрушения при низких температурах для изучаемых сплавов проводят исследования по микролегированию различными элементами. Для литых СВС-сплавов base + X (где X — La, Mo, Ta, Re, Zr) в работах [11; 12; 16; 18; 19] было установлено, что Mo и Re способствуют формированию ячеистой эвтектической структуры. Введение 15 % Mo позволило увеличить механические свойства — $\sigma_b = 1604 \pm 80$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1520 \pm 80$ МПа, $\epsilon = 0,79$ %, а отжиг при $t = 1250$ °С, $\tau = 180$ мин способствовал их дополнительному повышению: σ_b — на 12 %, $\sigma_{0,2}$ — на 10 %, ϵ — на 100 %. Рений в количестве 1,5 % модифицировал структуру сплава base + 15Mo1,5Re, что привело к улучшению механических свойств: $\sigma_b = 1682 \pm 60$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1538 \pm 60$ МПа, $\epsilon = 0,87$ %. В результате дополнительного отжига произошло увеличение σ_b на 20 %, $\sigma_{0,2}$ на 7 %, ϵ на 640 %. Была установлена иерархическая трехуровневая структура сплава base + 15 % Mo: 1-й уровень образуют дендритные зерна β -NiAl с прослойками молибденсодержащих фаз $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ и $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{V}_y$ с размером ячеек до 50 мкм; 2-й — упрочняющие субмикронные частицы Cr(Mo), распределенные вдоль границ зерен; 3-й — когерентные нановыделения Cr(Mo) (10–40 нм) в теле дендритов β -NiAl. Легирующие элементы внедрения способствовали росту окислительной стойкости β -сплава за счет образования дополнительных фаз [11]. Сплав с добавкой циркония показал лучший результат по жаростойкости, степень окисления за 30 ч составила 21 г/м². Цирконий-содержащий сплошной верхний слой $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_{0,5}$ блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость [18].

Оптимальным составом на сегодняшний день является сплав base—2,5Mo—1,5Re—1,5Ta—0,2Ti с прочностными свойствами $\sigma_b = 1644 \pm 30$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 25$ МПа и суммарным привесом при окислении 52 г/м² [19].

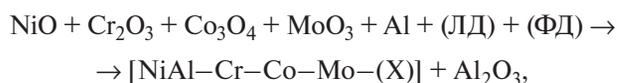
Не менее важным требованием к жаропрочным сплавам является низкая концентрация примесей. Примесные металлические и газовые элементы, неметаллические включения снижают механические, технологические свойства и жаростойкость сплавов [20]. Одно из технологических решений — применение методов традиционной металлургии в качестве рафинирующих воздействий на сплав. Ранее в работе с базовым сплавом (base) [16] было установлено положительное влияние вакуумного индукционного переплава (ВИП) и последующих

режимов термообработки (ТО) на его свойства. При использовании технологии ВИП возможно загрязнение сплава неметаллическими включениями за счет взаимодействия металла с футеровочными материалами, поэтому дополнительно представляет интерес изучение структуры и свойств сплавов после вакуумного дугового переплава (ВДП), осуществляемого в медном охлаждаемом кристаллизаторе.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния параметров синтеза (СВС-М) и дополнительного передела (ВИП, ВДП, ТО) на структурные параметры сплава base—2,5Mo—1,5Re—1,5Ta—0,2Ti, его механические свойства и стойкость к высокотемпературному окислению (жаростойкость).

Материалы и методы исследований

Синтез сплавов осуществляли на радиальной центробежной установке при воздействии высокой гравитации от 1 до 300 g. Описание общей схемы этой центробежной установки представлено в работе [12]. Конструкция установки позволяла контролируемо задавать количество оборотов ротора центрифуги для обеспечения нужного уровня перегрузки. Отличительная особенность технологии заключается в использовании сравнительно доступного оксидного сырья и достижении высокой температуры горения (2100–3500 °С), что позволяет осуществить фазоразделение целевого продукта от шлаковой фазы. Химическая схема процесса может быть представлена в следующем виде:



где ЛД (легирующая добавка) — Mo, Re, Ta и Ti; ФД (функциональная добавка) — CaF_2 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и др.; X — металл (Ta, Re, Ti).

В табл. 1 приведены марки и свойства исходных порошков. Легирующие добавки вводились в реакционную смесь из расчета получения требуемого состава сплава.

Схема приготовления экзотермических смесей включала сушку компонентов в сушильных шкафах типа СНОЛ ($t = 90$ °С, $\tau = 1$ ч), дозировку реагентов, смешивание, размещение смеси в графитовых формах. Смешивание проводилось в планетарной мельнице марки МП4/0,5 с объемом барабана 1 л в течение 15–20 мин при соотношении масс шаров и шихты 1/5. Температура горения смесей превы-

Таблица 1. Характеристики исходных веществ и модифицирующих добавок

Table 1. Characteristics of initial components and modifying additions

Вещество	Марка	ГОСТ/ТУ	Размер частиц, мкм	Чистота, %
Основные компоненты				
NiO	ОСЧ	ТУ 6-09-02439-87	<40	99,00
Cr ₂ O ₃	Ч	ТУ 6-09-4272-84	<20	99,00
Co ₃ O ₄	ОСЧ	ГОСТ 18671-73	<30	99,00
Al	ПА-4	ГОСТ 6058-73	<140	98,00
Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	<50	99,70
Модифицирующие добавки				
MoO ₃	ЧДА	ТУ 6-09-4471-77	<50	99,00
Ta	ТаПМ	ТУ 48-19-72-92	<20	98,00
Re	Ре-0	ТУ 48-4-195-87	<150	99,99
Ti	ПТОМ-1	ТУ 14-22-57-92	≤30	99,80

шала температуру плавления конечных продуктов синтеза, что обеспечивало возможность полного фазоразделения за счет гравитационной сепарации металлического расплава и шлака. Элементы Ta, Re и Ti вводились в реакционную смесь в виде чистых элементов, а Mo — в виде оксида MoO₃. Для управления процессом СВС использовался порошок алюминия различных марок [11; 12].

Для оценки влияния примесных элементов и неметаллических включений на свойства сплава дополнительно проведены: вакуумно-индукционный переплав (ВИП) с отливкой в слиток (медленная кристаллизация; $V_{\text{охл.1}} = 50$ °С/мин) и вытягиванием в стержень из расплава (быстрая кристаллизация, $V_{\text{охл.2}} = 250$ °С/мин) образца сплава base—2,5Mo—1,5Re—1,5Ta—0,2Ti, перегрузка $g = 50$, а также вакуумно-дуговой переплав (ВДП) в медном охлаждаемом кристаллизаторе.

Переплав СВС-слитков выполнен в вакуумной индукционной плавильной печи ВИП-010 с возможностью плавления слитков в корундовом тигле массой от 0,5 до 10 кг с разливкой в стальную изложницу-кристаллизатор. Вакуумно-индукционный переплав СВС-слитка проводился в вакуумной дуговой печи с возможностью изготовления слитков массой до 500 г. Особенностью ВДП является отсутствие взаимодействия жидкого металла с футеровочными материалами при больших температурах, так как плавление происходит в охлаждаемом медном кристаллизаторе, что положи-

тельно влияет на снижение содержания в сплаве неметаллических включений.

Ввиду отсутствия нормативных документов для проведения оценки металлографических шлифов интерметаллидных сплавов системы никель—алюминий, был применен металлографический метод оценки неметаллических включений для стали (ГОСТ 1778-70) с упрощением за счет объединения всех видов неметаллических включений. В данной работе представляло интерес установить принципиальную возможность повысить качество сплава за счет изменений значений центробежного ускорения, дополнительного печного передела, осуществляя сравнение полученных слитков между собой, не коррелируя данные с истинным количественным содержанием каждого типа неметаллического включения. Отбор образцов и подготовку шлифов проводили в соответствии с ГОСТ 1778-70.

Для количественного анализа основных элементов и примесей использовали масс-спектрометр тлеющего разряда «Finnigan Element GD» (Thermo Fisher Scientific, Германия), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 (Thermo Fisher Scientific) и анализатор спектра с двойной фокусировкой геометрии Нира—Джонсона. Анализ углерода и серы в металлах выполняли на анализаторе SC844 (LECO, США), кислорода, азота, водорода — на ONH836 (LECO).

Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре D2 PHASER (Bruker AXS GmbH, Германия) при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 10\div 140^\circ$.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром «NORAN System 7 X-ray Microanalysis System» (Thermo Scientific, США), а также на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (Jeol, Япония) с помощью держателя «Double-tilt beryllium holder» (Jeol, Япония). Образцы (ламели) изготавливали из предварительно подготовленной фольги с использованием метода сфокусированного ионного пучка (FIB) на приборе «Quanta 200 3D FIB» (FEI Company, США). Фольги для ПЭМ получали методом ионного травления на установке PIPS II System (Gatan, Inc., США).

Механические испытания на сжатие при комнатной температуре осуществляли на универсаль-

ной машине LF-100KN (Walter + Bai AG, Швейцария) по ГОСТ 25.503-97.

Окислительные отжиги проводили на воздухе при температуре 1150 °С в течение 30 ч с периодическим взвешиванием образцов в шахтной лабораторной электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3. Определяли изменение массы образцов, приведенное к единице площади поверхности, за определенный промежуток времени. На основании экспериментальных данных строили кривые окисления и уравнения аппроксимации. Параболическую постоянную скорости окисления (k_p) для исследуемых сплавов вычисляли согласно уравнению

$$(\Delta m/S)^2 = k_p \tau, \quad (1)$$

где Δm — изменение массы, S — площадь поверхности, τ — время.

Результаты и их обсуждение

При получении сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti в центробежной установке измерялись следующие параметры: скорость горения (U), разброс смеси (η_1) и полнота выхода металлической фазы в слиток (η_2). Скорость горения смеси при синтезе с перегрузкой до $g = 20$ составила $U = 13 \pm 1$ мм/с. При увеличении перегрузки до $g = 300$ скорость возросла до $U = 23 \pm 2$ мм/с. Заметное снижение показателя разброса смеси (η_1) наблюдается только при достижении максимальных значений перегрузки $g = 300$. При увеличении перегрузки также отмечается равномерное увеличение «выхода годного», или полноты выхода металлической фазы (η_2) (табл. 2).

Таким образом, для проведения исследований были синтезированы 4 слитка при различных условиях (см. 1–4 в табл. 2).

Для изучения влияния металлургических переделов на свойства сплава были также получены образцы 5–7 с дополнительной обработкой: $g = 50 +$

+ ВИП в слиток (5); $g = 50 +$ ВИП в стержень (6) и $g = 50 +$ ВДП (7).

Сравнительный анализ балльности содержания неметаллических включений, проведенный при микроструктурном исследовании сплавов на оптическом микроскопе, представлен на рис. 1.

Анализ структур образцов сплава позволил установить ряд характерных особенностей. Для СВС-сплава 1 ($g = 1$) наблюдаются дендритная структура и большое количество разнородных включений и пор, что обусловлено отсутствием воздействия центробежного ускорения при синтезе сплава. Сплав характеризуется максимальной балльностью (4–5 ед.) среди исследованных образцов. В СВС-сплаве 2 ($g = 20$) в структуре заметно преобладает металлическая фаза, но есть включения, средний балл которых составляет 3 ед. При воздействии на расплав перегрузки $g = 50$ был получен более чистый по примесям и неметаллическим включениям слиток 3 (средний балл — 2 ед.). Дальнейшее увеличение перегрузки не давало заметного изменения балльности — средний балл для образца 4 составил 1–2 ед. Следует отметить, что металлургический передел (ВИП, ВДП) не привел к существенному снижению балльности включений (1–2 ед.), но заметно изменились размеры структурных составляющих.

Более подробный анализ микроструктуры полученных сплавов методом СЭМ представлен на рис. 2. Средний размер структурной ячейки NiAl при $g = 20$ составляет 90 ± 10 мкм, при $g = 300$ он равен 15 ± 5 мкм. Размер структурных составляющих имеет существенное влияние на механические и окислительные свойства сплавов [11; 20–22]. В работах [11; 19] отмечалось, что микродобавка рения существенно модифицирует структуру. При больших значениях перегрузки происходит интенсивное перемешивание расплавленных продуктов синтеза. Тугоплавкий рений равномерно распределяется по всему объему расплава,

Таблица 2. Параметры синтеза сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Table 2. Synthesis parameters of the base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy

№ образца	Перегрузка g	Скорость горения U , мм/с	Разброс смеси η_1 , %	Полнота выхода металлической фазы в слиток η_2 , %
1	1	12,8	4,2	79
2	20	13,3	3,8	84
3	50	22,6	3,8	92
4	300	25,8	1,8	98,7

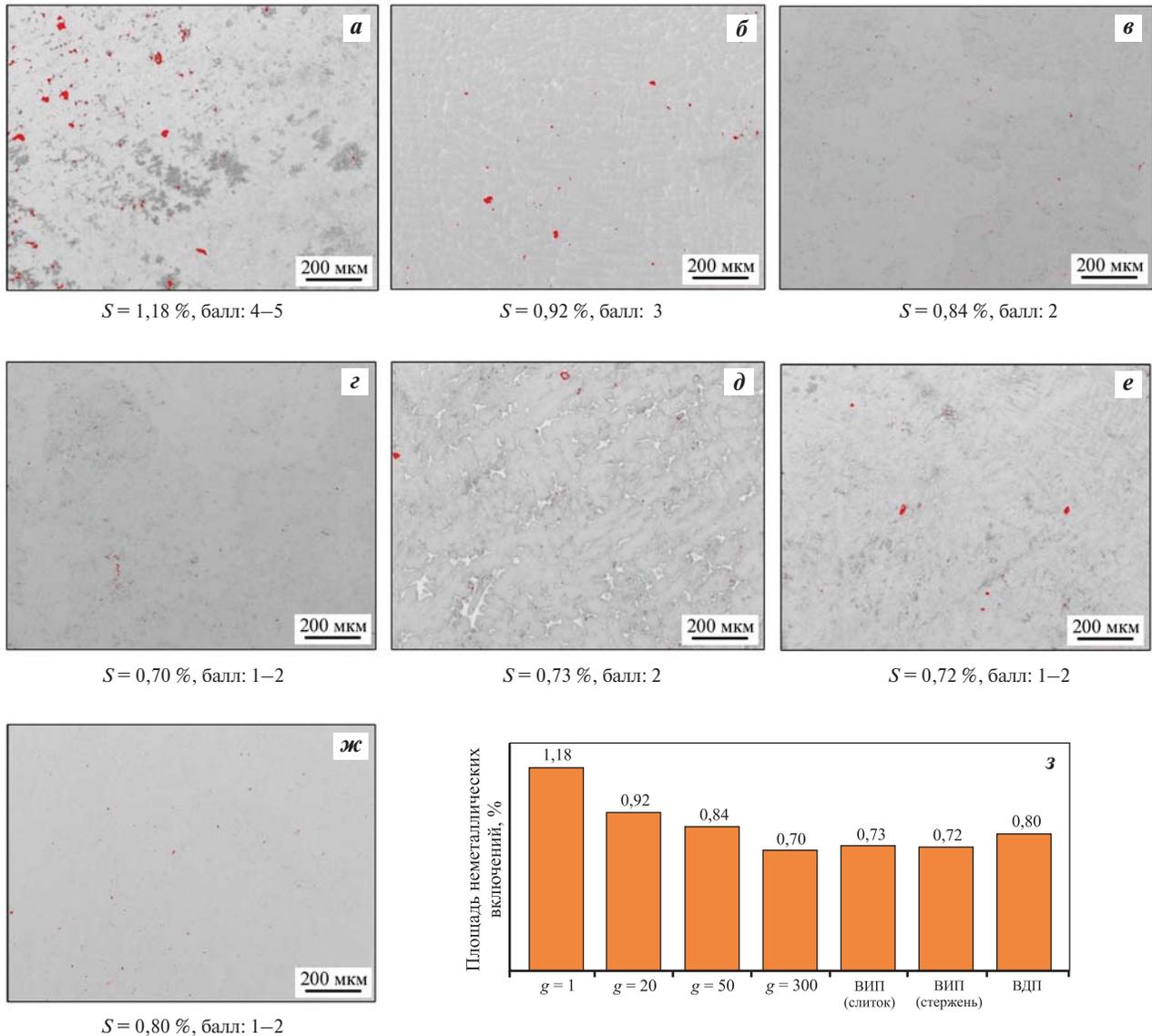


Рис. 1. Фотографии и анализ шлифов на содержание неметаллических включений сплава base-2,5Mo-1,5Re-1,5Ta-0,2Ti при различных режимах и технологиях получения
a – CVC, $g = 1$; *б* – CVC, $g = 20$; *в* – CVC, $g = 50$; *г* – CVC, $g = 300$; *д* – CVC ($g = 50$) + ВИП (в слиток);
е – CVC ($g = 50$) + ВИП (в стержень); *ж* – CVC ($g = 50$) + ВДП; *з* – содержание неметаллических включений

Fig. 1. Photographs and analysis of sections for non-metallic inclusion content in the base-2.5Mo-1.5Re-1.5Ta-0.2Ti alloy under various conditions and technologies

a – SHS, $g = 1$; *б* – SHS, $g = 20$; *в* – SHS, $g = 50$; *г* – SHS, $g = 300$; *д* – SHS ($g = 50$) + VIM (ingot); *е* – SHS ($g = 50$) + VIM (rod);
ж – SHS ($g = 50$) + VAR; *з* – the content of non-metallic inclusion

а его зерна становятся центрами кристаллизации при охлаждении. Это подтверждается химическим анализом сплава, полученного при $g = 20$. Содержание рения с ростом перегрузки увеличивается от 1,37 % до расчетных значений $1,5 \pm 0,2$ %. Обращаясь к параметру полноты выхода металлической фазы в слиток (η_2 в табл. 2), можно отметить, что при отсутствии центробежных сил или малых перегрузках (ниже 20 g) рений частично переходит

в оксидную (шлаковую) фазу, а это не выгодно с экономической точки зрения, с учетом стоимости данного металла.

На рис. 3 представлен анализ структурных составляющих сплава 3 ($g = 50$). В матрице β -NiAl образуются глобулярные и строчечные микронные и субмикронные включения твердого раствора на основе Cr. В межзеренном пространстве присутствуют включения толщиной 2–8 мкм:

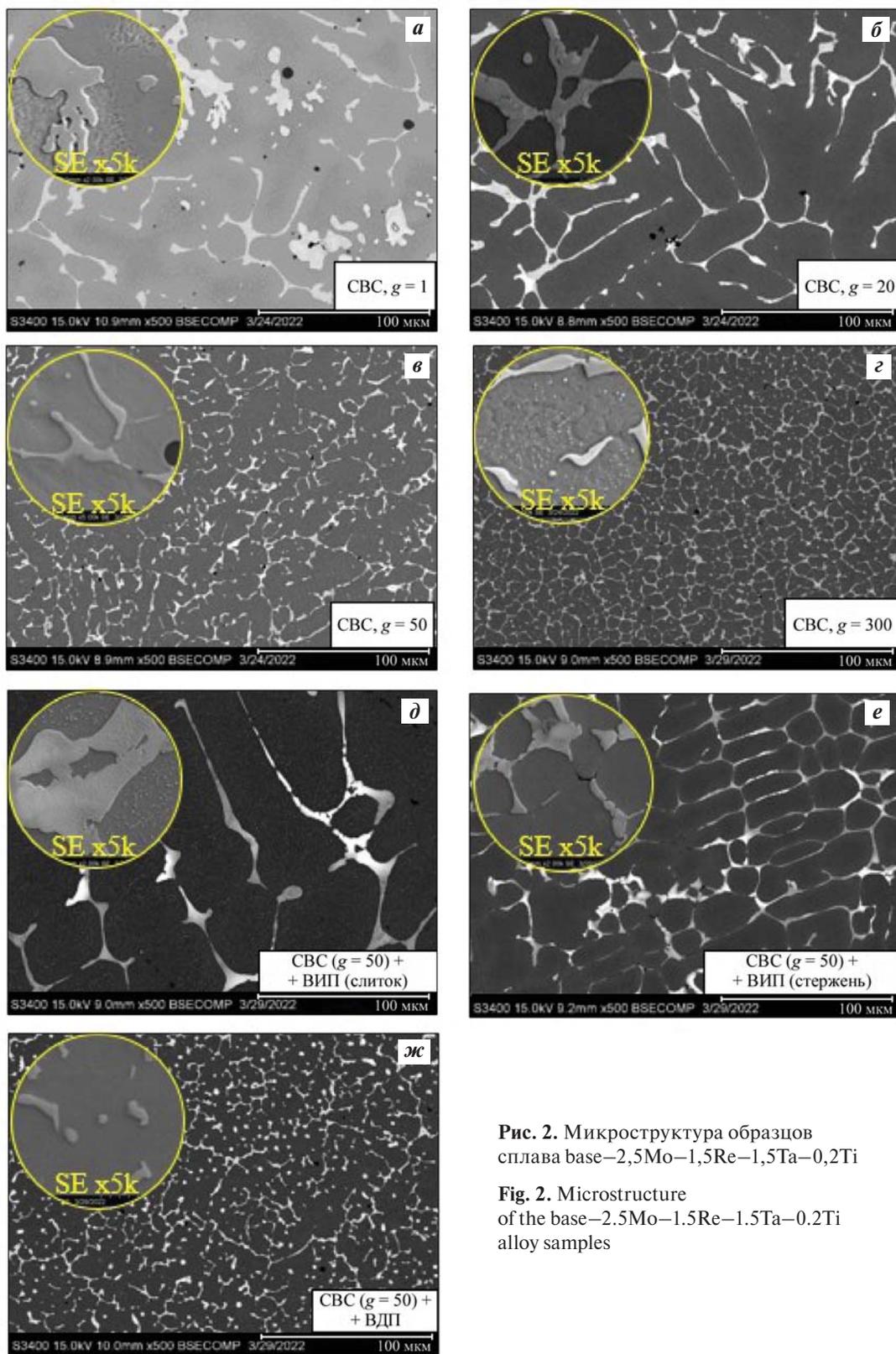


Рис. 2. Микроструктура образцов сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Fig. 2. Microstructure of the base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy samples

(Cr)_{Ni,Mo,Co}, (Cr)_{Mo,Re} и (Cr)_{Re,Mo}. На границах зерен формируется фаза Ni(Al,Ti), обеспечивающая рост сопротивления пластической деформации и повышение прочности сплава.

Механические свойства образцов сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti, полученных при различных значениях перезагрузки (1–300 g) и дополнительных переделах, представлены в табл. 3.

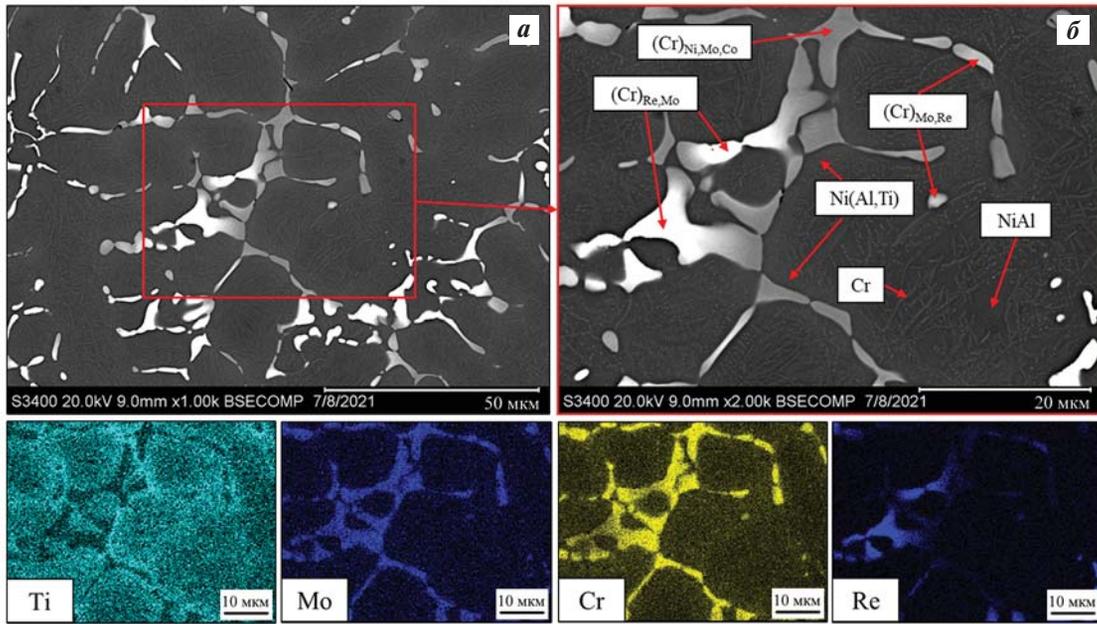


Рис. 3. Микроструктура сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$) (а), выделенная область анализа (б) и карта распределения основных легирующих элементов

Fig. 3. Microstructure of the base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy ($g = 50$) (а), focused area of analysis (б), and the distribution map of the main alloying elements

Таблица 3. Механические свойства сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Table 3. Mechanical properties of the base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloys

№ образца	Способ получения	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %
1	СВС, $g = 1$	730	–	<1*
2	СВС, $g = 20$	813	–	<1
3	СВС, $g = 50$	1650	1522	1,95
4	СВС, $g = 300$	1634	1513	1,24
5	СВС ($g = 50$) + + ВИП (в слиток)	1304	1126	0,51
6	СВС ($g = 50$) + + ВИП (в стержень)	1680	1555	1,34
	СВС ($g = 50$) + ВДП	1260	–	<1

* Образцы хрупко разрушились.

Наилучшее сочетание прочности, предела текучести и остаточной деформации имеет сплав, изготовленный в условиях перегрузок $g = 50 \div 300$: $\sigma_B = 1640 \pm 20$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 10$ МПа. Снижение свойств отмечено в образцах СВС + ВИП (слиток): $\sigma_B = 1304 \pm 10$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1126 \pm 10$ МПа, что связано с укрупнением зерен структурных составляющих при медленном охлаждении ($V_{\text{охл.1}} =$

$= 50$ °С/мин). Косвенно это подтверждается при изучении образца СВС + ВИП (стержень), где вместо отливки в слиток осуществлялось вытягивание из расплава в стержень диаметром 8 мм. Условия переплава были одинаковы, но скорость охлаждения подобна СВС-процессам и составила $V_{\text{охл.2}} = 250$ °С/мин. Механические свойства при этом оказались выше: $\sigma_B = 1680 \pm 10$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1555 \pm 10$ МПа. Применяя дополнительную термическую постобработку, можно повысить механические свойства, как было показано в работах [11; 12; 16].

Важной технологической операцией является контроль химического состава сплавов и содержания нежелательных примесей. В табл. 4 представлено содержание основных легирующих элементов и примесей целевых продуктов синтеза многокомпонентных сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti, полученных при различных перегрузках и после дополнительных металлургических переделов.

Из анализа данных химического анализа образцов, полученных по разным технологическим режимам, можно отметить следующее. При перегрузках $g = 20 \div 300$ состав продуктов синтеза соответствует расчетным значениям. Оптимальные показатели химического состава наблюдаются при $g = 50 \div 300$. Примесные элементы Mg, Na, Si, Ca, K, Mn, Cu являются сопутствующими и пере-

Таблица 4. Содержание (мас.%) легирующих элементов и примесей в сплавах base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Table 4. Content (wt.%) of alloying elements and impurities in base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloys

Элемент	Заданный химический состав	$g = 1$	$g = 20$	$g = 50$	$g = 300$	$g = 50 + \text{ВИП}$ (в слиток)	$g = 50 + \text{ВИП}$ (в стержень)	$g = 50 + \text{ВДП}$
Ti	0,15–0,25	0,13	0,15	0,21	0,20	0,17	0,19	0,12
Mo	2,0–3,0	1,83	2,11	2,46	2,48	2,44	2,46	2,56
Re	1,4–1,7	1,26	1,37	1,49	1,52	1,47	1,46	1,53
Ta	1,4–1,7	1,86	1,64	1,46	1,46	1,24	1,29	1,38
W	–	0,033	0,032	0,031	0,037	0,031	0,031	0,11
O	–	0,13	0,037	0,021	0,018	0,0016	0,0026	0,0018
N	–	0,0074	0,0068	0,0013	0,0011	0,0001	0,0001	0,0001
C	–	0,013	0,014	0,017	0,017	0,011	0,011	0,011
S	–	0,0046	0,0041	0,0033	0,0032	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Σ_1	–	0,1627	0,1533	0,1716	0,1543	0,1498	0,1502	0,2236
Σ_2	–	0,1410	0,1374	0,0223	0,0191	0,0017	0,0027	0,0019

Примечание. Σ_1 – содержание примесей; Σ_2 – сумма газовых примесей.

носятся в продукты синтеза из исходных реагентов. Суммарное содержание примесей составляет $0,15 \pm 0,02$ %, что находится в области допустимых значений. Завышенное содержание W (до 0,04 %) отмечается во всех образцах. Предположительно, данный элемент попадает в сплав из размольных шаров при перемешивании шихтовых материалов. В образце после ВДП содержание вольфрама увеличивается до 0,11 мас.%, что объясняется технологическими особенностями процесса и взаимодействием расплава с материалом нерасходуемого электрода (W).

Анализируя содержание газовых примесей (O, N), важных с точки зрения технологичности сплава, можно отметить тенденцию к снижению их содержания с ростом центробежной силы. Содержание кислорода уменьшилось с 0,13 % при $g = 1$ до 0,018 % при $g = 300$, а содержание азота — соответственно с 0,0074 до 0,0011 %. Газовые примеси оказывают влияние не только на механические свойства, но и на механизм окисления. Операции ВИП и ВДП также вносят существенный вклад в изменение состава примесей. Так, содержание кислорода после ВИП в слиток снижается с 0,018 до 0,0016 %, а азота — с 0,0011 до 0,0001 %. Однако при этом также уменьшается доля легкоплавких элементов (Cr, Ta, Al, Ti), что приводит к изменению состава сплава и его свойств.

Следующим этапом работы по изучению влияния примесей и неметаллических включений на

свойства сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti являлось проведение окислительных отжигов на воздухе при температуре 1150 °C в течение 30 ч с периодическим взвешиванием образцов.

Слиток, полученный при $g = 1$, был исключен из экспериментальной серии, так как не соответствовал химическому составу и требуемому уровню механических свойств. В табл. 5 представлены значения прироста массы образцов после окислительного отжига и уравнения аппроксимации, соответствующие кривым окисления, приведенным на рис. 4. Также на рис. 4 показаны кривые параболической постоянной скорости окисления для исследуемых сплавов.

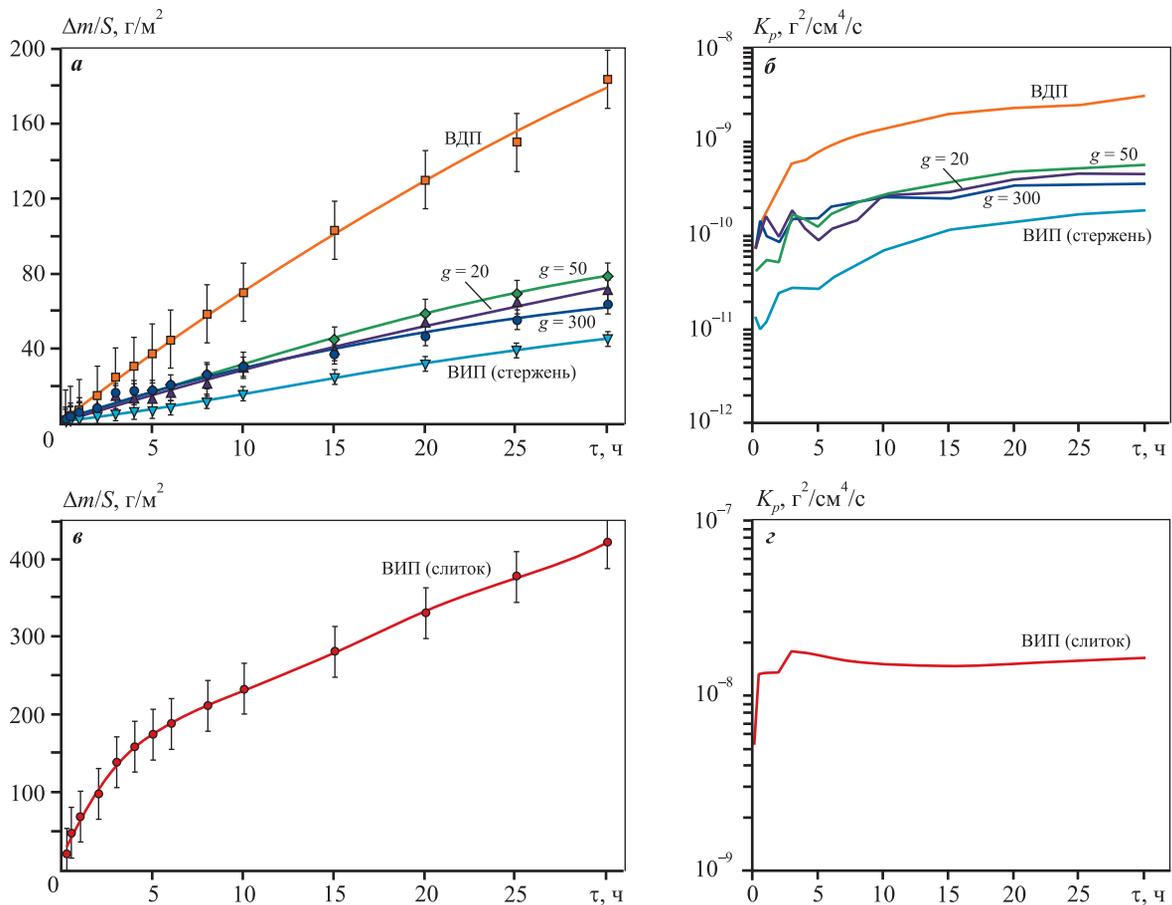
Для всех образцов, за исключением ВДП-слитка, характер кривых соответствует параболическому закону окисления. Все сплавы характеризуются образованием плотного защитного оксидного слоя в первые часы окисления, что сопровождается значительным торможением процесса окисления. Характер кривой для образца ВДП соответствует степенному закону окисления и отличается нестандартным протеканием процесса окисления с разрушением сначала оксидного слоя и затем самого образца (при $\tau = 11 \div 12$ ч) в виде трещины, что подтверждается фотографиями после 30 ч окислительного отжига (рис. 5).

Дифракционные спектры окисленной при $t = 1150$ °C ($\tau = 30$ ч) поверхности β -сплавов представлены на рис. 6. Основные пики соответству-

Таблица 5. Влияние легирующих добавок на кинетику окисления литых сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Table 5. Impact of alloying additions on the oxidation kinetics of base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti cast alloys

№ образца	Способ получения	Уравнение аппроксимации	Прирост массы, г/м ²
2	СВС, $g = 20$	$y = 0,0021x^2 + 2,1508x + 4,091$	70,5
3	СВС, $g = 50$	$y = -0,0006x^3 + 0,0038x^2 + 3,0137x + 1,5265$	78,8
4	СВС, $g = 300$	$y = -0,0315x^2 + 2,9026x + 3,3651$	62,7
5	СВС ($g = 50$) + ВИП (в слиток)	$y = -0,0022x^4 + 0,1539x^3 - 3,7188x^2 + 45,51x + 22,95$	421,5
6	СВС ($g = 50$) + ВИП (в стержень)	$y = -0,0009x^3 + 0,0466x^2 + 0,8678x + 1,6188$	45,1
7	СВС ($g = 50$) + ВДП	$y = 8,6204x^{0,9}$	183,58

Рис. 4. Кинетические кривые (а, в) и константа скорости (k_p) окисления (б, г) сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2%Ti при температуре 1150 °C в течение 30 чFig. 4. Oxidation kinetic curves (a, в) and rate constant (k_p) (б, г) for base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2%Ti alloys at 1150 °C for 30 h

ют фазам оксида алюминия γ -Al₂O₃ и шпинели Co₂CrO₄, которые являются основными продуктами окисления и представляют собой верхний защитный слой. Помимо оксидов определены фазы на основе алюминида никеля, а легирующие добавки переходят в твердый раствор.

