

*Подписные индексы:*

**70382** — по каталогу "Газеты и журналы" АО "Роспечать"

**38610** — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

# ЦВЕТНАЯ

# МЕТАЛЛУРГИЯ

3  
2018

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

МОСКОВСКОЙ ГОРНОЙ АКАДЕМИИ 100 ЛЕТ



Universities' Proceedings  
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 3. 2018

Известия вузов. Цветная металлургия. 2018. № 3

ISSN 0021-3438



9770021343004

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ

МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

3 • 2018

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Выходит 6 раз в год

Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней.

Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНИТИ.

Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») — ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

#### Редакция журнала

**Фактический адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)

**Почтовый адрес:** 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

**Тел./факс:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Интернет:** <http://cvmet.misis.ru>

**Ведущий редактор** Соснина О.В.

**Дизайн и верстка** Легкая Е.А.

#### Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Агентство «Роспечать» — индекс 70382

Объединенный каталог «Пресса России» — индекс 38610

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 11,75

Подписано в печать 13.06.2018 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 30.12.2005 г. ПИ № ФС77-22637



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ООО «Калвис», 2000 г.

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2018 г.

#### Учредители

**ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»**

**Адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

<http://www.misis.ru>

**ООО «Калвис» (издатель)**

**Фактический адрес:** 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)

**Почтовый адрес:** 119034, Москва, а/я 48 для ООО «Калвис»

<http://www.kalvis.ru>

#### Главный редактор

**Левашов Е.А.** — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Заместитель главного редактора

**Игнаткина В.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

#### Редакционная коллегия

**Алкацев М.И.** — докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ), Владикавказ

**Ананьев М.В.** — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Белов Н.А.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Вольдман Г.М.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Гречников Ф.В.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

**Гундеров Д.В.** — докт. физ.-мат. наук, ИФМК УНЦ РАН, Уфа

**Деев В.Б.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Денисов В.М.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Дробот Д.В.** — докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

**Зайков Ю.П.** — докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Залавутдинов Р.Х.** — канд. физ.-мат. наук, ИФХЭ РАН, Москва

**Золоторевский В.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Ильин А.А.** — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАИ (НИУ), Москва

**Мамяченков С.В.** — докт. техн. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Мансуров З.А.** — докт. хим. наук, проф., Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

**Медведев А.С.** — докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Набойченко С.С.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Немчинова Н.В.** — докт. техн. наук, проф., ИРНТУ, Иркутск

**Никитин К.В.** — докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара

**Поляков П.В.** — докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск

**Псахье С.Г.** — докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИФПМ СО РАН, Томск

**Рычков В.Н.** — докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург

**Сизяков В.М.** — докт. техн. наук, проф., СПбГУ, Санкт-Петербург

**Страумал Б.Б.** — докт. физ.-мат. наук, ИФТТ РАН, Черногоровка, Московская обл.

**Ткачева О.Ю.** — докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург

**Хина Б.Б.** — докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**Чекмарев А.М.** — докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ, Москва

**Штанский Д.В.** — докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

**Abhilash** — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

**Louzuigne D.V.** — Prof., Dr., Tohoku University, Japan

**McCloskey J.W.** — Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

**Rudolph Martin** — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

**Stopic Srecko** — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Xanthopoulou G.** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zinigrad M.** — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Izvestiya vuzov

ISSN 0021-3438 (Print)  
ISSN 2412-8783 (Online)

# TSVETNAYA METALLURGIYA

# 3 • 2018

Scientific and Technical Journal  
Founded in 1958  
6 numbers per year

## Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, VINITI Database (Abstract Journal), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

The best articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher «Allerton Press, Inc.»): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of «Springer» publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

### Editorial Staff

**Editorial office address:** off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Phone/fax:** (495) 638-45-35

**E-mail:** [izv.vuz@misis.ru](mailto:izv.vuz@misis.ru)

**Internet address:** <http://cvmet.misis.ru>

**Staff editor** Sosnina O.V.

**Layout designer** Legkaya E.A.

### Subscription

Ural-Press Agency

Rospechat' Agency (subscription index 70382)

Press of Russia Union Catalog  
(subscription index 38610)

**Online version:** <http://cvmet.misis.ru/index.php/jour>  
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60x88 1/8. Quires 11,75

Signed print 13.06.2018

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-22637 (30.12.2005)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», MISIS, LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya», 2018

### Founders

**National University of Science and Technology «MISIS»**

**Address:** MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

**Internet address:** <http://www.misis.ru>

### LLC «Kalvis» (Publisher)

**Actual address:** off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

**Address for correspondence:** p/o box 48, LLC «Kalvis», Moscow, 119034 Russia

**Internet address:** <http://www.kalvis.ru>

### Editor-in-Chief

**Levashov E.A.** — Prof., Dr. Sci., Akad. of RANS, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Deputy Editor

**Ignatkina V.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

### Editorial Board

**Abhilash** — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

**Alkatsev M.I.** — Prof., Dr. Sci., North Caucasus Mining Institute (State Technological University), Vladikavkaz, Russia

**Ananyev M.V.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Belov N.A.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Chekmarev A.M.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Corresponding Member of RAS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

**Deev V.B.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Denisov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Drobot D.V.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Grechnikov F.V.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia

**Gunderov D.V.** — Dr. Sci., Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia

**Ilyin A.A.** — Prof., Dr. Sci., Acad. of RAS, Moscow Aviation Institute (National Research University), Russia

**Khina B.B.** — Dr. Sci., The Physical-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

**Louzuigne D.V.** — Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan

**Mamyachenkov S.V.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Mansurov Z.A.** — Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

**McCloskey J.W.** — Prof., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech., USA

**Medvedev A.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Naboichenko S.S.** — Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Nemchinova N.V.** — Prof., Dr. Sci., Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

**Nikitin K.V.** — Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

**Oye H.A.** — Prof., Dr., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

**Polyakov P.V.** — Prof., Dr. Sci., Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

**Psakhye S.G.** — Dr. Sci., Prof., Corresponding Member of RAS, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia

**Richkov V.N.** — Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**Rudolph Martin** — Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany

**Sadoway D.** — Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA

**Shtansky D.V.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Sizyakov V.M.** — Prof., Dr. Sci., Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

**Stopic Srecko** — Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany

**Straumal B.B.** — Dr. Sci., Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region

**Tkacheva O.Yu.** — Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Verhaege M.** — Prof., Dr., University of Gent, Belgium

**Vof'dman G.M.** — Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

**Xanthopoulou G.** — Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece

**Yerokhin A.L.** — Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom

**Zaikov Yu.P.** — Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

**Zalavutdinov R.Kh.** — Cand. Sci., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia

**Zinigrad M.** — Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel

**Zolotarevskii V.S.** — Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

**Zouboulis A.I.** — Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

## СОДЕРЖАНИЕ

- 4 Юбилей университета: от МГА до НИТУ «МИСиС» (1918–2018)

### Обогащение руд цветных металлов

- 6 **Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Макавецкас А.Р., Каюмов А.А., Аксенова Д.Д., Хачатрян Л.С., Фищенко Ю.Ю.**  
Рациональная переработка упорных медьсодержащих руд

### Металлургия редких и благородных металлов

- 19 **Карпов Ю.А., Барановская В.Б.**  
Проблемы аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов

### Обработка металлов давлением

- 36 **Колобов Ю.Р., Голосова О.А., Манохин С.С.**  
Закономерности формирования и деградации микроструктуры и свойств новых ультрамелкозернистых низко модульных сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr

### Металловедение и термическая обработка

- 49 **Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Авдеенко Е.Н., Швындина Н.В., Левашов Е.А.**  
Структура и магнитные свойства модельных сплавов WC–50%Co, содержащих добавки TaC

- 59 **Червякова К.Ю., Белов Н.А., Самошина М.Е., Яковлев А.А.**  
Исследование возможности получения листового проката боралюминия повышенной прочности без использования операций гомогенизации и закалки

- 68 **Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И.**  
Основы технологии получения износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлической связкой взрывным прессованием

- 84 **Тимофеев А.Н., Логачева А.И.**  
От металлургии гранул к аддитивным технологиям

## CONTENTS

- 4 University's anniversary: from Moscow Mining Academy to NUST MISIS (1918–2018)

### Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 6 **Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Makavetskas A.R., Kayumov A.A., Aksenova D.D., Khachatryan L.S., Fishchenko Yu.Yu.**  
Rational processing of refractory copper-bearing ores

### Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 19 **Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B.**  
Problems of analytical control in production of rare and precious metals

### Pressure Treatment of Metals

- 36 **Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Manokhin S.S.**  
Regularities of formation and degradation of the microstructure and properties of new ultrafine-grained low-modulus Ti–Nb–Mo–Zr alloys

### Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 49 **Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Avdeenko E.N., Shvyndina N.V., Levashov E.A.**  
Structure and magnetic properties of WC–50%Co model alloys containing TaC additives

- 59 **Chervyakova K.Yu., Belov N.A., Samoshina M.E., Yakovlev A.A.**  
Investigation of the possibility to obtain high-strength aluminum boron sheet products without homogenization and quenching operations

- 68 **Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.**  
Fundamentals of wear-resistant coating production from chromium carbide powder mixture with binder metal by explosive compaction

- 84 **Timofeev A.N., Logacheva A.I.**  
From metallurgy of granules to additive technologies

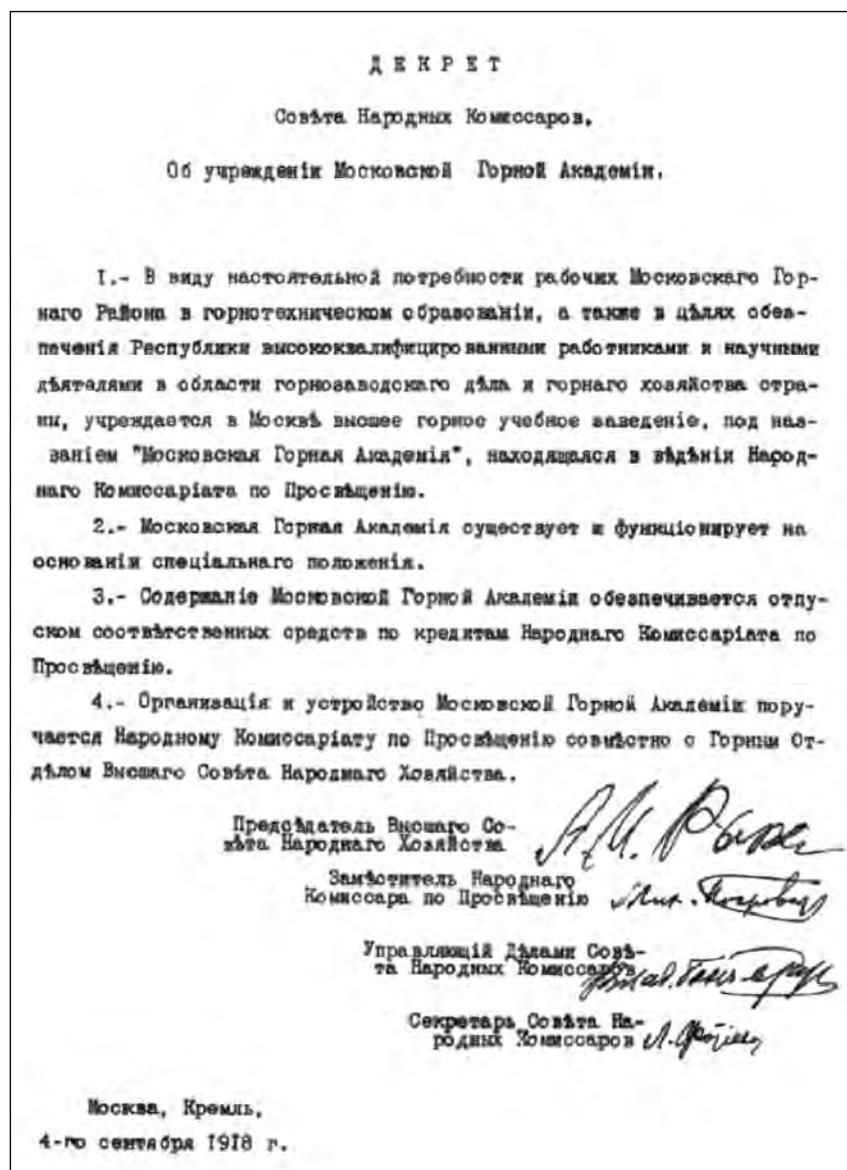
## ЮБИЛЕЙ УНИВЕРСИТЕТА – от МГА до НИТУ «МИСиС» 1918–2018

Московская горная академия (МГА) была учреждена 4 сентября 1918 г. Декретом Совета народных комиссаров с целью обеспечения молодой советской республики высококвалифицированными специалистами и научными работниками в области горно-заводского дела и горного хозяйства. Объективными причинами организации МГА в Центральном регионе страны являлись: увеличение потребности экономики в железорудном сырье и других металлах, освоение месторождений всех предприятий Волго-Уральской нефтегазоносной провинции,

Норильского региона, Подмосковского угольного бассейна, Воркуты, Курской магнитной аномалии и других стратегических горнопромышленных регионов, поиск и освоение нефтяных месторождений, развитие металлургии для получения металлов из минеральных концентратов и востребованность промышленности в новых сплавах. Именно силами преподавателей и выпускников МГА реализовался полный цикл разработки — от геологоразведки до пуска промышленных предприятий.

Создание МГА было поручено известным специалистам в области геологии и горного дела: Н.М. Федоровскому (руководитель), Д.Н. Артемьеву, Г.В. Ключанскому, М.К. Циглеру и Я.Я. Энслену. Занятия в МГА начались 20 января 1919 г. Ректором вуза в конце 1919 г. был назначен профессор кафедры минералогии и кристаллографии Д.Н. Артемьев; с 1922 по 1930 г. эту должность занимал академик И.М. Губкин. В МГА было организовано три факультета: геолого-разведочный (7 кафедр), горно-рудничный (10 кафедр) и металлургический (20 кафедр); 6 кафедр были объединены под общим названием «Общественные науки». В МГА преподавали выдающиеся ученые в области металлургии и материаловедения: академики М.А. Павлов, А.А. Байков, Н.П. Чижевский; профессора В.Е. Грум-Гржимайло, Н.А. Минкевич, К.П. Григорович, М.А. Бочвар, Б.В. Старк, М.Е. Пильник, В.А. Ванюков, Н.Н. Рубцов, Н.С. Верещагин и многие другие.

На металлургическом факультете подготовка инженеров велась по следующим специальностям: металлургия чугуна, металлургия стали, электрометаллургия, металлургия цветных



металлов, обработка металлов давлением. В 1929 г. был образован новый факультет — цветных металлов.

С самого начала учебный процесс в МГА был ориентирован на решение практических задач по восстановлению народного хозяйства, созданию новых предприятий тяжелой промышленности. Первый выпуск инженеров состоялся в 1924 г.: из 34 окончивших Академию специалистов было 9 металлургов. За период с 1924 по 1930 г. металлургический факультет окончили 220 специалистов.

В период индустриализации потребность в инженерных кадрах в различных отраслях народного хозяйства стремительно возросла, и Московская горная академия была реорганизована. Согласно приказу № 1238 от 17 апреля 1930 г., на базе МГА были созданы шесть вузов: Горный институт, Институт черной металлургии, Институт цветной металлургии и золота, Торфяной институт, Нефтяной институт и Геологоразведочный институт.

В 2014 г. в соответствии с общей тенденцией укрупнения политехнических университетов при подготовке специалистов высшей квалификации для горно-металлургического комплекса на базе междисциплинарных подходов геотехнологии, металлургии и материаловедения произошло объединение Московского института стали и сплавов (НИТУ «МИСиС») с Московским государственным горным университетом.

В 2017 г. объединенный университет НИТУ «МИСиС» вошел в группу абсолютных лидеров программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных



центров «5-100» и занял 31-е место по направлению «Engineering — Mineral & Mining» в глобальном предметном рейтинге вузов «QS World University Rankings by Subject».

Поздравляем выпускников, студентов, работников Университета со 100-летием создания МГА. Желаем дальнейших успехов в области подготовки инженерных и научно-педагогических кадров, научных свершений и открытий.

*Редакция журнала  
«Известия вузов. Цветная металлургия»*

## РАЦИОНАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УПОРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД

© 2018 г. **В.А. Игнаткина, В.А. Бочаров, А.Р. Макавецкас, А.А. Каюмов, Д.Д. Аксенова, Л.С. Хачатрян, Ю.Ю. Фищенко**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 06.03.18 г., доработана 27.03.18 г., подписана в печать 29.03.18 г.*

Приведены результаты изучения вещественного состава 4 проб упорных медьсодержащих руд Узельгинского месторождения и технологические решения для повышения показателей их переработки. Упорность к обогащению связана с тонкой вкрапленностью вплоть до микронной и тесным взаимопроращением рудных и породных минералов. Сульфиды железа представлены широким спектром минералов – пирит, марказит и их разновидность мельниковит, мышьяковистый пирит и арсенопирит; сажистый мельниковит обладает повышенной флотоактивностью. Уменьшение содержания сульфидов железа с 89 до 29 % сопровождается повышением доли легкофлотируемых породных минералов до 45 % и глины до 9 %, что относит их к труднообогатимым и сохраняет упорность руды к флотационному обогащению. Содержание сульфидов меди в пробах руды изменяется от 3,32 до 7,29 %; относительная доля сульфида меди в виде теннантита в разных пробах месторождения варьируется от 29 до 93 %; присутствует медь в виде халькопирита и борнита. Наилучшая флотоактивность теннантита наблюдается в нейтральной или слабокислой среде, в отличие от стандартного режима флотации халькопирита и борнита бутиловым ксантогенатом в высокощелочной известковой среде. Свободные зерна медных минералов могут быть селективно выделены в межцикловые медные концентраты при измельчении не более 60 % класса –71 мкм. Для упорной медьсодержащей руды с переменным содержанием теннантита разработана технология флотации в низкокислотной среде с использованием селективного сульфгидрильного собирателя М-ТФ в межцикловых медных флотациях и в цикле доводки медного концентрата; с аэрацией для подавления флотоактивности мельниковита, которая позволяет получать извлечение меди на уровне 80 % в кондиционный медный концентрат. Тонкая вкрапленность борнита, теннантита, халькопирита, сфалерита в пирите делает рациональным получение медно-пиритных, медно-цинково-пиритных продуктов с их выходом до 12 % для пиро-гидрометаллургической переработки, наряду с выделением богатых медных концентратов.

**Ключевые слова:** флотация, технология, теннантит, мельниковит, реагентный режим, аэрация.

**Игнаткина В.А.** – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья (ОПИ), НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: woda@mail.ru.

**Бочаров В.А.** – докт. техн. наук, профессор, профессор кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС».

**Макавецкас А.Р.** – вед. инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья, НИТУ «МИСиС». E-mail: algis\_m@mail.ru.

**Каюмов А.А.** – аспирант кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС». E-mail: maliaby\_92@mail.ru.

**Аксенова Д.Д.** – аспирант кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС». E-mail: jokime@rambler.ru.

**Хачатрян Л.С.** – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры ОПИ, НИТУ «МИСиС».

**Фищенко Ю.Ю.** – инженер Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья, НИТУ «МИСиС». E-mail: FishenkoY@mail.ru.

**Для цитирования:** *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Макавецкас А.Р., Каюмов А.А., Аксенова Д.Д., Хачатрян Л.С., Фищенко Ю.Ю.* Рациональная переработка упорных медьсодержащих руд // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 6–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-6-18.

*Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Makavetskas A.R., Kayumov A.A., Aksenova D.D., Khachatryan L.S., Fishchenko Yu.Yu.*  
**Rational processing of refractory copper-bearing ores**

The paper presents the results obtained when studying material compositions of four samples of refractory copper-bearing ores from the Uzelga deposit along with technological solutions to improve their processing parameters. The refractoriness of ores is associated with a thin dissemination (up to a micron size) and close intergrowth of ore and rock minerals. Ferrous sulfides are represented by a wide range of minerals: pyrite, marcasite and their variety melnikovite, arsenic pyrite and arsenopyrite; sooty melnikovite has a higher flotation activity. The reduction of iron sulfides from 89 to 29 % is followed by a proportional increase of easy-floatable rock minerals to 45 % and clay to 9 %. These properties make these sulfides difficult to process (float) and maintain ore refractoriness. The content of copper sulfides in ore samples varies from 3,32 to 7,29 %; the relative fraction of copper sulfide in a form of tennantite in different

deposit samples varies from 29 to 93 %. Copper is also present as chalcopyrite and bornite. The best flotation activity of tennantite can be seen in neutral and weak acid media in contrast with standard flotation mode for chalcopyrite and bornite with butyl xanthate in a high-alkaline calcareous medium. Free grains of copper minerals can be selectively extracted into the intermediate flotation copper concentrates when grinding maximum 60 % of the  $-71\text{-}\mu\text{m}$  class. The technology of flotation in a low-alkaline medium is developed for refractory copper-bearing ores with variable tennantite content using the M-TF selective sulfhydryl collector in intermediate copper flotations and copper concentrate upgrading cycle; aeration used to suppress melnikovite flotation activity makes it possible to achieve 80 % copper recovery into conditioned copper concentrate. Bornite, tennantite, chalcopyrite and sphalerite disseminated in pyrite make it rational to obtain copper-pyrite, copper-zinc-pyrite products with their yield up to 12 % for pyro- and hydrometallurgical processing.

**Keywords:** flotation, technology, tennantite, melnikovite, reagent regime, aeration.

**Ignatkina V.A.** — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials (EPM&TRM), National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: woda@mail.ru.

**Bocharov V.A.** — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: woda@mail.ru.

**Makavetskas A.R.** — leading engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST MISIS. E-mail: algis\_m@mail.ru.

**Kayumov A.A.** — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: maliaby\_92@mail.ru.

**Aksenova D.D.** — postgraduate student, Department of EPM&TRM, NUST MISIS. E-mail: jokime@rambler.ru.

**Khachatryan L.S.** — Cand. Sci. (Tech.), leading engineer of Department of EPM&TRM, NUST MISIS.

**Fishchenko Yu.Yu.** — engineer of Centre «Resource-saving technology of processing of mineral raw materials», NUST MISIS. E-mail: FishchenkoY@mail.ru.

**Citation:** Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Makavetskas A.R., Kayumov A.A., Aksenova D.D., Khachatryan L.S., Fishchenko Yu.Yu. Ratsional'naya pererabotka upornykh med'soderzhashchikh rud. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 6–18. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-6-18.

## Введение

В РФ основная масса медьсодержащих руд, вовлеченных в переработку, сосредоточена в массивных сульфидных рудах. Колчеданные руды цветных металлов имеют сложный минеральный и фазовый составы, характеризуются неравномерной вкрапленностью — от зернистой до весьма тонкодисперсной, сопровождающейся весьма тонким взаимопроращением сульфидов цветных металлов с сульфидами железа. Фазовый состав сульфидов меди разнообразен: помимо первичных сульфидов меди — халькопирита и минералов блеклых руд, присутствуют вторичные сульфиды меди — ковеллин, халькозин; борнит в зависимости от рудообразования может быть как первичным, так вторичным сульфидом. В последнее время в колчеданных рудах увеличивается доля меди в виде теннантита.

Теннантит и халькопирит имеют различные условия оптимальной флотуемости. Согласно данным [1], более высокая флотоактивность минералов блеклых руд отмечена в области  $\text{pH} = 4\text{--}9$  с использованием дитиофосфата. Максимальная флотоактивность халькопирита наблюдается при  $\text{pH} = 9,0\text{--}9,5$  [2, 3].

Авторами [4–6] показано, что извлечение теннантита в общий медный концентрат из руд ме-

сторождений Учалинского ГОКа ниже извлечения халькопирита на 20–30 %.

Селективное разрушение минеральных ассоциаций также является известным технологическим фактором повышения технологических показателей обогатительных процессов. Во флотационных классах крупности  $-0,074+0,03$  мм минералы по раскрываемости распределяются в ряду:  $\text{FeS}_2 > \text{CuS} > \text{ZnS} > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ . Теннантит по степени раскрытия занимает последнее место, что создает трудности его выделения в селективный медный концентрат [7].

Значительную проблему в разделении сульфидов меди и сфалерита представляют легко шламующиеся и легко окисляющиеся вторичные сульфиды меди (халькозин и ковеллин), борнит вторичного генезиса, которые активируют катионами меди модификации сфалерита и разновидности пирита — мельниковит, марказит, корродированный, колломорфный пирит, многофазный пирротин [8–13].

Установлен ряд окисления сульфидов:  $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{корродированный FeS}_2 > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$ , который сопоставим с рядом других авторов [14–16]. Сульфиды меди окисляются и растворяются, насыщая жидкую фазу ка-

тионами меди; медные сульфиды по количеству образующихся катионов меди имеют следующий ряд:  $\text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuFeS}_2 > \text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . В таком же порядке сульфиды меди активируют сфалерит и пирит. Активированные катионами меди сфалерит, пирит, пирротин вызывают значительные трудности в подборе оптимального режима селективной флотации минералов меди, цинка и депрессии пирротина, пирита. Сближение флотационных свойств минералов меди, сфалерита, пирита и пирротина усложняет процесс разделения минералов.

В растворах депрессоров при концентрации  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  г-экв/л модификаторы неоднозначно влияют на окисление сульфидов. Наиболее заметно действие модификаторов проявляется на пирите. Поглощение кислорода пиритом уменьшается в ряду  $\text{KCN} > \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{S}$ , и, соответственно, снижается окисление минералов. Железосодержащие минералы не проявляют четких закономерностей, что объясняется неодинаковым содержанием примесных элементов и структурой кристаллов [17, 18].

Ввиду усложнения вещественного состава, увеличения доли мышьяковистого сульфида меди требуется поиск способов решения практической реализации известного принципа получения кондиционных мономинеральных концентратов цветных металлов и бедных промпродуктов для их последующей пиро-гидрометаллургической переработки, а также способов выделения минералов блеклых руд в отдельные концентраты и промпродукты [19–22].

С одной стороны, необходимы разработки и внедрение селективных реагентных режимов, обеспечивающих получение кондиционных медных и цинковых концентратов с приемлемым извлечением в товарные концентраты, а с другой стороны — внедрение схемных решений и реагентных режимов для выведения из процесса флотации трудноразделяемых фракций минералов в промпродукты с последующей металлургической переработкой, что позволит повысить сквозное извлечение меди.

Проблема разработки рациональной технологии обогащения тонковкрапленных, массивных и колчеданных руд, заключающаяся в стадийном раскрытии сростков минералов и создании технологии селективной флотации сульфидов меди и сульфидов цинка в селективные кондиционные товарные концентраты с повышением сквозного

извлечения сульфидов цветных металлов, остается весьма актуальной.

## Материалы и методы исследований

Объектом исследования были пробы медьсодержащих руд Узельгинского месторождения с разным содержанием теннантита, предоставленные АО «Учалинский ГОК», для которых по типовому реагентному режиму не получены плановые технологические показатели. Содержание меди в пробах изменяется от 1,2 до 2,85 %. В пробе 1 содержание цинка выше, чем меди, данная проба является медно-цинковой. В табл. 1 приведен химический состав проб руды по основным элементам и фазам.

Минералогический анализ был выполнен оптическими и электронно-микроскопическими методами с применением микрозондового анализа. Автоматизированный минералогический анализ проводился на программно-аппаратном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company, Австралия), включающем сканирующий электронный микроскоп «FEI Quanta 650 SEM», оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа «EDAX Genesis». Алгоритм проведения автоматизированного минералогического анализа MLA был обусловлен поставленными задачами и предусматривал:

— сканирование поверхности аншлифов-брикетов, изготовленных из классифицированного ма-

Таблица 1  
Химический состав (мас.%) проб руды

Элемент, фаза	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба
Cu	1,77	2,85	1,75	1,22
Zn	1,98	0,62	0,59	0,59
As	0,965	0,49	0,39	0,49
Sb	0,092	0,06	0,059	0,055
Fe	44,7	38,4	27,45	18,1
S	47,85	33,9	25,65	14,95
CaO	1,35	0,92	1,8	1,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,275	3,3	6,3	11,15
SiO <sub>2</sub>	1,35	6,15	21,25	45,47
Au*	3	2,4	1,5	1,35
Ag*	60	28,9	16,9	12,75

\* Содержание в г/т.

териала, методом XБСЕ с одновременным проведением пошагового точечного рентгеноспектрально-го анализа каждой минеральной фазы;

— выделение участков с одинаковыми яркостными параметрами и близким элементным составом в отдельную фазу;

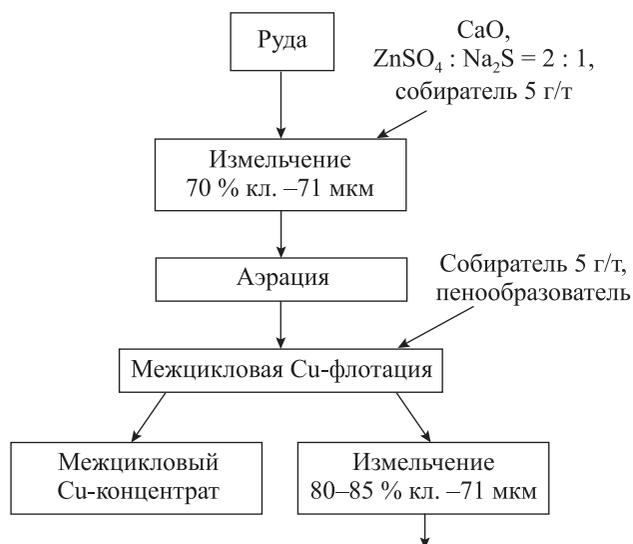
— составление базы данных минералов на основе идентификации полученных спектров;

— классификацию минеральных агрегатов;

— статистическую обработку результирующего изображения материала каждого класса крупности;

— статистическую обработку (баланс) всей пробы с учетом выхода классов крупности по данным ситового анализа.

Лабораторные флотационные исследования на руде проведены в механических флотомашинах с объемом камеры от 3 до 0,2 л в зависимости от необходимого содержания твердого в пульпе операции флотации. В качестве сульфгидрильных собирателей использованы: бутиловый ксантогенат, диалкилдитиофосфаты, тионокарбаматы (метил-О-изопропил-N-тионокарбамат, Аэро 5100, Аэро 9863), Аэрофин 3418А (ДИФ) и собиратель М-ТФ, который является смесью диизобутилового дитиофосфата и тионокарабамата в определенном отношении. Регулятором среды служила известь; модификаторами — цинковый купорос и сернистый натрий для подавления сфалерита, медный купорос — для активации сфалерита, в операции



**Рис. 1.** Принципиальная лабораторная схема флотации для определения влияния аэрации и селективности действия сульфгидрильных собирателей на показатели флотации

десорбции — сернистый натрий и активированный уголь. На рис. 1 приведена принципиальная лабораторная схема флотации проб медьсодержащих руд для установления влияния аэрации и селективности действия сульфгидрильного собирателя на показатели флотации.

Для более объективной оценки селективности действия собирателей по отношению к медным минералам выполнен расчет коэффициента селективности по В.И. Трушлевичу:

$$S = (\beta_k - \beta_{хв})/\alpha,$$

где  $S$  — коэффициент селективности;  $\beta_k$  — содержание меди в концентрате, мас.%;  $\beta_{хв}$  — содержание меди в хвостах межцикловой (м/ц) флотации, мас.%;  $\alpha$  — исходное содержание меди в руде, мас.%

## Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведен обобщенный минеральный состав изученных проб Узельгинского месторождения, рассчитанный на основе результатов химического анализа с учетом данных оптических и электронно-микроскопических исследований MLA 650.

В исследованных медьсодержащих пробах Узельгинского месторождения содержание сульфидов железа изменяется от 89 до 30,11 %, при этом возрастает содержание легкофлотируемых породных минералов (хлорит, слюда) с 1,99 до 38,73 % и каолинита до 9,53 %; содержание карбонатов в 3-х пробах колеблется на уровне 2,6 %, а в 4-й пробе — 1,99 %. Пробы руды обладают естественной щелоч-

**Таблица 2**  
**Минеральный состав (мас.%)**  
**проб руды Узельгинского месторождения**

Минералы	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба
Сульфиды меди	3,53	7,29	4,72	3,32
Сульфиды железа	89,00	70,65	54,87	30,11
Легкофлотируемые породные минералы (хлорит, слюды)	1,99	5,23	17,47	38,73
Каолинит	0,00	2,69	2,31	9,53
Карбонаты	2,60	2,67	2,63	1,99
Сфалерит	2,19	0,61	0,73	0,81
Прочие рудные	0,27	3,35	1,78	0,41
Прочие породные	0,42	7,51	15,49	15,10
<b>Итого</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

ной буферирующей способностью за счет карбонатов (пробы 1—3).

Содержание сульфидов меди в пробах изменяется от 3,3 до 7,3 %, из которых на относительную долю теннантита приходится от 29 % (4 проба) до 93 % (1 проба).

По соотношению первичных и вторичных минеральных фаз пробы руды относятся к первичному типу. Текстура медно-цинковых и медных руд массивная, полосчатая, вкрапленная, брекчиевидная-цементная.

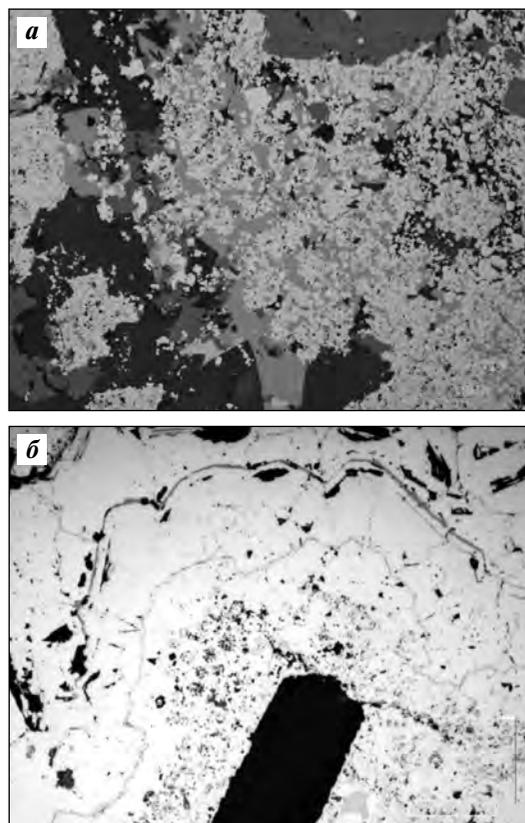
Основным рудным минералом является **пирит**, образующий массивные скопления, состоящие из кристаллов различного габитуса (преобладают кубические зерна, реже кубоктаэдры и пентагон-додекаэдры) размером 0,03—0,7 мм. Зерна пирита пентагондодекаэдрического габитуса зонального строения, что просматривается только под электронным микроскопом. Зональность обусловлена обогащением отдельных зон мышьяком. Размер частиц пирита в пробе 2 достигает 0,35 мм, а в пробе 4 — 0,15 мм. В интерстициях пиритовых зерен развивается теннантит (рис. 2, *а*), по пириту расположены линейные тончайшие скопления теннантита и микровкрапления халькопирита, кальцита (рис. 2, *б*).

Отличительной особенностью пирита является развитие по нему **мельниковита** — порошковатых скоплений марказита (возможно, смеси марказита и пирита) в ассоциации с галенитом и блеклыми рудами. Участками мельниковит в виде тонких линейных скоплений подчеркивает кристаллические очертания пирита, а участками — образует лучистые агрегаты (рис. 3).

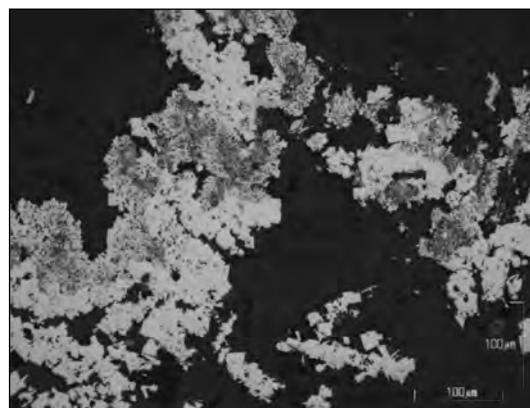
В химическом составе пирита, по данным локального рентгеноспектрального анализа, среднее содержание железа составляет 46,66 %, серы — 52,24 %, присутствует постоянная примесь цинка до 1,71 % при среднем содержании 1,10 %. В составе мышьяксодержащего пирита средние содержания серы и железа ниже, чем в наиболее распространенной разновидности (соответственно 45,10 и 49,49 %) за счет присутствия мышьяка (от 2,54 до 3,26 % при среднем содержании 2,80 %), меди (до 3,25 %) и цинка (до 1,92 %).

Химический состав мельниковита, по сравнению с пиритом, характеризуется более высоким содержанием железа, среднее значение которого составляет 47,22 %, и более низким — серы со средним значением 51,41 %.

**Арсенопирит** распределен в рудах крайне не-



**Рис. 2.** Массивные скопления пирита, тончайшие сростания теннантита с пиритом (*а* — проба 1); пирит с линейными скоплениями и микровкрапленностью теннантита, халькопирита, кальцита (*б* — проба 2)  
Изображение в отраженном свете



**Рис. 3.** Замещение пирита мельниковитом (проба 3, в отраженном свете)

равномерно. Он образует мономинеральную вкрапленность ромбических и короткопризматических кристаллов и их агрегатов размером 0,2—0,6 мм в жильном кварце. Арсенопирит практически не имеет сростаний с другими сульфидами; в редких случаях наблюдаются сростки с халькопи-

ритом, пиритом и сфалеритом, которые заключены в матрице арсенопирита.

Основными минералами меди являются теннантит, халькопирит, реже борнит.

**Теннантит.** Размер выделений изменяется от 0,1–0,5 мм до 1–2 мкм. В химическом составе теннантита среднее содержание меди составляет 40,98 % (при колебаниях этого компонента от 37,23 до 43,43 %), серы — 28,46 %, мышьяка — 17,91 %. Присутствуют постоянные примеси цинка, железа и сурьмы — соответственно 6,30, 4,50 и 1,85 %. Теннантит образует сростания с пиритом двух типов:

— выделения в интерстициях зерен пирита, гнезда и вкрапленность в массе массивного пирита, когда контактирующая граница двух минералов ровная, что позволит их селективно разделить при обогатительных процессах (см. рис. 2, а);

— тончайшие линейные образования, развивающиеся по зонам роста кристаллов пирита, и субмикроскопические (неизвлекаемые) включения в пирите.

В пробе 1 руды теннантит отнесен к первой из указанных генераций, по данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая решетка теннантита соответствует формуле  $Cu_{12}As_4S_{12}$  с типом решетки  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ , соответствующей тетраэдриту. Это свидетельствует об изоструктурности двух минералов, т.е. о возможности образования непрерывного изоморфного ряда.

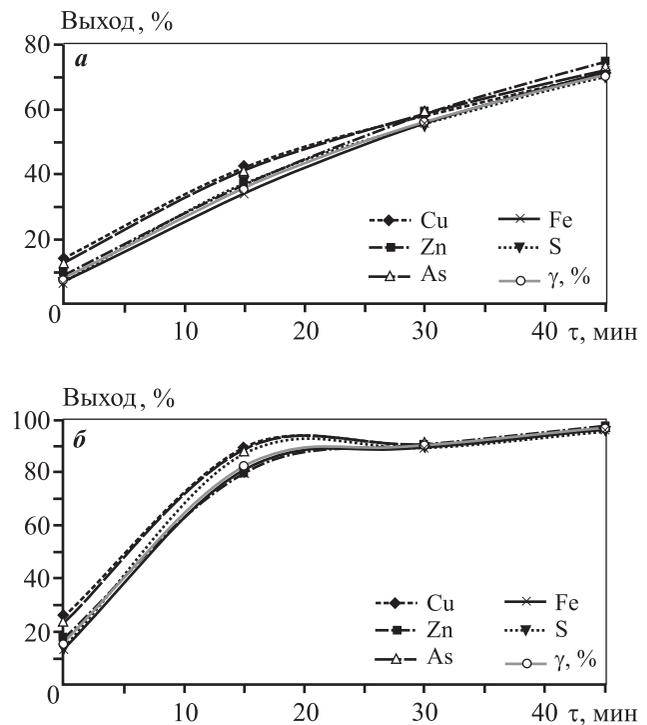
В руде установлено присутствие графита, ранее на поверхности теннантита был обнаружен и рассчитан графен.

