

УДК 669.1

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-24-34>

Научная статья

Research article



Особенности формирования структуры сплавов системы Al–Ni–Zr, полученных при восстановлении оксидных соединений алюмотермией с применением СВС-металлургии

Х. Ри, Э.Х. Ри, М.А. Ермаков, Е.Д. Ким

Тихоокеанский государственный университет
680035, Россия, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136

✉ Евгений Давидович Ким (jenya_1992g@mail.ru)

Аннотация: Настоящая работа посвящена установлению закономерности влияния добавки циркония в количестве 2,21, 3,29, 3,69 и 6,92 мас.% на структурообразование, характер распределения элементов и микротвердость структурных составляющих в сплавах системы Al–Ni–Zr, полученных алюмотермией с применением СВС-металлургии. Установлены и научно обоснованы закономерности формирования структурных составляющих и их микротвердости от содержания циркония в сплавах Al–Ni (50 мас.% Ni). Методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа элементов идентифицированы структурные составляющие. Структура исходного сплава состоит из алюминидов никеля Al_3Ni_2 (β' -фаза) и Al_3Ni . Легирование сплава цирконием в количестве 2,21 мас.% приводит к кристаллизации циркониевого алюминида никеля $Al_2(Ni,Zr)$. При дальнейшем увеличении содержания циркония (более 2,21 мас.%) кристаллизуются комплексно-легированные интерметаллидные соединения – алюминиды Zr, W, Si и циркониды Ni. Установлена закономерность снижения растворимости Ni в алюминидах никеля Al_3Ni_2 и Al_3Ni и их микротвердости по мере увеличения содержания циркония от 2,21 до 6,92 мас.% в сплавах Al–Ni–Zr. В алюминиде никеля с цирконием $Al_2(Ni,Zr)$ это способствует уменьшению растворимости Ni, Al и повышению концентраций Si и Zr. Легирование сплава Al–Ni цирконием в количестве более 2,21 мас.% способствует повышению твердости (HRA), несмотря на снижение микротвердости металлической основы (Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $Al_2(Ni,Zr)$). Основной причиной повышения твердости сплавов Al–Ni–Zr является кристаллизация комплексно-легированных интерметаллидов – алюминидов Zr, W, Si и цирконидов никеля, обладающих, вероятно, повышенной микротвердостью. Таким образом, легирование сплава Al–Ni цирконием позволяет получить пластичную металлическую основу из алюминидов никеля Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $Al_2(Ni,Zr)$ и высокотвердые комплексно-легированные интерметаллиды.

Ключевые слова: сплав Al–Ni, сплав Al–Ni–Zr, структурообразование, микрорентгеноспектральный анализ, микротвердость, твердость, алюминиды никеля, СВС-металлургия.

Благодарности: Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках НИР № АААА-А20-120021490002-1 государственной регистрации государственного задания.

Для цитирования: Ри Х., Ри Э.Х., Ермаков М.А., Ким Е.Д. Особенности формирования структуры сплавов системы Al–Ni–Zr, полученных при восстановлении оксидных соединений алюмотермией с применением СВС-металлургии. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(4):24–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-24-34>

Features of formation of the Al–Ni–Zr system alloy structure obtained by reducing oxide compounds by aluminothermy using SHS metallurgy

Kh. Ri, E.Kh. Ri, M.A. Ermakov, E.D. Kim

Pacific National University
136 Tikhookeanskaya Str., Khabarovsk 680035, Russia

✉ Evgeniy D. Kim (jenya_1992g@mail.ru)

Abstract: This work is focused on establishing the regularity of the effect of zirconium (2.21; 3.29; 3.69 and 6.92 wt.% Zr) on structure formation, the nature of distribution of elements and the microhardness of structural components in the Al–Ni–Zr system alloys obtained by

© 2023 г. Х. Ри, Э.Х. Ри, М.А. Ермаков, Е.Д. Ким

aluminothermy using the SHS metallurgy. Regularities of the formation of structural components and their microhardness depending on the content of zirconium in Al–Ni alloys (50 wt.%) have been identified and scientifically substantiated. Structural components were identified by the methods of electromicroscopic studies and X-ray microanalysis of elements. The structure of the initial alloy consists of Al_3Ni_2 (β' -phase) and Al_3Ni nickel aluminides. Zirconium doping of the alloy in the amount of 2.21 wt.% leads to crystallization of zirconium nickel aluminide $Al_2(Ni,Zr)$. With further increase in the content of zirconium (more than 2.21 wt.% Zr), complex alloyed intermetallic compounds crystallize – Zr, W, Si aluminides and Ni zirconides. A regularity was established in the decrease of the solubility of nickel in nickel aluminides Al_3Ni_2 and Al_3Ni and their microhardness as the zirconium content increases in the Al–Ni–Zr alloys from 2.21 to 6.92 wt.%. In nickel aluminide with zirconium $Al_2(Ni,Zr)$, this contributes to a decrease in the solubility of Ni, Al and increase in the concentration of Si and Zr. Zirconium doping of the Al–Ni alloy in the amount over 2.21 wt.% contributes to an increase in hardness (HRA), despite a decrease in the microhardness of the metal base (Al_3Ni_2 , Al_3Ni and $Al_2(Ni,Zr)$). The main reason for increasing the hardness of the Al–Ni–Zr alloys is the crystallization of complex-alloyed intermetallics – Zr, W, Si aluminides and nickel zirconide, which probably have an increased microhardness. Thus, zirconium doping of the Al–Ni alloy makes it possible to obtain a plastic metal base from nickel aluminides Al_3Ni_2 , Al_3Ni and $Al_2(Ni,Zr)$ and complex-alloyed intermetallics with high hardness.

Keywords: Al–Ni alloy, Al–Ni–Zr alloy, structure formation, X-ray spectral microanalysis, microhardness, hardness, nickel aluminides, SHS metallurgy.

