

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



**Федораев Иван Игоревич**

**Легированные рением, марганцем и хромом кобальт-ниобиевые и  
кобальт-танталовые сплавы: получение, состав и свойства**

1.4.1. Неорганическая химия

1.4.15. Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

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

Научный руководитель **Керимов Эльшат Юсифович,**  
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты **Морозов Игорь Викторович,**  
доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Успенская Ирина Александровна,**  
доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Кецко Валерий Александрович,**  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник ЦКП ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН»

Защита диссертации состоится «03» марта 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Н.Р. Хасанова, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8); ioann.romei@yandex.ru (Федораев И.И., соискатель);

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/515723410/>

Автореферат разослан «27» января 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Разработка новых жаропрочных и жаростойких сплавов на основе кобальта является актуальной задачей для авиакосмической промышленности ввиду необходимости расширения диапазона рабочих температур материалов за пределы температурных возможностей никелевых сплавов последнего поколения. Легирование кобальта, как и никеля, ниобием и танталом, улучшает прочностные характеристики сплавов. По причине того, что кобальт может находиться в двух модификациях – гранецентрированной кубической ( $\gamma_{Co}$ , ГЦК) и гексагональной ( $\epsilon_{Co}$ , ГПУ) – в систему легирования вводят дополнительные компоненты для стабилизации той или иной структуры. В частности, для стабилизации  $\gamma_{Co}$ -твердого раствора в кобальтовые сплавы предлагается вводить марганец. Рений, который имеет самую низкую диффузионную подвижность среди всех компонентов системы легирования кобальтовых суперсплавов, способен замедлять рост дисперсных частиц упрочняющих фаз, не позволяя им достигнуть размеров, при которых они перестают вносить ощутимый вклад в повышение прочности сплава. Помимо повышения прочностных характеристик сплавов важно обеспечить их устойчивость к высокотемпературному окислению. С этой целью в кобальтовые сплавы добавляют хром, который призван замедлить окисление поверхности.

Важнейшими проблемами, связанными с созданием новых материалов на основе кобальта, являются поиск фаз, которые могут быть использованы в качестве упрочняющих, а также подбор оптимальных концентраций легирующих компонентов. Избыточное содержание последних может приводить к образованию топологически плотноупакованных структур (фаз Лавеса,  $\mu$ - и  $\sigma$ -фаз), ухудшающих прочностные свойства сплавов из-за своей высокой хрупкости. Поэтому для поиска оптимальных составов сплавов, которые могут быть использованы для создания новых жаропрочных и жаростойких кобальтовых материалов, важно иметь информацию о строении диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем кобальта с легирующими компонентами.

Несмотря на перспективность сплавов на основе кобальта, тройные системы кобальта и рения, кобальта и марганца с тугоплавкими переходными металлами 5 группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева были изучены недостаточно. Помимо этого, в литературе отсутствовали сведения о зависимости свойств кобальтовых сплавов, совместно легированных рением, ниобием и танталом, от их состава и условий термической обработки.

**Цель и задачи.** Цель настоящей работы – установление фазовых равновесий в трехкомпонентных системах кобальта и ниобия, кобальта и тантала с рением и марганцем, а также оценка влияния рения, марганца и хрома на процессы дисперсионного твердения и высокотемпературного окисления на воздухе при 1200 К кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Построение изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем Co-Nb-Re и Co-Ta-Re при 1375 и 1200 К.
2. Построение изотермических сечений диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем Co-Nb-Mn, Co-Ta-Mn при 1200 К.
3. Уточнение кристаллических структур фаз  $Co_3Nb$ ,  $Co_3Ta$ ,  $Co_2Nb$  и  $Co_2Ta$ , легированных рением и марганцем, а также определение температурного интервала их существования при различном содержании рения и марганца в тройных системах.
4. Оценка влияния легирования рением, марганцем и хромом, а также условий термической обработки на твердость однофазных ( $\gamma_{Co}$ ) и двухфазных дисперсионно-упрочненных кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов.
5. Оценка влияния легирования рением, марганцем и хромом на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К однофазных ( $\gamma_{Co}$ ) и двухфазных дисперсионно-упрочненных кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов.

**Объект и предмет исследования.** В качестве объекта исследования использовались сплавы, содержащие кобальт, ниобий, тантал, рений, марганец и хром, перспективные для разработки новых жаропрочных и жаростойких кобальтовых материалов. Предметом исследования являлись фазовые равновесия и растворимости компонентов в фазах трехкомпонентных систем кобальта и ниобия, кобальта и тантала, с рением и марганцем, твердость и устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, марганцем и хромом.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые:

- установлены фазовые равновесия и построены изотермические сечения диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем Co-Nb-Re и Co-Ta-Re при 1375 К, а также Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Nb-Mn и Co-Ta-Mn при 1200 К;
- установлено существование тройных фаз Лавеса в системах Co-Nb-Re, Co-Ta-Re,

- Co-Nb-Mn и Co-Ta-Mn при 1200 К, для которых были определены кристаллографические параметры и области термической устойчивости;
- предложена схема процесса дисперсионного твердения  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора наноразмерными выделениями фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  в кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, легированных рением, марганцем и хромом;
  - произведена оценка взаимного влияния легирующих компонентов на твердость однофазных ( $\gamma_{\text{Co}}$ ) и двухфазных ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Nb}$ ,  $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Ta}$ ) кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, марганцем и хромом;
  - произведена оценка взаимного влияния легирующих компонентов на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К однофазных ( $\gamma_{\text{Co}}$ ) и двухфазных ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Nb}$ ,  $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Ta}$ ) кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, марганцем и хромом.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Полученные в настоящей работе экспериментальные данные об изотермических сечениях диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем кобальта и ниобия, кобальта и тантала с рением и марганцем, а также о твердофазных процессах в кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, легированных рением, марганцем и хромом, являются фундаментальной основой для научного поиска оптимальных составов перспективных жаропрочных и жаростойких сплавов и композиционных материалов на их основе.

Представленные в работе результаты являются частью исследований, проведенных при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00977 «Фундаментальные основы комплексного легирования никелевых и кобальтовых суперсплавов»), а также Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № RFMEFI61616X0069 «Структурная характеристика новых перспективных материалов на синхротронной станции высокого разрешения ID22»).

**Методология и методы исследования.** Сплавы для исследования получали методом высокотемпературного жидкофазного синтеза в инертной атмосфере в электродуговой печи. С целью получения равновесных образцов приготовленные сплавы отжигали в электрических печах сопротивления. В зависимости от состава сплава и температуры исследования время отжига варьировали. Приготовленные образцы исследовали комплексом современных методов физико-химического анализа: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), локального рентгеноспектрального

анализа (ЛРСА), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), измерения твердости по Виккерсу. Данные по твердости и ширине окисленной зоны обрабатывались с использованием  $t$ -критерия Стьюдента.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Концентрационные области на границе  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора с двухфазными областями ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_2\text{Nb}$ ), ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Nb}$ ), ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_2\text{Ta}$ ) и ( $\gamma_{\text{Co}} + \text{Co}_3\text{Ta}$ ) в трехкомпонентных системах Co-Nb-Re и Co-Ta-Re определяют перспективные составы для получения дисперсно-упрочненных кобальтовых сплавов.
2. Тройные фазы Лавеса  $\lambda'$ , обнаруженные в системах Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Mn-Nb и Co-Mn-Ta при 1200 К, относятся к структурному типу  $\text{MgNi}_2$ , в котором кобальт занимает все кристаллографические позиции, ниобий и тантал занимает только позиции Mg1 и Mg2, а рений и марганец располагаются во всех позициях, кроме Ni1.
3. Дисперсионное твердение при 1200 К в легированных рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах в процессе распада  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора происходит через образование и рост зон Гинье-Престона, с последующим возникновением атмосфер Сузуки и формированием дисперсных частиц метастабильных фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  с кристаллической структурой  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ .
4. Легирование рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов на основе  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора приводит к высоким показателям твердости данных сплавов, так как рений способствует зарождению дисперсных выделений упрочняющих фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  и препятствует их росту по причинам его низкой растворимости в данных фазах и стабилизации им гексагональной модификации кобальтового твердого раствора.
5. Введение от ~5 ат. % рения в кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы, а также их совместное легирование рением и марганцем приводит к более интенсивному высокотемпературному окислению поверхности этих сплавов на воздухе; повышение устойчивости этих сплавов к высокотемпературному окислению на воздухе возможно при их совместном легировании рением (около 6 ат. %) и хромом (около 25 ат. %).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов работы обеспечивается исследованием большого числа образцов сплавов с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и

применением методов статистической обработки результатов измерений.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях (журналах), в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях. По материалам настоящей работы были представлены доклады на Международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза» (16 – 18 мая 2017 г., Москва, Россия); Международном симпозиуме «Дифракционные методы в характеристике новых материалов» (31 мая – 2 июня 2017 г., Москва, Россия); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (11 – 15 апреля 2016 г., Москва, Россия); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» (10 – 14 апреля 2017 г., Москва, Россия); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (09 – 13 апреля 2018 г., Москва, Россия); Международной научной конференции «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (09 – 13 сентября 2019 г., Санкт-Петербург, Россия); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2022» и XIV симпозиума «Термодинамика и материаловедение» (10 – 13 октября 2022 г., Екатеринбург, Россия).

**Личный вклад автора.** Автором самостоятельно выполнены сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы; синтез и термообработка сплавов; подготовка образцов сплавов для исследования; исследование образцов сплавов методами СЭМ, ЛРСА и измерения твердости сплавов по Виккерсу; обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, полученных вышеуказанными методами и методами РФА, ДСК и ПЭМ. Съёмка образцов сплавов на дифрактометре ДРОН-4 проводилась старшим научным сотрудником, канд. хим. наук А.В. Леоновым, получение рентгеновских дифрактограмм методом порошка с использованием синхротронного излучения осуществлялась на станции «Белок» в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» ведущим научным сотрудником, канд. физ.-мат. наук С.Н. Сульяновым. Измерения методом ДСК проведены старшим научным сотрудником, канд. хим. наук С.Е. Филипповой. Исследование образцов сплавов методом ПЭМ осуществлялось ведущим специалистом, канд. хим. наук С.В. Максимовым. Формулировка темы и цели исследования, поставленных исследовательских задач, а также выводов проводилась совместно с научным руководителем.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения (основных результатов и выводов) и библиографического списка. Диссертационная работа изложена на 192 страницах, включает 45 таблиц и 86 рисунков. Список литературы содержит 231 цитируемый источник.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы и степень ее разработанности; сформулированы цель и задачи работы, объект и предмет исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту; охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, личный вклад автора, а также структура и объем диссертационной работы.