**Халькопирит** в массивных рудах развивается в интерстициях и по контакту зерен пирита, образует линзы размером по длине до 1,0 мм, гнезда (до 0,5 мм), а также присутствует в пирите в виде субмикроскопических (неизвлекаемых) включений, которые при селективном разделении минералов обуславливают потери меди.

**Борнит** в рудах распределен крайне неравномерно. Приурочен к зонам развития конкреционного пирита.

Для руд Узельгинского месторождения установлено высвобождение свободных зерен сульфидов меди размером  $\leq 10+40$  мкм при грубом помоле: 30–40 % кл. –74 мкм [17].

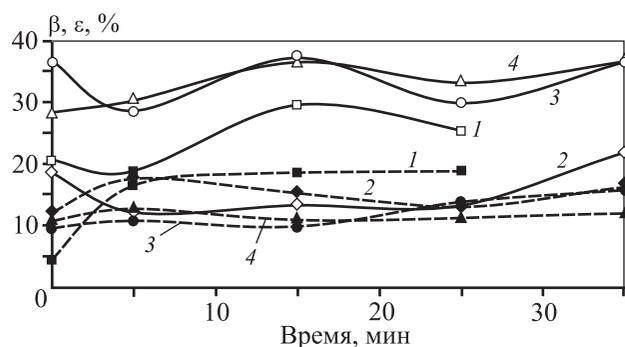
Нашими исследованиями подтверждена данная особенность проб руды Узельгинского месторождения. На рис. 4 приведены кривые распределения контролируемых элементов в классы шламовой (–41+0 мкм) и флотационной (–71+41 мкм)



**Рис. 4.** Зависимости выхода и распределения ( $\gamma$ ) контролируемых элементов в классы шламовой (–41+0 мкм) (а) и флотационной (–71+41 мкм) (б) крупности от продолжительности измельчения

крупности в зависимости от продолжительности измельчения. Свободные зерна медных минералов (распределение меди и мышьяка) могут быть селективно выделены при измельчении не более 60 % кл. –71 мкм.

Согласно минералогическому анализу сростков пробы 1, раскрытие части сростков минеральных зерен теннантита начинается при достаточно грубом измельчении не более 50–55 % кл. –71 мкм. При измельчении 80–85 % кл. –71 мкм размер свободных зерен теннантита колеблется от 1 до 125 мкм, причем преобладают частицы крупностью 2–90 мкм, составляющие 93,15 %; доля частиц, содержащих теннантит, варьируется от 12,26 до 23,77 %, при этом 6,16–18,47 % приходится на сростки, в которых теннантит присутствует в виде включений (доля теннантита в объеме сростка не превышает 10 %). Во всех классах крупности основное распределение теннантита приходится на богатые сростки и свободные частицы. При измельчении 94–99 % кл. –71 мкм размер выделений теннантита не превышает 75 мкм; преобладают частицы 2–45 мкм, составляющие 93,49 %, при этом наблюдается переизмельчение пирита, который затем неселективно распределяется по продуктам



**Рис. 5.** Влияние продолжительности аэрации на показатели 1-й межцикловой Cu-флотации  
 $\beta$  – содержание меди в концентрате (штриховые кривые)  
 $\epsilon$  – извлечение меди в концентрат (сплошные кривые)  
 1–4 – номер пробы

флотации. Для проб 2–4 отмечены сходные закономерности раскрытия теннантита и пирита.

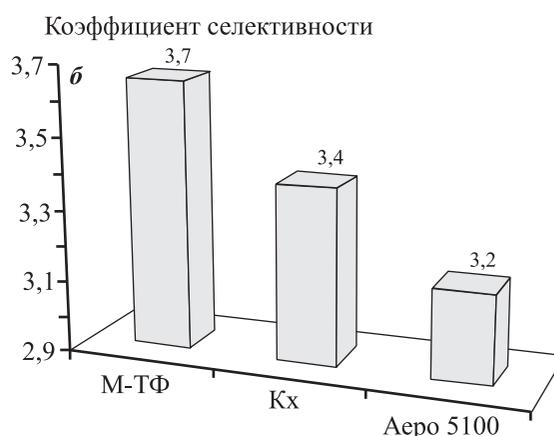
Анализ вещественного состава показал, что во всех пробах присутствует мельниковит, который обладает повышенной флотоактивностью. Для снижения его извлечения применена аэрация. На рис. 5 приведены результаты опытов по влиянию продолжительности аэрации на результаты первой межцикловой медной флотации.

Как видно из результатов флотации, представленных на рис. 5, для всех 4-х проб аэрация до 10–15 мин повышает показатели флотации, особенно для 1-й пробы медно-цинковой руды. Затем показатели флотации уменьшаются, вновь прирастая с увеличением времени аэрации более 30 мин. С повышением доли породных минералов (пробы 3 и 4) влияние аэрации не столь ярко выражено, как для проб руды (пробы 1 и 2) с более высоким содержанием сульфидной серы (47,85 и 33,9 %). Рекомендуемая нами продолжительность аэрации перед 1-й м/ц Cu-флотацией составляет 5–10 мин.

На рис. 6 приведены результаты определения селективности действия ряда сульфидрильных собирателей для проб 1 и 2.

Несмотря на различие в абсолютных цифрах для разных типов руд, ряд селективности действия собирателей по В.И. Трушлевичу сохраняется: М-ТФ > бутКх > Аеро 5100. В разработанном реагентном режиме в качестве селективного сульфидрильного собирателя рекомендован М-ТФ.

В табл. 3 представлены результаты флотации, полученные по флотационной схеме с двумя межцикловыми (м/ц) медными флотациями с использованием М-ТФ, который подается в количестве 2–5 г/т в операциях измельчения и м/ц медной



**Рис. 6.** Диаграмма селективности действия сульфидрильных собирателей по отношению к сульфидам меди  
 а – проба 1, б – проба 2

флотации. Тонина помола перед 1-й м/ц медной флотацией составляла 50–55 % кл. –71 мкм, а перед 2-й – порядка 70–75 % кл. –71 мкм. Медный концентрат 2-й м/ц медной флотации подвергался перечистке.

По разработанному реагентному и схемному режимам качество 1-го м/ц Cu-концентрата по меди составляет ~21 % при извлечении меди 27–38 %. Качество 2-го м/ц Cu-концентрата – не менее 17 %. Для медно-цинковой руды пробы 1 разработана технология флотации с получением кондиционных межцикловых медных концентратов (доля меди 19,0–21,9 мас.%), в которые извлекается от 42,7 до 60,3 % сульфидов меди (теннантита), а в среднем извлечение меди составляет 51,4 %. Анализ распределения благородных металлов по продуктам обогащения показывает, что существенная доля благородных металлов теряется с отвальными хвостами (47 % Au и 55 % Ag) при

Таблица 3

## Результаты флотации с двумя межцикловыми медными флотациями (проба 1)

Опыт	Продукт	Выход, %	Содержание, мас. %			Извлечение, %		
			Cu	As	Zn	Cu	As	Zn
1	1-й м/ц Cu-к-т	3,5	20,94	6,52	5,13	38,2	23,4	8,4
	2-й м/ц Cu-к-т	1,2	19,93	6,14	4,46	13,1	7,9	2,6
	Хвосты перерешетки 2-го м/ц Cu-к-та	1,0	6,61	3,02	3,81	3,5	3,1	1,8
2	1-й м/ц Cu-к-т	2,4	21,22	6,47	4,73	26,9	16,0	5,3
	2-й м/ц Cu-к-т	1,8	17,22	5,07	3,65	15,8	9,1	3,0
	Хвосты перерешетки 2-го м/ц Cu-к-та	1,7	8,02	3,27	3,23	7,0	5,6	2,5

достаточно высоком их исходном содержании — 3 и 60 г/т соответственно. С медным концентратом цикла селекции коллективного концентрата ассоциировано порядка 30 % Au. Серебро в основном распределено в м/ц медные концентраты (18 %) и медный концентрат доводки (16 %). Благородные металлы тонкодисперсные, с наибольшей вероятностью присутствуют в закрытых сростках — серебро с теннантитом и породными минералами, а золото с пиритом.

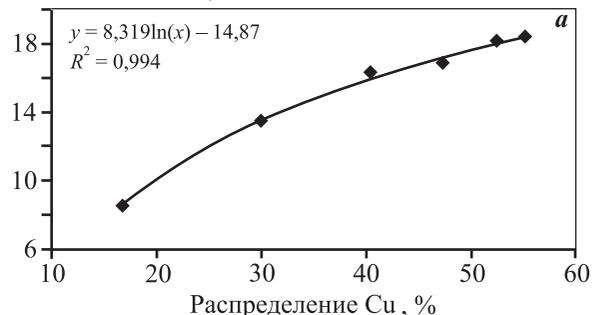
Анализ результатов флотации медно-цинковой руды пробы 1, полученных по разработанным схемному и реагентному режимам с применением М-ТФ, в сравнении с фабричной технологией флотации с бутиловым ксантогенатом показывает прирост извлечения меди в общий медный концентрат на 14,3 % (с 67,7 до 82 %) при сопоставимом качестве медного концентрата — содержании в нем меди 18,65 % (бутКх) и 18,68 % (М-ТФ). В случае с М-ТФ основное извлечение меди 46,2 % получено в м/ц медные концентраты при качестве 19,80 % Cu. При использовании бутилового ксантогената извлечение меди в суммарный м/ц медный концентрат составило 26,2 % при качестве 20,28 % Cu. Стандартная технология с бутиловым ксантогенатом позволила получить цинковый концентрат приемлемого качества только в рудном цикле (извлечение цинка 50 % при качестве 41,76 % Zn). По разработанной схеме с М-ТФ получен цинковый концентрат с извлечением 70,3 % при качестве 44,17 % Zn.

При анализе результатов флотации медьсодержащей руды Узельгинского месторождения выявлена взаимосвязь между качеством медного концентрата цикла доводки и количеством меди, поступающей в цикл доводки медного концентрата. На рис. 7 приведены зависимости содержания меди в медном концентрате цикла доводки

от относительной доли меди в черновом концентрате (а) и содержания меди в черновом концентрате (б).

Как видно из зависимостей на рис. 7, «недостаток» меди в черновом медном концентрате, поступающем в цикл доводки медного концентрата, закономерно снижает качество получаемого концентрата, что описывается логарифмической функцией. Для получения медного концентрата в цикле доводки с содержанием меди более 16 % в черновом

Содержание Cu в медном концентрате цикла доводки, %



Содержание Cu в медном концентрате цикла доводки, %

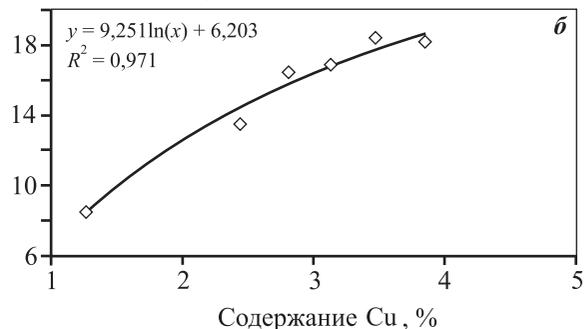


Рис. 7. Взаимосвязь качества медного концентрата в цикле доводки от распределения (а) и содержания (б) меди в черновом медном концентрате

медном концентрате должно быть распределено не менее 41 % меди; для кондиционного медного концентрата (>18 % Cu) относительная доля меди в черновом концентрате должна быть более 52 %.

На основании выполненных исследований для переработки упорных медьсодержащих проб руды предлагается принципиальная схема, представленная на рис. 8.

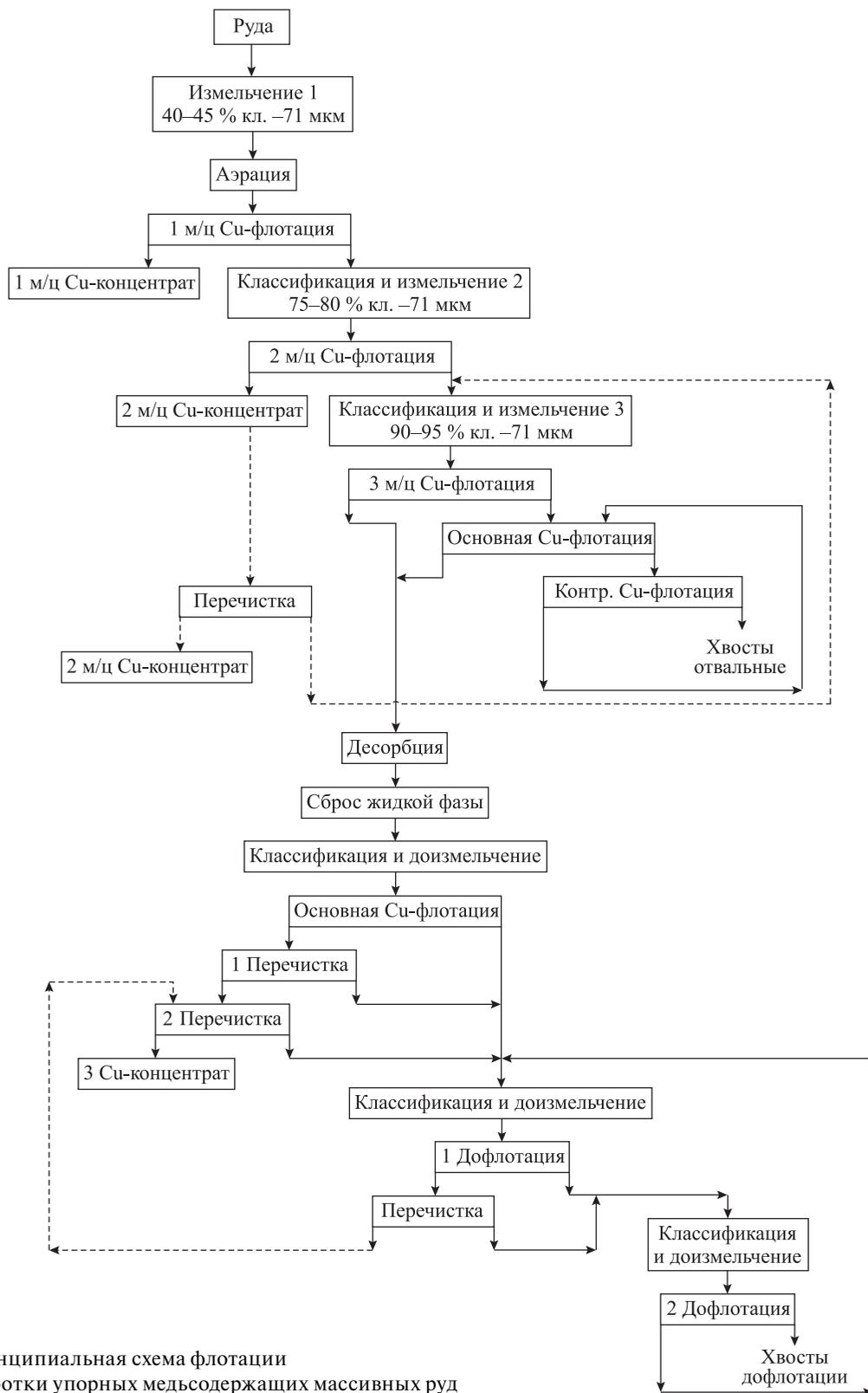


Рис. 8. Принципиальная схема флотации для переработки упорных медьсодержащих массивных руд

Таблица 4

**Материальный баланс металлов по основным продуктам флотации (проба 4)**

Продукты	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Cu	Zn	As	Cu	Zn	As
<b>Разработанная технология с М-ТФ</b>							
1-е измельчение – до 40–45 % кл. –71 мкм, аэрация 5 мин, $pH_{M/ц} = 9,0 \div 9,5$ ;							
2-е измельчение – до 75–80 % кл. –71 мкм; расход М-ТФ в м/ц-флотациях – 5 г/т;							
3-е доизмельчение – до 90–95 % кл. –71 мкм; в основной медной флотации соотношение М-ТФ и бутКх было 4 : 1 при их суммарном расходе 60–65 г/т; $pH = 10,0 \div 11,5$ ; в доводке расход М-ТФ – $10 \div 14$ г/т							
Общий медный концентрат	6,0	17,79	3,37	1,71	79,1	43,5	31,9
Промпродукты дофлотаций	11,9	1,25	1,05	0,82	11,0	26,8	30,1
Отвальные хвосты	82,1	0,16	0,17	0,15	9,9	29,7	38,0
Руда	100,0	1,35	0,47	0,32	100,0	100,0	100,0
<b>Технология с бутиловым ксантогенатом в известковой среде</b>							
1-е измельчение – до 50–55 % кл. –71 мкм, $pH_{M/ц} = 10 \div 11$ ; 2-е измельчение – до 75–80 % кл. –71 мкм;							
расход бутКх в м/ц-флотациях – 10 г/т; 3-е доизмельчение – до 80–85 % кл. –71 мкм;							
в основной медной флотации расход бутКх – 75 г/т; в доводке расход бутКх – 35 г/т							
Общий медный концентрат	6,8	13,17	2,34	0,94	65,0	34,0	19,8
Промпродукты	15,7	1,98	0,93	0,41	22,6	31,2	20,0
Отвальные хвосты	77,5	0,22	0,21	0,25	12,4	34,8	60,2
Руда	100	1,38	0,47	0,32	100,0	100,0	100,0

Промпродукты от операций 1-й и 2-й дофлотаций цикла доводки медного концентрата при содержании меди в них 1,3–5,0 % и их выходе до 12 % потенциально могут быть направлены на пирогидрометаллургическую переработку, что позволит раскрыть циклы флотации и увеличить сквозное извлечение меди.

В табл. 4 приведен баланс металлов на примере пробы 4 для схемы на рис. 8.

Как видно из результатов флотации, стандартный реагентный режим с бутиловым ксантогенатом в щелочной известковой среде ( $CaO_{св} = 100 \div 200$  мг/л) не позволяет получить кондиционный медный концентрат, при том что относительная доля меди в виде теннантита в данной пробе наиболее низкая (29 %); увеличение щелочности для обеспечения подавления легкофлотируемых минералов пустой породы при флотации с бутиловым ксантогенатом сопровождается снижением извлечения теннантита. Причиной упорности данной пробы руды, по нашему мнению, являются:

— значительная доля легкофлотируемых породных минералов и глины (>48 %), наиболее низкое исходное содержание меди 1,22 % (см. табл. 1) — 1,37 %;

— наличие двух генераций пирита: более ранняя — с микропористой поверхностью и обилием субмикроскопических включений других минералов; более поздняя — с ровной гладкой поверхностью, присутствием мельниковита и марказита (содержание сульфидов железа — порядка 29 %); содержание арсенопирита — 1 %.

## Выводы

1. Медьсодержащие массивные и колчеданные руды являются комплексным труднообогатимым, так называемым упорным, сырьем. Упорность руд характеризуется практически невозможным достижением полного раскрытия полиминеральных сростков без переизмельчения хрупких минералов меди (халькозин, ковеллин, теннантит), присутствием разновидностей сфалерита, пирита и его модификаций, пирротина; непрерывными процессами естественной окисляемости и растворимости сульфидов меди, минералов цинка и сульфидов железа, протекающими в пульпе и приводящими к сближению технологических свойств сульфидных минералов. Неравномерная тонкодисперсная крупность и взаимная вкрапленность

минералов, высокое содержание сульфидов железа разных генераций, теннантита и разновидностей сфалерита затрудняют, а для ряда руд не позволяют получить высокоселективные концентраты с экономически обоснованным извлечением меди, цинка, золота, серебра с применением только флотационного обогащения.

2. Значительная доля разных минеральных форм и генераций сульфидов железа, в том числе в виде мельниковита, увеличение доли меди в виде теннантита снижают извлечение меди в кондиционный медный концентрат в случае применения стандартной технологии флотации с бутиловым ксантогенатом в высокощелочной среде. Наличие высокой доли легкофлотируемых породных минералов и глины осложняет процессы флотационного извлечения меди в кондиционные медные концентраты.

3. Разработан реагентный режим с использованием собирателя М-ТФ, позволяющий повысить извлечение меди в кондиционный медный и цинка в цинковый концентраты из медной массивной, медно-цинковой колчеданной руды за счет флотации минералов блеклых руд и интенсификации флотации других сульфидов меди при снижении флотоактивности пирита и его разновидностей. Для усиления депрессии мельниковита предлагается применить аэрацию в межцикловых операциях медной флотации.

4. Результаты исследований авторов и других ученых показали, что рациональным природопользованием «упорных руд» медьсодержащих месторождений являются комбинированные технологии, сочетающие процессы флотационного обогащения и пиро-гидрометаллургические способы, на основе стадийного раскрытия полиминеральных сростков в процессах измельчения и выделения сульфидов меди в межцикловых операциях флотации с получением по стадиям обогащения высококачественных медных, цинковых концентратов при максимально возможном извлечении в них минералов цветных металлов и получением медь-цинксодержащих продуктов для пиро-гидрометаллургической переработки.

## Литература

1. *Petrus H.T.B.M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of sodium thiosulfate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique // *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 102—103. P. 116—123.
2. *Asbjornsson J., Kelsall G.H., Vaughan D.J., Patrick R.A.D., Wincott P.L., Hope G.A.* Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 570. P. 145—152.
3. *Himawan T.B.M., Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto.* Effects of pH and diethyl dithiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM) // *Colloid Surf. A: Phys. Eng. Aspects.* 2011. Vol. 389. P. 266—273.
4. *Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Коротаева Н.Н.* Минералы группы блеклых руд — индикаторы рудогенеза // *Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии.* М.: ИГЕМ РАН, 2008. С. 356—359.
5. *Корюкин Б.М., Штерн Э.К., Семидолов С.Ю.* Взаимосвязь структуры и состава сульфидов колчеданных месторождений с технологией их переработки // *Роль технологической минералогии в развитии сырьевой базы СССР: Тез. докл. на сессии ВМО.* Л.: Б.И., 1983.
6. *Пшеничный Г.Н.* Блеклые руды колчеданных месторождений Южного Урала и некоторые пути повышения технологических показателей обогащения руд // *Технологическая минералогия промышленных типов месторождений.* Л.: Наука, 1967. С. 85—90.
7. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Каюмов А.А.* Флотационное концентрирование на основе распределения минералов по крупности в схемах флотации массивных колчеданных руд цветных металлов // *Цвет. металлы.* 2016. No. 6. С. 21—28.
8. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997.
9. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А.* Особенности флотации разновидностей сульфидов меди и сфалерита колчеданных руд // *Горн. журнал.* 2014. No. 12. С. 75—79.
10. *Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J.* Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite // *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69. No. 1/4. P. 87—100.
11. *Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw.* The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding // *Miner. Eng.* 2014. Vol. 58. P. 64—72.
12. *Clement Owusu, Susana Brito e Abreu, William Skinner, Jonas Addai-Mensah, Massimiliano Zanin.* The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures // *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 87—95.

13. *Gonçalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C.* The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore // *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1213—1216.
14. *Бочаров В.А., Игнаткина В.А.* Проблемы разделения минеральных комплексов при переработке упорных массивных руд цветных металлов // *Цвет. металлы.* 2014. No. 5. С. 16—23.
15. *Митрофанов С.И.* Селективная флотация. М.: Недра, 1964.
16. *Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янус Н.А.* Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990.
17. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А.* О взаимодействии компонентов флотационной сульфидной пульпы // *Горн. журн.* 2007. No. 12. С. 78—83.
18. *Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.* Investigation into regularities of leaching sulfated cinders of roasting copper-zinc middlings // *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2017. Vol. 58. No. 4. P. 345—350.
19. *Smith L.K., Bruckard W.J.* The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper—gold ore using controlled-potential flotation // *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 84. P. 15—24.
20. *Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J.* Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution // *Int. J. Miner. Process.* 2001. Vol. 61. P. 109—119.
21. *Long G., Peng Y., Bradshaw D.* A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates // *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36—38. P. 179—186.
22. *Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., Hirajima T.* Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values // *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 100. P. 144—151.
23. *Gonçalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C.* The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore // *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1213—1216.
24. *Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Kulikova I.M., Naz'mova G.N., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Guseva E.V., Korotaeva N.N.* Mineraly gruppy bleklykh rud — indikatory rudogeneza [Indicators of ore genesis classification of minerals of the fahlore group]. In: *Problemy geologii i geokhimii [Problems of geology of ore fields, mineralogy and geochemistry]*. Moscow: IGEM RAN, 2008. P. 356—359.
25. *Koryukin B.M., Shtern E.K., Semidolov S.Yu.* Vzaimosvyaz' struktury i sostava sul'fidov kolchedannykh mestorozhdenii s tekhnologiei ikh pererabotki: Rol' tekhnologicheskoi mineralogii v razvitie syr'evoi bazy [Correlation of the structure and composition of sulfide deposits with the technology of their processing]. In: *Rol' tekhnologicheskoi mineralogii v razvitii syr'evoi bazy SSSR [Role of technological mineralogy in development of a source of raw materials of the USSR]*. Leningrad: B.I., 1983.
26. *Pshenichnyi G.N.* Bleklye rudy kolchedannykh mestorozhdenii Yuzhnogo Urala i nekotorye puti povysheniya tekhnologicheskikh pokazatelei obogashcheniya rud [Fahl pres of pyrite deposits in the South Urals and ways to increase the technological indexes of ore]. In: *Tekhnologicheskaya mineralogiya promyshlennykh tipov mestorozhdenii [Technological mineralogy of industrial types of field]*. Leningrad: Nauka, 1967. P. 85—90.
27. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Kayumov A.A.* Flotatsionnoe kontsentrirovaniye na osnove raspredeleniya mineralov po krupnosti v skhemakh flotatsii massivnykh kolchedannykh rud tsvetnykh metallov [Fraction concentration on the basis of size distribution of minerals in the schemes of flotation of massive pyritic ores of non-ferrous metals]. *Tsvetnye metally.* 2016. No. 6. P. 21—28.
28. *Izoitko V.M.* Tekhnologicheskaya mineralogiya i otsenka rud [Technological mineralogy and ore evaluation]. Sankt-Peterburg: Nauka, 1997.
29. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A.* Osobennosti flotatsii raznovidnostei sul'fidov medi i sfalerita kolchedannykh rud [Features of flotation of various copper sulfides and sphalerite contained in sulfide ore]. *Gornyi zhurnal.* 2014. No. 12. P. 75—79.
30. *Peng Y., Grano S., Fornasiero D., Ralston J.* Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 2003. Vol. 69. No. 1/4. P. 87—100.
31. *Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw.* The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 58. P. 64—72.

## References

1. *Petrus H.T.B.M., Hirajima T., Sasaki K., Okamoto H.* Effects of sodium thiosulphate on chalcopyrite and tennantite: An insight for alternative separation technique. *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 102—103. P. 116—123.
2. *Asbjornsson J., Kelsall G.H., Vaughan D.J., Patrick R.A.D., Wincott P.L., Hope G.A.* Electrochemical and surface analytical studies of tennantite in acid solution. *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 570. P. 145—152.
3. *Himawan T.B.M. Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto.* Effects of pH and diethyl dithiophosphate (DTF) treatment on chalcopyrite and ten-

12. *Clement Owusu, Susana Brito e Abreu, William Skinner, Jonas Addai-Mensah, Massimiliano Zanin.* The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 55. P. 87–95.
13. *Gonçalves K.L.C., Andrade V.L.L., Peres A.E.C.* The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. *Miner. Eng.* 2003. Vol. 16. Iss. 11. P. 1213–1216.
14. *Bocharov V.A., Ignatkina V.A.* Problemy razdeleniya mineral'nykh kompleksov pri pererabotke upornykh massivnykh rud tsvetnykh metallov [Problems of separation of mineral complexes in the time of processing of massive refractory ores of non-ferrous metals]. *Tsvetnye metally.* 2014. No. 5. P. 16–23.
15. *Mitrofanov S.I.* Selektivnaya flotatsiya [Selective flotation]. Moscow: Nedra, 1964.
16. *Bogdanov O.S., Maksimov I.I., Podnek A.K., Yanis N.A.* Teoriya i tekhnologiya flotatsii rud [Theory and technology of ore flotation]. Moscow: Nedra, 1990.
17. *Ignatkina V.A., Bocharov V.A.* O vzaimodeistvii komponentov flotatsionnoi sul'fidnoi pul'py [On regularities observed in formation of liquid phase composition in flotation sulfide pulp]. *Gornyi zhurnal.* 2007. No. 12. P. 78–83.
18. *Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.* Investigation into regularities of leaching sulfated cinders of roasting copper-zinc middlings. *Russ. J. Non-Ferr. Metals.* 2017. Vol. 58. No. 4. P. 345–350.
19. *Smith L.K., Bruckard W.J.* The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation. *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 84. P. 15–24.
20. *Fornasiero D., Fullston D., Li C., Ralston J.* Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *Int. J. Miner. Process.* 2001. Vol. 61. P. 109–119.
21. *Long G., Peng Y., Bradshaw D.* A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 36–38. P. 179–186.
22. *Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., Hirajima T.* Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values. *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 100. P. 144–151.

## ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕДКИХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2018 г. Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская

Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 28.07.17 г., доработана 01.11.17 г., подписана в печать 03.11.17 г.*

Статья посвящена одной из важных проблем развития производства редких и драгоценных металлов – аналитическому контролю. Рассмотрены состояние, значение, проблемы, перспективы развития аналитического контроля как неотъемлемой составной части производства редких и драгоценных металлов и гаранта качества продукции. Охарактеризованы современные методы аналитического контроля – атомно-спектральные, масс-спектральные, рентгенофлуоресцентные, комбинированные, а также рациональные области их применения. Показано, что научно-технический прогресс неразрывно связан с кардинальным увеличением номенклатуры материалов на основе редких и драгоценных металлов и повышением требований к их качеству. Это потребует создания новых и совершенствования существующих методов аналитического контроля, их стандартизации и метрологического обеспечения. Для выполнения этой работы необходимо привлечь сохранившиеся в стране после распада Советского Союза научно-исследовательские организации в Российской академии наук, вузах, отраслевых институтах, имеющие в своем составе аналитические лаборатории, а также активизировать заводскую науку. Необходимо эффективно использовать достижения передовых аналитических лабораторий за рубежом, участвовать в международных сравнительных испытаниях. При этом особое внимание обращено на нерешенные проблемы – научно-обоснованное формулирование требований к новым видам продукции на основе редких и драгоценных металлов; разработку и метрологическую оценку методов пробоотбора; разработку высококачественного метрологического обеспечения аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов; совершенствование аналитических методов; стандартизацию методов анализа; аккредитацию аналитических лабораторий; подготовку высококвалифицированных кадров химиков-аналитиков.

**Ключевые слова:** аналитический контроль, редкие металлы, драгоценные металлы, производство металлов, рентгенофлуоресцентные методы, атомно-спектральные методы, масс-спектральные методы анализа.

**Карпов Ю.А.** – акад. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31), проф. кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: Karpov-yury@yandex.ru.

**Барановская В.Б.** – докт. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН, доцент кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ «МИСиС». E-mail: baranovskaya@list.ru.

**Для цитирования:** Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. № 3. С. 19–35.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

*Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B.*

### Problems of analytical control in production of rare and precious metals

The article focuses on one of the important issues in rare and precious metals industry development – analytical control. It reviews the current state, importance, problems and prospects for analytical control development as an integral part of the rare and precious metal production and product quality assurance. Modern analytical control methods are described, namely atomic spectral, mass spectral, X-ray fluorescent and combined ones as well as their rational applications. It is shown that scientific and technological progress is inextricably linked with a drastic increase in the nomenclature of materials based on rare and precious metals and higher requirements for their quality. This will require creating new and improving existing analytical control methods, their standardization and metrological support. This work should involve research organizations in the Russian Academy of Sciences, universities, industry research centers with research laboratories that have survived in the country after the Soviet Union dissolution, as well as promote plant research activities. It is necessary to effectively use the achievements of advanced analytical laboratories abroad, participate in international comparative tests. At the same time, special attention is paid to unsolved problems – scientifically justified statement of requirements for new types of products based on rare and precious metals; development and metrological assessment of sampling

methods; development of high-quality metrological support for analytical control of rare and precious metal production; improvement of analytical methods; standardization of analytical methods; accreditation of analytical laboratories; training of highly qualified analytical chemists.

**Keywords:** analytical control, rare metals, precious metals, metals industry, X-ray fluorescence methods, atomic spectral methods, mass spectral methods.

**Karpov Yu.A.** — acad. of RAS, Dr. Sci. (Chem.), chief research scientist of Chemical Analysis Laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS n.a. N.S. Kurnakov (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31), professor of Department Certification and Analytical Control of National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: Karpov-yury@yandex.ru.

**Baranovskaya V.B.** — Dr. Sci. (Chem.), leading scientist of Chemical Analysis Laboratory of IGIC RAS, associate prof. of Department of Certification and Analytical Control of NUST «MISIS». E-mail: baranovskaya@list.ru.

**Citation:** Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problemy analiticheskogo kontrolya v proizvodstve redkikh i dragotsennykh metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 19–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

## Введение

Редкие и драгоценные (благородные) металлы составляют больше половины элементов Периодической системы. Выдающийся ученый акад. Н.П. Сажин классифицировал редкие элементы на пять групп — легкие, рассеянные, редкоземельные, тугоплавкие и радиоактивные [1]. Традиционно в силу специфики свойств и применения легкие редкие элементы (Li, Rb и Cs) и радиоактивные рассматриваются отдельно. Драгоценные металлы (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os) тоже являются самостоятельным разделом химии и металлургии, но с точки зрения диагностики их состава, которой посвящена данная работа, их удобно рассматривать вместе с редкими.

Н.П. Сажин подчеркивал [1], что «редкость» элемента зависит не только от малой распространенности его в земной коре, но в большей степени от сложности и дороговизны технологических методов его производства. Первое, что привлекает внимание, — это разнообразие веществ и материалов на основе редких и драгоценных металлов, их составов, свойств и, следовательно, областей и перспектив их использования.

Трудно назвать сферу науки и техники, где не применялись бы материалы с участием редких и драгоценных металлов. Это металлургия, транспорт, атомная промышленность, военная техника, оптика, информатика, медицина, сельское хозяйство, научные исследования и многое другое. И все же востребованность этих металлов и материалов на их основе значительно ниже, чем можно ожидать с учетом их значимости.

Настоящее понимание роли редких металлов в жизни человечества было по-настоящему осознано только во второй половине прошлого века.

С тех пор наука, производство и применение редких металлов развиваются экспоненциально, но до реализации истинных возможностей этого сегмента материаловедения еще далеко, для этого нужны значительные усилия и средства государства и бизнеса.

Одна из важных проблем развития производства редких и драгоценных металлов — аналитический контроль (АК), который является неотъемлемой частью всех этапов технологии и гарантом качества продукции. В настоящей работе авторы стремились показать современные возможности АК, их ограничения и проблемы, перспективы совершенствования.

Такое рассмотрение начнем с редких металлов. Следует, прежде всего, отметить большую роль, которую в создании и развитии науки, технологии и аналитики редких металлов в нашей стране сыграл Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». Он был образован в 1931 г., а в 1958 г. стал первым в Советском Союзе комплексным институтом, включившим в свой состав научно-исследовательскую и проектную части, специальное конструкторское бюро, завод по производству специального оборудования «Геоприборцветмет» (г. Москва), два опытных технологических завода — Пышминский опытный завод (в настоящее время — «Уралредмет») и опытный химико-металлургический завод в г. Подольск (Московская обл.) [2].

В числе основных направлений работы института «Гиредмет» можно отметить следующие: фундаментальные исследования, производственные технологии, проектирование предприятий и

конструирование оборудования, создание новых материалов, решение актуальных задач экологии, энергетики и природопользования.

Разрушение Советского Союза кардинально отразилось на редкометаллической промышленности, основные предприятия которой были построены в союзных республиках, ставших самостоятельными государствами, — Казахстане, Украине, Киргизии, Таджикистане, Узбекистане, Эстонии. Функционирование этих предприятий базировалось на их взаимосвязанной специализации, оформленной в виде системы взаимодействия. Разрыв этой системы привел к практической ликвидации наиболее крупных предприятий редкометаллической промышленности в странах СНГ, следствием которой явилось драматическое снижение объемов и номенклатуры данной продукции. Этому способствовало и резкое уменьшение потребности в новых материалах со стороны отечественной промышленности.

Таким образом, возникла ситуация, когда проблему развития науки и производства редких металлов нужно решать заново с учетом новых потребностей, сохранившихся возможностей, наличия финансовых ресурсов и перспектив развития отечественной промышленности

Практика показывает, что при создании и модернизации любого металлургического производства первичным является наличие методов АК, на основании которых базируются требуемые технологические решения при переработке сырья и создании новых материалов.

С учетом этого положения рассмотрим современное состояние аналитической химии редких металлов и прикладного раздела этой науки — аналитического контроля.

## Аналитический контроль редких металлов

Прежде всего, отметим уже сказанное, что крупных предприятий редкометаллической промышленности в России практически не осталось. Поэтому полноценное комплексное развитие аналитических лабораторий (а это дорогостоящее мероприятие) нереально. Логичным представляется создание и совершенствование крупных аналитических центров в исследовательских университетах и институтах РАН с последующей передачей отдельных разработок вновь создаваемым или сохранившимся профильным предприятиям.

Для проведения этой работы нужно оценить перспективы развития отрасли и уровень имеющегося аналитического обеспечения этого развития. Прежде всего, отметим безальтернативность применения редких металлов в важнейших стратегических отраслях промышленности и наукоемких разработках [3], таких как:

- атомная техника — литий, бериллий, тантал, ниобий, цирконий, гафний, редкоземельные элементы (РЗЭ);
- производство авиационных и космических материалов — ниобий, ванадий, рений, скандий, РЗЭ;
- оптика, оптоэлектроника, создание лазеров — соединения РЗЭ;
- производство нового класса постоянных магнитов — неодим, самарий, диспрозий;
- создание высокотемпературных сверхпроводников — иттрий, лантан, таллий;
- современная электроника, где используются практически все редкие металлы.

В качестве примера на рис. 1 приведены основные области мирового потребления редкоземельных металлов (РЗМ). Их перечень можно существенно расширить, но даже из представленной информации ясно, что научно-технический прогресс, современное машиностроение, элементная база электроники и вообще уход страны от примата сырьевой экономики невозможны без производства редких металлов, соединений и материалов на их основе. Следовательно, неизбежно воссоздание редкометаллической промышленности в России, но на новой научно-технической основе и с учетом ограниченных материальных ресурсов. Российская Федерация располагает большими и разнообразными минеральными ресурсами редких металлов [5], но их освоение требует значительных затрат и, соответственно, поэтапного подхода.

В качестве одного из первых подходов можно назвать химическую диагностику (аналитиче-



Рис. 1. Структура мирового потребления РЗМ [4]

ский контроль) продуктов всей технологической цепочки производства редких металлов, включая минеральное и техногенное сырье, промежуточные продукты, чистые металлы и их соединения, материалы на основе редких металлов и изделия из них.