Acknowledgments: The research was carried out at the Center for Collective Use “Applied Materials Science” of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Pacific National University” with the financial support of the Ministry of Science and Education of the Russian Federation within the framework of research work No. AAAA-A20-120021490002-1 state registration of the state task.

For citation: Ri Kh., Ri E.Kh., Ermakov M.A., Kim E.D. Features of formation of the Al–Ni–Zr system alloy structure obtained by reducing oxide compounds by aluminothermy using SHS metallurgy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(4):24–34. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-24-34>

Введение

Высокие стойкость к окислению и теплопроводность алюминиды никеля сыграли роль при его выборе в качестве материала для эксплуатации при высоких температурах, особенно в аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслях [1; 2]. В связи с недавними исследованиями по экономии топлива низкая плотность этого интерметаллида является огромным дополнительным преимуществом. Интерметаллическая структура NiAl способствует структурной стабильности даже при критически более высоких температурах, которые имеют важное инженерное значение. Это стало возможным благодаря особой фазе структуры B2, которая сохраняется даже до температуры плавления, что делает ее идеально подходящей для высокотемпературных конструктивных применений [3]. К сожалению, основным препятствием для разнообразной применимости этого интерметаллида являются плохие механические свойства при комнатной температуре, особенно его пластичность и вязкость при разрушении. Были выявлены нехватка систем скольжения и сложность их передачи через границы зерен как единственные «виновники» хрупкости NiAl [4].

На протяжении многих лет и в настоящее время изучаются различные подходы к улучшению ограничений этого интерметаллида, чтобы максимально использовать его многофункциональность. Исследователи включали пластичные фазы в хрупкую систему, использовали пути направленного

затвердевания, уточняли размеры зерен, изучали термическую обработку, добавляли редкоземельные металлы и даже недавно интегрировали наноструктуры в матрицы NiAl [5–10]. Но в анализируемых работах нет информации по легированию сплавов системы Ni–Al редкими металлами, такими как Sc и Zr.

Между тем при старении в алюминиевых сплавах, легированных Sc, наблюдалось образование когерентных осадков $L1_2$. [11; 12], которые продемонстрировали высокую термическую стабильность, что дает возможность использования сплавов Al с Sc при более высоких температурах. При этом в структуре не выявлено нежелательное огрубление фаз, что благотворно сказывается на увеличении прочности при комнатной температуре и температурах термообработки. Цирконий, имея более низкий коэффициент диффузии, чем скандий, также образует метастабильный когерентный осадок $L1_2$. Недостатком использования Zr является еще меньшая максимальная растворимость в Al, чем Sc, — всего 0,078 ат.% [12], что ограничивает использование этих легирующих элементов при реализации традиционной технологии производства NiAl.

Решением проблемы получения NiAl может являться перспективная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имеющая ряд экономических преимуществ [13]. Данный процесс позволяет формировать ар-

мирующие фазы в матричном сплаве. Метод используется для синтеза алюминидов никеля, являющихся металлической матрицей в современных функциональных материалах. Благодаря высокой температуре эндогенных процессов появляется возможность получения по короткой схеме литых композитных сплавов [14–21].

Использование высокотемпературных процессов восстановления оксидов тугоплавких металлов представляется экономически целесообразным [21–24]. Настоящее исследование является продолжением работы [22], где содержание Zr в сплаве Al–Ni–Zr варьировалось от 0 до 3,52 мас.%.

Таким образом, задачей настоящей работы являлось получение легированных цирконием алюминидов никеля при их синтезе из оксидных соединений никеля и бадделеитового концентрата Дальневосточного региона методом СВС-металлургии, а также исследование влияния циркония на структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплава системы Al–Ni–Zr.

Методики и материалы

Исходными веществами для шихты служили:

- NiO (99,5 мас.%, ТУ 6-09-3642-74, ОСЧ 10-2);
- бадделеитовый концентрат (табл. 1);
- кальций фтористый CaF₂ (98,0 мас.%, ТУ 2621-007-69886968-2015 с изм.1);
- NaNO₃ (ХЧ, ГОСТ 4168-79);
- порошок алюминия (98,0 мас.%, ПА-4, ГОСТ 6058-73).

Состав шихты в долевых частях был следующим: Al : NiO : CaF₂ : NaNO₃ : ZrSiO₄ = 10 : 10 : 12 : 6 : X, где X = 1,5, 2,0, 2,5 и 8,0 долевых частей ZrSiO₄.

Металлотермическую плавку проводили в жаропрочных металлических тиглях, футерованных огнеупорным материалом. Шихту готовили смешиванием навески массой 50 г с размольными шарами Ø 40 мм в планетарной мельнице Pulverisette 3 («Fritch», Германия), представляющей собой герметичную емкость объемом 0,5 л, при скорости 500 об./мин в течение 15–20 мин. Эксперимент

проводили на открытом воздухе. Шихту поджигали при насыпной массе после вибрационного уплотнения. Реакцию инициировали электрозапалом сверху. Далее реакция протекала без внешнего подогрева. В результате плавки образовывались 2 слоя продуктов в виде металлической и шлаковой фаз, разделенных за счет гравитационного разделения и наличия в составе шихты фтористого кальция, выступающего в качестве флюса.

Для определения закономерности и усреднения полученных результатов проводили по 5 плавов на каждую концентрацию бадделеитового концентрата.

В рамках данной работы использовали образцы с размерами исследуемой поверхности порядка 1,5 см² и высотой от 5 до 10 мм. Маркировку осуществляли перманентным маркером. Для исследования равномерности распределения элементов по объему проводили обработку поверхности поперечного разреза. Фиксировали образцы путем горячей заливки в сплав Розе. Использовали абразивное шлифование при помощи шлифовальных шкурок на вращающемся круге с уменьшением размера зерна после каждой обработки.