Механизм окисления сплава идентичен во всех исследуемых образцах — проникновение кислорода и азота происходит через разрушаемую поверхностную пленку из оксида Al₂O₃ и рыхлого слоя шпинели Co₂CrO₄. Наличие неметаллических включений или примесей в сплаве не ока-

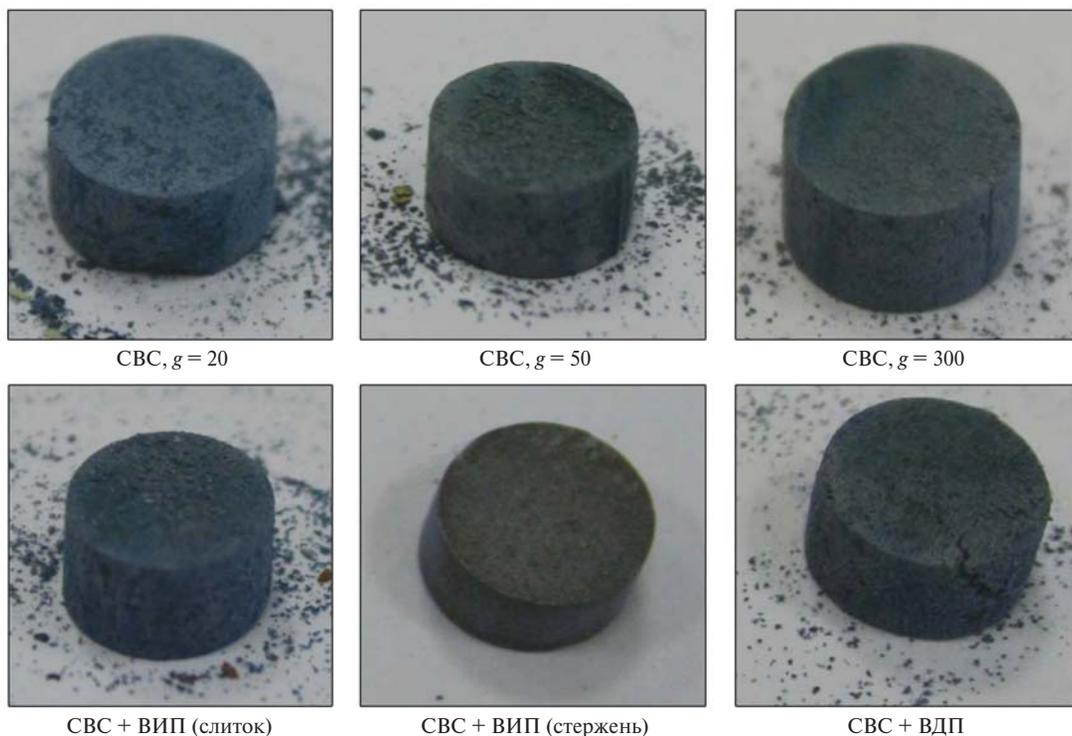


Рис. 5. Внешний вид образцов сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti после отжига при температуре 1150 °С в течение 30 ч

Fig. 5. Appearance of base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy samples after annealing at a 1150 °C for 30 h

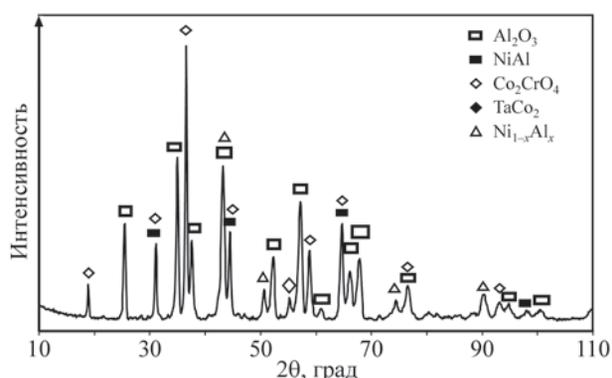


Рис. 6. Дифракционные спектры окисленной поверхности сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti

Fig. 6. Diffraction spectra of oxidized surface of the base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy

зывает значительного влияния на процесс высокотемпературного окисления. Согласно данным кинетических кривых окисления (см. рис. 4) и фотографий микроструктуры окисленного слоя (рис. 7) все СВС-образцы ($g = 20 \div 300$) демонстрируют схожую динамику окисления с образованием верхнего оксидного слоя и нитридного слоя вблизи сплава. Прирост массы составляет $70 \pm 10 \text{ г/м}^2$.

СВС-образец при $g = 20$ характеризуется клинообразным внедрением нитридов алюминия в глубь слитка по границам зерен, за счет чего толщина оксидного слоя больше. У образца СВС + ВИП (в стержень) прирост массы составляет $45,1 \pm 10 \text{ г/м}^2$, что предположительно связано со снижением вредных газовых примесей с $\Sigma_{\text{O,N}} = 0,0191 \text{ мас.}\%$ для СВС-образца ($g = 300$) до $\Sigma_{\text{O,N}} = 0,0027$ для образца СВС + ВИП (в стержень). Растворенные азот и кислород вносят существенные изменения в кинетику и механизм окисления [18; 19]. Однако влияние растворенных газов на механизм окисления нельзя рассматривать отдельно от масштабного фактора структурных составляющих.

Для образца из ВИП-слитка, изготовленного при аналогичных условиях и отличающегося лишь скоростью охлаждения и большим размером дендритов, отмечены разные механизм и кинетика окисления. Для данного образца определен максимальный размер окисленного слоя — более 250 мкм. Процесс окисления происходит по межфазным границам β-фазы вглубь образца. Прирост массы образца за время окисления $\tau = 30 \text{ ч}$ составляет $421 \pm 5 \text{ г/м}^2$. При таком интенсивном окислении ($k_p = 5,28 \cdot 10^{-9} \div 1,64 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^4/\text{с}$) Сг и

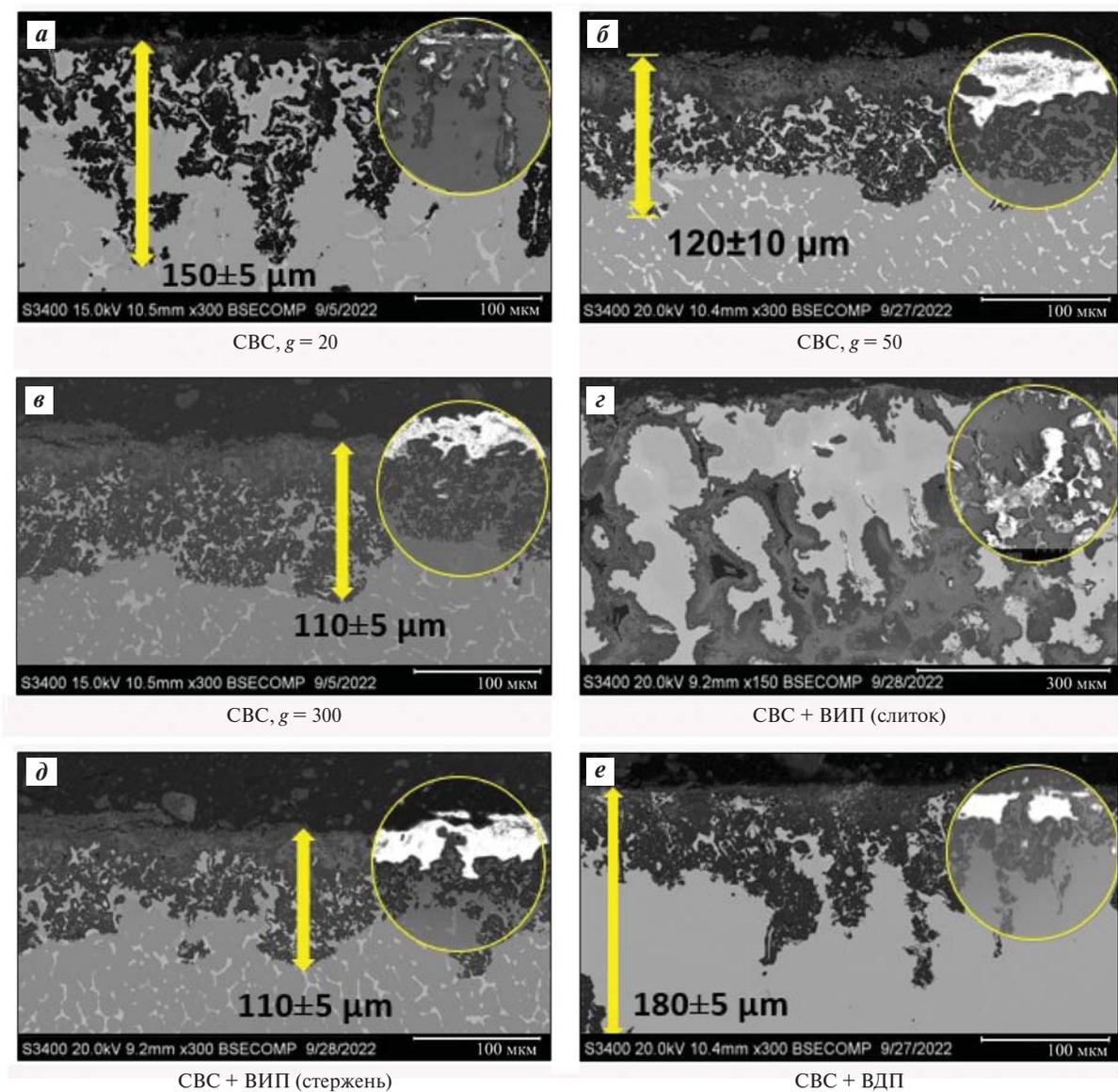


Рис. 7. Микроструктура образцов сплавов base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti после отжига при температуре 1150 °С в течение 30 ч

Fig. 7. Microstructure of base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti alloy samples after annealing at 1150 °C for 30 h

Mo образуют летучие оксиды и возгоняются, не успевая сформировать дополнительные защитные слои. При этом на внешней поверхности окисляемого образца не образуется сплошной защитный слой оксида алюминия.

Образец CBC + ВДП аналогично имеет в ходе окисления высокий прирост массы образца при $\tau = 30$ ч, который составляет 183 ± 5 г/м². На рис. 5 можно наблюдать трещину, образовавшуюся после 12 ч окисления. Анализируя рис. 5 и 7, можно утверждать о схожести размерных факторов структурных составляющих. На кинетику окисления оказывает влияние изменение химического со-

става слитка, поскольку, в силу технологических особенностей ВДП, в нем появляется до 0,11 мас.% вольфрама, снижается доля тантала и других элементов (см. табл. 4).

На образце 3 сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$) проведен анализ окисленной поверхности сплава (рис. 8). Сплав содержит три слоя. Верхний оксидный слой толщиной 40 мкм из Al₂O₃ и шпинели Co₂CrO₄ характеризуется низкой плотностью и большим количеством пор. Под ним расположен тонкий сплошной подслои (5–10 мкм) из Al₂O₃, препятствующий проникновению кислорода в глубь материала. На границе с подложкой

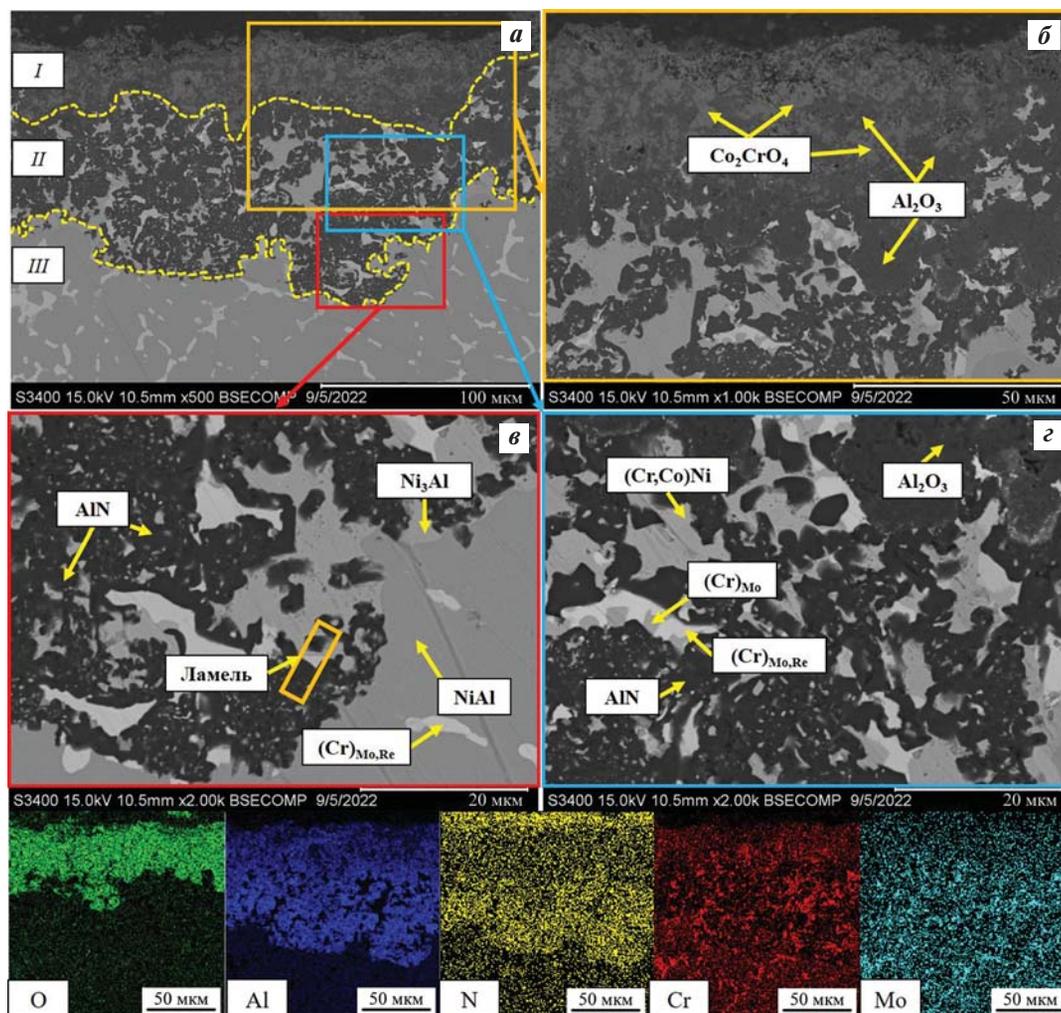


Рис. 8. Микроструктура поверхности окисленного образца (а) состава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$), выделенные области анализа (б–д), карты распределения элементов и место резки ламели (е)

Fig. 8. Surface microstructure of oxidized (a) base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti sample ($g = 50$), selected areas for analysis (b–d), element distribution maps, lamellae cutting site (e)

находится толстый слой (до 100 мкм) на основе AlN с включениями хромсодержащих фаз (Cr,Co)Ni, (Cr)MoRe, (Cr)Mo.

Для детализации состава дисперсных фаз, располагающихся вдоль границ зерен AlN в промежуточном слое, примыкающем к подложке, были проведены исследования методом ПЭМ. Объектом изучения являлась ламель, вырезанная из поперечного сечения переходного слоя MeN–Me (место ламели показано на рис. 8, е). Структура ламели приведена на рис. 9 и 10. На рис. 9 также указаны и пронумерованы места анализа методом ЭДС (спектры 1–5), результаты которого представлены в табл. 6. Основной фазой переходного слоя является AlN (рис. 9, табл. 6, спектр 1) с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{3}m$) и параметрами решетки $a =$

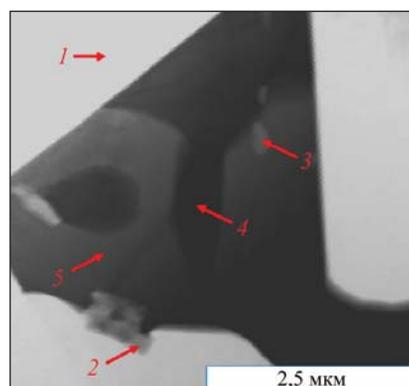


Рис. 9. ПЭМ изображение ламели из окисленного слоя образца base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$) и области ЭДС в переходном слое Me–MeO

Fig. 9. TEM image and EDS analysis areas of lamella from oxidized layer of base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti sample ($g = 50$) in the Me–MeO transition layer

Таблица 6. Химический состав (ат.%) ламели из окисленного слоя образца base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$)

Table 6. Chemical composition (at.%) of lamella from oxidized layer of base–2.5%Mo–1.5%Re–1.5%Ta–0.2%Ti sample ($g = 50$)

Спектр	N	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Re
1	38,71	61,29	–	–	–	–	–	–
2	52,83	–	40,24	5,63	0,38	0,93	–	–
3	–	–	21,79	48,61	5,76	18,35	5,49	–
4	–	–	–	49,31	12,33	20,40	10,83	7,13
5	7,28	–	–	54,11	7,36	24,04	7,20	0,00

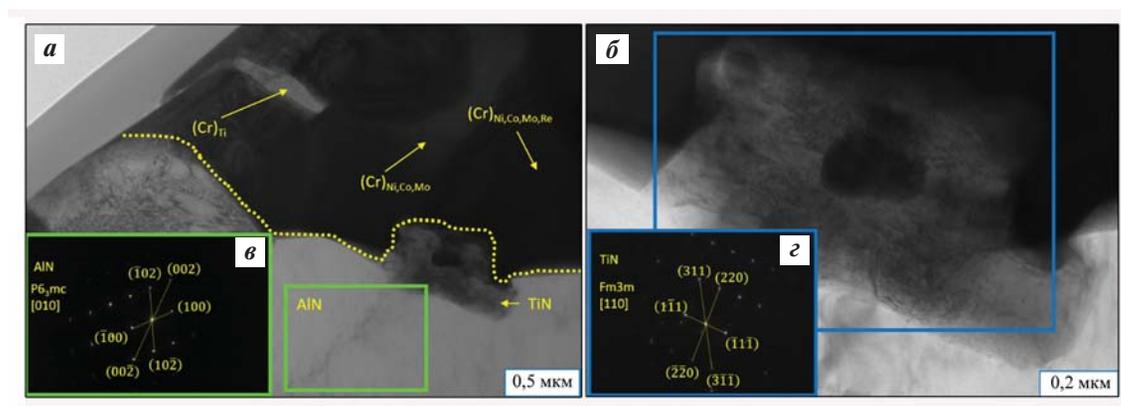


Рис. 10. ПЭМ-изображение структурных составляющих переходного слоя образца base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti ($g = 50$)

a – распределение структурных составляющих в ламели; b – увеличенная область фазы TiN;

c – электронограмма с зерна AlN вдоль оси зоны [010]; d – электронограмма с зерна TiN вдоль оси зоны [110]

Fig. 10. TEM image of transition layer in base–2.5Mo–1.5Re–1.5Ta–0.2Ti sample ($g = 50$)

a – distribution of structural components; b – enlarged view of TiN phase; c – X-ray diffraction pattern from AlN grain along zone axis [010];

d – X-ray diffraction pattern from TiN grain along zone axis [110]

$= 3,078 \text{ \AA}$, $c = 5,004 \text{ \AA}$. Азот, диффундирующий по границам зерен неплотного оксидного слоя $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{CrO}_4$ в глубь металла, а также примесный азот, растворенный в сплаве, реагируют с алюминием, содержащимся в матрице, с образованием AlN. Локальное обеднение сплава алюминием приводит к формированию твердых растворов на основе хрома (Cr), имеющих ОЦК кристаллическую решетку (пространственная группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$), в которых содержатся Ti, Co, Ni, Mo и Re в концентрациях от 5 до 24 ат.%. (рис. 9, табл. 6, спектры 3–5). Следует отметить, что помимо данных фаз в окисленном слое присутствуют субмикронные зерна титансодержащей фазы, предположительно нитрида TiN (спектр 2).

На границе раздела зерен твердого раствора хрома (Cr) и нитрида алюминия AlN обнаружены субмикронные включения ГЦК-фазы TiN с параметром решетки $a = 4,207 \text{ \AA}$ (рис. 10). Об-

разование TiN не только связывает растворенный в сплаве азот, снижая его содержание (см. табл. 4), но и увеличивает активность диффундирующего в направлении поверхности алюминия, что способствует формированию плотного оксидного слоя, тем самым повышая жаростойкость сплава.

Проведенное исследование по влиянию примесей и неметаллических включений на механические свойства и кинетику окисления сплава base–2,5Mo–1,5Re–1,5Ta–0,2Ti является важным с точки зрения поиска оптимального способа получения слитков с наилучшими свойствами.

Выводы

1. Установлено влияние центробежного ускорения и дополнительного металлургического периода (ВИП и ВДП) на структуру, механические

свойства и жаростойкость сплава base—2,5Mo—1,5Re—1,5Ta—0,2Ti.

2. Проведена оценка образцов по ГОСТ 1778-70 с объединением всех видов неметаллических включений. С ростом центробежного ускорения снижается доля неметаллических включений — балльность: с 5 до 1—2 ед. Оптимальной величиной центробежного ускорения является $g = 50$, после увеличения которой заметного уменьшения количества включений не наблюдается. Металлургический передел (ВИП, ВДП) не оказывает заметного влияния на балльность включений, но происходит заметное укрупнение зерен.

3. Матрица на основе β -фазы содержит глобулярные микронные и субмикронные включения твердого раствора Cr. В межзеренном пространстве образуются включения $(Cr)_{Ni,Mo,Co}$, $(Cr)_{Mo,Re}$ и $(Cr)_{Re,Mo}$ толщиной 2—8 мкм, а на границах зерен — фаза Ni(Al,Ti), обеспечивающая рост сопротивления пластической деформации и повышение прочности сплава.

4. Наилучшее сочетание прочности, предела текучести и остаточной деформации имеет сплав, полученный в условиях перегрузок $g = 50\div 300$: $\sigma_B = 1640 \pm 20$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 10$ МПа. Наблюдается снижение уровня механических свойств у образцов СВС + ВИП (в слиток): $\sigma_B = 1304 \pm 10$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1126 \pm 10$ МПа. Данный факт обусловлен укрупнением структурных составляющих при медленном охлаждении слитка ($V_{охл.1} = 50$ °С/мин).

5. Примесные элементы Mg, Na, Si, Ca, K, Mn, Cu являются сопутствующими и переносятся из исходных реагентов. Суммарное содержание примесей находится в области допустимых значений $0,15 \pm 0,02$ %. С ростом центробежного ускорения содержание примесных кислорода и азота снижается.

Список литературы/References

1. Ying Wang, Hong-bo Guo, Hui Peng, Li-quan Peng, Sheng-kai Gong. Diffusion barrier behaviors of (Ru,Ni) Al/NiAl coatings on Ni-based superalloy substrate. *Intermetallics*. 2011;19(2):191—195. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.08.016>
2. Dongjun Wang, Ying Liang, Hanwei Ning, Bao Wang. Effects of Zr and Co on the microstructure and mechanical properties of NiAl-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;883:160815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160815>
3. Sui X., Lu J., Wei D., Zhang L., Wang R., Zhao W., Zhang W. Unveiling the influence of TiN on the microstructure and high-temperature oxidation behavior of Ti—Al—Cr composite coating. *Corrosion Science*. 2022;206:110539. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110539>
4. Shang Z., Shen J., Wang L., Du Y., Xiong Y., Fu H. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl—Cr(Mo) eutectic alloy. *Intermetallics*. 2015;57:25—33. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.09.012>
5. Hu L., Zhang G., Hu W., Gottstein G., Bogner S., Bührig-Polaczek A. Tensile creep of directionally solidified NiAl—9Mo in situ composites. *Acta Materialia*. 2013;61(19):7155—7165. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.017>
6. Grabke H.J. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*. 1999;7(10):1153—1158. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00037-0)
7. Kovalev A., Wainstein D., Rashkovskiy A. Influence of Al grain boundaries segregations and La-doping on embrittlement of intermetallic NiAl. *Applied Surface Science*. 2015;354:323-327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.110>
8. Kaplanskii Yu.Yu., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Mazalov A.B. Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020;31:100999 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100999>
9. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2017; 62(4): 203—239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
10. Kurbatkina V.V. Nickel aluminides. In: *Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis*. Elsevier, 2017. P. 212—213. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804173-4.00099-5>
11. Sanin V.V., Kaplansky Y.Y., Aheiev M.I., Levashov E.A., Petrzhik M.I., Bychkova M.Ya., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sanin V.N. Structure and properties of heat-resistant alloys NiAl—Cr—Co—X (X = La, Mo, Zr, Ta, Re) and fabrication of powders for additive manufacturing. *Materials*. 2021;14(12):3144. <https://doi.org/10.3390/ma14123144>
12. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I. Structure and properties of NiAl—Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 — Room temperature investigations. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;690:463—472. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.075>

13. Klumpes R., Maree C.H.M., Schramm E., de Wit J.H.W. The influence of chromium on the oxidation of β -NiAl at 1000 °C. *Materials and Corrosion*. 1996;47(11):619–624. <https://doi.org/10.1002/maco.19960471105>
14. Bo Li, Fei Liu, Cong Li, Yimin Gao, Congmin Fon, Xiaohu Hou. Effect of Cr element on the microstructure and oxidation resistance of novel NiAl-based high temperature lubricating composites. *Corrosion Science*. 2021;188:109554. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109554>
15. Gao W., Li Z., Wu Z., Li S., He Y. Oxidation behavior of Ni₃Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures. *Intermetallics*. 2002;10(3):263–270. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00132-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00132-7)
16. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Sidorenko D.A. Structure and properties of NiAl–Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2 — Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;690:473–481. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.089>
17. Kaplanskii Yu.Yu., Zaitsev A.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I. The structure and properties of pre-alloyed NiAl–Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018;7(4):461–468. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.01.003>
18. Агеев М.И., Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;(3):4–23. Aheiev M.I., Sanin V.V., Shvindina N.V., Kaplanskii Yu.Yu., Levashov E.A. Oxidation kinetics and mechanism of nickel alloys. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;(3):4–23. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23>
19. Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Yu.Yu., Loginov P.A., Bychkova M.Ya., Levashov E.A. The effect of dopants on structure formation and properties of cast SHS alloys based on nickel monoaluminide. *Materials*. 2023;16(9):3299. <https://doi.org/10.3390/ma16093299>
20. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: Газотурбинные технологии, 2017. 854 с.
21. Zhang W.L., Li S.M., Fu L.B., Li W., Sun J., Wang T.G., Jiang S.M., Gong J., Sun C. Preparation and cyclic oxidation resistance of Hf-doped NiAl coating. *Corrosion Science*. 2022;195:110014. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110014>
22. Dingding Zhu, Xinli Wang, Peng Jia, Canying Cai, Jianyu Huang, Guangwen Zhou. One-dimensional γ -Al₂O₃ growth from the oxidation of NiAl. *Corrosion Science*. 2023;216:111069. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111069>

Информация об авторах

Виталий Владимирович Санин – к.т.н., вед. науч. сотрудник лаборатории металлургических процессов АО «Гиредмет», науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-9983-654X>

E-mail: sanin@misis.ru

Максим Игоревич Агеев – к.т.н., мл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2079-8710>

E-mail: aheievmi@gmail.com

Павел Александрович Логинов – к.т.н., науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Марина Яковлевна Бычкова – к.т.н., доцент Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС), науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-9233-4707>

E-mail: bychkova@shs.misis.ru

Елизавета Сергеевна Шукман – начальник испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет».

<https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

E-mail: ESKoshel@rosatom.ru

Лилия Юрьевна Межевая – ст. науч. сотрудник испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет», аспирант кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0001-9481-3149>

E-mail: lymezhevaya@rosatom.ru

Владимир Николаевич Санин – д.т.н., гл. науч. сотрудник Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН).

<https://orcid.org/0000-0001-8402-4605>

E-mail: svn@ism.ac.ru

Тамара Александровна Лобова – д.т.н., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0009-0002-1749-0782>

E-mail: smazka39@mail.ru

Information about the authors

Vitaly V. Sanin – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Metallurgical Processes of JSC “Giredmet”; Researcher of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-9983-654X>

E-mail: vivsanin@rosatom.ru

Maksym I. Aheiev – Cand. Sci. (Eng.), Junior Researcher, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2079-8710>

E-mail: aheievmi@gmail.com

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Marina Ya. Bychkova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof. of National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS), Researcher of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-9233-4707>

E-mail: bychkova@shs.misis.ru

Elizaveta S. Shukman – Head of the Analytical Certification Center of JSC “Giredmet”.

<https://orcid.org/0000-0001-9999-6888>

E-mail: ESKoshel@rosatom.ru

Liliya Yu. Mezhevaia – Senior Researcher of the Analytical Certification Center of JSC “Giredmet”; Postgraduate Student of the Department of Certification and Analytical Control, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0001-9481-3149>

E-mail: lymezhevaya@rosatom.ru

Vladimir N. Sanin – Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences.

<https://orcid.org/0000-0001-8402-4605>

E-mail: svn@ism.ac.ru

Tamara A. Lobova – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coating of NUST MISIS.

<https://orcid.org/0009-0002-1749-0782>

E-mail: smazka39@mail.ru

Вклад авторов

В.В. Санин – определение цели работы и концепции исследований, написание статьи, проведение синтезов, проведение дополнительных металлургических процессов, обсуждение и описание результатов.

М.И. Агеев – определение цели работы и концепции исследований, написание статьи, проведение микроструктурных исследований, рентгенофазового структурного анализа, механических испытаний, испытаний на жаростойкость, обсуждение и описание результатов.

Contribution of the authors

V.V. Sanin – determined the research's objective and conceptual framework, wrote the article, executed the synthesis processes, performed additional metallurgical processing, and engaged in the discussion and documentation of the findings.

M.I. Aheiev – defined the work's aim and conceptualization, contributed to writing the manuscript, conducted microstructural examinations, X-ray diffraction structural analyses, mechanical testing, and assessments of heat resistance, participated in discussions and the elucidation the results.

П.А. Логинов – проведение исследований методом просвечивающей микроскопии, описание результатов и их обсуждение, написание статьи.

М.Я. Бычкова – участие в обсуждении концепции исследований, участие в обсуждении результатов, описание результатов рентгенофазового структурного анализа и микроструктурных исследований.

Е.С. Шукман – проведение исследований по определению химического состава, описание результатов и участие в их обсуждении.

Л.Ю. Межевая – исследование металлографических шлифов методом оптической микроскопии, проведение оценки неметаллических включений, описание результатов определения химического состава, участие в обсуждении результатов.

В.Н. Санин – участие в обсуждении концепции исследований, проведение синтезов и металлургических переделов, обсуждение результатов исследований.

Т.А. Лобова – определение цели работы и концепции исследований, обсуждение результатов исследований, описание результатов механических испытаний.

P.A. Loginov – focused on transmission microscopy investigations, contributed to the discussions, interpretation of the results, and co-authored the article.

M.Ya. Bychkova – participating in the discussion of the research concept and results, describing the results of the X-ray diffraction structural analysis and microstructural studies.

E.S. Shukman – undertook the analysis to ascertain the chemical composition of the alloys, described these findings, and participated in the deliberation of the results.

L.Yu. Mezhevaia – carried out the investigation of metallographic sections using optical microscopy, evaluated the non-metallic inclusions, documented the chemical composition results, and contributed to the discussion of the findings.

V.N. Sanin – engaged in conceptual discussions, undertook synthesis and metallurgical processing tasks, and participated in analyzing and discussing the research outcomes.

T.A. Lobova – defined the research direction and framework, took part in discussions on the findings, and described the outcomes of the mechanical tests.

Статья поступила в редакцию 29.01.2024, доработана 12.02.2024, подписана в печать 14.02.2024

The article was submitted 29.01.2024, revised 12.02.2024, accepted for publication 14.02.2024

УДК 620.181 : 669

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-42-54>

Научная статья

Research article



Влияние температурных режимов закалки на формирование структуры, ликвационные процессы и свойства сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La после искусственного старения

Н.А. Славинская, Х. Ри, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев

Тихоокеанский государственный университет

Россия, 680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136

✉ Андрей Сергеевич Живетьев (007881@pnu.edu.ru)

Аннотация: Методами электронно-микроскопического исследования и микрорентгеноспектрального анализа элементов идентифицированы структурные составляющие сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La после закалки с различных температур ($t = 535\text{--}605\text{ °C}$) и искусственного старения при $t = 155\text{ °C}$ в течение 4 ч. Повышение температуры закалки от 535 до 605 °C способствует укрупнению структурных составляющих – α -твердого раствора, алюминидов различного состава, эвтектики. Установлено, что металлическая основа неоднородна по химическому составу и состоит из двух видов твердого раствора – α_1 и α_2 . В α_2 -твердом растворе растворяются в большей степени Cu и Mn, по сравнению с α_1 -твердым раствором. С увеличением температуры закалки до 605 °C содержание меди в α_1 -твердом растворе уменьшается, в то же время в α_2 -твердом растворе концентрация меди изменяется по экстремальной зависимости с двумя ее максимумами при температурах 545 °C (4,5 ат.%) и 585 °C (8,7 ат.%). Содержание марганца в α_1 -твердом растворе резко снижается до температуры закалки 545 °C, а затем остается без изменения до $t = 605\text{ °C}$ (0,2 ат.%). Содержание марганца в α_2 -твердом растворе изменяется также по экстремальной зависимости с максимумом концентрации при $t = 545\text{ °C}$ (4,3 ат.% Mn). Дальнейшее повышение температуры закалки способствует резкому уменьшению содержания марганца от 1,0 ат.% при $t = 565\text{ °C}$ до 0,3 ат.% Mn при температуре закалки 605 °C. Таким образом, максимальная растворимость Cu и Mn в α_2 -твердом растворе наблюдается при температуре закалки 545 °C. При температуре закалки 585 °C фиксируется только повышенное содержание меди (~8,7 ат.%). В зависимости от температуры закалки кристаллизуются алюминиды легирующих элементов с различной стехиометрией. Наиболее часто встречаются комплексно-легированные алюминиды титана $Al_xTi_yLa_zCu_wCd_v$ и меди $Al_xCu_yMn_zCd_v$. Увеличение температуры закалки до 535–545 °C способствует росту твердости сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La до 98–104 НВ с последующим ее снижением (60 НВ) до температуры закалки 605 °C. Сплав без термической обработки имел твердость 60 НВ. Оптимальный режим закалки сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La соответствует температуре 535–545 °C, при которой наблюдаются максимальные твердость сплава и микротвердость интерметаллида.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AM4,5Кд, модифицирование La, закалка, искусственное старение, фазовый состав, алюминиды, твердость, микротвердость.

Для цитирования: Славинская Н.А., Ри Х., Ри Э.Х., Живетьев А.С. Влияние температурных режимов закалки на формирование структуры, ликвационные процессы и свойства сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La после искусственного старения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):42–54.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-42-54>

Effects of quenching temperature on the structure, segregation, and properties of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% La alloy after artificial aging

N.A. Slavinskaya, H. Ri, E.H. Ri, A.S. Zhivetev

Pacific National University

136 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680035, Russia

✉ Andrei S. Zhivetev (007881@pnu.edu.ru)

Abstract: The identification of structural components in the AM4.5Kd + 0.2 wt.% La alloy, subjected to quenching at different temperatures (535–605 °C) and artificial aging at 155 °C for 4 h, was conducted through electron microscopy and XRD. An increase in the quenching temperature from 535 to 605 °C promotes the enlargement of structural components, including the α -solid solution, various aluminides, and eutectics. We observed that the base metal is not homogeneous in its chemical composition, consisting of two types of solid solutions: α_1 and α_2 . The Cu and Mn solubility in the α_2 -solid solution is higher than in the α_1 -solid solution. As the quenching temperature increases to $t_q = 605$ °C, the copper content in the α_1 -solid solution decreases. In contrast, the copper content in the α_2 -solid solution follows a curve with two maxima at 545 °C (4.5 at.%) and 585 °C (8.7 at.%). The Mn content in the α_1 -solid solution decreases sharply to the 545 °C quenching temperature and remains relatively constant up to $t_q = 605$ °C (0.2 at.%). The Mn content in the α_2 -solid solution follows a curve with its maximum at $t_q = 545$ °C (4.3 at.% Mn). Subsequent temperature rise results in a sharp drop in Mn content from 1.0 at.% at $t = 565$ °C to 0.3 at.% at 605 °C. Hence, the max solubility of Cu and Mn in the α_2 -solid solution occurs at 545 °C. At 585 °C, only an elevated Cu content (~8.7 at.%) was observed. Aluminides of alloying elements with different stoichiometries crystallize at different quenching temperatures, with complex $Al_xTi_yLa_zCu_wCd_v$ and $Al_xCu_yMn_zCd_v$ alloyed aluminides being most commonly found. Increasing the quenching temperature to 535–545 °C results in higher hardness of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy, reaching 98–104 HB, with subsequent decrease to 60 HB as the quenching temperature reaches 605 °C. The hardness of the unhardened alloy is 60 HB. The optimal quenching temperature for the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy is in the range of 535–545 °C. This temperature corresponds to the highest hardness of the alloy and the microhardness of the aluminide.