Требования к аналитическому контролю производства редких металлов изначально имеют свою специфику. Прежде всего, это необходимость многоэлементного анализа. На стадии переработки сырья необходимо определять ценные компоненты (редкометалльное сырье обычно бывает многокомпонентным), сопутствующие элементы и токсичные примеси. При этом важно обеспечить высокую точность установления ценных компонентов, что осложняется многоэлементностью основы, наличием элементов с близкими химическими свойствами и отсутствием стандартных образцов, необходимых для анализа. Еще более сложные аналитические задачи возникают при анализе готовой продукции — редких металлов и их соединений. Дело в том, что свои уникальные функциональные свойства редкие металлы проявляют при достижении высокой химической чистоты. Поэтому для оценки их качества требуется определение практически полного примесного состава, т.е. десятков элементов-примесей на ничтожно низком уровне их содержаний до  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  %, что для аналитиков является задачей высшей категории сложности.

К одной из характеристик состояния АК того или иного вида продукции относится наличие соответствующих стандартов на методы анализа. Разработка таких стандартов началась в 50-х годах прошлого века, и в первый период в них были представлены в основном химические и физико-химические методы анализа, позволяющие определять один или максимум несколько компонентов и отличающиеся длительностью и сложностью аналитических процедур.

Эти методы были практически непригодны для применения в условиях производства, но в 1960-х годах начали интенсивно прогрессировать физические методы анализа. Их сущность состояла в выборе какого-либо индивидуального свойства анализируемого вещества, которое использовалось в качестве аналитического сигнала. Затем проводили идентификацию этого сигнала и его количественное измерение, которое принимали за результат анализа. Новому направлению способствовали успехи научно-технического прогрес-

са — приборостроение и информатизация. Физические методы обладали рядом кардинальных преимуществ перед химическими не только по производительности, но и по многоэлементности, диапазону измеряемых содержаний, метрологическим характеристикам, особенно при определении следовых количеств элементов. В то же время в этих методах были потенциально возможны ошибки, обусловленные влиянием на результат анализа других элементов и проблемами калибровки. В результате возник новый раздел аналитической химии, связанный с созданием приборов (аналитическое приборостроение), их метрологическим и математическим обеспечением, разработкой методик и практическим применением.

Направление развития физических методов акад. И.П. Алимарин образно оценил как путь «от периферии к центру атома» [6]. То есть сначала в качестве аналитического сигнала использовали эмиссионные и абсорбционные спектры внешних электронных оболочек возбужденных атомов пробы. Результатом этой работы стало появление атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализов. Затем были добавлены спектры внутренних электронных оболочек и спектры ионов — так возникли рентгенофлуоресцентный анализ и масс-спектрометрия. И наконец, были привлечены ядерные реакции с последующим измерением радиоактивности образующихся при облучении пробы радиоактивных изотопов. Отметим сразу, что в 70–80-е годы прошлого века в России, США, ФРГ, Франции были созданы уникальные по своим возможностям методы анализа редкометаллической продукции [6], но Чернобыльская катастрофа фактически зачеркнула эти успехи, и реально эти методы почти не используются из соображений безопасности, а также в связи с необходимостью наличия источника излучения, длительностью облучения и охлаждения облученных образцов и рядом других причин. Поэтому современный комплекс методов анализа формируется без ядерно-физической составляющей.

Теперь вернемся к постановке задачи об организации аналитического контроля при производстве и применении редких металлов. Из сказанного ранее ясно, что независимо от вида работ с редкими металлами возникает необходимость многокомпонентного анализа. Иногда наиболее значимым является высокоточное нахождение больших концентраций, иногда — высокочувствительное определение малых и сверхмалых

содержаний. Но в любом случае такие работы не удастся выполнить с помощью какого-то одного метода, поэтому требуется использовать в комплексе несколько взаимодополняемых методов. В связи с отсутствием в настоящее время в России крупных предприятий по производству редких металлов оснащение небольших производств полным комплексом дорогостоящих аналитических приборов практически нереально. Поэтому универсальные центры (обычно они относятся к категории ЦКП — центры коллективного пользования научным оборудованием) разрабатывают методики анализа, проводят их метрологическую аттестацию, создают метрологическое обеспечение (стандартные образцы), в некоторых случаях разрабатывают стандарты на методы анализа, обеспечивают полную характеристику объекта анализа по максимальному количеству показателей качества с использованием всего арсенала имеющихся приборов. А производственные предприятия проводят АК по ограниченному числу наиболее важных показателей в соответствии с нормативной документацией.

Наиболее эффективными современными методами анализа, комбинация которых обеспечивает возможность универсального контроля редкометаллической продукции, являются: атомно-эмиссионная спектрометрия с различными источниками возбуждения, атомно-абсорбционная спектрометрия с различными источниками света и электротермической атомизацией, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с различными источниками ионизации, перечисленные методы в сочетании со способами химического разделения и концентрирования.

Эти методы в различных сочетаниях и с разным приборным оснащением позволяют решить подавляющее большинство задач аналитического контроля производства редких металлов при наличии высококвалифицированных кадров и необходимой инфраструктуры.

Возможности универсального аналитического центра химической диагностики редкометаллической продукции продемонстрируем на примере Испытательного аналитико-сертификационного центра (ИАСЦ) института «Гиредмет» — центра коллективного пользования (ЦКП) [7].

На рис. 2, 3 показаны приборное оснащение ЦКП-ИАСЦ Гиредмета и вспомогательное оборудование, необходимое для функционирования данного центра.

Рассмотрим кратко возможности отдельных методов, применяемых в ЦКП-ИАСЦ для анализа редкометаллической продукции, а также перспективы их комбинирования с целью расширения этих возможностей.

Как правило, рентгенофлуоресцентный анализ используют для решения двух задач — 1) экспрессного неразрушающего качественного многоэлементного анализа, который предшествует количественному определению регламентируемых элементов, является предварительным и выполняется без применения стандартных образцов; 2) высокоточного определения макрокомпонентов (как правило, ценных компонентов) при наличии стандартных образцов. Для количественного анализа редкометаллической продукции наиболее часто привлекаются атомно-спектральные методы — атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализы в различных модификациях. Наиболее эффективным показывает себя атомно-эмиссионный анализ с использованием индуктивно связанной плазмы — им можно определять большинство элементов Периодической системы в широком интервале концентраций. Атомно-абсорбционный анализ является самым простым и недорогим методом, но он приспособлен, как правило, для определения небольшого количества элементов, так как в качестве источника света в приборах применяются одноэлементные лампы полого катода. В последнее время появились атомно-абсорбционные приборы с источниками сплошного спектра, но для их практического использования требуется разработка методик анализа с необходимыми метрологическими характеристиками. Эффективность всех перечисленных методов анализа может быть существенно повышена путем их сочетания с методами химического разделения и концентрирования.

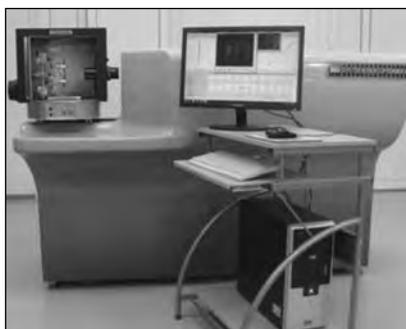
Определение газообразующих элементов (O, N, H, C, S) проводится безальтернативно методом высокотемпературной экстракции.

По-прежнему актуальными для определения редких металлов как макрокомпонентов остаются классические методы анализа: гравиметрия, титриметрия, кулонометрия, обладающие высокой точностью.

Среди аналитических методов и приборов особенно следует отметить прогресс в развитии методов масс-спектрометрии применительно к анализу редких и драгоценных металлов, особенно высокочистых. Сочетание уникальных аналити-



Искровой масс-спектрометр с двойной фокусировкой (JEOL, Япония)



Атомно-эмиссионный спектрометр с дуговым источником возбуждения «Гранд» (Оптоэлектроника, Россия)



Масс-спектрометр с тлеющим разрядом «Finnigan ELEMENT GD» (Thermo Fisher Scientific, Германия)



Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 (Thermo Electron Corp., США)



Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Scientific, США)



Атомно-абсорбционный спектрофотометр со сплошным спектром «Contr AA 600» (Analytik Jena, Германия)



Анализатор кислорода, водорода, азота OIH-836 (LEKO, США)

**Рис. 2.** Пример приборного оснащения современной аналитической лаборатории — ИАСЦ института «Гиредмет»

ческих характеристик — таких, как высокая чувствительность, точность, широкий диапазон определяемых содержаний, информативность, надежность, а также возможность наряду с химическим определить изотопный состав вещества, отличает этот метод от многих других передовых аналитических методов.

Можно выделить несколько вариантов масс-спектрометрии с различными источниками ионов, используемых в аналитическом контроле редких металлов, — с искровым источником ионов, с тлеющим разрядом, с индуктивно связанной плазмой. Масс-спектрометрия интересна, прежде всего, своей фундаментальной основой — измерением отношения массы образовавшегося в источнике иона к его заряду. То есть по своей сути масс-спектрометр — это сверхчувствительные весы. Во-вторых, масс-спектр, как правило, значительно проще спектра у атомно-спектральных методов анализа. В-третьих, это максимальная многоэлементность анализа, позволяющая определять практически все элементы Периодической системы. И наконец, в четвертых — это уникальная возможность изотопного анализа наряду с химическим.

Наиболее востребован в прикладных аналитических лабораториях метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Он универсален, обладает не рекордной, но достаточно высокой чувствительностью, пригоден в очень широком интервале определяемых содержаний. Поэтому МС-ИСП применяется как в крупных аналитических центрах, так и в небольших заводских лабораториях для контроля

разнообразной редкометаллической продукции — минерального сырья, концентратов, сплавов, химических соединений, чистых металлов.

Для контроля качества этих металлов и материалов на их основе в ряде случаев необходимо использовать самые чувствительные из имеющихся в арсенале аналитической химии методы анализа. К ним относится, например, твердотельная масс-спектрометрия высокого разрешения с искровым (лазерным) источником ионов и тлеющим разрядом. Такие методы базируются на современных дорогостоящих приборах, требуют высокой квалификации операторов, не применимы в заводских лабораториях. В анализе высокочистых веществ им нет альтернативы, так как они позволяют определить полный примесный состав широкого круга веществ и материалов с пределами обнаружения примесей на уровне  $10^{-6}$ — $10^{-9}$  %.

Не представляется возможным переоценить тот факт, что отечественный научно-технический прогресс неразрывно связан с использованием редких металлов и материалов на их основе, что в России имеются обширные запасы практически всех редких элементов, т.е. присутствует мощная минерально-сырьевая база, что наша страна располагает эффективными технологиями извлечения редких металлов из минерального сырья, разработанными еще в советский период. В то же время именно редкометалльная промышленность понесла наибольшие потери в период разрушения страны. Поэтому в настоящее время начинается период возрождения, появляются небольшие, но современные производства, проводятся работы по импортозамещению. В рамках этого значимого комплекса ра-

бот представляется чрезвычайно важным иметь отечественную аналитическую службу, которая позволит обеспечить контроль качества всех этапов производства редких металлов и, следовательно, конкурентоспособность отечественной продукции.



Лабораторный гидравлический пресс CARVER (CARVER, США)



Планетарная шаровая мельница RS 200 (Retsch, Германия)



Аналитическая просеивающая машина «AS 200 control» (Retsch, Германия)



Анализатор влажности MRS 120-3 (Kern&Sohn, Германия)



Вибрационная дисковая мельница RS 200 (Retsch, Германия)



Микроволновая система MARS-5 (CEM, США)

**Рис. 3.** Вспомогательное оборудование для химической и механической подготовки проб

Как уже отмечалось, на стадии разработки новых материалов и технологий необходимо использовать возможности крупных универсальных и компетентных аналитических центров, а после завершения разработки технологии и ее внедрения в производство, для обеспечения технологией требуемого состава материала — осуществлять постоянный аналитический контроль на предприятии, но только за несколькими функционально важными компонентами, которые могут быть определены экспрессно одним из аналитических методов в производственной лаборатории.

В ряде современных технологий такой подход уже давно реализуется, например, в современной электронике.

### **Аналитический контроль драгоценных металлов**

Рассмотрим теперь проблемы аналитического контроля в производстве драгоценных (благородных) металлов. Хотя, в принципе, драгоценные металлы тоже являются редкими, но по совокупности свойств и областям применения они обособлены в самостоятельную группу и требуют отдельного рассмотрения.

Здесь картина кардинально отличается от такой для редких металлов. Общим является только то, что эти металлы и их соединения составляют неотъемлемую часть современной цивилизации. Во-первых, это валюта, банковские запасы которой в значительной мере определяют экономические возможности ее обладателя — страны, региона, корпорации, предприятия, организации и т.п. Во-вторых, это основа ювелирной промышленности, изделия которой являются одним из наиболее распространенных товаров. В-третьих, это важнейшие материалы современной промышленности — электроники, электротехники, химии, производства катализаторов, магнитов и др.

После распада Советского Союза главные производители драгоценных металлов — аффинажные заводы, перечень которых утверждается Правительством РФ, сохранились, а государственное регулирование производства, оборота и учета драгоценных металлов закреплено Федеральным законом «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», хотя сами аффинажные заводы приватизированы. Высокое качество отечественных аффинированных металлов в значительной мере определяется тем, что их реализация осуществля-

ется через Лондонскую биржу металлов по правилам Лондонской ассоциации драгоценных металлов. Согласно этим правилам, аналитические лаборатории производителей драгоценных металлов должны проходить регулярный контроль качества своей работы в виде анализа шифрованных образцов всех марок продукции. В случае выполнения всех требований по точности анализа этих образцов предприятие (и соответственно его аналитическая лаборатория) получает статус «Good Delivery» (доброкачественная поставка), который позволяет реализовать на Лондонской бирже свою продукцию по максимальным ценам. Поэтому практически все российские аффинажные заводы участвуют в проверках качества своей продукции и имеют статус «Good Delivery».

Другой стимул для достижения высокого качества драгоценных металлов — необходимость их соответствия требованиям национальных стандартов (ГОСТов), технических условий и методов анализа. В табл. 1 представлена информация о требованиях к химическому (элементному) составу аффинированной платины в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 31290. Аналогичные стандарты имеются для остальных платиновых металлов, а также золота и серебра.

Для того чтобы удовлетворить требованиям этих стандартов по содержанию примесей, рекомендуется спектральный метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым источником возбуждения спектра и индуктивно связанной плазмой, который обеспечивает определение примесей на требуемом уровне содержаний. Аффинажные заводы России, особенно Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова и Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, располагают современными лабораториями мирового уровня, способными к высокоточной оценке качества своей продукции. К сожалению, в нашей стране нет научно-исследовательского центра, который развивал бы стратегические направления по исследованию, применению и анализу драгоценных металлов на перспективу. Эта проблема остается актуальной, так же как и задачи обеспечения аналитических лабораторий стандартными образцами и дальнейшего снижения пределов обнаружения и определения примесей. Однако в целом состояние и уровень аналитического контроля аффинированных драгоценных металлов в нашей стране следует признать хорошими.

Таблица 1

**Химический состав (мас.%) аффинированной платины по маркам (ГОСТ 31290, проект)**

Наименование элемента	ПлА-00, ПлАП-00	ПлА-0	ПлАП-0	ПлА-1, ПлАП-1	ПлА-2, ПлАП-2
Платина, не менее (по разности)	99,99	99,98	99,98	99,95	99,90
Примеси, не более:					
Сумма примесей, всего	0,01	0,02	0,02	0,05	0,10
Палладий	0,005	–	–	0,020	–
Родий	0,005	–	–	0,030	–
Иридий	0,005	–	–	0,015	–
Рутений	0,002	–	–	0,010	–
Сумма примесей палладия, родия, иридия, рутения	–	0,015	0,015	–	0,050
Алюминий	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Висмут	0,002	0,005	0,005	0,005	–
Железо	0,003	0,003	0,003	0,010	0,010
Золото	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Кадмий	0,005	0,005	0,005	0,005	–
Кальций	0,003	0,005	0,005	0,005	–
Кремний	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Магний	0,002	0,002	0,005	0,005	–
Марганец	0,001	0,005	0,005	0,005	–
Медь	0,002	0,002	0,005	0,005	–
Молибден	0,004	0,010	0,010	0,010	–
Мышьяк	0,002	0,005	0,005	0,005	–
Никель	0,001	0,001	0,005	0,003	–
Олово	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005
Свинец	0,001	0,002	0,002	0,005	0,005
Серебро	0,003	0,005	0,005	0,005	–
Сурьма	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005
Теллур	0,004	0,005	0,005	0,005	–
Хром	0,001	0,005	0,005	0,005	–
Цинк	0,002	0,002	0,005	0,003	–

Другую картину мы наблюдаем при рассмотрении методов АК сплавов драгоценных металлов. Эта продукция не является биржевым товаром и выпускается, как правило, небольшими партиями, которые контролируются по устаревшим стандартам и классическими методами — гравиметрическими, титриметрическими, кулонометрическими, фотометрическими. Только в отдельных случаях применяются современные методы пробирного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа. В табл. 2 приведена информация

о стандартизованных методах анализа отдельных видов сплавов драгоценных металлов.

Значительные проблемы существуют в сфере анализа возвратного сырья драгоценных металлов (ВСДМ), к которому относят техногенное и вторичное сырье. Следует отметить, что ввиду высокой стоимости драгоценных металлов и их химической инертности извлечение этих металлов из различных видов возвратного сырья экономически выгодно, т.е. ВСДМ является важным источником в производстве драгоценных металлов.

Таблица 2  
Стандартизованные методы анализа  
сплавов драгоценных металлов

Сплавы	Определяемый металл	Метод анализа
Pd–Ir	Pd	Титрование
Pt–Pd	Pd	
Pt–Ni	Ni	
Pt–Ir	Ir	Потенциометрическое титрование
Сплавы Ag	Ag	
Pd–Ag	Ag	
Au–Pt	Au	Кулонометрическое титрование
Pt–Cu	Cu	Спектрофотометрия
Pt–Ru	Ru	
Pt–Rh	Rh	
Сплавы Au с Pd, Pt	Au	Гравиметрия
	Pd	
	Pt	
Сплавы Au с Ag, Cu	Au	Пробирный анализ
Pt–Cu	Cu	Атомно-абсорбционная спектроскопия
Сетки катализаторные из Pt-сплавов	Pd	Рентгено-флуоресцентный анализ с образцом сравнения
	Rh	

Для ВСДМ созданы различного вида классификации [8–10]:

- 1) по содержанию ценных компонентов:
  - бедное;
  - богатое;
- 2) по составу материала основы:
  - на металлической основе;
  - на органической (пластиковой) основе;
  - на керамической основе;
  - на комбинированной основе;
- 3) по физическим признакам:
  - твердые компактные отходы;
  - сыпучие (порошки);
  - жидкие;
- 4) в зависимости от сферы производства:
  - в ювелирной промышленности;
  - в химической промышленности;
  - в электронной, электрохимической, оборонной и радиопромышленности (радиолампы, разъемы, контакты, контактные устройства, платы на

органической основе, микросхемы, радиодетали, кабели и провода, лента, высечка, вырубка, аккумуляторы, элементы питания и прочие отходы);

— бытовые отходы (лом бытовой радиоэлектронной аппаратуры, бытовой стеклянный и фарфоровый бой, лом ювелирных украшений и т.д.);

5) зарубежная классификация [8]:

— группа 1 — металлические отходы, как правило, на основе меди и ее сплавов с содержанием драгоценных металлов до 5 % (отходы прокатки, лакирования и штамповки, незапечатанные в капсулах транзисторы, массивные позолоченные шайбы, фольга, провода);

— группа 2 — двух- или многослойные материалы из цветных металлов или сплавов с нанесенным различными способами тонким слоем драгоценных металлов (содержание <5 %);

— группа 3 — материалы, соединенные с пластиком, керамикой, стеклом и другими компонентами (транзисторы, заключенные в капсулы из кремнийорганических полимеров, платы с печатным монтажом, части коммутационных систем, токопроводящие и резистивные пасты на основе серебра, палладия и рутения).

Из представленных вариантов классификации ВСДМ видно, что данные материалы отличаются многоэлементностью состава, широким диапазоном содержаний различных компонентов, неоднородностью и т.д. Все это требует специального аналитического контроля ценных компонентов, сопутствующих и токсичных примесей, что, в свою очередь, возможно только в результате комбинирования нескольких взаимодополняющих методов анализа. Крайне важно отметить, что в связи с неоднородностью ВСДМ его анализ предваряют достаточно сложные операции по разбраковке, гомогенизации и классификации ВСДМ, заканчивающиеся тщательно разработанной процедурой пробоотбора. Рассмотрим кратко эти методы.

Обычно количественному определению заданных компонентов предшествует обзорный рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный анализы, дающие общее представление о полном химическом составе ВСДМ. На основании этого идентификационного эксперимента выбирают элементы для последующего количественного определения.

Помимо драгоценных металлов в возвратном металлсодержащем сырье определяют Cu, Al, Fe, Ni, редкие тугоплавкие металлы Nb, Ta, Zr, редкоземельные элементы, редкие рассеянные элементы Ga, In, Ge, Re и ряд других.

Для количественного анализа ВСДМ используют методы атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, спектрофотометрии, классические методы гравиметрического и потенциометрического анализов.

Прямое осуществление этих методов без специальной пробоподготовки, применения методов разделения и концентрирования малоэффективно. Поэтому в каждом отдельном случае разрабатывают методику анализа с преобразованием пробы в аналитическую форму, оптимальную для выбранного метода и обеспечивающую получение наиболее точных результатов.

**Рентгенофлуоресцентный метод (РФА)** характеризуется высокой экспрессностью, относительно простой пробоподготовкой и имеет мало ограничений по физическим свойствам и химическому составу объекта исследования [11, 12]. РФА часто используют при анализе возвратного металлосодержащего сырья с целью высокоточного определения драгоценных металлов в катализаторах [13], технологических продуктах и отходах производства [14], шламах и платиновых концентратах [15], вторичном сырье, содержащем драгоценные металлы [16]. Для определения драгоценных металлов в катализаторах также применим комплексный подход, состоящий в титриметрическом определении основной массы драгоценных металлов и последующем анализе гранул катализатора после выщелачивания рентгенофлуоресцентным методом [17].

Для определения низких содержаний сопутствующих и токсичных элементов As, Se, Te, Bi, Co, Cd, Sn, Pb, Sb, Fe, Au, In, Cu, Ni, Ag, Zn, Hg, Mn используются сорбционно-рентгенофлуоресцентные методики. В качестве сорбентов применяются полимерный тиоэфир и пенополиуретановые сорбенты [18, 19].

Уникальный опыт комплексного определения элементов в продуктах переработки накоплен в ГК «Норильский никель», где разработана методика анализа продуктов металлургического цеха рентгеноспектральным методом на содержание как драгоценных, так и цветных, редких и токсичных металлов. Границы определяемых содержаний имеют широкий диапазон от 0,001 до 100 мас. %.

**Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)** широко применяется для анализа платиновых металлов в возвратном металлосодержащем сырье [20–24]. Для определения токсичных элементов данным методом используют различные способы

предварительного концентрирования с S,N-содержащими сорбентами [25] и соосаждения на гидроксидов [26–28].

**Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)** — наиболее востребованный в последние десятилетия метод анализа ВСДМ благодаря сочетанию таких качеств, как универсальность, большой диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, доступность современной аппаратуры, высокая производительность и, во многих случаях, экономичность. Ограничения метода связаны с необходимостью перевода пробы в раствор и применения различных способов разделения и концентрирования. Но даже с учетом этих условий метод АЭС-ИСП в большинстве случаев оказывается предпочтительным.

Большинство работ по анализу ВСДМ методом АЭС-ИСП посвящено определению содержаний драгоценных металлов. Для анализа отработанных катализаторов данный метод используется после различных способов пробоподготовки: высокотемпературного сплавления [29]; растворения в смеси кислот [29–31]; автоклавного вскрытия [32]. Описание анализа вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, шламов производства азотной кислоты, шамотных отходов приведено в работах [29–33].

Метод АЭС-ИСП также часто применяют для определения платиновых металлов в катализаторах [29]. Правильность полученных результатов по оценке Pt и Pd была подтверждена путем сопоставления с данными межлабораторного контроля.

Действующие методики позволяют определять палладий и платину после высокотемпературного сплавления с пиросульфатом калия в отработанных Pd- и Pt-содержащих катализаторах и продуктах их переработки в диапазонах массовых долей: для палладия — от 0,001 до 30,0 %, для платины — от 0,005 до 30,0 %.

Благодаря многоэлементности метод АЭС-ИСП широко используется для одновременного определения большого количества примесных элементов [34–41], в том числе и токсичных [35, 36].

**Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП)** является одним из важных инструментов определения элементного и изотопного состава любых неорганических веществ [42], хотя применяется намного реже, чем АЭС-ИСП, — чаще всего для определения МПГ и примесей (Ag, As, Bi, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn) [43].

Таким образом, в анализе всего разнообразия ВСДМ используются в основном три метода — рентгеновская флуоресценция, атомно-абсорбционная спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. При этом следует отметить, что для каждого объекта нужно разрабатывать методику анализа с учетом вышеперечисленных особенностей ВСДМ, включающую в большинстве случаев способы пробоподготовки, гармонизированные с применяемым методом анализа и составом пробы [43].

Из рассмотрения современного состояния анализа ВСДМ можно заключить, что для обследования этих объектов используются различные методы и разработано большое количество методик анализа. В любом случае аналитическая лаборатория для сертификации ВСДМ по химическому составу должна располагать комплексом методов пробоподготовки и такими современными методами анализа, как атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно- связанной плазмой, а также методиками анализа конкретных объектов и их метрологическим обеспечением.

Получение точных и стабильных результатов аналитического контроля зависит не только от наличия приборов, методик, квалифицированных кадров и метрологического обеспечения — необходимой составляющей является эффективная и рациональная организация работы аналитической службы.

## **Аккредитация аналитических лабораторий**

В 1999 г. международной организацией по стандартизации (ИСО) был выпущен основополагающий международный стандарт ИСО/МЭК 17025-99 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Этот стандарт, по существу, адаптировал стандарт ИСО 9000 применительно к лабораториям. Так же как ИСО 9000, стандарт 17025 сразу же стал общепринятым во всем мировом сообществе, на нем базируются практически все национальные системы. В 2005 г. вышла новая, более современная версия стандарта, которая, как и первая, принята в России в качестве национального стандарта. В настоящий момент готовится к публикации значительно модернизированная версия стандарта 17025-2017.

Именно в этом документе содержатся ключевые элементы системы организации аналитической (испытательной) лаборатории и две группы требований — к технической компетентности и системе менеджмента. Поскольку эти требования охватывают практически все виды деятельности и процедуры, сопровождающие функционирование современной лаборатории, то наличие у лаборатории свидетельства об аккредитации свидетельствует об организации ее работы в соответствии с международными нормами и правилами.

Система аккредитации лабораторий — это сегодня самый эффективный инструмент в организации их работы. Но даже аккредитация не охватывает всех особенностей их деятельности. Поэтому в повседневной практике необходимо использовать стандарты и нормативные документы по стандартизации, валидации, оценке неопределенности и прослеживаемости аналитических методов (руководства Eurachem, CITAC, ILAC). Необходимо участвовать в межлабораторных сравнительных испытаниях — наиболее эффективной процедуре контроля правильности и стабильности работы лаборатории.

Аккредитация подтверждает лишь компетентность лаборатории в заявленной области. Но в рамках этой области есть лаборатории более высокого и менее высокого уровня. Крайне важно проводить сопоставление этих планок и выявлять лучших (бенчмаркинг лаборатории): для аттестации стандартных образцов, проведения арбитражных процедур, выполнения особо сложных и важных измерений. Такие лаборатории являются ориентирами, к которым нужно стремиться другим лабораториям аналогичного профиля.

И наконец, важнейшим видом деятельности по совершенствованию организации работы аналитических лабораторий остается подбор, обучение и переподготовка кадров. Без этого самые лучшие системы и стандарты не помогут в достижении необходимой эффективности работы аналитических лабораторий [44].

## **Заключение**

Рассмотрение состояния и проблем аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов показывает его огромное значение на всех этапах технологии и практического применения. Многие проблемы АК решены — разработаны высокоэффективные методы анализа, приборы,

их информационное и метрологическое сопровождение. Однако перспективы использования продукции на основе редких и драгоценных металлов, экспоненциальный рост их номенклатуры, повышение требований к их качеству — все это приводит к появлению новых нерешенных проблем. К таким проблемам стоит отнести следующие: научно-обоснованное формулирование требований к новым видам продукции на основе редких и драгоценных металлов; разработка и метрологическая оценка методов пробоотбора; разработка высококачественного метрологического обеспечения аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов; совершенствование аналитических методов; стандартизация методов анализа; аккредитация аналитических лабораторий; подготовка высококвалифицированных кадров химиков-аналитиков.

Решение этих проблем потребует значительных ресурсов, внимания и времени, но следует помнить, что без этого создание современного конкурентоспособного производства важнейшего сегмента материаловедения — производства материалов на основе редких и драгоценных металлов — невозможно.

*Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10417).*

## Литература

1. *Сажин Н.П.* Редкие элементы и технический прогресс. М.: Знание, 1967.
2. Гиредмет — 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: Юбил. сб. М.: ОИТ ЦИНАО, 2001.
3. *Шелагуров В.* Почему редки у нас редкие металлы // *Металлы Евразии.* 2005. No. 6. С. 60—63.
4. *Косынкин В.Д., Глебов В.А.* Возрождение российского производства редкоземельных металлов — важная задача отечественной экономики // *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. матер. III Междунар. конф. (г. Суздаль, 4—8 окт. 2010 г.).* М.: ИМЕТ РАН, 2010. С. 10
5. *Мелентьев Г.* Редкие земли России: Перспективы и приоритеты // *Редкие земли.* 2015. No. 1(4). С. 56—60.
6. *Алимарин И.П., Яковлев Ю.Д.* Ядерно-физические методы анализа // *Ядерно-физические методы анализа вещества.* М.: Атомиздат, 1971. С. 5—14.
7. *Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б.* Чистые редкие и драгоценные металлы — под контролем ЦКП института «Гиредмет» // *Нанотехнологии. Экология. Производство.* 2013. No. 3 (22). С. 28—29.
8. *Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С.* Металлургия благородных металлов. Кн. 2. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2005.
9. *Стрижко Л.С., Лолейт С.И.* Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2009.
10. Проблемы переработки «электронного» лома, содержащего драгоценные металлы: Обз. информация. Вып. 2. М.: Росвтордрагмет, 1995.
11. *Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д.* Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учеб. пос. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
12. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982.
13. *Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Скорникова С.А.* Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18. No. 4. С. 411—417.
14. *Шабанова Л.Н., Образовский Е.Г., Акулова Г.И., Срывцева Т.Б.* Пробоотбор и определение благородных металлов в технологических продуктах и отходах производства // *Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока — 2004» (г. Новосибирск, 11—16 окт. 2004 г.).* Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2004. С. 96.
15. *Шестаков В.А., Архипов Н.А., Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н.* Рентгеноспектральный анализ шламов и платиновых концентратов на благородные металлы // *Журн. аналит. химии.* 1974. Т. 29. No. 12. С. 2176—2180.
16. *Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N.* Direct X-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts // *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1431—1434.
17. *Образовский Е.Г., Акулова Г.И., Срывцева Т.Б.* Комплексный подход к анализу катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и продуктов их переработки // *Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока — 2004» (г. Новосибирск, 11—16 окт. 2004 г.).* Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2004. С. 97.
18. *Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Марчева Е.В., Эсенова Н.К., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е., Золотов Ю.А.* Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов с использованием полимерного тиоэфира // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. No. 12. С. 2131—2136.
19. *Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В.* Определение

- кобальта и ртути в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме полного внешнего отражения с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте // *Вестн. Моск. унта. Сер. Химия*. 2014. Т. 55. No. 4. С. 203—206.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обз. ст. / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003.
21. *Puig A.I., Alvarado J.I.* Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. Vol. 61. P. 1050—1053.
22. *Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Куликаускас В.С., Филатова Д.Г.* Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. No. 7. С. 3—7.
23. *Куликова Л.Д., Ширяева О.А., Карпов Ю.А.* Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в автомобильных катализаторах // *Latv. Kim. Z.* 2003. No. 2. P. 154—158.
24. *Stafilov T.* Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. Vol. 55. No. 7. P. 893—906.
25. *Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И., Бахарева Т.В., Малюфеева Г.И., Петрухин О.М., Муринов Ю.И., Золотов Ю.А.* Атомно-абсорбционное определение ртути в водах после сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире // *Журн. аналит. химии*. 1986. Т. 29. No. 8. С. 1385—1389.
26. *Castillo J.R., Lopez.-Molinero A., Sucunza T.* Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Microchim. Acta*. 1986. Vol. 35. No. 4. P. 330—332.
27. *Савельева А.Н., Агапова Т.Е.* Определение мышьяка в медных сернокислых электролитах и электролитной меди методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Завод. лаб.* 1990. Т. 56. No. 4. С. 40—42.
28. *Mullen J.D.* Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry // *Talanta*. 1977. Vol. 24. No. 10. P. 657—658.
29. *Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А.* Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. No. 6. С. 3—9.
30. ОСТ 153-39.2-032-2003 Отработанные катализаторы алюмоплатиновые монометаллические и полиметаллические и отходы производства катализаторов. М.: Мин-во энергетики РФ, 2003.
31. ТУ 64-5-103-89 Катализатор палладиевый отработанный. Технические условия. М.: Мин-во медиц. пром-сти СССР, 1989.
32. *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Кудинова Т.Ф., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б.* Определение следов благородных металлов в природных объектах комбинированными методами // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. No. 5. С. 536—539.
33. *Филичкина В.А., Алексеева Т.Ю., Чемлева Т.А., Карпов Ю.А., Мискарьянц В.Г.* Разработка методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения платиновых металлов в шамотных отходах с автоклавной пробоподготовкой и планированием эксперимента // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77. No. 2. С. 11—15.
34. *Голубова Е.А., Лосева М.П.* Использование атомно-эмиссионного плазменного спектрометра SPECTRO CIROS в анализе материалов, содержащих платиновые металлы // *Аналитика и контроль*. 2003. Т. 7. No. 2. С. 182—183.
35. *Peter S. Doidge.* Determination of trace impurities in high-purity copper by sequential ICP-OES with axial viewing. Agilent Technol. Inc., USA, 2010. ICPE-25.
36. *Савкина В.Н., Долганюк И.М., Пейхвассер Н.Н., Ивлева Н.М., Сапрыкина Н.Н., Проскурина Л.П.* Использование атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой для контроля примесных элементов в продуктах металлургического производства ОЭМК // *Аналитика и контроль*. 2004. Т. 8. No. 1. С. 51—55.
37. *Глинская И.В., Горбунов В.Б., Подгородецкий Г.С., Теселкина А.Э.* Аналитический контроль металлургического процесса переработки красного шлама // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2013. No. 9. С. 17—21.
38. *Хилько А.А., Симонян Л.М., Глинская И.В., Теселкина А.Э.* Особенности изучения состава электросталеплавильной пыли // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. 2014. No. 1. С. 9—13.
39. *George C.-Y. Chan, Gary M. Hieftje.* Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials — identification of the secondary factor // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. Vol. 61. P. 642—659.
40. *Брицке М.Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982.

41. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 468. P. 71–79.
42. Thomas R. *Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy)*. Marcel Dekker, 2004.
43. Доронина М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Лолейт С.И. Возвратное металлосодержащее сырье — общая характеристика и классификация для целей сертификации // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. No. 6. С. 70–80.
44. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитическая служба в России: истоки и перспективы // *Методы оценки соответствия*. 2011. No. 5. С. 6–9.
8. Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. *Metallurgiya blagorodnykh metallov [Metallurgy of precious metals]*. Vol. 2. Moscow: Izd. dom «Ruda i metally», 2005.
9. Strizhko L.S., Loleit S.I. *Izvlечение tsvetnykh i blagorodnykh metallov iz elektronnoho loma [Extraction of non-ferrous and precious metals from electronic scrap]*. Moscow: Izd. dom «Ruda i metally», 2009.
10. Problemy pererabotki «elektronnoho» loma, sodержashchego dragotsennyye metally: Obz. Informatsiya [The problems of processing «electronic» scrap containing precious metals: Overview information]. No. 2. Moscow: Rosvtordragmet, 1995.
11. Karpov Yu.A., Savostin A.P., Sal'nikov V.D. *Analiticheskii kontrol' v metallurgicheskom proizvodstve [Analytical control in metallurgical production]*. Moscow: IKTs «Akademkniga», 2006.
12. Losev N.F., Smagunova A.N. *Osnovy rentgenospektral'nogo fluorestsennogo analiza [Fundamentals of X-Ray fluorescence analysis]*. Moscow: Khimiya, 1982.
13. Aisueva T.S., Finkel'shtein A.L., Belozeroва O.Yu., Skornikova S.A. Rentgenofluorestsennoe opredelenie platiny, reniya, palladiya v katalizatorakh na osnove oksida alyuminiya [X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium in catalysts based on aluminum oxide]. *Analitika i kontrol'*. 2014. Vol. 18. No. 4. P. 411–417.
14. Shabanova L.N., Obrazovskii E.G., Akulova G.I., Sryvtseva T.B. Probootbor i opredelenie blagorodnykh metallov v tekhnologicheskikh produktakh i otkhodakh proizvodstva. In: *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka — 2004: Mater. VII konf. [Sampling and determination of precious metals in process and waste products. In: Analytics of Siberia and the Far East — 2004: Mater. VII Conf. (Novosibirsk, 11–16 Oct. 2004)]*. Novosibirsk: Izd-vo Instituta kataliza SO RAN, 2004. P. 96.
15. Shestakov V.A., Arkhipov N.A., Makarov D.F., Kukushkin Yu.N. Rentgenospektral'nyi analiz shlamov i platinovykh kontsentratorov na blagorodnye metally [X-ray spectral analysis of slimes and platinum concentrates for precious metals]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1974. Vol. 29. No. 12. P. 2176–2180.
16. Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N. Direct X-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts. *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1431–1434.
17. Obrazovskii E.G., Akulova G.I., Sryvtseva T.B. Kompleksnyi podkhod k analizu katalizatorov, sodержashchikh dragotsennyye metally, i produktov ikh pererabotki. In: *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka — 2004: Mater. VII konf. [An integrated approach to the analysis of catalysts containing precious metals and their products. In: Analytics of*

## References

1. Sazhin N.P. *Redkie elementy i tekhnicheskii progress [Rare elements and technical progress]*. Moscow: Znanie, 1967.
2. Giredmet — 70 let v metallurgii redkikh metallov i poluprovodnikov [Giredmet — 70 years in metallurgy of rare metals and semiconductors]. Collection of articles. Moscow: OIT TsINAO, 2001.
3. Shelagurov V. Pochemu redki u nas redkie metally [That is why rare metals are rare ours]. *Metally Evrazii*. 2005. No. 6. P. 60–63.
4. Kosynkin V.D., Glebov V.A. Vozrozhdenie rossiiskogo proizvodstva redkozemel'nykh metallov — vazhneishaya zadacha otechestvennoi ekonomiki. In: *Funktsional'nye nanomaterialy i vysokochistye veshchestva: Mater. III Mezhdunarodnoi konferentsii [The revival of the Russian production of rare-earth metals is the most important task of the domestic economy. In: Functional materials and high purity substances: Proc. Mater. III Intern. Conf. (Suzdal, 4–8 Oct. 2010)]*. Moscow: IMET RAN, 2010. P. 10
5. Melent'ev G. Redkie zemli Rossii: Perspektivy i priority [Rare earths of Russia: Perspectives and priorities]. *Redkie zemli*. 2015. No. 1(4). P. 56–60.
6. Alimarin I.P., Yakovlev Yu.D. Yaderno-fizicheskie metody analiza. In: *Yaderno-fizicheskie metody analiza veshchestva [Nuclear physical methods of analysis. In: Nuclear physical methods of substance' analysis]*. Moscow: Atomizdat, 1971. P. 5–14.
7. Parkhomenko Yu.N., Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Chistye redkie i dragotsennyye metally — pod kontrolem TsKP instituta «Giredmet» [Pure rare and precious metals under the control of CKP of Giredmet institute]. *Nanotekhnologii. Ekologiya. Proizvodstvo*. 2013. No. 3 (22). P. 28–29.

