

На правах рукописи



Николаев Семён Владимирович

**Совместное легирование никеля рением
и переходными металлами V – VI групп**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре общей химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Слюсаренко Евгений Михайлович**
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Томилин Игорь Аркадьевич**
доктор химических наук, профессор
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Курбатова Елена Ивановна
кандидат химических наук, доцент
НИЯУ МИФИ

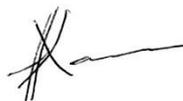
Ведущая организация: ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Защита состоится «16» мая 2014 года в 16 часов 30 минут на заседании
Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском
государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991,
Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ,
ауд. 446.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте химического
факультета МГУ имени М.В.Ломоносова <http://www.chem.msu.su>. Текст
автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «16» марта 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
Д 501.001.51, кандидат химических наук



Хасанова Нелли Ракиповна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Повышенный интерес к многокомпонентному легированию никеля связан с поиском новых составов жаропрочных и жаростойких сплавов на основе никелевого твёрдого раствора. Современные никелевые суперсплавы содержат до 13 легирующих компонентов и характеризуются сочетанием высоких механических характеристик с устойчивостью к воздействию окислительных сред в интервале температур 650 – 1100 °С. Такой комплекс свойств обуславливает широкое применение этих сплавов при производстве турбин энергетических установок и авиационных двигателей [1]. В настоящее время поиск новых жаропрочных и жаростойких легированных никелевых сплавов активно продолжается, и на сегодняшний день разрабатывается уже шестое поколение никелевых суперсплавов.

Физико-химический процесс, лежащий в основе технологии получения дисперсионно-твердеющих сплавов, – это распад пересыщенного легирующими элементами твёрдого раствора на основе никеля с образованием мелкодисперсных выделений упрочняющей фазы. По существу, процесс получения таких сплавов включает три этапа: 1) отливка сплавов определённого состава; 2) гомогенизация сплавов (при температурах 1357 – 1503 К; 3) дисперсионное твердение сплавов (при температуре 1033 – 1375 К) [1]. Все этапы, включая выбор исходного состава сплава, связаны со строением диаграммы фазовых равновесий, включающей все компоненты сплава. Основными легирующими элементами жаропрочных и жаростойких никелевых сплавов являются переходные металлы V – VI групп и рений. Однако отсутствие информации о строении диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем затрудняет поиск оптимальных составов этих сплавов даже для основных легирующих компонентов.

В связи с этим, исследование изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем, включающих фазовую область γ_{Ni} + упрочняющая фаза, является актуальной задачей.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы – установление фазовых равновесий с участием никелевого твёрдого раствора в четырёхкомпонентных системах никеля, рения и переходных металлов V-VI групп, содержащих упрочняющую фазу $\alpha-Ni_3(Nb,Ta)$, а

также определение области дисперсионного твердения никелевых сплавов системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo и исследование взаимного влияния легирующих элементов на свойства упрочнённых сплавов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Определить фазовые равновесия в девяти четырёхкомпонентных системах при 1375 К: Ni-Re-V-Nb; Ni-Re-V-Ta; Ni-Re-Nb-Ta; Ni-Re-Cr-Nb; Ni-Re-Mo-Nb; Ni-Re-W-Nb; Ni-Re-Cr-Ta; Ni-Re-Mo-Ta; Ni-Re-W-Ta.
2. Осуществить полиэдрацию диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К на основе информации о строении изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем.
3. Произвести экспериментальное определение максимальной растворимости легирующих компонентов в никелевом твёрдом растворе при 1375 и 1200 К и аналитическое описание его поверхности в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo.
4. Изучить зависимость твёрдости и устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе от состава совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом никелевых дисперсионно-упрочнённых сплавов.

Научная новизна

В настоящей работе впервые:

- с использованием современных методов физико-химического анализа установлены фазовые равновесия при 1375 К в девяти четырёхкомпонентных системах: Ni-Re-V-Nb; Ni-Re-V-Ta; Ni-Re-Nb-Ta; Ni-Re-Cr-Nb; Ni-Re-Mo-Nb; Ni-Re-W-Nb; Ni-Re-Cr-Ta; Ni-Re-Mo-Ta; Ni-Re-W-Ta и предложен способ представления четырёхфазных и непроецирующихся трёхфазных равновесий в виде графа взаимосвязи четырёхфазных равновесий;
- с использованием метода графов, информации о строении изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем получены данные о фазовых равновесиях в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К;
- проведено экспериментальное определение максимальной растворимости легирующих компонентов в никелевом твёрдом растворе при 1375 и 1200 К

и аналитическое описание кусочно-непрерывной функцией его поверхности в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К, построены графические проекции поверхности никелевого твёрдого раствора в четырёхкомпонентных системах Ni-Re-Cr-Nb, Ni-Re-Mo-Nb, Ni-Re-Cr-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo на треугольник составов, выраженных в относительных концентрациях легирующих компонентов;

- определены закономерности изменения твёрдости дисперсионно-упрочнённых никелевых сплавов системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo, вызванные взаимным влиянием легирующих элементов;
- построены диаграммы состав-структура-твёрдость для тройных систем Ni-Re-Nb, Ni-Re-Cr, Ni-Re-Mo, Ni-Nb-Cr, Ni-Nb-Mo, Ni-Cr-Mo;
- произведена оценка взаимного влияния элементов на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К однофазных и дисперсионно-упрочнённых никелевых сплавов пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в настоящей работе данные о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах на основе никеля, рения и переходных металлов V-VI групп и взаимной растворимости легирующих компонентов в никелевом твёрдом растворе являются фундаментальной научной базой для моделирования и термодинамического расчёта фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

На основе полученных данных может осуществляться научный поиск оптимальных составов перспективных жаропрочных и жаростойких сплавов, а также композиционных материалов на их основе.

Представленные в работе результаты являются частью исследований, проведённых при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00977 «Фундаментальные основы комплексного легирования никелевых и кобальтовых суперсплавов»).

Положения, выносимые на защиту:

1. Фазовые равновесия в девяти четырёхкомпонентных системах при 1375 К: Ni-Re-V-Nb, Ni-Re-V-Ta, Ni-Re-Nb-Ta, Ni-Re-Cr-Nb, Ni-Re-Mo-Nb, Ni-Re-W-Nb, Ni-Re-Cr-Ta, Ni-Re-Mo-Ta, Ni-Re-W-Ta;

2. Полиэдрация диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К методом графов;
3. Экспериментальное определение максимальной растворимости легирующих компонентов в никелевом твёрдом растворе при 1375 и 1200 К и аналитическое описание поверхности твёрдого раствора на основе никеля кусочно-непрерывной функцией в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К;
4. Зависимость твёрдости от состава совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом никелевых дисперсионно-упрочнённых сплавов;
5. Зависимость устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К от состава совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом никелевых сплавов.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены на VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвящённой 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова (Черноголовка, 29 октября – 2 ноября 2012 года), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2012» (Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 9 – 13 апреля 2012 года), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 8 – 13 апреля 2013 года), X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Россия, г. Самара, 02 – 05 июля 2013 г.), XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, Ukraine, September 22 – 26, 2013), 4-th International conference HighMatTech (October 7 – 11, 2013, Kiev, Ukraine).

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах из перечня, рекомендованного ВАК, и 6 тезисов докладов на международных конференциях.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнены: сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, синтез и термообработка сплавов, подготовка образцов для исследования, исследования сплавов методами сканирующей электронной

микроскопии, электронно-зондового микроанализа, измерение твёрдости и устойчивости сплавов к высокотемпературному окислению на воздухе, обработка экспериментальных данных, полученных вышеуказанными методами, а также методами рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа. Формулировка темы исследования, постановка исследовательских задач, интерпретация полученных результатов, формулирование выводов проводились совместно с научным руководителем.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, методика эксперимента, результаты и их обсуждение), заключения, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 158 страницах, включает 31 таблицу и 82 рисунка. Список литературы содержит 167 цитируемых источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы и сформулированы основные задачи исследования.

В первой главе рассмотрены аспекты, касающиеся состава, структуры, свойств и получения никелевых суперсплавов, приведена характеристика метода построения многокомпонентных диаграмм фазовых равновесий с помощью графов, представлен анализ литературных данных о строении диаграмм фазовых равновесий двух-, трёх- и многокомпонентных систем никеля, рения и переходных металлов V-VI групп, приведена характеристика фаз, образующихся в этих системах, а также рассмотрены подходы к описанию поверхностей раздела фаз в многокомпонентных многофазных системах и вопросы окислительной устойчивости никелевых сплавов, содержащих рений, ниобий, хром и молибден.

Во второй главе представлено описание методики синтеза сплавов, обоснован выбор режимов термообработки, а также охарактеризованы методы исследования. Выбор температуры гомогенизирующего отжига обусловлен строением диаграмм фазовых равновесий двух- и трёхкомпонентных систем, а также температурным режимом, используемым при получении никелевых дисперсионно-твердеющих сплавов.