**В первой главе** представлены основные сведения о современных дисперсно-упрочненных кобальтовых сплавах; проанализированы данные о строении диаграмм фазовых равновесий двух- и трехкомпонентных систем кобальта с ниобием, танталом, рением и марганцем; охарактеризованы фазы  $\text{Co}_3\text{Me}$  и фазы Лавеса в системах кобальта с ниобием и танталом; рассмотрены особенности высокотемпературного окисления на воздухе кобальтовых сплавов.

**Во второй главе** описаны методика синтеза и методы исследования сплавов. Выбор условий термической обработки сплавов обусловлен строением двойных диаграмм фазовых равновесий, а также температурно-временным режимом, используемым при получении промышленных жаропрочных и жаростойких никелевых, никель-кобальтовых сплавов.

**Синтез сплавов** осуществляли с использованием электролитического кобальта (чистота не менее 99,99 мас. %), ниобия и тантала (чистота не менее 99,8 мас. %) рения (чистота не менее 99,95 мас. %), марганца (чистота не менее 99,8 мас. %) и хрома (чистота не менее 99,99 мас. %) в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом.

С целью установления фазовых равновесий образцы сплавов отжигались в трубчатых печах электросопротивления в двойных вакуумированных кварцевых ампулах, между которыми помещалась циркониевая стружка: в случае трехкомпонентных систем  $\text{Co-Nb-Re}$  и  $\text{Co-Ta-Re}$  при  $1375 \pm 5$  К в течение 1500 часов, при  $1200 \pm 5$  К в течение 2500 часов; в случае трехкомпонентных систем  $\text{Co-Nb-Mn}$  и  $\text{Co-Mn-Ta}$  при  $1200 \pm 5$  К в течение 500 часов. Давление в ампулах при запайке составляло не более  $5 \cdot 10^{-2}$  Па. После термической

обработки образцы сплавов закаливались в воде.

Для исследования возможности существования  $\mu$ -фазы в бинарной системе Mn-Ta была исследована диффузионная пара Ta/Mn, которая была получена осаждением марганца из газовой фазы на танталовую пластину при совместном отжиге танталовой пластины и кусочков марганца при  $1200 \pm 5$  К в течение 100 часов в двойных вакуумированных кварцевых ампулах, между которыми помещалась циркониевая стружка. После отжига ампулу охлаждали в воде.

Составы сплавов систем Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Cr-Nb-Re, Co-Cr-Ta-Re, а также Co-Mn-Nb-Re, Co-Mn-Ta-Re для проведения дисперсионного твердения выбирались на основании экспериментально полученных значений растворимостей легирующих компонентов в  $\gamma_{Co}$ -твердом растворе при 1375 и 1200 К. Термическая обработка проводилась в трубчатых печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах, а в случае сплавов, содержащих марганец и хром, – в двойных вакуумированных кварцевых ампулах, между которыми помещали циркониевую стружку.

Термическая обработка сплавов проводилась с учетом используемой технологии получения современных никелевых и никель-кобальтовых суперсплавов и включала три последовательные стадии: 1) первая стадия – гомогенизирующий отжиг при 1375 К в течение 48 часов (далее – отжиг) с последующим охлаждением в воде в герметичной кварцевой ампуле (средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления  $\sim 1000$  К/мин); 2) вторая стадия – дисперсионное твердение при 1200 К в течение 24 часов (далее – старение) с последующим охлаждением герметичной кварцевой ампулы с образцами до комнатной температуры на воздухе (средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления  $\sim 100$  К/мин); 3) третья стадия – дисперсионное твердение при 1033 К в течение 24 часов (далее – отпуск) с последующим охлаждением герметичной кварцевой ампулы с образцами до комнатной температуры на воздухе (средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления  $\sim 100$  К/мин).

В ряде случаев для уточнения вклада твердорастворного упрочнения в показатели твердости сплава после гомогенизирующего отжига при 1375 К в течение 48 часов применялась закалка с непосредственным контактом образцов с водой вследствие быстрого разрушения ампулы (средняя скорость охлаждения до исчезновения красного каления  $\sim 10000$  К/мин).

Для определения устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе

использовались образцы с высоким содержанием кобальта систем Co-Nb-Re и Co-Ta-Re, Co-Cr-Nb-Re, Co-Cr-Ta-Re, а также Co-Mn-Nb-Re и Co-Mn-Ta-Re: однофазные – после гомогенизирующего отжига при 1375 К и двухфазные дисперсно-упрочненные – после трех стадий термообработки. Далее сплавы, помещенные в алундовые лодочки, окисляли на воздухе при  $1200 \pm 5$  К в трубчатых печах электросопротивления в течение 1, 4, 9, 25 и 49 часов для кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, а также в течение 25 часов для сплавов, содержащих помимо рения марганец или хром. После окисления сплавы охлаждались на воздухе.

Микроструктуру образцов и ширину окисленных зон сплавов исследовали методом СЭМ на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображение получали, используя детектор обратно рассеянных электронов (*QBSD*).

Концентрацию элементов в сплавах, количественное содержание элементов в фазах сплавов исследовали методом ЛРСА на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), снабженном энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 350 (Oxford instruments)».

Подготовку образцов для исследования методами РФА и ПЭМ осуществляли путем измельчения хрупких сплавов до состояния мелкодисперсного порошка в агатовой ступке, либо путем натирания алмазным напильником частиц пластичных сплавов, которые затем измельчали в агатовой ступке до состояния порошка.

РФА проводили методом порошка на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор, интервал углов  $2\theta$   $10^\circ - 90^\circ$ , шаг 0,1, время экспозиции 10 секунд на точку). Для идентификации фаз и расчета параметров элементарной ячейки использовали программное обеспечение Stoe Winxrow. Съёмку порошков некоторых однофазных сплавов, относящихся к области составов тройных фаз Лавеса ( $\lambda'$ ) изучаемых трехкомпонентных систем, осуществляли в Научно-исследовательском центре «Курчатовский институт» на станции синхротронного излучения «Белок», оборудованной детектором CCD Rayonix SX165 ( $2048 \times 2048$  пикселей), при длине волны 0,09525 нм. Интенсивность излучения, зависящая от дифракционного угла ( $2\theta$ ), была рассчитана по плоскости детектора методом «спекания». Уточнение параметров кристаллической структуры проводили по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf.

Исследование образцов порошков сплавов методом ПЭМ осуществляли на приборе JEOL JEM 2100 F-Cs (Япония), снабженном анализатором спектров энергетических

электронных потерь и корректором сферических aberrаций в просвечивающем режиме. Методика приготовления образца для анализа включала в себя диспергирование навески порошкообразных образцов (1 мг) в воде при воздействии ультразвука в течение 15 минут. После чего каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, предварительно покрытую слоем поливинилформалина.

ДСК проводили на установке синхронного термического анализа «Jupiter STA 449 F1» фирмы Netzsch GmbH (Германия). Эксперимент проводился в алундовых тиглях с крышкой, тип измерения – образец с коррекцией. Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере гелия высокой чистоты (99,9999 %) в температурном интервале от 298 до 1718 К ( $\pm 1,0$  К) при постоянной скорости 20 К/мин. Калибровка прибора по температуре и чувствительности проводилась с помощью металлических стандартов.

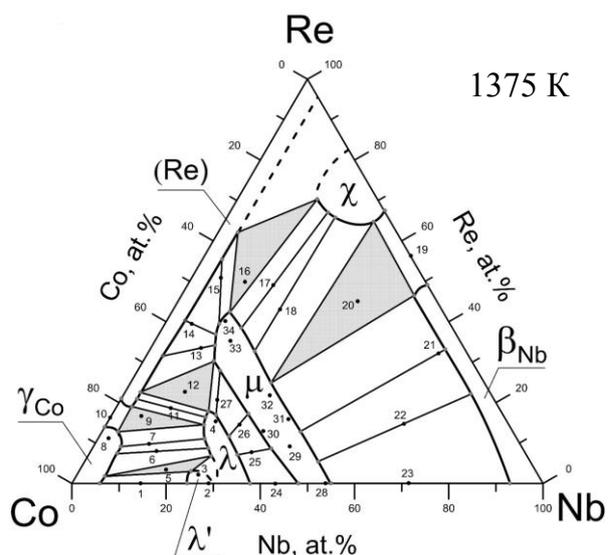
Измерение твердости сплавов по Виккерсу проводили на приборе «Buehler micromet 5103» при номинальном значении нагрузки 0,9807 Н (время выдержки 10 с). Твердость каждого образца измерялась в 10 точках. Результаты измерений статистически обрабатывались с использованием  $t$ -критерия Стьюдента,  $P=0,95$ .

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

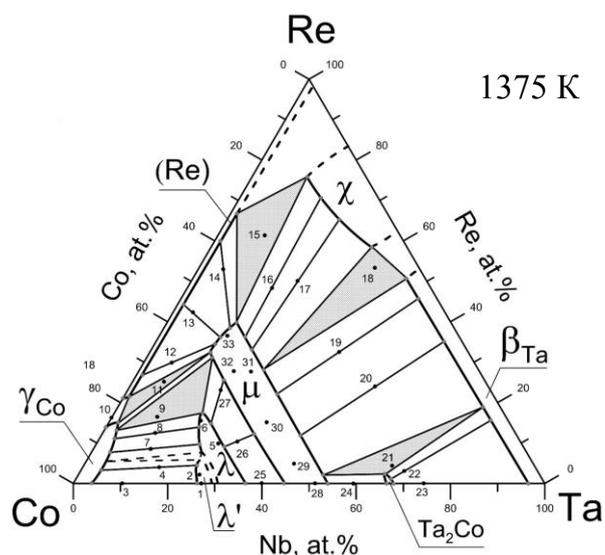
**Для определения равновесий в системе Co-Nb-Re при 1375 К** было исследовано 34 сплава. Экспериментально установлено существование пяти трехфазных равновесий ( $\gamma_{Co+\lambda+\lambda'}$ ), ( $\gamma_{Co+\lambda+(Re)}$ ), ( $\lambda+\mu+(Re)$ ), ( $\mu+\chi+(Re)$ ) и ( $\beta_{Nb+\mu+\chi}$ ). Изотермическое сечение системы Co-Nb-Re при 1375 К приведено на Рисунке 1а.