- Siberia and the Far East — 2004: Mater. VII Conf. (Novosibirsk, 11–16 Oct. 2004)*. Novosibirsk: Izd-vo Instituta kataliza SO RAN, 2004. P. 97.
18. *Shestakov V.A., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Marcheva E.V., Esenova N.K., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E., Zolotov Yu.A.* Sorbtionno-rentgenofluorestsennoe opredelenie tyazhelykh metallov s ispol'zovaniem polimernogo tioefira [Sorption-X-ray fluorescence determination of heavy metals using a polymeric thioether]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1983. Vol. 38. No. 12. P. 2131–2136.
  19. *Oskolok K.V., Monogorova O.V., Alov N.V.* Opredelenie ko bal'ta i rtuti v vode metodom rentgenofluorestsennogo analiza v rezhime polnogo vneshnego otrazheniya s predvaritel'nym kontsentririvaniem na penopoliiuretanovom sorbente [Total-reflection X-ray fluorescence determination of cobalt and mercury in water using preconcentration on a polyurethane foam sorbent]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimiya*. 2014. Vol. 55. No. 4. P. 203–206.
  20. *Analiticheskaya khimiya metallov platinovoi gruppy* [Analytical chemistry of platinum group metals: Collection of articles]. Eds. Yu.A. Zolotov, G.M. Varshal, V.M. Ivanov. Moscow: Editorial URSS, 2003.
  21. *Puig A.I., Alvarado J.I.* Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. Vol. 61. P. 1050–1053.
  22. *Dal'nova O.A., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu., Shiryayev A.A., Kulikauskas V.S., Filatova D.G.* Pryamoe atomno-absorbtsionnoe opredelenie platiny, palladiya i rodiya v otrabotannykh avtokatalizatorakh na keramicheskoi osnove [Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium and rhodium in spent ceramic autocatalysts]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2009. Vol. 75. No. 7. P. 3–7.
  23. *Kulikova L.D., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A.* Atomno-absorbtsionnoe opredelenie platiny, palladiya i rodiya v avtomobil'nykh katalizatorakh [Atomic absorption determination of platinum, palladium and rhodium in automotive catalysts]. *Latv. Kim. Z.* 2003. No. 2. P. 154–158.
  24. *Stafilov T.* Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. Vol. 55. No. 7. P. 893–906.
  25. *Nazarenko I.I., Kislova I.V., Kashina L.I., Bakhareva T.V., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Murinov Yu.I., Zolotov Yu.A.* Atomno-absorbtsionnoe opredelenie rtuti v vodakh posle sorbtionnogo kontsentririvaniya na polimernom tioefire [Atomic absorption determination of mercury in waters after sorption concentration on a polymeric thioether]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1986. Vol. 29. No. 8. P. 1385–1389.
  26. *Castillo J.R., Lopez-Molinero A., Sucunza T.* Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*. 1986. Vol. 35. No. 4. P. 330–332.
  27. *Savel'eva A.N., Agapova T.E.* Opredelenie mysh'yaka v mednykh sernokislykh elektrolitakh i elektrolitnoi medi metodom elektrotermicheskoi atomno-absorbtsionnoi spektrometrii [Determination of arsenic in copper sulphate electrolytes and electrolyte copper by electrothermal atomic absorption spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya*. 1990. Vol. 56. No. 4. P. 40–42.
  28. *Mullen J.D.* Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*. 1977. Vol. 24. No. 10. P. 657–658.
  29. *D'yachkova A.V., Malyutina T.M., Alekseeva T.Yu., Karpov Yu.A.* Khimicheskaya podgotovka prob otrabotannykh avtomobil'nykh katalizatorov dlya posleduyushchego opredeleniya platiny, palladiya i rodiya metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Chemical preparation of samples of spent automotive catalysts for the subsequent determination of platinum, palladium and rhodium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77. No. 6. P. 3–9.
  30. OST 153-39.2-032-2003 Otrabotannye katalizatory alyumoplatinovye monometallicheskie i polimetallicheskie i otkhody proizvodstva katalizatorov [Spent catalysts are aluminoplatinum monometallic and polymetallic and waste products of catalysts]. Moscow: Ministerstvo energetiki Rossiiskoi Federatsii, 2003.
  31. TU 64-5-103-89 Katalizator palladievyy otrabotannyy. Tekhnicheskie usloviya [Palladium spent catalyst. Specifications]. Moscow: Ministerstvo meditsinskoi promyshlennosti USSR, 1989.
  32. *Kubrakova I.V., Myasoedova G.V., Shumskaya T.V., Kudinova T.F., Zakharchenko E.A., Mokhodoeva O.B.* Opredelenie sledov blagorodnykh metallov v prirodnykh ob'ektakh kombinirovannymi metodami [Determination of trace noble metals in natural samples using hyphenated methods]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2005. Vol. 60. No. 5. P. 536–539.
  33. *Filichkina V.A., Alekseeva T.Yu., Chemleva T.A., Karpov Yu.A., Miskar'yants V.G.* Razrabotka metodiki atomno-emissionnogo s induktivno svyazannoi plazmoi opredeleniya platinovykh metallov v shamotnykh otkhodakh s avtoklavnoi probopodgotovkoi i planirovaniem eksperimenta [Development of the technique of atomic emission with inductively coupled plasma determination of

- platinum metals in fireclay waste with autoclave sample preparation and experiment planning]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77. No. 2. P. 11–15.
34. Golubova E.A., Loseva M.P. Ispol'zovanie atomno-emissionnogo plazmennogo spektrometra SPECTRO CIROS v analize materialov, sodержashchikh platinovye metally [Use of the SPECTRO CIROS atomic emission plasma spectrometer in the analysis of materials containing platinum metals]. *Analitika i kontrol'*. 2003. Vol. 7. No. 2. P. 182–183.
35. Peter S. Doidge. Determination of trace impurities in high-purity copper by sequential ICP-OES with axial viewing. Agilent Technologies, Inc., USA, 2010. ICPE-25.
36. Savkina V.N., Dolganyuk I.M., Peikhvasser N.N., Ivleva N.M., Saprykina N.N., Proskurina L.P. Ispol'zovanie atomno-emissionnogo metoda s induktivno svyazannoi plazmoi dlya kontrolya primesnykh elementov v produktakh metallurgicheskogo proizvodstva OEMK [Use of the atomic-emission method with inductively coupled plasma to control impurity elements in metallurgical products of OEMK]. *Analitika i kontrol'*. 2004. Vol. 8. No. 1. P. 51–55.
37. Glinskaya I.V., Gorbunov V.B., Podgorodetskii G.S., Teselkina A.E. Analiticheskii kontrol' metallurgicheskogo protsessa pererabotki krasnogo shlama [Analytical control of metallurgical processing of red mud]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2013. No. 9. P. 17–21.
38. Khil'ko A.A., Simonyan L.M., Glinskaya I.V., Teselkina A.E. Osobennosti izucheniya sostava elektrostaleplavil'noi pyli [Features of studying the composition of electric steel-making dust]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2014. No. 1. P. 9–13.
39. George C.-Y. Chan, Gary M. Hieffje. Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials — identification of the secondary factor. *Spectrochim. Acta. Pt. B*. 2006. Vol. 61. P. 642–659.
40. Britske M.E. Atomno-absorbtsionnyi spektrokhimicheskii analiz [Atomic absorption spectrochemical analysis]. Moscow: Khimiya, 1982.
41. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 468. P. 71–79.
42. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy). Marcel Dekker, 2004.
43. Doronina M.S., Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B., Loleit S.I. Vozvratnoe metallosoderzhashchee syr'e — obshchaya kharakteristika i klassifikatsiya dlya tselei sertifikatsii [Recyclable metal-containing raw materials - a general characteristic and classification for certification]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 6. P. 70–80.
44. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analiticheskaja sluzhba v Rossii: istoki i perspektivy [Analytical service in Russia: sources and prospects]. *Metody otsenki sootvetstviya*. 2011. No. 5. P. 6–9.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ДЕГРАДАЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВЫХ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti–Nb–Mo–Zr

© 2018 г. Ю.Р. Колобов, О.А. Голосова, С.С. Манохин

Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ БелГУ)

Институт проблем химической физики (ИПХФ) РАН, г. Черноголовка

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

*Статья поступила в редакцию 02.10.17 г., доработана 07.11.17 г., подписана в печать 10.11.17 г.*

Исследованы закономерности формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) и субмикроструктурной (СМК) структур в новых безникелевых низко модульных титановых  $\beta$ -сплавах системы Ti–Nb–Mo–Zr в условиях воздействия пластической деформации. Определены температурно-временные интервалы развития процессов динамической рекристаллизации при одновременном влиянии температуры и пластической деформации. На примере сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr построена и проанализирована диаграмма рекристаллизации второго рода. В изучаемых титановых сплавах с использованием растровой электронной микроскопии и метода дифракции обратно-рассеянных электронов установлена возможность получения УМЗ-структуры с размером зерен не более 7 мкм при высокой доле большеугловых границ зерен. Показано, что формирование УМЗ-структуры приводит к заметному увеличению прочностных и пластических характеристик исследуемых сплавов. Изучены закономерности формирования УМЗ- и СМК-структур при воздействии пластической деформации в сплаве Ti–28Nb–8Mo–12Zr (метод продольной прокатки) и в промышленном  $\beta$ -сплаве VT30 (метод поперечно-винтовой прокатки). Поперечно-винтовая прокатка позволяет получить однородное УМЗ-состояние в сплаве VT30, в отличие от разработанного  $\beta$ -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr, в котором данный метод приводит к разуплотнению структуры в центральной области с образованием микропор и микротрещин. Для этого сплава удается сформировать наноструктурированное состояние со средним размером зерен порядка 100 нм при использовании обработки методом кручения под высоким давлением.

**Ключевые слова:** низко модульный титановый сплав, ультрамелкозернистая структура, наноструктурированное состояние, механические свойства, поперечно-винтовая прокатка, интенсивная пластическая деформация.

**Колобов Ю.Р.** – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологий НИУ БелГУ на базе Научного центра РАН в Черноголовке (308034, г. Белгород, ул. Королева, 2а), зав. лабораторией физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

**Голосова О.А.** – мл. науч. сотр. ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: golosova@ism.ac.ru.

**Манохин С.С.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физико-химической инженерии композиционных материалов ИПХФ РАН. E-mail: manohin@bk.ru.

**Для цитирования:** Колобов Ю.Р., Голосова О.А., Манохин С.С. Закономерности формирования и деградации микроструктуры и свойств новых ультрамелкозернистых низко модульных сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 36–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-36-48.

*Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Manokhin S.S.*

### **Regularities of formation and degradation of the microstructure and properties of new ultrafine-grained low-modulus Ti–Nb–Mo–Zr alloys**

Regularities of the formation of ultrafine-grained (UFG) and submicrocrystalline (SMC) structures in new nickel-free low-modulus Ti–Nb–Mo–Zr titanium  $\beta$  alloys under the action of plastic deformation were studied. Temperature-time ranges of the development of dynamic recrystallization processes under the simultaneous action of temperature and plastic deformation were determined. The recrystallization diagram of II type of the Ti–28Nb–8Mo–12Zr alloy was constructed and analyzed. It was shown using scanning electron microscopy and electron backscatter diffraction method that the UFG structure with an average grain size of no more than 7  $\mu\text{m}$  and high fraction of high-angle grain boundaries is formed in the investigated alloys as a result of longitudinal rolling followed by annealing for

quenching. It was found that the formation of the UFG structure leads to a significant increase in the strength and plastic characteristics of these alloys. The regularities of the formation of UFG and SMC structures in the titanium  $\beta$  alloys Ti–28Nb–8Mo–12Zr and VT30 widely used in industry under the action of plastic deformation by the helical rolling method were studied. It was shown that the helical rolling of the VT30 alloy leads to the formation of the homogeneous UFG state as opposite to the developed Ti–28Nb–8Mo–12Zr  $\beta$  alloy where this method causes structure softening with micropores and microcracks formed in the central region. It is possible to form a nanostructured state with an average grain size of about 100 nm in Ti–Nb–Mo–Zr titanium  $\beta$  alloys using high-pressure torsion method.

**Keywords:** low-modulus titanium alloy, ultrafine-grained structure, nanostructured state, mechanical properties, helical rolling, severe plastic deformation.

**Kolobov Yu.R.** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of the nanomaterials and nanotechnologies of the Belgorod State National Research University on the basis of the Scientific Center of RAS in Chernogolovka (308034, Russia, Belgorod, Korolev str., 2a), head of the Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials of the Institute of Problems of Chemical Physics of RAS (142432, Russia, Chernogolovka, Academician Semenov pr., 1). E-mail: kolobov@bsu.edu.ru.

**Golosova O.A.** – junior researcher of the Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS (142432, Russia, Chernogolovka, Academician Osipyan pr., 8). E-mail: golosova@ism.ac.ru.

**Manokhin S.S.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of the physico-chemical engineering of composite materials, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS. E-mail: manokhin@bk.ru.

**Citation:** Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Manokhin S.S. Zakonomernosti formirovaniya i degradatsii mikrostruktury i svoystv novykh ul'tramelkozernistykh nizkomodul'nykh splavov sistemy Ti–Nb–Mo–Zr. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 36–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-36-48.

## Введение

В последние годы имеет место постоянно возрастающая потребность в медицинских имплантатах для применения их в различных областях медицины (челюстно-лицевая хирургия, стоматология, ортопедия, травматология и др.). Несмотря на существовавшие долгое время прогнозы сокращения областей использования и доли имплантатов и эндопротезов из небиodeградируемых металлических материалов в общем числе медицинских изделий рассматриваемого назначения, до сих пор наиболее распространенными во всем мире материалами для изготовления костных медицинских и других имплантатов остаются титан и титановые сплавы. При этом постоянно ужесточаются требования к таким биоматериалам по повышению их прочности и надежности в условиях работы в живом организме, что, как известно, зависит от уровня их биохимической и биомеханической совместимости [1–5]. Это и определяет актуальность научных исследований и инновационных разработок в рассматриваемой области.

Широкое использование титана и титановых сплавов для изготовления имплантатов и эндопротезов обусловлено уникальным сочетанием их свойств: высокая прочность, легкий вес и низкий модуль упругости. Последний особенно актуален при разработке металлических материалов биомедицинского назначения, поскольку они должны обладать не только биохимической совместимостью с тканями живого организма (отсутствие иммунных реакций и воспалительных процессов),

но и биомеханической совместимостью, которая во многом определяет функциональную надежность имплантатов [1, 6–8]. Основной характеристикой биомеханической совместимости имплантируемого материала является модуль упругости ( $E$ ), значение которого должно быть максимально приближенным к соответствующему для костной ткани ( $E = 30\div 35$  ГПа) [9–11]. Это позволяет перераспределить значительную часть нагрузок между костью и имплантатом таким образом, чтобы данная система работала как естественный композит [5, 12, 13]. С этой точки зрения наибольший интерес для широкого применения в качестве материала для имплантологии представляют титановые  $\beta$ -сплавы с низким модулем упругости, близким к таковому для костной ткани, а следовательно, обеспечивающим биомеханическую совместимость. Последнее предполагает минимальную степень или отсутствие перегрузок и микросдвигов на поверхности раздела имплантат–ткань. Достижение полной биосовместимости основано на использовании имплантатов из низко модульных материалов, не содержащих вредных для живого организма элементов [7, 14]. Кроме этого важным является возможность проявления у таких материалов сверхэластичности и так называемого эффекта памяти формы. Он реализуется, например, у  $\beta$ -сплавов систем Ti–Nb [15, 16], Ti–Nb–Zr(Ta) [17], Ti–Nb–Ta–Zr [18–20], Ti–Nb–Hf–Zr [21] и Ti–Nb–Sn [22, 23] в определенных условиях в зависимости от термомеханической обработки

или содержания легирующих элементов. Однако снижение модуля упругости за счет применения различных систем легирования (с учетом использования  $\beta$ -стабилизирующих элементов, не оказывающих вредного влияния на живой организм) ведет к ухудшению прочностных характеристик. Это требует поиска способов их повышения при сохранении низкого уровня модуля упругости.

Одним из развиваемых в последние годы подходов, обеспечивающих достижение высоких прочностных свойств в металлах и сплавах, является формирование ультрамелкозернистого (УМЗ), субмикроструктурного (СМК) или наноструктурированного (НС) состояний воздействием пластической деформацией. Согласно принятой еще в 80-е годы прошлого века терминологии, к УМЗ-материалам относятся металлы и сплавы с размером зерен в интервале 1–10 мкм, СМК — 0,1–1 мкм, НС — менее 100 нм (принято в последние десятилетия в период широкого развития исследований в области нанотехнологий и наноматериалов) [1]. Важно отметить, что в многочисленных исследованиях научных коллективов из различных стран мира обоснована перспективность формирования таких структур в металлах и сплавах, в том числе и в титановых  $\beta$ -сплавах, для кардинального улучшения их механических свойств, в особенности повышения таких важных для практического применения характеристик, как пределы текучести и прочности, сопротивление усталостному разрушению и износостойкость, в том числе необходимых для использования таких материалов в имплантологии [1, 24–26]. Так, на примере  $\beta$ -сплавов Ti–19,7Nb–5,8Ta [27] и Ti–24Nb–4Zr–8Sn [28], проявляющих эффект памяти формы, и Ti–15Mo [29–31], Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr [32] показана возможность формирования СМК- и НС-состояний путем воздействия пластической деформации, в том числе и интенсивной, с высокими прочностными характеристиками и микротвердостью.

В результате выполнения совместной работы сотрудниками Центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета и ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) были разработаны и выплавлены в ОАО «Корпорация ВСМПО-Ависма» (г. Верхняя Салда) новые титановые  $\beta$ -сплавы с системой легирования Nb–Mo–Zr. Теоретический расчет и анализ выбора химического состава новых тита-

новых сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr представлены в работе [33].

Имеющиеся в литературе данные по исследованию титановых  $\beta$ -сплавов близкой системы легирования позволяют лишь только прогнозировать уровень свойств, поскольку комплексных исследований закономерностей формирования структуры и свойств на сплавах этой системы легирования в России и за рубежом ранее не проводилось. В связи с этим вызывает значительный интерес изучение закономерностей формирования и деградации микроструктуры и свойств новых ультрамелкозернистых низко модульных сплавов системы Ti–Nb–Mo–Zr. В настоящей работе представлен обзор результатов оригинальных исследований авторов, в том числе изложенных в ранее опубликованных работах [33–36].

### **Закономерности формирования и деградация УМЗ-структуры в титановых сплавах при воздействии пластической деформации**

В работах авторов [33–36] в качестве материала для исследований закономерностей формирования микроструктуры в условиях воздействия пластической деформации были выбраны новые титановые  $\beta$ -сплавы с различной степенью легирования: Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr. Эти сплавы в исходном состоянии, полученном в результате литья и последующейковки слитков, представлены полностью  $\beta$ -фазой и характеризуются однородной крупнозернистой структурой со средним размером зерна ~250 и ~350 мкм соответственно (рис. 1).

В продолжение вышеуказанных работ для выявления закономерностей формирования УМЗ-структуры в результате развития процессов рекристаллизации было изучено влияние температуры и степени деформации на структурное состояние на примере сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr при одноосном сжатии при температурах 700, 800 и 900 °С. В результате проведенных металлографических исследований данного сплава после одноосной осадки с разными степенями деформации (30, 50 и 70 %) в изученном интервале температур была построена диаграмма рекристаллизации 2-го рода, которая показывает связь между размером зерна, степенью деформации и температурой отжига (рис. 2). Это позволило прогнозировать температурно-временные условия формирова-

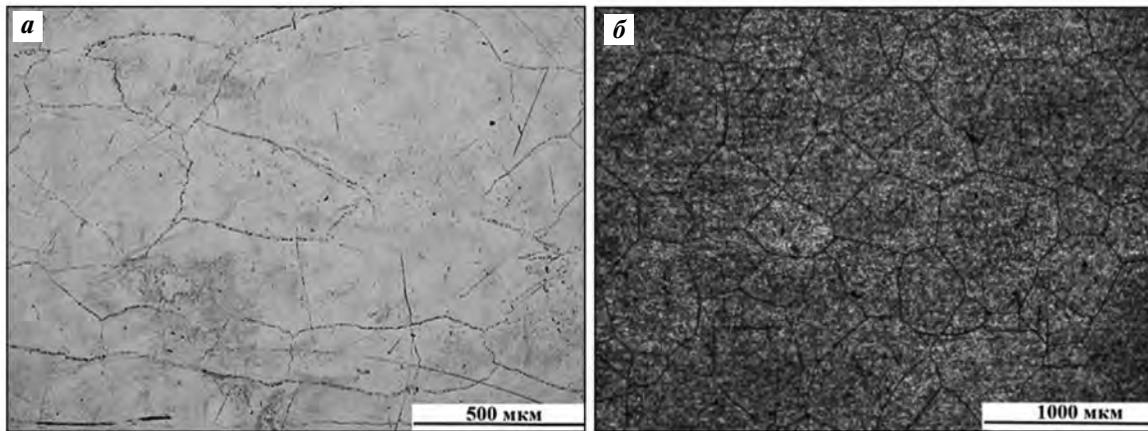


Рис. 1. Микроструктура (оптическая металлография) титановых  $\beta$ -сплавов Ti-19Nb-7Mo-14Zr (а) и Ti-28Nb-8Mo-12Zr (б) в исходном крупнозернистом состоянии

ния УМЗ-структуры, контролируемого развитием процессов динамической рекристаллизации при горячей деформации.

Из изображений микроструктуры образцов титанового сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr после осадки видно, что при  $t = 700$  °С развитие процессов рекристаллизации не наблюдается (рис. 3, а). При этом внутри исходных крупных зерен формируется сетка границ зерен, которые, по-видимому, являются малоугловыми границами зерен, что подтверждается данными анализа картин дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ-анализ). Это свидетельствует о развитии процессов динамической полигонизации с образованием малоугловых субграниц.

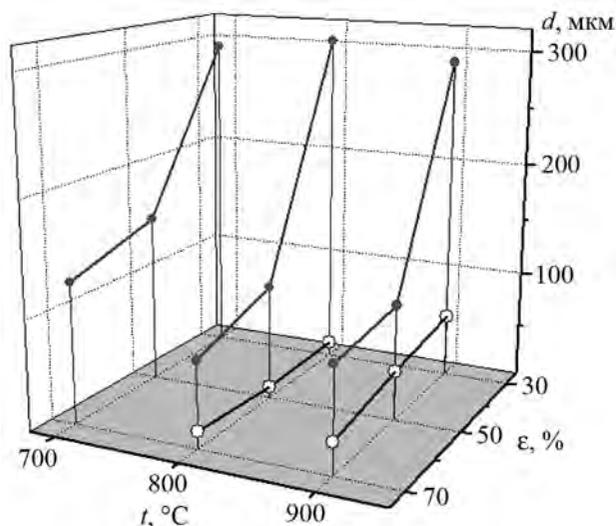
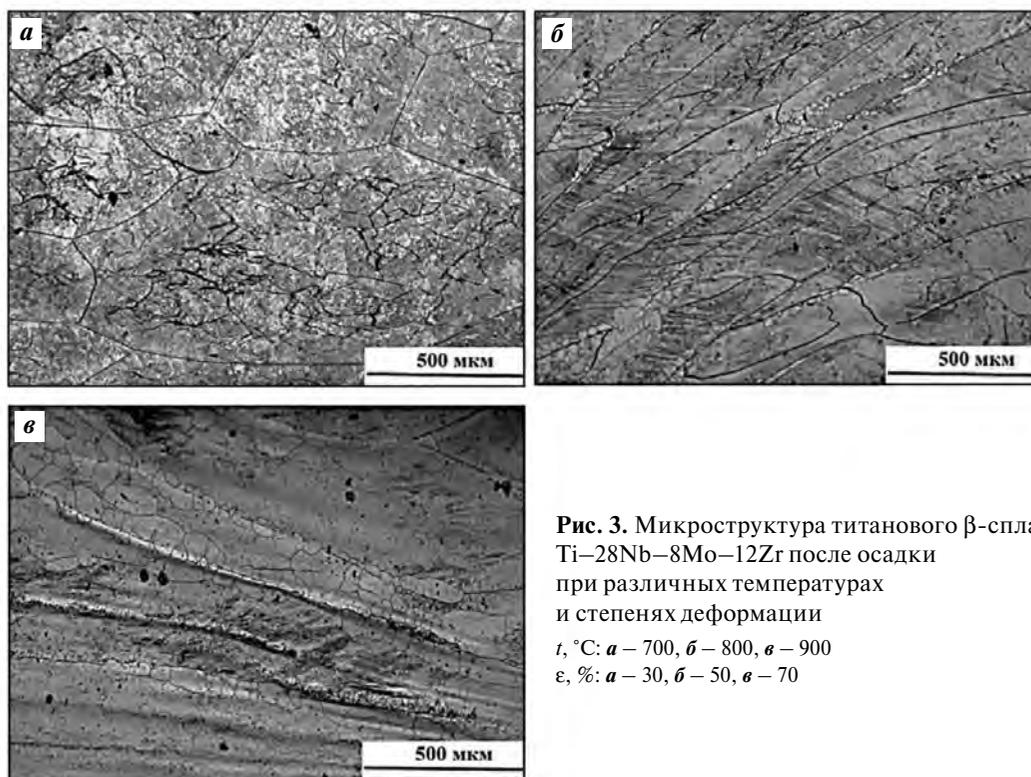


Рис. 2. Диаграмма рекристаллизации 2-го рода титанового  $\beta$ -сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr

—●— крупные деформированные и рекристаллизованные зерна  
—○— рекристаллизованные зерна

Повышение температуры деформации до 800 °С приводит к появлению новых мелких зерен вдоль исходных большеугловых границ зерен в результате развития процессов динамической рекристаллизации. Следует отметить, что преимущественное образование зародышей рекристаллизации происходит в местах неравновесных тройных стыков зерен, вокруг которых наблюдается увеличенная кривизна границ зерен. Средний размер рекристаллизованных зерен имеет наименьшее значение в состоянии после деформации  $\epsilon = 30$  %, а именно  $d \sim 17$  мкм. Объемная доля рекристаллизованных зерен составляет лишь  $\sim 1$  %. Дальнейшее образование и рост зерен происходят последовательно вдоль границ зерен от тройного стыка (см. рис. 3, б). Средний размер рекристаллизованных зерен с повышением степени деформации до 70 % достигает  $\sim 20$  мкм, а их объемная доля увеличивается до 5,5 %. При последующем повышении температуры деформации до 900 °С мелкие рекристаллизованные зерна, растущие за счет крупных деформированных зерен, занимают значительно больший объем. Средний размер рекристаллизованных зерен увеличивается более чем в 2 раза (см. рис. 3, в). Из диаграммы рекристаллизации (см. рис. 2) видно, что с ростом температуры осадки средний размер деформированных зерен существенно снижается. Объемная доля рекристаллизованных зерен в состоянии с наименьшей степенью деформации при данной температуре не превышает 3 %. Дальнейшее увеличение степени деформации до 50 % приводит к резкому росту доли рекристаллизованных областей (до 17 об.%). Для состояния с максимальной степенью деформации объемная доля таких областей составля-



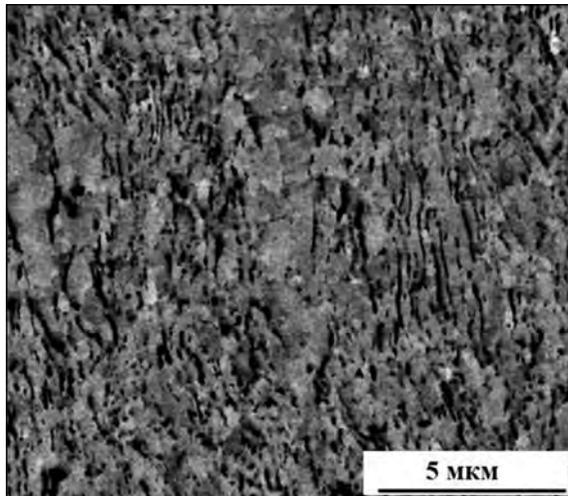
**Рис. 3.** Микроструктура титанового  $\beta$ -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после осадки при различных температурах и степенях деформации  
 $t, ^\circ\text{C}$ : а – 700, б – 800, в – 900  
 $\epsilon, \%$ : а – 30, б – 50, в – 70

ет 23 %. Результаты проведенных исследований температурных и временных интервалов развития процессов динамической рекристаллизации использовались для определения оптимальных условий формирования УМЗ-структуры в низко-модульных титановых сплавах при продольной и поперечно-винтовой (перспективной с практической точки зрения) прокатках. С применением последней ранее с участием авторов была отработана опытно-промышленная технология получения наноструктурированного титана медицинского назначения [25].

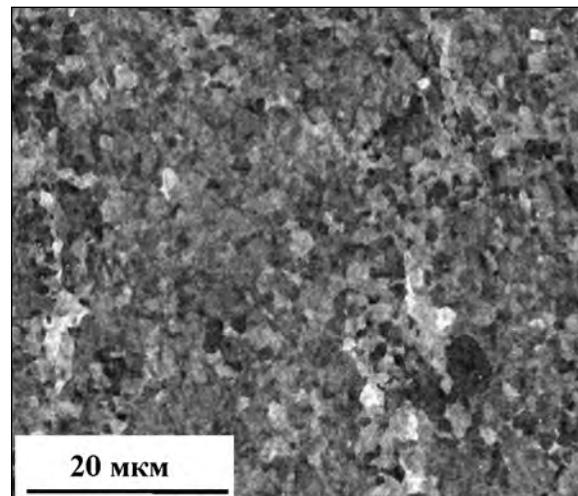
Метод поперечно-винтовой прокатки (ПВП) позволил на примере низко-модульного титанового сплава Ti–11,5Mo–6Zr–4,5Sn (BT30) со средним размером зерен в исходном состоянии  $\sim 12$  мкм сформировать УМЗ- и СМК-состояния. Процесс ПВП сплава BT30 проводили за один проход от диаметра 16 мм до диаметра 9 мм при температурах 500, 600 и 700  $^\circ\text{C}$  и различных скоростях прокатки. Скорость вращения валков регулировалась с помощью частотных преобразователей путем изменения частоты подаваемого тока. Выбор сплава BT30 в качестве модельного связан с тем, что он широко применяется в промышленности (хорошо описаны технологические режимы его обработки) и имеет достаточно высокую пластичность.

Воздействие пластической деформацией методом ПВП до степени деформации  $\epsilon = 44$  % оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние изучаемого титанового  $\beta$ -сплава BT30. Установлено, что уменьшение размера зерен при ПВП сопровождается изменением фазового состояния. В исследованных после прокатки образцах сплава BT30 наблюдается выделение в объеме материала  $\alpha$ -фазы. Причем эта особенность влияния ПВП на структурно-фазовое состояние сплава BT30 была выявлена исключительно в случае прокатки при наименьшей скорости ( $v \sim 16$  мм/с). Данный эффект деформационного инициирования фазового превращения и выделения  $\alpha$ -фазы обнаружен для всех трех температур. При этом объемная доля  $\alpha$ -фазы с повышением температуры прокатки увеличивается с 6 до 12 %.

Согласно проведенным электронно-микроскопическим исследованиям, в ходе деформации при температуре прокатки 700  $^\circ\text{C}$  распад  $\beta$ -фазы происходит по всему сечению прутка (рис. 4). При этом объемная доля  $\alpha$ -фазы в центральной области существенно меньше, чем в периферийной, для которой характерна более высокая степень сдвиговой деформации. Средний размер  $\beta$ -зерен в периферийной области составляет  $\sim 0,29$  мкм. На изображении микроструктуры титанового сплава



**Рис. 4.** Микроструктура (РЭМ) титанового сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn после воздействия ПВП при  $t = 700\text{ °C}$  и  $v \sim 16\text{ мм/с}$  (периферия)



**Рис. 5.** Микроструктура (РЭМ) титанового сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn после воздействия ПВП при  $t = 700\text{ °C}$  и  $v \sim 40\text{ мм/с}$  (центр прутка)

ва ВТ30 после ПВП при  $t = 700\text{ °C}$  (рис. 4)  $\alpha$ -фаза представлена темными областями.

С увеличением скорости прокатки (до  $v \sim 40\text{ мм/с}$ ) образования  $\alpha$ -фазы в объеме сплава ВТ30 не происходит. Исследование структурного состояния сплава ВТ30 после ПВП в данных температурно-скоростных интервалах показало, что прокатка при  $t = 500$  и  $600\text{ °C}$  приводит к формированию неоднородной по сечению прутка микроструктуры. В центральной области прутка изучаемого сплава наблюдаются крупные, вытянутые вдоль прокатки исходные деформированные зерна с частично фрагментированной внутренней структурой, а в периферийной области образуется глобулярная СМК-структура со средним размером зерен  $\sim 0,8\text{ мкм}$ .

Повышение температуры прокатки до  $700\text{ °C}$  обуславливает формирование в исследуемом сплаве ВТ30 рекристаллизованного однородного УМЗ-состояния со средним размером зерен  $\sim 1\text{ мкм}$  (рис. 5).

Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования ПВП для формирования УМЗ-состояния в титановом  $\beta$ -сплаве на примере сплава Ti—11,5Mo—6Zr—4,5Sn (ВТ30). При этом исследование результатов ПВП сплава Ti—28Nb—8Mo—12Zr показало, что при данном способе не происходит образования однородной УМЗ-структуры. Обнаружено, что равноосная, динамически рекристаллизованная УМЗ-структура формируется только в периферийной области. Средний размер зерен составляет  $\sim 2\text{ мкм}$ .

В центральной зоне прутка измельчения структуры практически нет, наблюдаются исходные деформированные (вытянутые вдоль направления прокатки) зерна. При этом в результате электронно-микроскопических исследований установлено, что в центральной зоне прутка сплава Ti—28Nb—8Mo—12Zr поперечно-винтовая прокатка приводит к разуплотнению с образованием пор.

Повышением температуры прокатки до  $950\text{ °C}$  и степени деформации до 55 % формирование однородной УМЗ-структуры в данном сплаве не достигается. Поперечно-винтовая прокатка при  $t = 950\text{ °C}$  сопровождается разуплотнением в центральной области с образованием микропор и даже микротрещин (рис. 6, а). По изображению структуры, приведенному на рис. 6, б, хорошо видно, что (в отличие от предыдущего состояния) с увеличением температуры прокатки наблюдаются достаточно крупные (несколько десятков микрометров) рекристаллизованные области, размер зерен в которых составляет около  $3\text{ мкм}$ . Объемная доля таких областей в центральной зоне незначительна, преимущественно доминируют крупные, вытянутые в направлении прокатки (вдоль оси прутка) зерна с фрагментированной структурой.

Таким образом, полученные данные не позволяют рассматривать данный способ как перспективный для формирования УМЗ- и СМК-состояний в титановых сплавах системы Ti—Nb—Mo—Zr.

Для исследования закономерностей формирования УМЗ-состояния была использована продольная прокатка до степени накопленной дефор-

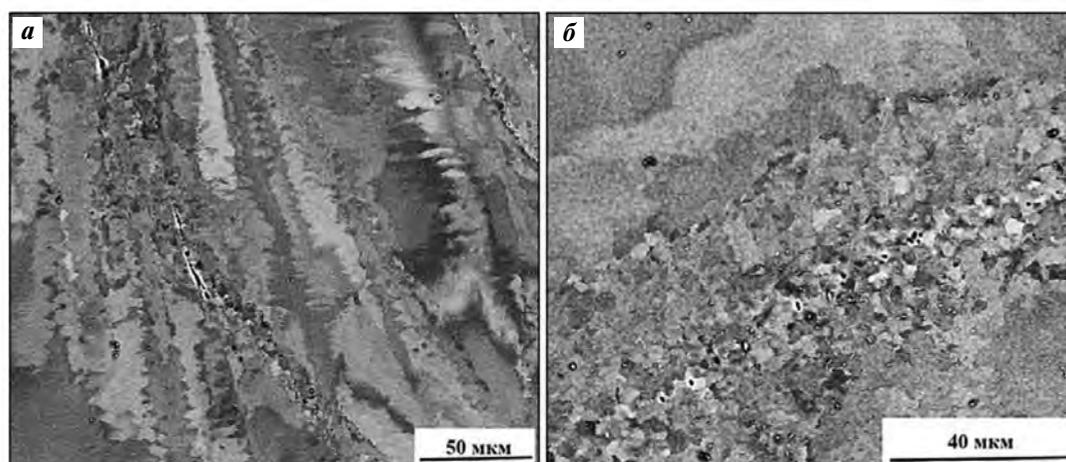


Рис. 6. Микроструктура центра прутка титанового  $\beta$ -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после воздействия ПВП при  $t = 950^\circ\text{C}$  и  $v \sim 40$  мм/с

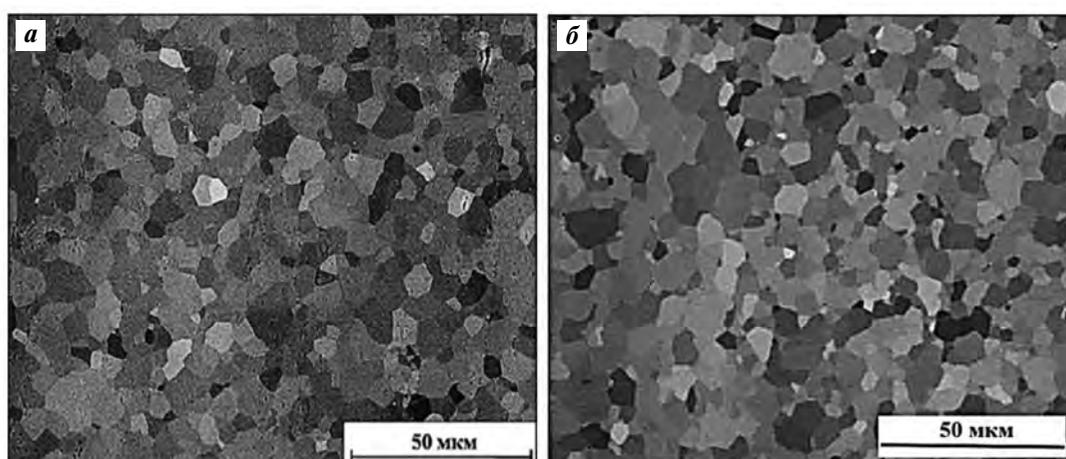
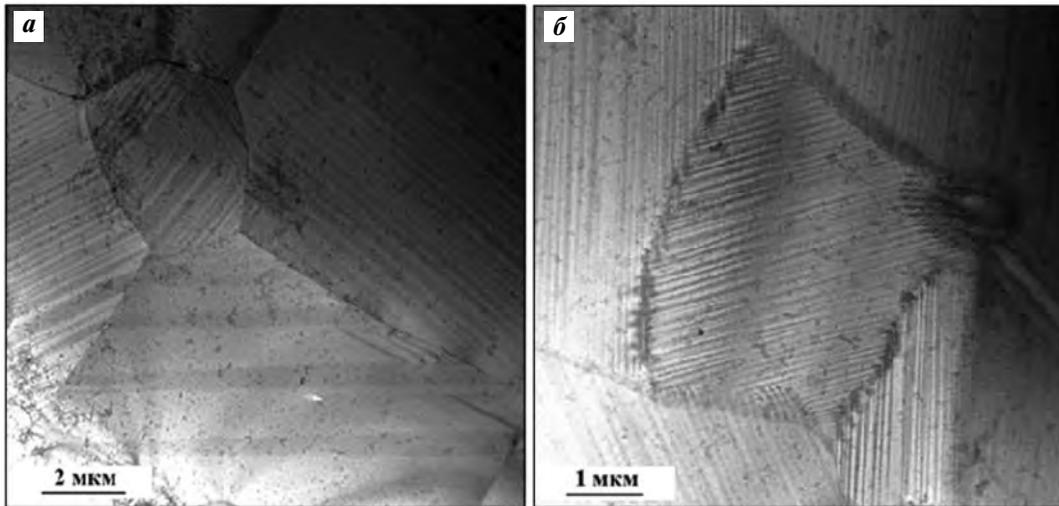


Рис. 7. Микроструктура титановых  $\beta$ -сплавов Ti–19Nb–7Mo–14Zr (a) и Ti–28Nb–8Mo–12Zr (б) после продольной прокатки при  $t = 700^\circ\text{C}$  и последующего отжига под закалку

мации 60 % при  $t = 700^\circ\text{C}$  с последующим отжигом под закалку при  $t = 700$  и  $800^\circ\text{C}$ . В результате указанной обработки в сплавах Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr формируется однородное равноосное УМЗ-состояние со средним размером зерен 4,5 и 6,5 мкм соответственно (рис. 7). Доля большеугловых границ зерен для данных титановых сплавов примерно одинакова и составляет 91 % (Ti–19Nb–7Mo–14Zr) и 87 % (Ti–28Nb–8Mo–12Zr). В работах [33–35] на примере сплава Ti–26Nb–7Mo–12Zr показана возможность формирования однородной глобулярной УМЗ-структуры со средним размером зерен 9 мкм и высокой долей высокоугловых границ зерен в условиях развития статической рекристаллизации после холодной листовой прокатки и последующего высокотемпературного отжига.