Синтез сплавов проводили из простых веществ (никель, хром, молибден и вольфрам чистотой не менее 99,95 мас. %; рений, ванадий, ниобий и тантал чистотой не менее 99,80 мас. %) в дуговой печи в атмосфере аргона с многократным переплавом.

Гомогенизирующий отжиг сплавов, предварительно помещённых в двойные вакуумированные кварцевые ампулы, проводили в трубчатой печи электросопротивления. Между стенками ампул помещали циркониевую стружку для поглощения кислорода.

Для определения фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах никеля и рения с переходными металлами V-VI групп гомогенизирующий отжиг проводили при 1375 К в течение 1200 часов.

Для построения поверхностей никелевого твёрдого раствора в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo гомогенизирующий отжиг сплавов проводили при 1375 К в течение 500 часов и при 1200 К в течение 1000 часов.

Для определения твёрдости сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при 1375 К в течение 48 часов и отжигу дисперсионного твердения при 1200 К в течение 24 часов. Подобный температурно-временной режим, используется при термической обработке никелевых суперсплавов [1].

Микроструктуру и элементный состав сплавов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на автодифрактометре «STOE STADI P» в геометрии на пропускание (Ge-монокроматор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$), а также на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения (Ge-монокроматор). Для идентификации фаз и расчёта параметров решётки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW v.1.06 и FullProf.

Дифференциальный термический анализ проводили на установке-термоанализаторе «Jupiter STA 449 F1» (Netzsch GmbH). Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере гелия высокой чистоты ($p = 105$ Па) при постоянной скорости 20 град/мин. Точность определения температуры составляла ± 1 град.

Измерение твёрдости сплавов проводили на приборе «Buehler micromet 5103» по Виккерсу при номинальном значении нагрузки 0,9807 Н. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с.

Для определения высокотемпературной окислительной устойчивости сплавов на воздухе образцы, предварительно гомогенизированные в вакуумированных кварцевых ампулах при 1375 К в течение 24 часов, выдерживались на воздухе в трубчатых печах электросопротивления при 1200 К в течение 50 часов. Окисленные зоны сплавов исследовались на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450». Для оценки изменения массы образцов осуществлялось их взвешивание на аналитических весах «Adventurer Ohaus RV214» (дискретность 0,1 мг, точность $\pm 0,3$ мг) до и после окисления. Перед взвешиванием окисленные образцы очищались от окалина, промывались водой, осушались, промывались этиловым спиртом и помещались в эксикатор на 1 час. По результатам взвешивания образцов находили относительное изменение их массы (w , в %) как отношение разности масс образца после окисления и исходного образца к массе исходного образца.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты и проведено их обсуждение.

Полиэдрация диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем никеля, рения и переходных металлов V-VI групп и пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo

Прогнозирование строения изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий четырёхкомпонентных систем никеля и рения с переходными металлами V-VI групп при 1375 К осуществляли методом графов [2, 3].

При полиэдрации четырёхкомпонентных изотерм диаграмм фазовых равновесий методом графов необходимо выполнить 5 последовательных шагов, рассмотренных на примере полиэдрации системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К:

1. Формализация строения четырёх трёхкомпонентных изотерм в виде графов, включающих все фазы каждой тройной системы и все трёхфазные равновесия (рисунок 1).

2. Определение числа фаз (числа вершин суммарного графа) в четырёхкомпонентной системе и сложение полученных на первом шаге графов тройных изотерм в суммарный граф изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий четырёхкомпонентной системы.

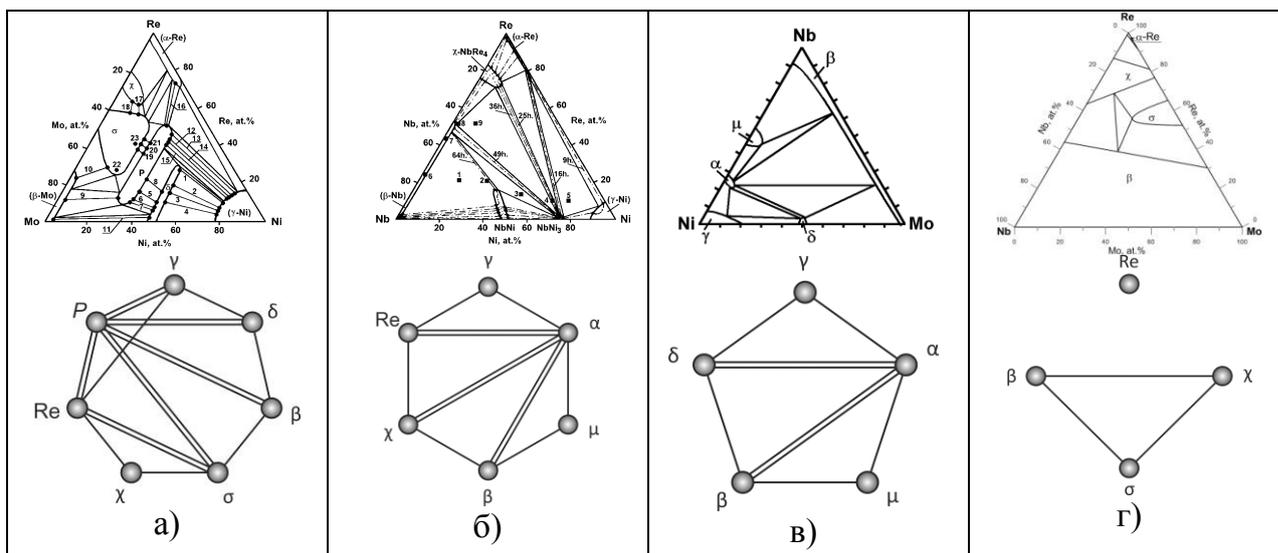


Рисунок 1. Изотермические сечения трёхкомпонентных систем и их графы при 1375 К: а) Ni-Re-Mo; б) Ni-Re-Nb; в) Ni-Nb-Mo; г) Re-Nb-Mo.

Суммарный граф¹ системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К, содержащий фазы (в скобках указан структурный тип) γ (Cu), α (TiAl_3), P ($\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$), σ ($\text{Cr}_{0,49}\text{Fe}_{0,51}$), χ ($\alpha\text{-Mn}$), β (W), δ (MoNi), Re (Mg) и μ (W_6Fe_7), представлен на рисунке 2 а.

3. *Разделение суммарного графа на подграфы рекомбинирующих² и вырождающихся³ трёхфазных равновесий, подграфы четырёхфазных равновесий и остаточный граф⁴ (в случае если в четырёхкомпонентной системе существует не менее двух четырёхфазных равновесий, соединённых в единый блок).* Трёхфазное равновесие $\mu+\beta+\alpha$ рекомбинирует с образованием области соответствующего трёхфазного равновесия на изотерме четверной системы (рисунок 2 б) и, следовательно, не принимает участия в образовании четырёхфазных равновесий. Исключая его из суммарного графа, получим остаточный граф, который содержит восемь фаз (рисунок 2 в).

¹ Суммарный граф – граф n -компонентной системы, получаемый путём сложения графов $(N-1)$ -фазных равновесий $(n-1)$ -компонентных систем, образующих n -компонентную систему.

² Рекомбинирующие N -фазные равновесия – N -фазные ($N \geq 2$) равновесия, существующие в трёх или более n -компонентных системах и образующие в системе большей мерности общую область N -фазного равновесия.

³ Вырождающееся равновесие – N -фазное равновесие n -компонентной системы, переходящее в $(n+1)$ -компонентной системы в $(N-1)$ -фазное равновесие.

⁴ Остаточный граф – граф, представляющий собой в n -компонентной системе блок из N -фазных равновесий, который нельзя разложить на отдельные подграфы N -фазных равновесий без дополнительной информации о существовании $(N-1)$ -фазных непроецирующихся равновесий.

4. Анализ остаточного графа, основанный на использовании известной информации о строении графов подобных систем, с целью выбора наиболее вероятных вариантов разложения.

На остаточном графе системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К отсутствуют полные графы четырёхфазных равновесий, что свидетельствует о наличии как минимум одного непроецирующегося двухфазного равновесия¹.

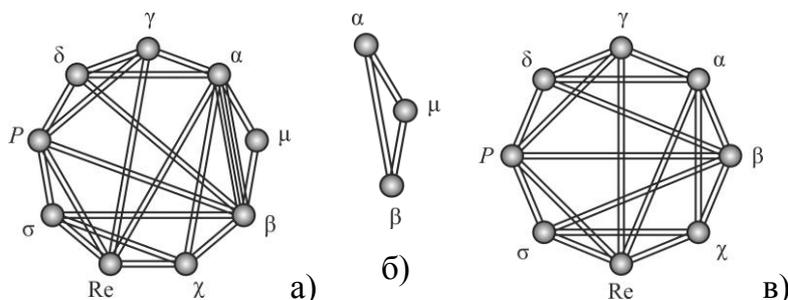


Рисунок 2. Графы четырёхкомпонентной системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К: а) суммарный граф; б) граф рекомбинирующего равновесия $\alpha+\beta+\mu$; в) остаточный граф.