**Для определения равновесий в системе Co-Nb-Re при 1200 К** было исследовано 29 сплавов. Установлено существование пяти трехфазных равновесий: ( $\gamma_{Co+\lambda+\lambda'}$ ), ( $\gamma_{Co+\lambda+(Re)}$ ), ( $\lambda+\mu+(Re)$ ), ( $\mu+\chi+(Re)$ ) и ( $\beta_{Nb+\mu+\chi}$ ). Предположено существование равновесия ( $\gamma_{Co+\lambda+Co_3Nb}$ ). Рений в фазе  $Co_3Nb$  практически не растворяется. По данным ДСК тройная фаза Лавеса  $\lambda'$  существует до  $1341\pm 1$  К, выше данной температуры фаза  $\lambda'$  претерпевает распад на фазы  $\gamma_{Co}$  и  $\lambda$ . Изотермическое сечение системы Co-Nb-Re при 1375 К представлено на Рисунках 1б, в.

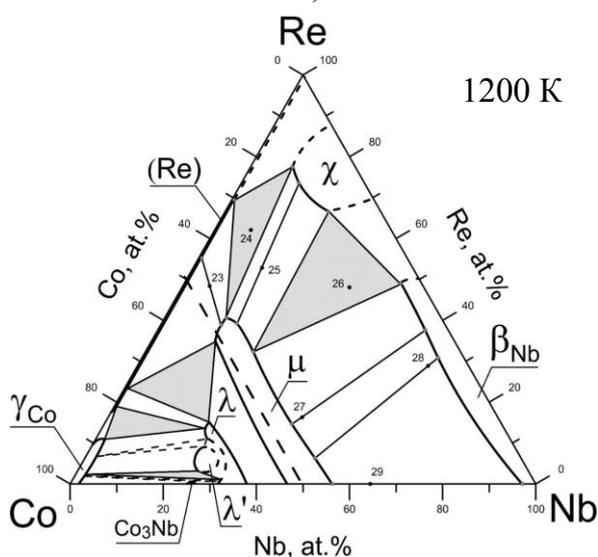
**Для определения равновесий в системе Co-Ta-Re при 1375 К** было исследовано 33 сплава. Экспериментально установлено существование пяти трехфазных равновесий: ( $\gamma_{Co+\lambda+\mu}$ ), ( $\gamma_{Co+\mu+(Re)}$ ), ( $\mu+\chi+(Re)$ ), ( $\beta_{Ta+\mu+\chi}$ ) и ( $\beta_{Ta+\mu+Ta_2Co}$ ), а также предполагается существование трехфазного равновесия ( $\gamma_{Co+\lambda+\lambda'}$ ). Изотермическое сечение тройной системы Co-Ta-Re при 1375 К приведено на Рисунке 1г.



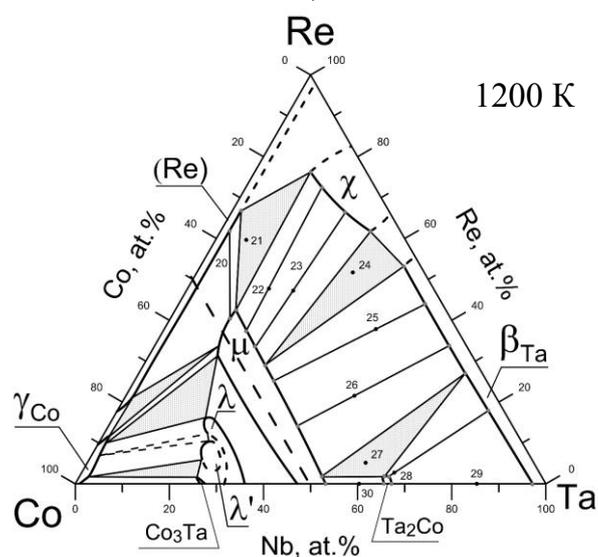
а)



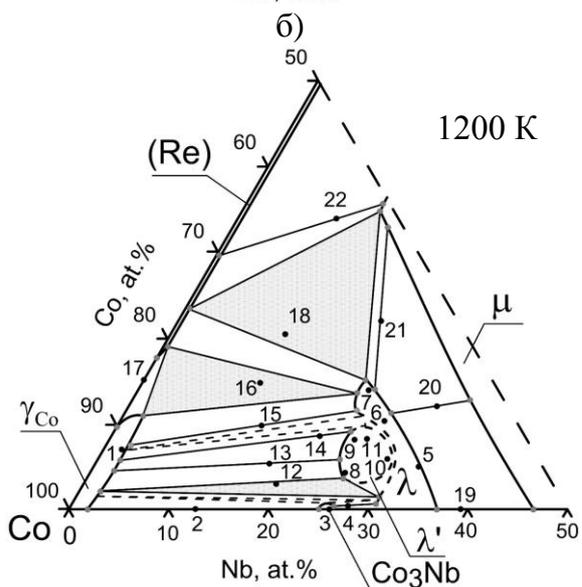
г)



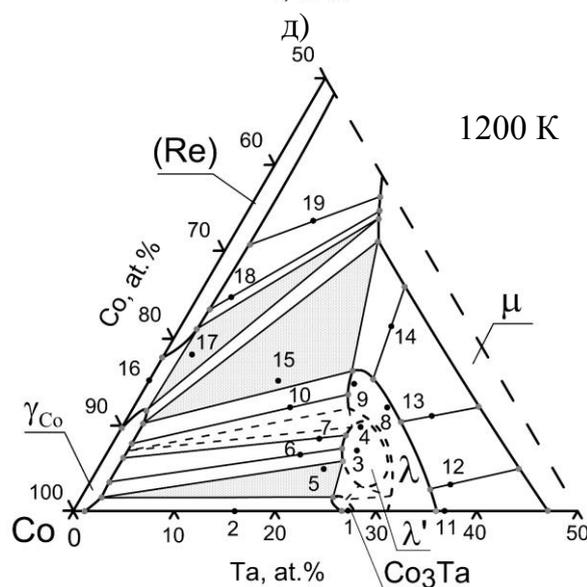
б)



д)



в)



е)

Рисунок 1. Изотермические сечения трехкомпонентных систем Co-Nb-Re при 1375 К (а), Co-Nb-Re при 1200 К (б), кобальтового угла Co-Nb-Re при 1200 К (в), Co-Ta-Re при 1375 К (г), Co-Ta-Re при 1200 К (д), кобальтового угла Co-Ta-Re при 1200 К (е).

Для определения равновесий в системе Co-Ta-Re при 1200 К было исследовано 30 сплавов. В данной системе при 1200 К экспериментально установлено существование шести трехфазных равновесий: ( $\gamma_{Co}+\lambda'+Co_3Ta$ ), ( $\gamma_{Co}+\lambda+\mu$ ), ( $\gamma_{Co}+\mu+(Re)$ ), ( $\mu+\chi+(Re)$ ), ( $\beta_{Ta}+\mu+\chi$ ) и ( $\beta_{Ta}+\mu+Ta_2Co$ ), а также предположено существование двух трехфазных равновесий ( $\gamma_{Co}+\lambda+\lambda'$ ) и ( $\lambda+\lambda'+Co_3Ta$ ). Рений в фазе  $Co_3Ta$  практически не растворяется. По данным ДСК тройная фаза  $\lambda'$  существует до  $1575\pm 1$  К. Изотермическое сечение Co-Ta-Re приведено на рисунке 1д, е.

Для определения равновесий в системе Co-Mn-Nb при 1200 К было исследовано 38 сплавов. Экспериментально установлено существование трехфазного равновесия ( $\gamma_{Co}+\lambda+\beta_{Mn}$ ), а также предположено существование еще трех трехфазных равновесий ( $\gamma_{Co}+\lambda+\lambda'$ ), ( $\gamma_{Co}+\lambda'+Co_3Nb$ ) и ( $\lambda+\lambda'+Co_3Nb$ ). Фазы  $\lambda$  двойных систем Co-Nb и Mn-Nb, а также  $\mu$  фазы этих систем образуют непрерывные ряды твердых растворов. Марганец в фазе  $Co_3Nb$  практически не растворяется. По данным ДСК тройная фаза Лавеса  $\lambda'$  существует до  $1510\pm 1$  К. Изотермическое сечение системы Co-Mn-Nb при 1200 К представлено на Рисунке 2а.

Для определения равновесий в системе Co-Mn-Ta при 1200 К было исследовано 38 сплавов. Экспериментально установлено существование трехфазного равновесия ( $\gamma_{Co}+\lambda+\beta_{Mn}$ ), а также предположено существование трех трехфазных равновесий ( $\gamma_{Co}+\lambda+\lambda'$ ), ( $\gamma_{Co}+\lambda+Co_3Ta$ ) и ( $\lambda+\lambda'+Co_3Ta$ ). Фазы  $\lambda$  систем Co-Ta и Mn-Ta образуют при 1200 К непрерывный ряд твердых растворов. В системе Mn-Ta методом диффузионных пар и равновесных сплавов установлено отсутствие фазы  $\mu$  при 1200 К. По данным ДСК тройная фаза Лавеса  $\lambda'$  существует до  $1576\pm 1$  К. Изотермическое сечение системы Co-Mn-Ta при 1200 К приведено на Рисунке 2б.