Исследование тонкой структуры с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало (рис. 8), что зерна сплавов Ti–19Nb–7Mo–14Zr и Ti–28Nb–8Mo–12Zr имеют тонкую полосчатую субструктуру, которая не выявляется методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и при ДОРЭ-анализе. Ширина полос, отчетливо наблюдающихся в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), варьируется от 20 до 500 нм (рис. 8, a). Из рис. 8, б видно, что ориентация внутризеренной полосчатой структуры в различных зернах отличается. Это обусловлено связью полосчатой структуры с кристаллографической ориентацией. Объяснением формирования тонкой полосовой структуры может быть фазовая неустойчивость ОЦК  $\beta$ -фазы при закалке после рекри-



**Рис. 8.** Микроструктура титанового  $\beta$ -сплава Ti–28Nb–8Mo–12Zr после продольной прокатки при  $t = 700$  °С и последующего отжига под закалку при  $t = 800$  °С. Просвечивающая электронная микроскопия в ПРЭМ-режиме

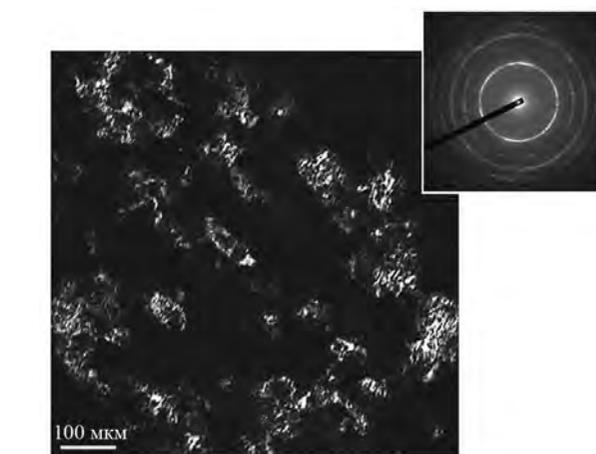
сталлизационного отжига. Образующиеся тонкие прослойки мартенситной фазы ( $\alpha''$ -мартенсит) не обнаруживаются дифракционным методом вследствие малой отражательной способности, однако создают в материале поле напряжений (близкое к периодическому, соответствующее периоду полосовой структуры). Кроме того,  $\alpha''$ -фаза имеет отличный от  $\beta$ -фазы объем на атом и, соответственно, плотность. Таким образом,  $\alpha''$ -фаза хорошо обнаруживается по ПРЭМ-контрасту с регистрацией высокоугловых прошедших электронов.

### Формирование наноструктурированного состояния в новых низко модульных титановых сплавах воздействием интенсивной пластической деформации

Наибольший интерес вызывает формирование СМК- или НС-состояний в изучаемых титановых  $\beta$ -сплавах с целью улучшения комплекса механических свойств с сохранением низкого значения модуля упругости. В настоящей работе для исследования закономерностей формирования СМК- и НС-состояний в титановых  $\beta$ -сплавах воздействием интенсивной пластической деформации использовали кручение под высоким давлением образцов диаметром 7 мм и толщиной 2,2 мм. Образцы были вырезаны из прутка с УМЗ-структурой после продольной прокатки и последующего отжига. В результате кручения (число оборотов 5) под высоким давлением ( $P = 5$  ГПа) и при комнатной температуре были получены образцы исследуемого сплава в форме диска диаметром  $\sim 10$  мм и толщиной 0,8 мм.

На примере сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr с использованием ПЭМ показано, что в периферийной области при интенсивной пластической деформации (ИПД) методом кручения под высоким давлением со степенью истинной деформации  $\epsilon_{ист} = 3,6$  происходит формирование НС-состояния (рис. 9). Из темнопольного изображения микроструктуры исследуемого сплава следует, что размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет примерно 50–150 мкм. При этом на изображении микродифракции (см. рис. 9), снятой с области  $\sim 1,3$  мкм<sup>2</sup>, виден квазикольцевой характер распо-

дуемого сплава в форме диска диаметром  $\sim 10$  мм и толщиной 0,8 мм.



**Рис. 9.** Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры и микродифракция титанового  $\beta$ -сплава Ti–19Nb–7Mo–14Zr после ИПД методом кручения под высоким давлением

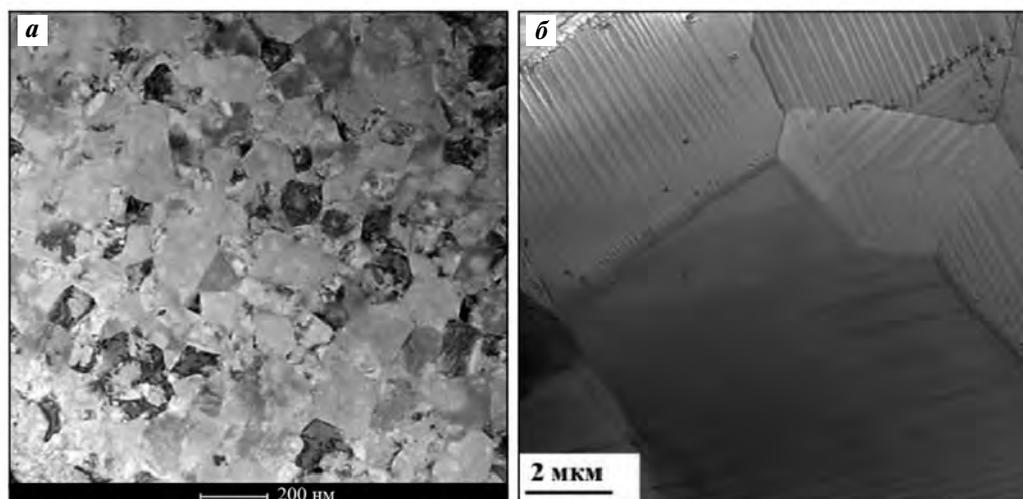


Рис. 10. Микроструктура (ПРЭМ-режим) титанового  $\beta$ -сплава Ti-19Nb-7Mo-14Zr после ИПД методом кручения под высоким давлением и последующего отжига под закалку при  $t = 550^\circ\text{C}$

ложения рефлексов, свидетельствующий о большом числе зерен в этой области и, соответственно, о наноструктурированном состоянии.

Последующий отжиг при  $t = 550^\circ\text{C}$   $\beta$ -сплава Ti-19Nb-7Mo-14Zr после воздействия ИПД кручением под высоким давлением приводит к формированию СМК-состояния со средним размером равноосных элементов зеренно-субзеренной структуры  $\sim 125$  нм (рис. 10, а). При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается существенный рост зерен в результате развития процессов рекристаллизации. Отметим, что зерна, как и в случае УМЗ-состояния данного сплава, имеют полосчатую субструктуру, связанную с контрастом от частиц  $\alpha'$ -фазы (рис. 10, б).

Стоит отметить, что характер получаемой структуры в сплаве Ti-28Nb-8Mo-12Zr с наибольшей концентрацией легирующих элементов в результате воздействия ИПД кручением под высоким давлением близок к соответствующему для формируемой структуры в сплаве Ti-19Nb-7Mo-14Zr. В сплаве Ti-28Nb-8Mo-12Zr после ИПД и отжига при  $t = 600^\circ\text{C}$  активно развиваются процессы рекристаллизации с формированием однородного СМК-состояния со средним размером зерен 900 нм.

### Механические свойства и модуль упругости новых низко модульных титановых сплавов

Исследования механических свойств при испытаниях на растяжение (см. таблицу) показывают,

что разработанные новые биоматериалы можно отнести к титановым сплавам средней прочности ( $\sigma_b = 750 \div 1000$  МПа) [33, 35], которые включают также титановый сплав ВТ6 [37]. Однако, к сожалению, рассматриваемые сплавы обладают низким уровнем пластичности ( $\delta$ ), определяемой как максимальное удлинение до разрушения. Так, сплав Ti-28Nb-8Mo-12Zr имеет  $\delta \sim 2,5\%$ . Получение однородной глобулярной УМЗ-структуры в указанных сплавах приводит к заметному повышению прочностных и пластических характеристик. Сплав Ti-28Nb-8Mo-12Zr с однородной УМЗ-структурой со средним размером зерен 6,5 мкм имеет наиболее высокую пластичность (порядка 16 %). Однако, как показано в работе [34], в сплаве Ti-26Nb-7Mo-12Zr со средней концентрацией легирующих элементов, в котором формирование УМЗ-структуры осуществлялось в условиях холодной листовой прокатки и последующего рекристаллизационного отжига при  $t = 850^\circ\text{C}$ , наблюдается незначительное уменьшение прочностных свойств: с 800 до 750 МПа.

Измерение модуля упругости (см. таблицу) по наклону упругой части кривой растяжения сплавов в исходном крупнозернистом состоянии показывает, что его значение в исследованных сплавах практически не зависит от концентрации легирующих элементов и составляет  $E \sim 70$  ГПа. При этом после формирования УМЗ-структуры модуль упругости в сплаве Ti-19Nb-7Mo-14Zr незначительно снижается, а в сплаве Ti-28Nb-8Mo-12Zr немного увеличивается.

Стоит отметить, что появление УМЗ-структу-

**Механические свойства титановых  $\beta$ -сплавов в исходном крупнозернистом (КЗ) и мелкозернистом (МЗ) состояниях и в состояниях (УМЗ) после воздействия термомеханических обработок с различными степенями накопленной деформации ( $\epsilon$ )**

Сплав	Состояние сплава	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$E$ , ГПа
Ti-19Nb-7Mo-14Zr	КЗ	802 ± 31	806 ± 28	3,4 ± 0,7	71
	УМЗ ( $\epsilon = 60\%$ )	948 ± 2	958 ± 3	7,5 ± 0,6	69
Ti-28Nb-8Mo-12Zr	КЗ	650 ± 31	654 ± 23	2,4 ± 0,2	69
	УМЗ ( $\epsilon = 60\%$ )	792 ± 9	798 ± 7	16 ± 0,9	74
VT30	МЗ	941 ± 13	947 ± 12	7,3 ± 0,3	71
	УМЗ ( $\epsilon = 55\%$ )	979 ± 4	1009 ± 7	5,6 ± 0,4	76

ры в титановом  $\beta$ -сплаве VT30 в результате воздействия ПВП также приводит к повышению прочностных свойств и модуля упругости, а изменение пластичности незначительно.

Для исследования механических свойств образцов низко модульных сплавов в НС-состоянии после воздействия ИПД кручением под высоким давлением проводились измерения микротвердости. У сплава Ti-19Nb-7Mo-14Zr в НС-состоянии ее величина составила ~450 HV, что на 140 HV выше, чем у этого же сплава с УМЗ-структурой (310 HV). Известно, что в общем случае величина предела текучести соотносится со значением микротвердости как 3 : 1. Исходя из этого можно предположить, что низко модульный титановый  $\beta$ -сплав Ti-19Nb-7Mo-14Zr в НС-состоянии обладает высоким значением предела текучести — примерно 1200—1300 МПа. Таким образом, формирование такого состояния в низко модульном титановом  $\beta$ -сплаве системы Ti-Nb-Mo-Zr приводит к заметному увеличению прочностных характеристик (~1,5 раза) по сравнению с УМЗ-состоянием. Аналогичные результаты, демонстрирующие повышение прочностных свойств и сохранение низкого модуля упругости, представлены в работах [30—32]. Для  $\beta$ -сплава Ti-15Mo с достаточно низким модулем упругости (93 ГПа) в НС-состоянии, полученном в результате воздействия ИПД методом кручения под высоким давлением, наблюдается увеличение прочностных свойств, в частности микротвердости до 4200 МПа (~430 HV) [30, 31]. Для широко известного титанового  $\beta$ -сплава Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr медицинского назначения формирование НС-состояния воздействием ИПД позволило также улучшить прочностные характеристики (предел текучести ~800 МПа, предел прочности ~1100 МПа и твердость ~300 HV) при

сохранении низкого значения модуля упругости (60 ГПа) [32].

## Выводы

1. Исследованы закономерности и механизмы формирования однородной ультрамелкозернистой структуры в низко модульных титановых  $\beta$ -сплавах системы Ti-Nb-Mo-Zr. Установлено, что однородное УМЗ-состояние с высокой долей большеугловых границ зерен в сплавах Ti-19Nb-7Mo-14Zr (средний размер зерен  $d = 4,5$  мкм) и Ti-28Nb-8Mo-12Zr ( $d = 6,5$  мкм) достигается при горячей продольной прокатке и последующем отжиге.

2. На примере  $\beta$ -сплавов VT30 и Ti-28Nb-8Mo-12Zr показано, что образование ультрамелкозернистой структуры ( $d \sim 1$  мкм) в условиях воздействия пластической деформации методом поперечно-винтовой прокатки связано с развитием процессов динамической рекристаллизации. Выявлено, что формирование УМЗ-структуры в обоих сплавах приводит как к повышению прочностных и пластических характеристик, так и к незначительному увеличению модуля упругости (до ~75 ГПа).

3. Установлено, что результатом воздействия интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением является получение в низко модульных титановых  $\beta$ -сплавах Ti-19Nb-7Mo-14Zr и Ti-28Nb-8Mo-12Zr наноструктурированного состояния с  $d \sim 100$  нм.

4. Использование новых разработанных титановых  $\beta$ -сплавов позволяет существенно снизить модуль упругости (до 75 ГПа) имплантируемого материала по сравнению с широко применяемыми в медицине титановыми сплавами VT1-0 и VT6 с модулем упругости 112 ГПа.

Работа подготовлена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий», тематической карты фундаментальных научных исследований РАН № 0089-2015-0222 и выполнена в рамках Госзадания ИСМАН (№ 45.2).

## Литература

1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. 2009. No. 11–12. С. 69–81.
2. Stráský J., Harcuba P., Václavová K., Horváth K., Landá M., Srba O., Janeček M. Increasing strength of a biomedical Ti–Nb–Ta–Zr alloy by alloying with Fe, Si and O // J. Mechan. Behav. Biomed. Mater. 2017. Vol. 71. P. 329–336.
3. Wong J.Y., Bronzino J.D. Biomaterials. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
4. Gunawarman B., Niinomi M., Akahori T., Souma T., Ikeda M., Tada H. Mechanical properties and microstructure of low cost  $\beta$ -titanium alloys for healthcare applications // Mater. Sci. Eng. C. 2005. Vol. 25. No. 3. P. 304–311.
5. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants: A review // Progr. Mater. Sci. 2009. Vol. 54. P. 397–425.
6. Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandrowski K., Hasirci V. Biomaterials in orthopedics. N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
7. Long Marc, Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a material science perspective // Biomaterials. 1998. Vol. 19. P. 1621–1639.
8. Энгле М. Биоматериалы и биоминерализация / Пер. с нем. под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск: Ветер, 2007.
9. Peterson D.R., Bronzino J.D. Biomechanics principles and applications. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
10. Niinomi M., Nakai M., Heida J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // Acta Biomater. 2012. Vol. 8. I. 11. P. 3888–3903.
11. Leyens C., Peter M. Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
12. Rantner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. 2-nd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
13. Hanawa T., Hiromoto S., Yamamoto A. Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification // Structural biomaterials for the 21 century. New Orleans: TMS, 2001. P. 145–154.
14. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. Vol. 4. P. 445–454.
15. Lee C.M., C.P. Ju, Lin J.H. Chern. Structure-property relationship of cast Ti–Nb alloys // J. Oral Rehabilitation. 2002. Vol. 29. P. 314–322.
16. Коллеров М.Ю., Ильин А.А., Скворцова С.В. Влияние системы и степени легирования на характеристики эффекта запоминания формы титановых сплавов // Металлы. 2001. No. 2. С. 74–78.
17. Шереметьев В.А., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Дубинский С.М., Коротицкий А.В., Филонов С.М., Петржик М.И. Исследование стабильности структуры и сверхупругого поведения термомеханически обработанных сплавов с памятью формы Ti–Nb–Zr и Ti–Nb–Ta // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. No. 4. С. 437–448.
18. Конопацкий А.С., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Коробкова А.А., Филонов М.Р., Прокошкин С.Д. Микроструктура слитков сверхупругих сплавов на основе Ti–Nb медицинского назначения // Металлург. 2016. No. 2. С. 89–93.
19. Niinomi M. Metallic biomaterials // Jap. Soc. Artif. Org. 2008. Vol. 11. No. 3. P. 105–110.
20. Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys // Mater. Sci. Eng. C. 2005. No. 25. P. 363–369.
21. Conzalez M., Pena J., Manero J.M., Arciniegas M., Gil F.J. Design and characterization of new Ti–Nb–Hf alloys // J. Mater. Eng. Perform. 2009. Vol. 18 (5–6). P. 490–495.
22. Nitta K., Watanabe S., Masahashi N. Ni-free Ti–Nb–Sn shape memory alloys // Structural biomaterials for the 21 century. New Orleans: TMS, 2001. P. 25–34.
23. Kawashima A., Watanabe S., Asami K., Hanada S. XPS study of corrosion behavior of Ti–18Nb–4Sn shape memory alloy in a 0,05 mass.% HCl solution // Mater. Trans. 2003. Vol. 44. No. 7. P. 1405–1411.
24. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001.
25. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // Композиты и наноструктуры. 2009. No. 2. С. 5–24.
26. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физ. наук. 2009. Т. 179. No. 4. С. 337–358.
27. Dubinskiy S., Brailovski V., Prokoshkin S., Pushin V., Inaekyan K., Sheremetyev V., Petrzhik M., Filonov M. Structure and properties of Ti–19,7Nb–5,8Ta shape memory

- alloy subjected to thermomechanical Processing including aging // *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22. I. 9. P. 2656—2664.
28. Hao Y.L., Zhang Z.B., Li S.J., Yang R. Microstructure and mechanical behavior of a Ti—24Nb—4Zr—8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 2169—2177.
  29. Václavová K., Stráský J., Veselý J., Gatina S., Polyakova V., Semenova I., Janeček M. Evolution of microstructure and microhardness in Ti—15Mo  $\beta$ -Ti alloy prepared by high pressure torsion // *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 879. I. 9. P. 2555—2560.
  30. Gatina S., Semenova I., Leuthold J., Valiev R. Nanostructuring and phase transformations in the  $\beta$ -Alloy Ti-15Mo during high-pressure torsion // *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17. No. 12. P. 1742—1747.
  31. Janeček M., Čížek J., Stráský J., Václavová K., Hruška P., Polyakova V., Gatina S., Semenova I. Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion // *Mater. Charact.* 2014. Vol. 98. P. 233—240.
  32. Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Cho K., Hieda J., Toda-ka Y., Miyazaki T. Mechanical properties of a medical  $\beta$ -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. C.* 2013. Vol. 33. P. 2499—2507.
  33. Golosova O.A., Ivanov M.B., Vershinina T.N., Kolobov Yu.R. Structure and properties of low modulus titanium alloy Ti—26Nb—7Mo—12Zr // *Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. No. 2. P. 204—209.
  34. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Голосова О.А., Кардашев Б.К., Кадоццев А.Г., Нарыкова М.В., Иванов М.Б., Вершинина Т.Н. Упруго-пластические свойства низко модульного  $\beta$ -сплава на основе титана // *Журн. техн. физики.* 2013. Т. 83. Вып. 10. С. 38—43.
  35. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Dvorak J., Sklenicka V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B. Elastic modulus, microplastic properties and durability of titanium alloys for biomedical applications // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 45. No. 1/2. P. 42—51.
  36. Кудряшов С.И., Голосова О.А., Колобова А.Ю., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В. Сравнительное исследование особенностей наноструктурирования поверхностного рельефа  $\alpha$ - и  $\beta$ -титановых сплавов при импульсном фемтосекундном лазерном облучении // *Композиты и наноструктуры.* 2014. Т. 6. No. 3. С. 2—11.
  37. Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Раточка И.В. Особенности субмикроструктурной структуры и ее влияние на механические свойства титановых сплавов // *Вопр. материаловедения.* 2008. Т. 2 (54). С. 43—50.

## References

1. Kolobov Yu.R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings. *Nanotechnol. Russ.* 2009. Vol. 4. No. 11—12. P. 758—775.
2. Stráský J., Harcubaa P., Václavová K., Horváth K., Landa M., Srba O., Janeček M. Increasing strength of a biomedical Ti—Nb—Ta—Zr alloy by alloying with Fe, Si and O. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.* 2017. Vol. 71. P. 329—336.
3. Wong J.Y., Bronzino J.D. *Biomaterials.* Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
4. Gunawarman B., Niinomi M., Akahori T., Souma T., Ikeda M., Tada H. Mechanical properties and microstructure of low cost  $\beta$ -titanium alloys for healthcare applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2005. Vol. 25. No. 3. P. 304—311.
5. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants: A review. *Progr. Mater. Sci.* 2009. Vol. 54. P. 397—425.
6. Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandowski K., Hasirci V. *Biomaterials in orthopedics.* N.Y.: Marcel Dekker, 2004.
7. Long Marc, Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a material science perspective. *Biomaterials.* 1998. Vol. 19. P. 1621—1639.
8. Epple M. *Biomaterialien und biomineralisation.* Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag, 2003.
9. Peterson D.R., Bronzino J.D. *Biomechanics principles and applications.* Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
10. Niinomi M., Nakai M., Heida J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2012. Vol. 8. I. 11. P. 3888—3903.
11. Leyens C., Peter M. *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
12. Ranter B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine.* 2-nd ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
13. Hanawa T., Hiromoto S., Yamamoto A. Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification. In: *Structural biomaterials for the 21 century.* New Orleans: TMS, 2001. P. 145—154.
14. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. Vol. 4. P. 445—454.
15. Lee C.M., C.P. Ju, Lin J.H. Chern. Structure-property relationship of cast Ti—Nb alloys. *J. Oral Rehabilitation.* 2002. Vol. 29. P. 314—322.
16. Kollerov M.Yu., Il'in A.A., Skvortsova S.V. Vliyanie sistemy i stepeni legirovaniya na kharakteristiki efekta zapomi-

- naniya formy titanovykh splavov [Effect of system and degree of alloying on the characteristics of shape memory effect of titanium alloys]. *Metally*. 2001. No. 2. P. 74–78.
17. Sheremet'ev V.A., Prokoshkin S.D., Brailovskii V., Dubinskii S.M., Korotitskii A.V., Filonov S.M., Petrzhik M.I. Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape-memory alloys. *Phys. Met. Metallogr.* 2015. Vol. 116. No. 4. P. 413–422.
  18. Konopatskii A.S., Zhukova Yu.S., Dubinskii S.M., Korobkova A.A., Filonov M.R., Prokoshkin S.D. Microstructure of superplastic alloys based on Ti–Nb for medical purposes. *Metallurgist*. 2016. Vol. 60. P. 223–228.
  19. Niinomi M. Metallic biomaterials. *Jap. Soc. Artif. Org.* 2008. Vol. 11. No. 3. P. 105–110.
  20. Sakaguchi N., Niinomi M., Akahori T., Takeda J., Toda H. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys. *Mater. Sci. Eng. C*. 2005. No. 25. P. 363–369.
  21. Conzalez M., Pena J., Manero J.M., Arciniegas M., Gil F.J. Design and characterization of new Ti–Nb–Hf alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2009. Vol. 18(5–6). P. 490–495.
  22. Nitta K., Watanabe S., Masahashi N. Ni-free Ti–Nb–Sn shape memory alloys. In: *Structural biomaterials for the 21 century*. New Orleans: TMS, 2001. P. 25–34.
  23. Kawashima A., Watanabe S., Asami K., Hanada S. XPS study of corrosion behavior of Ti–18Nb–4Sn shape memory alloy in a 0,05 mass. % HCl solution. *Mater. Trans.* 2003. Vol. 44. No. 7. P. 1405–1411.
  24. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P. Grain-boundary diffusion and properties of nanostructured materials. UK: Cambridge Int. Science Publishing, 2007.
  25. Kolobov Yu.R., Lipnitskii A.G., Ivanov M.B., Golosov E.V. Rol' diffuzionno-kontroliruemyykh protsessov v formirovaniy struktury i svoystv metallicheskikh nanomaterialov [Role of the diffusion-controlled processes in the formation of structure and properties of metallic materials]. *Composity i nanostructurey*. 2009. No. 2. P. 5–24.
  26. Andrievskii R.A., Glezer A.M. Prochnost' nanostruktur [Strength of nanostructures]. *Uspeski fizicheskikh nauk*. 2009. Vol. 179. No. 4. P. 337–358.
  27. Dubinskiy S., Brailovskii V., Prokoshkin S., Pushin V., Inaekyan K., Sheremetyev V., Petrzhik M., Filonov M. Structure and properties of Ti–19,7Nb–5,8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical Processing including aging. *J. Mater. Eng. Perform.* 2013. Vol. 22. I. 9. P. 2656–2664.
  28. Hao Y.L., Zhang Z.B., Li S.J., Yang R. Microstructure and mechanical behavior of a Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling. *Acta Mater.* 2012. Vol. 60. P. 2169–2177.
  29. Václavová K., Stráský J., Veselý J., Gatina S., Polyakova V., Semenova I., Janeček M. Evolution of microstructure and microhardness in Ti-15Mo  $\beta$ -Ti alloy prepared by high pressure torsion. *Mater. Sci. Forum*. 2016. Vol. 879. I. 9. P. 2555–2560.
  30. Gatina S., Semenova I., Leuthold J., Valiev R. Nanostructuring and phase transformations in the  $\beta$ -Alloy Ti-15Mo during high-pressure torsion. *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17. No. 12. P. 1742–1747.
  31. Janeček M., Čížek J., Stráský J., Václavová K., Hruška P., Polyakova V., Gatina S., Semenova I. Microstructure evolution in solution treated Ti15Mo alloy processed by high pressure torsion. *Mater. Charact.* 2014. Vol. 98. P. 233–240.
  32. Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., Cho K., Hieda J., Todaoka Y., Miyazaki T. Mechanical properties of a medical  $\beta$ -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. Vol. 33. P. 2499–2507.
  33. Golosova O.A., Ivanov M.B., Vershinina T.N., Kolobov Yu.R. Structure and properties of low modulus titanium alloy Ti–26Nb–7Mo–12Zr. *Mater. Sci. Technol.* 2013. Vol. 29. No. 2. P. 204–209.
  34. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B., Vershinina T.N. Elastoplastic properties of a low-modulus titanium-based  $\beta$  alloy. *Technical Phys.* 2013. Vol. 58. No. 10. P. 1432–1436.
  35. Betekhtin V.I., Kolobov Yu.R., Golosova O.A., Dvorak J., Sklenicka V., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Narykova M.V., Ivanov M.B. Elastic modulus, microplastic properties and durability of titanium alloys for biomedical applications. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. Vol. 45. No. 1/2. P. 42–51.
  36. Kydryashov S.I., Golosova O.A., Kolobova A.Yu., Kolobov Yu.R., Golosov E.V. Sravnitel'noe issledovanie osobennosti nanostrukturirovaniya poverkhnostnogo rel'efa  $\alpha$ - i  $\beta$ -titanovykh splavov pri impul'snom femtosekundnom lazernom obluchenii [Comparative investigation of the features of the nanostructuring surface relief of  $\alpha$ - and  $\beta$ -titanium alloys at pulsed femtosecond laser irradiation]. *Compozity i nanostructurey*. 2014. Vol. 6. No. 3. P. 2–11.
  37. Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Ratochka I.V. Osobennosti submikrokristallicheskoj struktury i ee vliyanie na mekhanicheskie svoystva titanovykh splavov [Features of submicrocrystalline structure and its effect on mechanical properties of titanium alloys]. *Voprosy materialovedeniya*. 2008. Vol. 2 (54). P. 43–50.

Посвящается светлой памяти профессора Г.А. Меерсона – выдающегося ученого с мировым именем, стоявшего у истоков редкометалльной и твердосплавной промышленности

УДК: 621.762.5

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58

## СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ WC–50%CO, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ TaC

© 2018 г. А.А. Зайцев, И.Ю. Коняшин, Е.Н. Авдеенко, Н.В. Швындина, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.03.18 г., доработана 04.04.18 г., подписана в печать 06.04.18 г.

Изучены структура и магнитные свойства модельных высококобальтовых сплавов WC–50%Co с различным содержанием углерода и добавками TaC в количестве 1,6–5,6 мас.%. Модельные сплавы получены жидкофазным спеканием порошковых смесей при температуре 1420 °С, а их состав описывается формулой (мас.%): 50Co + 50WC + xTaC + yC, где x = 0; 1,6; 2,6; 3,6; 4,6; 5,6 мас.%, а y = 0; 0,2; 0,5 мас.%. Показано, что во всех исследованных сплавах присутствуют выделения фазы (Ta,W)C, причем при концентрации TaC до 3,6 мас.% выделения (Ta,W)C имеют игольчатую форму, а при ≥3,6 мас.% TaC форма зерен (Ta,W)C становится сферической. Выделения (Ta,W)C расположены как в связующей фазе, так и по границам зерен WC. Период решетки фазы (Ta,W)C в сплавах с пониженным содержанием углерода лежит в интервале от 0,4438 нм для сплава с 1,6 % TaC до 0,4451 нм для сплава с 4,6 % TaC. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что концентрация растворенного вольфрама в кобальтовой фазе сильно зависит от общего содержания углерода в сплаве, не зависит от доли TaC и составляет для сплавов с высоким, повышенным и пониженным содержаниями углерода 7, 12 и 17 мас.% соответственно. В сплавах с пониженным и повышенным содержаниями углерода добавка TaC приводит к росту коэрцитивной силы на 875 А/м и снижению магнитного насыщения на 5–10 Гс·м<sup>3</sup>/г. Проведенные исследования позволили выдвинуть гипотезу о возможности формирования в связующей фазе дисперсных танталсодержащих выделений.

**Ключевые слова:** TaC, ингибитор роста зерна, твердые сплавы, магнитные свойства, структура.

**Зайцев А.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: aazaitsev@bk.ru.

**Коняшин И.Ю.** – канд. техн. наук, вед. эксперт кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: konyashini@gmail.com.

**Авдеенко Е.Н.** – аспирант, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

**Швындина Н.В.** – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Зайцев А.А., Коняшин И.Ю., Авдеенко Е.Н., Швындина Н.В., Левашов Е.А. Структура и магнитные свойства модельных сплавов WC–50%Co, содержащих добавки TaC // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 49–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58.

Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Avdeenko E.N., Shvyndina N.V., Levashov E.A.

### Structure and magnetic properties of WC–50%Co model alloys containing TaC additives

The structure and magnetic properties of model high-cobalt WC–50%Co alloys with different carbon content and 1,6–5,6 wt.% TaC additives are studied. Model alloys are obtained by liquid-phase sintering of powder mixtures at 1420 °C, and their composition is described by the formula: 50%Co + 50%WC + xTaC + yC, where x = 0; 1,6; 2,6; 3,6; 4,6; 5,6 wt.%, y = 0; 0,2; 0,5 wt.%. It is shown that (Ta,W)C phase precipitates are present in all the investigated alloys, whereby at up to 3,6 wt.% TaC concentration the (Ta,W)C grains have a needle shape, and at ≥3,6 wt.% TaC concentration the shape of the (Ta,W)C grains becomes spherical. (Ta,W)C phase precipitates are located both in the Co-binder and along the WC grain boundaries. The (Ta,W)C phase lattice parameter in low-carbon alloys lies in the range from 0,4438 nm for the 1,6 % TaC alloy up to 0,4451 nm for the 4,6 % TaC alloy. According to EDX analysis, the concentration of dissolved tungsten in the cobalt phase is independent of the TaC content and strongly depends on the total carbon content, and for alloys with high, elevated and low carbon content it is 7, 12 and 17 wt.%, respectively. TaC addition in alloys with a low and elevated carbon content leads to an increase in coercive force by 875 A/m and a decrease in magnetic saturation

by 5–10 Gs·m<sup>3</sup>/g. The experimental results allowed putting forward a hypothesis about the possibility of forming dispersed tantalum-containing precipitates in the binder phase.

**Keywords:** TaC, grain growth inhibitor, hardmetals, magnetic properties, structure.

**Zaitsev A.A.** – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: aazaitsev@bk.ru.

**Konyashin I.Yu.** – Cand. Sci. (Tech.), leading expert of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninkii pr., 4). E-mail: konyashini@gmail.com.

**Avdeenko E.N.** – postgraduate student, engineer of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: avdeenko.misis@mail.ru.

**Shvyndina N.V.** – engineer of the Scientific-educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: natali19-03@list.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-educational Centre SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** Zaitsev A.A., Konyashin I.Yu., Avdeenko E.N., Shvyndina N.V., Levashov E.A. *Struktura i magnitnye svoystva model'nykh splavov WC–50%Co, sodержashchikh dobavki TaC. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 3. P. 49–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-49-58.

## Введение

Основной промышленной технологией получения твердых сплавов является жидкофазное спекание предварительно сформованных гомогенных смесей карбида вольфрама с кобальтом, что неизбежно приводит к росту карбидных зерен из-за термодинамически выгодных процессов перекристаллизации на стадиях твердофазного [1–3] и жидкофазного [4, 5] спекания. Известно, что механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов в значительной степени определяются размером зерна карбидной фазы [6, 7]. Эффективным способом подавления процесса перекристаллизации через жидкую фазу является введение в состав сплава ингибиторов роста карбидного зерна (ИРКЗ), среди которых наиболее сильным ингибирующим эффектом обладают карбиды переходных металлов VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC, NbC, ZrC и др. [8–13]. Суммарное содержание ИРКЗ в твердых сплавах обычно меньше их предела растворимости в связующей фазе, что позволяет избежать выделения избыточных карбидных фаз на основе ИРКЗ, негативно влияющих на механические свойства твердых сплавов, в частности предел прочности при изгибе. Примечательно, что ИРКЗ применяются в производстве как мелкозернистых, так и крупнозернистых [14] твердых сплавов. Для крупнозернистых твердых сплавов использование ИРКЗ позволяет получать сплавы с узким распределением по размеру карбидного зерна, а также подавить так называемый аномальный рост зерна [15, 16].

Карбид тантала (TaC) является фактически единственным ИРКЗ, вводимым в состав крупнозер-

нистых твердых сплавов, работающих в условиях высоких ударных нагрузок, поскольку его добавки практически не влияют на прочностные характеристики твердых сплавов. При этом известно, что TaC относится к эффективным ИРКЗ [17–19]. Очевидно, что высокие прочностные характеристики твердых сплавов, содержащих легирующие добавки TaC, объясняются отсутствием сегрегации тантала по межзерненным границам WC/WC, что было установлено в [20] методом атомно-зондовой томографии. В этой работе также было показано, что в сплавах WC–10%Co с добавками TaC на границах WC/Co присутствует слой толщиной около 4 нм, обогащенный атомами Ta. Примечательно, что TaC имеет практически нулевую растворимость в WC, а растворимость Ta в кобальте весьма незначительна и сильно зависит от содержания углерода в сплаве, увеличиваясь с ростом температуры [21]. Растворимость TaC в кобальте качественно подобна растворимости WC в Co, что позволяет выдвинуть гипотезу о возможности формирования дисперсных танталсодержащих выделений (например, фазы Co<sub>3</sub>Ta или Co<sub>3</sub>(W,Ta)) в связующей фазе по аналогии с образованием нановыделений в подвергнутых термообработке сплавах WC–Co с пониженным содержанием углерода, связка которых содержит значительные количества растворенного вольфрама [22–26]. Хотя до настоящего времени наличие дисперсных выделений в сплавах WC–TaC–Co экспериментально не подтверждено, выдвинутая гипотеза отчасти подтверждается результатами расчетов методом

функционала электронной плотности для сплавов Co—Ta [27].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавок TaC на структуру и магнитные свойства модельных высококобальтовых сплавов WC—50%Co, содержащих различные количества TaC.

## Методика исследований

Объектом исследования являлись модельные высококобальтовые сплавы системы Co—W—C с различными содержаниями углерода и TaC, составы которых представлены в табл. 1. Получение сплавов с различным содержанием общего углерода осуществлялось за счет введения в исходные смеси либо металлического вольфрама, либо углерода (сажи).

Таблица 1

### Состав и маркировка модельных высококобальтовых сплавов

Маркировка	Состав сплава, мас. %	Содержание углерода
0	50WC + 50Co	Нормальное
T1,6+	48,2WC + 0,2C + 50Co + 1,6TaC	Повышенное
T2,6+	47,2WC + 0,2C + 50Co + 2,6TaC	Повышенное
T3,6+	47,2WC + 0,2C + 50Co + 3,6TaC	Повышенное
T4,6+	45,2WC + 0,2C + 50Co + 4,6TaC	Повышенное
T5,6+	44,2WC + 0,2C + 50Co + 5,6TaC	Повышенное
T1,6++	47,9WC + 50Co + 0,5C + 1,6TaC	Высокое
0–	45WC + 5W + 50Co	Пониженное
T1,6–	43,4WC + 5W + 50Co + 1,6TaC	Пониженное
T2,6–	42,4WC + 5W + 50Co + 2,6TaC	Пониженное
T3,6–	41,4WC + 5W + 50Co + 3,6TaC	Пониженное
T4,6–	40,4WC + 5W + 50Co + 4,6TaC	Пониженное
T5,6–	39,4WC + 5W + 50Co + 5,6TaC	Пониженное

Таблица 2

### Свойства исходных порошков

Вещество	Марка	Производитель	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
WC	WC3	АО «Компания «Вольфрам», Россия	3,1 (FSS)	WC > 99,9 C <sub>общ</sub> = 6,12
Co	Extrafine	Umicore, Бельгия	1,5 (FSS)	Co > 99,99
W	W0.8	АО «Компания «Вольфрам», Россия	0,8 (FSS)	W > 99,6
TaC	HGS	H.C. Starck, Германия	<2	TaC > 99,8
C (сажа)	П804Т	ТУ 38-1154-88, Россия	0,2	–

Для изготовления модельных высококобальтовых сплавов использовались порошки WC, Co, W, TaC, C со свойствами, обобщенными в табл. 2.