Следовательно, необходима проверка всех двухфазных равновесий, отсутствующих на остаточном графе. Основываясь на аналогии в образовании фазовых равновесий в четырёхкомпонентных системах Ni-Re-Me₁-Me₂ и Ni-Cr-Me₁-Me₂ (Me₁ и Me₂ – переходные металлы V-VI групп) при замещении хрома на рений, в частности, в системе Ni-Cr-Nb-Mo [3], было сделано предположение о существовании двух двухфазных равновесий $\alpha+\sigma$ и $\alpha+P$ в системе Ni-Re-Nb-Mo. При существовании этих двухфазных равновесий в системе реализуются семь четырёхфазных равновесий, представленных на рисунке 3.

Четырёхфазные равновесия, существующие в четырёхкомпонентной системе, можно представить в виде графа, вершины которого представляют собой четырёхфазные равновесия, а рёбрами являются трёхфазные непроецирующиеся равновесия (рисунок 3 в). Граф такого типа предложено называть графом взаимосвязи четырёхфазных равновесий. В четырёхкомпонентной системе Ni-Re-Nb-Mo этот граф представляет собой два кольца, образующиеся вокруг двухфазных равновесий $\alpha+\sigma$ и $\alpha+P$. Достаточным условием доказательства существования такого набора четырёхфазных равновесий могло бы служить экспериментальное установление непроецирующихся трёхфазных равновесий, изображённых на рисунке 3 в.

¹ Нпроецирующееся N -фазное равновесие – впервые образующееся в $(n+1)$ -компонентной системе N -фазное равновесие, которое не существует ни в одной из $n+1$ n -компонентных систем, образующих $(n+1)$ -компонентную систему, т.е. это N -фазное равновесие не имеет проекций на изотермические сечения диаграмм фазовых равновесий n -компонентных систем, образующих $(n+1)$ -компонентную систему.

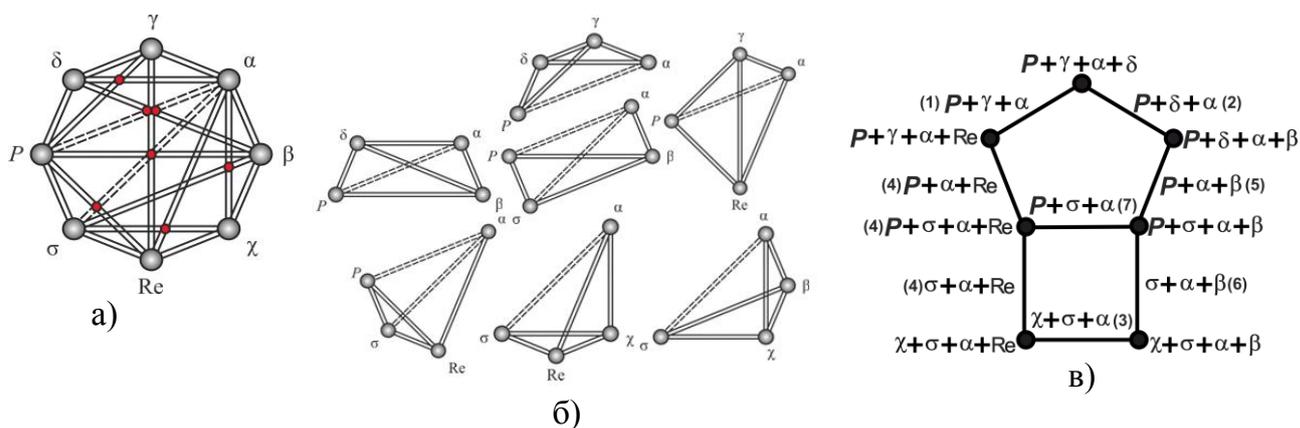


Рисунок 3. Разложение четырёхкомпонентной системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К: а) остаточный граф с отмеченными непроецирующимися двухфазными равновесиями $\alpha+\sigma$ и $\alpha+P$; б) графы четырёхфазных равновесий; в) граф взаимосвязи четырёхфазных равновесий (в скобках указан номер сплава (таблица 1), подтверждающего существование непроецирующегося трёхфазного равновесия).

5. Экспериментальное построение изотермического сечения четырёхкомпонентной системы. Анализ синтезированных сплавов экспериментально подтвердил (таблица 1, рисунок 4) существование всех непроецирующихся трёхфазных равновесий, образующихся в четырёхкомпонентной системе Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К (рисунок 3 в).

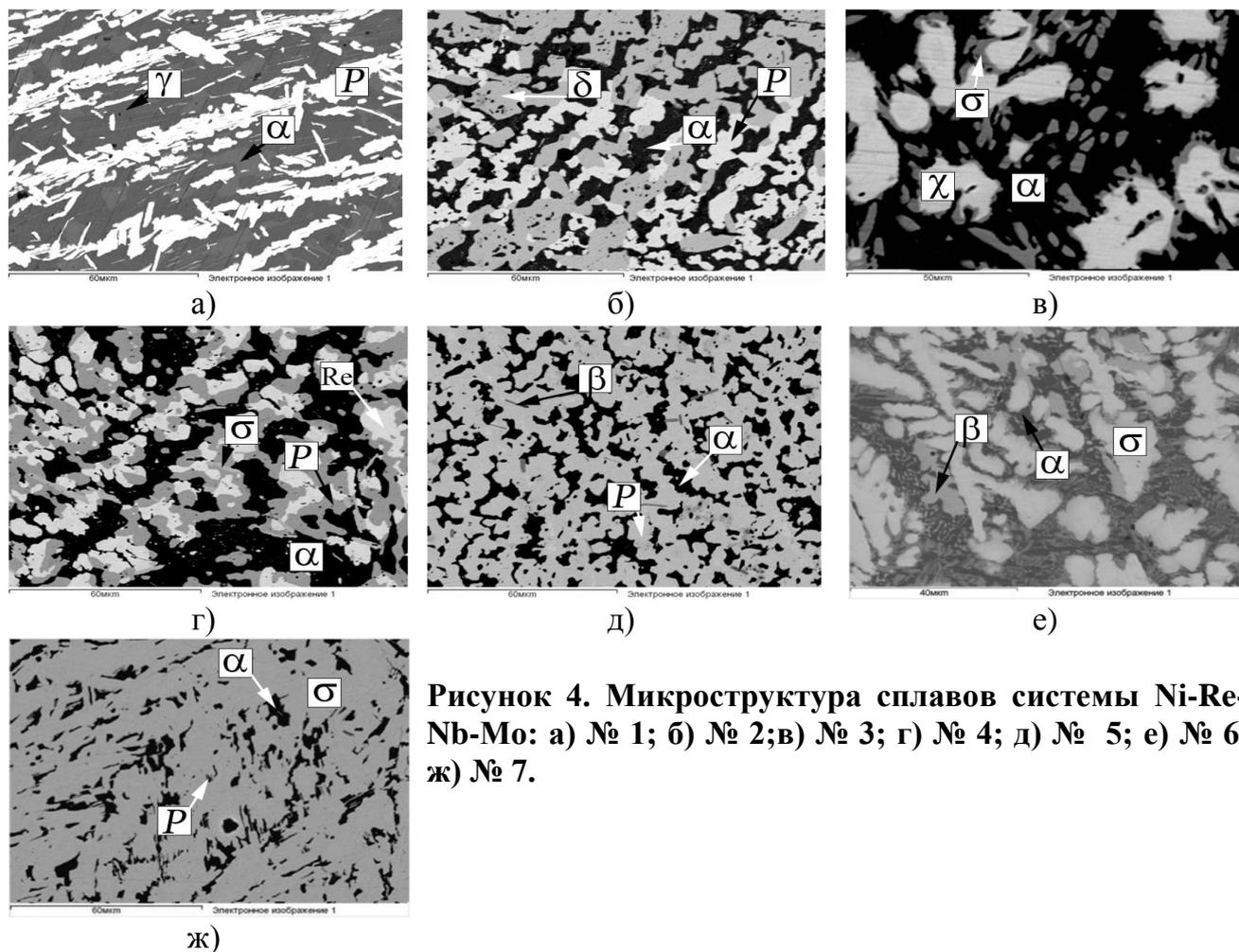


Рисунок 4. Микроструктура сплавов системы Ni-Re-Nb-Mo: а) № 1; б) № 2; в) № 3; г) № 4; д) № 5; е) № 6, ж) № 7.