Keywords: AM4.5Kd aluminum alloy, La addition, quenching, aging, phase composition, aluminides, hardness, microhardness.

For citation: Slavinskaya N.A., Ri H., Ri E.H., Zhivetev A.S. The influence of tempering temperature conditions on the formation of the structure, liquation processes and properties of the alloy AM4.5Kd + 0.2 wt.% La after artificial aging. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):42–54. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-42-54>

Введение

Упрочнение алюминиевых сплавов при нормальных и повышенных температурах является перспективным направлением в области производства легких, надежных и долговечных деталей для авиа- и автомобилестроения [1], обладающих прочностными свойствами на уровне серых чугунов и углеродистых сталей [2]. Вместе с тем алюминиевые сплавы уступают последним по износостойкости [3; 4].

Установлено, что среди стандартных алюминиевых сплавов высокой жаропрочностью обладают сплавы на базе системы Al–Cu: литейные типа AM5 (ГОСТ 1583-93) и деформируемые типа 1201, Д16, АК4-1 (ГОСТ 4784-97). Однако их жаропрочность сохраняется до температур 200–250 °C [2].

Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показал, что термическая обработка (ТО) алюминиевых сплавов различных систем для получения заданных механических и эксплуатационных свойств является востребованным и зачастую единственно возможным способом создания необходимых структур в сплаве [5–11]. Авторами [5; 8] проведена работа по выбору оптимальных режимов ТО для увеличения механических и эксплуатационных [11] свойств сплавов системы Al–Cu–Mg. В статье [7] приводится исследование зависимости структуры проволоки из алюминия с 7 % редкоземельных металлов (РЗМ) от температуры отжига 300–600 °C.

Влияние ТО алюминиевых сплавов системы Al—Mg на их структуру и механические показатели оценивалось в работах [6; 9].

Таким образом, исходя из вышесказанного, исследование влияния термической обработки алюминиевых сплавов на их свойства является актуальной научной темой.

Стоит отметить активное использование моделирования процессов, происходящих при ТО [12–14]. В работах [15–17] авторы демонстрируют высокую согласованность результатов моделирования структуры, свойств и процессов в сплаве системы Al—Cu—Cd и экспериментальных данных.

Наряду с другими методами улучшения свойств сплавов, модифицирование остается весьма перспективным способом управления структурой и свойствами сплава [1; 18–29]. Широкое распространение получили модифицирующие добавки, содержащие в составе Ti и В. Авторы [18; 19; 22–24] при использовании модификаторов этого типа отмечают изменение морфологии дендритной α -Al фазы, большую степень равноосности зерен, появление новых центров кристаллизации из соединений Ti и В, что приводит к существенному измельчению структуры сплава и, как следствие, повышению его механических свойств. Введение добавок, содержащих РЗМ и металлы переходной группы (до 1 мас.%), также способствует улучшению литой и термически обработанной структуры алюминиевых сплавов. В случае применения добавок Er и Eu наблюдали уменьшение размеров интерметаллических фаз [20], а с добавкой 0,1 мас.% Sc — увеличение нанотвердости некоторых интерметаллидов [21]. Введение в сплав Се до 0,5 % привело к снижению размеров включений β -Al₃FeSi с 51 до 21 мкм [29]. В статье [25] отмечено, что добавка Sr в сплав АК7ч помимо улучшения механических показателей оказывает влияние на литейные свойства, изменяет характер затвердевания отливки и увеличивает рассредоточенность пор, что окажет положительное влияние на герметичность корпусных деталей.

В работе [30] подробно исследовали влияние металлического лантана и церия на структурообразование, ликвационные процессы и свойства (твердость, микротвердость) сплава AM4,5Кд (ВАЛ 10) в литом состоянии. Было выявлено, что добавки лантана приводят к измельчению структурных составляющих и перераспределению элементов в них, а также к повышению микротвердости.

В отличие от силуминов, влияние РЗМ (в частности, лантана) на структурообразование, лик-

вационные процессы и свойства сплава AM4,5Кд в литом состоянии изучено недостаточно. Поскольку для повышения свойств сплавов AM4,5Кд применяют термообработку — закалку с последующим старением, исследование комплексного воздействия модифицирования и ТО представляет научный и практический интерес.

Цель работы — изучение влияния различных температур закалки (535, 545, 565, 585, 605 °С) на структурообразование, ликвационные процессы и свойства сплава AM4,5Кд, модифицированного 0,2 мас.% La, после полной (закалка и искусственное старение) термической обработки.

Методики исследования

В качестве исходного материала был выбран сплав AM4,5Кд (ВАЛ10), ГОСТ 1583-93. Получение расплава и его модифицирование проводились в печи «Graficarbo», масса плавки составляла 0,7 кг. В графитовый тигель, разогретый до температуры 450 °С, загружали исходный сплав AM4,5Кд с последующим нагревом до $t = 740$ °С. После плавления осуществлялась выдержка в течение 5 мин для стабилизации температуры в заданном интервале, затем вводился металлический лантан (LaM-1) в алюминиевой фольге. Последующая выдержка в течение 5 мин была необходима для равномерного распределения La в сплаве, далее следовали нагрев до $t = 740$ °С, выдержка 5 мин и разливка. Все операции проводились в среде аргона. Разливку осуществляли в металлический кокиль диаметром 30 мм и высотой 50 мм.

Рекомендуются следующие режимы термической обработки сплава AM4,5Кд (ВАЛ 10) для отливок [5]: вид ТО — Т5, температура нагрева 545_{-5}^{+3} , время выдержки 10–14 ч, охлаждающая среда — вода ($t = 20 \pm 100$ °С). В работе принят следующий режим ТО: нагрев под закалку (535, 545, 565, 585, 605 °С), выдержка 2,5 ч, закалка в воде (20 °С), искусственное старение при $t = 155$ °С в течение 4,0 ч.

Усредненный химический состав после выплавки, %: Al — 94,62; Cu — 4,3; Mn — 0,55; Ti — 0,19; La — 0,17; Si — 0,1; Fe — 0,07.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводился на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM Hitachi Su70 (Япония) с приставками энерго- (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) и волнодисперсионного (Thermo Fisher Scientific MagnaRay) микрорентгеноспектрального анализа.

Испытания на микротвердость (HV) осуществляли по методике Виккерса в соответствии с ГОСТами 2999-75 и 9450-76 с помощью автоматизированного твердомера Shimadzu HNV-G (Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Изучалось влияние температуры закалки (535, 545, 565, 585 и 605 °C) на структурообразова-

ние, ликвационные процессы, микротвердость структурных составляющих и твердость сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La. Старение проводилось при температуре 155 °C в течение 4 ч.

Электронно-микроскопическое исследование структуры на растровом электронном микроскопе показало, что увеличение температуры закалки способствует укрупнению структурных составляющих — α -твердого раствора и алюминидов металлов (рис. 1).

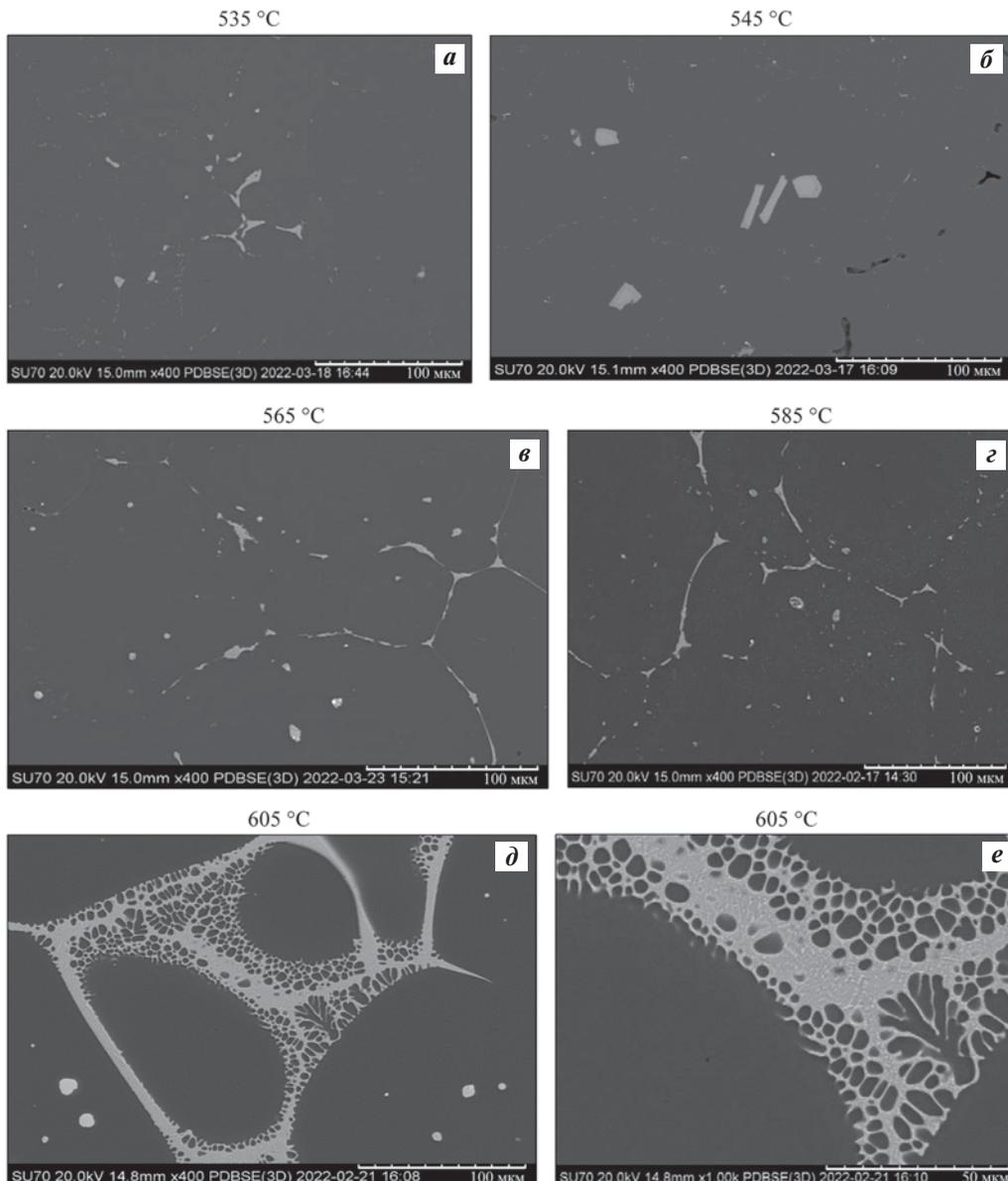


Рис. 1. Микроструктура сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La в зависимости от температуры закалки (t_3) и после искусственного старения при температуре 155 °C

t_3 , °C: 535 (a), 545 (б), 565 (в), 585 (г), 605 (д, е)

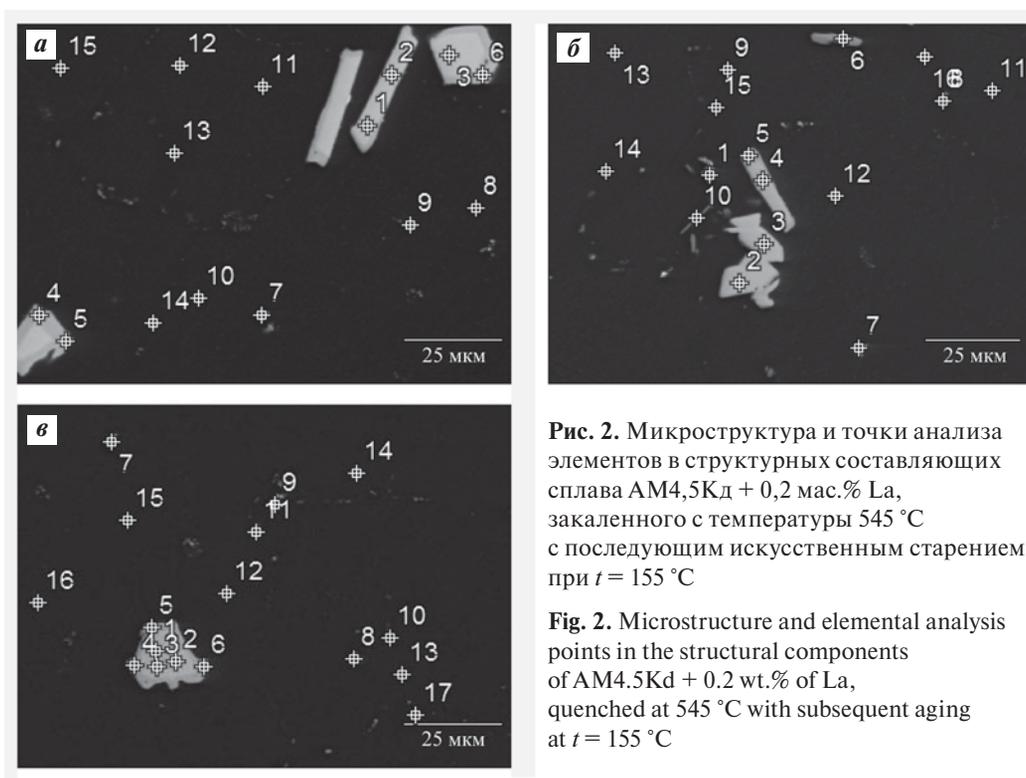
Fig. 1. Microstructure of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy vs. the quenching temperature (t_q) and after aging at 155 °C

t_q , °C: 535 (a), 545 (б), 565 (в), 585 (г), 605 (д, е)

Таблица 1. Состав структурных составляющих сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La после закалки (545 °С) и последующего искусственного старения (155 °С)

Table 1. Composition of the structural components of AM4.5Kd alloy + 0.2 wt.% of La after quenching (545 °С) and subsequent aging (155 °С)

Структурные составляющие	Точки анализа элементов (см. рис. 2)	Содержание элементов, ат.%						
		Al	Ti	Mn	Fe	Cu	Cd	La
α_1 -твердый раствор Cu, Mn и Ti в алюминии	11–17	97,45	0,15	0,33	–	2,27	–	–
α_2 -твердый раствор Cu, Mn и Fe в алюминии	8–10	89,8	–	4,25	1,22	4,7	0,08	0,46
Легированный алюминид $Al_{5,45}(Ti, La, Cd, Cu)$	2–6	84,5	8,52	–	–	0,95	1,63	3,41
		$Al_{84,5}(Ti, La, Cd, Cu)_{15,5} = Al_{5,45}(Ti, La, Cd, Cu)$						
Легированный алюминид $Al_{5,5}(Cu, La, Mn, Fe)$	1	84,6	–	1,56	0,33	9,82	–	3,68
		$Al_{84,6}(Cu, La, Mn, Fe)_{15,4} = Al_{5,5}(Cu, La, Mn, Fe)$						

Рис. 2. Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La, закаленного с температуры 545 °С с последующим искусственным старением при $t = 155$ °СFig. 2. Microstructure and elemental analysis points in the structural components of AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La, quenched at 545 °С with subsequent aging at $t = 155$ °С

Начиная с температуры закалки $t_3 = 565$ °С появляются границы раздела α -твердого раствора. Внутри зерен α -твердого раствора кристаллизуются интерметаллидные включения шаровидной формы.

Методом МРСА элементов идентифицированы структурные составляющие, кристаллизующиеся при различных температурах закалки с последующим искусственным старением.

В качестве примеров рассмотрим две температуры закалки: 545 °С (рис. 2, 3 и табл. 1) и 605 °С (рис. 4 и табл. 2), при которых происходят струк-

турные изменения с образованием различных алюминидов металлов.

Из рис. 2, 3 и табл. 1 следует, что при $t_3 = 545$ °С в структуре закаленного (с последующим искусственным старением) сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La кристаллизуются следующие структуры: α_1 - и α_2 -твердые растворы, алюминиды типа $Al_{5,45}(Ti, La, Cd, Cu)$ и алюминид типа $Al_{5,5}(Cu, La, Mn, Fe)$. Кристаллы легированного алюминида $Al_{5,45}(Ti, La, Cd, Cu)$ имеют компактную форму в виде многогранника или пластин с шириной несколько микрон и длиной порядка 25–30 мкм.

Наличие вышеуказанных структур подтверждается кривыми распределения элементов в структурных составляющих сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La, закаленного с температуры 545 °С

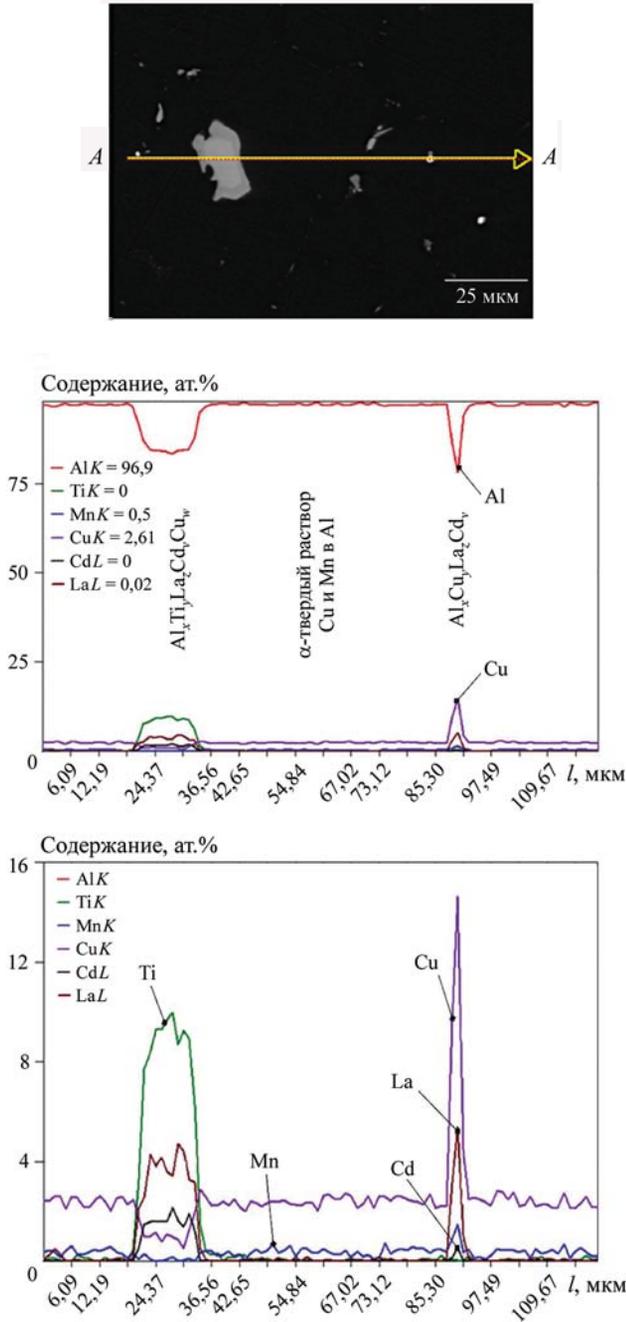


Рис. 3. Кривые распределения элементов в структурных составляющих сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La, закаленного с температуры 545 °С с последующим искусственным старением, по направлению профиля А–А

Fig. 3. Element distribution curves in the structural components of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy quenched at 545 °С with subsequent aging, along the A–A line

с последующим искусственным старением, по направлению профиля А–А (рис. 3).

В структуре закаленного с высокой температуры 605 °С сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La с последующим старением (рис. 4, табл. 2) кристаллизуются аналогичные алюминиды, но с иной стехиометрией — $Al_{6,0}(Ti, La, Cu, Cd)$ и $Al_{3,83}(Cu, La, Ti, Cd, Mn)$. Дополнительно кристаллизуется алюминид

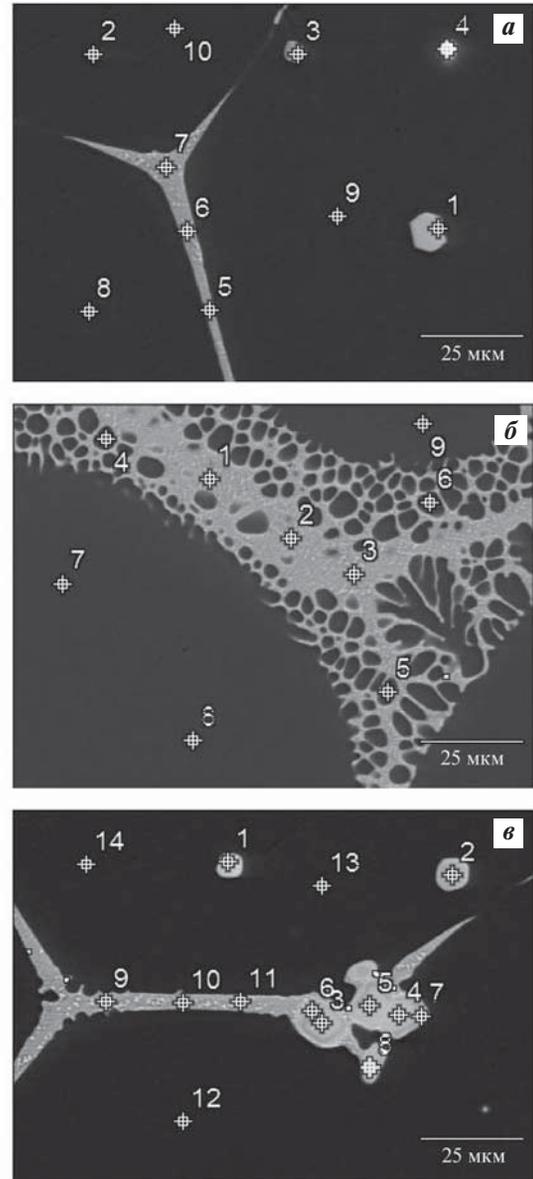


Рис. 4. Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La, закаленного с температуры 605 °С с последующим искусственным старением при $t = 155$ °С

Fig. 4. Microstructure and elemental analysis points in the structural constituents of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy, quenched at 605 °С with subsequent aging at $t = 155$ °С

типа $Al_{3,63}(Cu, La, Mn, Fe)$, кристаллы которого располагаются в составе эвтектики (на рис. 4 точки 5–7 (а), 1–3 (б), 9–11 (в)) или в виде светлых включений шаровидной формы (точки 1–2 (в)).

Из табл. 3 и рис. 5 следует, что металлическая

основа (α -твердый раствор) не однородна по химическому составу и обнаружено два типа твердых растворов — α_1 и α_2 .

При увеличении температуры закалки до 605 °С содержание меди в α_1 -твердом растворе уменьша-

Таблица 2. Состав структурных составляющих сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La после закалки (605 °С) и последующего искусственного старения (155 °С)

Table 2. Composition of the structural components of AM4.5Kd alloy + 0.2 wt.% of La after quenching (605 °С) and subsequent aging (155 °С)

Структурные составляющие	Точки анализа элементов (см. рис. 4)	Содержание элементов, ат.%						
		Al	Ti	Mn	Fe	Cu	Cd	La
α_1 -твердый раствор Cu, Mn и Ti в Al	8–10 (а)	98,2	0,11	0,44	–	1,27	–	–
	7–9 (б)							
	12–14 (в)							
α_2 -твердый раствор Cu, Mn и Ti в Al	4–6 (б)	95,7	–	0,7	–	3,94	–	–
Легированный алюминид $Al_{3,63}(Cu, Cd, Mn, Fe)$	5–7 (а)	78,4	–	0,32	0,27	20,5	0,5	–
	1–3 (б)							
	9–11 (в)							
	1–2 (в)							
		$Al_{78,4}(Cu, Cd, Mn, Fe)_{21,6} = Al_{3,63}(Cu, Cd, Mn, Fe)$						
Легированный алюминид $Al_{3,83}(Cu, La, Ti, Cd, Mn)$	1–2 (а)	79,3	1,23	0,48	–	13,5	0,21	5,32
		$Al_{79,3}(Cu, La, Ti, Cd, Mn)_{20,7} = Al_{3,83}(Cu, La, Ti, Cd, Mn)$						
Легированный алюминид $Al_{6,0}(Ti, La, Cu, Cd)$	3–8 (в)	85,7	8,6	–	–	1,27	0,41	3,98
		$Al_{85,7}(Ti, La, Cu, Cd)_{14,3} = Al_{6,0}(Ti, La, Cu, Cd)$						

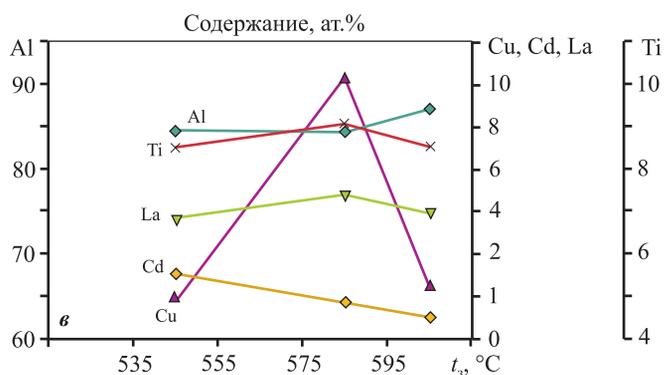
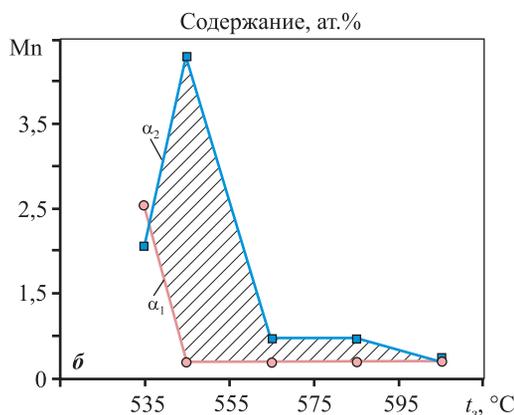
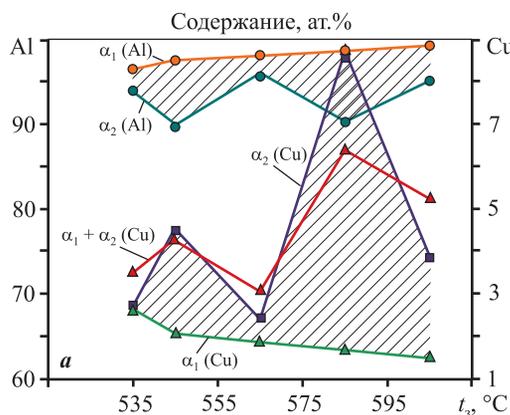


Рис. 5. Влияние температуры закалки сплава AM4,5Кд + 0,2 мас.% La на растворимость Cu и Mn в α -твердых растворах (а, б), а также Cu, Cd, La и Ti в легированном алюминиде $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ (в)

Fig. 5. Quenching temperature of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy vs. the Cu and Mn solubility in the α -solid solutions (а, б), and vs. Cu, Cd, La, and Ti solubility in the $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ alloyed aluminate (в)

Таблица 3. Содержание элементов (ат.%) в структурных составляющих сплава AM4,5Kd + 0,2 мас.% La в зависимости от температуры закалки с последующим старением

Table 3. Elemental composition (at.%) in the structural components of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy vs. the quenching temperature with subsequent aging

$t_3, ^\circ\text{C}$	α_1 -твердый раствор	α_2 -твердый раствор	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_v$	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{La}_w\text{Cd}_p$	$\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{La}_z\text{Cu}_p\text{Cd}_w$	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{La}_z\text{Mn}_v\text{Fe}_w$	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Ti}_z\text{Mn}_v$	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{Fe}_v\text{Cd}_w\text{La}$	$\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{Cd}_z\text{Mn}_v\text{Fe}_w$
535	97,1 Al 0,31 Mn 2,55 Cu $\alpha_1 + \alpha_2 = 5,13 \text{ Cu}$ $\alpha_1 + \alpha_2 = 2,67 \text{ Mn}$	93,3 Al 2,12 Mn 0,28 Fe 2,58 Cu	74,38 Al 0,1 Mn 24,62 Cu 0 Fe $\text{Al}_{2,9}(\text{Cu}, \text{Mn})$	85,35 Al 1,2 Mn 0,16 Fe 1,54 Cu 1,75 La 0,09 Cd $\text{Al}_{5,83}(\text{Cu}, \text{La}, \text{Mn}, \text{Fe})$	—	—	—	—	—
	89,4 Al 0,15 Ti 0,33 Mn 2,07 Cu $\alpha_1 + \alpha_2 = 6,77 \text{ Cu}$ $\alpha_1 + \alpha_2 = 4,58 \text{ Mn}$	89,4 Al 4,25 Mn 1,22 Fe 4,7 Cu 0,46 La	—	84,5 Al 8,52 Ti 0,95 Cu 1,63 Cd 3,41 La $\text{Al}_{5,45}(\text{Ti}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Cd})$ $\text{Al}_{5,5}(\text{Cu}, \text{La}, \text{Mn}, \text{Fe})$	84,6 Al 1,56 Mn 0,33 Fe 9,82 Cu 3,68 La	—	—	—	—
565	97,65 Al 0,12 Ti 0,25 Mn 1,98 Cu $\alpha_1 + \alpha_2 = 4,27 \text{ Cu}$ $\alpha_1 + \alpha_2 = 1,03 \text{ Mn}$	96,96 Al 0,78 Mn 2,26 Cu	—	80,9 Al 1,55 Mn 13,44 Cu 0,32 Cd 3,5 La $\text{Al}_{4,24}(\text{Cu}, \text{La}, \text{Mn})$	—	81,6 Al 7,9 Mn 1,32 Fe 9,05 Cu 0,15 La $\text{Al}_{4,4}(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{La})$	—	—	—
	97,80 Al 0,365 Mn 1,93 Cu $\alpha_1 + \alpha_2 = 10,77 \text{ Cu}$ $\alpha_1 + \alpha_2 = 1,22 \text{ Mn}$	90,2 Al 0,85 Mn 0,09 Fe 8,84 Cu	72,5 Al 0,11 Mn 0,22 Fe 27,2 Cu $\text{Al}_{2,64}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn})$	—	84,8 Al 9,1 Ti 10,9 Cu 0,73 Cd 4,28 La $\text{Al}_{5,6}(\text{Ti}, \text{Cu}, \text{La}, \text{Cd})$	—	80,5 Al 9,09 Ti 1,18 Mn 9,22 Cu $\text{Al}_{4,12}(\text{Cu}, \text{Ti}, \text{Mn})$ $\text{Al}_{3,6}(\text{Cu}, \text{La}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Mn})$	78,3 Al 1,84 Mn 0,26 Fe 15,18 Cu 0,37 Cd 4,03 La	—
605	98,2 Al 0,11 Ti 0,44 Mn 1,27 Cu $\alpha_1 + \alpha_2 = 5,21 \text{ Cu}$ $\alpha_1 + \alpha_2 = 0,44 \text{ Mn}$	95,7 Al 0,44 Mn 3,94 Cu	—	85,7 Al 8,6 Ti 1,27 Cu 0,41 Cd 3,98 La $\text{Al}_{6,0}(\text{Ti}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Cd})$	—	79,3 Al 1,23 Ti 0,48 Mn 13,5 Cu 0,21 Cd 5,32 La 0 Fe $\text{Al}_{3,83}(\text{Cu}, \text{La}, \text{Ti}, \text{Cd}, \text{Mn})$	78,4 Al 0,32 Mn 0,27 Fe 20,5 Cu 0,5 Cd	—	—
	Примечание. Жирным шрифтом показано стехиометрическое соотношение компонентов.								

ется, в то же время концентрация меди в α_2 -твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости с двумя ее максимумами при $t_3 = 545$ и 585 °С. Аналогичным образом изменяется суммарное содержание меди в твердых растворах. Концентрация алюминия изменяется по обратной зависимости растворимости меди в α -твердом растворе. Содержание Al в α_1 -твердом растворе монотонно возрастает до $t_3 = 605$ °С (см. рис. 5, а).

Содержание Mn в α_1 -твердом растворе резко снижается до $t_3 = 545$ °С, а затем остается без изменения до $t_3 = 605$ °С (см. рис. 5, б). Концентрация Mn в α_2 -твердом растворе изменяется по экстремальной зависимости с ее максимумом при $t_3 = 545$ °С и последующим уменьшением до $t_3 = 605$ °С. Таким образом, максимальная суммарная растворимость меди и марганца наблюдается в α_2 -твердом растворе при температуре 545 °С, а при температуре закалки 585 °С фиксируется только повышенное содержание меди в α_2 -твердом растворе. Следовательно, можно ожидать повышение микротвердости α -твердого раствора при указанных температурах закалки.

Из табл. 3 следует, что температура закалки усиливает ликвационные процессы и влияет на стехиометрии кристаллизующихся алюминидов металлов. Чаще всего кристаллизуются модифицированные лантаном алюминиды состава $Al_xTi_yLa_zCu_vCd_w$ при $t_3 = 545\text{--}605$ °С. При температуре закалки 585 °С кристаллизуется алюминид состава $Al_{4,12}(Cu, Ti, Mn)$ с содержаниями 9,09 ат.% Ti и 9,22 ат.% Cu, а при $t_3 = 605$ °С — алюминид $Al_{3,63}(Cu, Cd, Mn, Fe)$ (см. табл. 3).

В модифицированном легированном алюминиде $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ максимальная растворимость легирующих элементов (Cu, La, Ti) наблюдается при $t_3 = 585$ °С. В этом алюминиде содержание Cd снижается, а концентрация Al возрастает (см. рис. 5, в).

Из алюминидов металлов измерению микротвердости подвергали алюминиды типа $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ (см. рис. 5, в).

Максимальная твердость (98–104 НВ) сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La наблюдается при температурах закалки 535–545 °С. При $t_3 = 605$ °С твердость сплава резко снижена до ~60 НВ (рис. 6, а).

Максимальная микротвердость металлической основы (α -твердого раствора) отмечается при $t_3 = 535\text{--}545$ °С и соответствует ~150 НВ (см. рис. 6, б).

Из рис. 2, 4 и табл. 1, 2 следует, что все интерметаллиды, кроме комплексно-легированного алюминида $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$, имеют дисперсную

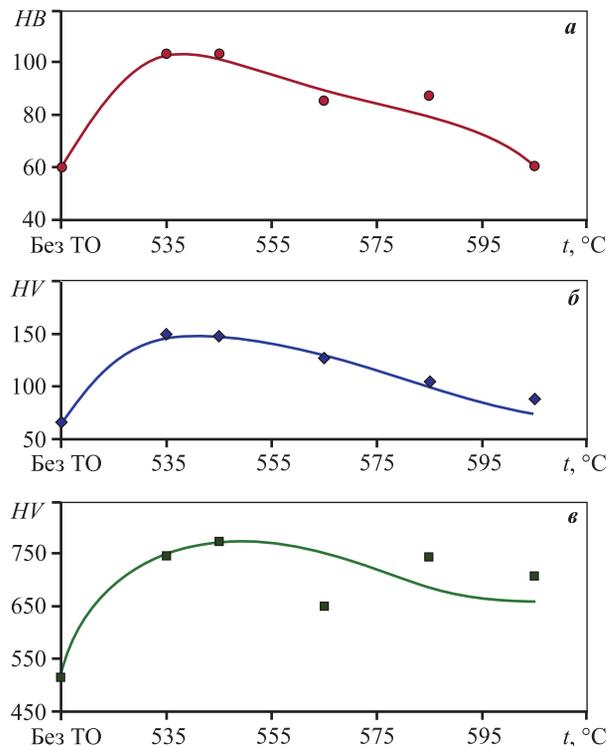


Рис. 6. Влияние температуры закалки на твердость сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La (а) и микротвердость α -твердого раствора (б) и легированного алюминида типа $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ (в)

Fig. 6. Quenching temperature vs. the hardness of the AM4.5Kd + 0.2 wt.% of La alloy (a), α -solid solution microhardness (b), and $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ alloyed aluminide microhardness (c)

структуру, поэтому не удалось измерить их микротвердость.

