

УДК 669.046.516

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОЛОВО И НАНОФАЗЫ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ¹

©2024 г. С.Н. Анучкин, А.А. Александров, К.С. Филиппов

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru**Поступила в редакцию 28 июля 2023 г.**После доработки 25 марта 2024 г. принята к публикации 16 апреля 2024 г.*

Методом большой капли исследованы поверхностное натяжение и плотность расплавов жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36, содержащих примесь цветного металла (Sn) и нанofазы ZrO_2 . Показано, что присутствие в расплаве ZrO_2+Sn в отличие от систем только с ZrO_2 или Sn приводит к существенному увеличению температурного коэффициента и возрастанию степени разрыхленности. Показана связь изменения данных свойств с образованием ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$ с новыми поверхностными свойствами, их перераспределением в расплаве и на границах раздела фаз и изменением структурных свойств расплава.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы; поверхностное натяжение; плотность; наночастицы; оксид циркония; олово.

Развитие нанотехнологий и их применение в металлургии позволяет реализовать новые нетрадиционные способы улучшения свойств металла при использовании нанопорошков [1]. Одно из перспективных направлений улучшения свойств металла триады железа связано с применением экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) в качестве реагентов как для рафинирования расплавов от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В современной технической литературе большое число научных работ посвящено использованию наноразмерных порошков для целей модифицирования, повышения служебных свойств сталей и сплавов разных марок, а также жаропрочных никелевых сплавов. Например, в работе [2] при исследовании модифицирования многокомпонентных никелевых сплавов ЖСЗДК, ЖС6У показано, что введение НЧТФ $Ti(CN)$ размером 50—100 нм приводит к формированию мелкозернистой структуры и повышению механических и эксплуатационных

свойств сплава: повышению σ_B на 10%, σ_T на 13%, δ на 10—30%, КСЧ на 44%. В работах [3, 4] исследовали влияние добавок НЧТФ Y_2O_3 на структуру никелевых сплавов, полученных с помощью лазерного плавления. В качестве исходной добавки использовали порошок Y_2O_3 размером 30—100 нм и порошки Inconel 718 [3] и Inconel 625 [4]. Из полученных смесей порошков с содержанием наночастиц от 0,05 до 1,5 мас.% после обработки в планетарных мельницах или порошковых смесителях получали изделия с применением методов аддитивной технологии. В сплаве Inconel 718 отмечено измельчение зерен при содержании НЧТФ до 1 мас.%. Обнаружено увеличение относительного удлинения на 25% и показано, что присутствие НЧТФ приводило к образованию сложных включений [3]. В случае сплава Inconel 625 после модифицирования отмечается более мелкозернистая, чем в немодифицированном образце, структура, а предел текучести увеличился на 11, 22 и 12% соответственно при 20, 800 и 1100 °С [4]. Литературный обзор аналогичных работ о применении НЧТФ в качестве модификаторов представлен в публикациях [5—8].

¹Работа выполнялась по государственному заданию № 075-01176-23-00.

Таким образом, обзор научной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах никеля для повышения служебных свойств изделий из него. Но в данных исследованиях недостаточно полно изучены длительность выдержки расплава после ввода НЧТФ, их взаимодействие с вредными примесями в расплавах и возможное влияние этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. Ранее нами [5] исследованы процессы взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с жаропрочными никелевыми сплавами ЖС32 и ЖС36, содержащими олово. Определено содержание различных форм циркония после опытов и показано, что количество ZrO_2 , перешедшего из металла на границу раздела фаз $Me/(огнеупор, шлак, газ)$, составило в среднем 50 отн.%. С применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) определены содержания разных форм циркония после ввода НЧТФ ZrO_2 в расплав: циркония в виде легко- и трудно-высвобождаемых соединений. Показано, что доля легковысвобождаемых соединений возрастает с увеличением длительности выдержки расплава (после 10 мин выдержки) до 84—89 отн.%, что связано с влиянием легирующих элементов сплава на изменение состава оксидных наночастиц.