Таблица 1. Состав сплавов и соответствующие фазовые равновесия системы Ni-Re-Nb-Mo при 1375 К

№ сплав	Концентрация элементов, ат. %				Фазовое равновесие
	Ni	Re	Nb	Mo	
1	61,3	13,3	11,5	13,9	$P+\alpha+\gamma$
2	48,4	4,4	8,7	38,5	$\alpha+\delta+P$
3	39,8	33,1	13,6	13,5	$\sigma+\alpha+\chi$
4	42,7	37,2	10,9	9,2	$\alpha+P+\sigma+Re$
5	40,4	11,5	7,3	40,8	$\alpha+\beta+P$
6	35,4	20,5	27,4	16,7	$\alpha+\beta+\sigma$
7	34,1	43,1	6,1	16,7	$\alpha+\sigma+P$

Аналогичным образом были исследованы четырёхкомпонентные системы Ni-Re-V-Nb, Ni-Re-V-Ta, Ni-Re-Nb-Ta, Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-W, Ni-Re-Ta-Cr, Ni-Re-Ta-Mo, Ni-Re-Ta-W при 1375 К. Графы взаимосвязи четырёхфазных равновесий, указанных четырёхкомпонентных систем, приведены на рисунке 5.

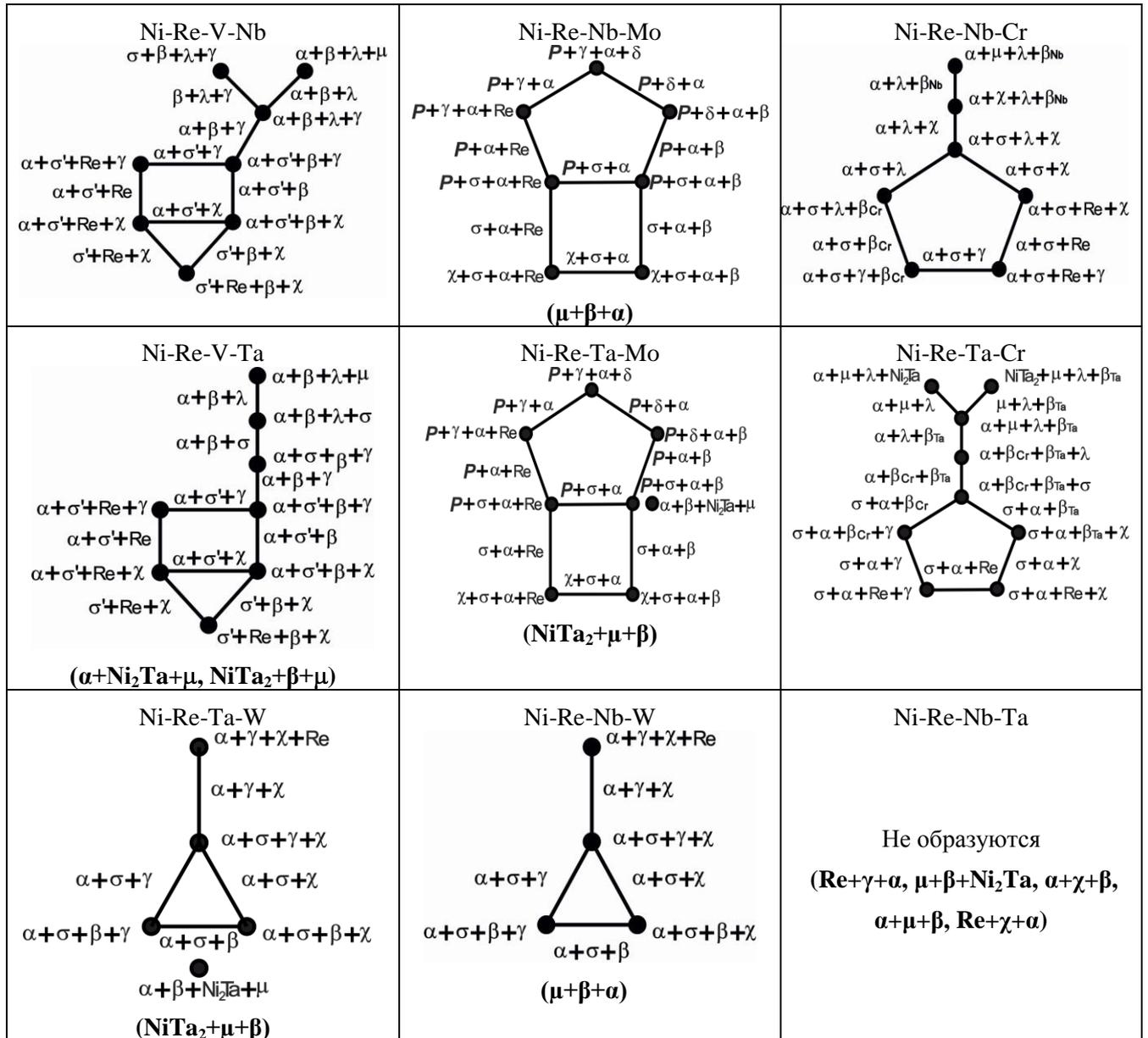


Рисунок 5. Графы взаимосвязи четырёхфазных равновесий четырёхкомпонентных систем Ni-Re-V-Nb, Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-V-Ta, Ni-Re-Ta-Mo, Ni-Re-Ta-Cr, Ni-Re-Ta-W, Ni-Re-Nb-W, Ni-Re-Nb-Ta при 1375 К (в скобках указаны рекомбинирующие трёхфазные равновесия).

Кроме того, метод графов был применён для анализа и полиэдрации четырёхкомпонентных систем Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Re-Cr-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo, Re-Nb-Cr-Mo при 1200 К и пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К. Установлено существование в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo двух пятифазных равновесий $P+\sigma+\alpha+Re+\gamma$, $\alpha+\sigma+\lambda+\chi+\beta$ при 1375 К (рисунок 6 а) и четырёх пятифазных равновесий $P+\sigma+\alpha+Re+\gamma$, $\alpha+\sigma+\lambda+\chi+\beta$, $P+\gamma+\mu'+\delta+\alpha$, $P+\beta+\mu'+\delta+\alpha$ при 1200 К (рисунок 6 б, в).

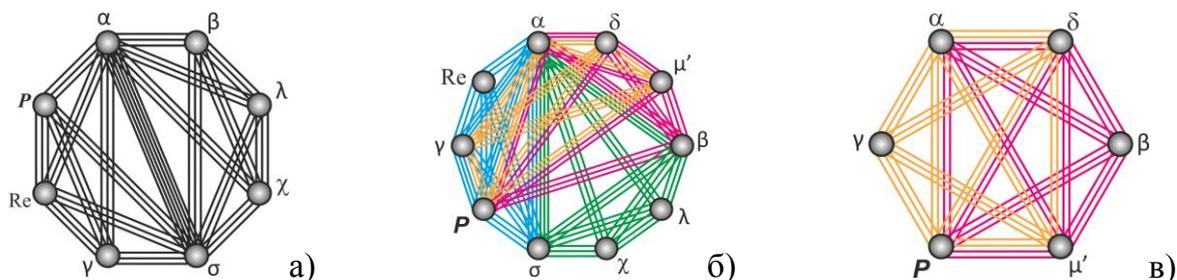


Рисунок 6. Графы пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo: а) суммарный граф без рекомбинирующих равновесий при 1375 К; б) суммарный граф без рекомбинирующих равновесий при 1200 К; в) остаточный граф при 1200 К.

Никелевый твёрдый раствор (γ -фаза) в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1200 и 1375 К находится в равновесии с фазами α , β , δ , σ , P и твёрдым раствором на основе рения, а при 1200 К ещё и с тройной фазой μ' .

Определение фаз, находящихся в равновесии с γ -фазой, значительно сужает область поиска новых жаропрочных и жаростойких материалов, и позволяет перейти к определению взаимной растворимости компонентов в никелевом твёрдом растворе и условий формирования фаз, улучшающих эксплуатационные свойства материалов.

Экспериментальное определение максимальной растворимости легирующих элементов в никелевом твёрдом растворе при 1375 и 1200 К и аналитическое описание его поверхности на изотермических сечениях диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo

В настоящей работе для описания поверхности максимальной растворимости легирующих элементов в никеле использован метод, состоящий в построении зависимости содержания Ni в насыщенном γ -твёрдом растворе от значений $Z_i = X_i / (1 - X_{Ni})$, где X_i – мольная доля i легирующего компонента, X_{Ni} – мольная доля никеля, $\sum Z_i = 1$. Согласно принципу соответствия поверхность твёрдого

раствора должна описываться таким количеством уравнений, сколько различных фаз находится в равновесии с данным раствором.