Микротвердость легированного алюминида $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ соответствует 760 НВ при $t_3 = 535\text{--}545$ °С с последующим снижением до 660 НВ при $t_3 = 605$ °С (см. рис. 6, в).

Таким образом, максимальная твердость исследованного сплава наблюдается при температурах закалки 535–545 °С, что обусловлено высокой микротвердостью α -твердого раствора вследствие повышенного содержания меди и марганца. Между изменениями твердости сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La, микротвердости α -твердого раствора и комплексно-легированного алюминида $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$ и их составами существует определенная связь.

Выводы

1. Повышение температуры закалки от 535 до 605 °С с последующим искусственным старением (155 °С, время выдержки 4 ч) способствует укруп-

нению структурных составляющих — α -твердого раствора, алюминидов металлов и эвтектики.

2. Методом микрорентгеноспектрального анализа элементов идентифицированы структурные составляющие сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас. % La при различных температурах закалки.

3. Установлено, что металлическая основа (α -твердый раствор) неоднородна по химическому составу: в α_1 -твердом растворе содержание меди и марганца снижается от 2,6 ат.% Cu и 2,5 ат.% Mn при температуре 535 °С до 1,27 ат.% Cu и 0,44 ат.% Mn при температуре закалки 605 °С. В α_2 -твердом растворе растворимость Cu и Mn изменяется по экстремальной зависимости от температуры закалки с максимумами содержания меди (4,5 ат.%) и марганца (4,25 ат.%) при $t_3 = 545$ °С. В α_2 -твердом растворе обнаружен второй пик по содержанию меди (8,7 ат.%) при $t_3 = 585$ °С. Концентрация Mn при $t_3 = 585$ °С соответствует 1,0 ат.%.

4. В зависимости от температуры закалки кристаллизуются алюминиды легирующих элементов с различной стехиометрией. Наиболее часто встречаются комплексно-легируемые алюминиды $Al_xTi_yLa_zCu_vCd_w$ и $Al_xCu_yMn_zCd_v$ в сплавах в интервале температур 545–605 °С. При температуре закалки 585 °С наблюдается максимальное содержание легирующих элементов Cu, Ti, La в алюминиде типа $Al_xTi_yLa_zCu_vCd_w$. При этом концентрация кадмия снижается, а алюминия, наоборот, повышается до $t_3 = 605$ °С.

5. Повышение температуры закалки до 535–545 °С способствует росту твердости сплава АМ4,5Кд + 0,2 мас.% La до 98–104 НВ с последующим ее снижением до 60 НВ с увеличением температуры закалки до 605 °С. Незакаленный сплав имел твердость 60 НВ.

6. Установлена закономерность изменения твердости сплава, микротвердости α -твердого раствора и комплексно-легируемого алюминидом $Al_xTi_yLa_zCu_vCd_w$ и их состава.

7. Оптимальный режим закалки сплава АМ4,5Кд соответствует $t = 535 \div 545$ °С — в этом случае наблюдаются максимальные твердости сплава и легируемого алюминидом типа $Al_xTi_yLa_zMn_vCd_w$.

Список литературы/References

- Огородов Д.В., Трапезников А.В., Попов Д.А., Пентюхин С.И. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И.Ф. Колобнева). *Труды ВИАМ*. 2017;2(50):105–112.
- Огородов Д.В., Трапезников А.В., Попов Д.А., Пентюхин С.И. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И.Ф. Колобнева). *Труды ВИАМ*. 2017;2(50):105–122. (In Russ.)
- Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаростойкостью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам. *Арматуростроение*. 2010;2(65):50–54. Belov N.A., Alabin A.N. Promising aluminum alloys with increased heat resistance for reinforcement engineering as a possible alternative to steels and cast iron. *Armaturostroenie*. 2010;2(65):50–54. (In Russ.)
- Красова Ф.И., Фридляндер И.Н. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Metallurgiya, 1984. 528 с.
- Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Metallurgiya, 1984. 527 с.
- Patel N., Joshi M., Singh A., Pradhan A.K. Effect of solution heat treatment on microstructure and some properties of Al–Cu–Mg alloy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2023;76(10):2681–2689. <https://doi.org/10.1007/s12666-023-02961-x>
- Арышенский Е.В., Арышенский В.Ю., Дриц А.М., Гречников Ф.В., Рагазин А.А. Влияние режимов термической обработки на механические свойства алюминиевых сплавов 1570, 1580 и 1590. *Вестник Самарского университета: Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение*. 2022;21(4):76–87. Aryshensky E.V., Aryshensky V.Yu., Drits A.M., Grechnikov F.V., Ragazin A.A. Thermal treatment effect on the mechanical properties of 1570, 1580 and 1590 aluminum alloys. *Vestnik of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*. 2022;21(4):76–87. (In Russ.) <https://doi.org/10.18287/2541-7533-2022-21-4-76-87>
- Короткова Н.О., Белов Н.А., Тимофеев В.Н., Мотков М.М., Черкасов С.О. Влияние режима термической обработки на структуру и свойства проводникового алюминиевого сплава Al–7%PЗМ, полученного литьем в электромагнитном кристаллизаторе. *Физика металлов и металловедение*. 2020;121(2): 200–206. Korotkova N.O., Belov N.A., Timofeev V.N., Motkov M.M., Cherkasov S.O. Influence of heat treatment on the structure and properties of an Al–7%REM conductive aluminum alloy casted in an electromagnetic crystallizer. *Physics of Metals and Metallography*. 2020;121(2): 173–179. <https://doi.org/10.31857/S0015323020020096>
- Паитова О.В., Бобрук Е.В., Скотникова М.А. Оптимизация структуры и свойств алюминиевого сплава системы Al–Cu–Mg. *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. 2020;63(5):476–482.

- Paitova O.V., Bobruk E.V., Skotnikova M.A. Optimization of the structure and properties of the Al—Cu—Mg system aluminum alloy. *Journal of Instrument Engineering*. 2020;63(5):476—482. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17586/0021-3454-2020-63-5-476-482>
9. Зенин М.Н., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В. Влияние высокотемпературного отжига алюминиевых сплавов АМг6 и В95 на их структурно-фазовое состояние и прочностные свойства. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2022;19(1):106—114.
 Zenin M.N., Guryev A.M., Ivanov S.G., Guryev M.A., Chernykh E.V. Influence of high-temperature annealing of aluminum alloys АМg6 and V95 on their structural-phase state and strength proper-ties. *Fundamental'nye Problemy Sovremennogo Materialovedenia (Basic Problems of Material Science (BPMS))*. 2022;19(1):106—114. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.012>
 10. Zhou W.B., Teng G.B., Liu C.Y., Qi H.Q., Huang H.F., Chen Y., Jiang H.J. Microstructures and mechanical properties of binary Al—Zn alloys fabricated by casting and heat treatment. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2017;26:3977—3982.
<https://doi.org/10.1007/s11665-017-2852-y>
 11. Tan E. Change in the wear characteristics of T6 heat-treated 2024, 6063, and 7075 alloys at different quenching temperatures. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2023;32:1—13.
<https://doi.org/10.1007/s11665-023-08177-w>
 12. Anjabin N. Modeling the age-hardening process of aluminum alloys containing the prolate/oblate shape precipitates. *Metals and Materials International*. 2021;27:1620—1630. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00579-7>
 13. Александров А.А., Буторин Д.В., Данеев Р.А., Лившиц А.В. Система компьютерного моделирования термических остаточных напряжений. *Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения*. 2019;(4):8—16.
 Alexandrov A.A., Butorin D.V., Daneev R.A., Livshits A.V. Error estimation of the heat transfer coefficient determination devices based on mathematical modeling. *Vestnik RGPU*. 2019;(4):8—16. (In Russ.).
 14. Кривопапов И.В., Батурин А.П., Ерисов Я.А. Применение компьютерного моделирования для определения влияния параметров закалки на геометрию штамповок из алюминиевого сплава АК6. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2021;23(6):5—9.
 Krivopalov I.V., Baturin A.P., Erisov Ya.A. Application of computer simulation to determine the influence of quenching parameters on the geometry of parts from АК6 aluminium alloy. *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiiskoi Akademii Nauk*. 2021;23(6):5—9. (In Russ.).
<https://doi.org/10.37313/1990-5378-2021-23-6-5-9>
 15. Hu Y., Wang G., Ye M., Wang S., Wang L., Rong Y. A precipitation hardening model for Al—Cu—Cd alloys. *Materials & Design*. 2018;151:123—132.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.057>
 16. Hu Y., Wang G., Ji Y., Wang L., Rong Y., Chen L.Q. Study of θ' precipitation behavior in Al—Cu—Cd alloys by phase-field modeling. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;746:105—114.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.012>
 17. Liu X., Wang G., Hu Y., Ji Y., Rong Y., Hu Y., Chen L.Q. Multi-scale simulation of Al—Cu—Cd alloy for yield strength prediction of large components in quenching-aging process. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;814:141223.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141223>
 18. Choudhary C., Bar H.N., Arif S. Sahoo K.L., Mandal D. Effect of structural refinement and modification on the mechanical properties of Al—7Si alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2023;1—13.
<https://doi.org/10.1007/s11665-023-08313-6>
 19. Ruan Q., Meng C., Xie Z., Tao Z., Wu J., Peng Y., Tang H., Chen P. Effect of (Ti+V)B₂ on the grain structure of Al—7Si alloy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2023;76(10):2765—2771.
<https://doi.org/10.1007/s12666-023-02954-w>
 20. Sahin H., Dispinar D. Effect of rare earth elements erbium and europium addition on microstructure and mechanical properties of A356 (Al—7Si—0.3Mg) alloy. *International Journal of Metalcasting*. 2023;17(4):2612—2621.
<https://doi.org/10.1007/s40962-023-01060-3>
 21. Лапоногова П.А., Колисова М.В., Гончаров А.В., Дзюба Г.С. Применение скандия для модифицирования алюминиевых сплавов на примере ВАЛ10. В сб.: *Инновационные технологии в литейном производстве*. М.: ИИУ МГОУ, 2019. С. 75—78.
 22. Амер С.М. Барков Р.Ю., Просвирыков А.С., Поздняков А.В. Структура и свойства новых литейных жаропрочных сплавов на основе систем Al—Cu—Y и Al—Cu—Er. *Физика металлов и металловедение*. 2021;122(9):977—983.
 Amer S.M., Barkov R.Y., Prosviryakov A.S., Pozdnyakov A.V. Structure and properties of new heat-resistant cast alloys based on the Al—Cu—Y and Al—Cu—Er systems. *Physics of Metals and Metallography*. 2021;122(9):908-914.
<https://doi.org/10.31857/S0015323021090023>
 23. Баженов В.Е., Баранов И.И., Титов А.Ю., Санников А.В., Ожерелков Д.Ю., Лыскович А.А., Колтыгин А.В., Белов В.Д. Изучение влияния добавок Ti, Sr и В на жидкотекучесть алюминиевого сплава

- A356.2 (AK7пч). *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022;28(4):55–66.
- Vazhenov V.E., Baranov I.I., Titov A.Yu., Sannikov A.V., Ozherelkov D.Yu., Lyskovich A.A., Koltygin A.V., Belov V.D. Influence of Ti, Sr and B additions on the fluidity of A356.2 aluminium alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2022;28(4):55–66. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0022-3438-2021-4-55-66>
24. Абрамов А.А. Лигатура алюминий–титан–бор — эффективный модификатор зерна литейных алюминиевых сплавов. *Металлургия машиностроения*. 2021(2):2–4.
- Abramov A.A. Aluminium-titanium-boron alloying composition as an effective grain modifier for cast aluminum alloys. *Metallurgiya Mashinostroeniya*. 2021;(2):2–4. (In Russ.).
25. Андрушевич А.А., Садоха М.А. Усадочные явления в силуминах при обработке модификаторами длительного действия. *Литье и металлургия*. 2022;(3):30–35.
- Andrushevich A.A., Sadokha M.A. Shrinkage phenomena in silumins when treated with long-acting modifiers. *Litiyo i Metallurgiya (Foundry Production and Metallurgy)*. 2022;(3):30–35. (In Russ.).
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-3-30-35>
26. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П. Комплексное модифицирование промышленных сили-
- минов. *Теория и технология металлургического производства*. 2021;1(36):4–10.
- Shlyaptseva A.D., Petrov I.A., Ryakhovsky A.P. Complex modification of industrial silumins. *Teoriya i Tekhnologiya Metallurgicheskogo Proizvodstva*. 2021;1(36):4–10. (In Russ.).
27. Ри Х., Ри Э.Х., Зернова Т.С., Калаушин М.А., Ри В.Э., Ермаков М.А. Модификатор: Пат. 2521915 (РФ). 2012.
28. Добаткин В.А., Елагин В.И., Федоров В.М. Быстрозакристаллизующиеся алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
29. Xiao-hui Ao, Shu-ming Xing, Bai-shui Yu, Qing-you Han. Effect of Ce addition on microstructures and mechanical properties of A380 aluminum alloy prepared by squeeze-casting. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2018;25(5):553–564.
<https://doi.org/10.1007/s12613-018-1602-y>
30. Ри Э.Х., Приходько А.А., Славинская Н.А. Структурообразование и свойства литейного сплава ВАЛ 10, модифицированного церием и лантаном. *Металлургия машиностроения*. 2020;(2):24–30.
- Ri E.H., Prikhodko A.A., Slavinskaya N.A. Structure forming and properties of VAL10 cast alloy modified with cerium and lanthanum. *Metallurgiya Mashinostroeniya*. 2020;(2):24–30. (In Russ.).

Информация об авторах

Надежда Александровна Славинская — аспирант кафедры «Литейное производство и технологии металлов» (ЛПИТМ) Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ).

<https://orcid.org/0009-0006-6712-4923>

E-mail: 2016101722@pnu.edu.ru

Хосен Ри — д.т.н., профессор кафедры ЛПИТМ университета ТОГУ.

<https://orcid.org/0000-0001-7633-8989>

E-mail: opirus@list.ru

Эрнст Хосенович Ри — д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Литейное производство и технологии металлов» ЛПИТМ университета ТОГУ.

<https://orcid.org/0000-0001-7784-1252>

E-mail: 003232@pnu.edu.ru

Андрей Сергеевич Живетев — к.т.н., доцент кафедры ЛПИТМ университета ТОГУ.

<https://orcid.org/0000-0003-2932-0203>

E-mail: 007881@pnu.edu.ru

Information about the authors

Nadezhda A. Slavinskaya — Postgraduate Student of the Department of foundry production and technologies of metals of the Pacific National University (PNU).

<https://orcid.org/0009-0006-6712-4923>

E-mail: 2016101722@pnu.edu.ru

Hosen Ri — Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of foundry production and technology of metals of PNU.

<https://orcid.org/0000-0001-7633-8989>

E-mail: opirus@list.ru

Ernst H. Ri — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of foundry production and technologies of metals of PNU.

<https://orcid.org/0000-0001-7784-1252>

E-mail: 003232@pnu.edu.ru

Andrei S. Zhivetev — Cand. Sci (Eng.), Assistant Professor of the Department of foundry production and technology of metals of PNU.

<https://orcid.org/0000-0003-2932-0203>

E-mail: 007881@pnu.edu.ru

Вклад авторов

Н.А. Славинская – подготовка и проведение экспериментов, выполнение расчетов, обработка полученных результатов, подготовка текста статьи.

Х. Ри – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Э.Х. Ри – проведение расчетов, анализ результатов исследований.

А.С. Живетьев – планирование и проведение экспериментов, ресурсное обеспечение испытаний.

Contribution of the authors

N.A. Slavinskaya – conducted experiments, performed calculations, processed results, and contributed to paper authoring.

H. Ri – formulated the problem statement, developed the research concept, authored the text, and drew conclusions.

E.H. Ri – conducted calculations, processed results.

A.S. Zhivetev – provided resources for experiments.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023, доработана 09.11.2023, подписана в печать 13.11.2023

The article was submitted 12.01.2023, revised 09.11.2023, accepted for publication 13.11.2023

УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-55-69>

Научная статья

Research article



Механические и трибологические свойства высокоэнтروпийных сплавов $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ с высоким содержанием никеля

А.Д. Федотов, С.К. Муканов, Б.Ю. Романенко, П.А. Логинов, М.Я. Бычкова, С.И. Рупасов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Александр Дмитриевич Федотов (sashok12221998@mail.ru)

Аннотация: Работа посвящена изучению возможности повышения предела растворимости меди в высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) системы CoCrCuFeNi путем двукратного увеличения концентрации никеля и проведения дополнительной термической обработки. ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ изготовлены механическим легированием элементных порошковых смесей и их последующим горячим прессованием. Исследованы микроструктура и фазовый состав ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ в зависимости от концентрации Cu ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$). Анализ химического состава матрицы сплава на основе ГЦК твердого раствора позволил определить растворимость меди. Показано, что двукратное (относительно эквиатомного) содержание никеля способствовало получению ВЭС с однофазной ГЦК-структурой при $x \leq 0,75$. Последующая термическая обработка ВЭС привела к увеличению растворимости меди до 17,5 ат.%. Проведены испытания механических и трибологических свойств ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$. В сплавах $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ достигнут высокий уровень прочности при растяжении (от 910 до 1045 МПа) и твердости (285–395 HV). Несмотря на повышение предела растворимости меди, термическая обработка привела к понижению механических свойств на 35–50 % из-за увеличения размера зерен до 5,5 мкм. Минимальным приведенным износом при трении в паре с контртелом из Al_2O_3 обладают сплавы $\text{CoCrCu}_{0,75}\text{FeNi}_2$ и CoCrCuFeNi_2 ($1,58 \cdot 10^{-5}$ и $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно).

Ключевые слова: порошковая металлургия, высокоэнтропийные сплавы, механические свойства, износостойкость, термическая обработка, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10144).

Авторы выражают благодарность д.т.н. М.И. Петрижку за помощь в исследовании механических свойств (твердость и модуль упругости).

Для цитирования: Федотов А.Д., Муканов С.К., Романенко Б.Ю., Логинов П.А., Бычкова М.Я., Рупасов С.И. Механические и трибологические свойства высокоэнтропийных сплавов $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ с высоким содержанием никеля. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):55–69. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-55-69>

Mechanical and tribological characteristics of nickel-rich $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ high entropy-alloys

A.D. Fedotov, S.K. Mukanov, B.Yu. Romanenko, P.A. Loginov, M.Ya. Bychkova, S.I. Rupasov

National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Alexander D. Fedotov (sashok12221998@mail.ru)

Abstract: This research explores the potential to enhance the copper solubility limit in high-entropy alloys (HEAs) within the CoCrCuFeNi system by increasing the nickel content twofold and applying additional heat treatment. The $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ HEAs were synthesized through mechanical alloying of elemental powders followed by hot pressing. The study investigated the microstructure and phase composition of $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ HEAs in relation to varying copper concentrations ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$). The evaluation of the alloy matrix's chemical composition, which is based on the FCC solid solution, enabled the determination of copper solubility. It was found that doubling the nickel content, relative to the equiatomic ratio, facilitated the formation of HEAs with a homogenous FCC structure for copper concentrations up to $x \leq 0.75$. Further heat treatment of these HEAs resulted in an enhanced copper solubility of up to 17.5 at.%. The mechanical and

tribological properties of $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ HEAs were also assessed, revealing significant improvements in tensile strength (ranging from 910 to 1045 MPa) and hardness (285–395 HV) for the $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ alloys. Despite the increased copper solubility limit, the heat treatment process caused a decline in mechanical properties by 35–50 %, attributed to grain size enlargement to 5.5 μm . The $\text{CoCrCu}_{0.75}\text{FeNi}_2$ and CoCrCuFeNi_2 alloys exhibited the lowest wear rates when tested against Al_2O_3 counterbody, with wear rates of $1,58 \cdot 10^{-5}$ and $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively.

Keywords: powder metallurgy, high-entropy alloys, mechanical properties, wear resistance, heat treatment, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy.

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 22-79-10144). The authors express their gratitude to Dr. M.I. Petrzhik for assistance in studies of mechanical properties (hardness and elastic modulus).

For citation: Fedotov A.D., Mukanov S.K., Romanenko B.Yu., Loginov P.A., Bychkova M.Ya., Rupasov S.I. Mechanical and tribological characteristics of nickel-rich $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ high entropy-alloys. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):55–69. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-55-69>

Введение

В последнее десятилетие высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) системы Co—Cr—Cu—Fe—Ni находят широкое применение в различных областях техники [1–5]. Благодаря высокому уровню механических свойств при комнатной и повышенных температурах, а также термической стабильности данные сплавы являются перспективными материалами для камер сгорания и теплообменных устройств [6]. Высокая коррозионная стойкость делает ВЭС CoCrCuFeNi востребованными в судостроительной промышленности [7]. Покртия из этих сплавов успешно используются для защиты изделий из магниевых сплавов [8]. Одной из наиболее распространенных областей применения ВЭС системы CoCrCuFeNi являются материалы пар трения, так как данные сплавы обладают высокой износостойкостью при комнатной [9–11] и повышенных температурах [12; 13]. В совокупности высокая износостойкость, технологичность, низкая температура консолидации ВЭС методами порошковой металлургии делают их перспективными для использования в качестве связок для алмазного режущего инструмента [14; 15].

Большое количество работ посвящено проблеме взаимосвязи механических свойств ВЭС CoCrCuFeNi и их фазового состава. Известно, что в зависимости от концентрации меди данные сплавы могут быть как однофазными, на основе твердого раствора замещения с типом решетки ГЦК [16], так и двухфазными, ГЦК + ГЦК. При превышении предела растворимости меди структура ВЭС будет выражена смесью матричного ГЦК твердого раствора с прослойками на основе меди со схожей ГЦК-структурой [17–19]. Согласно современным представлениям о механических свойствах ВЭС CoCrCuFeNi , наличие медной фазы приводит к снижению механических свойств и склонности к хрупкому разрушению [20–24].

Сплавы с эквиатомным соотношением кобальта, хрома, железа и никеля могут содержать до 9 ат.% Cu и при этом оставаться однофазными [18]. Расширение диапазона концентраций меди, при которых ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ будут оставаться однофазными, является важной задачей. Ее решение позволит получать ВЭС с улучшенным комплексом физико-механических свойств — таких, как прочность, твердость и износостойкость.

Один из способов увеличения растворимости меди в твердом ГЦК растворе заключается в повышении концентрации никеля — единственного металла, входящего в состав ВЭС данного семейства и обладающего неограниченной взаимной растворимостью с медью. На это указывают выводы, сделанные в работах [25; 26]. Вторым способом является проведение термической обработки (ТО), позволяющей зафиксировать структурно-неустойчивое состояние ВЭС, характерное для высоких температур, при котором растворимость меди в матрице CoCrFeNi выше.

Таким образом, цель данной работы состояла в исследовании возможностей повышения растворимости меди в ВЭС системы Co—Cr—Cu—Fe—Ni за счет увеличения концентрации никеля и проведения дополнительной операции закалки. Проведено сравнение механических и трибологических свойств эквиатомных ВЭС CoCrCuFeNi и ВЭС с двукратным, относительно эквиатомного, содержанием никеля CoCrCuFeNi_2 , в том числе полученных с применением закалки.

1. Исходные материалы и методы исследований

В качестве исходных материалов были использованы порошки карбонильного железа марки ВК-3 (ОАО «Синтез-ПКЖ» (г. Дзержинск), сред-

ний размер частиц $d = 9$ мкм, содержание примесей $\leq 0,3$ мас.%; карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ (АО «Кольская ГМК» (г. Мончегорск), $d = 10$ мкм, содержание примесей $\leq 0,06$ мас.%; восстановленного кобальта марки ПК-1у (Hanrui Cobalt Co., Ltd (Китай), $d = 1,2$ мкм, содержание примесей $\leq 0,03$ мас.%; электролитического хрома марки ПМ-ЭРХ (АО «Полема» (г. Тула), $d = 80$ мкм, содержание примесей $0,05$ мас.%) и электролитической меди марки ПМС-1 (АО «Уралэлектромедь» (г. В. Пышма), $d = 24$ мкм, содержание примесей $0,12$ мас.%).

В качестве базового выбран сплав CoCrFeNi_2 , в состав которого добавляли медь в количестве $0,25$; $0,50$; $0,75$ и $1,0$ мол. долей относительно Co , Cr и Fe . Порошковые смеси были получены с использованием планетарной центробежной мельницы (ПЦМ) «Активатор-2sl» (ООО «Завод химического машиностроения», п. Дорогино Новосибирской обл.) в режиме, оптимизированном в предыдущих работах: скорость вращения барабанов 694 об/мин, центробежный фактор $90 g$, продолжительность 30 мин, соотношение масс шаров и порошка $15 : 1$. Для измельчения частиц проводили дополнительную обработку смеси с добавлением 10 мас.% изопропилового спирта в том же режиме в течение 5 мин. Выбор данного режима был обусловлен тем, что он позволял достичь равномерного распределения и взаимного растворения Co , Cr , Cu , Fe и Ni [17].

Компактные образцы в форме цилиндров диаметром 50 мм и высотой 5 мм были получены горячим прессованием (ГП) порошковых смесей $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия). Процесс ГП проводили в вакууме при максимальной температуре 1100 °С, давлении прессования 35 МПа и изобарической выдержке 3 мин. Дополнительную ТО компактных образцов после ГП выполняли в защитной атмосфере водорода при температуре 1000 °С в течение $1,5$ ч.

Из компактных образцов методом электроэрозионной резки были получены плоские образцы для испытаний на растяжение общей длиной 50 мм с габаритами рабочей части $20 \times 5 \times 2$ мм.

Твердость горячепрессованных образцов определяли по методу Виккерса на цифровом твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 10 кгс. Также твердость и модуль упругости изучали в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (НУЦ СВС МИСИС—ИСМАН, г. Москва) с помощью высокопрецизионного нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» (CSM

Instruments, Швейцария). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамиду (индентор Берковича). Нагрузка при индентировании составляла 8 мН, скорость нагружения — $0,36$ мН/с, выдержка при максимальной нагрузке — 5 с.

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Instron 5966» (Instron, США). Расчет предела прочности при растяжении осуществляли с помощью программы «Bluehill» (Instron, США).

Трибологические испытания образцов проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) «Tribometer» (CSM Instruments, Швейцария) с использованием возвратно-поступательного движения по схеме «стержень—пластина» при следующих условиях: длина дорожки — 6 мм, прикладываемая нагрузка — 2 Н, максимальная скорость — 5 см/с, контртело — шарик из спеченного оксида алюминия (Al_2O_3) диаметром 3 мм, пробег — 4000 циклов (48 м), среда — воздух.

Структуру порошковых и компактных материалов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, США). Исследования тонкой структуры порошковых и компактных материалов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония). Образцы для исследований получали методом ионного травления на установке PIPS II (Gatan, США).

Рентгенофазовые исследования осуществляли на дифрактометре «D2 Phaser» (Bruker, США) с использованием CoK_α -излучения в геометрии Брегга-Брентано в диапазоне углов $2\theta = 30 \div 130^\circ$. Для идентификации фаз применяли программу «Diffrac.EVA» (Bruker, США). Для оптимизации режимов получения однофазных порошков были проанализированы рентгенограммы смесей после 5 , 10 , 15 и 30 мин обработки, а также изучены микроструктуры их поперечных сечений.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Получение порошковых смесей $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$

С целью исследования процессов фазообразования при механическом легировании (МЛ) порошковой смеси Co—Cr—Cu—Fe—Ni и оптимизации режимов получения однофазных порошков

были проанализированы рентгенограммы смесей после 5, 10, 15 и 30 мин обработки, а также изучены микроструктуры их поперечных сечений.

После обработки в ПЦМ продолжительностью 5 мин в смеси присутствуют все фазы, соответствующие исходным порошкам (см. рис. 1 и таблицу). Массовое содержание фаз примерно соответствует рассчитанному для зашихтовки смеси. С увеличением времени обработки наблюдается уширение пиков, свидетельствующее о значительной деформации решеток кристаллитов, а также уменьшение интенсивности пиков Co, Cu и Fe.

На рентгенограмме, снятой с порошка после 15 мин обработки в ПЦМ, пики Ni от плоскостей (311) имеют асимметрию, что позволяет сделать вывод о формировании новой фазы с ГЦК-типом

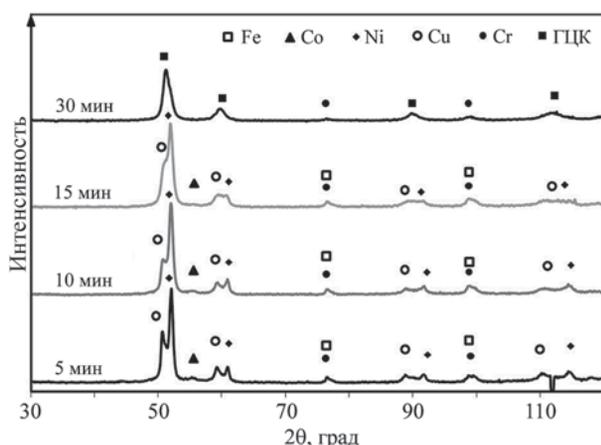


Рис. 1. Рентгенограммы порошковых смесей CoCrCuFeNi₂ после обработки в ПЦМ

Fig. 1. XRD patterns of CoCrCuFeNi₂ alloy powders after PBM treatment

Фазовый состав (мас.%) порошковых смесей Co–Cr–Cu–Fe–2Ni после механического легирования с различной продолжительностью (τ_{ML})

Phase composition (wt.%) of Co–Cr–Cu–Fe–2Ni powder mixtures after mechanical alloying (MA) at various milling durations (τ_{MA})

Фаза (символ Пирсона)	τ_{ML} , МИН			
	5	10	15	30
Co (hP2/1)	12	8	6	–
Cr (cI2/1)	14	14	12	5
Cu (cF4/1)	16	12	10	–
Fe (cI2/1)	22	19	13	–
Ni (cF4/1)	36	47	47	–
ГЦК (cF4/1)	–	–	12	95

решетки и параметрами, немного отличающимися от Ni (0,3570 и 0,3525 нм соответственно).

После обработки в ПЦМ с $\tau_{ML} = 30$ мин порошок содержит ГЦК твердый раствор с небольшим количеством нерастворившегося хрома (около 5%). Его наличие не является критическим для получения ВЭС, так как при консолидации таких порошковых смесей произойдет растворение Cr в матрице за счет протекания диффузионных процессов.

Особенности структурообразования порошковых смесей с разной продолжительностью обработки изучены методом РЭМ (рис. 2). Все использованные компоненты являются пластичными, поэтому структурообразование при механическом легировании порошковых смесей происходит по механизму, типичному для систем «пластичное—пластичное»: при ударном воздействии размоленных тел частицы деформируются с образованием новых поверхностей, не загрязненных кислородом, которые образуют прочные связи между собой за счет сил Ван-дер-Ваальса.

В процессе обработки в ПЦМ происходит формирование крупных агломератов из исходных металлических частиц (см. рис. 2, а), в структуре которых присутствуют легко различимые слои Co/Cr/Cu/Fe/Ni. Толщина слоев зависит от крупности использованных порошков и достигает 3–5 мкм для Fe, Co и Ni и 20–30 мкм для Cr и Cu (см. рис. 2, д). С увеличением продолжительности обработки наблюдается постепенная гомогенизация структуры композиционных гранул (см. рис. 2, б, в), выражающаяся в уменьшении толщины слоев из металлических компонентов и более хаотичном их расположении. После $\tau_{ML} = 30$ мин были получены порошки с гомогенной микроструктурой, в которых в виде прослоек субмикронной толщины присутствовал Cr (см. рис. 2, г).

Тонкая структура порошков сплава CoCrCuFeNi₂ после обработки в ПЦМ продолжительностью 30 мин была изучена методом ПЭМ. Как показано на рис. 3, порошки представляют собой агломераты сложной формы с нанокристаллическим строением (размер кристаллитов 20–25 нм). Анализ электронной дифракции, снятой с частицы, показал наличие дифракционных колец, соответствующих фазе ГЦК. Для оценки степени гетерогенности сплава проведено ЭДС-картирование. Одинаковый уровень интенсивности характеристического рентгеновского излучения Co, Cr, Cu, Fe и Ni позволяет сделать вывод о равномерности распределения элементов в МЛ-порошке.

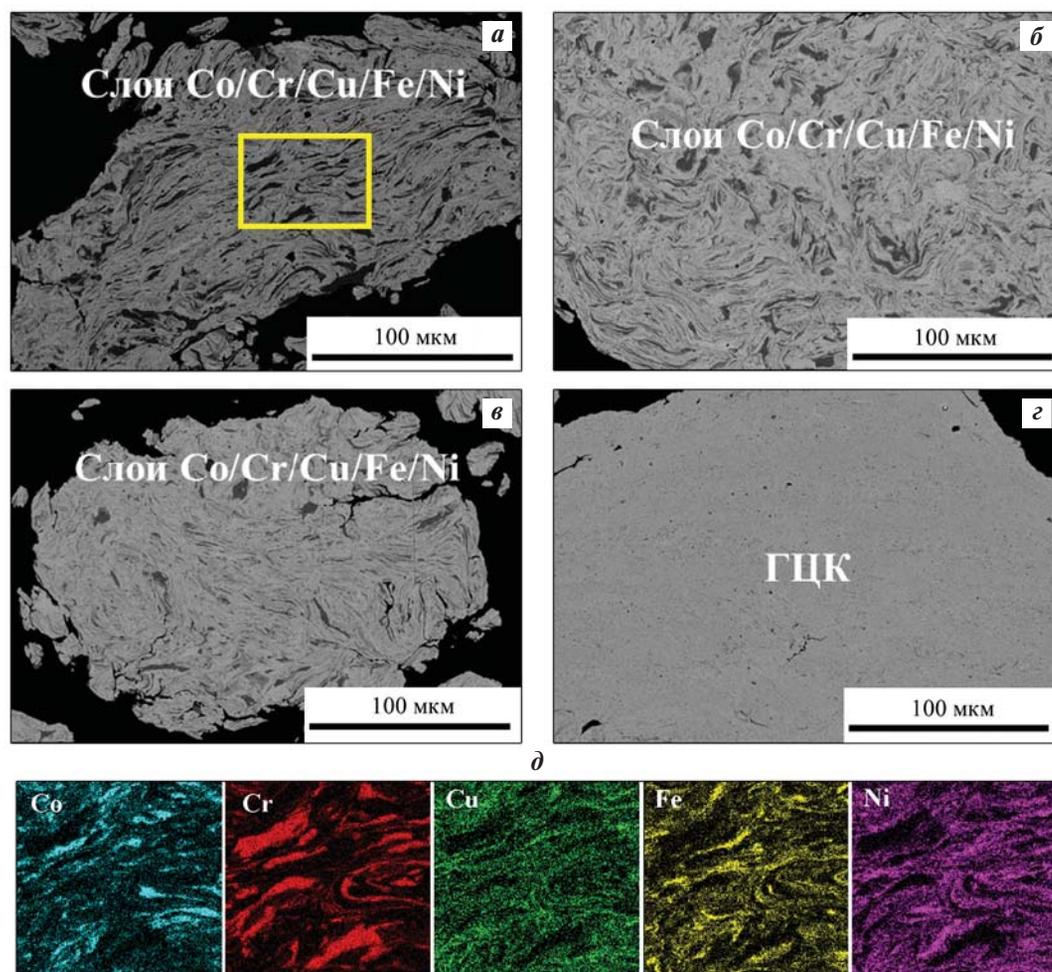


Рис. 2. Микроструктуры порошковых смесей CoCrCuFeNi_2 после обработки в ПЦМ с различной продолжительностью (*а–г*) и карты распределения элементов (*д*), снятые с частицы после 5 мин обработки, из выделенной на фото *а* области

$\tau_{\text{МЛ}}$, мин: *а* – 5, *б* – 10, *в* – 15, *г* – 20

Fig. 2. Microstructures of CoCrCuFeNi_2 powder mixtures after PBM treatment at varied durations (*a–г*) and elemental distribution maps (*д*) derived from a particle treated for 5 min, corresponding to the region indicated in image *a*

$\tau_{\text{МА}}$, min: *a* – 5, *б* – 10, *в* – 15, *г* – 20

2.2. Исследование образцов ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ после ГП и ГП + ТО

Консолидация механически легированных порошковых смесей осуществлялась методом ГП. Часть образцов ГП-сплавов дополнительно подвергали отжигу и закалке (далее ГП + ТО). Для оценки растворимости меди в матрице ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ проводили исследования фазового состава, микроструктуры и химического состава фаз.