В основе работы лежит предложенная в работе [8] и экспериментально подтвержденная гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. В общем виде механизм удаления ПАВ представили схематично следующим образом: при введении в жидкий металл (дисперсионная система) экзогенных НЧТФ (дисперсная фаза) на образовавшейся межфазной границе частица/расплав (лиофильная или лиофобная) происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхность наночастиц. В результате образуются ансамбли $Me+(НЧТФ-ПАВ)$. Благодаря градиенту ПАВ возможны процессы: перемещения ансамблей в расплаве, их объединения или деградация и дальнейшего удаления под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз $Me/(огнеупор, шлак, газ)$. Таким образом, одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть ансамблей в дальней-

шем влияет на процессы кристаллизации и механические характеристики металла. Известно, что примеси цветных металлов (ПЦМ), как правило, обладают поверхностно-активными свойствами в расплавах никеля [9, 10], что позволяет рассматривать использование экзогенных НЧТФ как реагентов для рафинирования расплавов от ПЦМ по адсорбционному механизму. Ранее [8] исследовано гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц ZrO_2 ($d_{cp} = 55$ нм) с ПАВ (Sn) в модельных расплавах Ni-Sn. Значения степени удаления олова составили 14—20 отн.%. В работе [6] исследовано гетерофазное взаимодействие наночастиц ZrO_2 (55 нм) с ПАВ (Sn) в модельных многокомпонентных никелевых сплавах Ni-Co-Cr-Mo-W-Re, состав которых соответствовал окислительному периоду при плавке жаропрочных сплавов (подробно см. [6]). Показано, что достигнутая степень удаления олова (15—28 отн.%) зависела от легирующих элементов и длительности выдержки металла в жидком состоянии. В работе [5] изучено взаимодействие НЧТФ ZrO_2 с оловом в жаропрочных никелевых сплавах ЖС32 и ЖС36. Обнаружено, что в лабораторных условиях степень удаления олова в металле после ввода НЧТФ составляла 11—18 отн.% и зависела от длительности изотермической выдержки. Показано, что в отличие от модельных расплавов [6, 8] в сплавах ЖС32 и ЖС36 содержание олова возрастает при длительных временах выдержки, что связано с восстановлением циркония из его оксида элементами расплава и обратным переходом олова в расплав.

Таким образом, для развития физико-химических основ взаимодействия НЧТФ с металлическими расплавами при длительных выдержках необходимы новые знания об их влиянии на структурные свойства, а именно на поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) расплавов в широком интервале температур. В исследованиях σ и ρ расплавов Ni-Sn с введенными в металл НЧТФ ZrO_2 [7] показано, что НЧТФ влияют на адсорбцию ПАВ и что поверхностный слой состоит, вероятно, из адсорбированных на нем ансамблей $Ni+(ZrO_2-Sn)$. Проанализирована поверхностная пленка системы Ni-Sn- ZrO_2 методом Оже-спектроскопии и показано наличие циркония в количестве 5—10 отн.% в поверхностном слое. Однако требуются новые дан-

Химический состав, мас.%,
жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36

Элемент	Сплав		Элемент	Сплав	
	ЖС 32	ЖС 36		ЖС 32	ЖС 36
Ni	Осн.	Осн.	Fe	—	0,12
Cr	4,54	3,81	C	0,222	0,014
Al	4,31	5,47	B	0,013	—
Mo	1,10	1,26	La	—	0,02
W	8,13	11,42	Y	0,403	0,005
Co	8,78	8,27	Mg	0,002	—
Re	3,35	2,01	Ca	0,0002	0,005
Ta	4,21	—	S	0,0003	0,0005
Nb	1,47	1,04	O	0,0005	0,0016
Ti	—	1,13	N	0,0002	0,0004
Si	0,14	0,061	P	0,0065	0,0017

ные об изменении σ и ρ в широком интервале температур при длительных выдержках с учетом влияния легирующих элементов и возможного восстановления оксидов в расплаве.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по взаимодействию НЧТФ ZrO_2 с расплавами никеля и в данном случае с целью изучения влияния НЧТФ на поверхностное натяжение и плотность жаропрочных никелевых сплавов, содержащих примесь олова.

Материалы и методика исследования. Наночастицы ZrO_2 получали плазмохимическим методом [11]. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ (Брунауэр—Эммет—Теллер) на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она составила 19,14 м²/г. Определенный методом БЭТ средний размер частиц $d_{ср}$ для ZrO_2 составил 55 нм. При реализации введения НЧТФ в жидкий расплав использовали брикет композиционного материала, приготовленного из смеси порошков НЧТФ ZrO_2 и Ni. Смесь порошков Ni(97,5 мас.%) + ZrO_2 (2,5 мас.%) готовили в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в среде аргона в течение 1 ч. По данным химического анализа в полученной порошковой смеси содержалось 2,23 мас.% ZrO_2 . С целью ее рафинирования от кислорода (адсорбированного и в форме оксида никеля) провели восстановительный отжиг в среде водорода при 800 °С в течение 1 ч при расходе водорода 25 л/ч. Подробно анализ наночастиц ZrO_2 и процесс приготовления брикета композиционного материала представлен в работах [5, 8].