Для обеспечения более высокого качества исследуемой поверхности применяли абразивную полировку при помощи фетровой ткани на вращающемся круге и абразивных паст на основе оксида хрома с различным размером абразивных частиц — от 9 до 1 мкм. Для удаления продуктов полировки и других загрязнений с поверхности образцов применяли ультразвуковую чистку в среде ацетона.

Использованы следующие современные методы исследования:

- рентгенофазовый анализ сплавов с помощью дифрактометра ДРОН-7;
- микрорентгеноспектральный анализ для определения содержания элементов в различных структурных составляющих сплавов — на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM SU-70 («Hitachi», Япония) с энергодисперсионной (Thermo Scientific Ultra Dry) и волновой (Thermo Scientific Magna Ray) приставками;

Таблица 1. Состав бадделеитового концентрата, мас.%

Table 1. Composition of baddeleyite concentrate, wt.%

ZrO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	Примеси
72,83	0,86	10,28	0,89	10,19	0,25	2,35	1,35

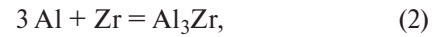
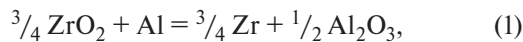
— испытания на микротвердость (H_{50}) по стандартной методике на приборе HNV-G21DT («Shimadzu», Япония);

— оценка пористости методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AUW-220D («Shimadzu», Япония);

— испытания на твердость HRA по стандартной методике на твердомере Метолаб 100 (Россия).

Основные результаты и их обсуждение

Синтез сплава протекает через стадию восстановления исходных оксидов циркония и никеля, сопровождается формированием интерметаллидов и суммарно, с определенной долей приближения, может быть представлен следующими уравнениями химических реакций [13]:



Значения энергии Гиббса составляют $\Delta G_{1000\text{K}} = -39$ кДж/моль у реакции (1), -28 кДж/моль (2), -105 кДж/моль (3) и -254 кДж/моль (4).

Исследовалось влияние переменного содержания циркония на структурообразование, характер распределения элементов в структурных составляющих сплава Al–Ni (50 мас.% Ni), полученного методом СВС-металлургии. Во всех синтезированных слитках на вертикальных срезах в нижней половине наблюдалась плотная структура без пор, в верхней половине пористость составляла порядка 20 %.

Дифрактограммы всех сплавов (рис. 1) имеют одинаковый характер и набор пиков. Разница за-

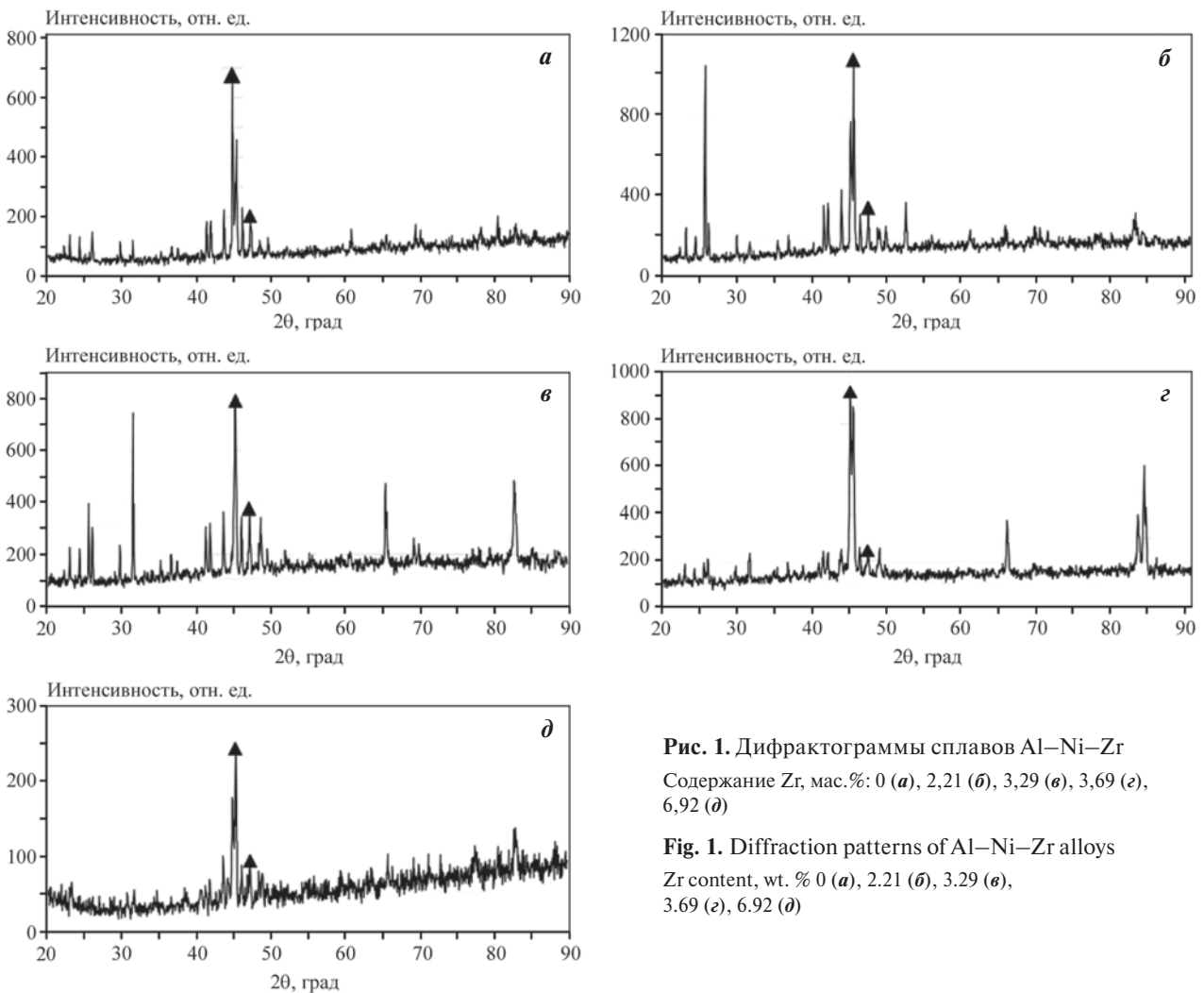
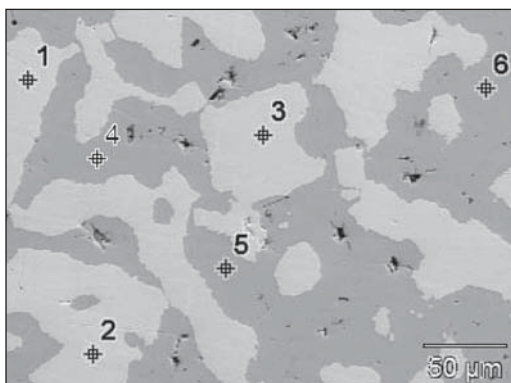