На рис. 4 представлены рентгенограммы образцов ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ после ГП и ГП + ТО. Основой всех ГП ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ является ГЦК твердый раствор, содержащий все компоненты

сплава, со структурным типом cF4/1 и периодом решетки $a = 0,3577$ нм. Известно [17], что в сплавах $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ выделение вторичной фазы на основе меди (Cu) наблюдается при $x \geq 0,5$. В сплавах с повышенным содержанием никеля $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ следы фазы (Cu) обнаруживаются только при $x \geq 0,75$. Наличие данной фазы в ГП-сплавах $\text{CoCrCu}_{0,75}\text{FeNi}_2$ и CoCrCuFeNi_2 установлено по пикам малой интенсивности, располагающимся со стороны меньших углов 2θ на рентгенограммах (см. рис. 4, вставка).

Проведение ТО для ГП-образцов всех ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ позволяет полностью подавить образование фазы (Cu). Соответствующие ей пики не были обнаружены даже в сплаве с максималь-

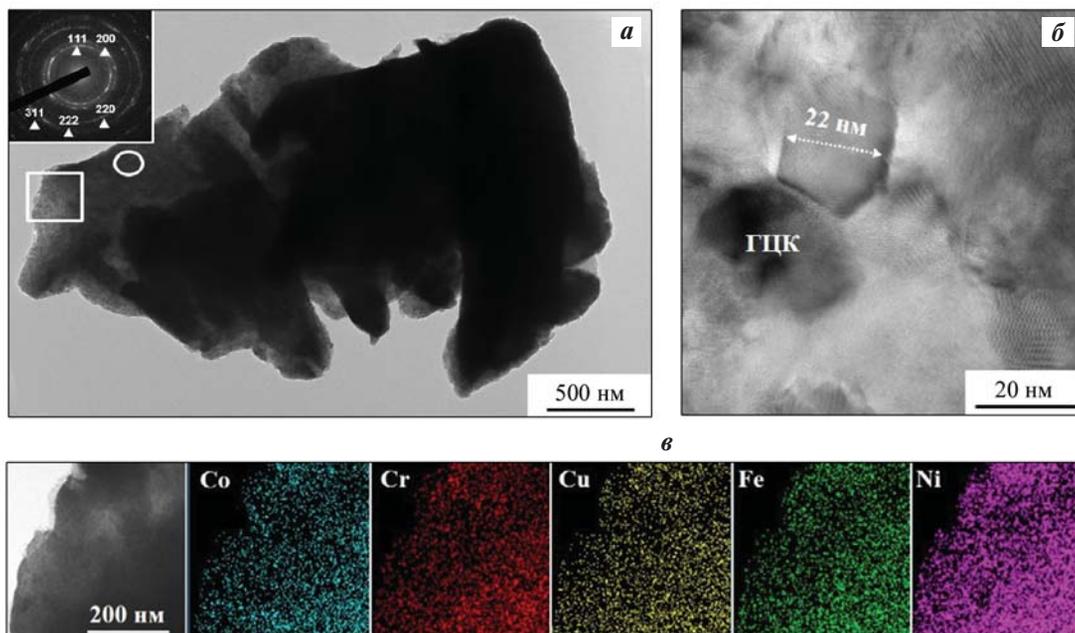


Рис. 3. Изображение частицы порошка CoCrCuFeNi_2 после обработки в ПЦМ в течение 30 мин (*a*); область (белая окружность на рис. *a*), в которой изучена зеренная микроструктура (*б*) и область (белый прямоугольник на рис. *a*), в которой проводился ЭДС-анализ (*в*)

Fig. 3. Visualization of a CoCrCuFeNi_2 powder particle after 30 minutes PBM treatment (*a*); area within the white circle indicating the grain microstructure examination zone (*b*); white rectangle delineating the region analyzed via EDS (*c*)

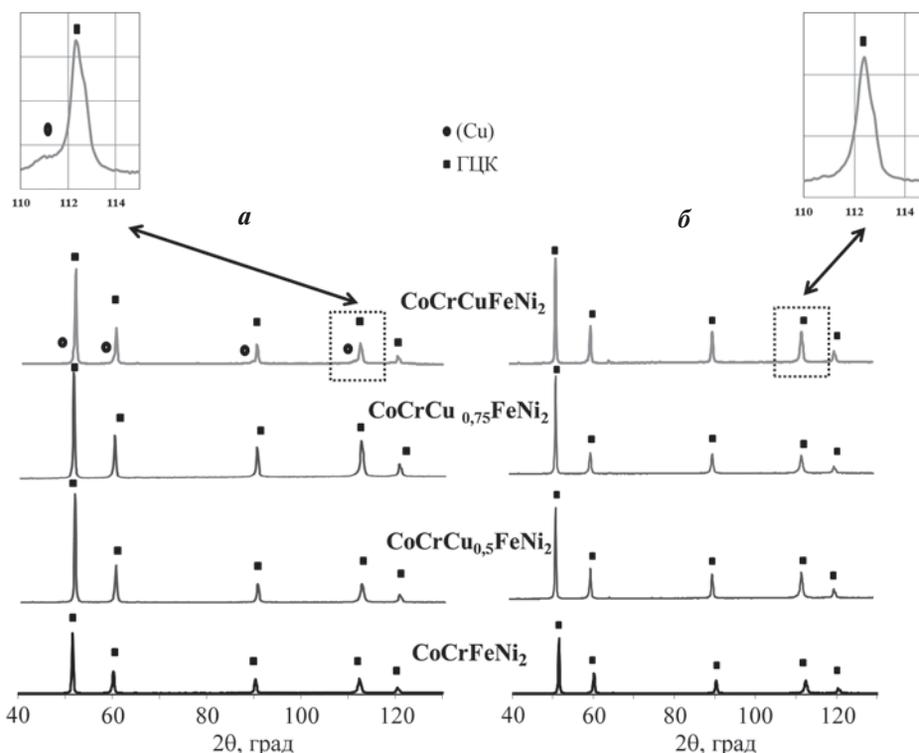


Рис. 4. Рентгенограммы ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ после ГП (*a*) и ГП + ТО (*б*)

Fig. 4. XRD patterns of $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ HEAs after HP (*a*) and HP + HT (*b*)

ным содержанием Cu среди исследованных — CoCrCuFeNi_2 . Таким образом, за счет проведения ТО удалось зафиксировать однофазное состояние ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$, характерное для высоких температур (рис. 4).

Исследование особенностей микроструктуры компактных образцов осуществлялось методом РЭМ (рис. 5). Установлено, что матрица всех ГП-образцов ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ представлена фазой ГЦК твердого раствора, в которой равно-

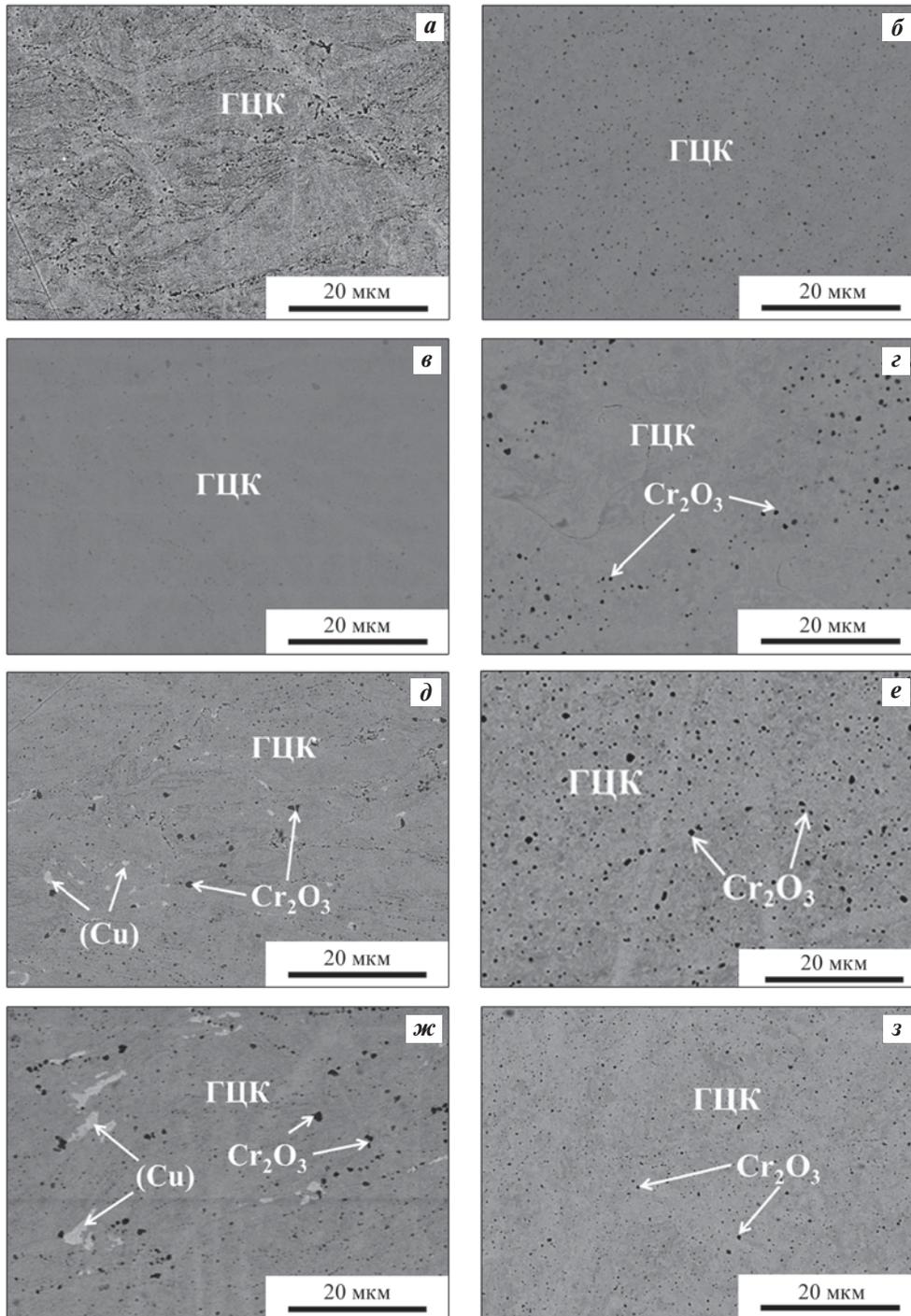


Рис. 5. Микроструктура ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ после ГП (а, в, д, ж) и ГП + ТО (б, г, е, з)

а, б – CoCrFeNi_2 ; в, г – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$; д, е – $\text{CoCrCu}_{0,75}\text{FeNi}_2$; ж, з – CoCrCuFeNi_2

Fig. 5. Microstructures of $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ HEAs after HP (а, в, д, ж) and HP + HT (б, г, е, з)

а, б – CoCrFeNi_2 ; в, г – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$; д, е – $\text{CoCrCu}_{0,75}\text{FeNi}_2$; ж, з – CoCrCuFeNi_2

мерно распределены субмикронные частицы оксида Cr_2O_3 , не определяющегося методом РФА из-за малой концентрации. Зерна фазы (Cu) появляются только при $x \geq 0,75$ (см. рис. 5, д). В сплаве $CoCrCuFeNi_2$ фаза (Cu) содержится в количестве 10 % и располагается в виде зерен полигональной формы по границам зерен матрицы ГЦК (см. рис. 5, ж).

ВЭС после ГП + ТО характеризуются однородной микроструктурой. При любых концентрациях Cu матрица ВЭС состоит только из ГЦК твердого раствора (см. рис. 5, б, з, е, э).

Анализ структурных особенностей сплавов $CoCrCuFeNi_2$ после ГП и ГП + ТО проводили методом ПЭМ. На рис. 6 представлены снимки, сделанные при одном увеличении, демонстрирующие

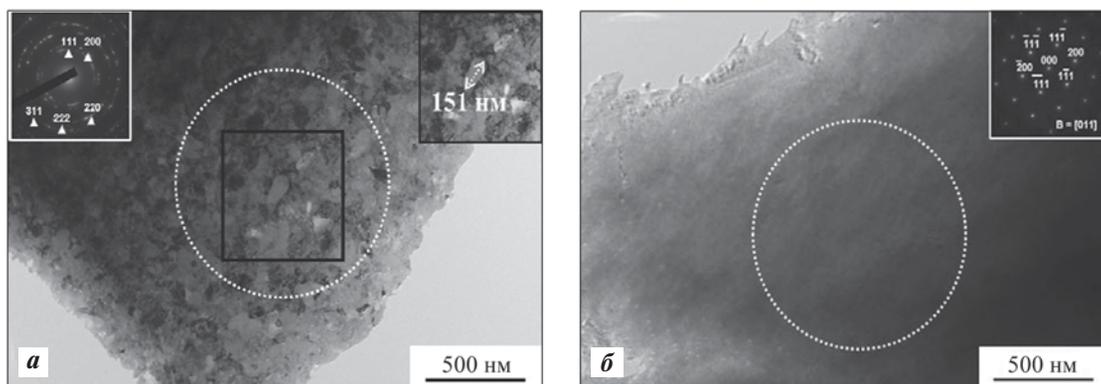


Рис. 6. Микроструктура и электронная дифракция образцов сплава $CoCrCuFeNi_2$ после ГП (а) и ГП + ТО (б)
 Fig. 6. Microstructure and electron diffraction pattern of $CoCrCuFeNi_2$ alloy samples after HP (a) and HP + HT (b)

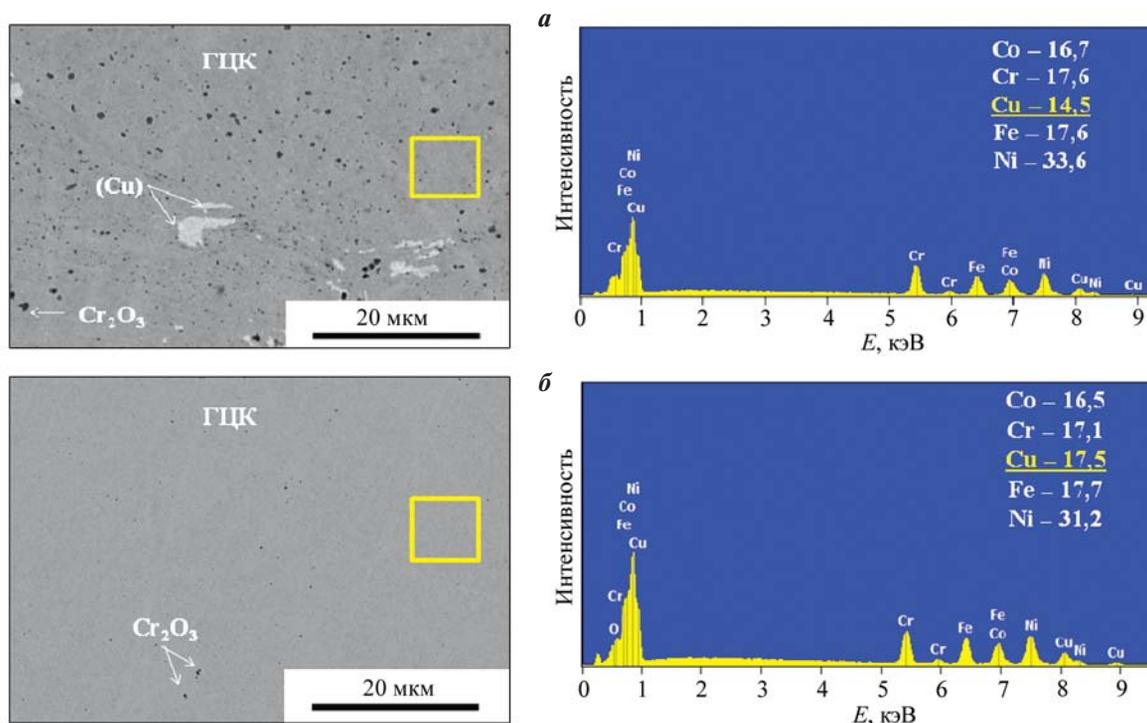


Рис. 7. Микроструктуры ВЭС $CoCrCuFeNi_2$ после ГП (а) и ГП + ТО (б) со спектрами характеристического рентгеновского излучения, снятыми с выделенных областей
 Концентрации элементов указаны в ат. %

Fig. 7. Microstructures of $CoCrCuFeNi_2$ HEA after HP (a) and after HP + HT (b), including characteristic X-ray spectra from designated areas
 Element concentrations presented in at. %

разницу в строении данных сплавов. ГП-сплав CoCrCuFeNi_2 характеризуется ультрамелкозернистой микроструктурой. Это можно наблюдать на светлопольном изображении по большому количеству областей, отличающихся по контрасту и, следовательно, по ориентировке кристаллитов, а также по дифракционной картине кольцевого типа. Средний размер зерна в ГП-сплаве CoCrCuFeNi_2 составляет 150 нм (см. рис. 6, а).

Проведение ТО приводит к существенному укрупнению зерна сплава CoCrCuFeNi_2 за счет интенсивного протекания рекристаллизационных процессов. На рис. 6, б представлено зерно фазы ГЦК, ориентированное близко к оси зоны [011], в котором отсутствуют межзеренные границы, а также включения фазы (Cu), что подтверждает данные, полученные методами РФА и РЭМ. Средний размер зерна сплава CoCrCuFeNi_2 после ГП + ТО составляет 5,5 мкм.

Порошковые смеси Co—Cr—Cu—Fe—Ni прошли высокоэнергетическую механическую обработку в ПЦМ, поэтому следует учитывать, что их фазовый состав, приведенный в таблице, является неравновесным, а полученный ГЦК твердый раствор — пересыщенным твердым раствором по ряду компонентов, в первую очередь по меди. Анализ химического состава ГЦК-фазы после ГП, когда в результате активации диффузионных процессов произошло формирование термодинамически стабильной структуры, позволил определить растворимость Cu в матрице сплава. Анализ методом ЭДС проводился в 10 точках, средние значения концентраций элементов в ГЦК-фазе, а также изображения типичной микроструктуры и ЭДС-спектров приведены на рис. 7, а. Растворимость меди в ГЦК-фазе составила 14,5 ат.%, что на 5,5 ат.% выше, чем в эквивалентном ВЭС CoCrCuFeNi [17].

Проведение ТО позволяет дополнительно увеличить количество растворенной Cu в матрице — до 17,5 ат.% (см. рис. 7, б).

2.3. Исследование механических свойств ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$

Графики зависимостей твердости и предела прочности при растяжении от доли Cu в ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ представлены на рис. 8. По результатам испытаний были установлены следующие закономерности. Твердость ГП-образцов монотонно увеличивается с ростом концентрации меди с максимумом в 395 HV для сплава CoCrCuFeNi_2 . Твердость ВЭС после ГП + ТО значительно усту-

пает ГП-сплавам и находится в диапазоне от 188 до 240 HV.

Согласно результатам измерительного индентирования (см. рис. 8, в), увеличение концентрации Cu привело к уменьшению твердости, что может быть вызвано вкладом мягкой фазы (Cu). Рост зерна в результате ТО также обуславливает снижение механических свойств. Следует отметить, что значения твердости образцов после ГП + ТО в зависимости от содержания Cu находятся в пределах допустимой ошибки, так как фазовый состав данных ВЭС не меняется.

Высокоэнтропийные сплавы $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$, полученные методом ГП, характеризуются высоким уровнем прочности при растяжении — от 910 до 1045 МПа (см. рис. 8, б), что соизмеримо с эквивалентными сплавами $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$, полученными методами порошковой металлургии [17], и выше, чем у других аналогов в данной системе [27–30]. Прочность ВЭС после ГП + ТО на 35–50 % ниже по сравнению с ГП-сплавами. Снижение механических свойств в данных образцах вызвано ростом зерна (см. рис. 6) в процессе отжига.

2.4. Исследование износостойкости ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$

На рис. 9 приведены наиболее характерные зависимости коэффициента трения от количества циклов, а также 2D- и 3D-изображения профилей дорожек износа. Для сравнения также показаны данные для сплавов с одномолярным содержанием Ni, описанные в работе [17]. Увеличение содержания Ni в ВЭС, а также ТО не приводят к заметным изменениям коэффициента трения (его диапазон — от 0,6 до 0,7), колебания которого, вероятно, связаны с образованием и накоплением продуктов износа между трибопарой.

На рис. 10 представлена гистограмма, демонстрирующая зависимость приведенного износа ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ от концентрации Cu.

Для ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$, полученных методом ГП, зависимость приведенного износа от содержания Cu является монотонно убывающей. Можно сделать вывод, что износостойкость ВЭС близко коррелирует с твердостью. Минимальным приведенным износом в этих условиях испытаний характеризуются сплавы $\text{CoCrCu}_{0,75}\text{FeNi}_2$ и CoCrCuFeNi_2 ($1,58 \cdot 10^{-5}$ и $1,48 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) соответственно) с самым высоким содержанием меди, растворенной в матрице на основе ГЦК твердого раствора.

Высокоэнтропийные сплавы $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$,

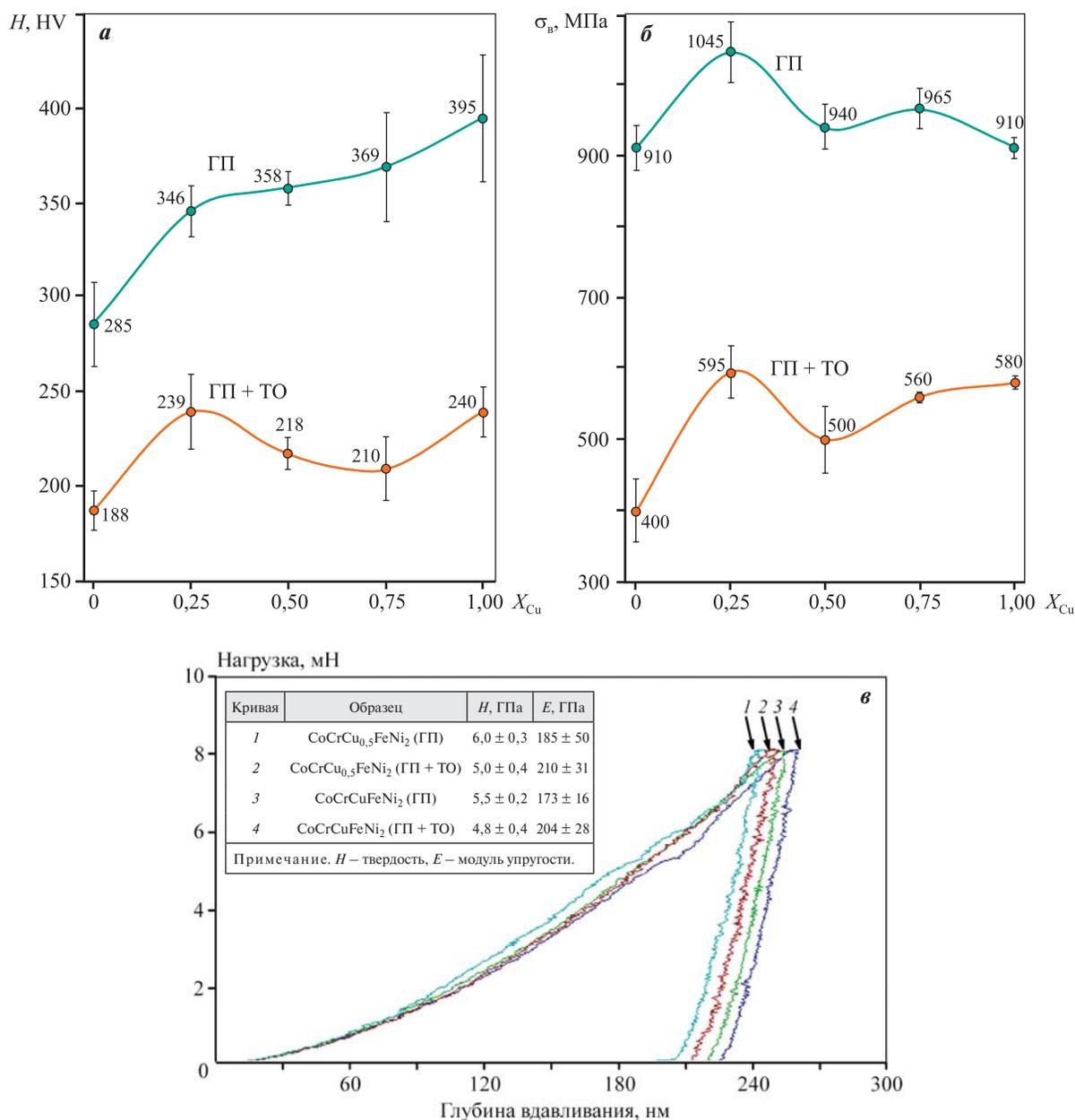


Рис. 8. Зависимости твердости (а) и предела прочности при растяжении (б) от концентрации меди в ВЭС CoCrCu_xFeNi₂ и результаты измерительного индентирования (в)

Fig. 8. Hardness (a), tensile strength (b) and measuring indentation (c) of CoCrCu_xFeNi₂ HEA

полученные методом ГП + ТО, обладают схожим уровнем износостойкости или даже превосходят ГП-сплавы только при низких концентрациях меди. При содержании Cu в количестве 0,75–1,0 мол. долей износостойкость сплавов ГП + ТО ниже в 2,5–3,0 раза.

Отсутствие явной закономерности можно объяснить компенсированием положительного эффекта от увеличения концентрации растворенной меди в ГЦК-матрице ростом размера зерна ВЭС на стадии отжига перед закалкой. Тем не менее для ряда

сплавов такой подход является перспективным и требует дополнительных исследований по оптимизации режимов ТО.

Для изучения механизма износа ВЭС исследованы дорожки износа после испытаний (рис. 11). Белыми стрелками на изображениях указаны борозды, направленные вдоль направления скольжения контртела Al₂O₃ в зоне износа. Кроме того, обнаружены области темно-серого цвета, состоящие, по данным ЭДС, из оксидов Ni и Fe. Образование локальных окисленных участков связано с фрик-

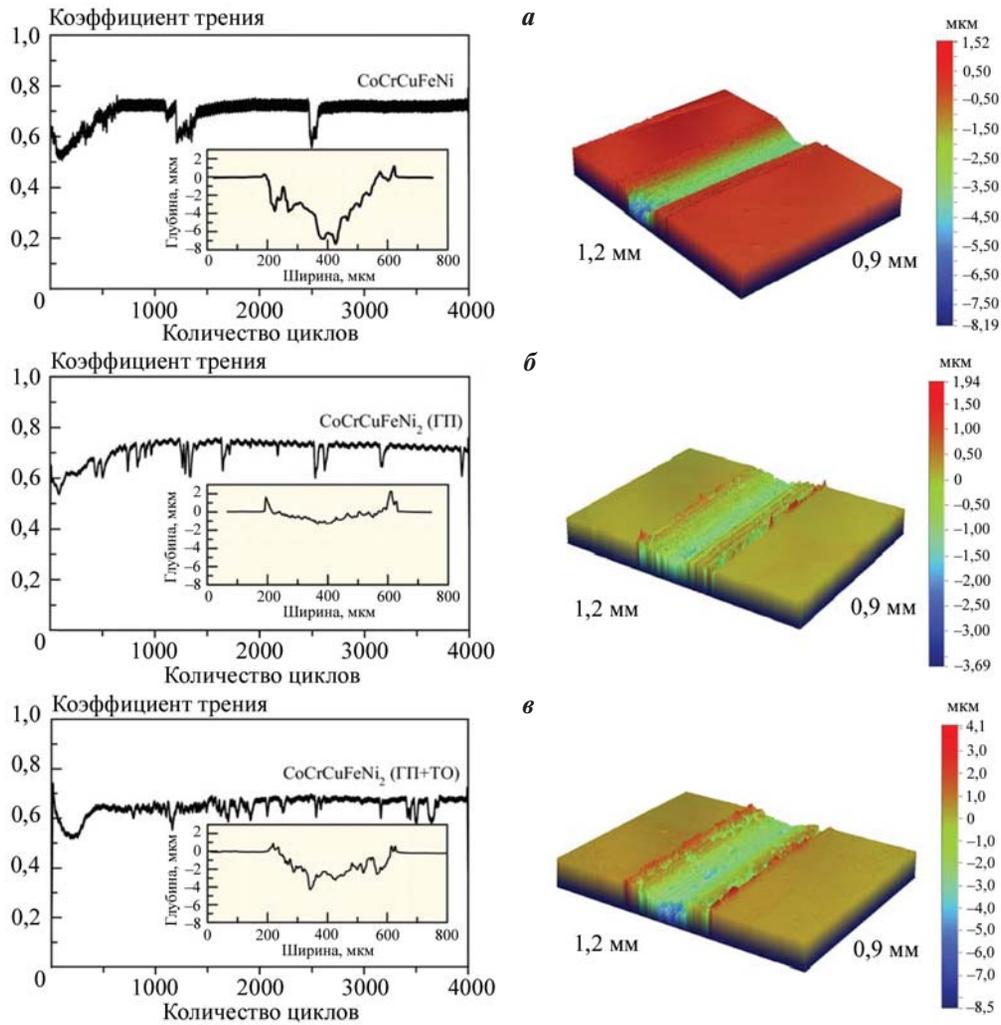


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения от количества циклов и 3D- и 2D-изображения дорожек износа ВЭС CoCrCuFeNi_y

a – CoCrCuFeNi [17]; *б* – CoCrCuFeNi_2 (ГП); *в* – CoCrCuFeNi_2 (ГП + ТО)

Fig. 9. Friction coefficient over cycle number with 3D and 2D representations of wear tracks in CoCrCuFeNi_y HEAs

a – CoCrCuFeNi [17]; *б* – CoCrCuFeNi_2 (HP); *в* – CoCrCuFeNi_2 (HP + HT)

ционным нагревом [31] при скольжении шарика. Подобный механизм является распространенным для ВЭС с ГЦК-структурой при сухом трении шарика из Al_2O_3 [32] и Si_3N_4 [33]. Присутствие в оксидных участках трещин (вставки на рис. 11, *a*), перпендикулярных движению шарика, также является признаком окислительного механизма износа. Таким образом, изнашивание ВЭС происходит за счет окисления в ходе трения на ранней стадии и отслоения окисленных участков вдоль трещин, что обуславливает колебания коэффициента трения (см. рис. 9). Образование твердых продуктов износа приводит к микрорезанию образца, на что указывают борозды в зоне трения.

Данные результаты демонстрируют, что повышение концентрации Cu в ВЭС и их последую-

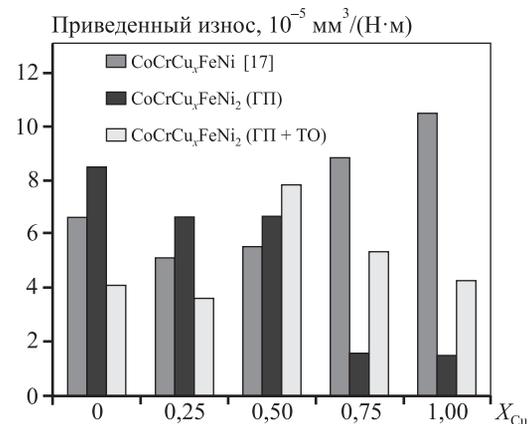


Рис. 10. Зависимость приведенного износа от содержания меди в ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_y$

Fig. 10. Relationship between copper content and reduced wear rate in $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_y$ HEAs

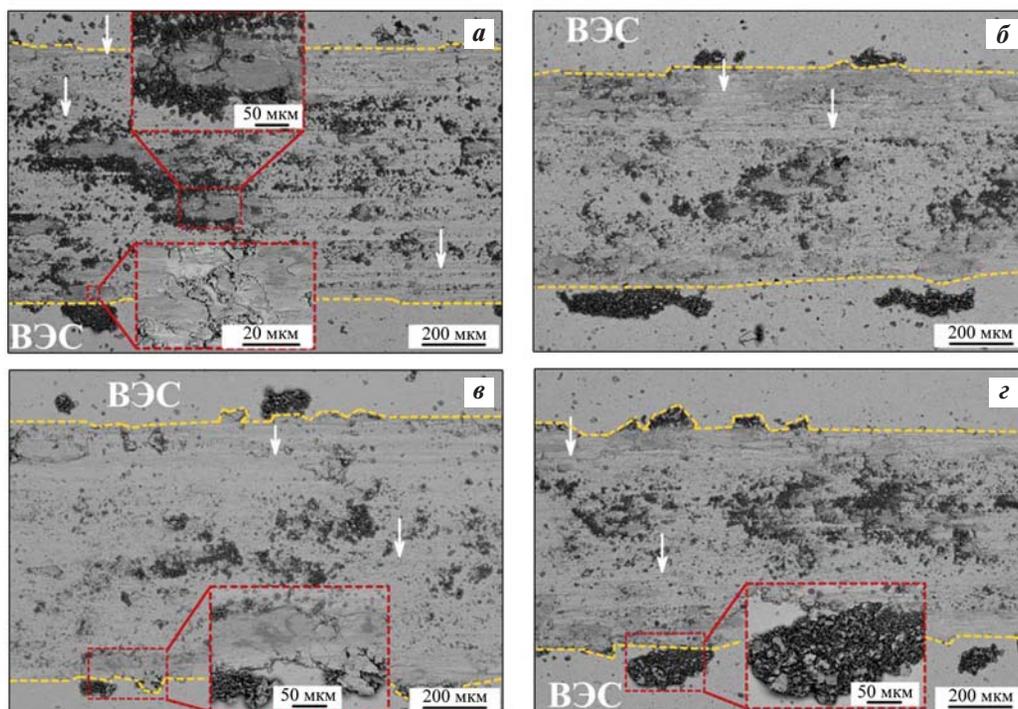


Рис. 11. РЭМ-изображения дорожек износа ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_y$

a – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$ (ГП); *б* – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$ (ГП + ТО); *в* – CoCrCuFeNi_2 (ГП); *г* – CoCrCuFeNi_2 (ГП + ТО)

Fig. 11. SEM images of wear tracks on $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_y$ HEAs

a – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$ (HP); *б* – $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$ (HP + HT); *в* – CoCrCuFeNi_2 (HP); *г* – CoCrCuFeNi_2 (HP + HT)

шая ТО не меняют механизм износа, при этом твердость ВЭС является определяющим фактором износостойкости.

Выводы

1. Методами МЛ и ГП были изготовлены компактные образцы ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ с однофазным ГЦК или двухфазным ГЦК + (Cu) строением.

2. Показано, что увеличение в 2 раза мольной доли Ni в ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$ позволяет увеличить предел растворимости Cu в ГЦК твердом растворе с 9,0 до 14,5 ат.%. За счет проведения ТО (отжиг и закалка) растворимость Cu повышается до 17,5 ат.%.

3. ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$, полученные методом ГП, обладали высоким уровнем механических свойств: твердость в диапазоне 285–395 HV, предел прочности при растяжении — от 910 до 1045 МПа. Проведение ТО приводит к снижению механических свойств, вызванному укрупнением зерна в процессе изотермического отжига.

4. Горячепрессованные ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ с содержанием Cu в количестве 0,75–1,0 мол. до-

лей характеризуются высокой износостойкостью ($1,48 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) при трении в паре с шариком из Al_2O_3 . Изнашивание ВЭС $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}_2$ происходит по окислительному механизму с элементами абразивного.