В качестве модельных выбраны жаропрочные никелевые сплавы промышленного производства ЖС32 и ЖС36 (табл. 1). Для выявления изменения структурных свойств выбранных сплавов в зависимости от примесей вводили соответствующие добавки (Sn, ZrO_2) при переплаве образцов в вакуумной индукционной печи (ВИП) [12]. Опыты в ВИП проводили в среде He-10% H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод брикета, содержащего НЧТФ ZrO_2 , и/или лигатуры Ni-Sn осуществляли в специальном контейнере без нарушения герметичности печи с последующей изотермической выдержкой 2 мин. Содержание НЧТФ ZrO_2 в расплаве после введения брикета составило 0,1 мас.%. Анализы содержания олова и других легирующих эле-

ментов проводили на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon (Ultima 2) и на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-iSP100 EPMA. Содержание углерода определяли методом окислительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели CS-600. Анализ кислорода осуществляли методом восстановительного плавления на анализаторе фирмы LECO модели TC 600.

Таким образом, для исследования структурных свойств никелевых сплавов выбраны восемь систем: ЖС32; ЖС32+Sn(0,038 мас.%); ЖС32+ ZrO_2 (0,1 мас.%); ЖС32+(Sn+ ZrO_2); ЖС36; ЖС36+Sn(0,042 мас.%); ЖС36+ ZrO_2 (0,1 мас.%); ЖС36+(Sn+ ZrO_2).

Поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) изучали методом большой капли с образованием капли жидкого металла в корундовой конической чашке («Термокерамика») в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем и защитной молибденовой трубкой. Печь с образцом металла массой 10 г юстировали с помощью теодолита FET 500. Систему откачивали до 5 Па и нагревали образец до 1000 °С, предварительно отградуировав систему по точкам плавления чистых металлов. Для снижения значений p_{O_2} эксперименты проводили в среде He-10% H_2 и в присутствии титанового гет-

тера. При $p_{\text{He}+10\%\text{H}_2} = 0,1\text{МПа}$ с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали процессы плавления образца, формирования капли и ее равновесного положения каждые 20—25 °С вплоть до 1650 °С. Длительность опыта после образования жидкой капли составляла около 45 мин. Обработку полученных изображений реализовали с помощью ПО Drop ([13], расчет по методу Лапласа). Теория и практика метода представлены в работе [14]. Погрешность в определении σ и ρ не превышала 1,5 и 0,5% соответственно.

Результаты опытов и их обсуждение. В табл. 2 представлены экспериментальные результаты для жаропрочных сплавов. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов в виде прямолинейных зависимостей $\sigma = f(T)$ и $\rho = f(T)$, где σ — поверхностное натяжение, мН/м; ρ — плотность, г/см³; T — температура, К. На фиг. 1 представлены политермы поверхностного натяжения расплавов в зависимости от введенных добавок. Особое внимание следует уделить влиянию кислорода на поверхностное натяжение расплавов. Данные сплавы содержат достаточно большое количество высокоактивных элементов, приводящих к образованию оксидной пленки на границе раздела металл/газ. В связи с этим эксперименты проводили в присутствии титанового геттера и в среде He-10% H₂ при давлении 0,1 МПа, что по данным [15, 16] должно привести к существенному снижению значений p_{O_2} в зоне реакции. И хотя нельзя полностью исключать образование оксидной пленки на поверхности металла, но итог сравнения значений σ с литературными данными о поверхностном натяжении разных жаропрочных сплавов [17—20], а также чувствительность в изменении значений σ в присутствии олова (фиг. 1) позволяют предположить, что влияние пленки на изменение поверхностных свойств минимально. Следует также учесть возможное изменение состава данных сплавов за время опыта в печи сопротивления (45 мин). Анализ образцов сплавов ЖС32 и ЖС36 после опыта не показал существенного изменения содержания основных легирующих компонентов по сравнению с исходным (см. табл. 1), наблюдаемое различие находится на уровне погрешности измерения. В сплаве ЖС32 отмечено уменьшение содержания углерода до 0,117, иттрия до ~0,3 мас.% и увеличение содер-

жания кислорода до 0,0018 мас.%. В сплаве ЖС36 содержание кислорода возросло до 0,0029 мас.%, что может свидетельствовать о взаимодействии расплава как с керамикой, так и с газовой фазой.