Согласно вышеизложенному, уравнение поверхности насыщенного никелевого твёрдого раствора для каждой фазовой границы $\gamma/(\gamma+Re)$, $\gamma/(\gamma+\beta)$, $\gamma/(\gamma+\delta)$, $\gamma/(\gamma+\sigma)$, $\gamma/(\gamma+P)$, $\gamma/(\gamma+\mu')$ в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo имеет вид:

$$X_{Ni} = Z_{Re} * A_{Re} + Z_{Nb} * A_{Nb} + Z_{Cr} * A_{Cr} + Z_{Mo} * A_{Mo} + Z_{Re} * Z_{Nb} * A_{ReNb} + Z_{Re} * Z_{Cr} * A_{ReCr} + Z_{Re} * Z_{Mo} * A_{ReMo} + Z_{Nb} * Z_{Cr} * A_{NbCr} + Z_{Nb} * Z_{Mo} * A_{NbMo} + Z_{Cr} * Z_{Mo} * A_{CrMo}, \quad (1)$$

где X_{Ni} – мольная доля никеля, Z_{Me} – относительная концентрация металла (причем $Z_{Re}+Z_{Nb}+Z_{Cr}+Z_{Mo}=1$), A_{Me} – растворимость Ni в никелевом твёрдом растворе в двухкомпонентной системе Ni-Me, A_{Me1Me2} – эмпирические коэффициенты.

Фаза α в трёхкомпонентной системе Ni-Nb-Cr существует только со стороны Ni-Nb. На стороне никель-хром фаза с такой структурой существовать не может в принципе, на что указывает незначительная растворимость хрома в фазе Ni_3Nb . Исходя из вышеизложенного в трёхкомпонентной системе Ni-Nb-Cr функция, описывающая поверхность никелевого твёрдого раствора на границе $\gamma/(\gamma+\alpha)$, должна задавать линию, не пересекающую сторону Ni-Cr, следовательно, уравнение 1 уже не будет удовлетворять этому условию. Поэтому в настоящей работе предложено использовать зависимость концентрации ниобия от концентрации хрома. Для этого был использован многочлен, имеющий вид функции

$$X_{Nb} = B + D_{Me} * X_{Me} + F_{Me} X_{Me}^2, \quad (2)$$

где X_{Nb} – мольная доля Nb, B – растворимость Nb в никелевом твёрдом растворе двухкомпонентной системы Ni-Nb, D_{Me} , F_{Me} – эмпирические коэффициенты, X_{Me} – мольная доля металла, Me – Mo, Cr, или Re.

В пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo уравнение зависимости концентрации ниобия от концентрации легирующих компонентов имеет вид:

$$X_{Nb} = B + D_{Re} * X_{Re} + F_{Re} * X_{Re}^2 + D_{Cr} * X_{Cr} + F_{Cr} * X_{Cr}^2 + D_{Mo} * X_{Mo} + F_{Mo} * X_{Mo}^2 + F_{ReCr} * X_{Re} * X_{Cr} + F_{ReMo} * X_{Re} * X_{Mo} + F_{CrMo} * X_{Cr} * X_{Mo}. \quad (3)$$

Для перехода к зависимости X_{Ni} от Z_i используем подстановку $X_{Nb} = (100 - X_{Ni}) * Z_{Nb}$, $X_{Re} = (100 - X_{Ni}) * Z_{Re}$, $X_{Cr} = (100 - X_{Ni}) * Z_{Cr}$ и $X_{Mo} = (100 - X_{Ni}) * Z_{Mo}$ и, учитывая, что $Z_{Re}+Z_{Nb}+Z_{Cr}+Z_{Mo}=1$, в итоге для фазовой границы $\gamma/(\gamma+\alpha)$ в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo получим:

$$(100-X_{Ni})^2 * (F_{Re} * Z_{Re}^2 + F_{Cr} * Z_{Cr}^2 + F_{Mo} * Z_{Mo}^2 + F_{ReMo} * Z_{Re} * Z_{Mo} + F_{ReCr} * Z_{Re} * Z_{Cr} +$$

$$+F_{\text{MoCr}} * Z_{\text{Mo}} * Z_{\text{Cr}}) + (100 - X_{\text{Ni}}) * (-Z_{\text{Nb}} + D_{\text{Re}} * Z_{\text{Re}} + D_{\text{Cr}} * Z_{\text{Cr}} + D_{\text{Mo}} * Z_{\text{Mo}}) + B = 0. \quad (4)$$

По результатам проведённых исследований методом наименьших квадратов с помощью программного обеспечения Solver Libreoffice Calc были получены все эмпирические коэффициенты уравнений 1 и 4, описывающих поверхность никелевого твёрдого раствора на границе с каждой из фаз, находящейся с ним в равновесии. Коэффициенты уравнения 4 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения 4, описывающего поверхность никелевого твёрдого раствора для фазовой поверхности $\gamma/(\gamma+\alpha)$ в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К.

Температура, К							
1375				1200			
Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение	Коэффициент	Значение
B	11,590	F_{Cr}	0,001	B	11,540	F_{Cr}	0,007
D_{Re}	0,468	F_{Mo}	0,030	D_{Re}	-0,732	F_{Mo}	0,047
D_{Cr}	-0,277	F_{ReCr}	-0,005	D_{Cr}	-0,501	F_{ReCr}	-0,006
D_{Mo}	-0,622	F_{ReMo}	-0,023	D_{Mo}	-1,006	F_{ReMo}	0,014
F_{Re}	-0,080	F_{CrMo}	0,001	F_{Re}	0,076	F_{CrMo}	0,053

Прибегая к численному совместному решению двух уравнений, описывающих поверхности никелевого твёрдого раствора, получали описание границы γ_{Ni} -твёрдого раствора с двумя фазами.

На основании полученных решений были построены проекции поверхностей никелевого твёрдого раствора в четырёхкомпонентных системах Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Re-Cr-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo, Ni-Re-Nb-Cr при 1375 и 1200 К в относительных концентрациях (рисунок 7).

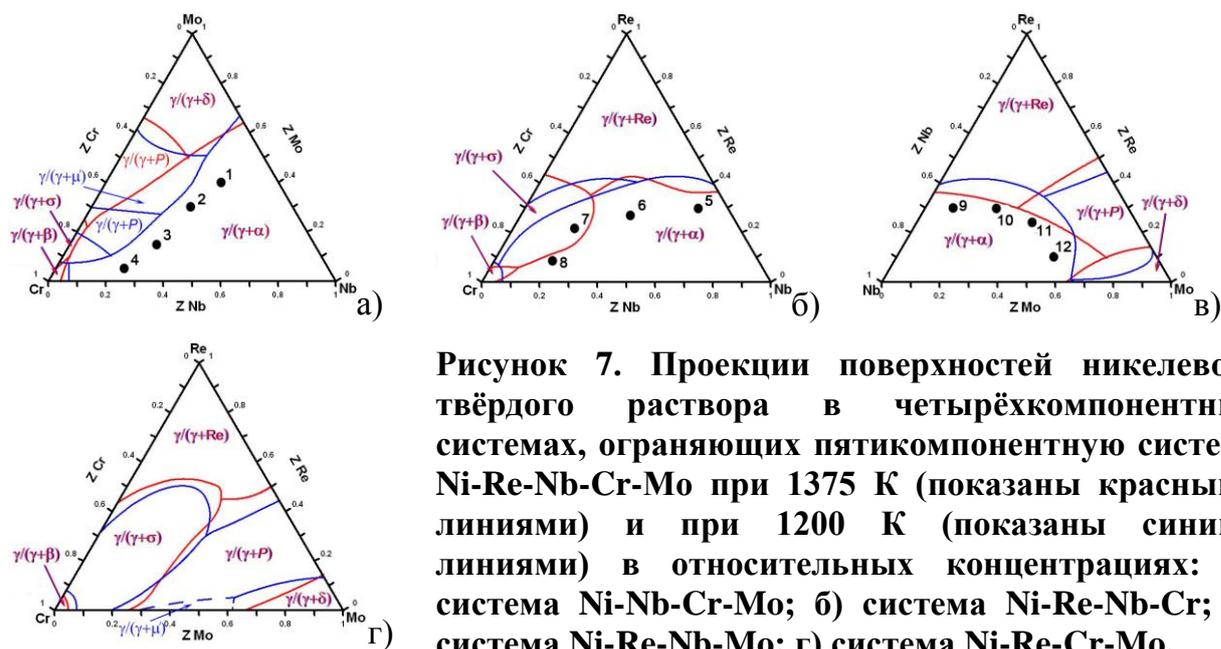


Рисунок 7. Проекция поверхностей никелевого твёрдого раствора в четырёхкомпонентных системах, ограничивающих пятикомпонентную систему Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 К (показаны красными линиями) и при 1200 К (показаны синими линиями) в относительных концентрациях: а) система Ni-Nb-Cr-Mo; б) система Ni-Re-Nb-Cr; в) система Ni-Re-Cr-Mo.

Используя, полученные коэффициенты для уравнений 1 и 4, можно также построить поверхность никелевого твёрдого раствора для пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К, которая будет представлять собой тетраэдр (рисунок 8).