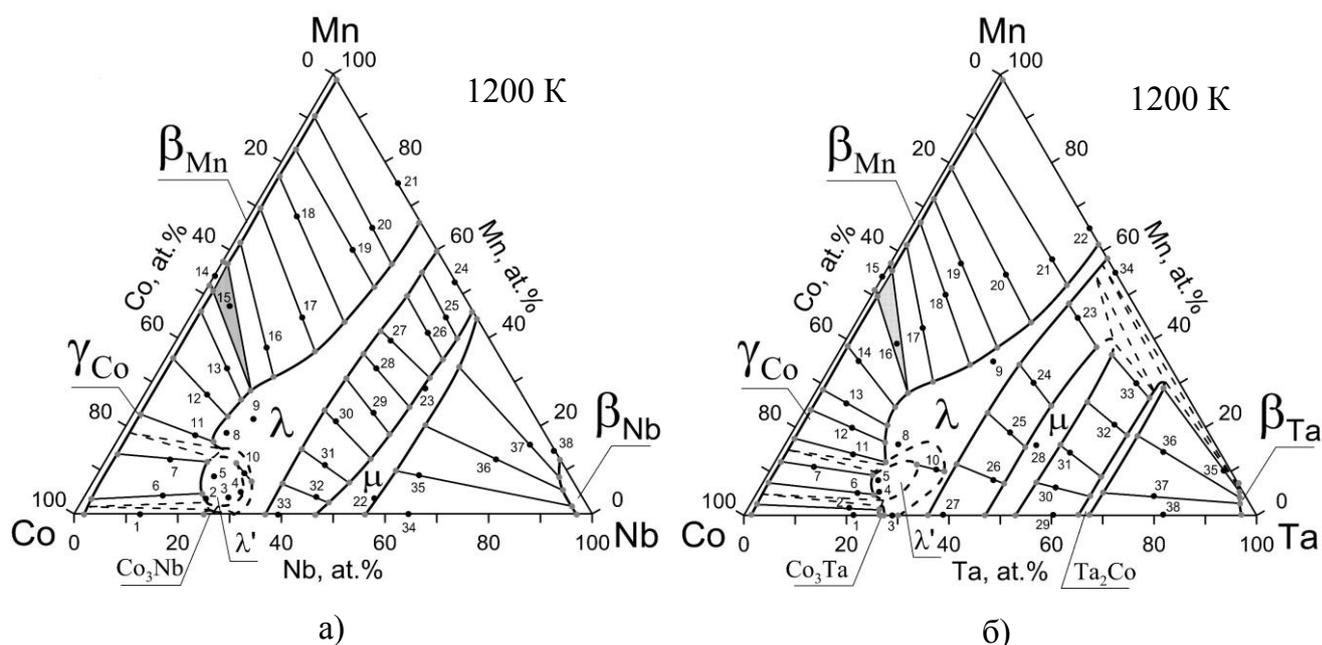


Рисунок 2. Изотермические сечения трехкомпонентных систем Co-Mn-Nb (а), Co-Mn-Ta (б) при 1200 К.

Во всех четырех исследованных системах при 1200 К были обнаружены тройные фазы Лавеса  $\lambda'$ , принадлежащие к структурному типу  $MgNi_2$  ( $hP24$ , пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ) и отсутствующие в двухкомпонентных системах при данной температуре. Для уточнения кристаллографических параметров этих тройных соединений порошки исследовались с использованием синхротронного излучения ( $\lambda = 0,09525$  нм). Результаты уточнения полученных экспериментальных дифрактограмм методом Ритвельда представлены на Рисунке 3.

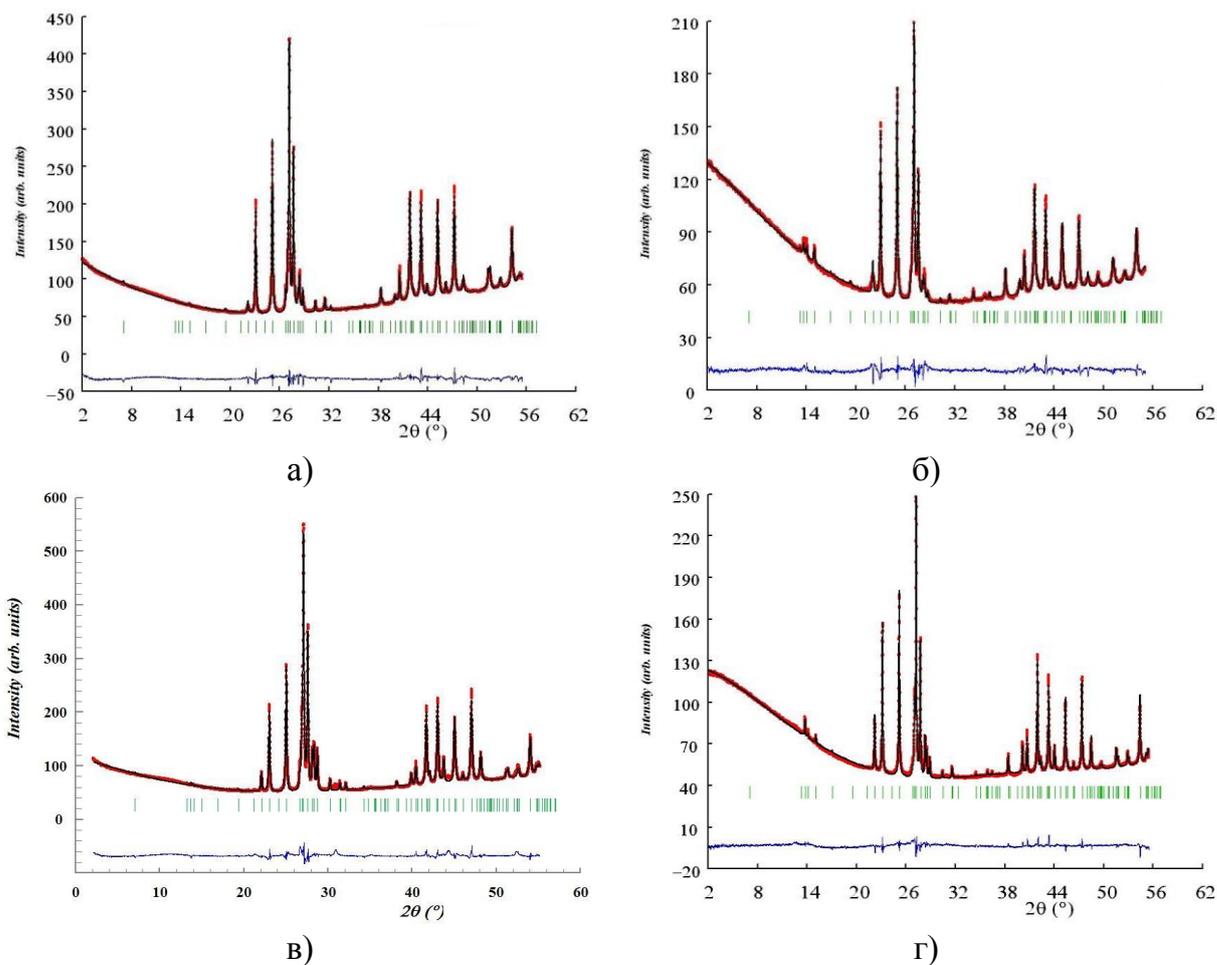


Рисунок 3. Рентгенограммы (показаны красным цветом) сплавов фазы Лавеса  $\lambda'$  систем Co-Nb-Re (а), Co-Re-Ta (б), Co-Nb-Mn (в), Co-Mn-Ta (г). Черным цветом показана теоретическая дифрактограмма фазы  $\lambda'$ , зеленым – положения Брэгговских пиков, синим – разностная кривая.

Исходя из данных, полученных методами СЭМ, ЛРСА и РФА удалось показать, что во всех исследуемых системах фазы  $\lambda$  и  $\lambda'$  имеют разные области гомогенности с отчетливыми фазовыми границами и находятся в равновесии (Рисунок 3а), несмотря на то, что их кристаллические структуры образованы комбинациями одних и тех же слоев  $A$ ,  $B$  и  $C$ . Кристаллическая структура  $MgNi_2$  ( $ABAC\dots$ ), к которой относятся тройные фазы  $\lambda'$ , и

кристаллические структуры  $MgCu_2$  ( $ABCABC\dots$ ) и  $MgZn_2$  ( $ABAB\dots$ ), которые соответствуют  $\lambda$ -фазе, являются политипами, и перестройка слоев  $A$ ,  $B$  и  $C$  сопровождается незначительными тепловыми эффектами, что подтверждается методом ДСК. Тройная фаза  $\lambda'$  в системах Co-Nb-Re и Co-Ta-Re при 1200 К находится в равновесии с  $\gamma_{Co}$ -твердым раствором, в системе Co-Ta-Re при данной температуре она также находится в равновесии с фазой  $Co_3Ta$ , которая, как и фаза  $Co_3Nb$ , может использоваться в качестве упрочняющей (Рисунок 4б).

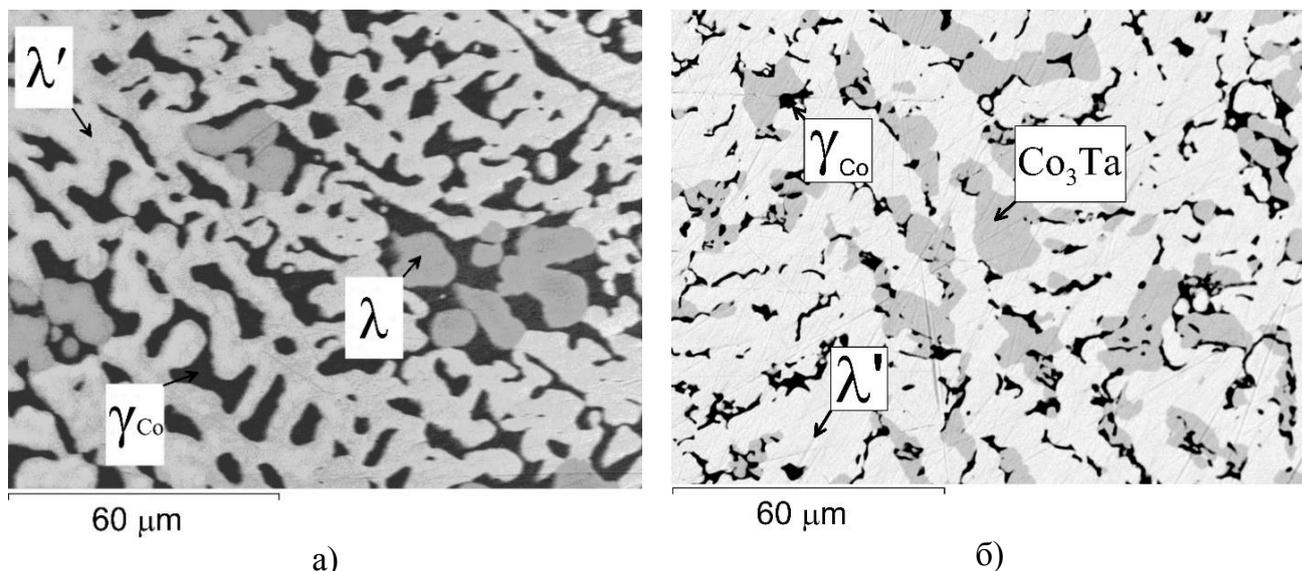


Рисунок 4. Микроструктуры сплавов  $Co_{77,8}Nb_{19,3}Re_{2,9}$  (а) и  $Co_{72,7}Ta_{22,4}Re_{4,9}$  (б) после отжига при 1200 К.