Из представленных на фиг. 1 результатов следует, что, во-первых, олово в жаропрочных сплавах проявляет поверхностно-активные свойства и уменьшает поверхностное натяжение σ на 2,2 отн.% в сплаве ЖС32 и на 1,8 отн.% в сплаве ЖС36 (см. фиг. 1, а, б). После опытов в лабораторных условиях в печи сопротивления содержание олова уменьшилось соответственно до 0,034 и 0,038 мас.% в системах ЖС32+Sn (опыт 1-2) и ЖС36+Sn (опыт 2-2). Стоит отметить, что в двойной системе Ni-Sn(0,051 мас.%) [7] уменьшение значений σ по сравнению с расплавом никеля составило 2,5 отн.%, что также может указывать на минимальное влияние оксидной пленки в сложнолегированных расплавах на изменение поверхностных свойств. Во-вторых, введение ZrO₂ в расплавы ЖС32 (опыт 1-3) и ЖС36 (опыт 2-3) не привело к изменению поверхностного натяжения (см. фиг. 1 и табл. 2). В-третьих, введение ZrO₂ в расплавы ЖС32+Sn и ЖС36+Sn привело к изменению поверхностных свойств. Наблюдается существенное изменение температурного коэффициента: в сплавах с добавками Sn или ZrO₂ значения $\partial\sigma/\partial T$ варьируются от 0,04 до 0,05 (ЖС32) и от -0,25 до -0,17 (ЖС36), но в присутствии ZrO₂+Sn значения возрастают до 0,29 (ЖС32) и 0,04 (ЖС36) (см. табл. 2 и фиг. 1). Все это указывает на то, что в присутствии олова происходит образование ансамблей Me+(ZrO₂-Sn) с новыми поверхностными свойствами, что приводит к их перераспределению в расплаве и на границах раздела фаз, а в конечном счете к изменению поверхностных свойств расплава. В-четвертых, в системах ЖС32+Sn+ZrO₂ (опыт 1-4) и ЖС36+Sn+ZrO₂ (опыт 2-4) после экспериментов наблюдается уменьшение содержания олова до 0,027 и 0,029 мас.%, что по сравнению с опытами без добавки ZrO₂ (опыты 1-2 и 2-2) еще раз указывает на более интенсивное удаление олова в присутствии НЧТФ.

Анализ плотности расплавов (см. табл. 2) показал, что изменение значений ρ во всех системах в независимости от добавок не отличается от погрешности эксперимента в 0,5 отн.%. Поэтому из данных для ρ всех серий