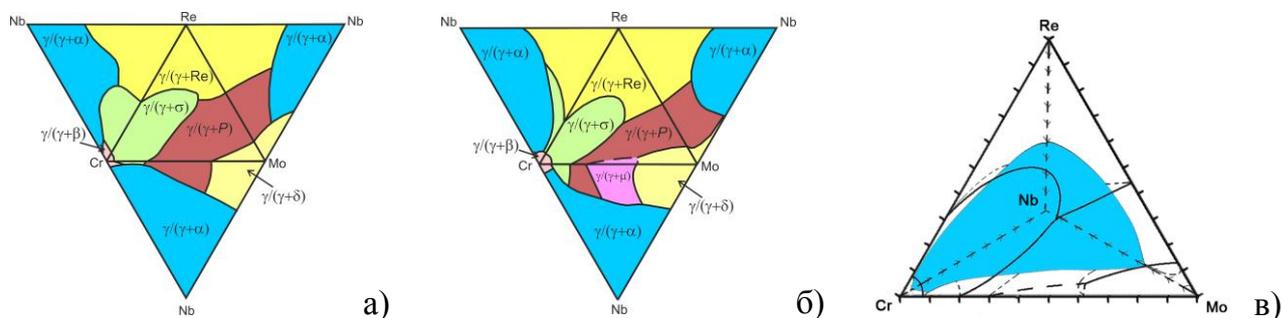


Рисунок 8. Графическое представление проекции поверхности никелевого твёрдого раствора в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo: а) развёртка тетраэдра при 1375 К; б) развёртка тетраэдра при 1200 К; в) тетраэдр с выделенной границей $\gamma/(\gamma+\alpha)$ при 1200 К.

Используя уравнение для соответствующей области при 1375 К, можно определить максимальную концентрацию легирующих элементов при этой температуре для заданных значений Z_i . Полученные в работе проекции поверхностей никелевого твёрдого раствора в четырёхкомпонентных системах при 1200 К позволяют точно определить фазу, образующуюся в результате дисперсионного твердения никелевого твёрдого раствора.

Полученные графические представления проекций никелевого твёрдого раствора могут быть использованы для построения системы координат диаграмм состав-структура-свойство, позволяющих оценить изменение свойств сплавов в зависимости от выделяющейся фазы.

Исследование твёрдости совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом никелевых дисперсионно-упрочнённых сплавов

В настоящей работе были построены такие диаграммы для трёхкомпонентных систем Ni-Nb-Mo, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Re, Ni-Nb-Re, Ni-Cr-Nb и Ni-Re-Mo (рисунок 9). Свойство на этих диаграммах представлено значениями твёрдости. Зависимости твёрдости от состава для однофазных никелевых сплавов (отожжены при 1375 К), и для двухфазных никелевых сплавов с одинаковой выделяющейся фазой, которые получены в результате отжига при 1200 К, описывались уравнением вида:

$$H = A * Z_i^2 + B * Z_i + C, \quad (5)$$

где H – твёрдость, HV 0,1; Z_i – относительная концентрация i -компонента; A, B, C – коэффициенты уравнения.

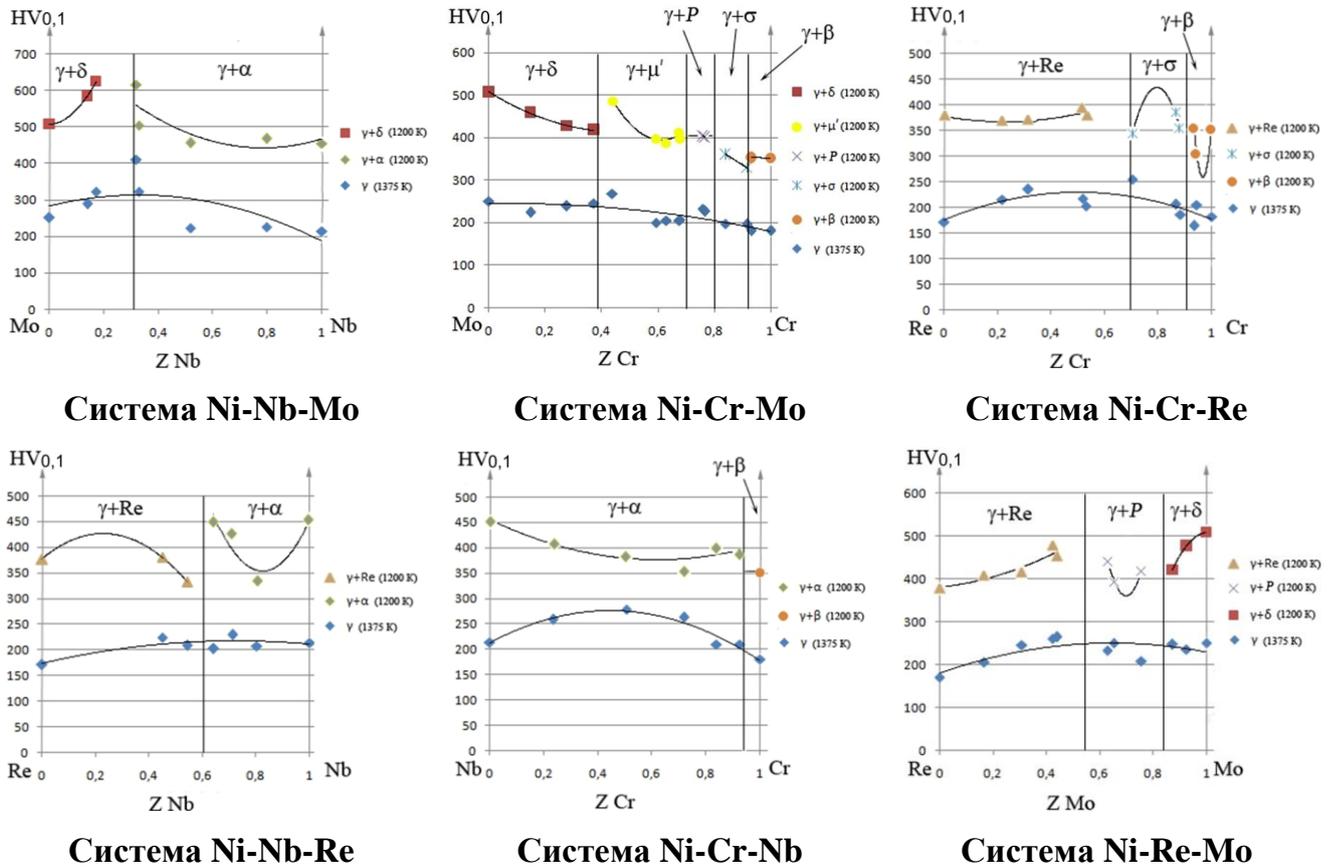


Рисунок 9. Диаграммы состав – структура – твёрдость для трёхкомпонентных систем Ni-Nb-Mo, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Re, Ni-Nb-Re, Ni-Cr-Nb, Ni-Re-Mo при 1375 и 1200 К.

Полученные диаграммы состав – структура – свойство, позволяют оценить изменение свойств сплавов в зависимости от выделяющейся фазы. Это значит, что они могут быть использованы для направленного получения дисперсионно-твердеющих материалов.

При исследовании сплавов трёхкомпонентных систем Ni-Nb-Mo, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Re, Ni-Nb-Re, Ni-Cr-Nb, Ni-Mo-Re наибольшие значения твёрдости наблюдались у образцов системы Ni-Nb-Mo с выделяющейся фазой δ ($624,1 \pm 1,6$ HV 0,1 у образца состава Ni74,4Nb4,4Mo21,2) и с выделяющейся фазой α ($614,9 \pm 2,2$ HV 0,1 у образца состава Ni73,6Nb8,4Mo18,0) после дисперсионного твердения при 1200 К.

Для четырёхкомпонентных и пятикомпонентной систем значение твёрдости исследовалась только в двухфазной области $\gamma+\alpha$. Пример микроструктуры четырёх- и пятикомпонентных сплавов после дисперсионного твердения приведены на рисунке 10.