Смешивание исходных порошков проводилось в шаровой вращающейся мельнице в течение 8 ч при соотношении шаров и материалов 3 : 1 в среде гексана. Формование смесей осуществлялось в стальных пресс-формах при осевом давлении 150 МПа, затем полученные формовки спекались в алундовых тиглях при температуре 1420 °С в течение 60 мин в вакууме.

Подготовку металлографических шлифов проводили на установке «Rotopol-1» (фирма «Struers», Дания) по стандартной методике с использованием шлифовальных алмазных дисков и алмазных суспензий с размером зерна 9, 6, 3 и 1 мкм. Микроструктуру полученных сплавов и их химический состав исследовали методом растровой электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, позволяющим проводить микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) структурных составляющих. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения при углах  $2\theta = 10\div110^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$ .

Коэрцитивную силу образцов измеряли на приборе «Koerzimat Förster 1.097 HСJ» (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Магнитное насыщение определяли на приборе «Setaram D6025» (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14.

## Результаты и их обсуждение

Типичные микроструктуры, карты и профили распределения элементов модельных сплавов

представлены на рис. 1—3. У контрольного модельного образца 0 с нормальным содержанием углерода, не содержащего TaC (рис. 1, а), была двухфазная структура, состоящая из зерен WC и связки на основе  $\gamma$ -фазы (твердый раствор на основе кобальта), причем зерна карбида вольфрама имели призматический габитус. Округлые зерна WC в микроструктуре отсутствуют, что характерно для промышленных твердых сплавов с нормальным содержанием углерода.

Микроструктура сплава T1,6+ (рис. 1, б) с повышенным содержанием углерода, содержащего 1,6 % TaC, включала зерна WC, связку на основе Co ( $\gamma$ -фаза) и вторую карбидную фазу (Ta,W)C. Фаза (Ta,W)C на основе карбида тантала имела иголь-

чатую форму и кристаллизовалась как в объеме связки, так и на границе раздела «карбид вольфрама — кобальт» (рис. 3, б). Морфология и характер распределения зерен второй карбидной фазы позволяют предположить, что она кристаллизуется из жидкой фазы в процессе охлаждения от температуры спекания, т.е. в данном случае содержание TaC было ниже предела его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания.

Микроструктура сплава T2,6+ с повышенным содержанием углерода, содержащего 2,6 % TaC, качественно подобна микроструктуре образца T1,6+, но с увеличенным содержанием второй карбидной фазы (Ta,W)C (рис. 1, в), т.е. данное содержание TaC соответствует значению, лежащему

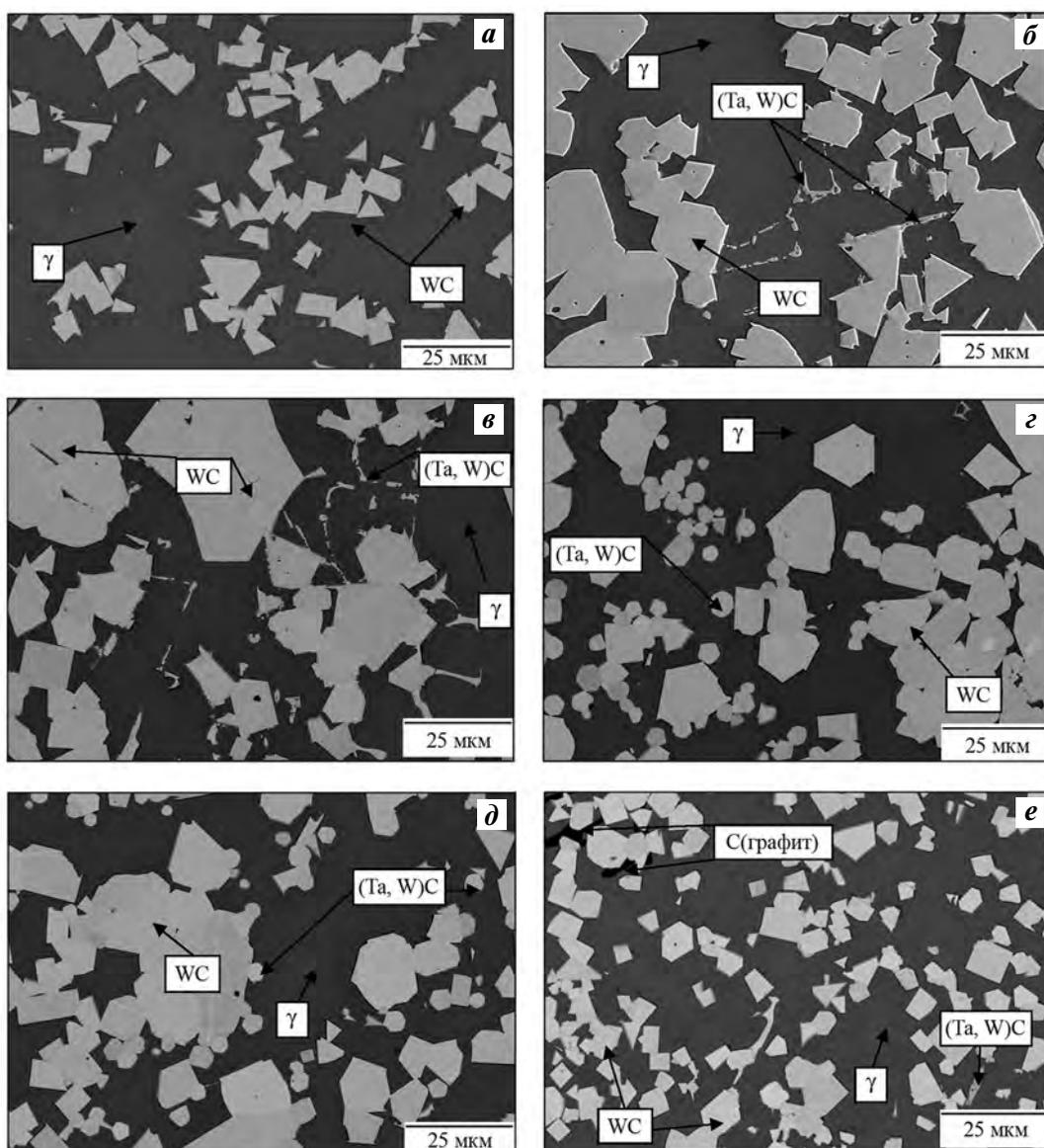


Рис. 1. Микроструктуры сплавов 0 (а), T1,6+ (б), T2,6+ (в), T3,6+ (г), T4,6+ (д), T1,6++ (е)

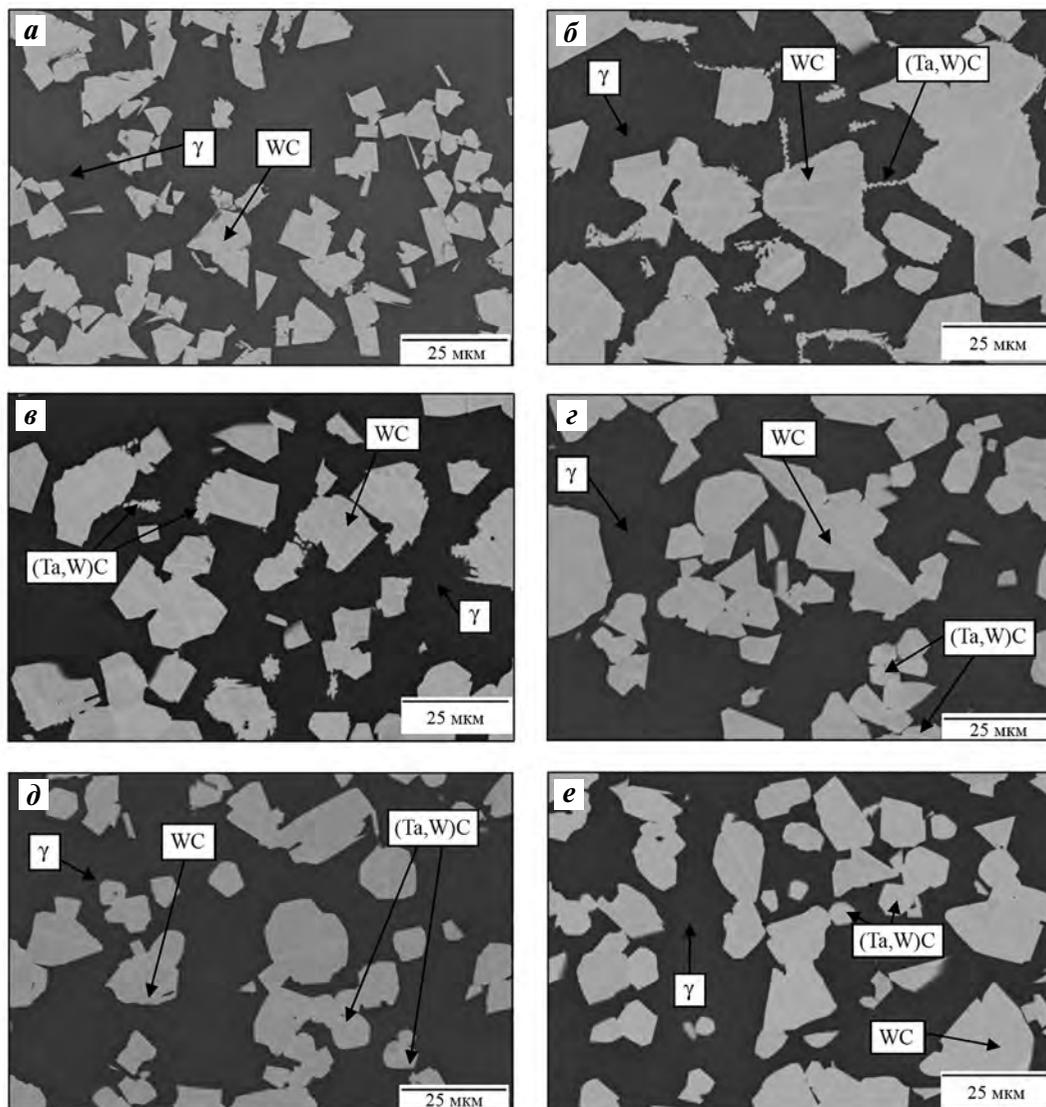


Рис. 2. Микроструктуры сплавов 0– (а), Т1,6– (б), Т2,6– (в), Т3,6– (г), Т4,6– (д), Т5,6– (е)

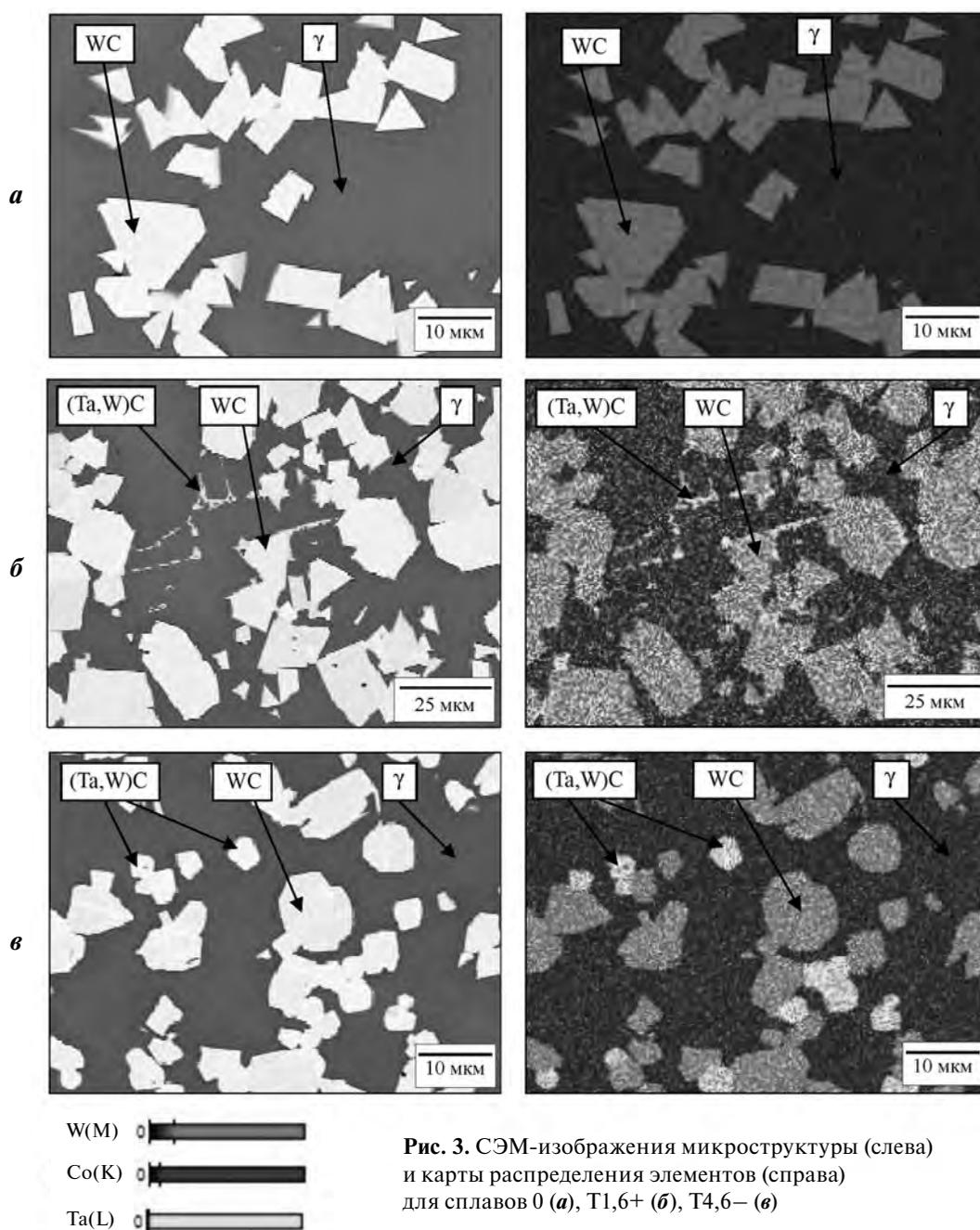
ниже предела его растворимости в расплаве при температуре спекания.

В отличие от образцов сплавов с повышенным содержанием углерода, содержащих 1,6 и 2,6 % TaC, микроструктура которых включает игольчатые включения второй карбидной фазы на основе (Ta,W)C (рис. 1, б, в), микроструктура сплавов с повышенной долей углерода и содержанием 3,6 и 4,6 % TaC (рис. 1, г и д) характеризуется преимущественно округлыми зернами (Ta,W)C. Можно предположить, что зерна (Ta,W)C присутствовали в структуре сплава при жидкофазном спекании, поскольку содержание TaC превышает предел его растворимости в жидкой фазе при температуре спекания. Сплав Т1,6++ с сильным избытком углерода (рис. 1, е), содержащий 1,6 % TaC, помимо

фазы (Ta,W)C в виде игольчатых выделений, зерен WC и матричной  $\gamma$ -фазы содержал включения графита. В сплавах с повышенным содержанием углерода (сплавы Т1,6+ ... Т5,6+) выделения графита не наблюдались, что связано с некоторым обезуглероживанием сплава в процессе спекания по причине присутствия в исходной шихте адсорбированного или химически связанного кислорода.

Контрольный модельный образец 0– с пониженным содержанием углерода, не содержащий TaC, состоял из двух структурных составляющих — WC и  $\gamma$  (рис. 2, а) и по составу находился вблизи границы образования  $\eta$ -фазы, согласно диаграмме фазового состояния W—Co—C.

В сплавах с пониженным содержанием углерода, содержащих 1,6 и 2,6 % TaC (Т1,6– и Т2,6–),



**Рис. 3.** СЭМ-изображения микроstructures (слева) и карты распределения элементов (справа) для сплавов 0 (*a*), T1,6+ (*б*), T4,6– (*в*)

помимо WC и  $\gamma$ -фазы присутствуют выделения (Ta,W)C, которые располагаются в объеме  $\gamma$ -фазы и по границам зерен WC (рис. 2, б, в). Как и в случае сплавов с повышенной долей углерода (T1,6+ и T2,6+), морфология и характер выделения зерен (Ta,W)C в образцах с низким содержанием углерода позволяют предположить, что они кристаллизуются из расплава на основе Co, в состав которого входят тантал, вольфрам и углерод, при охлаждении от температуры спекания, т.е. в данном случае содержание TaC при температуре

спекания было ниже предела его растворимости в расплаве.

В сплавах с пониженной концентрацией углерода, содержащих 3,6 % TaC и более, микроstructure также трехфазная (WC,  $\gamma$ -фаза и (Ta,W)C), но морфология зерен (Ta,W)C изменилась с игольчатой на округлую.

Результаты исследования элементного состава структурных составляющих модельных сплавов методом МРСА приведены в табл. 3. Состав  $\gamma$ -фазы сильно зависит от содержания углерода. Сплавы с

Таблица 3  
Состав, %, структурных составляющих по данным МРСА

Сплав	γ-фаза				(Ta,W)C			
	Co	W	C	Ta	Co	W	C	Ta
0	84,2	11,9	3,9	—	—	—	—	—
T1,6+	82,8	12,2	4,0	1	5,1	2,1	8,5	84,3
T2,6+	83,4	12,4	3,5	0,7	4,6	2	8,3	85,1
T3,6+	83,5	12,2	3,6	0,7	1,8	1,1	8,7	88,4
T4,6+	84,1	11,8	3,5	0,6	1,7	0,9	9,6	87,8
T5,6+	83,2	12,6	3,9	0,3	2,7	0,5	8,3	88,5
T1,6++	88,5	6,9	4,2	0,4	2,2	1,1	10,1	86,6
0-	80,3	16,9	2,8	—	—	—	—	—
T1,6-	80,1	16,3	2,9	0,7	5,1	3,2	7,6	84,1
T2,6-	78,3	18,2	3,0	0,5	4,8	2,4	8,8	84,0
T3,6-	78,6	17,5	3,3	0,6	1,8	0,9	8,5	88,8
T4,6-	78,6	17,6	3,2	0,6	1,8	0,4	9,4	88,4
T5,6-	77,2	18,1	3,5	1,2	2,2	0,2	8,7	88,9

низкой концентрацией углерода (0-, T1,6-, T2,6-, T3,6-, T4,6-, T5,6-) имели содержание растворенного в γ-фазе вольфрама  $17,4 \pm 0,8$  мас.%, которое слабо зависело от концентрации TaC в сплаве. Для сплава с избытком углерода (T1,6++) содержание вольфрама в связке составило 6,9 %, а в сплавах с нормальным содержанием углерода в связке растворялось около 12 % вольфрама.

По данным МРСА, в зернах (Ta,W)C присутствует Co в количестве 1,7–5,1 %, что, вероятнее всего, является артефактом и связано с недостаточной локальностью области анализа, из-за чего вторичное рентгеновское излучение частично формируется за счет взаимодействия электронного пучка с γ-фазой на основе Co. Кривые, характеризующие распределение элементов в зернах (Ta,W)C и представленные на рис. 4, полностью подтверждают это предположение. Примечательно, что в сплавах с пониженным содержанием углерода зерна WC имеют округлую форму, что обусловлено подавлением процесса рекристалли-

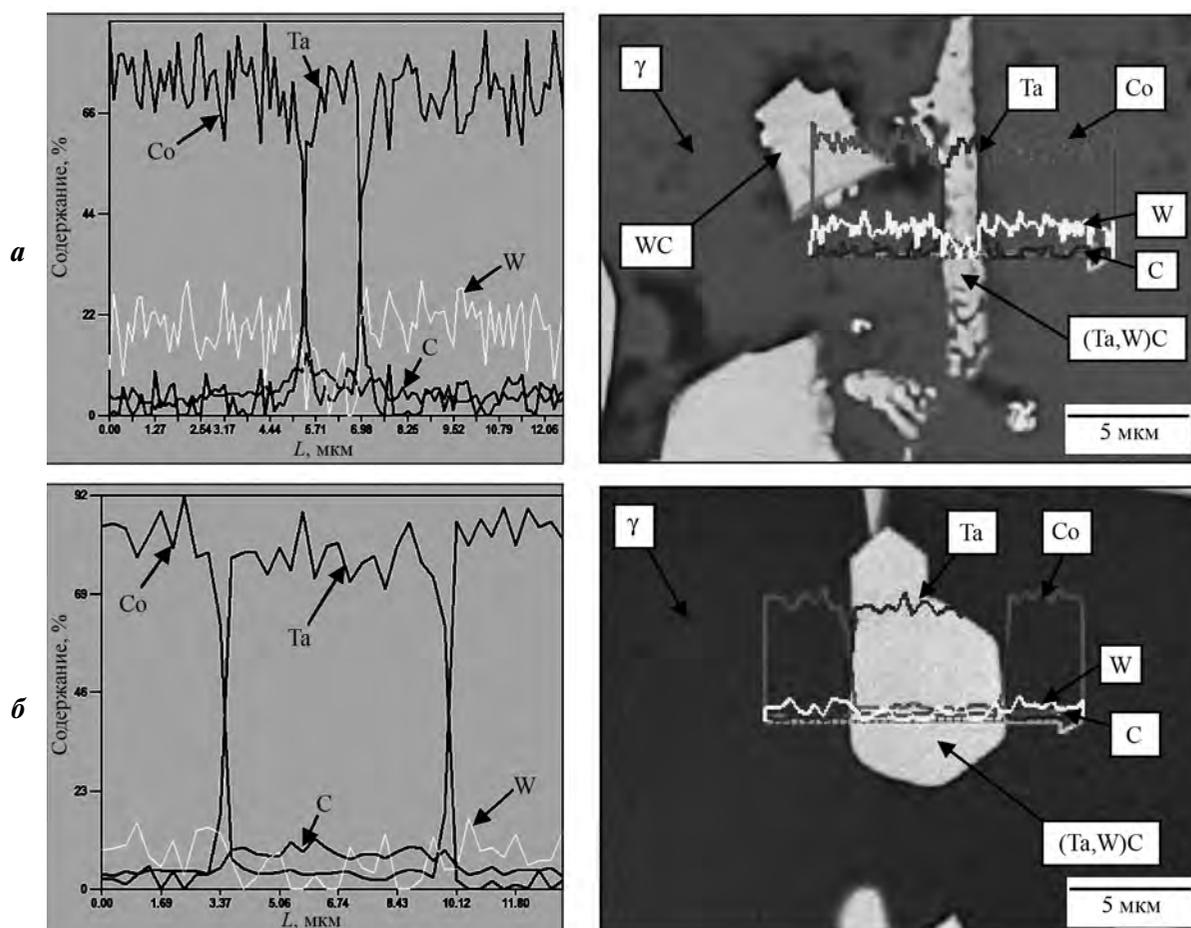
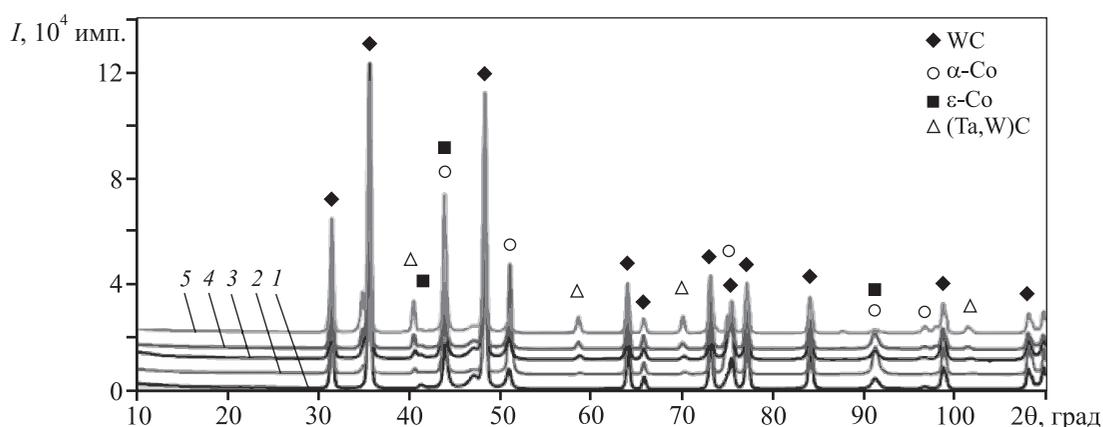


Рис. 4. Графики распределения элементов (слева) и профили распределения элементов (справа), наложенные на фотографии микроструктуры, для сплавов T1,6- (а) и T5,6+ (б)



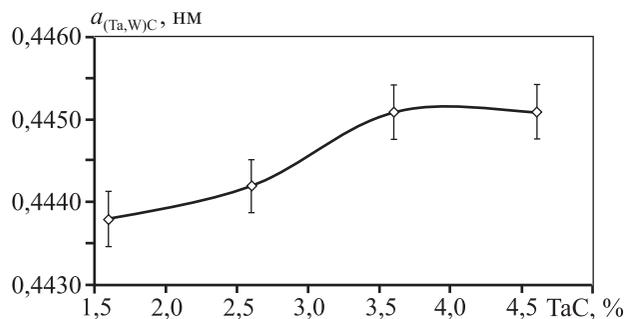
**Рис. 5.** Рентгеновские спектры сплавов с пониженным содержанием углерода  
Сплавы: 0– (1), Т1,6– (2), Т2,6– (3), Т3,6– (4), Т4,6– (5)

зации через жидкую фазу и подробно описано в работах [22, 28].

По результатам РФА, сплавы с пониженным содержанием углерода имели 4 фазы: WC, двойной карбид на основе карбида тантала (Ta,W)C, а также высокотемпературную кубическую ( $\alpha$ -Co) и низкотемпературную гексагональную ( $\epsilon$ -Co) модификации кобальта (рис. 5).

Увеличение содержание TaC в сплавах слабо влияет на соотношение кубической и гексагональной модификаций в связующей фазе. Период решетки фазы (Ta,W)C в сплавах с пониженной долей углерода лежит в интервале от 0,4438 нм для сплава Т1,6– до 0,4451 нм для сплава Т4,6–. После достижения концентрации TaC в 3,6 мас.% период решетки образующейся фазы (Ta,W)C остается неизменным при дальнейшем росте содержания карбида тантала (см. рис. 6).

Результаты измерения коэрцитивной силы модельных образцов с пониженным содержанием



**Рис. 6.** Зависимость периода решетки фазы (Ta,W)C от концентрации TaC в высококобальтовых сплавах с пониженным содержанием углерода (Т1,6–, Т2,6–, Т3,6–, Т4,6–)

углерода (0–, Т1,6–, Т2,6–, Т3,6–, Т4,6–, Т5,6–), приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что данная характеристика заметно возрастает в результате введения TaC. Это явление наблюдается для всех образцов, содержащих карбид тантала, в сравнении с низкоуглеродистым образцом без карбида тантала (сплав 0–). Повышение коэрцитивной силы при введении TaC в сплав с пониженным содержанием углерода может быть связано как с выделением дисперсных танталсодержащих выделений в связующей фазе, так и с измельчением микроструктуры сплава за счет проявления эффекта ингибирования роста зерен WC.

Результаты измерения магнитного насыщения образцов с низким содержанием углерода показывают, что величина магнитного насыщения снижается в результате введения TaC. Это свидетельствует о том, что часть Co связывается в немагнитную фазу (например,  $\eta$ -фазу или интерметаллидную фазу систем Ta–W–Co или Ta–Co). Можно предположить, что образование немагнитной фазы происходит путем выпадения наночастиц в кобальтовой связке, поскольку макровключений немагнитных фаз, содержащих кобальт, в структуре не наблюдалось.

У сплавов с повышенным содержанием углерода максимальной коэрцитивной силой обладает сплав с 1,6 % TaC. Данный образец также имеет минимальные значения магнитного насыщения. В данном случае представляется возможным выделение наночастиц в связке. Повышение коэрцитивной силы в сплаве с наименьшим содержанием TaC по причине измельчения зерна WC представляется маловероятным, поскольку коэрцитивная сила должна была бы увеличиваться с ростом кар-

Таблица 4  
Магнитные свойства высококобальтовых сплавов

Маркировка сплава	Коэрцитивная сила, А/м	Магнитное насыщение, Гс·м <sup>3</sup> /г
0	1750 ± 85	72,5 ± 1,1
T1,6+	2630 ± 82	61,8 ± 1,0
T2,6+	1670 ± 81	70,9 ± 0,9
T3,6+	1750 ± 79	66,5 ± 1,1
T4,6+	1750 ± 88	71,0 ± 1,2
T5,6+	1910 ± 81	70,9 ± 0,8
T1,6++	2550 ± 86	74,6 ± 1,2
0–	1590 ± 77	66,6 ± 0,8
T1,6–	1910 ± 88	62,8 ± 1,1
T2,6–	1990 ± 86	65,1 ± 1,0
T3,6–	1990 ± 94	61,5 ± 0,8
T4,6–	1990 ± 91	62,2 ± 1,2
T5,6–	1750 ± 90	61,5 ± 1,3

бида тантала в сплаве. Так же как и для сплавов с пониженным содержанием углерода, значительное уменьшение магнитного насыщения в результате добавления TaC свидетельствует об образовании немагнитной Co-содержащей фазы, которая с большой вероятностью выпадает в виде наночастиц в объеме связки модельных образцов.

## Выводы

1. Изучена микроструктура высококобальтовых сплавов с добавками 1,5–5,6 мас.% TaC, обладающих различным содержанием углерода. Показано, что во всех этих сплавах присутствуют выделения фазы (Ta,W)C.

2. При концентрации TaC до 3,6 мас.% выделения (Ta,W)C имеют игольчатую форму, что свидетельствует о полном растворении TaC в расплаве при температуре спекания с последующей кристаллизацией из жидкой фазы игольчатых зерен (Ta,W)C.

3. При концентрации TaC ≥ 3,6 мас.% форма зерен (Ta,W)C становится сферической, что свидетельствует о достижении при температуре спекания предела растворимости TaC в кобальтовом расплаве. В результате избыточный тантал перекристаллизовывается на зернах (Ta,W)C, не растворившихся в жидкой фазе, и форма зерен изменяется.

4. По результатам исследования элементного состава  $\gamma$ -фазы установлено, что концентрация растворенного вольфрама в кобальтовой фазе сильно зависит от общего содержания углерода в сплаве, не зависит от содержания TaC и составляет для сплавов с высоким, повышенным и пониженным содержаниями углерода 7, 12 и 17 мас.% соответственно.

5. В сплавах с пониженным и повышенным содержаниями углерода добавка TaC приводит к значительному росту коэрцитивной силы и уменьшению магнитного насыщения. Сделано предположение, что добавки TaC, помимо ингибирующего эффекта, способствуют формированию в связующей фазе дисперсных Co- и Ta-содержащих наночастиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.575.21.0156, проект RFMEFI57517X0156, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».*

## Литература/References

1. Fang Z., Eason J.W. Study of nanostructured WC—Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 1995. Vol. 13. P. 297—303.
2. Fang Z., Maheshwari P., Wang X., Sohn H.Y., Griffio A., Riley R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC—Co powders. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2005. Vol. 23. P. 249—57.
3. Xu Wang, Zhigang Zak Fang, Hong Yong Sohn. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC—Co powder. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2008. Vol. 26. P. 232—241.
4. Sun L., Jia C.-C., Xian M. A research on the grain growth of WC—Co cemented carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2007. Vol. 25. P. 121—124.
5. Petersson A., Ågren J. Sintering shrinkage of WC—Co materials with different compositions. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 2005. Vol. 23. Iss. 4—6. P. 258—266.
6. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides. *Int. Met. Rev.* 1979. Vol. 24. P. 149—173.
7. Roebuck B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. Vol. 24. Iss. 1—2. P. 101—108.
8. Peng Y., Buchegger C., Lengauer W., Du Y., Zhou P. Solubilities of grain-growth inhibitors in WC—Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 61. P. 121—127.

9. Pötschke J., Gestrich T., Richter V. Grain growth inhibition of hardmetals during initial heat-up. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 72. P. 117–125.
10. Lukas L., Roman H., Christoph B., Marcel B., Walter L. Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC—Co and WC—MC—Co hardmetals. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 675. P. 407–415.
11. Buchegger C., Lengauer W., Bernardi J., Gruber J., Ntafllos T., Kiraly F., Langlade J. Diffusion parameters of grain-growth inhibitors in WC based hardmetals with Co, Fe/Ni and Fe/Co/Ni binder alloys. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 49. P. 67–74.
12. Huang S.G., Liu R.L., Li L., Van der Biest O., Vleugels J. NbC as grain growth inhibitor and carbide in WC—Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. Iss. 5. P. 389–395.
13. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC—Co cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. Vol. 52. P. 229–234.
14. Wei Su, Ye-xi Sun, Hai-lin Yang, Xian-qi Zhang, Jian-ming Ruan. Effects of TaC on microstructure and mechanical properties of coarse grained WC—9Co cemented carbides. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2015. Vol. 25. Iss. 4. P. 1194–1199.
15. Park Y.J., Hwang N.M., Yoon D.Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. Iss. 9. P. 2809–2819.
16. Wang Y., Heusch M., Lay S., Allibert C.H. Microstructure evolution in the cemented carbides WC—Co. I. Effect of the C/W ratio on the morphology and defects of the WC grains. *Phys. Status Solidi A.* 2002. Vol. 193. Iss. 2. P. 271–283.
17. Панов В.С., Зайцев А.А. Твердые сплавы WC—Co, легированные карбидом тантала. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2015. No. 2. С. 44–48; Panov V.S., Zaitsev A.A. Tverdye splavy WC—Co, legirovannyye karbidom tantala [WC—Co hard alloys alloyed with tantalum carbide]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2015. No. 2. P. 44–48.
18. Меерсон Г.А., Панов В.С. Улучшенные марки твердых сплавов. М.: ГОСИНТИ, 1969; Meerson G.A., Panov V.S. Uluchshennyye marki tverdykh splavov [Improved grades of hardmetals]. Moscow: GOSINTI, 1969.
19. Фальковский В.А. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008; Fal'kovskii V.A. Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov: nano- i ul'tradispersnyye struktury [Innovations in the technology of hardmetals: nano- and ultradisperse structures]. Moscow: MITKhT im. M.V. Lomonosova, 2008.
20. Weidow X.J., Andrén H.O. Grain and phase boundary segregation in WC—Co with TiC, ZrC, NbC or TaC additions. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. P. 38–43.
21. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976; Tretyakov V.I. Osnovy metallovedeniya i tekhnologii proizvodstva spechennykh tverdykh splavov [The bases of metallurgical science and the technology of production of sintered hard alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
22. Suzuki H., Kubota H. The influence of binder phase composition on the properties of WC—Co cemented carbides. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie.* 1966. Vol. 14. P. 96–109.
23. Jonsson H. Studies of the binder phase in WC—Co cemented carbides heat-treated at 650 °C. *Powder Metall.* 1972. Vol. 15. P. 1–10.
24. Jonsson H. Studies of the binder phase in WC—Co cemented carbides heat-treated at 950 °C. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie.* 1975. Vol. 23 P. 37–55.
25. Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B. Strengthening zones in the Co matrix of WC—Co cemented carbides. *Scr. Mater.* 2014. Vol. 83. P. 17–20.
26. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A., Babaev V. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008. Vol. 26. Iss. 6. P. 583–588.
27. Kirklin S., Saal J. E., Hegde V. I., Wolverson C. High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys. *Acta Mater.* 2016. Vol. 102. P. 125–135.
28. Konyashin I., Hlawatschek S., Ries B., Lachmann F., Weirich T., Dorn F., Sologubenko A. On the mechanism of WC coarsening in WC—Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 234–243.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА БОРАЛЮМИНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПЕРАЦИЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ЗАКАЛКИ

© 2018 г. **К.Ю. Червякова, Н.А. Белов, М.Е. Самошина, А.А. Яковлев**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 26.05.17 г., доработана 13.10.17 г., подписана в печать 18.10.17 г.*

Алюминиевые сплавы Al–Cu–Mn (Zr) обладают высокой прочностью и технологичностью без операций термической обработки (ТО). С целью исследования возможности получения алюминиевого борсодержащего сплава в виде листового проката повышенной прочности без осуществления ТО в работе получили сплавы Al–2%Cu–1,5%Mn–2%B и Al–2%Cu–1,5%Mn–0,4%Zr–2%B. Для исключения осаждения тугоплавких частиц боридов плавку вели в индукционной печи РЭЛТЕК, обеспечивающей интенсивное перемешивание расплава. Температура плавки составляла 950–1000 °С. Заливку осуществляли в графитовые изложницы 40×120×200 мм. С использованием расчетных методов (Thermo-Calc) установлено, что при температуре плавки марганец образует сложные бориды с алюминием и цирконием, при этом в жидкости остается достаточное количество марганца, а циркония в ней практически нет. Экспериментальными методами (электронная сканирующая микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ) доказано формирование сложного борида  $AlB_2Mn_2$ , однако оставшегося в твердом растворе марганца хватает на образование частиц фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  в количестве до 7 мас.%. В сплаве с цирконием бор стимулирует выделение первичных кристаллов  $Al_3Zr$ , в связи с чем в алюминиевом твердом растворе остается недостаточное количество циркония для упрочнения. Показана возможность получения тонколистового проката толщиной менее 0,3 мм с равномерно распределенными скоплениями боридной фазы с размером частиц менее 10 мкм. Без использования закалки и старения достигнут высокий уровень прочности (до 543 МПа) за счет выделения дисперсоидов фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  во время горячей деформации ( $t = 450$  °С).

**Ключевые слова:** боралюминий, борид, фазовый состав, дисперсоиды, повышенная прочность.

**Червякова К.Ю.** – аспирант кафедры обработки металлов давлением (ОМД) НИТУ «МИСиС», инженер этой кафедры (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: kse-chervyakova@yandex.ru.

**Белов Н.А.** – докт. техн. наук, профессор, гл. науч. сотр. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Самошина М.Е.** – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. кафедры ОМД, НИТУ «МИСиС». E-mail: samoshina@list.ru.

**Яковлев А.А.** – канд. техн. наук, нач. отдела ИЦ ЛТМ, НИТУ «МИСиС». E-mail: yakovlev.misis@gmail.com.

**Для цитирования:** Червякова К.Ю., Белов Н.А., Самошина М.Е., Яковлев А.А. Исследование возможности получения листового проката боралюминия повышенной прочности без использования операций гомогенизации и закалки // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 59–67.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-59-67.

*Chervyakova K.Yu., Belov N.A., Samoshina M.E., Yakovlev A.A.*

## **Investigation of possibility to produce high-strength boron aluminum sheets without homogenization and quenching operations**

Al–Cu–Mn (Zr) alloys feature high strength and processability without any thermal treatment operations. Al–2%Cu–1,5%Mn–2%B and Al–2%Cu–1,5%Mn–0,4%Zr–2%B alloys were obtained in order to investigate the possibility of producing a aluminum boron-containing alloy in the form of high-strength sheet rolled stock without thermal treatment. Melting was performed in the RELTEK induction furnace with intense melt stirring to eliminate sedimentation of boride refractory particles. Melting temperature was 950–1000 °С. Melt was poured into 40×120×200 mm graphite casting molds. Calculation methods (Thermo-Calc) were used to demonstrate that manganese forms complex borides with aluminum and zirconium at a melting temperature while there is enough manganese in liquid and there is practically no zirconium left. Experimental methods (electronic scanning microscopy and electron microprobe analysis) proved the formation of the complex  $AlB_2Mn_2$  boride, however, manganese remained in a solid solution is enough to form the  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  phase particles in the amount up to 7 wt.%. In the alloy with zirconium, boron stimulates primary  $Al_3Zr$  crystal separation and, therefore, zirconium content left in the aluminum solid solution is not sufficient for hardening. It is shown that it is possible to

produce thin-rolled steel with a thickness of less than 0,3 mm with uniformly distributed clusters of the boride phase with a particle size of less than 10  $\mu\text{m}$ . A high level of strength up to 543 MPa is reached without the use of hardening and aging due to the precipitation of  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  phase dispersions during hot deformation ( $t = 450\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Keywords:** boron aluminum alloy, boride, phase composition, dispersoids, increased strength.