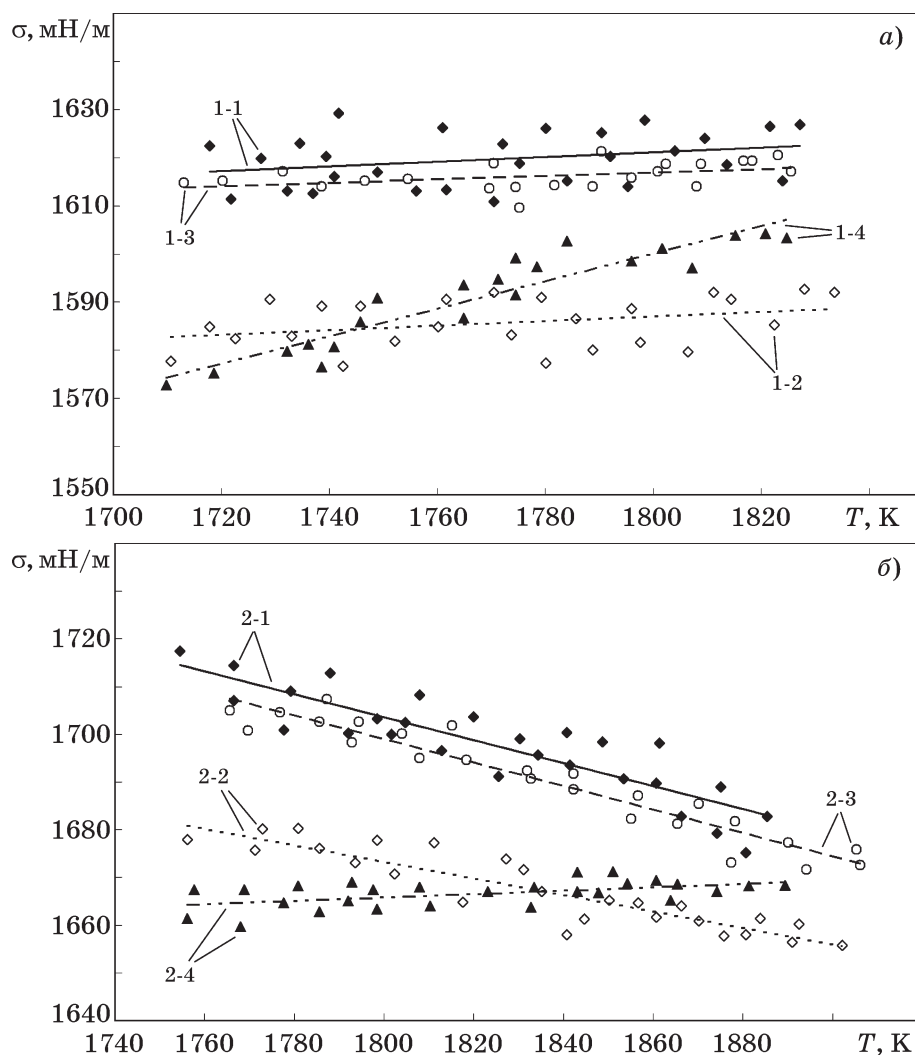
Таблица 2

Результаты измерения σ и ρ в модельных жаропрочных никелевых сплавах

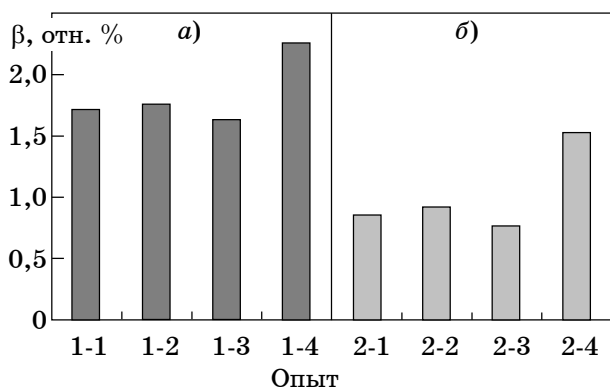
Номер опыта	Система*	[Sn] _{исх.} , мас. %	$\sigma = f(T)$	σ^{1823K} , мН/м	$\rho = f(T)$	ρ^{1823K} , г/см ³	β^{**} , отн. %
1-1	ЖС32		1532+0,050T	1623	9,603-0,00127T	7,29	1,71
1-2	ЖС32+Sn	0,038	1500+0,048T	1588	9,630-0,00130T	7,26	1,76
1-3	ЖС32+ZrO ₂		1552+0,036T	1618	9,483-0,00121T	7,28	1,64
1-4	ЖС32+Sn+ZrO ₂	0,032	1086+0,286T	1607	10,255-0,00167T	7,21	2,26
2-1	ЖС36		2138-0,241T	1699	8,448-0,00063T	7,30	0,86
2-2	ЖС36+Sn	0,042	1986-0,174T	1669	8,493-0,00067T	7,27	0,92
2-3	ЖС36+ZrO ₂		2143-0,247T	1693	8,322-0,00056T	7,30	0,76
2-4	ЖС36+Sn+ZrO ₂	0,036	1602+0,036T	1668	9,393-0,00113T	7,33	1,53

*Содержание НЧТФ ZrO₂ ($d_{cp} = 55$ нм) в расплаве 0,1 мас. %;

**Степень разрыхленности.



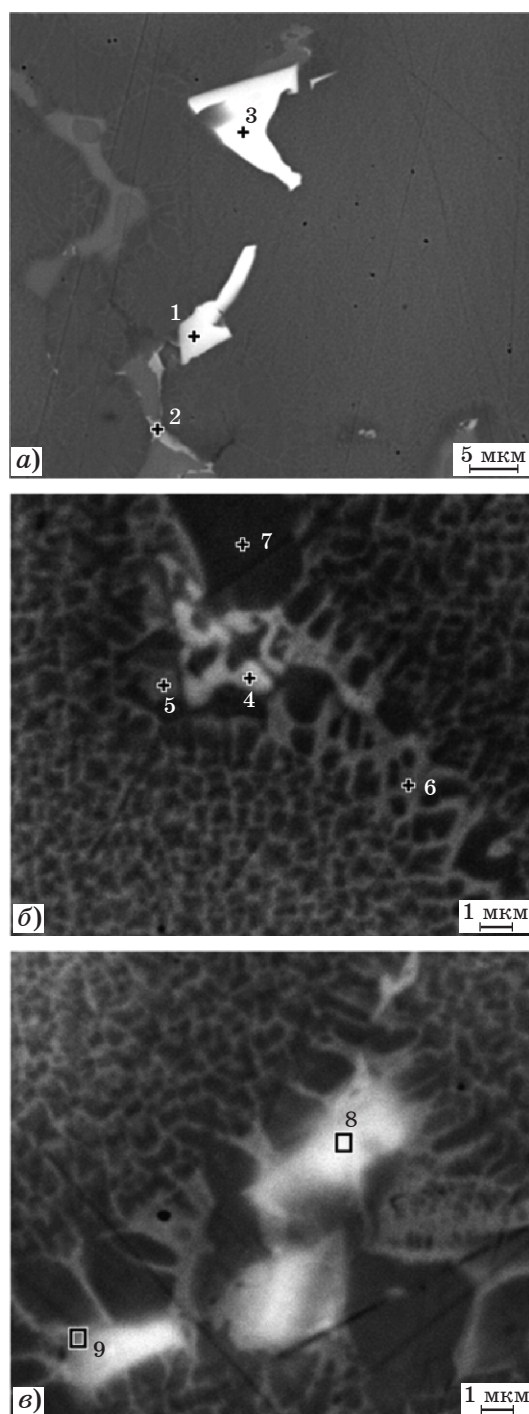
Фиг. 1. Политермы поверхностного натяжения расплавов ЖС32 (а) и ЖС36 (б): цифры у кривых — номера опытов (см. табл. 2)