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов Al–Ni–Zr
Содержание Zr, мас. %: 0 (а), 2,21 (б), 3,29 (в), 3,69 (г), 6,92 (д)

Fig. 1. Diffraction patterns of Al–Ni–Zr alloys
Zr content, wt. % 0 (a), 2.21 (б), 3.29 (в), 3.69 (г), 6.92 (д)



Точки анализа элементов	Структурные составляющие	Содержание, ат.%	
		Al	Ni
1–3	Al ₃ Ni ₂	61,15	38,85
		Al _{61,15} Ni _{38,85} = Al _{1,57} Ni = Al _{3,14} Ni ₂ ≈ Al ₃ Ni ₂	
4–6	Al ₃ Ni	74,56	25,44
		Al _{74,56} Ni _{25,44} = Al _{2,43} Ni ≈ Al ₃ Ni	

Рис. 2. Микроструктура и распределение элементов в структурных составляющих сплава Al–Ni

Fig. 2. Microstructure and element distribution in structural components of the Al–Ni alloy

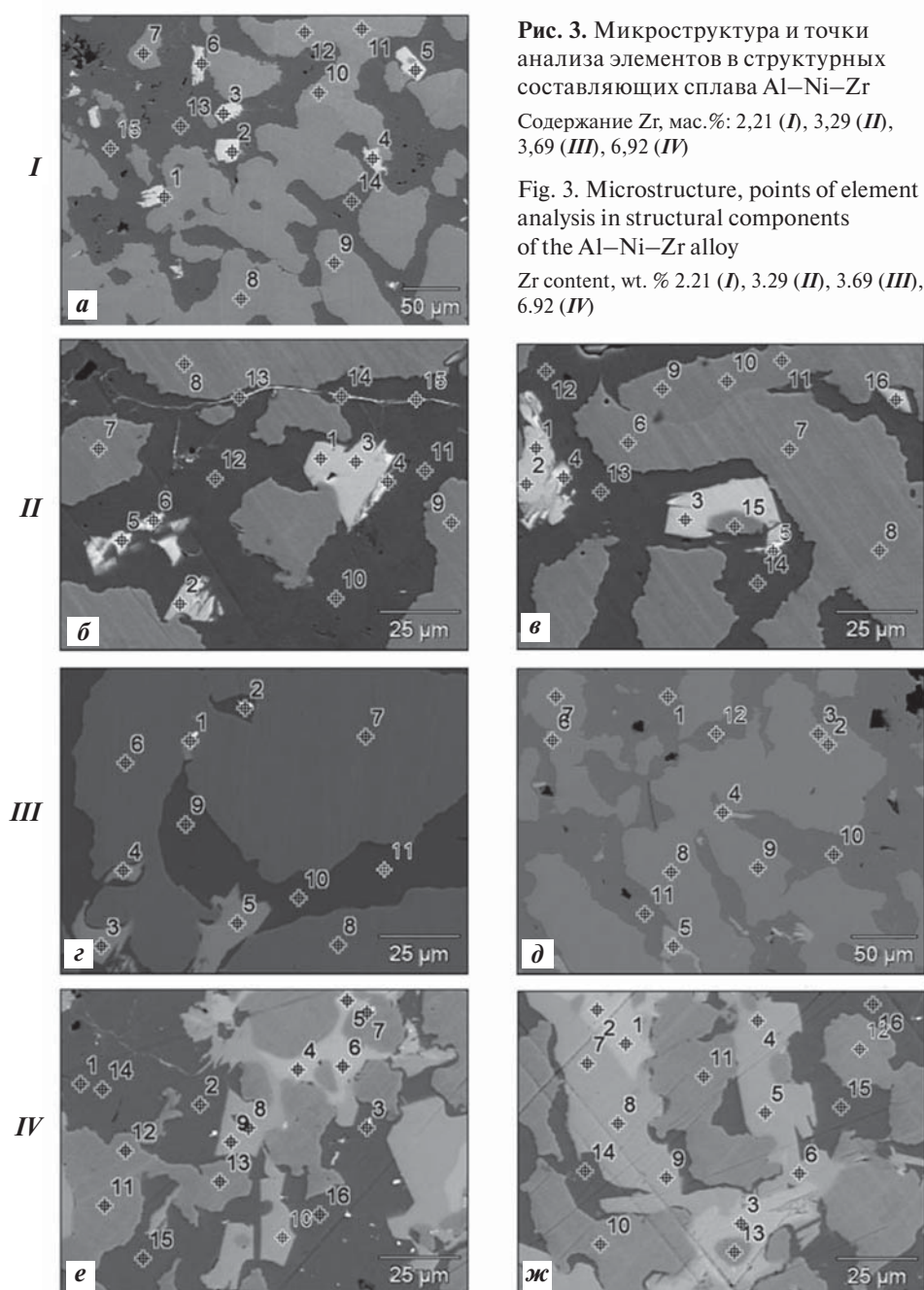


Рис. 3. Микроструктура и точки анализа элементов в структурных составляющих сплава Al–Ni–Zr