Список литературы/References

- 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) alloys. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2020;61(4):436–445. <https://doi.org/10.3103/S1067821220040070>
- Sanin V.N., Ikornikov D.M., Golosova O.A., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of cast Co—Cr—Fe—Ni—Mn high-entropy alloys strengthened by precipitates based on Mo and Nb borides and silicides. *Physical Mesomechanics*. 2021;24:692–700. <https://doi.org/10.1134/S1029959921060072>
- Panina E.S., Yurchenko N.Y., Tozhibaev A.A., Mishunin M.V., Zherebtsov S.V., Stepanov N.D. A study of the structure and mechanical properties of Nb—Mo—Co—X (X = Hf, Zr, Ti) refractory high-entropy alloys. *Physical Mesomechanics*. 2023;26:666–677. <https://doi.org/10.1134/S1029959923060061>

4. Громов В.Е., Шляпова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высоко-энтропийных сплавов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2021;64(10):747–754. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>
Gromov V.E., Shlyarova Yu.A., Kononov S.V., Vorob'ev S.V., Peregudov O.A. Application of high-entropy alloys. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021;64(10):747–754. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>
5. Jiaojiao Yia, Lin Yang, Mingqin Xu, Lu Wang. Investigation of a novel CoCrCuNiTi high entropy alloy on microstructure and mechanical properties. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62:197–205. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020073>
6. Rao K.R., Alshgari R.A., Bahajaj A.A.A., Chakraborty S., Sinha S.K. Effects of nano scale Y₂O₃ additions on microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi based high entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;296:127325. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127325>
7. Kuptsov K.A., Antonyuk M.N., Sheveyko A.N., Bondarev A.V., Ignatov S.G., Slukin P.V., Dwivedi P., Fraile A., Polcar T., Shtansky D.V.. High-entropy Fe–Cr–Ni–Co–(Cu) coatings produced by vacuum electro-spark deposition for marine and coastal applications. *Surface and Coatings Technology*. 2023;453:129136. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.129136>
8. Huang K., Chen L., Lin X., Huang H., Tang S., Du F. Wear and corrosion resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating deposited on AZ91D magnesium alloy by laser cladding. *Entropy*. 2018;20(12):915. <https://doi.org/10.3390/e20120915>
9. Changqing Shu, Zhengjun Yao, Xiaolin Li, Wenbo Du, Xuewei Tao, Hemei Yang. Microstructure and wear mechanism of CoCrCuFeNiV_x high entropy alloy by sintering and electron beam remelting. *Physica B: Condensed Matter*. 2022;638:413834. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413834>
10. Kamalakannan R., DineshKumar K., NarenRaj K. The sliding wear behavior of CrCuFeNi alloyed with various combinations of cobalt. *Materials Today: Proceedings*. 2022;50(5):1814–1817. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.211>
11. Verma A., Chauhan L., Kumar T.S., Singh Prashant Kumar, Dommeti Satya Gowtam, Thangaraju Shanmugasundaram. Laser cladding of CoCrCuFeNi and CoCrFeNi high-entropy alloys on DMR 249A steel: Corrosion, wear and antibacterial behaviour. *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society (TMS)*. 2023;75(7):2701–2713. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05861-z>
12. Verma A., Tarate P., Abhyankar A.C., Mohape M.R., Gowtam D.S., Deshmukh V.P., Shanmugasundaram T. High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu. *Scripta Materialia*. 2019;171:28–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.007>
13. Yubin Huang, Yongle Hu, Mingjun Zhang, Cong Mao, Yonggang Tong, Jian Zhang, Kangwei Li, Kaiming Wang. On the enhanced wear resistance of laser-clad CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coatings at elevated temperature. *Tribology International*. 2022;174:107767. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107767>
14. Yang Gao, Haibo Xiao, Bin Liu, Yong Liu. Enhanced drilling performance of impregnated diamond bits by introducing a novel HEA binder phase. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;118:106449. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106449>
15. Loginov P.A., Fedotov A.D., Mukanov S.K., Manakova O.S., Zaitsev A.A., Akhmetov A.S., Rupasov S.I., Levashov E.A. Manufacturing of metal–diamond composites with high-strength CoCrCu_xFeNi high-entropy alloy used as a binder. *Materials*. 2023;16(3):1285. <https://doi.org/10.3390/ma16031285>
16. Takeshi Nagase, Philip D. Rack, Joo Hyon Noh, Takeshi Egami. In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM). *Intermetallics*. 2015;59:32–42. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.12.007>
17. Mukanov S.K., Loginov P.A., Fedotov A.D., Bychkova M.Ya., Antonyuk M.N., Levashov E.A. The effect of copper on the microstructure, wear and corrosion resistance of CoCrCuFeNi high-entropy alloys manufactured by powder metallurgy. *Materials*. 2023;16(3):1178. <https://doi.org/10.3390/ma16031178>
18. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K.V., Kovalev D.Yu., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Vadchenko S.G., Politano O., Baras F., Rogachev A.S. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nano-structured CoCrFeNiCu high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;893:161839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161839>
19. Moghaddam A.O., Samodurova M.N., Pashkeev K., Doubenskaia M., Sova A., Trofimov E.A. A novel intermediate temperature self-lubricating CoCrCu_{1-x}FeNi_x high entropy alloy fabricated by direct laser cladding. *Tribology International*. 2021;156:106857. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.106857>
20. Peng Jian, Li Zi-yong, Ji Xin-bo, Sun Yan-le, Fu Li-ming, Shan Ai-dang. Decomposition kinetics of carbon-doped FeCoCrNiMn high-entropy alloy at intermediate tem-

- perature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020;30(7):1884–1894.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65347-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65347-X)
21. Dabrowa J., Cieslak G., Stygar M., Mroczka K., Berent K., Kulik T., Danielewski M. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of AlCoCrCu_xFeNi high entropy alloys ($x = 0; 0.5; 1$). *Intermetallics*. 2017; 84:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.12.015>
 22. Li Cheng, Xue Yun-fei, Hua Mu-tian, Cao Tang-qing, Ma Li-li, Wang Lu. Microstructure and mechanical properties of Al_xSi_{0.2}CrFeCoNiCu_{1-x} high-entropy alloys. *Materials and Design*. 2016;90:601–609. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.013>
 23. Lin C.M., Tsai H.L. Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu_{0.5} alloy at elevated temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;489(1):30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.041>
 24. Lin C.M., Tsai H.-L. Effect of annealing treatment on microstructure and properties of high-entropy FeCoNiCrCu_{0.5} alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;128(1-2):50–56. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.022>
 25. Fangyan Liu, Qiang Song, Ruirun Chen, Canming Wang, Jiawei Sun. Effect of Co, Ni, Cu content on phase composition, microstructure and corrosion resistance of Co_{1-x}CrFeNi_{1+x}Cu_y series high-entropy alloys. *Vacuum*. 2013;210:111830. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.111830>
 26. Zhu Z.G., Ma K.H., Wang Q., Shek C.H. Compositional dependence of phase formation and mechanical properties in three CoCrFeNi–(Mn/Al/Cu) high entropy alloys. *Intermetallics*. 2016;79:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.09.003>
 27. Qiang Hu, Hai-ling Wang, Li-hua Qian, Liang-cai Zeng, Qiang Wang, Xin-wang Liu. Effects of Cu additions on microstructure and mechanical properties of as-cast CrFeCoNiCu_x high-entropy alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(6):1803–1813. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66223-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66223-5)
 28. Du C., Hu L., Pan Q., Chen K., Zhou P., Wang G. Effect of Cu on the strengthening and embrittling of an FeCoNiCr– x Cu HEA. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;832:142413. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142413>
 29. Fioocchi Jacopo, Casati Riccardo, Tuissi Ausonio, Biffi Carlo Alberto. Laser beam welding of CoCuFeMnNi high entropy alloy: Processing, microstructure, and mechanical properties. *Advanced Engineering Materials*. 2022;24(10):202200523. <https://doi.org/10.1002/adem.202200523>
 30. Seung Min Oh, Sun Ig Hong. Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;210:120–125. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.010>
 31. Fei Liang, Ao Meng, Yixing Sun, Zhaoshuo Chen, Zhouwen Jiang, Yaping Zhang, Yong Zhang, Yuntian Zhu, Xiang Chen. A novel wear-resistant Ni-based superalloy via high Cr-induced subsurface nanotwins and heterogeneous composite glaze layer at elevated temperatures. *Tribology International*. 2023;183:108383. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108383>
 32. Zhuo Cheng, Lu Yang, Zhikun Huang, Tian Wan, Mingyu Zhu, Fuzeng Ren. Achieving low wear in a μ -phase reinforced high-entropy alloy and associated subsurface microstructure evolution. *Wear*. 2021;474-475:203755. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203755>
 33. Qiang Wang, Qiang Hu, Hailing Wang, Liangcai Zeng. Investigations on the microstructures and tribological behaviors of as-cast CrFeCoNiCu_x high entropy alloys. *Intermetallics*. 2023;157:107886. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107886>

Информация об авторах

Александр Дмитриевич Федотов – аспирант, инженер научного проекта, кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП), Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

<https://orcid.org/0009-0009-9208-1453>

E-mail: sashok12221998@mail.ru

Самат Куандыкович Муканов – к.т.н., мл. науч. сотрудник, лаборатория «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0001-6719-6237>

E-mail: sam-mukanov@mail.ru

Богдан Юрьевич Романенко – магистр, учебный мастер, кафедра ПМиФП, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0009-0003-7470-5185>

E-mail: a.v.d.romanenko@gmail.com

Павел Александрович Логинов – к.т.н., доцент НИТУ МИСИС, ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: loginov.pa@misis.ru

Марина Яковлевна Бычкова – к.т.н., доцент НИТУ МИСИС, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.

<https://orcid.org/0000-0002-9233-4707>

E-mail: bychkova@shs.misis.ru

Сергей Иванович Рупасов – вед. эксперт научного проекта, кафедра ПМиФП, НИТУ МИСИС.

<https://orcid.org/0000-0003-0948-688X>

E-mail: rupasov@misis.ru

Information about the authors

Alexander D. Fedotov – Postgraduate Student, Scientific Project Engineer, Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings (PM&FC), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).

<https://orcid.org/0009-0009-9208-1453>

E-mail: sashok12221998@mail.ru

Samat K. Mukanov – Cand. Sci. (Eng.), Research Assistant, Laboratory “In situ diagnostics of structural transformations” of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0001-6719-6237>

E-mail: sam-mukanov@mail.ru

Bogdan Yu. Romanenko – Graduate Student, Training Master, Department of PM&FC, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0009-0003-7470-5185>

E-mail: a.v.d.romanenko@gmail.com

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof. of NUST MISIS; Senior Researcher at the Laboratory “In situ diagnostics of structural transformations” of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0003-2505-2918>

E-mail: loginov.pa@misis.ru

Marina Ya. Bychkova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof. of NUST MISIS; Researcher at the Laboratory “In situ diagnostics of structural transformations” of Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.

<https://orcid.org/0000-0002-9233-4707>

E-mail: bychkova@shs.misis.ru

Sergey I. Rupasov – Leading Expert of the scientific project, Department of PM&FC, NUST MISIS.

<https://orcid.org/0000-0003-0948-688X>

E-mail: rupasov@misis.ru

Вклад авторов

А.Д. Федотов – планирование экспериментов, обработка экспериментальных данных, написание статьи.

С.К. Муканов – проведение трибологических испытаний, участие в обсуждении результатов.

Б.Ю. Романенко – приготовление порошковых смесей, обработка полученных результатов.

П.А. Логинов – разработка общей концепции статьи, определение цели работы, проведение экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии, участие в обсуждении результатов.

М.Я. Бычкова – анализ экспериментальных данных, подготовка текста.

С.И. Рупасов – компактирование образцов, проведение механических испытаний (растяжение, изгиб).

Contribution of the authors

A.D. Fedotov – planned the experiment, processed the experimental data, wrote the manuscript.

S.K. Mukanov – carried out tribological tests, participated in the discussion of the results.

B.Yu. Romanenko – prepared powder mixtures, processed the obtained results.

P.A. Loginov – formulated the general concept of the study, set the research goals, performed transmission electron microscopy experiments, and engaged in result discussions.

M.Ya. Bychkova – analyzed the experimental data and contributed to manuscript preparation.

S.I. Rupasov – executed sample compaction and performed mechanical testing (tension, bending).

Статья поступила в редакцию 29.01.2024, подписана в печать 02.02.2024

The article was submitted 29.01.2024, accepted for publication 02.02.2024

УДК 669.1 : 620.1

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-70-80>

Научная статья

Research article



Особенности структуры и механические свойства стали ПР-03Н18К9М5ТЮ, полученной методом селективного лазерного сплавления в сочетании с постобработкой

А.О. Каясова, Ф.А. Басков, Т.А. Лобова, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Анастасия Олеговна Каясова (NKayasova@gmail.com)

Аннотация: Методом селективного лазерного сплавления (СЛС) в среде азота был получен материал из стали марки ПР-03Н18К9М5ТЮ (аналог ЧС4). Изучено влияние горячего изостатического прессования (ГИП) и термообработки (ТО) – закалки (З) и старения (С) – на структуру и физико-механические свойства (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ , ψ) СЛС-материала. Для анализа влияния постобработки (ГИП + ТО) на прочностные характеристики проведены испытания на разрыв. Проанализировано изменение остаточной пористости в результате различных режимов постобработки. Установлено повышение прочностных и пластических характеристик материала с наименьшей концентрацией структурных дефектов и минимальной остаточной пористостью. Исследованы микроструктура и изменения, происходящие в материале под влиянием различных технологических режимов термообработки. Мелкозернистая однородная структура, полученная при сочетании СЛС с ГИП и ТО, обеспечивает оптимальные показатели прочностных и пластических свойств материала. Прирост механических свойств обусловлен дисперсным упрочнением в результате выделения избыточной фазы Ni_3Ti . Фрактографический анализ образцов показал, что в результате постобработки разрушение материала происходит по вязко-ямочному механизму путем среза и отрыва с образованием изломов смешанного типа. Изломы образцов, с наилучшими показателями механических свойств, характеризуются однородной поверхностью вязкого внутререального разрушения с выраженными признаками пластической деформации. Методом измерительного индентирования определены твердость (H), модуль упругости (E) и степень упругого восстановления. Значения твердости и модуля упругости возрастают от $H = 4,6$ ГПа и $E = 194$ ГПа для образца в состоянии ГИП до $H = 8,5$ ГПа, $E = 256$ ГПа для образца после ГИП + З + С.

Ключевые слова: селективное лазерное сплавление, мартенситно-старяющаяся сталь, горячее изостатическое прессование, термическая обработка, микроструктура, механические свойства.

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

Для цитирования: Каясова А.О., Басков Ф.А., Лобова Т.А., Левашов Е.А. Особенности структуры и механические свойства стали ПР-03Н18К9М5ТЮ, полученной методом селективного лазерного сплавления в сочетании с постобработкой. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):70–80. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-70-80>

Structure and mechanical properties of PR-03N18K9M5TYu steel grade fabricated by selective laser melting and post-processing

А.О. Kayasova, F.A. Baskov, T.A. Lobova, E.A. Levashov

National University of Science and Technology “MISIS”

4 Bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Anastasiya O. Kayasova (NKayasova@gmail.com)

Abstract: We fabricate samples of PR-03N18K9M5TYu steel (equivalent to ChS4) using selective laser melting (SLM) in a nitrogen atmosphere. Our research focused on the influence of hot isostatic pressing (HIP) combined with heat treatment (HT), specifically hardening and aging, on the steel's structure and its physical and mechanical properties (σ_{ucs} , σ_{ys} , δ , ψ). Through tensile testing, we evaluated the impact of post-

processing treatments (HIP followed by HT) on the material's strength. We also assessed how different post-processing protocols affected residual porosity. Our findings indicate that samples exhibiting the highest strength and plastic properties correspond to those with the least structural defects and minimal residual porosity. In-depth microstructural analysis revealed that the optimal structure—a fine-grained, homogeneous configuration—is achieved via the combined application of SLM, HIP, and subsequent HT. The improvement in mechanical properties can be primarily attributed to the dispersed hardening effect, which is a consequence of the precipitation of the superfluous Ni_3Ti phase. Fractographic examination revealed that the post-processing leads to a ductile and dimple fracture, occurring through mechanisms of shearing and detachment, giving rise to mixed-type fractures. The samples that displayed superior mechanical properties were characterized by a homogenous ductile intergranular fracture surface with clear evidence of plastic deformation. We measured the hardness (H), modulus of elasticity (E), and elastic recovery via indentation methods. The post-processing treatments notably enhanced material hardness and elastic modulus, with an increase from $H = 4.6$ GPa and $E = 194$ GPa in the sample post-HIP to $H = 8.5$ GPa and $E = 256$ GPa following HIP coupled with hardening and aging.

Keywords: selective laser melting, maraging steel, hot isostatic pressing, heat treatment, microstructure, mechanical properties.

Acknowledgments: The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of a state assignment (project No. 0718-2020-0034).

For citation: Kayasova A.O., Baskov F.A., Lobova T.A., Levashov E.A. Structure and mechanical properties of PR-03N18K9M5TYu steel grade fabricated by selective laser melting and post-processing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):70–80. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-70-80>

Введение

Порошковые мартенситно-стареющие стали (МСС) относятся к высокопрочному классу сталей с незначительным содержанием углерода. Легирование элементами, замещающими углерод (такими, как никель, молибден, кобальт), позволяет повысить уровень механических свойств материала. Высокая прочность МСС обусловлена выделением упрочняющих интерметаллидных фаз. Важнейшим преимуществом МСС перед другими классами материалов является сопротивление хрупкому разрушению [1–4].

МСС обладают высокой технологичностью по сравнению со сталями других классов. Для них характерны неограниченная прокаливаемость, хорошая свариваемость, высокая пластичность, отсутствие трещинообразования при охлаждении, простота процесса упрочняющей термической обработки (ТО), представляющей собой операцию закалки с последующим старением, отсутствие коробления при ТО, а также исключено обезуглероживание после закалки, приводящее к потере прочностных характеристик и изнашиванию. МСС отлично обрабатываются резанием.

Высокие технологические свойства позволяют использовать данные материалы для изготовления ответственных изделий, когда требуются одновременно высокая прочность, пластичность, вязкость разрушения.

Порошок МСС обладает низкой отражательной способностью и хорошей свариваемостью, что дает возможность применять его в технологии селективного лазерного сплавления (СЛС) [5; 6]. Внедрение технологии СЛС в производственный процесс позволяет за один технологический цикл

изготовить изделия сложной формы, которые затруднительно получить с помощью традиционных технологий.

Поскольку при СЛС происходит неполное сплавление частиц, то характерными его последствиями являются структурные дефекты, остаточная пористость, микротрещины, приводящие к снижению механических и эксплуатационных свойств изделий. В этой связи крайне важно проводить постобработку СЛС-заготовок с использованием горячего изостатического прессования и последующей термообработки [7–11].

В работе [12] из МСС состава $\text{FeCo}_{15}\text{Cr}_{14}\text{Ni}_4\text{Mo}_3$ методом СЛС были получены образцы, проанализированы структура и механические свойства стали в исходном состоянии и после старения. В оптимизированных условиях старения была получена СЛС-сталь с пределом прочности при растяжении 1484 ± 6 МПа и пределом текучести 1376 ± 4 МПа.

В работе [13] была исследована МСС с высоким содержанием молибдена — 15 %. Сталь подвергали старению при температуре $t = 530$ °С для инициации дисперсионного упрочнения. Анализ показал, что до и после старения фазовый состав стали сохранял мартенситную структуру. Старение способствовало твердорастворному превращению с выделением избыточной фазы в виде наноразмерных дисперсных частиц Fe_2Mo . МСС продемонстрировала исключительные механические свойства: предел прочности достигал 1978 ± 38 МПа, а относительное удлинение составило 7,36 %.

Прочность данного класса сталей можно повысить путем термообработки при $t = 480$ – 500 °С

в течение нескольких часов. В зависимости от системы легирования при старении внутри мартенситной матрицы могут выделяться упрочняющие фазы Ni_3Mo , Ni_3Ti , Ni_3Al , Fe_2Mo , которые блокируют движение дислокаций по механизму Орована [14]. За счет послойного сплавления материала при СЛС сталь подвергается циклическому повторному нагреву. Это приводит к дисперсионному твердению материала [15]. Было показано, что ТО улучшает механические свойства стали и необходимые свойства можно получить подбором соответствующих режимов ТО. Например, в работе [16] проанализировали влияние старения при $t = 490$ °С продолжительностью $\tau = 6$ ч и закалки после выдержки при $t = 840$ °С ($\tau = 1$ ч) на микроструктуру и механические свойства стали 18Н300. По сравнению с образцами, подвергшимися старению после СЛС, после закалки + старения они имели более высокую прочность и твердость, но меньшее удлинение при разрыве.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния постобработки, а именно горячего изостатического прессования (ГИП) и ТО, на структуру и физико-механические свойства (σ_B , $\sigma_{0,2}$, δ , ψ) СЛС-материала из стали ПР-03Н18К9М5ТЮ (аналог ЧС4).

Методика исследований

Для изготовления образцов методом СЛС был использован стальной порошок марки ПР-03Н18К9М5ТЮ производства АО «Полема» (г. Тула), химический состав которого был следующим, мас. %:

Fe.....основа	C.....0,02
Mo.....5,02	Al.....0,15
N.....18,2	O.....0,017
Ti.....0,99	N.....0,003
Co.....8,99	

Размер гранул порошка находился в интервале 10–63 мкм, при этом квантили распределения составляли $d_{10} = 18,6$ мкм, $d_{50} = 43,2$ мкм, $d_{90} = 72,9$ мкм, насыпная плотность — 4,378 г/см³. В порошке присутствуют частицы неправильной формы размером до 65 мкм, на отдельных гранулах наблюдаются сателлиты (рис. 1, а, б). Микроструктура представлена мелкими дендритами. Важно, что закрытые газовые микропоры не обнаружены (рис. 1, в).

Селективное лазерное сплавление проводилось на установке «Concept Laser M2» (Германия) в

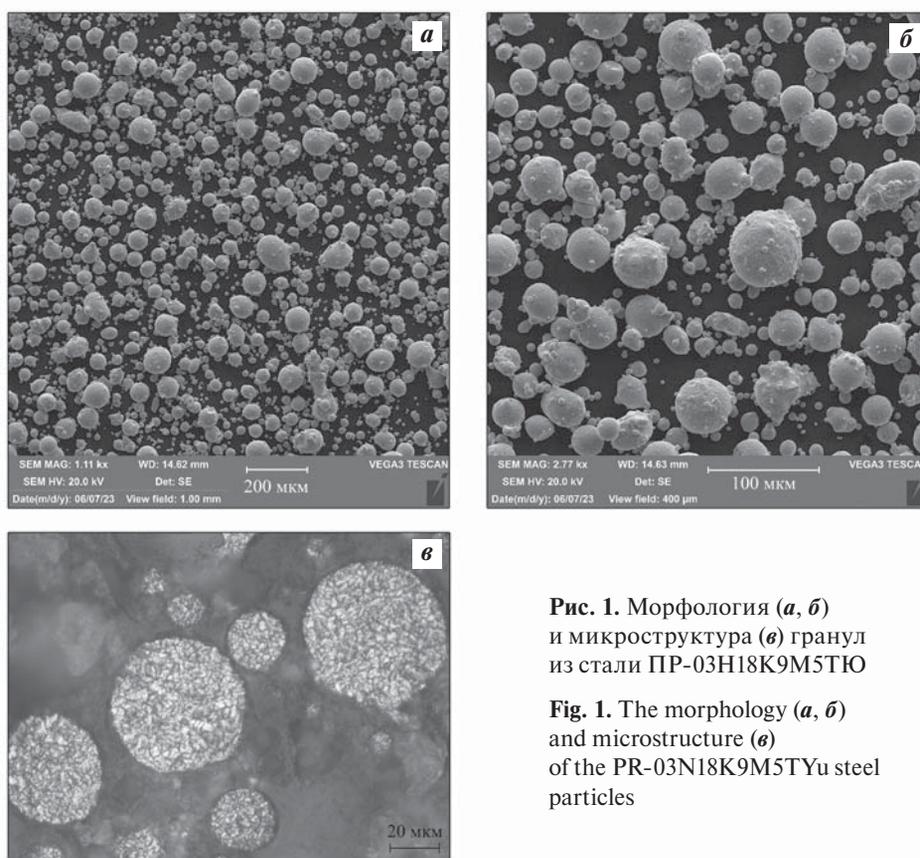


Рис. 1. Морфология (а, б) и микроструктура (в) гранул из стали ПР-03Н18К9М5ТЮ

Fig. 1. The morphology (a, b) and microstructure (c) of the PR-03N18K9M5TYu steel particles

среде азота. Образцы синтезировались в положениях 0° , 45° , 90° относительно платформы построения при следующих технологических параметрах процесса: толщина сплавляемого слоя — 30 мкм, мощность лазера — 180 Вт, скорость сканирования — 600 мм/с. Контроль внутренних дефектов и оценку пористости синтезированного материала осуществляли при помощи компьютерной томографии в системе XTH450 LC (Япония).

СЛС-образцы подвергались ГИП на установке ABRA HIRP 10/26-200-2000 (Швеция) по четырем режимам: ГИП1, ГИП2, ГИП3 и ГИП4. С переходом режимов ГИП происходило увеличение температуры. Режимы ГИП представляли собой нагрев в интервале температур $920\text{--}1140^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 2 ч при постоянном давлении. Термическая обработка проводилась в камерной электропечи в среде аргона и включала закалку (З) на воздухе с последующим старением (С) по режимам, представленным в работах [7; 14].

Для оценки механических свойств из заготовок вырезали цилиндрические образцы для испытаний на растяжение (по ГОСТ 1497-84, тип IV, № 8). Испытания проводили на установке «Shimadzu 100kN» (Япония), на которой определяли условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ).

Твердость, модуль упругости и степень упругого восстановления оценивали методом измерительного индентирования с помощью нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария) при нагрузке на индентор Берковича

20 мН. Обсчет кривых «нагрузка — снятие нагрузки» проводился по методу Оливера—Фарра. Фрактографический анализ изломов выполнен на сканирующем электронном микроскопе «Vega 3» (Tescan, Чехия). Структуру изучали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на приборах S-3400 (Hitachi, Япония) и JEM-2100 (JEOL, Япония) соответственно. Ламели для ПЭМ получали с помощью механического утонения и последующего ионно-лучевого травления на установке PIPS II (Gatan, США). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе «Phaser D2» (Bruker, США) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Энергодисперсионную спектроскопию осуществляли с использованием приставки «NORAN X-ray System 7» (ThermoFisher Scientific, США) к электронному микроскопу S-3400N.

Результаты исследований

Внешний вид СЛС-образцов на платформе построения представлен на рис. 2. Компьютерная томография показала отсутствие в образцах таких внутренних дефектов, как несплошности и трещины (рис. 3).

Для оценки влияния ГИП были проведены механические испытания на растяжение и анализ пористости СЛС-образцов. Установлено, что в состоянии СЛС образцы имели пористость на уровне 0,6 %, условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности (σ_B), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ) составили 1098 МПа, 1323 МПа, 12,6 % и 42,7 % соответственно.

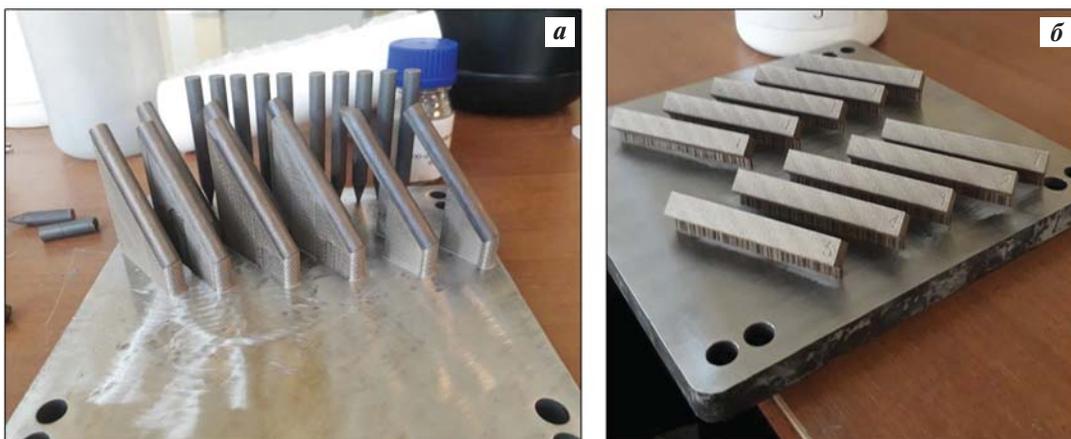


Рис. 2. Расположение СЛС-образцов из стали PR-03N18K9M5TYu на платформе построения *a* — положение 45° и 90° ; *б* — положение 0°

Fig. 2. The SLM samples fabricated from the PR-03N18K9M5TYu steel grade on the build table *a* — 45° and 90° ; *б* — 0°

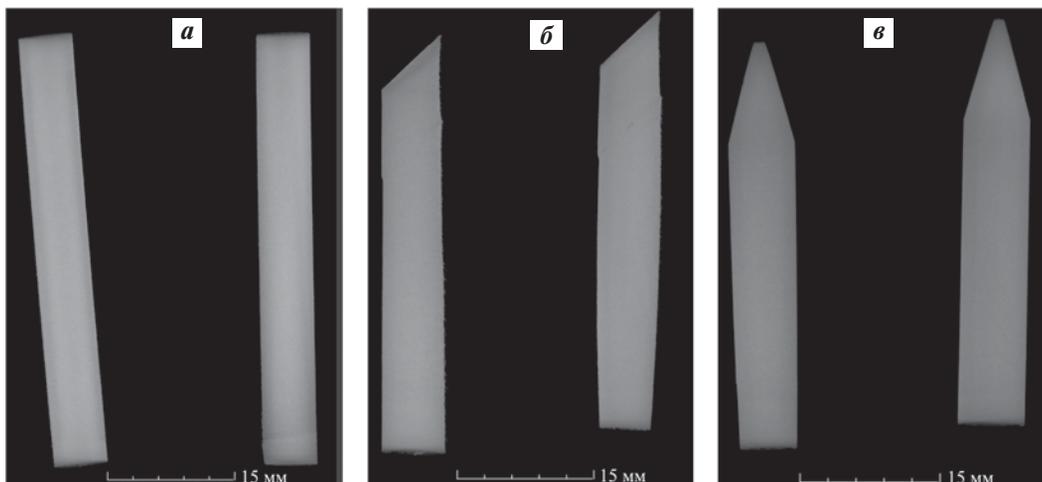


Рис. 3. Компьютерная томография СЛС-образцов из стали ПР-03Н18К9М5ТЮ

a – 0°; *б* – 45°; *в* – 90°

Fig. 3. CT image of the SLM samples

a – 0°; *б* – 45°; *в* – 90°

Горячая изостатическая обработка позволила снизить остаточную пористость с 0,6 до 0,37 % (режим ГИП1), до 0,2 % (ГИП2), до 0,1 % (ГИП3), 0,46 % (ГИП4), а сочетание ГИП + ТО (3 + С) обеспечило заметный прирост значений $\sigma_{0,2}$ и σ_B :

– ГИП1 + 3 + С — на 25 % (1335 МПа) и 18 % (1534 МПа) соответственно;

– ГИП2 + 3 + С — на 26 % (1389 МПа) и 20 % (1590 МПа) соответственно;

– ГИП3 + 3 + С — на 46 % (1603 МПа) и 35 % (1790 МПа) соответственно;

– ГИП4 + 3 + С — на 30 % (1430 МПа) и 24 % (1630 МПа) соответственно.

Таким образом, в результате постобработки за счет снижения концентрации структурных дефектов и остаточной пористости происходит увеличение прочностных и пластических свойств материала. Сочетание ГИП, закалки и старения обеспечивает оптимальные показатели прочности и пластичности.

На рис. 4 представлены деформационные кривые при одноосном растяжении образцов, синтезированных в положениях 0°, 45°, 90°, подвергшихся разным режимам постобработки. Из диаграммы разрушений видно, что образцы обладают высоким показателем пластических и прочностных свойств, а также характеризуются равномерным участком пластической деформации. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что постобработка по режиму ГИП3 + 3 + С

обеспечивает наилучшее сочетание пластических и прочностных свойств.

Влияние термообработки можно проследить и на кривых наноиндентирования (рис. 5, таблица). Видно, что значения твердости (H) и модуля упругости (E) возрастают от $H = 4,6$ ГПа и $E = 195$ ГПа для образца в состоянии ГИП до значений $H = 8,5$ ГПа, $E = 256$ ГПа для образца ГИП + 3 + С.

Характер изломов и микромеханизм разрушения образцов показаны на рис. 6. Типичным является разрушение по вязко-ямочному механизму путем среза и отрыва с образованием изломов смешанного типа. На поверхности некоторых изломов обнаружены поры размером до 50 мкм.

У образца в состоянии ГИП1 + 3 + С излом неоднородный, видны области как хрупкого, так и вязкого разрушений, а также микропоры. Для вязкого излома характерно наличие участков с развитым микрорельефом, представленным ямками и гребнями. Излом образца в состоянии ГИП3 + 3 + С характеризуется однородной поверхностью вязкого внутрезеренного разрушения с выраженными признаками пластической деформации. Микрорельеф состоит из равноосных ямок размером 5–10 мкм, и в отличие от образца в состоянии ГИП1 + 3 + С в нем отсутствуют элементы хрупкого разрушения.

Анализ микроструктуры показал, что образцы в состоянии СЛС + ГИП + ТО имеют высокую структурную однородность (рис. 7). Типичная для СЛС-образцов субзеренная структура отсутствует,

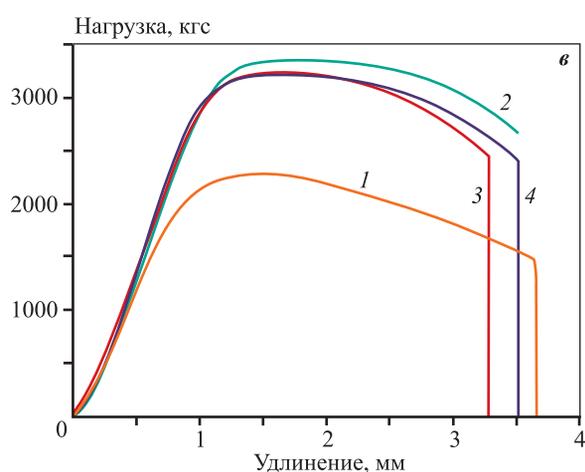
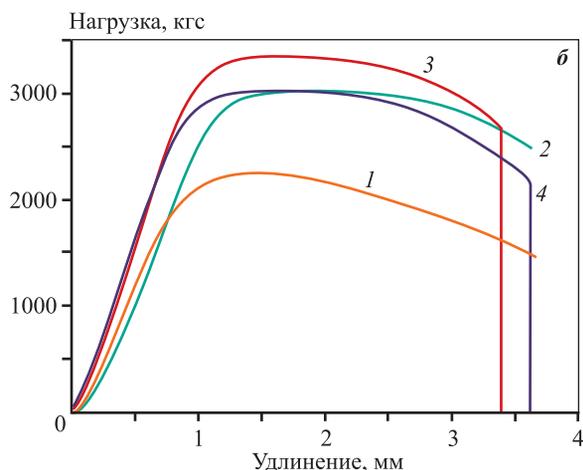
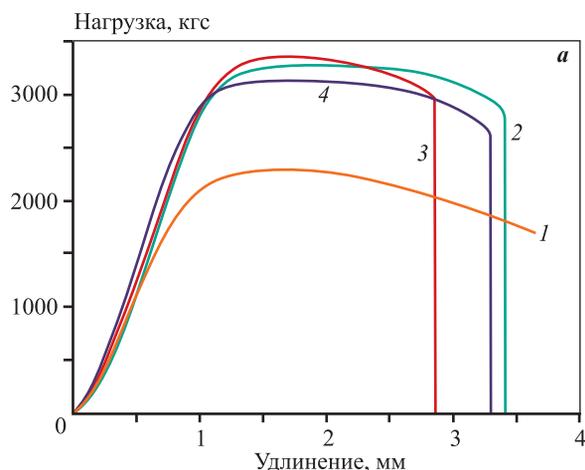


Рис. 4. Деформационные кривые при одноосном растяжении образцов
 $a - 0^\circ$, $b - 45^\circ$, $v - 90^\circ$
 1 – ГИП1 + 3 + С; 2 – ГИП2 + 3 + С;
 3 – ГИП3 + 3 + С; 4 – ГИП4 + 3 + С

Fig. 4. Uniaxial tensile strain curves
 $a - 0^\circ$, $b - 45^\circ$, $v - 90^\circ$
 1 – HIP1 + H + A; 2 – HIP2 + H + A;
 3 – HIP3 + H + A; 4 – HIP4 + H + A

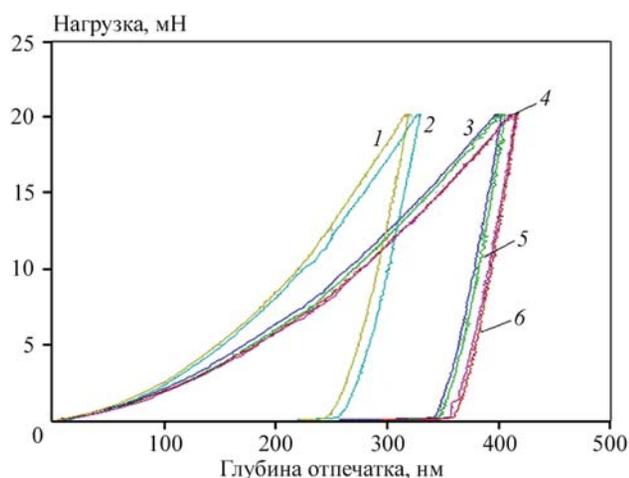


Рис. 5. Кривые «нагружение – снятие нагрузки» для образцов в различных состояниях
 1 – ГИП1 + 3 + С; 2 – ГИП3 + 3 + С; 3 – ГИП1; 4 – ГИП4;
 5 – ГИП2; 6 – ГИП3

Fig. 5. Loading/unloading curves of samples subjected to various post-processing treatments
 1 – HIP1 + H + A; 2 – HIP3 + H + A; 3 – HIP1; 4 – HIP4;
 5 – HIP2; 6 – HIP3

Значения твердости (H), модуля упругости (E) и глубины отпечатка (h_p)

Hardness (H), modulus of elasticity (E), and indent depth (h_p)

Состояние образца	H , ГПа	E , ГПа	h_p , нм
ГИП1	5,1	209	340
ГИП2	4,8	203	342
ГИП3	4,6	195	357
ГИП4	4,7	196	350
ГИП1 + 3 + С	8,0	240	245
ГИП3 + 3 + С	8,5	256	256

что свидетельствует о завершении процесса рекристаллизации зерен при постобработке. Прирост механических свойств обусловлен дисперсным упрочнением в результате выделения избыточной фазы Ni_3Ti (рис. 7, d), что соответствует данным [7; 17–25].