Фиг. 2. Степень разрыхленности β расплавов ЖС32 (а) и ЖС36 (б) в зависимости от добавок Sn и/или НЧТФ ZrO_2 (номера опытов см. в табл. 2)

опытов оценили степень разрыхленности (компрессии/декомпрессии) при повышении температуры на 100 °С: $\beta = \{(\rho^{T_1} - \rho^{T_2})/\rho^{T_1}\}$, атн.%, где значения T_1 и T_2 равны соответственно 1723 и 1823 К для ЖС32 и 1773 и 1873 К для ЖС36. Полученные значения β представлены в табл. 2 и на фиг. 2. Видно, что из всех представленных опытов только в системах ЖС32+Sn+ ZrO_2 (опыт 1-4) и ЖС36+Sn+ ZrO_2 (опыт 2-4) наблюдается значимое увеличение значений β (декомпрессия). С учетом квазихимической теории строения металлических расплавов [21] это указывает на различные структуры расплавов, что, возможно, связано с влиянием ансамблей на изменение кластерного строения металла как в объеме металла, так и на границе наночастица/расплав в присутствии ПАВ—ПЦМ (Sn).

Ранее в работе [5] авторы рассмотрели возможность восстановления циркония из оксида циркония элементами расплава с учетом литературных данных [22—26] и предположили, что после ввода НЧТФ ZrO_2 в жаропрочные сплавы может происходить частичное или полное восстановление циркония из ZrO_2 . С применением метода АЭС-ИСП определяли содержание разных форм циркония после ввода ZrO_2 в жаропрочные сплавы. Предположили, что легкоокисляемыми соединениями является цирконий, растворенный в металле или в виде неоксидных включений, а трудноокисляемыми — цирконий в виде простого ZrO_2 или сложных оксидов. Было показано, что после 10 мин выдержки в ВИП доля легкоокисляемых соединений составила 84—89 атн.%. В данной работе анализ показал, что после 45 мин выдерж-



Фиг. 3. Микрофотографии образцов металла: а — ЖС32+Sn+ ZrO_2 (опыт 1-4); б, в — ЖС36+Sn+ ZrO_2 (опыт 2-4); составы в точках 1—9 приведены в табл. 3

ки в печи сопротивления доля легкоокисляемых соединений составила 99 атн.%. Анализ основных легирующих компонентов в опытах 1-4 (ЖС32+Sn+ ZrO_2) и 2-4 (ЖС36+Sn+ ZrO_2), как и ранее, показал их различие лишь на уровне погрешности измерений. В опыте 1-4 отмечено уменьшение содержаний углерода до 0,1 мас.%, иттрия

Таблица 3

Элементный состав, мас.%, представленных на фиг. 3 включений и фаз в образцах опытов 1-4 и 2-4

Элемент	ЖС 32 (опыт 1-4)			ЖС 36 (опыт 2-4)					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	6,64	—	6,05	—	—	—	—	—	—
Al	—	3,42	—	1,06	4,66	4,13	7,13	—	2,05
Ti	0,2	—	0,24	0,78	1,63	1,46	2,66	2,59	3,73
Cr	0,86	4,37	0,77	2,21	4,26	4,87	1,96	0,87	2,33
Co	0,51	7,29	—	5,75	8,08	8,52	5,88	1,43	4,26
Ni	4,08	70,06	3,03	63,64	70,22	68,18	74,34	14,66	40,12
Zr	12,06	6,61	—	21,16	1,5	—	—	45,89	18,51
Nb	43,26	—	32,95	2,1	1,8	1,5	2,13	29,57	23,29
Mo	—	0,34	2,14	0,93	1,6	1,7	0,83	—	—
W	8,42	—	11,95	0,88	5,35	6,88	4,86	4,99	5,55
Sn	—	6,9	—	0,71	0,41	—	—	—	0,16
Ta	23,97	—	42,87	—	0,21	0,2	—	—	—
Re	—	—	—	—	—	2,56	—	—	—
Fe	—	—	—	—	0,28	—	0,21	—	—
Si	—	1,01	—	0,78	—	—	—	—	—