Содержание Zr, мас. %: 2,21 (I), 3,29 (II), 3,69 (III), 6,92 (IV)

Fig. 3. Microstructure, points of element analysis in structural components of the Al–Ni–Zr alloy

Zr content, wt. % 2.21 (I), 3.29 (II), 3.69 (III), 6.92 (IV)

Таблица 2. Влияние добавки циркония на содержание элементов (ат. %) в структурных составляющих сплава Al–Ni и их распределение

Table 2. Effect of zirconium additive on the content of elements (at. %) in structural components of the Al–Ni alloy and their distribution

Рисунок	Zr, мас. %	Al ₃ Ni ₂ или β'-фаза	Al ₃ Ni	Al ₂ (Ni, Zr)	Al ₂ (Ni, Zr, V, Hf, Ti)	Al ₃ (Zr, Ni, W, V, Ti, Fe)	Zr ₄ (Al, Ni, Hf, Ti)	Zr ₅ (Al, Ni, Hf, Ti)	Al(Si, Ni, V, Mn, Cr, W)
2	0	61,15 Al 38,85 Ni (1–3)	74,56 Al 25,44 Ni (4–6)	–	–	–	–	–	–
3, I	2,21	61,68 Al 38,3 Ni (7–12, а)	75,23 Al 24,77 Ni (13–15, а)	67,78 Al 19,46 Ni 12,76 Zr (1–6, а)	–	–	–	–	–
3, II	3,29	61,0 Al 39,0 Ni (7–9, б и 6–11, в)	74,4 Al 25,6 Ni (10–12, б и 12–14, в)	66,85 Al 21,79 Ni 13,3 Zr (1–3, б и в)	64,6 Al 21,79 Ni 0,6 Ti, 0,75 V 0,7 Hf (13–15, б)	72,6 Al 4,05 Ni 0,28 Ti 0,835 V 21,19 Zr 0,32 Fe 1,0 W (4–6, б и 4–5, в)	–	–	–
3, III	3,69	62,37 Al 37,63 Ni (6–8, г и 7–9, д)	75,53 Al 24,47 Ni (9–11, г и 10–12, д)	66,7 Al 19,3 Ni 13,24 Zr 0,78 Ti (3–5, г и 4–6, д)	–	–	9,01 Al 7,92 Ni 0,94 Ti 79,27 Zr 2,93 Hf (1, е и 2–3, д)	25,6 Al 11,45 Ni 0,56 Ti 59,76 Zr 2,63 Hf (2, е и 1, д)	–
3, IV	6,92	62,5 Al 35,63 Ni 1,83 Si (11–13, е и 10–13, ж)	76,85 Al 22,87 Ni 0,25 Si (14–16, е и ж)	65,0 Al 18,62 Ni 13,49, 2,87 Si (4–6, е и 1–3, ж)	–	52,56 Al 17,34 Ni 28,41 Zr 1,43 Hf 0,26 Ti (1, е)	–	–	39,06 Al 9,37 Ni 0,97 Cr 3,85 V 30,5 Si 0,75 Fe 1,0 Mn 12,95 W (2–3, е)
Примечание. В скобках приведены точки анализа, показанные на рис. 2 и 3.									

метна в относительной интенсивности рефлексов, что, вероятно, указывает на неодинаковые кристаллизационные процессы и преимущественный рост вдоль определенных атомных плоскостей. Идентифицирована фаза NiAl₃. Соединения с цирконием не обнаружены, что обусловлено малыми концентрациями данного металла в исходной смеси.

В исходном сплаве при кристаллизации в ходе СВС-процесса формируются следующие структурные составляющие (рис. 2). Алуминид никеля Al₃Ni₂ представляет β'-фазу — твердый раствор Ni в AlNi, находится в области левее сингулярной

точки кристаллизации AlNi. Его кристаллы имеют светлый оттенок и многогранную форму в виде зерен. Кристаллы Al₃Ni имеют серый оттенок и занимают основную площадь на шлифе.

На рис. 3 представлены микроструктуры и точки анализа в структурных составляющих образцов сплава Al–Ni–Zr, содержащих 2,21, 3,29, 3,69 и 6,92 мас.% циркония. С увеличением его содержания происходит усложнение структуры сплава с уменьшением общей объемной доли матричного сплава Al₃Ni и повышением плотности армирующих интерметаллидных фаз с цирконием.