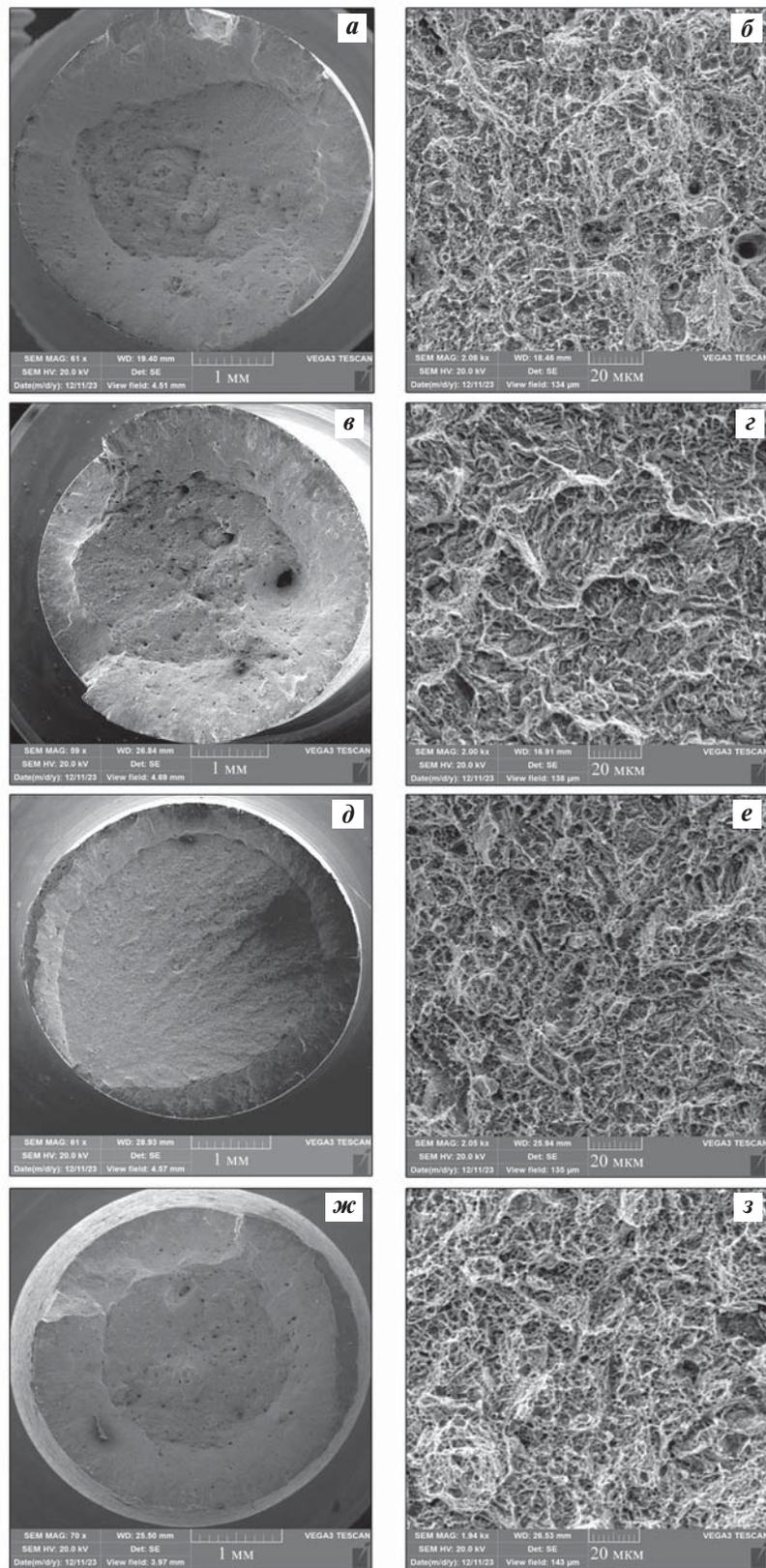


Рис. 6. Образцы в состояниях ГИП1 + 3 + С (а, б), ГИП2 + 3 + С (в, з), ГИП3 + 3 + С (д, е), ГИП4 + 3 + С (ж, з)
 а, в, д, ж – внешний вид излома образца; б, з, е, з – рельеф поверхности излома

Fig. 6. Samples after HIP1 + H + A (a, б), HIP2 + H + A (в, з), HIP3 + H + A (д, е), HIP4 + H + A (ж, з)
 а, в, д, ж – fracture images; б, з, е, з – fracture surface reliefs

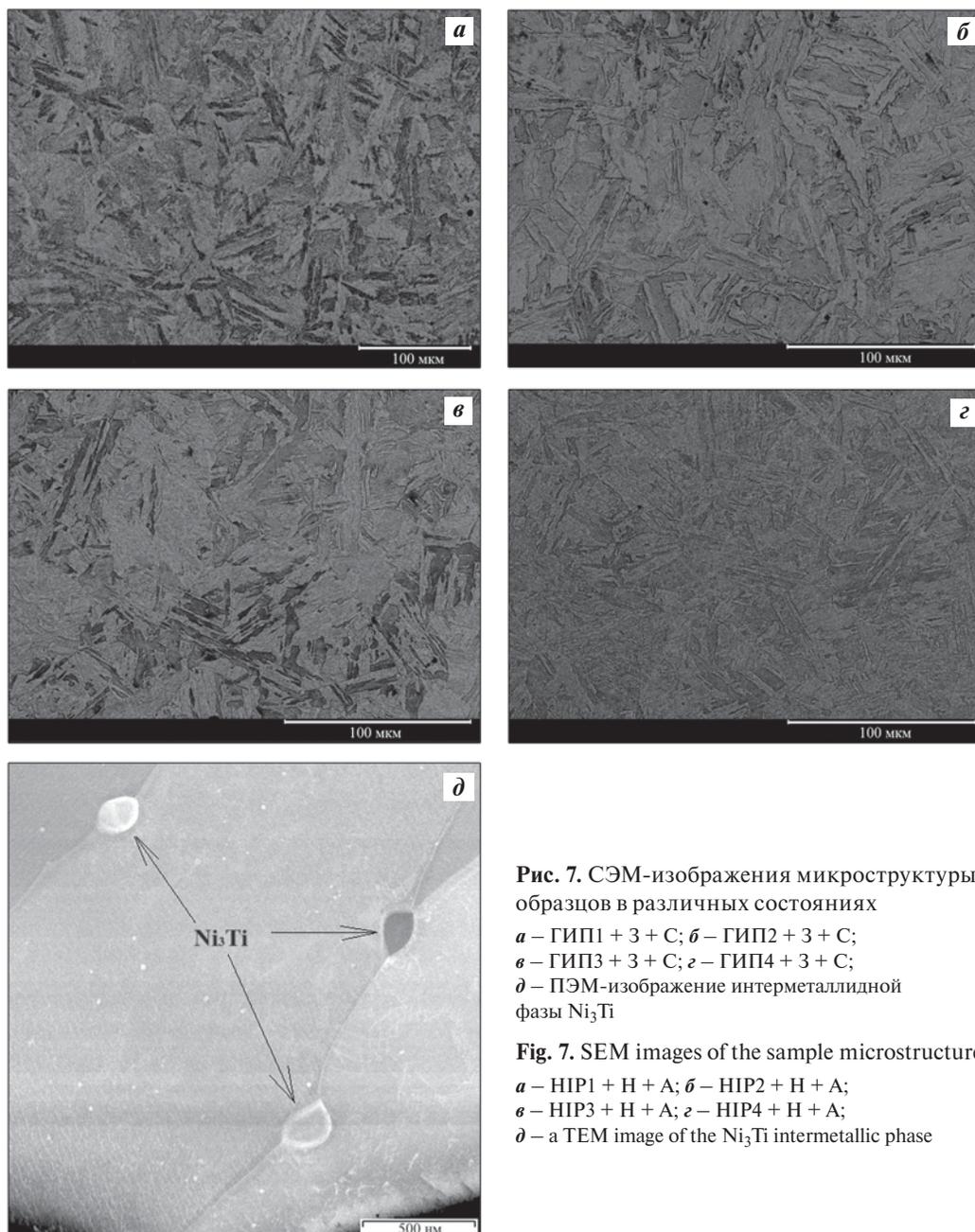


Рис. 7. СЭМ-изображения микроструктуры образцов в различных состояниях
 а – ГИП1 + 3 + С; б – ГИП2 + 3 + С;
 в – ГИП3 + 3 + С; г – ГИП4 + 3 + С;
 д – ПЭМ-изображение интерметаллидной фазы Ni_3Ti

Fig. 7. SEM images of the sample microstructure
 а – HIP1 + H + A; б – HIP2 + H + A;
 в – HIP3 + H + A; г – HIP4 + H + A;
 д – a TEM image of the Ni_3Ti intermetallic phase

Выводы

1. В результате 6-кратного снижения пористости, рекристаллизации субзеренной структуры и дисперсного упрочнения горячее изостатическое прессование в сочетании с закалкой и старением обеспечивает высокие показатели прочности и пластичности СЛС-изделий из стали ПР-03Н18К9М5ТЮ.

2. В зависимости от режима ГИП прирост условного предела текучести и предела прочности составил 25–46 % и 18–35 % соответственно. Постобработка по режиму ГИП3 + 3 + С обес-

печила наибольший уровень механических свойств: $\sigma_{0,2} = 1603$ МПа, $\sigma_B = 1790$ МПа, $H = 8$ ГПа, $E = 243$ ГПа. Разрушение образцов происходит путем среза и отрыва по вязко-ямочному механизму с образованием изломов смешанного типа.

Список литературы/References

1. Ullah R., Akmal J.S. Anisotropy of additively manufactured 18Ni300 maraging steel: threads and surface characteristics. *Procedia CIRP*. 2020;93:68–78. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.04.059>

2. Kucerova L., Zetkova I., Jenicek S., Burdova K. Hybrid parts produced by deposition of 18Ni300 maraging steel via selective laser melting on forged and heat treated advanced high strength steel. *Additive Manufacturing*. 2020;32:100–111.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101108>
3. Yuchao Bai, Cuiling Zhao, Jiayi Zhang, Hao Wang. Abnormal thermal expansion behaviour and phase transition of laser powder bed fusion maraging steel with different thermal histories during continuous heating. *Additive Manufacturing*. 2022;53:102712.
<https://doi.org/10.1016/j.jsis.2019.01.003>
4. Dinghui Liu, Jie Su, Ao Wang, Zhuoyue Yang, Jiaoxi Yang, Zhen Wang, Yali Ding, Geng Liu. Tailoring the microstructure and mechanical properties of FeCrNiCoMo maraging stainless steel after laser melting deposition. *Materials Science and Engineering: A*. 2022;840:142931.
<https://doi.org/10.1016/j.jsis.2019.01.003>
5. Vishwakarma J., Chattopadhyay K., Santhi Srinivas N.C. Effect of build orientation on microstructure and tensile behaviour of selectively laser melted M300 maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;798:140130.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140130>
6. Souza A.F., Al-Rubaie K.S., Marques S., Zluhan B., Santos E.C. Effect of laser speed, layer thickness, and part position on the mechanical properties of maraging 300 parts manufactured by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;767:138425.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138425>
7. Каясова А.О., Левашов Е.А. Особенности влияния горячего изостатического прессования и термообработки на структуру и свойства мартенситно-старееющей стали, полученной методом селективного лазерного сплавления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022;16(4):84–92.
<http://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-84-92>
Kayasova A.O., Levashov E.A. Features of the impact of hot isostatic pressing and heat treatment on the structure and properties of maraging steel obtained by selective laser melting method. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2022;16(4):84–92. (In Russ.).
<http://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-84-92>
8. Kaplansky Yu.Yu., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Loginov P.A., Sentyurina Zh.A., Mazalov A.B. Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020;31:100999.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100999>
9. Sentyurina Zh.A., Baskov F.A., Loginov P.A., Kaplanskii Yu.Yu., Mishukov A.V., Logachev I.A., Bychkova M.Ya., Levashov E.A., Logacheva A.I. The effect of hot isostatic pressing and heat treatment on the microstructure and properties of EP741NP nickel alloy manufactured by laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2021;37:101629.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101629>
10. Kaplanskii Yu.Yu., Sentyurina Zh.A., Loginov P.A., Levashov E.A., Korotitskiy A.V., Travyanov A.Ya., Petrovskii P.V. Microstructure and mechanical properties of the (Fe, Ni)Al-based alloy produced by SLM and HIP of spherical composite powder. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;743:567–580.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.104>
11. Baskov F.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Logachev I.A., Semerich A.S., Levashov E.A. The influence of post heat treatments on the evolution of microstructure and mechanical properties of EP741NP nickel alloy produced by laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2021;817:141340.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141340>
12. Conde F.F., Escobar J.D., Oliveira J.P., Jardini A.L., Bose Filho W.W., Avila J.A. Austenite reversion kinetics and stability during tempering of an additively manufactured maraging 300 steel. *Additive Manufacturing*. 2019;29:100804.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100804>
13. Xu T.Z., Zhang S., Du Y., Wu C.L., Zhang C.H., Sun X.Y., Chen H.T., Chen J. Development and characterization of a novel maraging steel fabricated by laser additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*. 2024;891:145975.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145975>
14. Mouritz A.P. 11 — Steels for aircraft structures. In: *Introduction to aerospace material*. Woodhead Publishing, 2012. P. 232–250.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857095152.232>
15. Kürnsteiner P., Wilms M.B., Weisheit A., Barriobero-Vila P., Jägler E.A., Raabe D. Massive nanoprecipitation in an Fe–19Ni–xAl maraging steel triggered by the intrinsic heat treatment during laser metal deposition. *Acta Materialia*. 2017;129:52–60.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.069>
16. Tan C., Zhou K., Ma W., Zhang P., Liu M., Kuang T. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel. *Materials & Design*. 2017;134:23–34.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.026>
17. Karolczuk Aleksander, Kurek Andrzej, Böhm Michał, Derda Szymon, Prazmowski Mariusz, Kluger Krzysztof, Żak Krzysztof, Pejkowski Łukasz, Seyda Jan. Heterogeneous effect of aging temperature on the fatigue life of additively manufactured thin-walled 18Ni300 maraging steel

- tubular specimen. *Materials & Design*. 2024;237:112561. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112561>
18. Jonghyun Jeong, Gun Woo No, Hyo Ju Bae, Sang Kyu Yoo, In-Chul Choi, Hyoung Seop Kim, Jae Bok Seol, Jung Gi Kim. Mechanical properties of lamellar-structured 18Ni300 maraging steel manufactured via directed energy deposition. *Materials Science and Engineering: A*. 2024;892:146031. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.146031>
 19. Sha W., Guo Z., Wilson E.A. Modeling the evolution of microstructure during the processing of maraging steels, *JOM*. 2004; 56:62–66. <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0037-2>
 20. Moshka O., Pinkas M., Brosh E., Ezersky V., Meshi L. Addressing the issue of precipitates in maraging steels — unambiguous answer. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;638:232–239. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.067>
 21. Zhonghui Cheng, Shengzhi Sun, Xi Du, Qing Tang, Jinguang Shi, Xiaofeng Liu, Qiu Jianrong. Microstructural evolution of a FeCo15Cr14Ni4Mo3 maraging steel with high ductility prepared by selective laser melting. *Materials Today Communications*. 2022;31:103243. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103243>
 22. Lulu Guo, Lina Zhang, Joel Andersson, Olanrewaju Ojo. Additive manufacturing of 18 % nickel maraging steels: Defect, structure and mechanical properties: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;120: 227–252. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.10.056>
 23. Yuchao Bai, Di Wang, Yongqiang Yang, Hao Wang. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of maraging steel by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;760: 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.115>
 24. Vishwakarma Jaydeep, Chattopadhyay K., Santhi Srinivas N.C. Effect of build orientation on microstructure and tensile behaviour of selectively laser melted M300 maraging steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2020;798:140130. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140130>
 25. Habassi Faical, Houria Manel, Barka Noureddine, Jahazi Mohammad. Influence of post-treatment on microstructure and mechanical properties of additively manufactured C300 maraging steel. *Materials Characterization*. 2023;202:112980. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112980>

Информация об авторах

Анастасия Олеговна Каясова – аспирант кафедры «Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (ПМиФП) Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
<https://orcid.org/0009-0009-2144-0332>
E-mail: NKayasova@gmail.com

Федор Алексеевич Басков – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0000-0001-6238-4378>
E-mail: baskov_fa@mail.ru

Тамара Александровна Лобова – д.т.н., профессор кафедры ПМиФП, НИТУ МИСИС.
<https://orcid.org/0009-0002-1749-0782>
E-mail: smazka39@mail.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., акад. РАЕН, заведующий кафедрой ПМиФП НИТУ МИСИС, директор НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН.
<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>
E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the authors

Anastasiya O. Kayasova – Postgraduate Student, Department of Powder Metallurgy and Functional Coating (PM&FC), National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS).
<https://orcid.org/0009-0009-2144-0332>
E-mail: NKayasova@gmail.com

Fedor A. Baskov – Cand. Sci. (Eng.), Researcher, Laboratory “In situ diagnostics of structural transformations”, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0000-0001-6238-4378>
E-mail: baskov_fa@mail.ru

Tamara A. Lobova – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department of PM&FC, NUST MISIS.
<https://orcid.org/0009-0002-1749-0782>
E-mail: smazka39@mail.ru

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Department of PM&FC of NUST MISIS, Head of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN.
<https://orcid.org/0000-0002-0623-0013>
E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов

А.О. Каясова – определение цели работы, изготовление СЛС-образцов, подготовка образцов для дальнейших исследований, проведение термической обработки, написание статьи.

Ф.А. Басков – консультирование при выборе параметров ГИП, проведение ГИП, участие в обсуждении результатов.

Т.А. Лобова – помощь при СЭМ-исследованиях, помощь с анализом полученных результатов, участие в обсуждении результатов.

Е.А. Левашов – общее руководство работой, помощь в написании статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A.O. Kayasova – formulated the problem statement, created SLM samples and prepared the samples for additional analysis, performed heat treatment, and authored the manuscript.

F.A. Baskov – provided guidance on the optimal conditions for HIP, performed the HIP process, and contributed to discussions.

T.A. Lobova – assisted with the SEM studies, analysis of the results, and participated in discussions.

E.A. Levashov – provided general supervision of the study and writing the paper, engaged in discussions.

Статья поступила в редакцию 31.01.2024, доработана 13.02.2024, подписана в печать 19.02.2024

The article was submitted 1.01.2024, revised 13.02.2024, accepted for publication 19.02.2024

УДК 620.186; 620.172

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Научная статья

Research article



Влияние РКУП при температуре 300 °C на структуру и свойства закаленного сплава Zr–2,5%Nb

Д.В. Гундеров^{1,2}, А.Г. Стоцкий¹, С.Д. Гундерова^{1,2}, В.Р. Аубакирова¹, А.Ю. Демин¹¹ Уфимский университет науки и технологий

Россия, 450076, Респ. Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН

Россия, 450054, Респ. Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, 71

✉ Андрей Геннадиевич Стоцкий (stockii_andrei@mail.ru)

Аннотация: Исследована эволюция структуры циркониевого сплава Zr–2,5%Nb при деформации методом равноканального углового прессования (РКУП). Показано, что РКУП при температуре 300 °C приводит к повышению прочностных характеристик в 1,4–1,8 раза. Вместе с тем отмечено, что, по сравнению с другими исследованиями, в данном сплаве не происходит полного растворения частиц ниобия, что может быть вызвано замедлением процессов диффузии с понижением температуры деформации до 300 °C. Проведено исследование по предварительной подготовке структуры перед интенсивной пластической деформацией в виде закалки, что позволило сформировать пластинчатую структуру с дополнительными границами. Это способствует измельчению зерна при последующей деформации РКУП. Дополнительно повысить прочность сплава позволяет твердорастворное упрочнение – полное растворение частиц Nb в матрице сплава после закалки. Результатом является повышение в 2,3 раза предела текучести сплава после закалки и РКУП по сравнению с крупнозернистым состоянием.

Ключевые слова: микроструктура, закалка, равноканальное угловое прессование, прочностные характеристики, частицы Nb, циркониевый сплав Zr–2,5%Nb.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10189-П,

<https://rscf.ru/project/23-79-50039/>

Механические испытания и исследования микроструктуры проводились в ЦКП «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий.

Для цитирования: Гундеров Д.В., Стоцкий А.Г., Гундерова С.Д., Аубакирова В.Р., Демин А.Ю. Влияние РКУП при температуре 300 °C на структуру и свойства закаленного сплава Zr–2,5%Nb. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(1):81–92.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Impact of ECAP at 300 °C on the microstructure and mechanical properties of the quenched Zr–2.5%Nb alloy

D.V. Gunderov^{1,2}, A.G. Stotskiy¹, S.D. Gunderova^{1,2}, V.R. Aubakirova¹, A.Yu. Demin¹¹ Ufa University of Science and Technology

32 Zaki Validi Str., Ufa, Republic of Bashkortostan 450076, Russia

² Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Centre of the RAS

71 Oktyabrya Prosp., Ufa, Republic of Bashkortostan 450054, Russia

✉ Andrey G. Stotskiy (stockii_andrei@mail.ru)

Abstract: We investigated the microstructure of the Zr–2.5%Nb zirconium alloy after subjecting it to equal-channel angular pressing (ECAP) and found that ECAP at 300 °C increases the strength by 140 to 180 %. Notably, unlike other studies, our alloy did not show complete dissolution of niobium particles, which may be due to the reduced diffusion rates at the lower deformation temperature of 300 °C. Pre-treatment involving

quenching before severe plastic deformation was also studied, which developed a lamellar structure introducing additional boundaries that facilitated grain refinement during subsequent ECAP. The strength of the alloy was further enhanced by solid-solution hardening, achieved through the complete dissolution of the Nb particles into the matrix post-quenching. This process resulted in a 2.3-fold increase in yield strength after quenching plus ECAP compared to the initial coarse-grained state.

Keywords: microstructure, quenching, equal channel angular pressing, strength, Nb particles, Zr–2.5%Nb zirconium alloy.

Acknowledgments: This work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation under Project № 20-79-10189-П, <https://rscf.ru/en/project/23-79-50039/>

Mechanical tests and microstructure study were carried out in the Center for collective use «Nanotech» of Ufa University of Science and Technology.

For citation: Gunderov D.V., Stotskiy A.G., Gunderova S.D., Aubakirova V.R., Demin A.Yu. Impact of ECAP at 300 °C on the microstructure and mechanical properties of the quenched Zr-2.5%Nb alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):81–92.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-81-92>

Введение

Важной областью применением циркония и его сплавов, помимо ядерной энергетики, является медицина, так как данный материал обладает высокой биоинертностью в организме человека, так же как и титан [1–4]. При этом стоит отметить более низкий модуль упругости циркония по сравнению с титаном, что становится важным аспектом при остеоинтеграции имплантатов и кости человека с точки зрения приживляемости и недопущения некроза костной ткани. Подобный некроз может быть вызван повышенной концентрацией напряжений вследствие большого несоответствия между модулями упругости искусственного материала имплантата и костной ткани [5; 6]. Использование материалов с улучшенными прочностными характеристиками позволяет создавать имплантаты меньших сечений, менее травматичных при операциях. Соответственно, актуальной задачей является получение биоинертного материала на основе циркония с характерным для Zr низким модулем упругости, но более высокими прочностными характеристиками по сравнению с Zr-сплавами после традиционных обработок.

Широко известные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) применяются для повышения механических свойств за счет измельчения структуры до наноструктурного состояния [7]. С помощью ИПД прочность увеличивается без изменения химического состава материала, т.е. не ухудшается биосовместимость, в отличие от привлечения для этих целей легирования [8; 9]. Использование таких методов ИПД, как равноканальное угловое прессование (РКУП), всесторонняя ковка, ротационная ковка, позволяет получать объемные заготовки/полуфабрикаты с возможностью их дальнейшего применения.

Сплав Zr–2,5%Nb является известным циркониевым сплавом для использования в ядерной

энергетике и при создании медицинских имплантатов. Компоненты сплава цирконий и ниобий — биосовместимые металлы. Ранее уже был проведен ряд исследований [10–13] по повышению прочностных свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb методами РКУП.

Как правило, исходная крупнозернистая структура сплава Zr–2,5%Nb состоит из α -фазы циркония и мелких ниобиевых частиц, которые находятся как на границах зерен Zr, так и внутри них. В работе [13] исследован сплав Zr–2,5% Nb в исходном состоянии и после РКУП. Исходное состояние было получено холодной прокаткой и последующим отжигом при $t = 530$ °C в течение 1 ч. После такой обработки сплав имел двухфазную структуру — α -фаза Zr и некоторое количество высокотемпературной β -фазы Zr с растворенным в ней Nb. Микроструктура исходного сплава представляла собой частично полигонизированную структуру с размером зерен 100–300 нм и частично рекристаллизованную структуру с размером зерен 1–5 мкм, а также включала частицы β -Nb размером 5–15 нм.

Процесс РКУП проводился в 4 цикла при температуре 430 °C [13]. После РКУП сплав Zr–2,5%Nb приобретал однофазную структуру твердого раствора ниобия в α -цирконии. По-видимому, имевшаяся в исходном состоянии β -фаза циркония распалась с формированием α -фазы. Как показали исследования [10; 13], после деформации методом РКУП при температуре 400 °C одновременно с измельчением структуры происходит растворение частиц ниобия, в результате чего и формируется однофазная ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Метод РКУП позволяет достаточно сильно измельчить структуру до УМЗ-состояния с формированием субзеренно-/зеренной структуры. Размер равноосного зерна (субзерна) в сплаве

после РКУП при $t = 430$ °C составляет 50–200 нм. В исходном состоянии сплав имел предел текучести около 380 МПа, предел прочности 570 МПа и относительное удлинение после разрыва $\delta = 26$ %. В результате РКУП ($n = 4$, $t = 430$ °C) предел текучести увеличивается в 1,6 раза до 620 МПа, предел прочности повышается до 770 МПа, но величина δ снижается до 9 %.

В работе [11] процесс РКУП проводился по более сложным режимам с понижением температуры между циклами. Сплав Zr–2,5%Nb перед РКУП подвергался рекристаллизационному отжигу при температуре 580 °C в течение 6 ч. После отжига размер зерна составлял 1–2 мкм. Далее осуществлялась деформация методом РКУП в изотермических условиях с поэтапным снижением температуры. Было использовано два режима: 1) 2 прохода при $t = 425$ °C + 2 прохода при $t = 400$ °C + 2 прохода при $t = 350$ °C; 2) по 2 прохода при $t = 450$, 425 и 400 °C соответственно. Средний размер структурных элементов (зерно/субзерно) в режиме 1 составил 185 нм. Повышение конечной температуры РКУП с 350 до 400 °C (режим 2) приводит к образованию преимущественно равноосной структуры, при этом средний размер зерен увеличивается до 250 нм [11]. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), в сплаве в исходном состоянии основной фазой является α -Zr, также обнаруживается небольшое количество β -Nb и β -Zr, объемные доли которых составляют 1,1 и 1,5 % соответственно. Образцы, подвергнутые РКУП по режимам 1 и 2, демонстрируют наличие только фазы α -Zr, что, вероятно, связано с распадом фазы и растворением частиц в матрице. Измельчение зерна и повышение плотности дислокации при РКУП приводят к увеличению микродеформаций в 4,2 раза. Сплав Zr–2,5%Nb после РКУП остается однофазным (структура α -Zr) при нагревании в температурном диапазоне от 23 до 490 °C. Появление второй фазы β -Nb наблюдается при отжиге только при $t = 570$ °C [11].

Предел прочности и предел текучести сплава в исходном состоянии составляли 420 и 230 МПа соответственно [9], что заметно ниже, чем $\sigma_b = 570$ МПа и $\sigma_{0,2} = 380$ МПа исходного сплава Zr–2,5%Nb в работах [10; 13]. РКУП по режиму 1 с понижением конечной температуры до 350 °C приводит к существенному увеличению предела прочности и предела текучести до 820 и 700 МПа соответственно, а $\delta = 10$ % (в исходном состоянии $\delta = 27$ %). После РКУП по режиму 2 с конечной температурой 400 °C прочностные характеристики

ниже — $\sigma_b = 650$ МПа, $\sigma_{0,2} = 470$ МПа, $\delta = 14$ % [11]. Анализ термостабильности структуры и механических свойств показал, что вплоть до $t = 350$ °C не наблюдается каких-либо изменений. В то же время отжиг УМЗ Zr–2,5%Nb при $t = 450$ °C приводит к уменьшению прочности на 15 % за счет роста зерна, при этом δ увеличивается до 15–16 %.

Однако проведенный анализ исследований других авторов показал, что вопрос с понижением температуры при деформации методом РКУП остается открытым — было бы интересно и важно рассмотреть его с точки зрения повышения прочностных свойств, измельчения и фрагментации структуры до УМЗ и/или наносоостояния. Другим направлением формирования структуры с повышенными свойствами для слабелегированных сплавов является предварительная термообработка в виде закалки с целью растворения вторых фаз в матрице основного материала.

Как было показано на примере деформации методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [14], сплав Zr–2,5%Nb демонстрирует высокий прирост микротвердости (практически в 2 раза) по сравнению с крупнозернистым (КЗ) материалом. Соответственно, сплав Zr–2,5%Nb имеет потенциал дополнительного измельчения структуры и, следовательно, дополнительного повышения механических характеристик методом РКУП за счет понижения температуры РКУП по сравнению с работами, проведенными ранее. Ранние исследования также показали, что заметного прироста механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb возможно достичь закалкой с 890 °C из β -состояния. В связи с чем целью данной работы являлось исследование микроструктуры и механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb, подвергнутого деформации методом РКУП при температуре 300 °C, как в крупнозернистом состоянии, так и после закалки.

1. Материалы и методы исследования

В работе применяли низколегированный циркониевый сплав Э125 (Zr–2,5%Nb). Это известный российский биосовместимый материал, имеющий следующий химический состав, мас. %: Zr — основа, Nb — 2,46, O — 0,032, Fe — 0,001, C — 0,002, N — 0,0016.

В качестве исходного был использован сплав Zr–2,5%Nb после рекристаллизационного отжига при температуре 600 °C в течение 3 ч (далее — КЗ-состояние), а также после закалки с 890 °C из

β -состояния. Применялась оснастка РКУП с диаметром каналов 15 мм и углом между каналами 120°. Сплав Zr–2,5%Nb в КЗ-состоянии подвергали РКУП при $t = 300$ °С с числом проходов 1, 4 и 8. Для сплава Zr–2,5%Nb в закаленном состоянии, обладающего исходно более высокой прочностью и меньшей пластичностью, проводили РКУП при $t = 300$ °С с меньшим числом проходов — $n = 2$ и 4.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 кВ, 30 мА).

Структуру изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 (Jeol, Япония). Образцы-фольги для исследования в ПЭМ получали вырезкой диска диаметром 3 мм из предварительно утоненной до 100 мкм пластины. Полученный диск подвергали электрополировке на аппарате «Tenupol-5» (Struers, Дания) в электролите (15 % хлорной кислоты + 85 % ледяной уксусной кислоты). Напряжение электрополировки соответствовало 22–25 В, температура составляла 15–20 °С. Электрополировку прово-

дили в полуавтоматическом режиме до появления сквозного отверстия.

Из полученных по различным режимам РКУП-заготовок образцов Zr–2,5%Nb электроэрозионной резкой вырезали плоские образцы размерами 1,1×0,5×4 мм для механических испытаний. Для определения механических свойств проводили испытания на растяжение при комнатной температуре со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на машине «INSTRON 5982» (Instron, США).

2. Результаты

2.1. Микроструктура

Циркониевый сплав Zr–2,5Nb после рекристаллизационного отжига имеет крупнозернистую структуру с размером зерен Zr в несколько микрометров и частицами ниобия. Данные частицы находятся как в границах зерен Zr, так и в их теле. Средний размер частиц Nb составил 52 ± 2 нм (рис. 1, а).