В отличие от фазы  $\lambda'$ , относящейся к структурному типу  $MgNi_2$ , на экспериментальных дифрактограммах сплавов, относящихся к твердым растворам на основе двойных фаз  $\lambda$  систем Co-Nb и Co-Ta присутствуют рефлексы, соответствующие структурным типам  $MgCu_2$  и  $MgZn_2$ . При добавлении третьего компонента (рения или марганца) доля участков, для которых характерна последовательность слоев, образующая гексагональную упаковку, возрастает. Так, сплавы системы Co-Nb, содержащие  $\lambda$ -фазу, представлены исключительно структурным типом  $MgCu_2$ ; однако при добавлении рения дополнительно индицируются рефлексы, относящиеся к структурному типу  $MgZn_2$ . В случае систем Co-Ta и Co-Ta-Re на дифрактограммах сплавов, относящихся к  $\lambda$ -фазе, присутствуют рефлексы, относящиеся как к структурному типу  $MgCu_2$ , так и к структурному типу  $MgZn_2$ . В системах Co-Nb-Re и Co-Ta-Re существование обоих политипов  $\lambda$ -фазы не зависит от продолжительности гомогенизирующего отжига; фазовую границу между ними методом СЭМ определить не удалось.

Для исследования зависимости твердости от состава и условий термической обработки было синтезировано 9 сплавов системы Co-Nb-Re (Рисунок 5а), а также 9 сплавов системы Co-Ta-Re (Рисунок 5б). Однофазные образцы, составы которых при 1375 К находятся на границе  $\gamma_{Co}$ -твердого раствора, демонстрируют наличие дисперсионного твердения уже после гомогенизирующего отжига при 1375 К и закаливания со скоростью порядка  $\sim 1000$  К/мин (Рисунок 6), тогда как быстрая скорость закаливания (порядка  $\sim 10000$  К/мин) не приводит к такому эффекту.

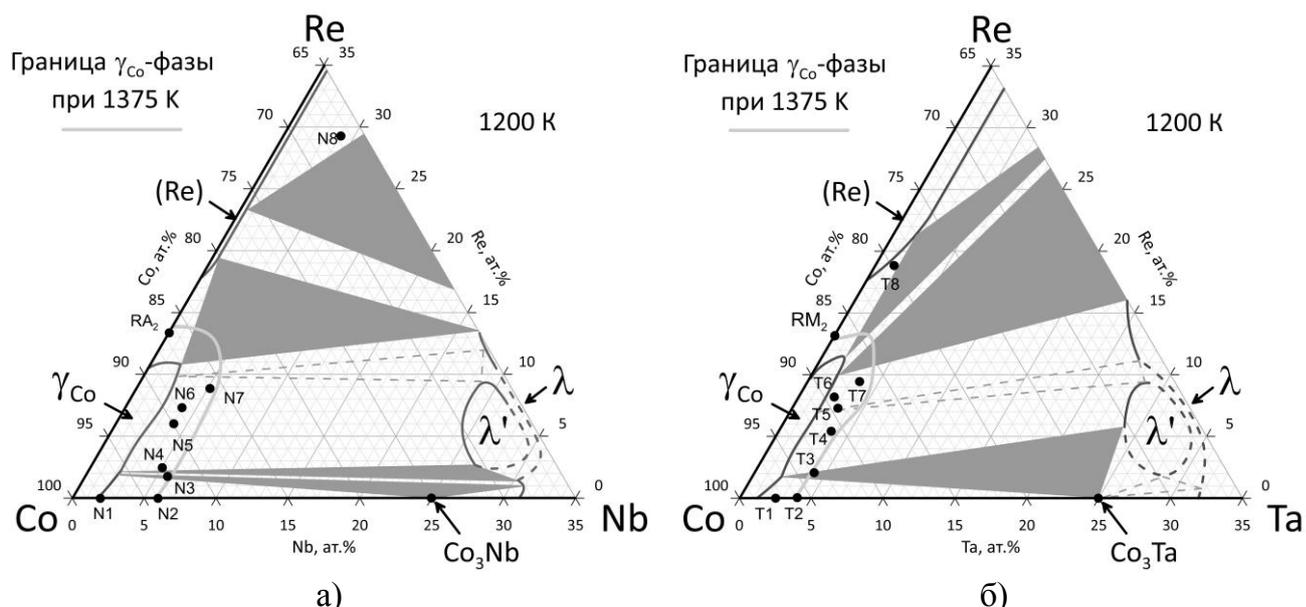


Рисунок 5. Кобальтовые углы изотермических сечений трехкомпонентных систем Co-Nb-Re (а) и Co-Ta-Re (б) при 1200 К.

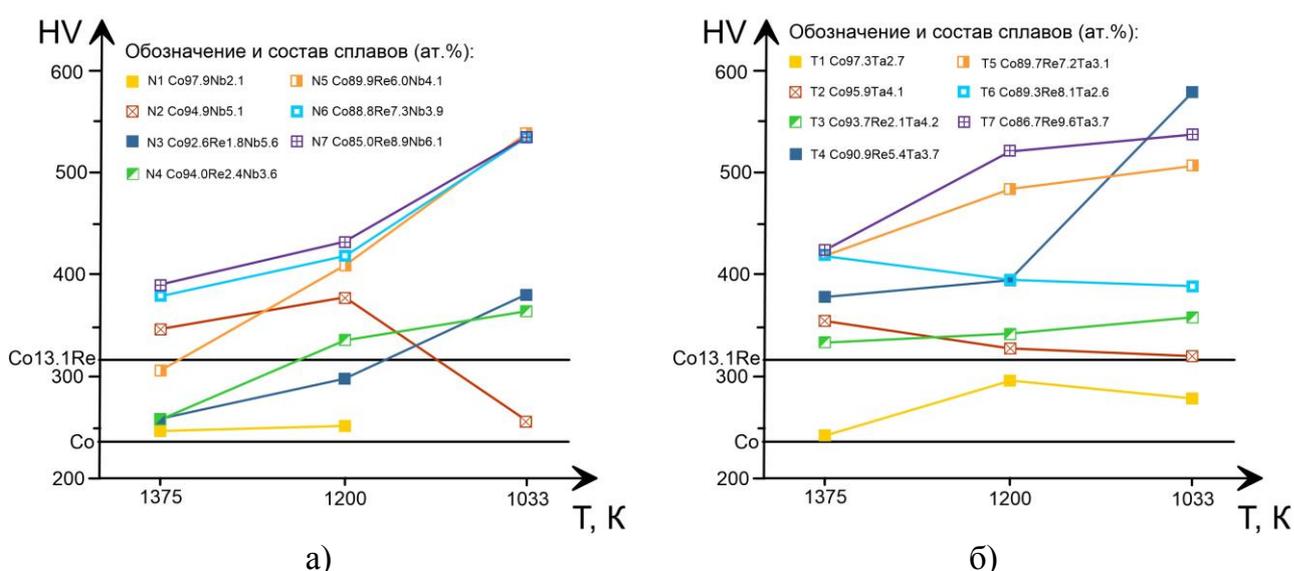


Рисунок 6. Зависимость твердости по Виккерсу сплавов систем Co-Nb-Re (а) и Co-Ta-Re (б) от их состава и условий термической обработки.

Методом ПЭМ в светлом поле в монокристаллах данных сплавов обнаружены области, соответствующие скоплениям атомов более тяжелого элемента (Рисунок 7а), а на электронограммах данных образцов присутствуют характерные раздвоения и размытия рефлексов (Рисунок 7б), отвечающих кристаллической структуре  $\gamma_{\text{Co}}$ -матрицы с измененными параметрами элементарной ячейки. Кроме того, в образцах обнаружены тонкие пластинки монокристаллов ниобия и тантала с ГЦК-структурой ( $\gamma_{\text{Nb}}$ ,  $\gamma_{\text{Ta}}$ ). Это свидетельствует об образовании зон Гинье-Престона при распаде пересыщенного  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора в результате охлаждения образцов сплавов.