В табл. 2 представлены элементный и фазо-

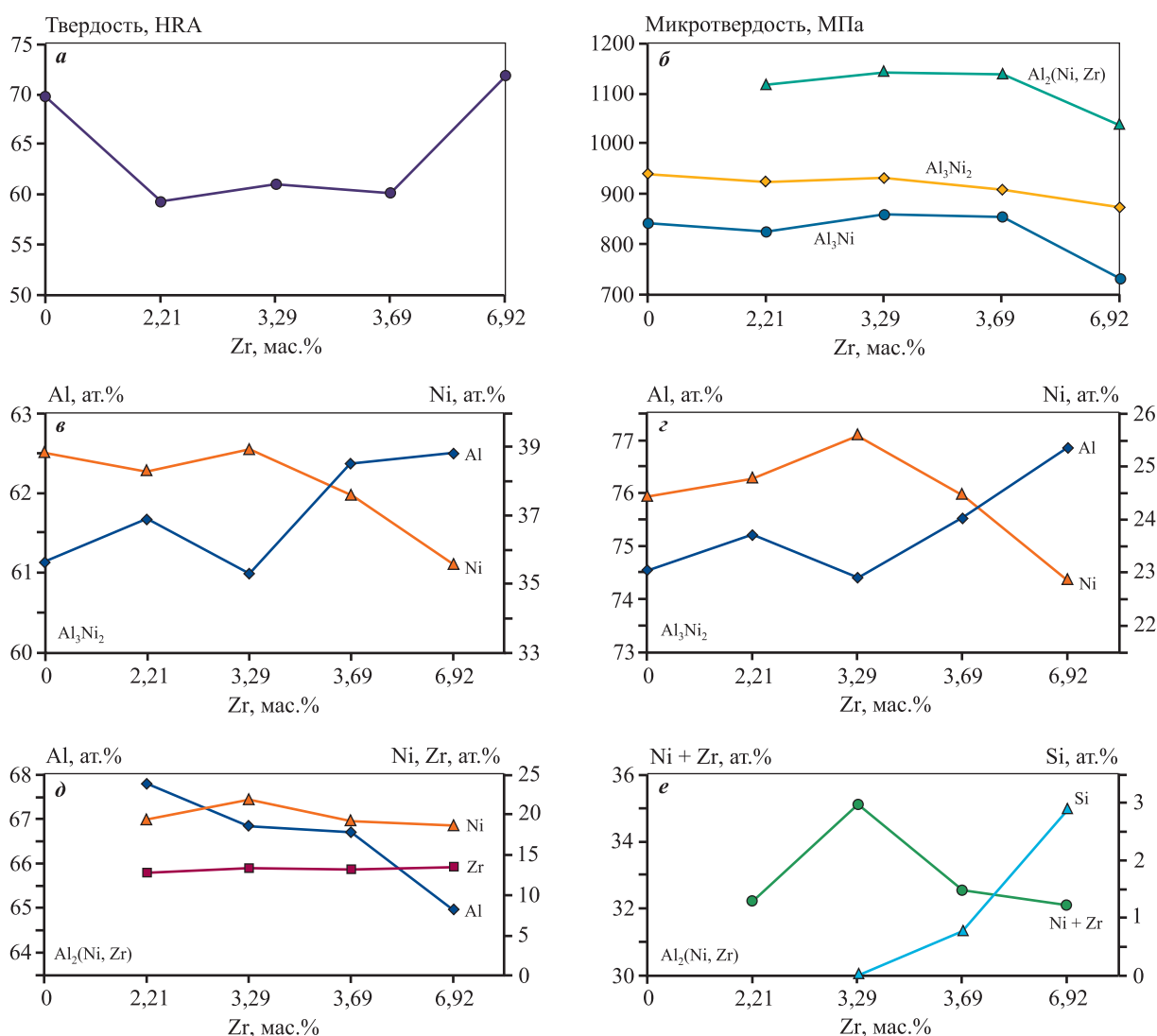


Рис. 4. Влияние циркония на состав и микротвердость алуминидов никеля в сплавах Al–Ni
 а – твердость, б – микротвердость матричных фаз, в – Al и Ni в Al₃Ni₂, г – Al и Ni в Al₃Ni₂, д – Al, Ni, Si в Al₂(Ni, Zr),
 е – Ni + Zr и Si в Al₂(Ni, Zr)

Fig. 4. Effect of zirconium on the composition and microhardness of nickel aluminides in Al–Ni alloys
 а – hardness, б – microhardness of matrix phases, в – Al and Ni in Al₃Ni₂, г – Al and Ni in Al₃Ni₂, д – Al, Ni, Si in Al₂(Ni, Zr),
 е – Ni + Zr and Si in Al₂(Ni, Zr)

вый составы структурных составляющих синтезированных сплавов. Как видно, во всех образцах идентифицированы фазы NiAl_3 и Ni_2Al_3 . Легирование цирконием усложняет фазовый состав сплава: во всех образцах формируется фаза $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$, а

с увеличением добавки циркония более 2,21 мас.% — $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Ni}, \text{W}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Fe})$, $\text{Zr}_4(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\text{Zr}_3(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$ и $\text{Al}(\text{Si}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{W})$.

Из рис. 4, а следует, что увеличение содержания циркония в сплаве Al–Ni способствует экстремальному изменению твердости с минимальным ее значением при 2,21 мас.% Zr. Для выяснения причин этого исследовалось влияние циркония на микротвердость структурных составляющих Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$.

Установлено, что микротвердость Al_3Ni_2 (β' -фазы) и Al_3Ni монотонно уменьшается до 6,92 мас.% Zr (см. рис. 4, б). Это обусловлено снижением растворимости никеля по мере повышения концентрации циркония (рис. 4, в–г). В соединении $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$ кроме низкого содержания никеля наблюдается повышенное содержание циркония (рис. 4, д). Кроме того, суммарное их количество Ni + Zr уменьшается, а концентрация кремния существенно возрастает в $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$ (рис. 4, е).

Таким образом, с увеличением содержания циркония в сплаве Al–Ni уменьшается микротвердость Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$, так как растворимость Ni и Ni + Zr падает.

Основной причиной повышения твердости сплавов системы Al–Ni–Zr при легировании 2,21–6,92 мас.% Zr является кристаллизация дополнительных интерметаллидных соединений (алюминидов Zr, W, Si и цирконидов никеля), обладающих высокой микротвердостью (табл. 3).

Таким образом, путем легирования сплава Al–Ni цирконием (более 2,21 мас. %) можно получить пластичную металлическую основу из Al_3Ni_2 , Al_3Ni , $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$ и высокотвердые интерметаллидные фазы $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Ni}, \text{W}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Fe})$, $\text{Zr}_4(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\text{Zr}_3(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$, $\text{Al}(\text{Si}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{W})$, повышающие твердость сплавов системы Al–Ni–Zr.