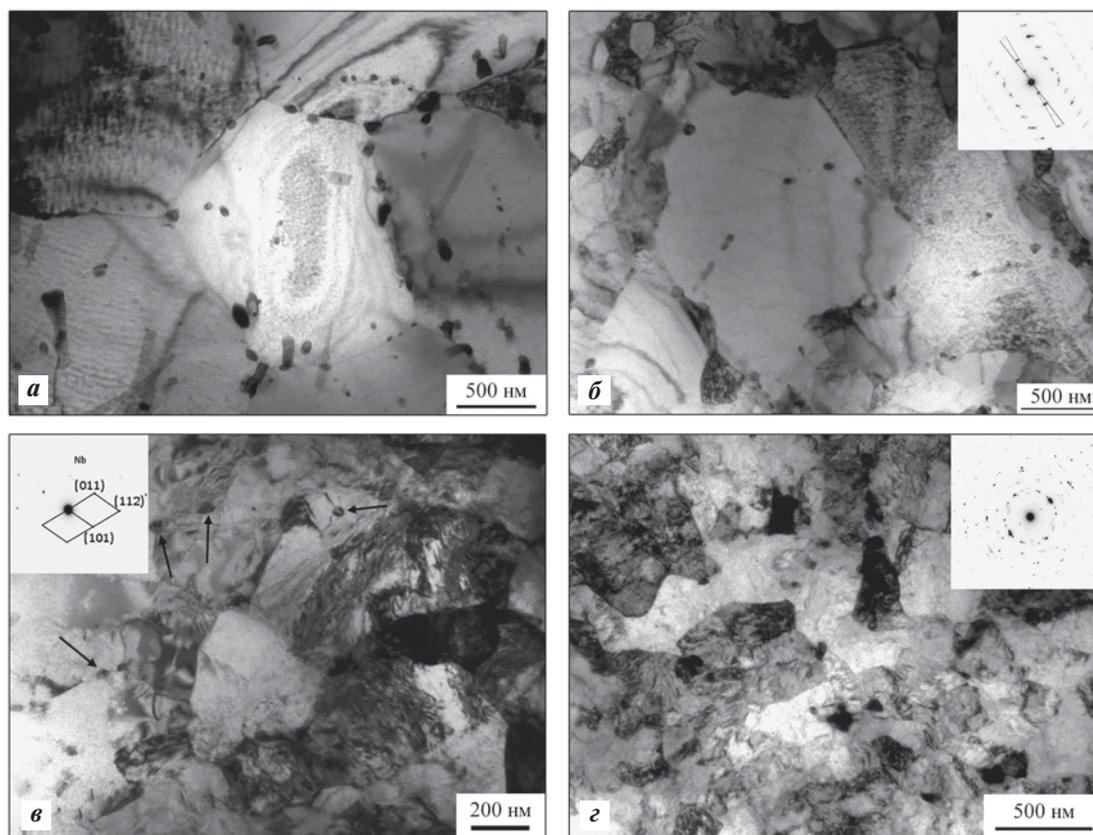


Рис. 1. Микроструктура сплава Zr–2,5Nb в КЗ-состоянии (а) и после РКУП (б–д)

Число проходов: б – 1, в – 4, г – 8

Fig. 1. Microstructure of the Zr–2.5Nb alloy in the CG state (а) and after ECAP (б–г)

Number of passes: б – 1, в – 4, г – 8

Микроструктура после деформации методом РКУП с числом проходов 1, 4 и 8 представлена на рис. 1, б–г. Деформация РКУП сплава Zr–2,5Nb с $n = 1$ приводит к процессам начала измельчения структуры, накоплению дислокаций, но структура очень неоднородна. По результатам ПЭМ можно отметить как участки с измельченной субзеренной структурой (малые углы между рефлексами, образующими идентичные обратные решетки) и фрагменты размером до 1 мкм без видимой субструктуры, так и отдельные слабо деформированные зерна (см. рис. 1, б). Дифракция с субзеренной структурой также показывает разориентацию не более 10° (см. рис. 1, б). При числе проходов $n = 4$ структура становится более измельченной и однородной, наблюдаются фрагментированные области — субзерна/зерна со средним размером ~ 280 нм (рис. 2). Также видны сохранившиеся частицы ниобия (отмечены стрелками) и их дифракция, которая указывает на обратную решетку ниобия (см. рис. 1, в). С увеличением количества проходов до 8 микроструктура представлена зернами с высокоугловой ориентировкой со средним размером ~ 260 нм и Nb-частицами. Изменение среднего размера зерен/субзерен представлено на рис. 2. При проведении РКУП частицы Nb также претерпевают изменения. Самые мелкие частицы в несколько десятков нанометров растворяются. С увеличением числа циклов РКУП от 4 до 8 размер частиц уменьшается незначительно (см. рис. 2).

Микроструктура сплава Zr–2,5Nb после закалки представляет собой пакеты пластин α -Zr различной ширины. Подобная структура — результат прохождения фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при закалке по мартенситному типу с формированием мартенситных пластин α -Zr. Известно, что при высоких скоростях охлаждения (в воде) в сплаве Zr–2,5Nb образуется двойная структура, которая состоит из пластинчатых α -зерен, претерпевших

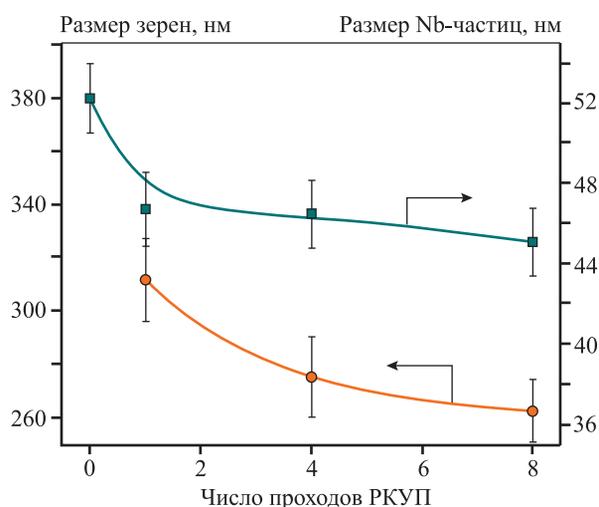


Рис. 2. Изменение среднего размера зерен/субзерен и частиц Nb в сплаве Zr–2,5Nb при деформации методом РКУП

Fig. 2. Variations in the average grain/subgrain and Nb particle size in the Zr–2.5Nb alloy after ECAP

фазовое превращение $\beta \rightarrow \alpha$ и находящихся внутри исходных β -зерен [15]. После закалки происходит полное растворение частиц Nb с переходом атомов ниобия в твердый раствор (рис. 3, а, б). После деформации методом РКУП в 2 и 4 прохода имеет место дробление пластин с формированием структуры, состоящей из равноосных зерен. После РКУП с $n = 4$ процесс фрагментации пластин выражен в большей степени, чем при $n = 2$, и структура начинает представлять собой ультрамелкие зерна со средним размером ~ 190 нм (рис. 3, г).

По данным рентгеноструктурного анализа, сплав в исходном состоянии характеризуется структурой α -фазы Zr. На возможность наличия при этом фазы β -Zr было указано еще авторами [11; 16]. Однако отсутствие характерных для β -фазы пиков либо наложение ее пиков на α -фазу Zr не позволяют утверждать о возможном присутствии

Таблица 1. Результаты РСА сплава Zr–2,5Nb

Tabl. 1. XRD of the Zr–2.5Nb alloy

Состояние	Параметры РСА	a , Å	c , Å	Δc , Å	ОКР, нм	Микроискажения ϵ , %
Исходное (отжиг 600 °C)		3,2352	5,1605	—	640	0,0007
Закалка ($t = 890$ °C)		3,2231	5,1358	0,0247	780	0,0018
РКУП ($t = 300$ °C, $n = 4$)		3,2318	5,1500	0,0105	527	0,0019
РКУП ($t = 300$ °C, $n = 8$)		3,2302	5,1497	0,0108	475	0,0017
Закалка + РКУП ($t = 300$ °C, $n = 2$)		3,2274	5,1436	0,0168	398	0,0023
Закалка + РКУП ($t = 300$ °C, $n = 4$)		3,2331	5,1526	0,0079	313	0,0026

в структуре данной фазы. По результатам РСА можно отметить наличие небольшого содержания фазы β -Nb в матрице α -Zr, однако пик (011) β -Nb очень слаб, и корректно объемную долю дополни-

тельной фазы из данных РСА посчитать не удастся (рис. 4). Ее содержание явно менее 5 %.

Согласно РСА, после закалки основной фазой является α -Zr, как и после РКУП по различным

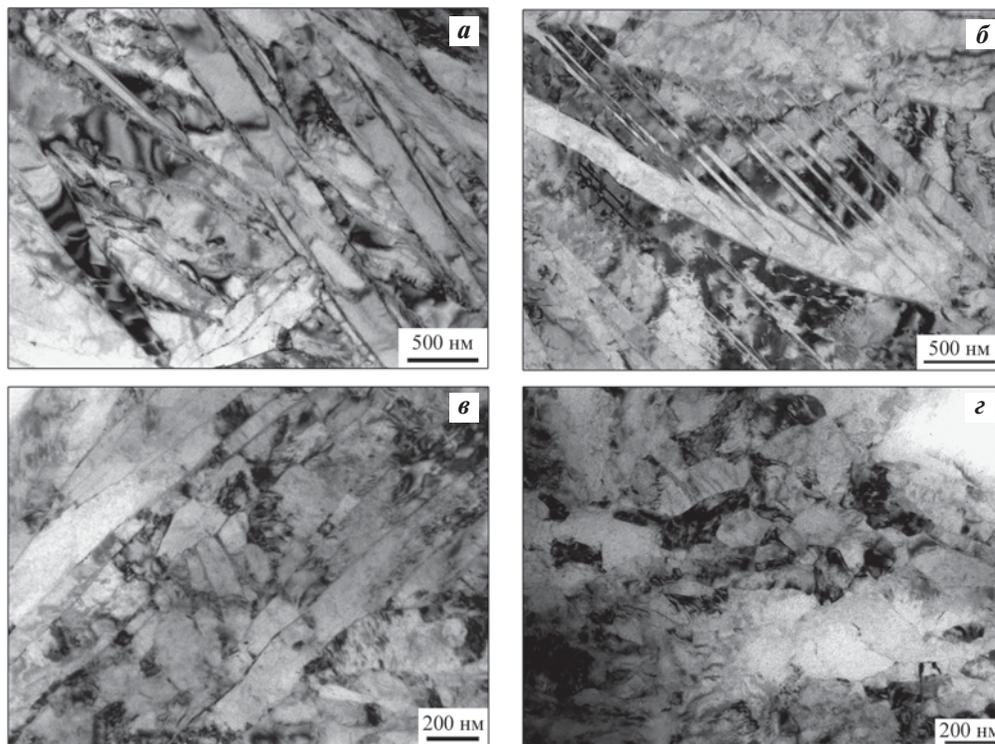


Рис. 3. Микроструктура сплава Zr–2,5Nb после закалки (а, б) и после дополнительной РКУП-деформации в 2 прохода (в) и 4 прохода (г)

Fig. 3. Microstructure of the Zr–2.5Nb alloy after quenching (a, b) and following further ECAP in 2 passes (v) and 4 passes (z)

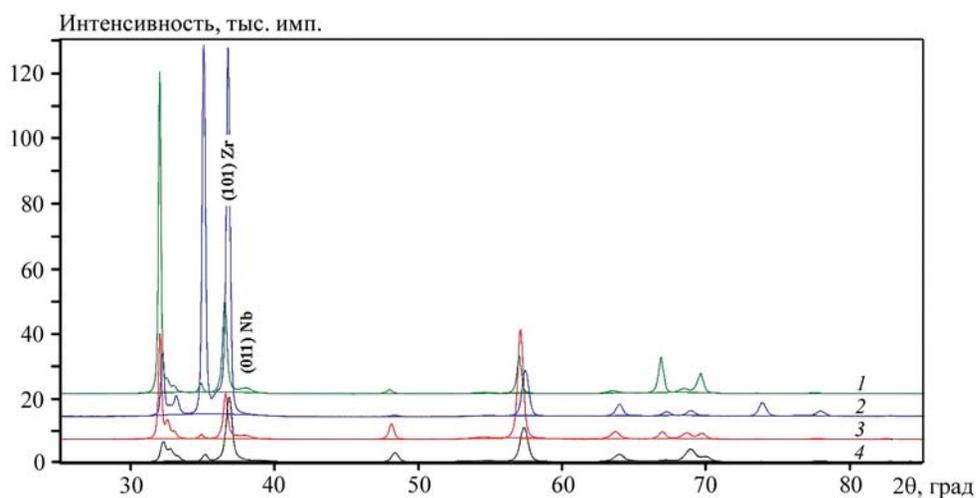


Рис. 4. Дифрактограммы сплава Zr–2,5Nb в различных состояниях
1 – КЗ; 2 – закалка; 3 – КЗ + РКУП (n = 4); 4 – закалка + РКУП (n = 4)

Fig. 4. XRD patterns of the Zr–2.5Nb alloy in various treated states
1 – CG; 2 – quenching; 3 – CG + ECAP (n = 4); 4 – quenching + ECAP (n = 4)

режимам. Возможные пики фаз β -Nb и β -Zr также либо очень слабы и не наблюдаемы, либо сплав находится в однофазном состоянии. В табл. 1 представлены результаты РСА: a и c — межплоскостные расстояния для пика (101) α -фазы соответствующего состояния, Δc — разница в параметрах решетки “ c ” α -фазы для исходного состояния сплава и после соответствующей обработки, величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения.

Установлено, что после РКУП в 4 и 8 проходов параметр решетки c уменьшается относительно исходного КЗ-состояния. Это может быть объяснено растворением наночастиц Nb при РКУП (что фиксируется и результатами ПЭМ). Растворение Nb (с меньшим атомным радиусом) в решетке Zr приводит к снижению ее параметров. После закалки параметр решетки “ c ” α -фазы уменьшается наиболее заметно — результат полного растворения Nb в решетке Zr. После закалки и РКУП ($n = 2, n = 4$) параметр “ c ” увеличивается относительно закаленного состояния, приближаясь к значению “ c ” исходного состояния. Это может быть объяснено распадом твердого раствора с возможным выделением наночастиц Nb (которые в связи с малыми размерами не удалось зафиксировать ПЭМ). Отметим, что согласно [17] при ИПД сплавов может формироваться некое метастабильное состояние «твердый раствор — наночастицы» с некоторыми определенными для данных условий деформации концентрацией твердого раствора и содержанием частиц выделения интерметаллидной фазы. И эти концентрации твердого раствора и содержание частиц выделения интерметаллидной фазы зависят от условий метастабильного для указанной ИПД равновесия процессов растворения и выделения фаз, но не зависят от исходного структурного состояния деформируемого сплава [17–19].

После РКУП с проходами $n = 4$ и 8 сплава в КЗ-состоянии происходит рост микроискажений, что является результатом измельчения структуры при РКУП. Отметим, что с увеличением числа циклов РКУП с 4 до 8 роста микроискажений не наблюдается — видимо, уже при РКУП с 4 проходами достигается равновесие процессов накопления и релаксации дислокаций для данных условий ИПД [19–21], и последующие проходы не дают дополнительного накопления дислокаций, а генерируемые при повышении степени деформации дислокации перераспределяются в границы зерен, что приводит к росту разориентировок (как свидетельствует ПЭМ).

После закалки микроискажения увеличиваются относительно исходного отожженного состояния, что объясняется, вероятно, ростом закалочных напряжений и формированием мелкопластинчатой структуры при закалке. Результатом РКУП закаленного состояния является дальнейший рост микроискажений (и относительно закаленного состояния, и относительно состояний РКУП отожженного состояния), что происходит вследствие измельчения структуры и повышения плотности дислокаций при РКУП. По-видимому, при РКУП закаленного состояния достигается более высокая плотность дислокаций и формируется более измельченная структура.

В состоянии поставки после горячей прокатки и отжига соотношение интенсивностей линий значительно отличается от табличных для α -фазы Zr, что является результатом наличия в прутке сильной текстуры. После закалки соотношение интенсивностей линий α -фазы Zr меняется. Известно, что быстрое охлаждение в воде приводит к ослаблению текстуры в Zr-сплаве [22]. РКУП закаленного состояния, по-видимому, обуславливает дальнейшее ослабление и размывание текстуры, и в состоянии «закалка + РКУП ($n = 2$)» и «закалка + РКУП ($n = 4$)» пик (101) α -фазы становится наиболее интенсивным, как и должно быть в безтекстурном состоянии α -фазы Zr.

2.2. Механические испытания на растяжение

На рис. 5, *a* представлены инженерные кривые в координатах «условные напряжения — деформация» для состояний исходного и после РКУП. Для сравнения на рис. 5, *b* изображены кривые для состояния после закалки и также после деформации методом РКУП. В табл. 2 приведены результаты механических испытаний.

Деформация сплава Zr–2,5Nb в исходном (КЗ) состоянии приводит к значительному упрочнению. РКУП в 4 и 8 проходов позволяет повысить прочностные характеристики в 1,4–1,8 раза. После РКУП ($n = 4, n = 8$) предел прочности повышается с 500 МПа до значений ≥ 720 МПа. Пластичность сплава и равномерное удлинение снижаются, соответственно, с 21,4 до 8,6 % и с 12,0 до 1,3 %, что свойственно металлам после ИПД. При этом заметного роста прочности при увеличении числа проходов РКУП с 4 до 8 не происходит. По-видимому, уже при РКУП с $n = 4$ при $t = 300$ °C достигается столь значительное измельчение структуры, что при дальнейшем повышении степени деформации наступает равновесие процессов измельчения и

Таблица 2. Результаты механических испытаний сплава Zr–2,5Nb

Tabl. 2. Results of tensile tests for the Zr–2.5Nb alloy

Состояние	Условное напряжение течения $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение после разрыва δ , %	Равномерное относительное удлинение $\delta_{равн}$, %
КЗ	335 ± 9	500 ± 8	21,4 ± 0,5	12,0 ± 0,8
КЗ + РКУП ($n = 4$), продольное сечение	601 ± 18	720 ± 6	11,6 ± 1,5	2,1 ± 0,2
КЗ + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение	638 ± 14	732 ± 8	8,8 ± 0,3	1,3 ± 0,1
КЗ + РКУП ($n = 8$), продольное сечение	622 ± 12	724 ± 9	10,4 ± 0,8	1,5 ± 0,5
КЗ + РКУП ($n = 8$), поперечное сечение	658 ± 12	786 ± 5	8,6 ± 0,7	1,4 ± 0,2
Закалка ($t = 890$ °С, $\tau = 30$ мин)	635 ± 20	718 ± 10	18,8 ± 0,5	3,6 ± 0,5
Закалка + РКУП ($n = 2$), продольное сечение	750 ± 5	817 ± 16	12,8 ± 0,7	1,5 ± 0,2
Закалка + РКУП ($n = 2$), поперечное сечение	784 ± 20	849 ± 11	10,2 ± 0,6	1,1 ± 0,1
Закалка + РКУП ($n = 4$), продольное сечение	772 ± 11	864 ± 8	11,7 ± 0,5	1,7 ± 0,2
Закалка + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение	846 ± 20	935 ± 15	9,0 ± 0,6	1,2 ± 0,1

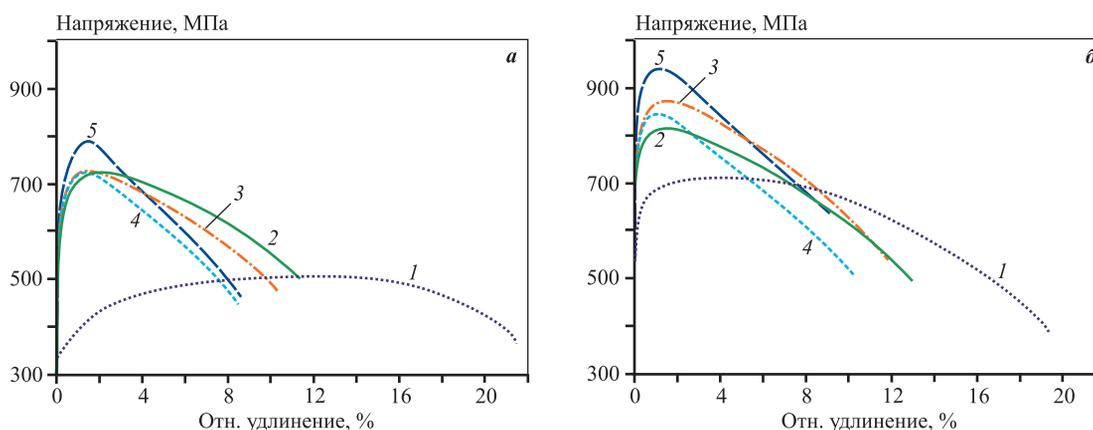


Рис. 5. Механические свойства сплава Zr–2,5Nb в КЗ-состоянии и после РКУП (а), а также после закалки и РКУП (б)

а: 1 – КЗ; 2 – КЗ + РКУП ($n = 4$), продольное сечение; 3 – КЗ + РКУП ($n = 8$), продольное сечение;

4 – КЗ + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение; 5 – КЗ + РКУП ($n = 8$), поперечное сечение

б: 1 – закалка; 2 – закалка + РКУП ($n = 2$), продольное сечение; 3 – закалка + РКУП ($n = 4$), продольное сечение;

4 – закалка + РКУП ($n = 2$), поперечное сечение; 5 – закалка + РКУП ($n = 4$), поперечное сечение

Fig. 5. Mechanical properties of the Zr–2.5Nb alloy in its CG state and after ECAP (а), as well as after quenching + ECAP (б)

а: 1 – CG; 2 – CG + ECAP ($n = 4$), longitudinal section; 3 – CG + ECAP ($n = 8$), longitudinal section;

4 – CG + ECAP ($n = 4$), cross section; 5 – CG + ECAP ($n = 8$), cross section

б: 1 – quenching; 2 – quenching + ECAP ($n = 2$), longitudinal section; 3 – quenching + ECAP ($n = 4$), longitudinal section;

4 – quenching + ECAP ($n = 2$), cross section; 5 – quenching + ECAP ($n = 4$), cross section

релаксации в наноструктуре [8; 20; 21] и дополнительного заметного измельчения структуры и, соответственно, роста прочности не происходит. Это подтверждается и данными РСА по микроискажениям. После РКУП значения прочности и предела текучести в поперечном сечении (направлении) прутка РКУП несколько выше, чем в продольном, что наблюдалось и для других металлов и сплавов [9] и может объясняться формированием специфической текстуры РКУП [9].

Закалка Zr–2,5Nb позволяет значительно упрочнить материал за счет образования пластинчатой структуры, полного растворения частиц Nb и, соответственно, твердорастворного упрочнения. После закалки с температуры 890 °С сплав имеет повышенные прочностные характеристики (сопоставимые с состоянием «исходное КЗ + РКУП в 8 проходов»): предел текучести 635 МПа, предел прочности 718 МПа. Пластичность после закалки снижается до ~19 %, равномерное удлинение

падает почти в 4 раза (с 12,0 до 3,6 %), что может быть характерно для метода упрочнения закалкой и формирования тонкопластинчатой структуры. Применение к закаленному состоянию деформации методом РКУП с $n = 4$ позволяет повысить предел текучести и прочности в 1,2 раза: $\sigma_{0,2} = 772 \pm 11$ МПа, $\sigma_b = 864 \pm 8$ МПа (в продольном направлении). Пластичность также снижается с 18,8 до 11,7 %, равномерное удлинение составляет 1,7 %. Достигнутый уровень прочности 864 ± 8 МПа несколько выше полученного в работе [11] со сложным режимом РКУП в 6 циклов и с понижением температуры до 350 °C. Для РКУП закаленного состояния значения прочности и предела текучести в поперечном сечении (направлении) прутка РКУП несколько выше, чем в продольном сечении. Так, значения прочности и предела текучести при РКУП с $n = 4$ закаленного состояния в поперечном сечении достигают соответственно 935 и 846 МПа — это наибольшие показатели для настоящих исследований и для достигнутых результатов при РКУП сплава Zr–2,5Nb по литературным данным.

3. Обсуждение

Структура циркониевого сплава Zr–2,5Nb в крупнозернистом состоянии состоит из равноосных зерен Zr размером в несколько микрометров и частиц Nb, часто распределенных неравномерно как в теле зерна, так и по границам зерен. РКУП при $t = 300$ °C приводит к измельчению структуры, и зерно становится размером около 260 нм, при этом происходят также измельчение частиц Nb и их частичное растворение за счет деформационно-индуцированного «растворения» при ИПД. В предыдущих исследованиях при РКУП с температурой 400 °C наблюдалось полное растворение частиц Nb после ИПД, что, видимо, обусловлено более высокой температурой деформации (400 °C). В результате РКУП при $t = 300$ °C процесс растворения происходит не в полной мере (см. рис. 1). Возможными механизмами растворения частиц Nb являются активное скольжение дислокаций через частицы, образование вакансий при деформации и активизация диффузии при температуре, которые приводят к переходу атомов Nb в решетку матрицы циркония, в результате чего происходит частичное растворение частиц Nb [9].

Снижение температуры РКУП-деформации до 300 °C (по сравнению с 400 °C в работах [10; 13])

позволило сильнее измельчить структуру, а оставшиеся частицы могут упрочнять матрицу по механизму Орована. В результате деформации методом РКУП при $t = 300$ °C предел текучести материала превышает значения, достигнутые в работах [10; 13].

Предварительная закалка сплава Zr–2,5Nb растворяет частицы Nb в матрице, создает тонкопластинчатую структуру и заметно повышает прочность. Последующее РКУП закаленного сплава приводит к фрагментации пластин и образованию ультрамелкозернистой структуры с зернами, близкими к равноосным, со средним размером зерна ~190 нм. РКУП закаленного состояния способствует дополнительному росту прочности относительно закаленного состояния. В результате закалки и последующего РКУП с $n = 4$ возможно получение наиболее высоких прочностных характеристик — выше прочности после РКУП в 8 проходов КЗ-состояния.

Известно, что деформация методом РКУП для большинства металлов и сплавов приводит к измельчению структуры до размеров в диапазоне 200–300 нм. Как правило, для более значительного повышения прочностных свойств материал подвергают либо дальнейшему РКУП с понижением температуры, либо другим методам деформации, в частности волочению. Эти два процесса могут быть осложнены, прежде всего, из-за недостаточной пластичности упрочненного ИПД материала. Однако определенные термообработки, например закалка или старение, позволяют изначально подготовить его структуру перед РКУП, сформировать дополнительные границы, способствующие измельчению зерна при РКУП. В случае циркониевого сплава Zr–2,5Nb закалка приводит к твердорастворному упрочнению за счет атомов Nb в матрице и образованию множества границ мартенситной тонкопластинчатой структуры. Причина повышенной прочности состояния «закалка + РКУП в 4 прохода» может быть связана как с повышенным твердорастворным упрочнением, так и с более сильным измельчением исходной тонкопластинчатой структуры при последующем РКУП. Вероятно также, что при РКУП закаленного состояния происходит частичный распад твердого раствора с возможным выделением упрочняющих наночастиц Nb (которые не удалось зафиксировать ПЭМ, но о распаде твердого раствора свидетельствуют данные РСА о параметре решетки).

Выводы

Исследование микроструктуры и механических свойств циркониевого сплава Zr–2,5%Nb, подвергнутого деформации методом РКУП при температуре 300 °С, как в исходном крупнозернистом состоянии, так и после закалки, показало следующее:

1. Структура сплава в КЗ-состоянии подвергается измельчению с формированием высокоугловых границ и образованием зерен со средним размером ~260 нм. В результате РКУП при $t = 300$ °С не происходит полного растворения частиц Nb (как отмечено в других работах), что может быть связано с замедлением процессов диффузии при «деформационно-индуцированном растворении».

2. Наблюдается повышение прочностных характеристик КЗ-сплава в 1,4–1,8 раза после РКУП в 4 и 8 проходов. Пластичность сплава снижается с 21,4 до 8,6 %, а равномерное удлинение уменьшается с 12,0 до 1,3 %.

3. Предварительная термообработка сплава в виде закалки перед деформацией позволяет сформировать тонкопластинчатую структуру, создавая тем самым дополнительные границы, которые способствуют измельчению зерна при РКУП-деформации. Дополнительным упрочнением при закалке является твердорастворное упрочнение, которое достигается за счет полного растворения частиц Nb в матрице сплава.

4. По результатам механических испытаний отмечается повышение предела текучести закаленного сплава после РКУП в 2,3 раза по сравнению с крупнозернистым состоянием. Предел прочности возрастает до 864 и 935 МПа в продольном и поперечном сечениях соответственно. Тем самым предварительная закалка и последующее РКУП в 4 прохода позволяют получить более высокие прочностные характеристики, чем после РКУП в 8 проходов КЗ-состояния.

Список литературы/ References

- Chopra D., Gulati K., Ivanovski S. Towards clinical translation: optimized fabrication of controlled nanostructures on implant-relevant curved zirconium surfaces. *Nanomaterials*. 2021;11(4):868. <https://doi.org/10.3390/nano11040868>
- Lee D.B.N., Roberts M., Bluchel C.G., Odell R.A. Zirconium: biomedical and nephrological applications. *ASAIO Journal*. 2010;56:550–556. <https://doi.org/10.1097/MAT.0b013e3181e73f20>
- Rosalbino F., Macciò D., Giannoni P., Quarto R., Saccone A. Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr–2,5Nb and Zr–1.5Nb–1Ta (at.%) crystalline alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2011;22:1293–1302. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4301-z>
- Головин К.И. Клинико-экспериментальное обоснование ортопедического лечения с применением внутрикостных винтовых имплантатов из циркония: Автореф. дис. канд. мед. наук. М.: Московский государственный медико-стоматологический университет, 2002.
- AlFarraj A.A., Sukumaran A., Al Amri M.D., Van Oirschot A.B., Jansen J.A. A comparative study of the bone contact to zirconium and titanium implants after 8 weeks of implantation in rabbit femoral condyles. *Odontology*. 2018;106:37–44. <https://doi.org/10.1007/s10266-017-0296-3>
- He X., Reichl F.-X., Milz S., Michalke B., Wu X., Sprecher C.M., Yang Y., Gahlert M., Röhling S., Kniha H., Hickel R., Högg C. Titanium and zirconium release from titanium- and zirconia implants in mini pig maxillae and their toxicity in vitro. *Dental Materials*. 2020;36:402–412. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.01.013>
- Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. 1st ed. Wiley, 2013.
- Zhilyaev A.P., Valiev R.Z., Langdon T.G. Ultrafine-grained metallic materials and coatings. *Advanced Engineering Materials*. 2020;22(10):2001012. <https://doi.org/10.1002/adem.202001012>
- Valiev R.Z., Parfenov E.V., Raab G.I., Semenova I.P., Dluhoš L. Bulk nanostructured metals for advanced medical implants and devices. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 5th International Conference Recent Trends in Structural Materials* (14–16 November 2018). 2018;461:012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/461/1/012089>
- Terent'ev V.F., Dobatkin S.V., Nikulin S.A., Kopylov V.I., Prosvirin D.V., Rogachev S.O., Bannykh I.O. Effect of equal-channel angular pressing on the fatigue strength of titanium and a zirconium alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011;201:981–988. <https://doi.org/10.1134/S0036029511100119>
- Nikulin S.A., Rozhnov A.B., Rogachev S.O., Khatkevich V.M., Turchenko V.A., Khotulev E.S. Investigation of structure, phase composition, and mechanical properties of Zr–2,5% Nb alloy after ECAP. *Materials Letters*. 2016;169:223–226. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.148>
- Nikulin S.A., Rogachev S.O., Rozhnov A.B., Gorshen-

- kov M.V., Kopylov V.I., Dobatkin S.V. Resistance of alloy Zr–2,5%Nb with ultrafine-grain structure to stress corrosion cracking. *Metal Science and Heat Treatment*. 2012;54:407–413.
<https://doi.org/10.1007/s11041-012-9522-3>
13. Kukareko V.A., Kopylov V.I., Kononov A.G., Rogachev S.O., Nikulin S.A., Dobatkin S.V. Structural transformations during heating of a Zr–2,5%Nb alloy subjected to equal-channel angular pressing. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010;2010:642–647.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510070116>
 14. Gunderov D., Stotskiy A., Lebedev Y., Mukaeva V. Influence of HPT and accumulative high–pressure torsion on the structure and Hv of a zirconium alloy. *Metals*. 2021;11(4):573.
<https://doi.org/10.3390/met11040573>
 15. Chai L., Xia J., Zhi Y., Chen K., Wang T., Song B., Guo N. Strengthening or weakening texture intensity of Zr alloy by modifying cooling rates from $\alpha + \beta$ region. *Materials Chemistry Physics*. 2018;213:414–421.
 16. Kishore R., Singh R.N., Dey G.K., Sinha T.K. Age hardening of cold-worked Zr–2,5wt%Nb pressure tube alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 1992;187:70–73.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90320-K](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90320-K)
 17. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Давдян Г.С. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. *Физика и техника высоких давлений*. 2022;32(4):5–29.
 Straumal B.B., Zavorotnev Yu.D., Davdyan G.S. High-pressure torsion and phase transformations in metal alloys. *Physics and High Pressure Technology*. 2022;32(4):5–29. (In Russ.).
 18. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Метлов Л.С. Физика больших пластических деформаций. *Успехи физических наук*. 2023;193(1):33–62.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039024>
 Glaser A.M., Sundeev R.V., Shalimova A.V., Metlov L.S. Physics of severe plastic deformation. *Physics—Uspekhi*. 2023;66(1):32–58.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039024>
 19. Гундеров Д.В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических и аморфных многокомпонентных сплавов. *Исследовано в России (электронный журнал)*. 2006;151:1404–1413.
 Gunderov D.V. Some regularities of amorphization and nanocrystallization at intensive plastic deformation of crystalline and amorphous multicomponent alloys. *Investigated in Russia (Electronic journal)*. 2006;151:1404–1413. (In Russ.).
 20. Разумов И.К., Ермаков А.Е., Горностырев Ю.Н., Страумал Б.Б. Неравновесные фазовые превращения в сплавах при интенсивной пластической деформации. *Успехи физических наук*. 2020;190:785–810.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>
 Razumov I.K., Yermakov A.E., Gornostyrev Y.N., Straumal B.B. Nonequilibrium phase transformations in alloys under severe plastic deformation. *Physics—Uspekhi*. 2020;63:733–757.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>
 21. Тейтель И., Метлов Л.С., Гундеров Д.В., Корзников А.В. О природе индуцируемых интенсивными пластическими деформациями структурных и фазовых превращениях в твердых телах. *Физика металлов и металловедение*. 2012;113(12):1–8.
 Teitel I., Metlov L.S., Gunderov D.V., Korznikov A.V. On the nature of structural and phase transformations induced by severe plastic deformations in solids. *Physics of Metals and Metallurgy*. 2012;113(12):1–8. (In Russ.).
 22. Chai L., Xia J., Zhi Y., Chen K., Wang T., Song B., Guo N. Strengthening or weakening texture intensity of Zr alloy by modifying cooling rates from $\alpha + \beta$ region. *Materials Chemistry and Physics*. 2018;213:414–421.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.044>

Информация об авторах

Дмитрий Валерьевич Гундеров – д.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник Института физики молекул и кристаллов (ИФМК) УФИЦ РАН, гл. науч. сотрудник Уфимского университета науки и технологий (УУНиТ).

<https://orcid.org/0000-0001-5925-4513>

E-mail: dimagun@mail.ru

Андрей Геннадиевич Стоцкий – мл. науч. сотрудник УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

E-mail: stockii_andrei@mail.ru

Софья Дмитриевна Гундерова – студент бакалавриата УУНиТ, лаборант-исследователь ИФМК УФИЦ РАН.

<https://orcid.org/0009-0005-7986-8156>

E-mail: gynderova@mail.ru

Вета Робертовна Аубакирова – к.т.н., ст. науч. сотрудник УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-8483-6408>

E-mail: veta_mr@mail.ru

Алексей Юрьевич Демин – д.т.н., доцент, заведующий кафедрой электронной инженерии УУНиТ.

<https://orcid.org/0000-0002-6668-3356>

E-mail: deminal77@yandex.ru

Information about the authors

Dmitry V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head Researcher of the Institute of Physics of Molecules and Crystals, Chief Researcher of the Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0001-5925-4513>

E-mail: dimagun@mail.ru

Andrey G. Stotskiy – Junior Researcher, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-2667-1115>

E-mail: stockii_andrei@mail.ru

Sofia D. Gunderova – Undergraduate Student of the Ufa University of Science and Technology, Research Laboratory Assistant of the Institute of Physics of Molecules and Crystals.

<https://orcid.org/0009-0005-7986-8156>

E-mail: gynderova@mail.ru

Veta R. Aubakirova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-8483-6408>

E-mail: veta_mr@mail.ru

Alexey Yu. Demin – Dr. Sci. (Eng.), Associate Prof., Head of the Department of Electronic Engineering, Ufa University of Science and Technology.

<https://orcid.org/0000-0002-6668-3356>

E-mail: deminal77@yandex.ru

Вклад авторов

Д.В. Гундеров – определение цели работы и ее концепции, участие в написании статьи.

А.Г. Стоцкий – исследование микроструктуры и механических свойств, участие в написании статьи и в обсуждении результатов.

С.Д. Гундерова – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

В.Р. Аубакирова – участие в написании статьи и обсуждении результатов.

А.Ю. Демин – участие в написании статьи, анализ результатов.

Contribution of the authors

D.V. Gunderov – defined the problem statement and study concept, authored the paper.

A.G. Stotskiy – conducted studies on microstructure and mechanical properties, contributed to paper authoring and discussions.

S.D. Gunderova – performed XRD analysis, participated in discussions.

V.R. Aubakirova – contributed to paper authoring and discussions.

A.Yu. Demin – authored the paper, analyzed the results.

Статья поступила в редакцию 11.12.2023, доработана 26.01.2024, подписана в печать 07.02.2024

The article was submitted 11.12.2023, revised 26.01.2024, accepted for publication 07.02.2024