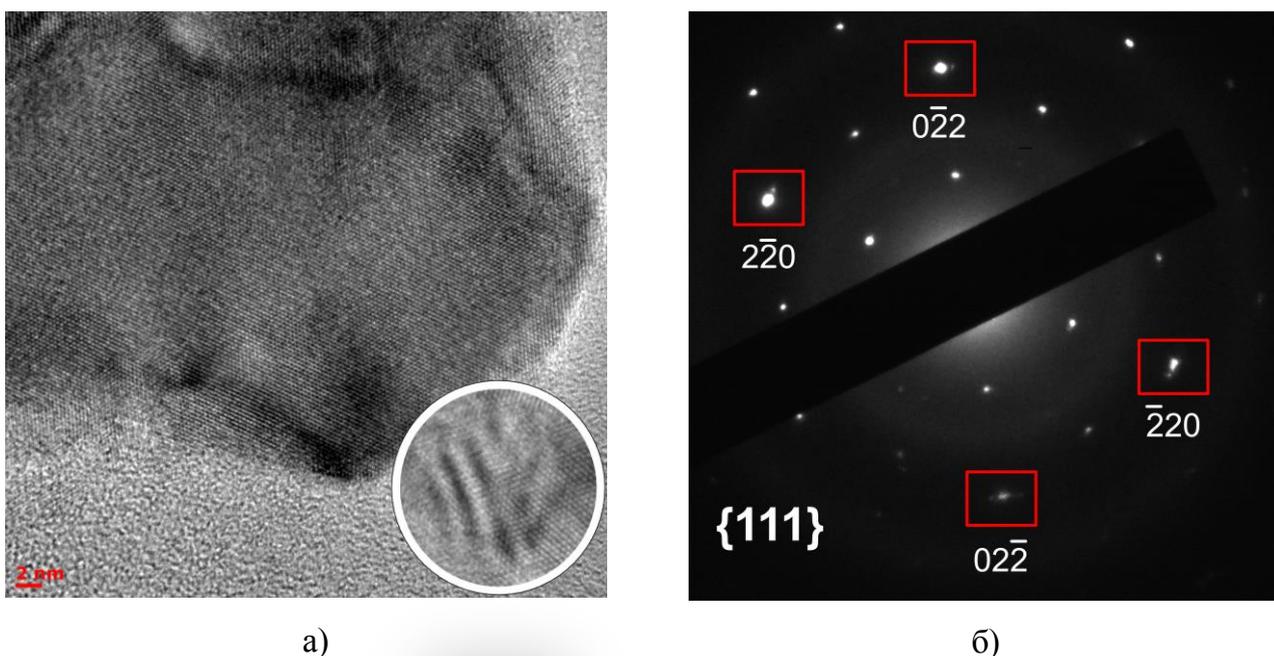
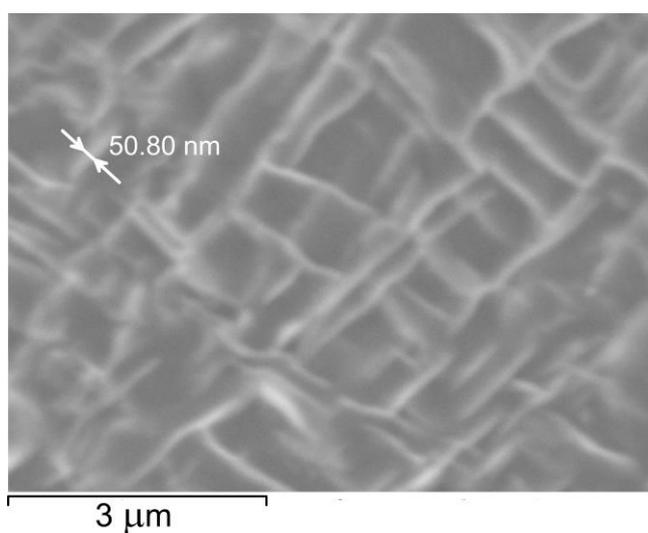


Рисунок 7. Микроструктура в светлом поле (а) и электронограмма с осью  $\{111\}$  (б) монокристалла состава  $\text{Co}_{85,0}\text{Nb}_{6,1}\text{Re}_{8,9}$  (в ат. %) после гомогенизирующего отжига при 1375 К в течение 48 часов и охлаждения со средней скоростью порядка  $\sim 1000$  К/мин.

В кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, не содержащих рений, первоначально высокая твердость после первой стадии термообработки уменьшается после последующих второй и третьей стадий термообработки из-за растворения мелких пластинчатых дисперсных выделений и роста более крупных частиц фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  (поперечный размер более 40 нм, Рисунок 8), не способствующих упрочнению. Легированные рением кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы, составы которых близки к фазовым границам  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора с двухфазными областями ( $\gamma_{\text{Co}}+\text{Co}_3\text{Nb}$ ), ( $\gamma_{\text{Co}}+\text{Co}_3\text{Ta}$ ), ( $\gamma_{\text{Co}}+\lambda$ ) и ( $\gamma_{\text{Co}}+\lambda'$ ), демонстрируют повышение твердости после каждой стадии термической обработки.

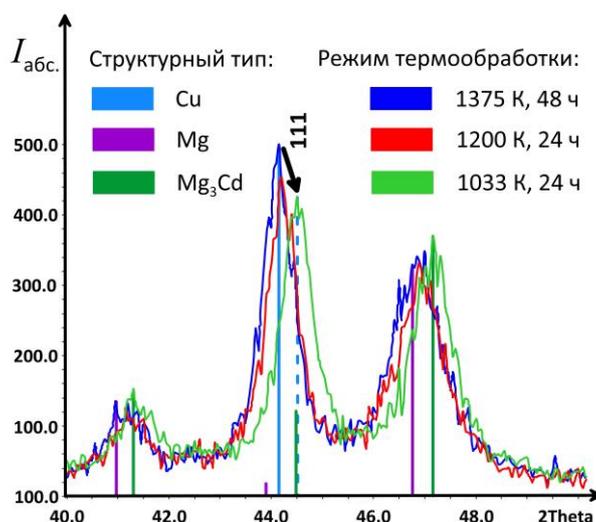
Во всех рассмотренных сплавах в качестве упрочняющих выступают метастабильные фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ , принадлежащие к когерентному гексагональному кобальту структурному типу  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  и имеющие согласно полученным дифрактограммам (Рисунок 9) во всех сплавах, как с ниобием, так и с танталом, практически одинаковые параметры элементарной ячейки ( $a = 0,505(1)$  нм,  $c = 0,408(1)$  нм).

Твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов в большей степени зависит от увеличения концентрации тантала, чем ниобия, что может быть объяснено меньшей растворимостью тантала в ГЦК-кобальте при 1375 К по сравнению с ниобием и более резким снижением растворимости тантала в  $\gamma_{\text{Co}}$ -фазе при понижении температуры.



а)

Рисунок 8. Микроструктура сплава  $\text{Co}_{89,7}\text{Ta}_{3,7}\text{Re}_{5,7}$  (в ат. %) после третьей стадии термической обработки.



б)

Рисунок 9. Экспериментальные дифрактограммы сплава  $\text{Co}_{85,0}\text{Nb}_{6,1}\text{Re}_{8,9}$  (в ат. %), полученные после каждой из трех последовательных стадий термообработки.

При исследовании различия фазового состава в зависимости от выбранного режима термообработки кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением и предварительно подвергнутых отжигу, старению и отпуску, был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого сплавы состава (ат.%)  $\text{Co}_{94,9}\text{Nb}_{5,1}$ ,  $\text{Co}_{95,9}\text{Ta}_{4,1}$ ,  $\text{Co}_{85,0}\text{Nb}_{6,1}\text{Re}_{8,9}$  и  $\text{Co}_{86,7}\text{Ta}_{3,7}\text{Re}_{9,6}$  были отожжены при 1200 К в течение 24 часов и охлаждены в вакуумированной ампуле на воздухе со средней скоростью  $\sim 100$  К/мин. Результаты исследования этих сплавов методами СЭМ, ЛРСА и РФА показали, что разрушения метастабильных наноразмерных фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  не происходит, однако на границах зерен  $\gamma_{\text{Co}}$ -матрицы начинается рост частиц фаз Лавеса  $\lambda$  и  $\lambda'$ . При этом твердость участков, содержащих дисперсные выделения фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  и не содержащих частиц

фаз Лавеса, остается на уровне значений, которые сплавы имели после второй стадии термообработки. Длительный (от 500 часов и более) отжиг при 1200 К данных сплавов приводит к формированию равновесной структуры ( $\gamma_{\text{Co}} + \lambda'$ ) или ( $\gamma_{\text{Co}} + \lambda$ ).

Из вышеизложенного следует, что при легировании рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов вследствие образования зон Гинье-Престона происходит искажение кристаллической структуры  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора, способствующее при понижении температуры термической обработки возникновению атмосфер Сузуки (областей с различной концентрацией атомов легирующих компонентов, образованных ГЦК-матрицей и дефектными участками с ГПУ-структурой). В дальнейшем диффузия атомов легирующего компонента (ниобия или тантала) из пересыщенного  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора приводит к росту зон Гинье-Престона и зарождению дисперсных частиц когерентных  $\epsilon_{\text{Co}}$ -твердому раствору метастабильных фаз состава  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  (Рисунок 8).

Причина появления выделений метастабильной фазы  $\text{Mg}_3\text{Cd}$  может заключаться в том, что данная структура когерентна образующимся при распаде  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора атмосферам Сузуки (твердый раствор на основе ГПУ-кобальта, структурный тип Mg) и, следовательно, для ее образования не требуется значительных затрат энергии. На дифрактограммах сплавов, содержащих рений (Рисунок 9), индицируются рефлексы, соответствующие как фазам  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ , так и гексагональному твердому раствору на основе кобальта с содержанием рения около 20 ат.%, имеющему параметры элементарной ячейки  $a = 0,2553$  нм и  $c = 0,4141$  нм. Следует отметить, что на дифрактограммах состаренных сплавов структурный тип Cu ( $\gamma_{\text{Co}}$ -матрица) представлен только самым интенсивным рефлексом на  $\sim 45^\circ$  {111}, средний по интенсивности рефлекс на  $\sim 52^\circ$  {002} отсутствует, наименее интенсивный рефлекс  $\sim 83^\circ$  {022} хоть и присутствует, но он, скорее всего, характеризует фазы, принадлежащие к структурным типам Mg и  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ . Такая ситуация может иметь место при образовании тонких слоев  $\gamma_{\text{Co}}$ -матрицы после указанного режима термообработки.

Таким образом, в ходе дисперсионного твердения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, можно выделить следующие стадии, протекающие при распаде  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора (Рисунок 10): образование зон Гинье-Престона, формирование атмосфер Сузуки и выделение дисперсных частиц метастабильных фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  со структурным типом  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ . Частицы фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ , распределенные в матрице  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора, не увеличиваются в размерах в процессе

старения и отпуска, поскольку они окружены атмосферами Сузуки с высоким содержанием рения, который практически не растворяется в данных фазах.