Выводы

1. Методами электронно-микроскопических исследований и микрорентгеноспектрального анализа элементов идентифицированы структурные составляющие в сплавах системы Al–Ni–Zr, содержащих 2,21, 3,29, 3,69 и 6,92 мас.% Zr.

2. Независимо от содержания циркония в сплаве Al–Ni–Zr кристаллизуются Al_3Ni_2 (β' -фаза), Al_3Ni и $\text{Al}_2(\text{Ni}, \text{Zr})$. Кроме них в исследованном сплаве кристаллизуются различные интерметаллиды, отличающиеся по стехиометрии и химиче-

Таблица 3. Кристаллизация интерметаллидных соединений в зависимости от содержания циркония в сплавах Al–Ni–Zr

Table 3. Crystallization of intermetallide compounds depending on the content of zirconium in Al–Ni–Zr alloys

Zr, мас.%	Соединение	Состав, ат.%
3,29	$\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Ni}, \text{W}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Fe})$	72,6 Al 4,05 Ni 0,28 Ti 0,835 V 21,19 Zr 0,32 Fe 1,0 W
3,29	$\text{Al}_2(\text{Zr}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Hf}, \text{Ti})$	64,6 Al 21,79 Ni 11,55 Zr 0,6 Ti 0,75 V 0,7 Hf
3,69	$\text{Zr}_4(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$	9,01 Al 7,92 Ni 0,94 Ti 79,27 Zr 2,93 Hf
3,69	$\text{Zr}_3(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$	25,6 Al 11,45 Ni 0,56 Ti 59,76 Zr 2,63 Hf
6,92	$\text{Al}_2(\text{Si}, \text{W}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Mn})_3$	39,06 Al 9,37 Ni 0,97 Cr 3,85 V 30,5 Si 0,75 Fe 1,0 Mn 12,95 W 1,58 Ti
6,92	$\text{Al}(\text{Zr}, \text{Ni}, \text{Hf}, \text{Ti})$	52,56 Al 17,34 Ni 28,41 Zr 1,43 Hf 0,26 Ti

скому составу: алюминиды циркония, вольфрама, кремния и цирконид никеля.

3. Установлена закономерность изменения растворимости никеля в Al_3Ni_2 (β' -фазе) и Al_3Ni , а также никеля с цирконием в $Al_2(Ni, Zr)$ при повышении содержания циркония в сплаве Al–Ni–Zr:

— уменьшается количество никеля в Al_3Ni_2 и Al_3Ni ;

— снижаются концентрации Ni, Al и Ni + Zr в $Al_2(Ni, Zr)$;

— содержание кремния, наоборот, возрастает.

4. Установлена закономерность уменьшения микротвердости Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $Al_2(Ni, Zr)$ в зависимости от содержания циркония в сплаве Al–Ni–Zr.

5. Легирование сплава Al–Ni цирконием (более 2,21 мас. %) способствует повышению твердости, несмотря на уменьшение микротвердости металлической основы Al_3Ni_2 , Al_3Ni и $Al_2(Ni, Zr)$

6. Основной причиной повышения твердости сплавов Al–Ni–Zr является кристаллизация комплексных интерметаллидных фаз — алюминидов Zr, W, Si и цирконидов Ni. Таким образом, обеспечивается структура, соответствующая принципу Шарпи.

7. В связи с развитостью структуры и фазового состава, а также повышением твердости можно предположить, что сплавы с добавкой 6,92 мас.% Zr являются наиболее жаропрочными и износостойкими из синтезированных, что, в свою очередь, можно использовать в условиях повышенного износа и высоких температур.

Список литературы/References

- Wu D.L., Dahl K.V., Christiansen T.L., Montgomery M., Hald J. Corrosion behaviour of Ni and nickel aluminide coatings exposed in a biomass fired power plant for two years. *Surface and Coatings Technology*. 2019;(362):355–365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.129>
- Dey G.K. Physical metallurgy of nickel aluminides. *Sadhana*. 2003;1(28):247–262. <https://doi.org/10.1007/BF02717135>
- Talaş Ş. Nickel aluminides. In: *Intermetallic Matrix Composites*. Woodhead Publishing, Sawston, 2018. P. 37–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00003-0>
- Baker I., Munroe P.R. Improving intermetallic ductility and toughness. *Journal of Metals*. 1988;2(40):28–31. <https://doi.org/10.1007/BF03258828>
- 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>
- Stoloff N. S., Koch C.C., Liu C.T., Izumi O. High-temperature ordered intermetallic alloys II. In: *Materials Research Society Proceedings of the Second Symposium* (Boston, MA, Dec. 2–4, 1986.). Troy, NY (USA): Rensselaer Polytechnic Inst., 1987. P. 3–11. <https://doi.org/10.1557/PROC-81-3>
- Ponomareva A.V., Vekilov Y.K., Abrikosov I.A. Effect of Re content on elastic properties of B2 NiAl from ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 586:274–278. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.103>
- Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*. 2015;79:136–146. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.09.003>
- Ameri S., Sadeghian Z., Kazeminezhad I. Effect of CNT addition approach on the microstructure and properties of NiAl–CNT nanocomposites produced by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2016;76:41–48. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.06.010>
- Gostishchev V., Ri E., Ri H., Kim E., Ermakov M., Khimukhin S., Deev V., Prusov E. Synthesis of complex-alloyed nickel aluminides from oxide compounds by aluminothermic method. *Metals*. 2018;6(8):439. <https://doi.org/10.3390/met8060439>
- Röyset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *International Materials Reviews*. 2005;1(50):19–44. <https://doi.org/10.1179/174328005X14311>
- Michi R.A., Plotkowski A., Shyam A., Dehoff R.R., Babu S.S. Towards high-temperature applications of aluminium alloys enabled by additive manufacturing. *International Materials Reviews*. 2022;67(3):298–345. <https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1951580>
- Prusov E.S., Panfilov A.A., Kechin V.A. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2017;58(3):308–316. <https://doi.org/10.3103/S1067821217030154>
- Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast intermetallic alloys by SHS under high gravity. *Acta Physica Polonica A*. 2011;120(2):331–335. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.120.331>
- Амосов А.П., Луц А.Р., Латухин Е.И., Ермошкин А.А. Применение процессов СВС для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016;(1):39–49. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-39-49>