до ~0,3 мас.% и увеличение содержания кислорода до 0,0041 мас.%. В опыте 2-4 содержание кислорода возросло до 0,0048 мас.%. Таким образом, наблюдается полное восстановление циркония из его оксида элементами расплава. В образцах опытов 1-4 и 2-4 исследовали включения, содержащие цирконий, на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-iSP100 EPMA. Результаты представлены на фиг. 3 и в табл. 3. Следует отметить, что охлаждение капли металла проводилось в печи сопротивления со скоростью около 1 °C/с без специальной термической обработки. Видно, что цирконий в металле присутствует либо в карбидных включениях (см. точку 1 на фиг. 3 и в табл. 3), либо в виде интерметаллидных фаз (точки 2 и 8 — фиг. 3 и табл. 3). При этом в интерметаллидных фазах вместе с цирконием фиксируется присутствие олова как в системе ЖС32 (точка 2 — фиг. 3 и табл. 3), так и в системе ЖС36 (точки 4, 5 и 9 — фиг. 3 и табл. 3). Это может свидетельствовать, как вариант, о сохранении кластерного строения расплава после восстановления циркония из ZrO_2 , тем самым подтверждая существование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$.

Выводы. 1. Исследованы поверхностное натяжение и плотность жаропрочных никелевых сплавов ЖС32 и ЖС36, содержащих

примесь цветного металла (Sn) и/или НЧТФ (ZrO_2). Показано, что олово проявляет поверхностно активные свойства в жаропрочных сплавах и понижает поверхностное натяжение, в то время как введение НЧТФ ZrO_2 не оказывает влияния на значения σ .

2. Отмечено, что введение ZrO_2 в расплавы ЖС32 и ЖС36, содержащие олово, приводит к существенному увеличению температурного коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, что указывает на образование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$ с новыми поверхностными свойствами, их перераспределение в расплаве и изменение свойств расплава на границе раздела фаз.

3. С учетом квазихимической теории строения металлических расплавов рассмотрено изменение плотности расплавов ЖС32 и ЖС36 и обнаружено, что в опытах в присутствии ZrO_2+Sn наблюдается усиление степени разрыхленности. Это указывает на разные структуры расплавов что, вероятно, связано с влиянием ансамблей на изменение кластерного строения металла как в его объеме, так и на границе наночастица/расплав в присутствии олова.

4. В результате исследования металлографических шлифов показано, что цирконий в металле присутствует либо в карбидных включениях, либо в виде интерметаллидных фаз. В интерметаллидных фазах вместе с цир-

конием обнаружено присутствие олова, что, возможно, говорит о сохранении кластерного строения расплава после восстановления циркония из ZrO_2 , тем самым подтверждая существование ансамблей $Me+(ZrO_2-Sn)$.