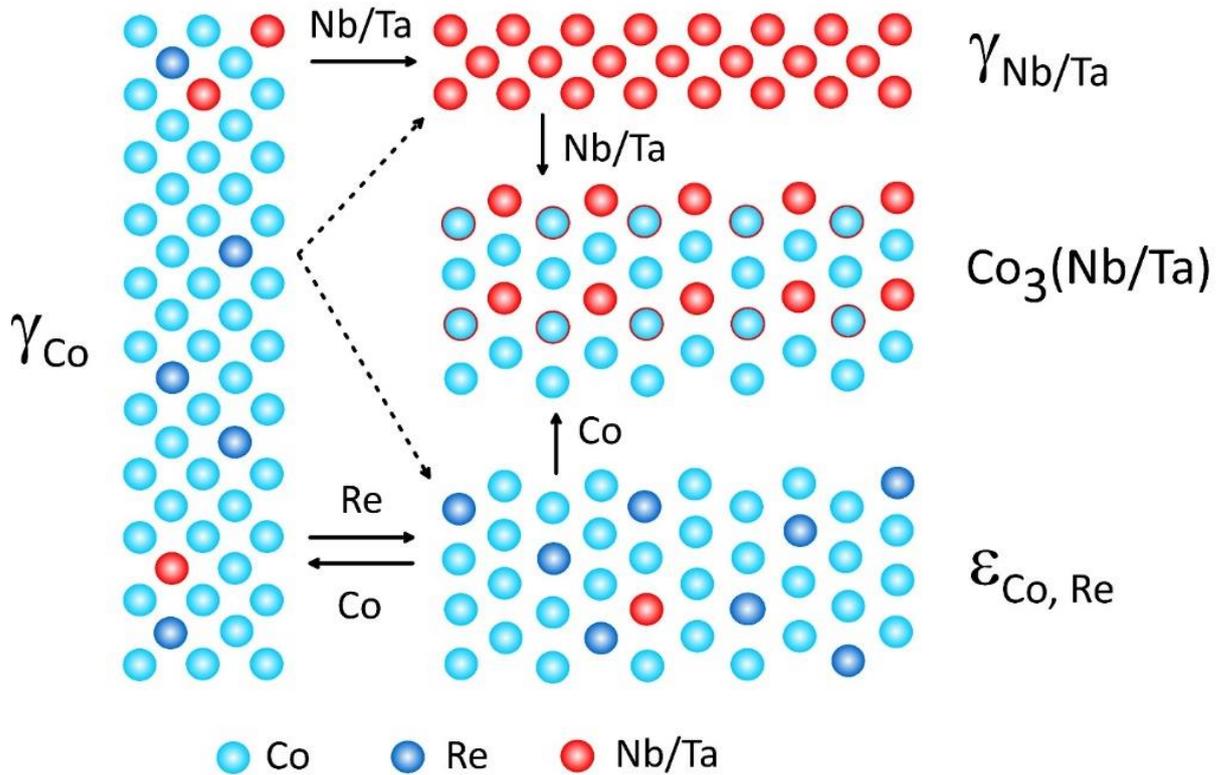


Рисунок 10. Схема процесса распада  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора, сопровождающегося формированием зон Гинье-Престона и образованием метастабильной фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  с кристаллической структурой  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ , когерентной атмосферам Сузуки.

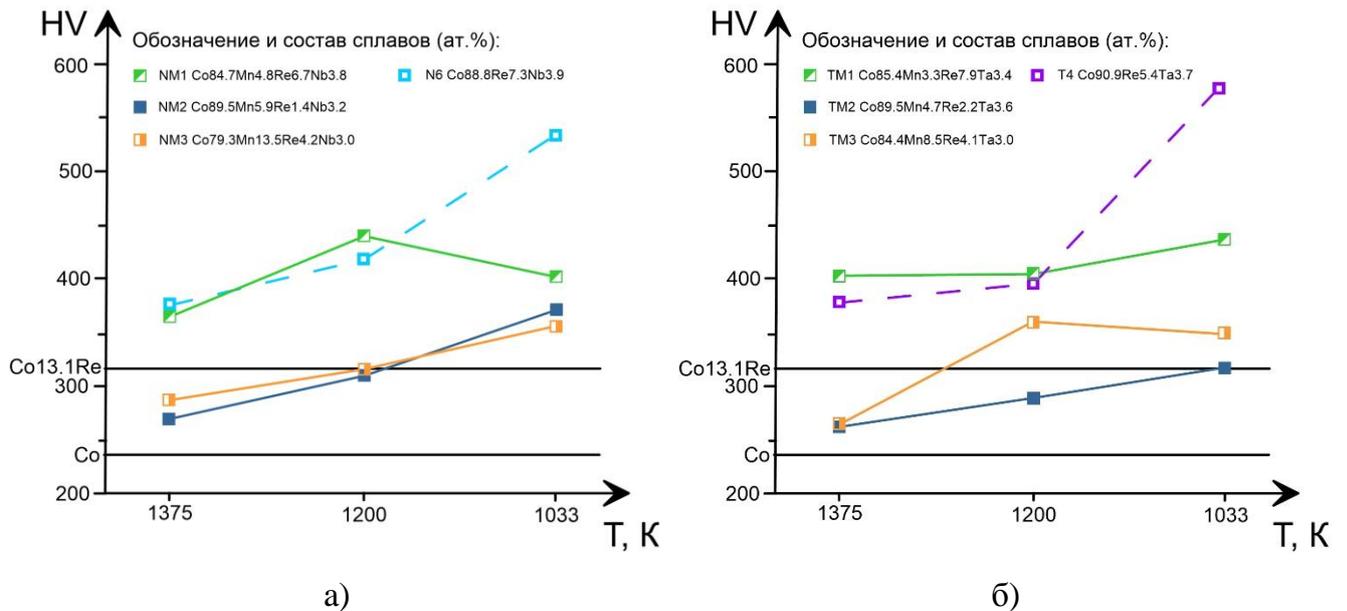


Рисунок 11. Зависимость твердости по Виккерсу сплавов систем Co-Mn-Re-Nb (а) и Co-Mn-Ta-Re (б) от их состава и условий термической обработки.

Введение добавок марганца в легированные рением кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы снижает их твердость (Рисунок 11) из-за высокой скорости диффузии атомов марганца и, как следствие, роста выделений фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$ ,  $\text{Co}_3\text{Ta}$  и фаз Лавеса, а также по причине стабилизации марганцем ГЦК-модификации кобальта.

Легирование хромом содержащих рений кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов не оказывает существенного влияния на твердость сплавов (Рисунок 12), которая в большей степени зависит от содержания ниобия, тантала и рения.

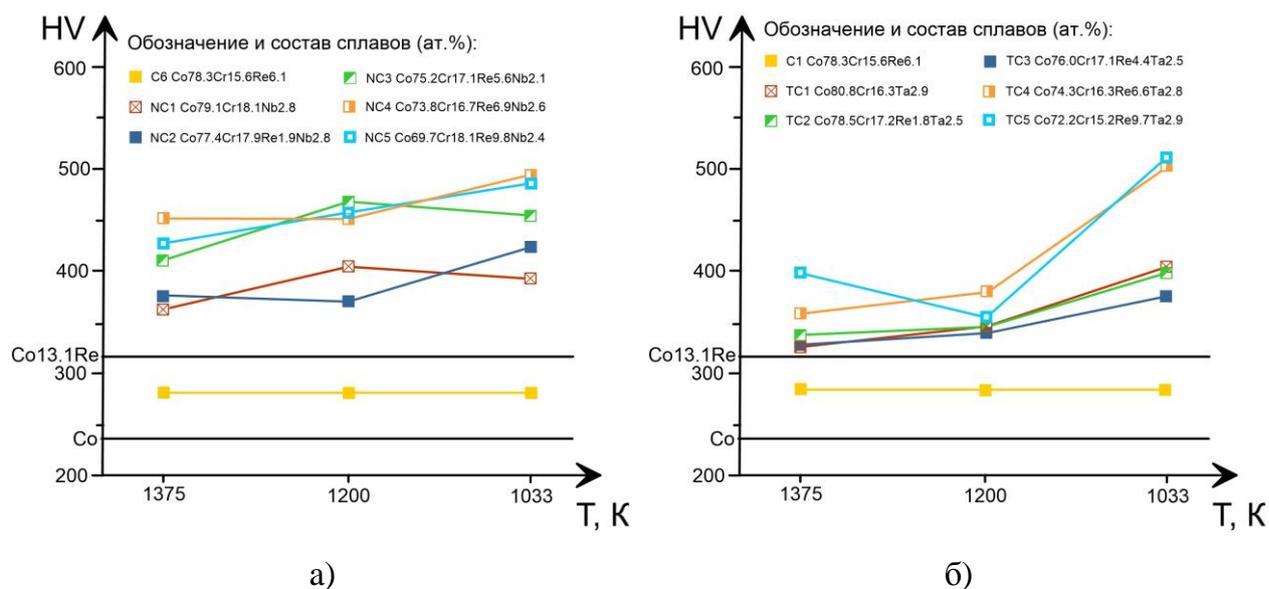


Рисунок 12. Зависимость твердости по Виккерсу сплавов систем Co-Cr-Re-Nb (а) и Co-Cr-Re-Ta (б) от их состава и условий термической обработки.

*Исследование устойчивости к высокотемпературному окислению на воздухе легированных рением, марганцем и хромом кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов при 1200 К.* Окисленная зона легированных рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, ранее полученных для исследования процесса дисперсионного твердения, после окисления на воздухе при 1200 К содержит три слоя: 1 – внешний слой, состоящий из оксида  $\text{CoO}$  (структурный тип  $\text{NaCl}$ ); 2 – промежуточный слой смешанного состава, содержащий как  $\text{CoO}$ , так и тройные фазы  $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$  и  $\text{Ta}_2\text{Co}_4\text{O}_9$ ; 3 – внутренний слой, включающий частицы чистого рения, образующегося при распаде продуктов его окисления. Ширина окисленной зоны как однофазных, так и двухфазных сплавов при том же времени окисления и одинаковом содержании рения, практически не отличались. Отличие структуры окисленной зоны сплавов, подвергнутых дисперсионному твердению заключалось только в сохранении характерной для неокисленного сплава сетчатой структуры (Рисунок 13). Увеличение содержания рения в образцах способствовало лучшей

адгезии окисленной зоны и сплава за счет появления слоя 3, и, в тоже время, более интенсивному окислению поверхности сплава, возможно, из-за образования газообразного оксида рения (VII). При содержании рения свыше 13 ат. % наблюдалось катастрофическое окисление с потерей до 50% массы образцов и полным отслаиванием окисленной зоны.