- Amosov A.P., Luts A.R., Latukhin E.I., Ermoshkin A.A. Application of SHS processes for in situ production of aluminum matrix composite materials discretely reinforced with titanium carbide nanoparticles. Review. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57(2):106–112. <https://doi.org/10.3103/S1067821216020024>
16. Tiwary C., Gunjal V., Banerjee D., Chattopadhyay K. Intermetallic eutectic alloys in the Ni–Al–Zr system with attractive high temperature properties. *MATEC Web of Conferences. — EDP Sciences*. 2014;14:01005. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141401005>
17. Fukumoto M., Yokota T., Hara M. Formation of Ni aluminate containing Zr by synchronous electrodeposition of Al and Zr and cyclic-oxidation resistance. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2010;74(9):584–591.
18. Wang L., Yao Ch., Shen J., Zhang Yu. Microstructures and compressive properties of NiAl–Cr (Mo) and NiAl–Cr eutectic alloys with different Fe contents. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;744:593–603. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.085>
19. Левашов Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом МИСИС, 2011. 377 с.
20. Hassan A.I., El-Fawakhry M.K., Hamed A., Mattar T. Monitoring the effect of alloying elements segregation in Fe Mn Ni Al high entropy alloy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2022;2368(1):012010.1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2368/1/012010>
21. Khimukhin S.N., Kim E.D., Ri E.H. Synthesis of NiAl composite alloys by metallurgy method. *Materials Today: Proceedings*. 2019;19:2278–2282. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.597>
22. Ри Э.Х., Ри Хосен, Ким Е.Д., Ермаков М.А. Структурообразование, ликвационные процессы и микротвердость структурных составляющих сплавов Al–Ni–Zr, синтезированных из оксида никеля NiO и бадделеитового концентрата методом СВС-металлургии. *Цветные металлы*. 2021;(7):58–64. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.07.07>
- Ri E.Kh., Ri Kh., Kim E.D., Ermakov M.A. The structure, segregation and microhardness of the structural components of the Al–Ni–Zr alloys synthesized from nickel oxide NiO and brazilite concentrate by means of SHS metallurgy. *Tsvetnye Metally*. 2021;(7):58–64. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.07.07>
23. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А., Овчинников Л.А. Фазаобразование при алюмотермическом восстановлении ZrO₂. *Неорганические материалы*. 2012;48(8):927–927.
- Agafonov S.N., Krasikov S.A., Ponomarenko A.A., Ovchinnikov L.A. Phase Formation in the Aluminothermic Reduction of ZrO₂. *Inorganic Materials*. 2012; 48(8):813–820. <https://doi.org/10.1134/S0020168512070011>
24. Bazhin V.Y., Kosov Y.I., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Synthesis of aluminum-based scandium–yttrium master alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015;(7):516–520. <https://doi.org/10.1134/S0036029515070034>

Информация об авторах

Хосен Ри – д.т.н., профессор кафедры «Литейное производство и технология металлов», Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ). <https://orcid.org/0000-0001-7633-8989>
E-mail: opirus@list.ru

Эрнст Хосенович Ри – д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Литейное производство и технология металлов», ТОГУ. <https://orcid.org/0000-0001-7784-1252>
E-mail: erikri999@mail.ru

Михаил Александрович Ермаков – к.т.н., доцент кафедры «Литейное производство и технология металлов», ТОГУ. <https://orcid.org/0000-0001-6525-2004>
E-mail: ermakovma@yandex.ru

Евгений Давидович Ким – к.т.н., преподаватель кафедры «Литейное производство и технология металлов», ТОГУ. <https://orcid.org/0000-0002-0175-0503>
E-mail: jenya_1992g@mail.ru

Information about the authors

Khosen Ri – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Foundry and Metal Technology, Pacific State University. <https://orcid.org/0000-0001-7633-8989>
E-mail: opirus@list.ru

Ernst Kh. Ri – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Foundry and Metal Technology, Pacific State University. <https://orcid.org/0000-0001-7784-1252>
E-mail: erikri999@mail.ru

Mikhail A. Ermakov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Foundry and Metal Technology, Pacific State University. <https://orcid.org/0000-0001-6525-2004>
E-mail: ermakovma@yandex.ru

Evgeniy D. Kim – Cand. Sci. (Eng.), Lecturer, Department “Foundry and Technology of Metals”, Pacific State University. <https://orcid.org/0000-0002-0175-0503>
E-mail: jenya_1992g@mail.ru

Вклад авторов

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

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

М.А. Ермаков – обеспечение ресурсами, проведение испытаний образцов, формулировка выводов.

Е.Д. Ким – осуществление расчетов, подготовка эксперимента, проведение экспериментов, подготовка текста статьи.

Contribution of the authors

Kh. Ri – formation of the main concept, goal and objectives of the study, preparation of the text, formulation of conclusions.

E.Kh. Ri – conducting the calculations, analysis of the research results.

M.A. Ermakov – provision of the resources, testing the samples, formulation of the conclusions.

E.D. Kim – coconducting the calculations, preparation and management of the experiment, conducting the experiments, writing the text.

Статья поступила в редакцию 06.12.2022, доработана 02.05.2023, подписана в печать 19.05.2023

The article was submitted 06.12.2022, revised 02.05.2023, accepted for publication 19.05.2023