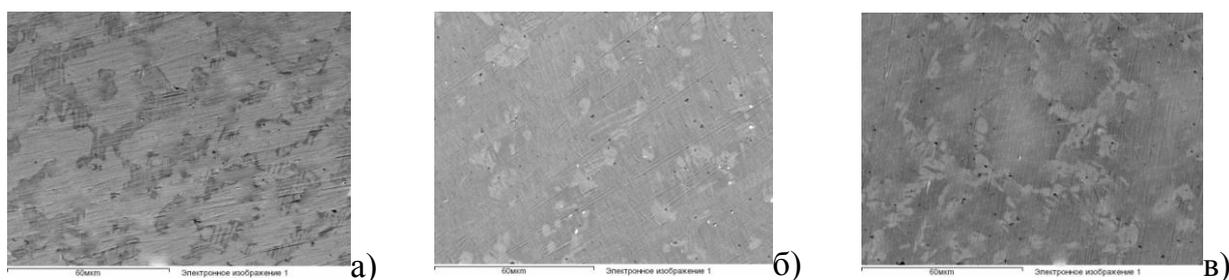


Рисунок 10. Микроструктура четырёх- и пятикомпонентных сплавов после дисперсионного твердения: а) сплав № 1 (Ni_{72,3}Nb_{11,1}Cr_{5,5}Mo_{11,1}); б) сплав № 8 (Ni_{68,3}Re_{3,2}Nb_{6,3}Cr_{22,2}); в) сплав № 14 (Ni_{72,4}Re_{2,7}Nb_{6,9}Cr_{16,6}Mo_{1,4}).

Наибольшее значение твёрдости в двухфазной области $\gamma+\alpha$ четырёхкомпонентных систем Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo и пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo ($443,5 \pm 1,1$ HV 0,1) наблюдалось после отжига дисперсионного твердения (1200 К) у образца состава 72,3 ат. Ni %, 11,1 ат. % Nb, 5,5 ат. % Cr, 11,1 ат. % Mo (рисунок 10 а). Однако это значение оказалось существенно ниже по сравнению со значением, полученным для сплава трёхкомпонентной системы Ni-Nb-Mo. Тенденция снижения твёрдости в двухфазной области $\gamma+\alpha$ в четырёхкомпонентных системах Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo и пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo по сравнению с образующими их трёхкомпонентными системами наблюдается практически для всех составов. В указанных четырёхкомпонентных системах твёрдость изменяется в зависимости от качественного и количественного состава сплавов в интервале от $269,4 \pm 1,7$ до $443,5 \pm 1,1$ HV 0,1, а в пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo значения твёрдости изменяются в более узком интервале значений от $286,2 \pm 1,7$ до $320,2 \pm 1,0$ HV 0,1.

Известно, что наилучшие прочностные свойства соответствуют определенной стадии дисперсионного твердения, когда выделяется такое число мельчайших частиц второй фазы, которое создаёт наибольшее торможение пластической деформации. При синтезе четырёх- и пятикомпонентных сплавов не во всех случаях удалось обеспечить выделение мелких частиц α фазы при выбранном режиме термообработки. Максимальное значение твёрдости может быть достигнуто подбором режима термообработки для сплава с определённым составом.

Исследование устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом никелевых сплавов

Для оценки устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе синтезированы сплавы пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo, составы

которых вследствие различной растворимости легирующих компонентов в никеле были равномерно распределены таким образом, чтобы при этом структура сплавов оказалась однофазной, а содержание легирующих компонентов приближалось к максимальному при 1200 К.

Данные, полученные в работе, показывают, что содержание молибдена от 2,5 до 20,0 ат. % приводит к уменьшению массы образцов сплавов (до 41,5 % от массы образца) всех исследуемых систем, которое происходило вследствие отслаивания окисленных слоёв. Наибольшая потеря массы наблюдалась при окислении сплавов состава Ni_{78,3}Re_{1,7}Mo_{13,3}Cr_{6,7} и Ni_{70,0}Mo_{10,0}Cr_{20,0}. Таким образом, процесс высокотемпературного окисления на воздухе сплавов с содержанием молибдена более 2,5 ат. % имеет характер катастрофического окисления, причем присутствие хрома усиливает, а рения при концентрациях 6,7 – 7,5 ат. % подавляет этот процесс.

Легирование хромом сплавов двух- и трёхкомпонентных систем, содержащих никель и молибден, не только не предотвращает потерю массы образца, но и способствует этому. В трёхкомпонентных системах Ni-Nb-Cr и Ni-Re-Cr оптимальное содержание хрома, повышающее окислительную устойчивость, находится на уровне 20 ат. %.

В сплавах, в которых при отсутствии хрома концентрация Nb превышает концентрацию Mo и Re, на поверхности происходит образование толстого окисленного слоя; по данным ЭЗМА концентрация ниобия в этом слое выше по сравнению с его содержанием в объёме образца. В сплавах Ni_{87,5}Nb_{7,5}Mo_{5,0} и Ni_{90,0}Re_{2,5}Nb_{7,5} в окисленной зоне образуются оксиды NiO и Nb₂O₅ (рисунок 11 а, б).

При окислении сплавов, содержащих ниобий, в большинстве систем, где отсутствовал молибден или его концентрация была менее 2,5 ат. %, наблюдалось увеличение массы образца: заметные значения получены при исследовании сплавов состава Ni_{90,0}Nb_{10,0}, Ni_{84,9}Re_{1,7}Nb_{6,7}Cr_{6,7} и Ni_{65,0}Re_{1,4}Nb_{1,3}Mo_{2,3}Cr_{30,0}.

При окислении сплава Ni_{90,0}Re_{10,0} изменение массы образца практически отсутствовало, что связано с образованием плотной двуслойной окисленной зоны (рисунок 11 в). При окислении легированных рением (до 10,0 ат. %) никелевых сплавов трёхкомпонентных систем Ni-Re-Nb и Ni-Re-Mo, увеличение мольной доли рения способствовало меньшему изменению массы образцов, следовательно, лучшей устойчивости сплавов к окислению на воздухе.

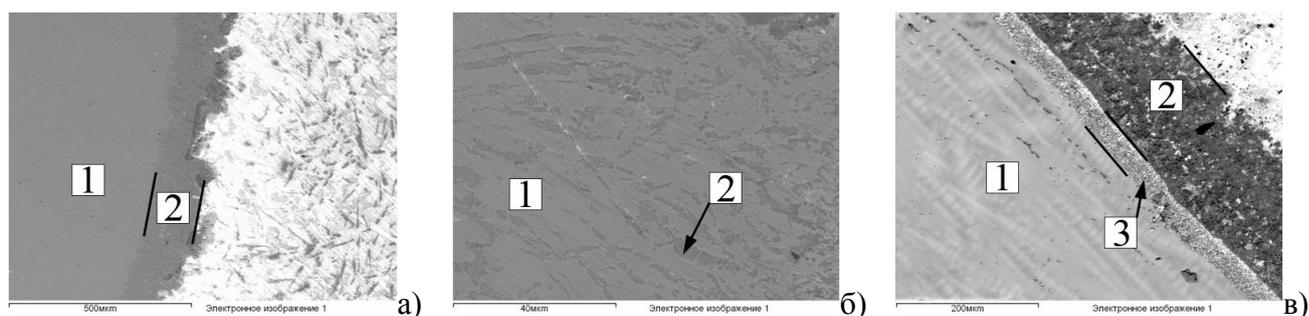


Рисунок 11. Микроструктуры окисленного сплава: а) сплав $Ni_{90,0}Re_{2,5}Nb_{7,5}$ (1 – сплав, 2 – окисленный слой); б) окисленный слой сплава $Ni_{90,0}Re_{2,5}Nb_{7,5}$ (1 – твёрдый раствор рения в никеле, 2 – оксидная фаза); в) сплав $Ni_{90,0}Re_{10,0}$ (1 – сплав, 2 – слой NiO , 3 – окисленный слой, обогащённый рением)

Исследование методом ЭЗМА сплава $Ni_{88,3}Re_{6,7}Nb_{1,7}Mo_{3,3}$ показало, что окисленная зона, как и в сплаве $Ni_{90,0}Re_{10,0}$ состоит из двух слоёв: внешнего (слой № 1), не содержащего рений, и внутреннего (слой № 2), обогащённого рением. Двухслойные окисленные зоны образуются в сплавах, в которых отсутствует хром, а концентрация рения превышает содержание как ниобия, так и молибдена.

Определение закономерностей высокотемпературного окисления на воздухе совместно легированных рением, ниобием, хромом и молибденом однофазных никелевых сплавов от состава играют важную роль, поскольку именно никелевая матрица составляет основу дисперсионно-упрочнённых сплавов.

Для оценки влияния выделений упрочняющей фазы α на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе, двухфазные ($\alpha+\gamma$) дисперсионно-упрочнённые сплавы, полученные ранее для измерения твёрдости, были подвергнуты окислению по методике, аналогичной той, что применялась для исследования однофазных образцов.

Микроструктуры окисленных зон сплавов №1 ($Ni_{72,3}Nb_{11,1}Cr_{5,5}Mo_{11,1}$), №8 ($Ni_{68,3}Re_{3,2}Nb_{6,3}Cr_{22,2}$) и №14 ($Ni_{72,4}Re_{2,7}Nb_{6,9}Cr_{16,6}Mo_{1,4}$) представлены на рисунке 12. Среди дисперсионно-упрочнённых сплавов наибольшей устойчивостью к высокотемпературному окислению на воздухе обладает сплав № 8 (рисунок 12 б), так как при сравнительно небольшой толщине окисленного слоя (122,98 мкм) относительная убыль массы невелика и составляет 0,0710 %. Следует отметить, что двухфазный сплав № 8 является наиболее близким к значениям концентраций легирующих компонентов однофазных никелевых сплавов, отвечающих наибольшей устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К.