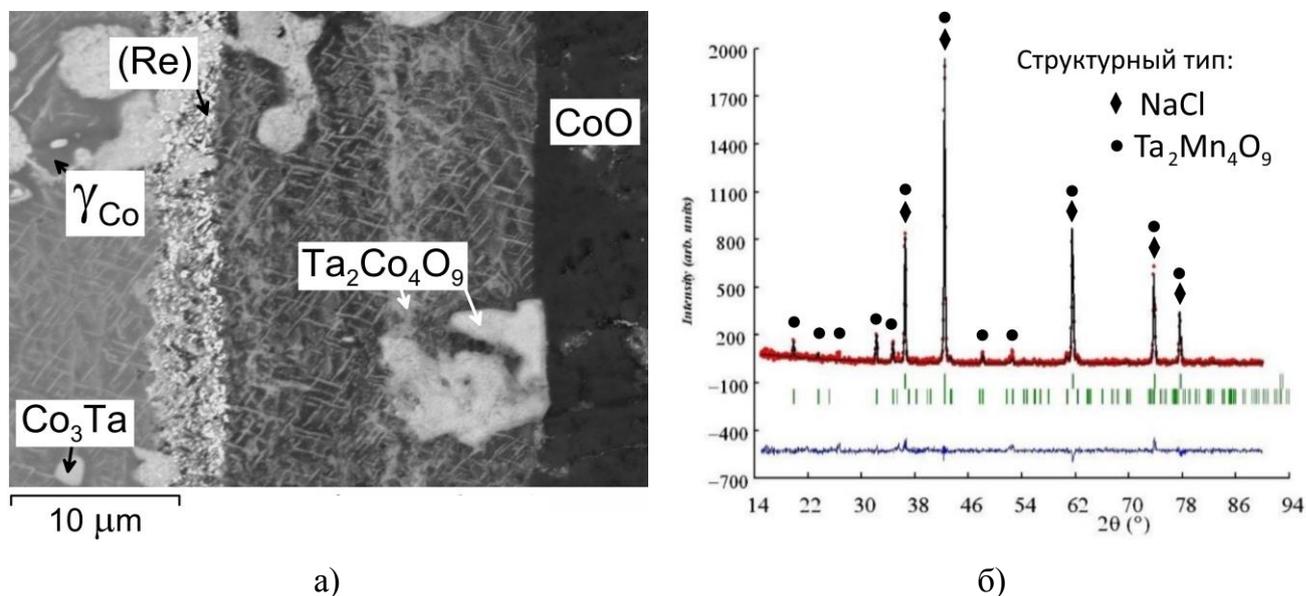


Рисунок 13. Поверхность сплава  $\text{Co}_{93,7}\text{Ta}_{4,2}\text{Re}_{2,1}$  (ат.%), окисленного на воздухе при 1200 К в течение 1 часа: а) микроструктура окисленной зоны; б) дифрактограмма порошка окисленной зоны.

Введение марганца способствует более интенсивному окислению поверхности сплавов, но при этом не приводит к изменению структуры окисленной зоны по причине образования изоструктурных соединений  $\text{MnO}$  и  $\text{CoO}$ , а также  $\text{Nb}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$  и  $\text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_6$ .

Добавление ~16 ат.% хрома в отсутствие рения приводит к образованию сплошного слоя оксида хрома (III) препятствующего дальнейшему окислению, однако введение рения приводит к нарушению сплошности данного слоя, и в этом случае окисление на воздухе при 1200 К приводит к образованию внешнего сплошного слоя  $\text{CoO}$  и промежуточного слоя шпинели  $\text{Cr}_2\text{CoO}_4$ . В совместно легированных хромом и рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах сплошной внешний слой оксида хрома (III) образуется при достижении хромом концентрации ~25 ат.%.

**В заключении** представлены основные результаты и выводы:

1. Построены изотермические сечения диаграмм фазовых равновесий  $\text{Co-Nb-Re}$  и  $\text{Co-Ta-Re}$  при 1375 К, а также  $\text{Co-Nb-Re}$ ,  $\text{Co-Ta-Re}$ ,  $\text{Co-Nb-Mn}$  и  $\text{Co-Ta-Mn}$  при 1200 К. Определены фазовые равновесия с участием  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора и получена информация о растворимости компонентов в фазах при 1375 и 1200 К.

2. Установлено существование тройных фаз Лавеса  $\lambda'$  (структурный тип  $MgNi_2$ ) в системах Co-Nb-Re, Co-Ta-Re, Co-Nb-Mn и Co-Ta-Mn. Определены области концентрационной и термической стабильности данных фаз, а также их кристаллографические параметры.

3. Показано, что дисперсионное твердение при 1200 К легированных рением кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов в процессе распада  $\gamma_{Co}$ -твердого раствора сопровождается зарождением и ростом зон Гинье-Престона, формированием атмосфер Сузуки и образованием когерентных атмосфер Сузуки наноразмерных частиц метастабильных фаз  $Co_3Nb$  и  $Co_3Ta$ , принадлежащим к структурному типу  $Mg_3Cd$ .

4. Установлено, что легирование рением существенно повышает твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов на основе  $\gamma_{Co}$ -твердого раствора вследствие того, что рений препятствует росту выделений фаз  $Co_3Nb$  и  $Co_3Ta$  по причине его незначительной растворимости в данных фазах и способности стабилизировать ГПУ-модификацию кобальтового твердого раствора.

5. Показано, что легирование марганцем снижает твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, как из-за высокой скорости диффузии марганца, способствующей более быстрому росту зерен  $\lambda'$ -фазы, так и из-за стабилизации марганцем ГЦК-модификации кобальтового твердого раствора, препятствующей формированию достаточного количества дисперсных наноразмерных выделений фаз  $Co_3Nb$  и  $Co_3Ta$ .

6. Показано, что легирование хромом до ~16 ат. % кобальт-ниобий-рениевых и кобальт-тантал-рениевых сплавов не оказывает существенного влияния на их твердость; увеличение концентрации хрома до ~25 ат. % в данных сплавах приводит к снижению растворимости ниобия и тантала в  $\gamma_{Co}$ -матрице, что препятствует процессу дисперсионного твердения.

7. Установлено, что совместное легирование рением (~6 ат. %) и хромом (~25 ат. %) кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов повышает их устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе, в то время как легирование рением (от ~5 ат. %), а также совместное легирование рением и марганцем, приводят к ее снижению.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях (журналах), в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Федораев И.И., Гусалова М.И., Керимов Э.Ю., Чернышев В.В., Слюсаренко Е.М. Кристаллическая структура тройных фаз Лавеса в системах Co–Mn–Nb, Co–Mn–Ta, Co–Re–Nb и Co–Re–Ta // Известия Академии наук. Серия химическая, 2017, № 11, с. 2009–2014. **IF** 2,086 (РИНЦ), доля участия 50 %.

2. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N., Leonov A.V., Slyusarenko E.M. Isothermal sections of the Co–Re–Ta phase diagram at 1200 and 1375 K // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2019, V. 65, p. 244–259. **IF** 2,004 (Web of Science), доля участия 50 %.

3. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N., Leonov A.V., Slyusarenko E. M. Isothermal sections of the Co–Nb–Re phase diagram at 1200 and 1375K // Journal of Alloys and Compounds, 2020, V. 814, p. 1–14. **IF** 5,905 (Scopus), доля участия 50 %.

4. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Leonov A.V., Philippova S.E., Slyusarenko E.M. Isothermal sections of the Co–Mn–Nb and Co–Mn–Ta phase diagrams at 1200 K // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2022, V. 76, p. 102363. **IF** 2,086 (Web of Science), доля участия 50 %.

### Статьи в сборниках:

1. Федораев И.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Особенности выделения фазы (Co,Ni)<sub>3</sub>Ta из никель-кобальтового сплава, легированного танталом и рением. // В сб. «Труды Международной конференции «Наноматериалы: новые методы синтеза». – М.: МАКС Пресс, 2017. – С. 73–74.

2. Федораев И.И., Гусалова М.И., Керимов Э.Ю., Чернышев В.В., Слюсаренко Е.М. Тройные фазы Лавеса в трехкомпонентных системах Co–Nb–Mn и Co–Nb–Re при 1200 K // В сб. «Труды Международного симпозиума «Дифракционные методы в характеристике новых материалов». – М.: МАКС Пресс, 2017. – С. 61–62.

3. Федораев И.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Особенности распада ГЦК-твердого раствора в кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавах, легированных рением // В сб. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» – материалы XII-й Всероссийской конференции». – Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2022. – С. 359–361.

4. Федораев И.И., Гусев Д.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Влияние легирования рением, марганцем и хромом на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов при 1200 К // В сб. «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» – материалы XII-й Всероссийской конференции». – Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2022. – С. 362–364.

5. Федораев И.И., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М. Влияние марганца и хрома на процессы старения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением // В сб. «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022 и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение» – материалы XII-й Всероссийской конференции». – Екатеринбург: ООО «ДжиЛайм», 2022. – С. 365–367.

**Тезисы докладов:**

1. Федораев И.И. Фазовые равновесия в системе кобальт-рений-тантал при 1375 К. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016.

2. Федораев И.И. Фазовые равновесия в системе Co–Nb–Re при 1375 К. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017.

3. Федораев И.И. Тройные фазы Лавеса в системах Co–Mn–Ta и Co–Re–Ta при 1200 К. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2018.

4. E.Yu. Kerimov. High-temperature oxidation of cobalt alloys alloying by niobium, tantalum, and rhenium / E.Yu. Kerimov, I.I.Fedoraev, E.M.Slyusarenko // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2a. Chemistry and technology of materials: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019. – V.2. – С. 84.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает благодарность и глубочайшую признательность научному руководителю – доценту, канд. хим. наук Э.Ю. Керимову; ведущему научному сотруднику, д-ру хим. наук Е.М. Слюсаренко; ведущему научному сотруднику, д-ру физ.-мат. наук В.В. Чернышеву; профессору, д-ру хим. наук А.В. Яценко; ведущему научному сотруднику, канд. хим. наук К.Б. Калмыкову; ведущему научному сотруднику, канд. хим. наук С.Н. Нестеренко; старшему научному сотруднику, канд. хим. наук А.В. Леонову; старшему научному сотруднику, канд. хим. наук С.Е. Филипповой; доценту, канд. хим. наук Е.Ф. Казаковой; старшему преподавателю, канд. хим. наук Н.Е. Дмитриевой; ведущему специалисту, канд. хим. наук С.В. Максимову.