Авторы благодарят [В.Т. Бурцева], А.В. Самохина, А.А. Ракитина и С.Б. Румянцеву за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нано-кристаллических материалов / М.И. Алымов. — М.: Наука, 2007. 167 с.
2. Грекова, М.В. Комплексное модифицирование многокомпонентных сплавов / М.В. Грекова, А.В. Калинин, Е.А. Джур, Т.В. Носова // Космічна наука і технологія. 2019. Т.25. №3. С.25—31.
3. Luu, D.N. Influence of nano- Y_2O_3 addition on the mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 / D.N. Luu, W. Zhou, S.M.L. Nai // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V.845. P.1—11. Art.143233.
4. Li, M. Microstructure and mechanical properties of Y_2O_3 strengthened Inconel 625 alloy fabricated by selective laser melting / M. Li, L. Wang, H. Yang, S. Zhang, X. Lin, W. Huang // Mater. Sci. Eng. A. 2022. V.854. P.1—11. Art.143813.
5. Анучкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных нанопаз оксида циркония с оловом в жаропрочных никелевых сплавах / С.Н. Анучкин, А.А. Александров, К.С. Филиппов // Металлы. 2023. №2. С.32—38. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconia nanophases with tin in nickel superalloys / S.N. Anuchkin, A.A. Aleksandrov, K.S. Filippov // Russian Metallurgy (Metally). 2023. №3. P.291—296.)
6. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц оксида циркония с оловом в модельных сложнотелурованных никелевых сплавах / С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // Металлы. 2019. №1. С.73—78. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconia nanoparticles with tin in model complex nickel alloys / S.N. Anuchkin, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2019. №1. P.63—67.)
7. Анучкин, С.Н. Влияние экзогенных нанопаз оксида циркония на структурные свойства расплавов никеля, содержащих серу и олово / С.Н. Анучкин // Металлы. 2017. №6. С.52—61. — (Anuchkin, S.N. Effect of exogenous zirconia nanophases on the structural properties of the sulfur- and tin-containing nickel melts / S.N. Anuchkin // Russian Metallurgy (Metally). 2017. №11. P.948—956.)
8. Анучкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанопаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. 2016. №6. С.44—51. — (Anuchkin, S.N. Interaction of exogenous zirconium oxide nanophases with sulfur and tin in nickel melts / S.N. Anuchkin, V.T. Burtsev, A.V. Samokhin // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №11. P.1042—1048.)
9. Nogi, K. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys / K. Nogi, W.B. Chung, A. McLean, W.A. Miller // Mater. Trans. JIM. 1991. V.32. №2. P.164—168.
10. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: справочник / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. — М.: Металлургия, 1981. 208 с.
11. Цветков, Ю.В. Плазменная нанопорошковая металлургия / Ю.В. Цветков, А.В. Самохин // Автоматическая сварка. 2008. №11. С.171—175.
12. Глебовский, В.Г. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М.: Металлургия, 1974. 176 с.
13. Krylov, A.S. Software package for determination of surface tension of liquid metals / A.S. Krylov, A.V. Vvedensky, A.M. Katsnelson, A.F. Tugovikov // J. Non-Crystalline Solids. 1993. V.845. P.156—158.
14. Найдич, Ю.В. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В. Найдич, В.И. Еременко // ФММ. 1961. Т.11. №6. С.883—888.
15. Баум, Б.А. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М.: Металлургия, 1984. 208 с.
16. Giuranno, D. Surface tension and density of Al-Ni alloys / D. Giuranno, A. Tuissi, R. Novakovic, E. Ricci // J. Chem. Eng. Data. 2010. V.55. №9. P.3024—3028.
17. Ricci, E. Density, surface tension, and viscosity of CMSX-4 superalloy / E. Ricci, D. Giuranno, R. Novakovic, T. Matsushita, S. Seetharaman, R. Brooks, L.A. Chapman, P.N. Quested // Intern. J. Thermophys. 2007. V.28. P.1304—1321.
18. Li, Z. Measurement of the density and surface tension of Ni-based superalloys in the liquid and mushy states / Z. Li, K.C. Mills, M. McLean, K. Mukai // Met. Mater. Trans. B. 2005. V.36B. P.247—254.
19. Giuranno, D. Surface tension and density of RENE N5 and RENE 90 Ni-based superalloys / D. Giuranno, S. Amore, R. Novakovic, E. Ricci // J. Mater. Sci. 2015. V.50. P.3763—3771.
20. Wunderlich, R.K. Surface tension and viscosity of the Ni-based superalloys LEK94 and CMSX-10 measured by the oscillating drop method on board a parabolic flight / R.K. Wunderlich, H.-J. Fecht, G. Lohofier // Met. Mater. Trans. B. 2017. V.48B. P.237—246.
21. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. — М.: МГВМИ, 2006. 228 с.
22. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. — М.: Металлургия, 1975. 504 с.
23. Александров, А.А. Влияние циркония на растворимость кислорода в жидком никеле и расплавах системы Ni-Fe / А.А. Александров, В.Я. Дашевский // Металлы. 2016. №5. С.61—68. — (Aleksandrov, A.A. Effect of zirconium on the oxygen solubility in liquid nickel and Ni-Fe melts / A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii // Russian Metallurgy (Metally). 2016. №9. P.832—838.)
24. Ishii, F. Equilibrium between yttrium and oxygen in liquid iron and nickel / F. Ishii, S. Ban-ya // ISIJ Intern. 1995. V.35. №3. P.280—285.
25. Dashevskiy, V.Ya. Deoxidation equilibrium of zirconium in the iron-nickel melts / V.Ya. Dashevskiy, A.A. Aleksandrov, A.G. Kanevskiy, L.I. Leont'ev // ISIJ Intern. 2013. V.53. №7. P.1120—1124.
26. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. — М.: Металлургия, 1985. 344 с.