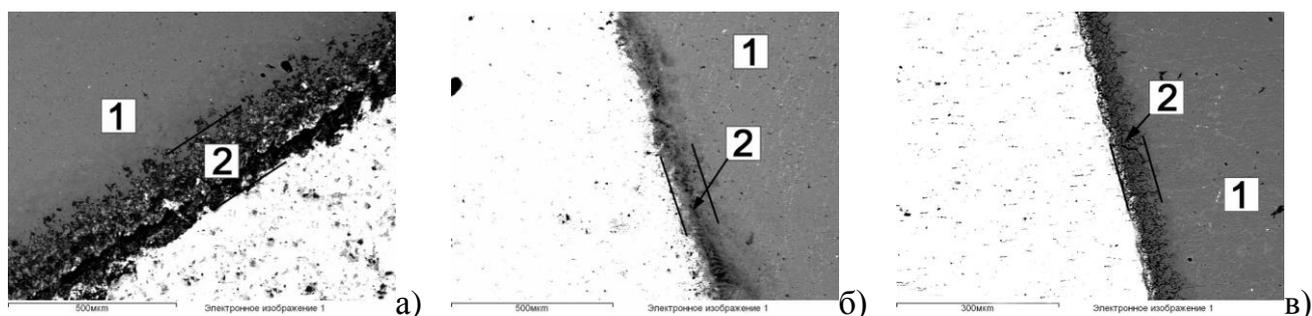


Рисунок 12. Микроструктуры окисленных сплавов: а) сплав № 1 (Ni72,3Nb11,1Cr5,5Mo11,1); б) сплав № 8 (Ni68,3Re3,2Nb6,3Cr22,2); в) сплав № 14 (Ni72,4Re2,7Nb6,9Cr16,6Mo1,4). На рисунке обозначено: 1 – сплав, 2 – окисленный слой.

Таким образом, выделение фазы α практически не влияет на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К по сравнению с однофазными образцами, концентрации легирующих компонентов которых находятся в тех же пределах. Следует отметить, что в упрочнённых фазой α сплавах содержание молибдена не оказывает столь сильного влияния на снижение устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе по сравнению с однофазными сплавами, о чём свидетельствует небольшое относительное изменение массы образца при окислении, находящееся в пределах $\pm 1,5\%$.

Выводы

1. Комплексом методов физико-химического анализа с использованием метода графов установлены фазовые равновесия в девяти четырёхкомпонентных системах никеля, рения и переходных металлов V – VI групп при 1375 К, содержащих упрочняющую фазу α -Ni₃(Nb,Ta): Ni-Re-V-Nb; Ni-Re-V-Ta; Ni-Re-Nb-Ta; Ni-Re-Cr-Nb; Ni-Re-Mo-Nb; Ni-Re-W-Nb; Ni-Re-Cr-Ta; Ni-Re-Mo-Ta; Ni-Re-W-Ta.
2. С использованием метода графов осуществлена полиэдрация изотермических сечений диаграммы фазовых равновесий пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo при 1375 и 1200 К. Установлено, что при 1375 К никелевый твёрдый раствор (γ_{Ni}) в этой системе находится в равновесии с фазами α , β , δ , σ , P , Re и образует пятифазное равновесие $P+\sigma+\alpha+Re+\gamma$, а при 1200 К γ_{Ni} образует ещё одно пятифазное равновесие $P+\gamma+\mu'+\delta+\alpha$ с появляющейся в системе тройной фазой μ' .
3. Экспериментально установлена максимальная растворимость легирующих компонентов в твёрдом растворе на основе никеля в пятикомпонентной системе Ni-Re-Mo-Nb-Cr при 1375 и 1200 К, и предложен способ интерполяции полученных результатов кусочно-непрерывной функцией, удовлетворяющий принципу соответствия.

4. Проекция поверхности никелевого твёрдого раствора, описанная кусочно-непрерывной функцией, использована в системе координат для построения диаграмм состав-структура-свойство дисперсионно-упрочнённых сплавов. Построены диаграммы состав-структура-твёрдость для трёхкомпонентных систем Ni-Nb-Mo, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Re, Ni-Nb-Re, Ni-Cr-Nb, Ni-Mo-Re. Установлено, что при использованном режиме термообработки максимальной твёрдостью обладают сплавы из двухфазных областей $\gamma+\delta$ ($624,1 \pm 1,6$ HV 0,1) и $\gamma+\alpha$ ($614,9 \pm 2,2$ HV 0,1) трёхкомпонентной системы Ni-Nb-Mo.
5. Определены значения твёрдости дисперсионно-упрочнённых сплавов с выделяющейся α -фазой в четырёхкомпонентных системах Ni-Re-Nb-Cr, Ni-Re-Nb-Mo, Ni-Nb-Cr-Mo и пятикомпонентной системе Ni-Re-Nb-Cr-Mo. Установлено, что для сплавов, упрочнённых α -фазой, при выбранном режиме термообработки значения твёрдости сплавов четырёхкомпонентных и пятикомпонентной систем ниже по сравнению со сплавами трёхкомпонентных систем.
6. Установлено, что процесс высокотемпературного окисления на воздухе при 1200 К однофазных никелевых сплавов пятикомпонентной системы Ni-Re-Nb-Cr-Mo с ростом концентрации молибдена приводит к потере массы образцов до 41,5 %, причём присутствие хрома усиливает, а рения подавляет этот процесс. В никелевых сплавах, упрочнённых α -фазой, содержание молибдена не оказывает столь сильного влияния на их устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе.

Список цитированной литературы

1. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 372 p.
2. Slyusarenko E.M., Sofin M.V., Kerimov E.Yu. Analysis of the phase equilibria in multicomponent systems using graphs. / Mendeleev Communications. – 1999. – № 2. – P. 56 – 59.
3. Sofin, M.V., Kerimov, E.Yu., Chastukhin, A.E., Bazhanova, N.A., Balykova, Yu.V., Slyusarenko E.M. Determination of phase equilibria in the Ni-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W system at 1375 K using the graph method. // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – 321. – P. 102 – 131.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Николаев С.В., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе Ni-Nb-Mo-Re при 1375 К // Материаловедение. – 2013. – № 7. – С. 3 – 10.
2. Николаев С.В., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Фазовые равновесия в четырехкомпонентных системах Ni-Re-W-V, Ni-Re-W-Nb, Ni-Re-W-Ta, Ni-Re-W-Cr и Ni-Re-W-Mo при 1375 К // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 234 – 241.

3. Николаев С.В., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Построение изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы никель-рений-ниобий-молибден при 1375 К с использованием метода графов // Фазовые превращения и прочность кристаллов: Сборник тезисов VII Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика Г.В. Курдюмова (29 октября – 2 ноября 2012 года). – Черноголовка, 2012. – С. 142.
4. Николаев С.В., Шаипов Р.Х. Полиэдрация изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентной системы Mo-Nb-Ni-Re при 1375 К. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»: Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 9 – 13 апреля 2012 года). Секция химия. / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2012. – С. 290.
5. Николаев С.В. Фазовые равновесия в восьмикомпонентной системе Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W при 1375 К // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» (Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 8 – 13 апреля 2013 года). Секция химия. Подсекция неорганическая химия, аспиранты и молодые ученые / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2013. – С. 32.
6. Николаев С.В., Керимов Э.Ю., Кузнецов В.Н., Слюсаренко Е.М. Комплексное легирование никеля рением и переходными металлами V-VI групп // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов в 2 томах. Том 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – С. 32 – 36.
7. Nikolaev S.V., Kerimov E.Yu., Slyusarenko E.M. Polyhedration of the phase diagram of the eight-component system Ni-Re-V-Nb-Ta-Cr-Mo-W at 1375 K // Collected abstracts of the XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, Ukraine, September 22 – 26, 2013). – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2013. – С. 71.
8. Kerimov E.Yu., Nikolaev S.V., Kuznetsov V.N., Slyusarenko E.M. Multicomponent phase diagrams as basis for complex alloying nickel-based superalloys // 4-th International conference HighMatTech: Proceedings of the conference (October 7 – 11, 2013, Kiev, Ukraine). – Kiev, 2013. – С. 84.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность и признательность научному руководителю д.х.н., в.н.с. Е.М. Слюсаренко и к.х.н., доценту Э.Ю. Керимову за оказанную помощь в работе и поддержку. Автор благодарен профессору, д.х.н. Л.Л. Мешкову, а также доцентам, к.х.н. Кузнецову В.Н. и Казаковой Е.Ф. за полезные консультации, которые были оказаны при выполнении настоящей работы.