**Chervyakova K.Yu.** – postgraduate student, engineer of the Department of pressure metal and alloy treatment, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: kse-chervyakova@yandex.ru.

**Belov N.A.** – Dr. Sci. (Tech.), professor, chief researcher of the Department of pressure metal and alloy treatment, NUST «MISIS». E-mail: nikolay-belov@yandex.ru.

**Samoshina M.E.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., senior researcher of the Department of pressure metal and alloy treatment, NUST «MISIS». E-mail: samoshina@list.ru.

**Yakovlev A.A.** – Cand. Sci. (Tech.), head of section of Engineering Centre «Foundry technologies and materials», NUST «MISIS». E-mail: yakovlev.misis@gmail.com.

**Citation:** Chervyakova K.Yu., Belov N.A., Samoshina M.E., Yakovlev A.A. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya listovogo prokata boralyuminiya povyshennoi prochnosti bez ispol'zovaniya operatsii gomogenizatsii i zakalki. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 59–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-59-67.

## Введение

Алюминиевые борсодержащие сплавы (бор-алюминий) являются перспективными радиационно-стойкими легкими конструкционными материалами для атомного машиностроения, аэрокосмических предприятий, приборостроения, электротехники и электроники. Помимо способности поглощать тепловые нейтроны, таким материалам зачастую необходимо иметь высокие механические свойства. Методы порошковой металлургии позволяют получать боралюминий повышенной прочности [1–6], однако они трудоемки и требуют специального оборудования. В работах [7, 8] показана возможность получения алюминиевых термически упрочняемых (по режиму Т6: закалка + старение) борсодержащих сплавов с высокой прочностью более технологически простым методом — по жидкофазной технологии на обычном оборудовании. Однако с точки зрения экономической целесообразности еще более предпочтительна технология получения боралюминия, исключающая упрочняющую термическую обработку типа Т6.

Известны алюминиевые сплавы, обладающие высокой прочностью и технологичностью без операций термической обработки, — они относятся к системе  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$  (Zr) [9, 10]. Из сплавов этой системы успешно получали листовой прокат с временным сопротивлением при растяжении не менее 300 МПа и относительным удлинением не менее 6 %. Данные сплавы отличаются хорошей жаропрочностью при температурах до  $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  за счет формирования при отжиге вторичных выде-

лений термически стабильных фаз, содержащих Mn и Zr [11–16].

Целью работы являлось исследование возможности получения алюминиевого борсодержащего сплава в виде листового проката повышенной прочности без проведения упрочняющей термической обработки типа Т6.

## Методы проведения исследования

Объектами исследования служили борсодержащие сплавы системы  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mn}$  (типа АЛТЭК), %:  $\text{Al}-2\text{Cu}-1,5\text{Mn}-2\text{B}$  и  $\text{Al}-2\text{Cu}-1,5\text{Mn}-0,4\text{Zr}-2\text{B}$ . В качестве шихтовых материалов применяли алюминий технической чистоты А85 [17], лигатуру  $\text{Al}-5\text{B}$  в чушке (производитель «КВМ Affilips», Голландия), медь марки М1 [18], лигатуры  $\text{Al}-10\text{Mn}$  и  $\text{Al}-15\text{Zr}$ . Согласно анализу, лигатура содержит два вида боридов —  $\text{AlB}_2$  (44,51 мас.% бора) и  $\text{AlB}_{12}$  (82,78 мас.% бора). При плавке использовали чистые и высушенные шихтовые материалы. Плавку проводили в индукционной печи РЭЛТЕК (РЭЛТЕК, г. Екатеринбург), обеспечивающей интенсивное перемешивание расплава во избежание осаждения тугоплавких частиц боридов. Плавку вели в графитошамотном тигле при температуре 950–1000  $^\circ\text{C}$ . Перед заливкой температуру расплава поднимали до 1070  $^\circ\text{C}$ . Заливку осуществляли в графитовую изложницу с размерами 40×120×200 мм.

Результаты химического анализа полученных сплавов, выполняемого на эмиссионном спектро-

Таблица 1

Данные химического анализа, мас. %

Сплав	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Zr	B
Al-2Cu-1,5Mn-2B	94,95	0,06	0,07	1,59	1,24	–	2,09
Al-2Cu-1,5Mn-0,4Zr-2B	94,87	0,05	0,08	1,51	1,16	0,32	2,01

Таблица 2

Фазовый состав экспериментальных сплавов в жидком состоянии (Thermo-Calc, база TCAL4)

Температура, °C	Фаза	Доля фазы, мас. %	Концентрация, мас. %				
			Al	Mn	Cu	Zr	B
Al-2Cu-1,5Mn-2B							
1000	L	96,05	96,94	0,47	2,08	–	0,5
	MeB <sub>2</sub>	3,95	34,99	26,53	–	–	38,48
Al-2Cu-1,5Mn-0,4Zr-2B							
1000	L	95,73	96,94	0,49	2,09	–	0,48
	MeB <sub>2</sub>	4,27	30,38	24,15	–	9,38	36,08

метре ARL 4460 (Thermo Fisher Scientific, Германия) (за исключением бора, содержание которого определяли методом аналитической химии), представлены в табл. 1. Отличие полученных результатов от расчетных — менее 5 %.

После удаления прибыльной части слитки подвергали термомеханической обработке. Для нагрева под прокатку использовали печь ЭКПС 500 (СКТБ СПУ, г. Смоленск) с точностью поддержания температуры  $\pm 10$  °C, смягчающий отжиг проводили в муфельной электрической печи SNOL 8,2/1100 (НАКАЛ, г. Солнечногорск).

Шлифы изготавливали методом механической полировки. Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Tescan Vega 3» (Tescan, Чехия) с системой локального микроанализа «Oxford Instruments». Микроанализ вели в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения AZTEC, для определения состава фазы проводили 3–5 независимых анализов в различных точках образца.

Для расчета фазового состава систем применяли программу «Thermo-Calc» (базы данных TCAL4 и TTAL5) [19].

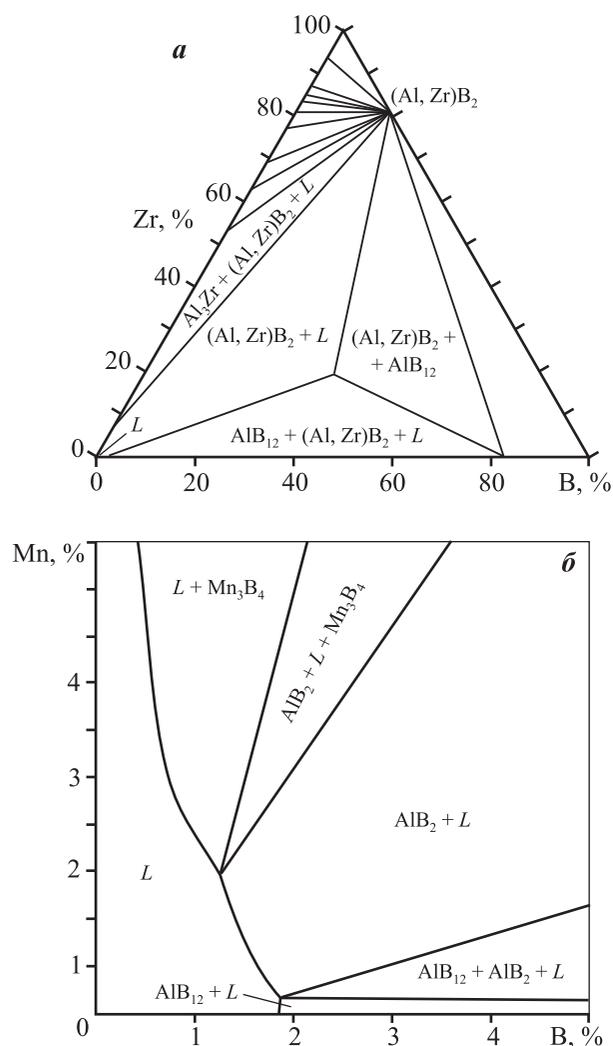
Для определения механических характеристик (временного сопротивления разрыву ( $\sigma_B$ ), предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительного удлинения ( $\delta$ ) листового проката вырезали образцы размером 10×130 мм и проводили испытания на одноосное растяжение на разрывной машине «Instron 1501x» (Instron, Великобритания) со скоростью 10 мм/мин [20, 21].

## Результаты исследований и их обсуждение

Известно [22], что медь не вступает во взаимодействие с бором. Для выявления возможного взаимодействия бора с марганцем и цирконием в процессе плавки проводили расчет фазового состава сплавов систем Al–Zr–B и Al–Mn–B в программе «Thermo-Calc» (база данных TCAL4).

Анализ результатов расчета показывает, что в системе Al–Zr–B соединения AlB<sub>2</sub> и ZrB<sub>2</sub> образуют непрерывный ряд твердых растворов при температурах до ~920 °C, что позволяет записать данную фазу как (Al, Zr)B<sub>2</sub>. При этих температурах цирконий практически полностью связан именно в эту фазу, а его содержание в жидкости мало. С повышением температуры появляются области с фазой AlB<sub>12</sub> и происходит уменьшение области (Al, Zr)B<sub>2</sub>, что видно из изотермического разреза этой тройной системы, рассчитанного при  $t = 1200$  °C (рис. 1, а).

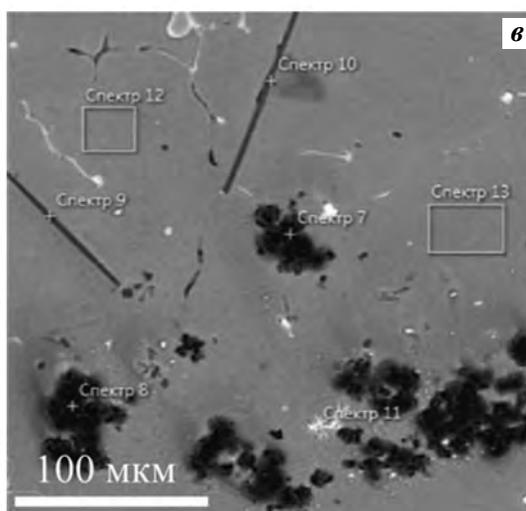
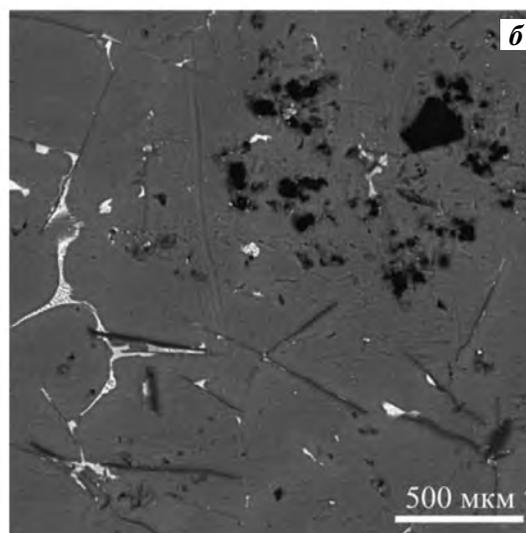
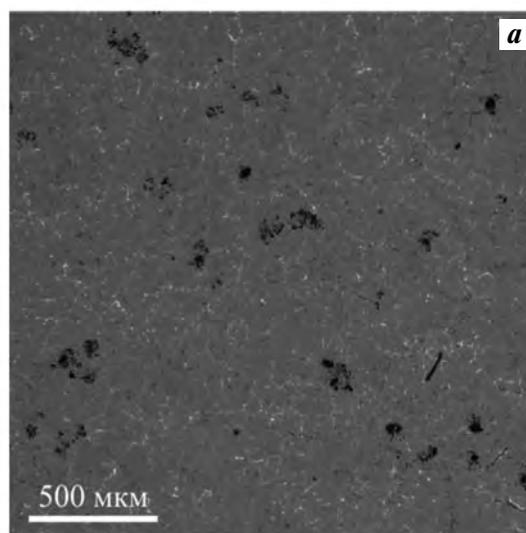
В системе Al–Mn–B марганец образует с бором несколько соединений [23]. Из рассчитанного при  $t = 1200$  °C изотермического сечения этой тройной системы в области алюминиевого угла следует, что бор может связываться не только с алюминием (в фазы AlB<sub>2</sub> и AlB<sub>12</sub>), но и в соединение Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (рис. 1, б). Содержание марганца в жидкости может быть существенно большим по сравнению с цирконием. В частности, при 2 % Mn и 2 % B оно составляет примерно 1,5 % (оставшиеся 0,5 % Mn связаны в фазу AlB<sub>2</sub>).



**Рис. 1.** Изотермические сечения тройных диаграмм при  $t = 1200^\circ\text{C}$   
 а – Al–Zr–B; б – Al–Mn–B

Из результатов расчета фазового состава сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B при  $t = 1000^\circ\text{C}$  (табл. 2) следует, что основная часть бора находится в фазе  $\text{MeB}_2$  (сложного борида на основе соединения  $\text{Al}_2\text{B}$ ), не содержащего медь. Поскольку медь не взаимодействует с бором при температуре плавки, то из этого вытекает принципиальная возможность легирования этим элементом алюминиевого твердого раствора — (Al). Марганец при температуре плавки распределяется между жидкостью и боридом  $\text{MeB}_2$ .

Расчет фазового состава сплава Al–2Cu–1,5Mn–0,4Zr–2B при той же температуре показывает, что цирконий взаимодействует с бором, образуя сложный борид  $\text{MeB}_2$ , который также содержит марганец (см. табл. 2). Таким образом, весь



**Рис. 2.** Микроструктура литого сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B (а, б) и Al–2Cu–1,5Mn–0,4Zr–2B (в) (СЭМ, отраженные электроны)

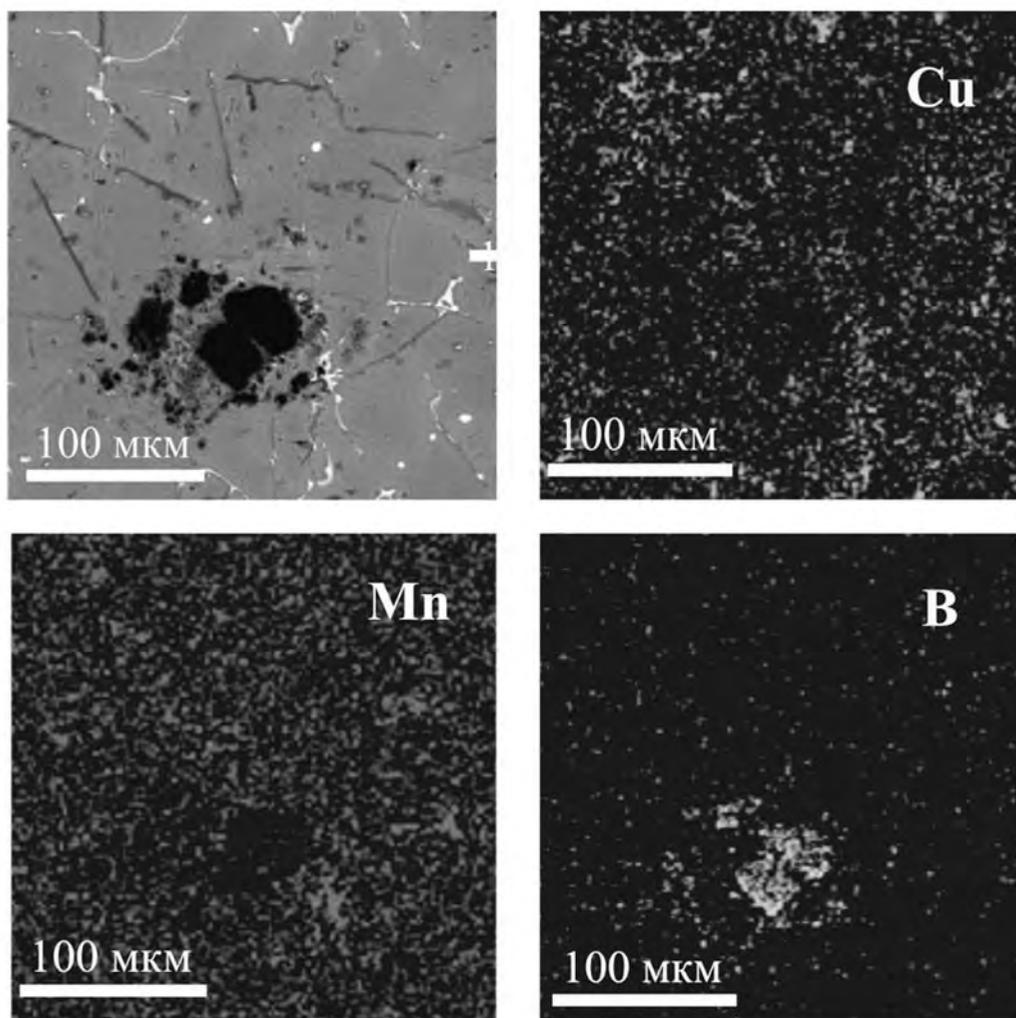


Рис. 3. Карта распределения химических элементов сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B

цирконий находится в бориде, что полностью исключает возможность его вхождения в (Al) после кристаллизации.

Металлографические исследования литого образца сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B (см. рис. 2, а, б) показали равномерное распределение боридных частиц фазы AlB<sub>12</sub> (темные частицы), кристаллы которых не превышают размер 20 мкм, также в структуре выявляются светлые прожилки фазы Al<sub>2</sub>Cu, о чем также свидетельствуют данные на карте распределения химических элементов (рис. 3). Марганец образует сложный борид с алюминием (ему отвечает формула AlB<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>) в виде иглообразной фазы светло-серого цвета (см. рис. 2, б и рис. 3). При этом основная часть марганца находится в (Al).

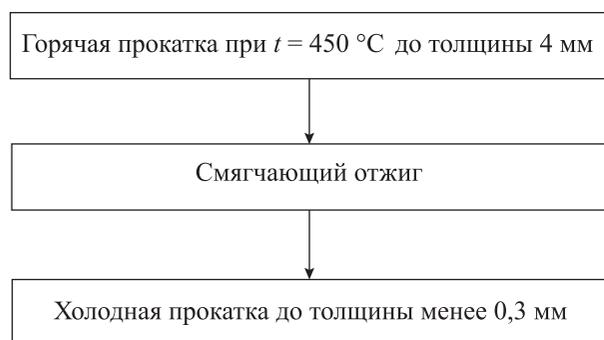
Микроструктура исследуемого сплава Al–2Cu–1,5Mn–0,4Zr–2B приведена на рис. 2, в. Мик-

рорентгеноспектральный анализ сплава показывает, что в микроструктуре на фоне алюминиевого твердого раствора (спектры 12, 13) присутствуют темные частицы AlB<sub>12</sub> (спектры 7, 8). Бор образует сложное соединение с алюминием и марганцем в виде пластин (спектры 9, 10) и стимулирует вы-

Таблица 3

Теоретический расчет фазового состава сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B после отжига при  $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Thermo-Calc, база TTAL5)

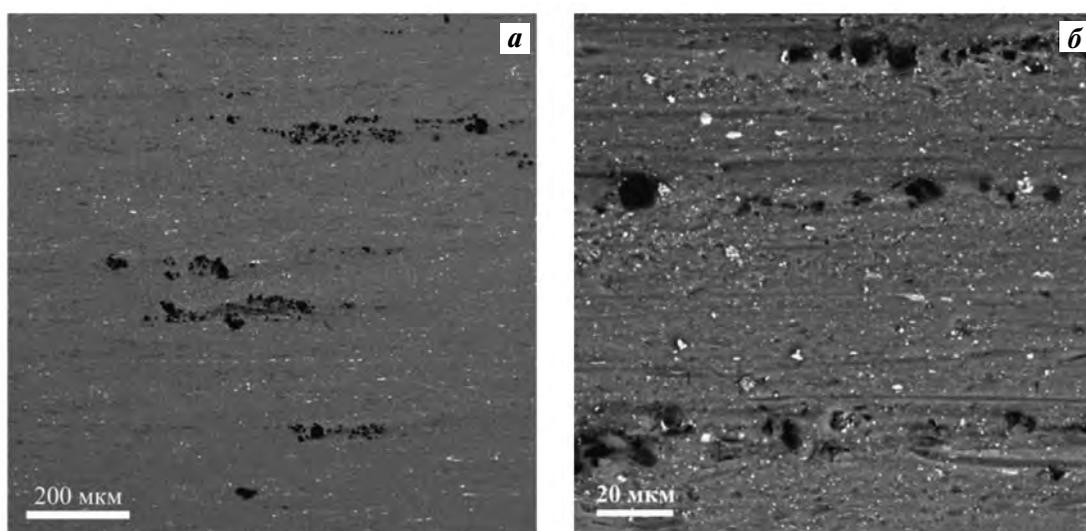
Фаза	Доля фазы, мас.%	Концентрация, мас.%			
		Al	Mn	Cu	B
Al <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub>	6,96	64,90	19,82	15,28	–
(Al)	88,54	98,81	0,13	1,06	–
AlB <sub>2</sub>	4,50	55,52	–	–	44,48



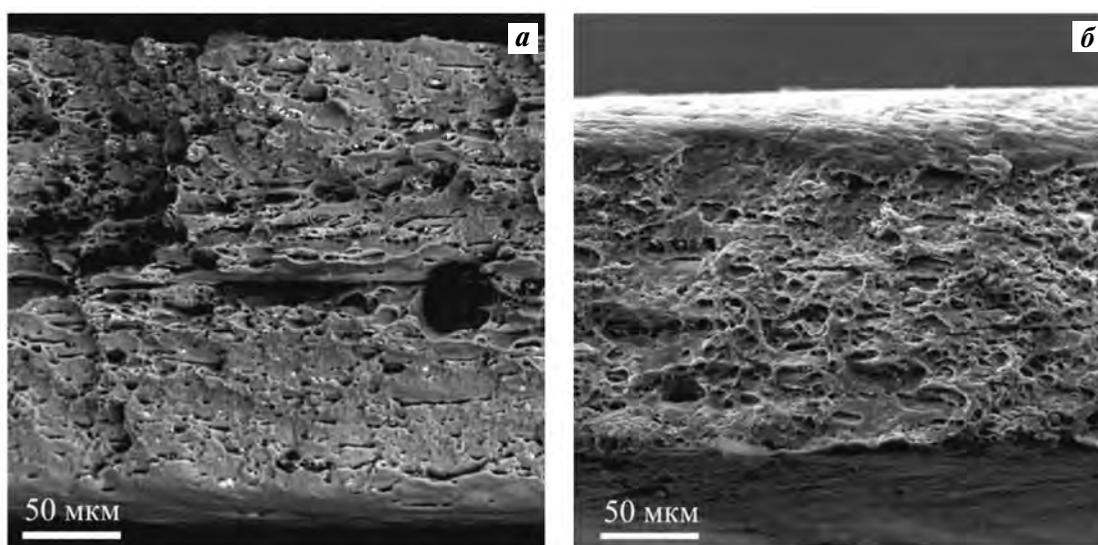
**Рис. 4.** Схема деформационной обработки слитка в литом состоянии

деление частиц  $Al_3Zr$  (спектр II). Таким образом, весь цирконий находится в первичных кристаллах  $Al_3Zr$ , вследствие чего в алюминиевом твердом растворе не остается циркония для упрочнения (за счет выделений  $Al_3Zr-L1_2$ ). В связи с этим Zr-содержащий сплав был исключен из дальнейшего исследования.

Поскольку большая часть меди и марганца в сплаве  $Al-2Cu-1,5Mn-0,4Zr-2B$  находится в (Al), то в нем возможно формирование вторичных выделений фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  (дисперсоидов) в процессе отжига. Для определения возможности



**Рис. 5.** Микроструктура сплава  $Al-2Cu-1,5Mn-2B$  после горячей (а) и холодной (б) прокатки  
а – толщина листового проката 4 мм; б – менее 0,3 мм (нагартованное состояние)



**Рис. 6.** Фрактограммы холоднокатаного листового проката сплава  $Al-2Cu-1,5Mn-2B$  в нагартованном (а) и отожженном (б) состояниях

Таблица 4  
**Механические свойства листового проката Al–2Cu–1,5Mn–2B**

Материал образца	Предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), МПа	Предел прочности ( $\sigma_B$ ), МПа	Относительное удлинение ( $\delta$ ), %
Al–2Cu–1,5Mn–2B (нагартованный)	507±2	543±5	3±1
Al–2Cu–1,5Mn–2B (отожженный)	233±5	304±3	6±2

такого упрочнения был произведен теоретический расчет фазового состава сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B после отжига при  $t = 450$  °С (табл. 3). Результаты показали, что максимально возможная доля фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  составляет 7 мас. %.

Слиток сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B подвергали термомеханической обработке по схеме, представленной на рис. 4. Операция горячей прокатки объединена с отжигом, в результате чего сплав упрочняется за счет выделения дисперсоидов  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ .

В структуре горячекатаного и холоднокатаного листового проката сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B боридные частицы размером менее 10 мкм формируют строчки вдоль направления проката (рис. 5).

Фрактограммы, представленные на рис. 6, указывают на хрупковязкий характер разрушения образца в нагартованном состоянии (рис. 6, а) и вязкий характер разрушения в отожженном состоянии (рис. 6, б).

Результаты механических испытаний (табл. 4) свидетельствуют о высоком уровне прочности листового проката: временное сопротивление превышает 500 МПа в холоднокатаном состоянии. После отжига при  $t = 350$  °С в течение 3 ч значение  $\sigma_B$  снижается до 300 МПа при росте относительного удлинения.

## Выводы

1. С использованием программы «Thermo-Calc» рассчитан фазовый состав алюминиевых сплавов систем Al–Mn–B и Al–Zr–B. Показано, что марганец образует сложный борид, но при 2 % B в жидкости остается значительное количество этого элемента. Цирконий практически полностью связан в борид, что приводит к выведению этого элемента из жидкости. Следствием этого является невозможность получения в структуре сплава дисперсоидов  $Al_3Zr$  ( $L1_2$ ).

2. Результаты теоретического исследования взаимодействия бора с марганцем и цирконием подтверждаются структурными исследованиями

слитков сплавов Al–2Cu–1,5Mn–2B и Al–2Cu–1,5Mn–0,4Zr–2B, полученных индукционной плавкой при  $t = 950 \div 1000$  °С.

3. Горячей ( $t = 450$  °С), а затем холодной деформацией слитка сплава Al–2Cu–1,5Mn–2B получен тонколистовой прокат с равномерно распределенными скоплениями боридной фазы с размером частиц менее 10 мкм. Выделение дисперсоидов фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  во время горячей деформации обеспечило высокий уровень прочности проката (более 500 МПа в холоднокатаном состоянии и около 300 МПа после отжига).

*Статья подготовлена в рамках гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ, НШ-9899.2016.8 (расчетная часть) и задания № 11.2072.2017/ПЧ (экспериментальная часть).*

## Литература

1. Mohantya R.M., Balasubramaniana K., Seshadri S.K. Boron carbide-reinforced aluminium 1100 matrix composites: Fabrication and properties // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 498. Iss. 1–2. P. 42–52.
2. Savas O., Kayikci R. Production and wear properties of metal matrix composites reinforced with boride particles // Mater. Design. 2013. Vol. 51. P. 641–647.
3. Xin Yan Yue, Jian Jun Wang, Shang Yong Yu, Wei Wang, Hong Qiang Ru. Microstructure and mechanical properties of a three-layer  $B_4C/Al-B_4C/TiB_2-B_4C$  composite // Mater. Design. 2013. Vol. 46. P. 285–290.
4. Tjong S.C., Ma Z.Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2000. Vol. 29. P. 49–113.
5. Suárez O.M. Precipitation hardening of a novel aluminum matrix composite // Mater. Charact. 2002. Vol. 49. Iss. 2. P. 187–191.
6. Fanchini G., Gupta V., Mann A.B., Chhowalla M. In situ monitoring of structural changes in boron carbide under electric fields // J. Am. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91. Iss. 8. P. 2666–2669.
7. Самошина М.Е., Червякова К.Ю., Алещенко А.С., Мирзостакимов М.М. Структура, механические свойства и деформационная способность слитков и листового

- го проката сплава Al–6%Cu–2%B // Цвет. металлы. 2016. No. 12. С. 78–84.
8. *Chervyakova K.Yu., Samoshina M.E., Belov N.A.* Selection of an aluminum matrix composition for obtaining the heat treatable boron-aluminum alloys // *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 2. P. 34–40.
  9. *Talamantes-Silvaa M., Rodríguezb A., Talamantes-Silvab J., Valtierab S., Colása R.* Characterization of an Al–Cu cast alloy // *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 1434–1439.
  10. *Bo Lin, Wei Wen Zhang, Zhao Hui Lou, Da Tong Zhang, Yuan Yuan Li.* Comparative study on microstructures and mechanical properties of the heattreated Al–5,0Cu–0,6Mn–xFe alloys prepared by gravity die casting and squeeze casting // *Mater. Design.* 2014. Vol. 59. P. 10–18.
  11. *Белов Н.А., Алабин А.А.* Материал на основе алюминия (АЛТЭК): Пат. 2287600 (РФ). 2006.
  12. *Alabin A.N., Belov N.A., Tabachkova N.Yu., Akopyan T.K.* Heat resistant alloys of Al–Zr–Sc system for electrical applications: analysis and optimization of phase composition // *Non-Ferr. Met.* 2015. No. 2. P. 36–40.
  13. *Lai J., Zhang Z., Chen X.-G.* The thermal stability of mechanical properties of Al–B<sub>4</sub>C composites alloyed with Sc and Zr at elevated temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 532. P. 462–470.
  14. *Neuberta V., Smola B., Stul'kov'a B., Bakkar A., Reuter J.* Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of dilute Al–Sc–Zr alloy prepared by powder metallurgy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 464. Iss. 1–2. P. 358–364.
  15. *Srinivasarao B., Suryanarayana C., Oh-ishi K., Hono K.* Microstructure and mechanical properties of Al–Zr nanocomposite materials // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. Vol. 518. Iss. 1–2. P. 100–107.
  16. *Толулова А.Р.* Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в алюминиевых сплавах нового поколения на базе системы Al–Cu–Mn–Zr: Дис. докт. филос. (PhD). Алматы: Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, 2013.
  17. ГОСТ 11069-2001. Алюминий первичный. Марки. Взамен ГОСТ 11069-74. Введ. 2003.01.01. М.: Изд-во стандартов, 2002.
  18. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. Взамен ГОСТ 859-78. Введ. 2002.03.01. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. М.: Изд-во стандартов, 2003.
  19. Информация с сайта [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com) (дата обращения: 24.04.2017).
  20. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. Взамен ГОСТ 1497-73. Введ. 1986.01.01. М.: Изд-во стандартов, 1997.
  21. ГОСТ 11701-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент. Взамен ГОСТ 11701-66. Введ. 1986.01.01. М.: Изд-во стандартов, 1985.
  22. *Самошина М.Е., Белов Н.А., Алабин А.Н., Червякова К.Ю.* Влияние меди и магния на структуру и фазовый состав слитков боралюминия // *Металлы.* 2016. No. 1. С. 86–92.
  23. *Petzow G., Effenberg G.* (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.

## References

1. *Mohantya R.M., Balasubramaniana K., Seshadrib S.K.* Boron carbide-reinforced aluminium 1100 matrix composites: Fabrication and properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 498. Iss. 1–2. P. 42–52.
2. *Savas O., Kayikci R.* Production and wear properties of metal matrix composites reinforced with boride particles. *Mater. Design.* 2013. Vol. 51. P. 641–647.
3. *Xin Yan Yue, Jian Jun Wang, Shang Yong Yu, Wei Wang, Hong Qiang Ru.* Microstructure and mechanical properties of a three-layer B<sub>4</sub>C/Al–B<sub>4</sub>C/TiB<sub>2</sub>–B<sub>4</sub>C composite. *Mater. Design.* 2013. Vol. 46. P. 285–290.
4. *Tjong S.C., Ma Z.Y.* Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2000. Vol. 29. P. 49–113.
5. *Suárez O.M.* Precipitation hardening of a novel aluminum matrix composite. *Mater. Charact.* 2002. Vol. 49. Iss. 2. P. 187–191.
6. *Fanchini G., Gupta V., Mann A.B., Chhowalla M.* In situ monitoring of structural changes in boron carbide under electric fields. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 8. P. 2666–2669.
7. *Samoshina M.E., Chervyakova K.Yu., Aleshchenko A.S., Mirzomustakimov M.M.* Структура, механические свойства и деформационная способность слитков и листового проката сплава Al–6%Cu–2%B [Structure, mechanical properties and deformation capacity of ingots and sheet products of the alloy]. *Tsvetnye metally.* 2016. No. 12. P. 78–84.
8. *Chervyakova K.Yu., Samoshina M.E., Belov N.A.* Selection of an aluminum matrix composition for obtaining the heat treatable boron-aluminum alloys. *Non-Ferr. Met.* 2016. No. 2. P. 34–40.
9. *Talamantes-Silvaa M., Rodríguezb A., Talamantes-Silvab J., Valtierab S., Colása R.* Characterization of an Al–Cu cast alloy. *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 1434–1439.
10. *Bo Lin, Wei Wen Zhang, Zhao Hui Lou, Da Tong Zhang, Yuan Yuan Li.* Comparative study on microstructures and

- mechanical properties of the heattreated Al–5,0Cu–0,6Mn–xFe alloys prepared by gravity die casting and squeeze casting. *Mater. Design*. 2014. Vol. 59. P. 10–18.
11. *Belov N.A., Alabin A.A.* Material na osnove alyuminiya (ALTEK) [Aluminum-based material (ALTEK)]: Pat. 2287600 (RF). 2006.
  12. *Alabin A.N., Belov N.A., Tabachkova N.Yu., Akopyan T.K.* Heat resistant alloys of Al–Zr–Sc system for electrical applications: analysis and optimization of phase composition. *Non-Ferr. Met.* 2015. No. 2. P. 36–40.
  13. *Lai J., Zhang Z., Chen X.-G.* The thermal stability of mechanical properties of Al–B<sub>4</sub>C composites alloyed with Sc and Zr at elevated temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. Vol. 532. P. 462–470.
  14. *Neuberta V., Smola B., Stul'kov'a B., Bakkar A., Reuter J.* Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviour of dilute Al–Sc–Zr alloy prepared by powder metallurgy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 464. Iss. 1–2. P. 358–364.
  15. *Srinivasarao B., Suryanarayana C., Oh-ishi K., Hono K.* Microstructure and mechanical properties of Al–Zr nanocomposite materials. *Mater. Sci. Eng. A*. 2009. Vol. 518. Iss. 1–2. P. 100–107.
  16. *Toleulova A.R.* Teoreticheskie i eksperimental'nye issledovaniya fazovykh i strukturnykh prevrashchenii v alyuminievykh splavakh novogo pokoleniya na baze sistemy Al–Cu–Mn–Zr [Theoretical and experimental studies of phase and structural transformations in aluminum alloys of a new generation based on the Al–Cu–Mn–Zr system]: Dissertation of PhD. Almaty: Kazakh National Research Technical University n.a. K.I. Satpaev (Kaz-NRTU), 2013.
  17. GOST 11069-2001. Alyuminii pervichnyi. Marki [State Standard 11069-2001. Aluminum primary. Stamps]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2002.
  18. GOST 859-2001. Med'. Marki [State Standard 859-2001. Copper. Stamps]. Minsk: Int. sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2003.
  19. Informatsiya s saita [Information from the site] [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com) (accessed: 24.04.2017).
  20. GOST 1497-84. Metally. Metody ispytaniy na rastyazhenie [State Standard 1497-84. Metals. Methods of tensile testing]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1997.
  21. GOST 11701-84. Metally. Metody ispytaniy na rastyazhenie tonkikh listov i lent [State Standard 11701-84. Metals. Methods for tensile testing of thin sheets and tapes]. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1985.
  22. *Samoshina M.E., Belov N.A., Alabin A.N., Chervyakova K.Yu.* Vliyanie medi i magniya na strukturu i fazovyi sostav slitkov boralyuminiya [Effect of copper and magnesium on the structure and phase composition of boron aluminum ingots]. *Metally*. 2016. No. 1. P. 86–92.
  23. *Petzow G., Effenberg G.* (Ed.) Ternary alloys: A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Wiley-VCH, 1990. Vol. 3.

# ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2018 г. А.В. Крохалев, В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак

Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)

*Статья поступила в редакцию 26.01.18 г., подписана в печать 29.01.18 г.*

Представлены экспериментальные данные по взрывному компактированию смесей порошков карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) с металлами (Ti, Ni, Cu), даны их теоретические объяснения и на этой основе сформированы научно-обоснованные принципы подбора состава и разработки технологии получения взрывом износостойких антифрикционных карбидохромовых твердых сплавов и покрытий. Прессование порошковых смесей взрывом осуществляли по схеме с использованием плоской, нормально падающей детонационной волны в широком диапазоне параметров нагружения (температуру разогрева порошка в ударных волнах изменяли в опытах от 200 до 1000 °С, а максимальное давление ударно-волнового сжатия – от 4 до 16 ГПа). Для анализа фазовых превращений проводили численное термодинамическое моделирование равновесия фаз с применением программного комплекса «Thermo-Calc». Микроструктуру, химический и фазовый составы исследовали с помощью оптического («Axiovert 40MAT», Carl Zeiss, Германия), растровых («Versa 3D» и «Quanta 3D FEG» – компания FEI, США), просвечивающих (BS 540 (Tesla, Чехия), «Titan 80-300» и «Теснаі G2 20F» (FEI, США)) электронных микроскопов и атомно-силового микроскопа «Solver Pro» (ООО «НТ-МДТ», г. Зеленоград). Температурную устойчивость и стойкость к окислению при повышенных температурах полученных взрывом материалов изучали посредством термогравиметрического анализа на приборе «STA 449 F3 Jupiter» (NETZSCH, Германия) в среде синтетического воздуха при нагреве до 1500 °С. Триботехнические испытания проводили на машине трения МИ-1М (МЭЗИМиВ, г. Москва) по схеме «штифт–кольцо» с врезанием в среде дистиллированной воды. Описаны механизмы уплотнения и формирования прочных границ между частицами порошковых материалов при взрывном прессовании. Показано, что твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, сохраняют неизменным свой фазовый состав и не окисляются до температуры 600 °С, а также имеют значительно лучшие антифрикционные свойства и износостойкость, чем применяющиеся до настоящего времени в парах трения, смазываемых водой, материалы СГП-0,5 и КХН-20.

**Ключевые слова:** твердый сплав, карбид хрома, титан, взрывное прессование порошков, фазовые превращения, антифрикционный материал.

**Крохалев А.В.** – докт. техн. наук, декан факультета технологии конструкционных материалов ВолГТУ (400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

**Харламов В.О.** – канд. техн. наук, вед. инж. Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» ВолГТУ. E-mail: harlamov\_vo@mail.ru.

**Кузьмин С.В.** – докт. техн. наук, проф. кафедры «Оборудование и технология сварочного производства», проректор ВолГТУ. E-mail: weld@vstu.ru.

**Лысак В.И.** – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., зав. кафедрой «Оборудование и технология сварочного производства», ректор ВолГТУ. E-mail: lysak@vstu.ru.

**Для цитирования:** Крохалев А.В., Харламов В.О., Кузьмин С.В., Лысак В.И. Основы технологии получения износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлической связкой взрывным прессованием // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 68–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-68-83.

*Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I.*

## **Fundamentals of wear-resistant coating production from chromium carbide powder mixture with binder metal by explosive compaction**

The article presents experimental data on explosive compaction of chromium carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) powder mixtures with metals (Ti, Ni, Cu) provided with theoretical explanations. These data were used as a basis for stating science-based principles of composition selection and technology development to produce anti-friction wear-resistant chromium carbide hard alloys and coatings by explosion. Explosive compaction of powder mixtures was carried out according to a scheme using a normally incident plane detonation wave in a wide range of loading parameters (powder heating temperature in shock waves varied from 200 to 1000 °С and maximum shock compression pressure varied from 4 to 16 GPa during experiments). Phase transformation analysis was carried out by the numerical thermodynamic

modeling of phase equilibrium using the Thermo-Calc software. Microstructure, chemical and phase compositions were studied using optical («Axiovert 40MAT» by Carl Zeiss, Germany), scanning («Versa 3D» and «Quanta 3D FEG» by FEI, USA), transmission («BS 540» by Tesla, Czech Republic, «Titan 80-300» and «Теснаі G2 20F» by FEI, USA) electron microscopes and «Solver Pro» atomic force microscope (LLC «NT-MDT», Zelenograd). Temperature stability and oxidation resistance at elevated temperatures of the materials obtained by explosion was studied using thermogravimetric analysis (TGA) using the «STA 449 F3 Jupiter» instrument (NETZSCH, Germany) in the synthetic air environment when heated to 1500 °C. Tribological tests were carried out on the MI-1M friction machine (MEZIMiV, Moscow) according to the pin-on-ring scheme with plunging in distilled water environment. The mechanisms of consolidation and formation of strong boundaries between powder material particles during explosive compaction are described. It is shown that hard alloys of chromium carbide with titanium bond obtained by explosion retain their phase compositions without any changes and resist to oxidation up to 600 °C, and also have significantly better anti-friction properties and wear resistance than the SGP-0,5 and KHN-20 materials used in water-lubricated friction couples until the present time.

**Keywords:** hard alloy, chromium carbide, titanium, explosive powder compaction, phase transformations, antifriction material.

**Krokhalev A.V.** – Dr. Sci. (Tech.), dean of Structural materials technology faculty, Volgograd State Technical University (VSTU) (400005, Russia, Volgograd, Lenina ave., 28). E-mail: kroch@vstu.ru.

**Kharlamov V.O.** – Cand. Sci. (Tech.), lead engineer of Shared Equipment Center, VSTU. E-mail: harlamov\_vo@mail.ru.

**Kuzmin S.V.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of welding equipment and technology, vice-rector of VSTU. E-mail: weld@vstu.ru.

**Lysak V.I.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RAS, head of the Department «Equipment and technology of welding production», rector of VSTU. E-mail: lysak@vstu.ru.

**Citation:** Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Kuzmin S.V., Lysak V.I. Osnovy tekhnologii polucheniya iznosostoikikh pokrytii iz smesei poroshkov karbida khroma s metallicheskoі svyazkoі vzryvnym pressovaniem. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 68–83. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-68-83.

## Введение

Прогресс ряда областей техники определяется успехами в создании новых материалов для использования в узлах трения, которые способны успешно работать в необычных, более тяжелых условиях: при повышенных температурах, высоких скоростях скольжения и удельных нагрузках, в агрессивных средах, вакууме, в условиях сильной радиации и т.п. Одним из перспективных направлений современного материаловедения в этой связи является разработка новых материалов триботехнического назначения [1], в частности антифрикционных твердых сплавов на основе карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), оптимально сочетающих коррозионную стойкость и высокое сопротивление схватыванию с достаточно низкими значениями коэффициента трения [2–4].

Традиционно подобные материалы получают путем прессования исходных смесей порошков карбида и металлической связки и последующего спекания или нанесением на поверхность стальных деталей в виде покрытий газотермическим напылением [5]. Это накладывает определенные ограничения на подбор состава материалов, связанные, прежде всего, с химической совместимостью компонентов, что сдерживает возможности повышения эксплуатационных свойств материалов и покрытий за счет применения новых металлических связок.

Весьма перспективной с научной и практической точек зрения является возможность обойти данные ограничения путем использования взрывного компактирования порошковых смесей карбидов с металлами.

Получение твердых сплавов и покрытий из смесей порошков карбида и металла взрывным (как, впрочем, и любым другим) методом предполагает решение двух основных задач: уплотнение порошковой смеси и формирование прочных поверхностей раздела между компонентами порошкового покрытия и между покрытием и основой.

Многочисленные исследования уплотнения порошковых материалов при взрывном прессовании [6–10], в том числе смесей карбидов с металлами [11–13], показывают, что на пути решения первой из названных задач принципиальных препятствий не существует: взрывное прессование порошков может обеспечить их уплотнение до практически беспористого состояния.

Формирование прочных границ между частицами порошка при взрывном компактировании изучено в существенно меньшей степени. Наиболее распространена точка зрения, что этот процесс связан с появлением на границах соединяемых частиц областей интенсивной пластической деформации [14–17], подобных наблюдаемым при сварке взрывом [18]. Выполнение этого условия

обеспечивает активацию контактных поверхностей и образование прочных связей между ними в соответствии с общими представлениями сварки давлением [18–20].

Использование взрывного компактирования создает, таким образом, все условия для получения консолидированных твердых сплавов и покрытий из них (при выборе соответствующих схем нагружения) на стадии прессования, что позволяет отказаться от спекания, сохранить исходный фазовый состав материалов и избежать химического взаимодействия материала покрытия с подложкой [9].

Реализация принципиальных возможностей взрывного метода получения твердых сплавов и покрытий из них не является, однако, тривиальной задачей и требует комплексного подхода как в выборе исходных компонентов порошковых смесей, так и в назначении режимов их ударно-волнового нагружения.

Целью данной работы было систематическое изложение накопленных к настоящему времени экспериментальных данных по взрывному компактированию смесей порошков карбида хрома с металлами, их теоретическое объяснение и формирование на этой основе комплекса научно-обоснованных принципов подбора состава и разработки технологии получения взрывом износостойких антифрикционных карбидохромовых твердых сплавов и покрытий.

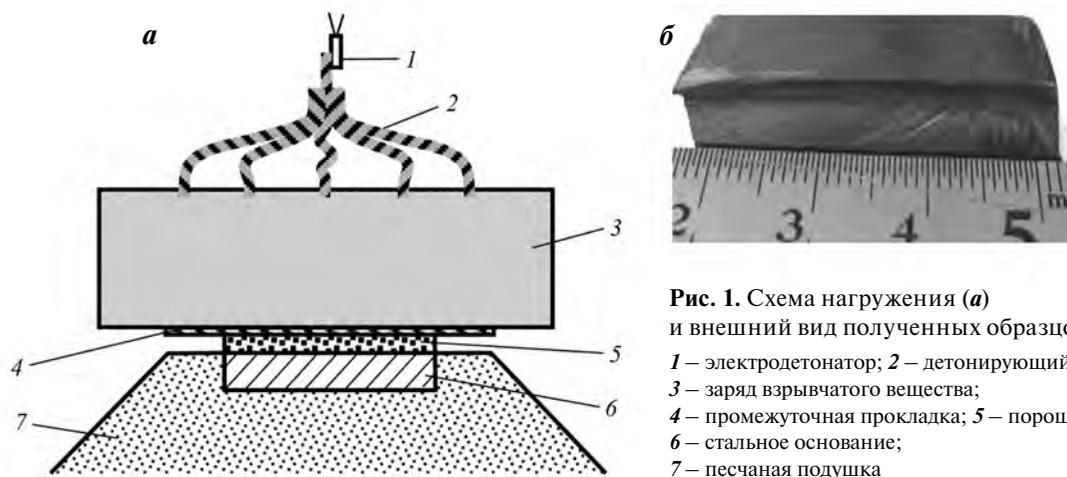
### Схемы нагружения смесей порошков

Как показали многочисленные исследования [9, 21], наиболее простой и эффективной в технологическом отношении схемой нагружения для

нанесения покрытий из порошковых твердых сплавов является схема, предусматривающая размещение исходной смеси порошков  $Cr_3C_2$  и металлической связки непосредственно на рабочей поверхности заготовки детали и ее нагружение плоской, нормально падающей детонационной волной через промежуточную прокладку, отделяющую продукты детонации от порошка (рис. 1).

При использовании данной схемы разогрев порошкового материала происходит не за счет теплообмена между ним и продуктами детонации, а в результате общего увеличения внутренней энергии порошка в ходе его необратимого сжатия в ударных волнах. Повышение давления в наносимом материале осуществляется ступенчато вследствие отражения движущейся по невозмущенному порошку ударной волны от поверхности покрываемой подложки, а затем и от промежуточной прокладки, отделяющей продукты взрыва от порошка. При этом рост температуры происходит в основном в первой волне, движущейся по невозмущенному порошку, а максимальное давление его сжатия достигается в отраженных ударных волнах, что является оптимальным с точки зрения сварки давлением [18–20].

Использование плоского нагружения позволяет устранить вероятность выноса порошка с поверхности подложки за счет горизонтальной составляющей массовой скорости частиц за фронтом падающей и отраженных волн [9, 22]. Для уменьшения остаточной деформации плакируемой заготовки ее обычно размещают на песчаной подушке, верхняя кромка которой располагается так, чтобы уплотненные и увлажненные песчаные массы не препятствовали выходу воздуха, скапливающегося перед фронтом движущейся по невозмущенно-



**Рис. 1.** Схема нагружения (а) и внешний вид полученных образцов (б)  
 1 – электродетонатор; 2 – детонирующий шнур;  
 3 – заряд взрывчатого вещества;  
 4 – промежуточная прокладка; 5 – порошок;  
 6 – стальное основание;  
 7 – песчаная подушка

му порошку ударной волны, вдоль покрываемой поверхности.

### Методика исследования

Для металлографических исследований и локального микрорентгеноспектрального анализа полученных прессовок использовали оптический микроскоп «Axiovert 40MAT» (Carl Zeiss, Германия), просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) BS 540 (Tesla, Чехия), многофункциональные растровые электронные микроскопы (РЭМ) «Versa 3D» и «Quanta 3D FEG» (FEI, США) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для изготовления фольги, а также просвечивающие электронные микроскопы «Titan 80-300» и «Теснаі G2 20F» (FEI, США) с режимом трансмиссионного сканирования фольг. Температурную устойчивость и стойкость к окислению при повышенных температурах полученных взрывом материалов изучали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «STA 449 F3 Jupiter» (NETZSCH, Германия) в среде синтетического воздуха при нагреве до 1500 °С. Для анализа фазовых превращений проводили численное термодинамическое моделирование равновесия фаз с применением программного комплекса «ThermoCalc». Триботехнические испытания осуществляли на машине трения МИ-1М (МЭЗИМиВ, г. Москва) по схеме «штифт—кольцо» с врезанием в среде дистиллированной воды.

### Уплотнение смесей порошков при взрывном нагружении

Исследование сплавов, полученных взрывной обработкой смесей порошка карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) с порошками титана ПТС (ТУ 14-1-958-74), никеля ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-97) или меди ПМА (ГОСТ 4960-75) с различным содержанием компонентов (табл. 1) в широком диапазоне параметров нагружения (в соответствии с проведенными расчетами температура разогрева порошка в ударных волнах изменялась в опытах от 200 до 1000 °С, а максимальное давление ударно-волнового сжатия — от 4 до 16 ГПа), показало [9, 21], что в их структуре четко просматриваются образующие непрерывный скелет частицы карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры (рис. 2).

С увеличением интенсивности нагружения (высоты заряда, скорости детонации взрывчатого вещества, максимального давления ударно-волнового сжатия, температуры разогрева порошкового материала в процессе нагружения), а также содержания в исходной порошковой смеси металлической связки пористость полученных взрывом твердых сплавов существенно уменьшается (рис. 3). Предварительное механическое уплотнение порошковых смесей (утряска) ведет к значительному повышению пористости прессовок за счет снижения температуры разогрева порошка при ударно-волновой обработке (см. рис. 3, а).

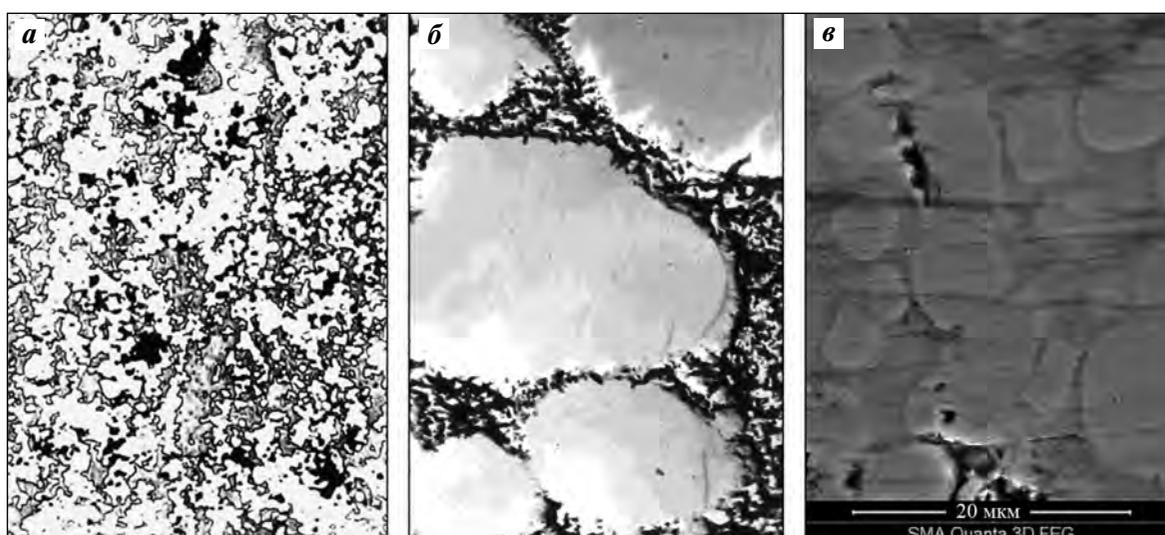
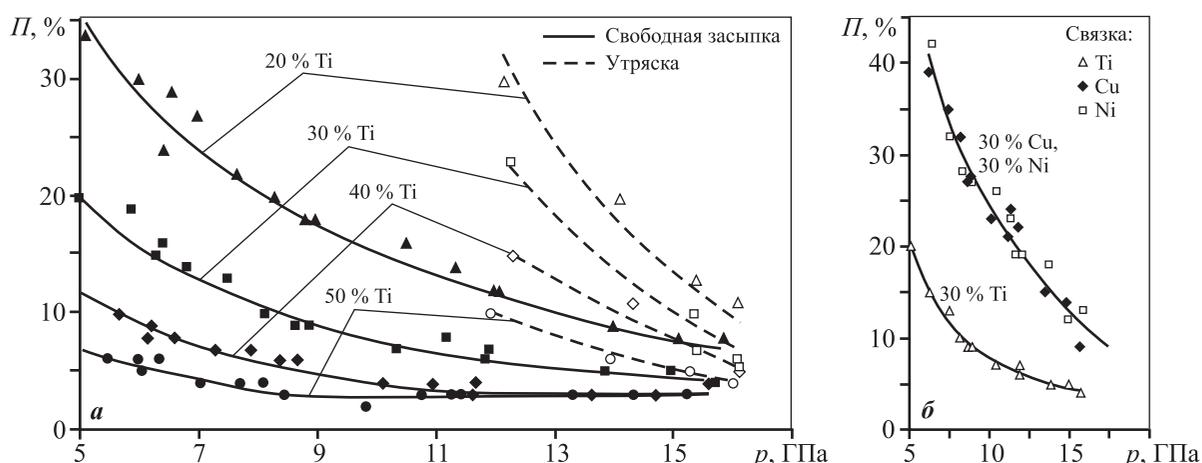


Рис. 2. Структура твердых сплавов, полученных взрывом

*a* — оптическая микроскопия (Axiovert, Carl Zeiss,  $\times 200$ ); *б* — угольная реплика, ПЭМ (Tesla BS 540,  $\times 5000$ ); *в* — шлиф без травления, РЭМ (Quanta 3D FEG)



**Рис. 3.** Влияние давления ударно-волнового сжатия ( $p$ ) на остаточную пористость ( $P$ ) твердых сплавов с различным содержанием титановой связки (об.%) и различной исходной плотностью ( $a$ ) и с различным типом металлической связки ( $b$ )

Порошковые смеси карбида хрома с титановой связкой уплотняются при обработке взрывом существенно лучше, чем смеси с медной и никелевой связками (рис. 3, б). Это связано с тем, что акустическая жесткость титана значительно ниже, чем у меди и никеля, в результате чего он приобретает большую массовую скорость при ударном взаимодействии частиц исходной порошковой смеси друг с другом во время прессования и эффективнее заполняет промежутки между карбидными частицами, чем медь и никель.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что использование титановой связки в составе исходной порошковой смеси на основе карбида хрома позволяет на практике реализовать принципиальную возможность получения взрывным

прессованием без последующего спекания порошковых материалов с плотностью, близкой к плотности монолита.

### Межфазное взаимодействие компонентов порошковых твердых сплавов

Для анализа фазовых превращений, возможных при ударно-волновом воздействии на порошковые смеси карбида хрома ( $Cr_3C_2$ ) с медной, никелевой и титановой связками, с использованием программного комплекса «Thermo-Calc» проводилось численное термодинамическое моделирование равновесия фаз в системах  $Cr-C-Cu$ ,  $Cr-C-Ni$  и  $Cr-C-Ti$ . Результаты расчетов показали, что в случае медной и никелевой связок исходный фазовый состав порошковых смесей близок к равновесному и в процессе ударно-волновой обработки изменяться не должен. В сплавах карбида хрома с титаном при содержании последнего до 40 мас.% (см. рис. 4) равновесными фазами являются карбид титана  $TiC$ , карбид хрома  $Cr_3C_2$ , обедненные углеродом карбиды хрома  $Cr_7C_3$  и  $Cr_{23}C_6$  и твердый раствор  $Ti$  в  $Cr$  (в зависимости от состава сплава). Следовательно, воздействие достаточно высокой температуры на такие сплавы, в отличие от сплавов с медью и никелем, без изменения фазового состава теоретически невозможно.

Металлографические исследования образцов после ударно-волновой обработки смесей порошков на основе карбида хрома с титаном с температурой разогрева в ударных волнах, не превы-

Таблица 1  
**Состав и насыпная плотность исходных порошковых смесей**

Металл связки	Содержание связки		Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	
	об.%	мас.%	при свободной засыпке	после утряски
Медь	30	37	2,15	3,11
Никель	30	36	2,71	3,82
Титан	20	14	2,16	3,09
	30	22	1,91	2,63
	40	31	1,64	2,38
	50	40	1,42	2,02

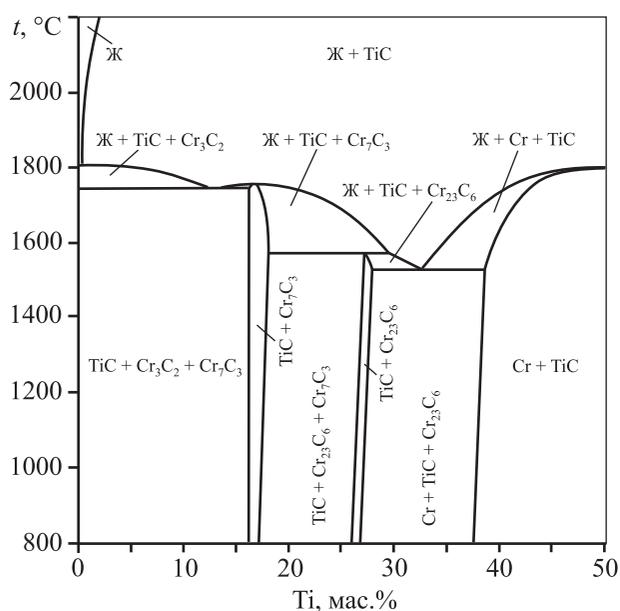


Рис. 4. Квазибинарное сечение  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Ti системы Cr-C-Ti

шающей 1000 °С, показали, однако, что в структуре полученных порошковых материалов форма и размеры частиц карбидной фазы соответствуют исходным (рис. 5).

Изучение линейного профиля распределения элементов между фазами выявило отсутствие следов химического взаимодействия между компонентами исходной порошковой смеси и перераспределения элементов между фазами (рис. 6). Этот факт позволяет утверждать, что процессы, обусловленные диффузией, взаимным растворением компонентов и образованием новых фаз и ведущие в конечном счете к формированию промежуточных слоев той или иной толщины со свойствами, отличными от свойств исходных соединяемых материалов, за столь короткое время, в течение которого длится ударно-волновая обработка порошкового материала, протекать не успевают.

При использовании более жестких режимов нагружения, например при ударно-волновой обработке порошковой смеси карбида хрома с 40 мас.% титановой связки, обеспечивающей сжатие материала до давления 15 ГПа и разогрев до средней температуры 1030 °С, на поверхности прессовки наблюдается дефект в виде пены (рис. 7), обусловленный нестационарностью формы ударного фронта в момент формирования ударной волны в порошке, которая приводит к локализации деформации, вызывающей перегрев отдельных микрообъемов прессуемого материала вплоть до опла-

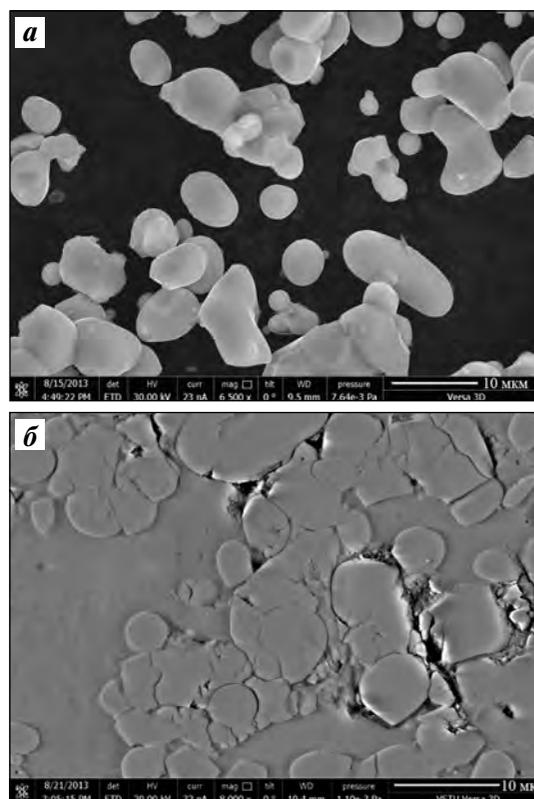


Рис. 5. Вид частиц карбида хрома в исходном состоянии (а) и структура твердых сплавов  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Ti, полученных взрывом (б) (РЭМ, Versa 3D)

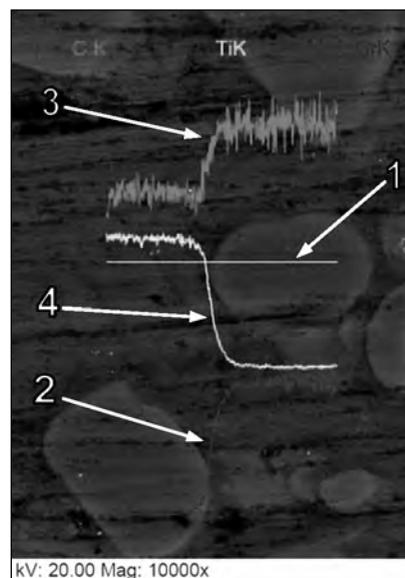
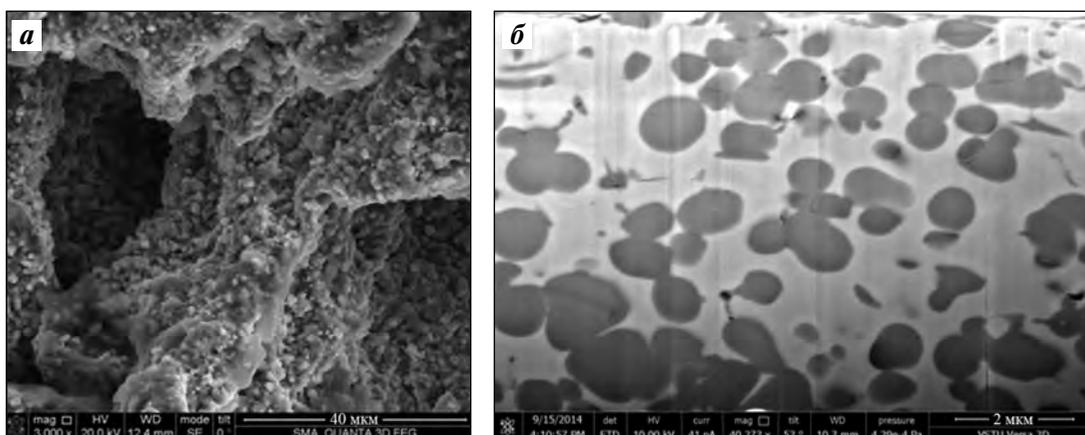


Рис. 6. Распределение элементов между фазами твердого сплава (РЭМ, Quanta 3D FEG)

1 – линия сканирования состава  
2, 3 и 4 – содержание Cr, C и Ti соответственно

вления. Появление жидкой фазы обуславливает растворение в ней частиц исходного  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , выравнивание состава жидкости и формирование при



**Рис. 7.** Пенообразная составляющая на поверхности твердого сплава  
*a* – макроструктура, РЭМ (Quanta 3D FEG); *б* – структура межпоровых участков, РЭМ (Versa 3D)

дальнейшем охлаждении равновесной (см. рис. 4) структуры (рис. 7, б), состоящей из карбида титана TiC и твердого раствора титана в хrome.

### Формирование прочных межфазных границ и их структура

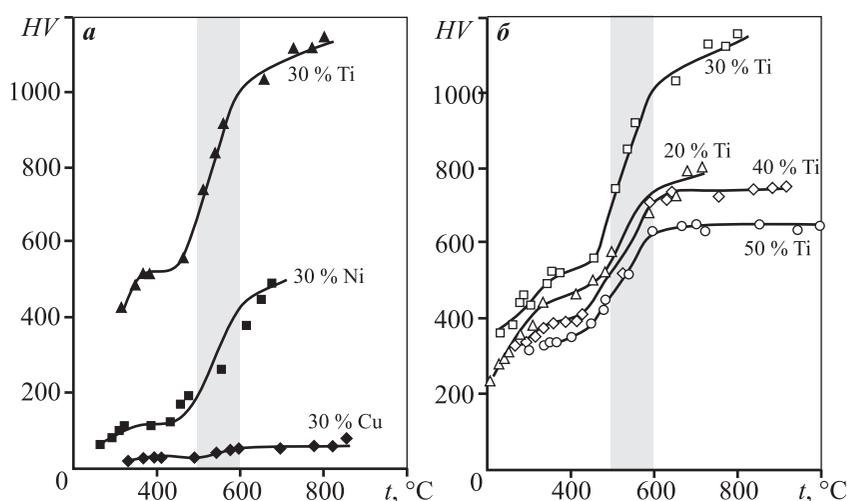
Твердость материалов на основе карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с медной, никелевой и титановой связками с повышением интенсивности ударно-волнового воздействия увеличивается, причем на ее плавный рост при температуре разогрева порошка в процессе обработки, равной 500–600 °С, накладывается скачок, свидетельствующий о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси (рис. 8). Данный вывод хорошо согласуется с наблюдаемым изменением характера излома образцов при переходе через указанный участок с межкристаллитного на транскристаллитный (рис. 9).

Температура 500–600 °С, при которой наблюдается сварка частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения, соответствует температуре  $(0,35 \div 0,4)t_{пл}$  карбида хрома, при которой происходит его переход в пластичное состояние. Данный факт соотносится с современной теорией сварки в твердой фазе, согласно которой этот переход делает возможным скольжение дислокаций и их выход в процессе де-

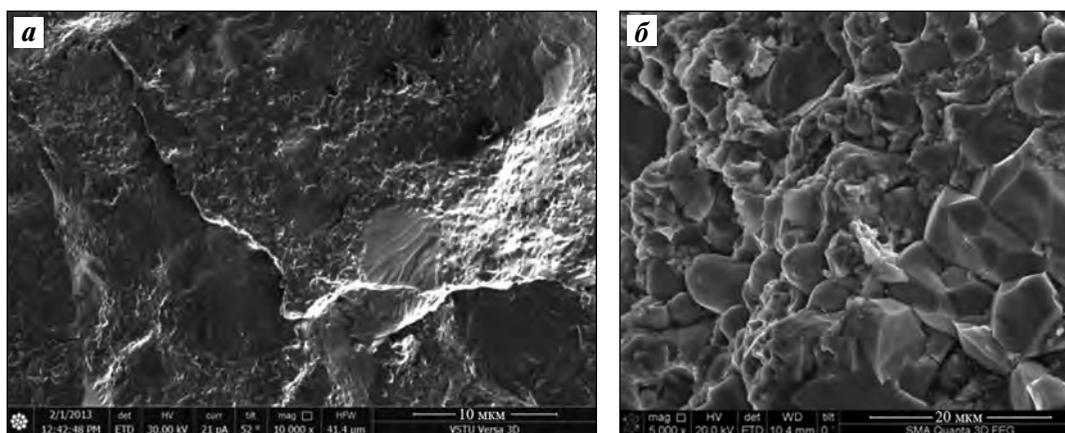
формирования карбидных частиц на поверхность карбидной фазы, активацию этой поверхности и образование прочных границ между карбидными частицами и металлической связкой.

Максимальные значения твердости сплавов системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–Ti (до 1150 HV, см. рис. 8) доказывают принципиальную возможность формирования консолидированных твердых сплавов на стадии прессования без последующего спекания.

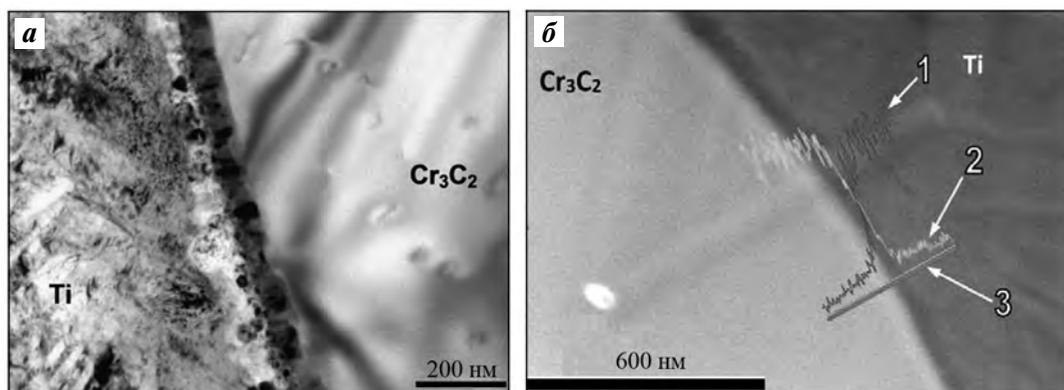
Изучение строения и химического состава зоны соединения карбидных частиц с металлической связкой с применением методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа показало, что образовавшаяся прочная граница между карбидом хрома и титаном представляет собой переходную



**Рис. 8.** Влияние температуры разогрева (*t*) при ударно-волновом сжатии на твердость (*HV*) материалов с различным типом металлической связки (*a*) и различным ее содержанием (об.%) (*б*)



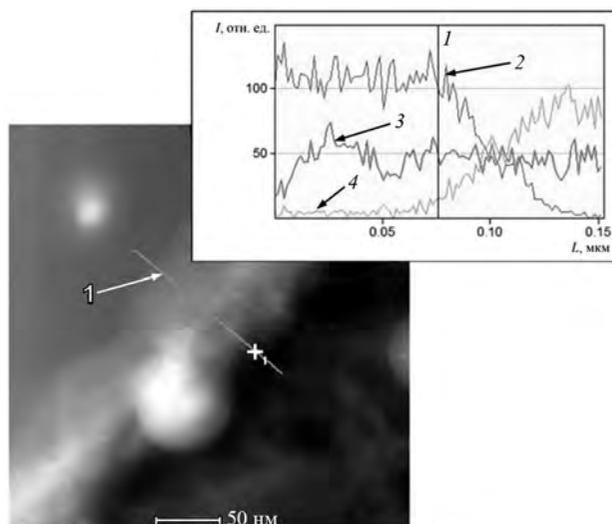
**Рис. 9.** Вид излома образцов сплавов системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$   
*a* – межкристаллитный, РЭМ (Versa 3D); *б* – транскристаллитный, РЭМ (Quanta 3D FEG)



**Рис. 10.** Микроструктура (*a*) зоны соединения карбидной и металлической фаз в твердых сплавах системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$  и распределение элементов между фазами (*б*)  
 1, 2 – содержание Ti и Cr соответственно; 3 – линия сканирования состава (фольга, ПЭМ, Tecnai G2 20F)

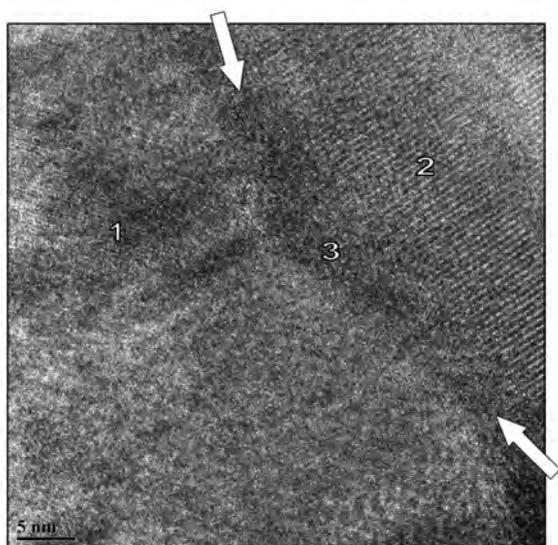
зону сложного состава и строения (рис. 10–12) толщиной 50–100 нм, содержащую два кристаллических слоя со стороны  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti соответственно (рис. 10, *a*), между которыми располагается аморфная прослойка толщиной 5–7 нм (рис. 12).

В пределах переходной зоны наблюдается непрерывное монотонное изменение содержаний Cr и Ti (см. рис. 10, *б*) при практически неизменной доле углерода (см. рис. 11). Подобное строение и состав границ позволяют объяснить выявленные различия в твердости материалов с титановой, никелевой и медной связками (см. рис. 8, *a*) влиянием склонности данных металлов к карбидообразованию, определяющим энергию (и, соответственно, прочность) межатомных связей в переходных слоях на границе «карбид–металл». Это, в свою очередь, указывает на перспективность использования титана как связки твердых сплавов на основе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  вместо традиционного никеля.



**Рис. 11.** Распределение элементов между фазами (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)

1 – линия сканирования состава;  
 2, 3, 4 – содержание Cr, C и Ti соответственно



**Рис. 12.** Атомное строение граничной фазы в твердых сплавах системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$  (фольга, ПЭМ, Titan 80-300)  
 1, 2 – зоны с кристаллическим строением и преобладанием в составе «граничной фазы» Cr и Ti соответственно;  
 3 – зона с аморфным строением

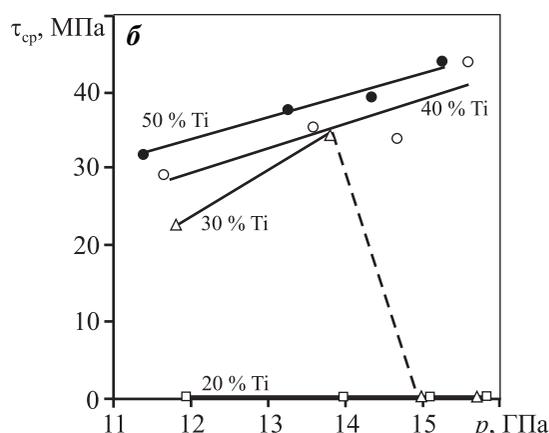
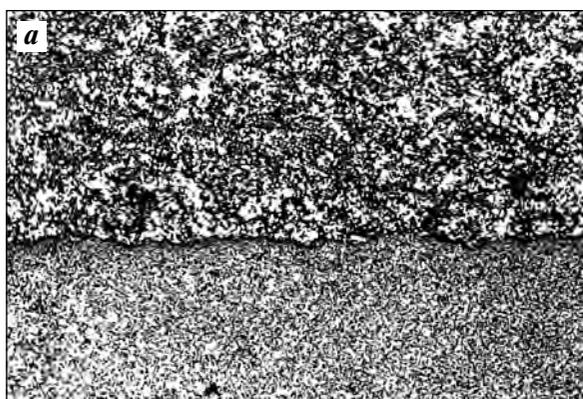
### Получение покрытий из твердых сплавов

Необходимым условием формирования работоспособного покрытия является достаточная прочность его соединения с основой. Исследования показали, что нагружение порошковых смесей  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti плоской, нормально падающей детонационной волной (по схеме рис. 1, а) и использование параметров нагружения, обеспечивающих формирование твердых сплавов на стадии прессования, позволяют одновременно получать покрытия из них (см. рис. 1, б и 13, а). Для этого требуется применение

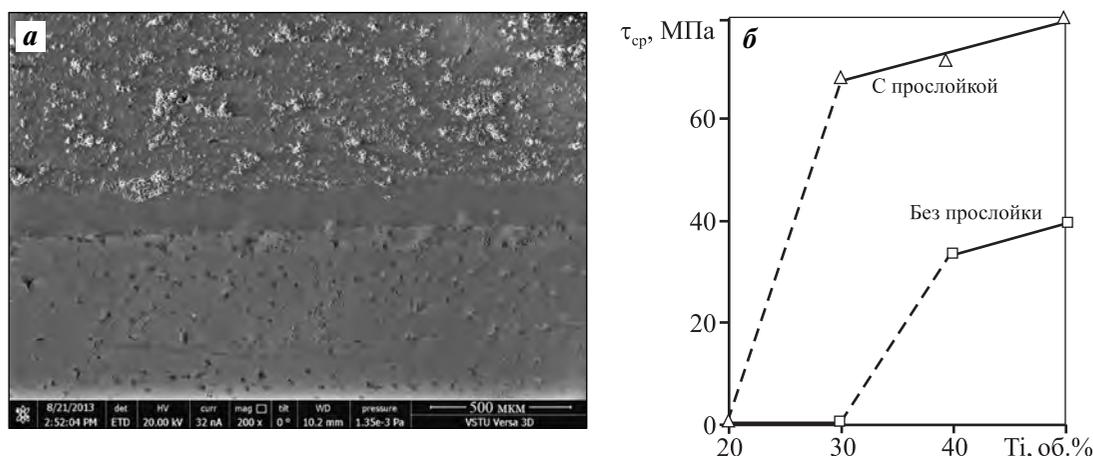
порошковых смесей с достаточным количеством металлической связки ( $\geq 30$  об.%). Прочность соединения покрытий со стальным основанием при испытаниях на срез при этом составляет 25–40 МПа (рис. 13, б), а разрушение образцов происходит преимущественно по материалу покрытия, что говорит о достижении равнопрочности на границе раздела «твердый сплав–подложка».

При отслоении покрытий из твердых сплавов, содержащих недостаточное количество связки, отмечается разрушение по прилегающим к подложке слоям твердого сплава. При этом поверхность разрушения не имеет видимых признаков окисления. Это позволяет предположить, что основной причиной отслоения, а также основным фактором, определяющим прочность соединения покрытий с подложкой, являются внутренние термические напряжения, обусловленные разностью остаточных температур материалов покрытия и основы в момент разгрузки после ударно-волнового сжатия. С этих позиций рост прочности соединения (см. рис. 13, б) с увеличением содержания Ti в исходной порошковой смеси можно объяснить снижением коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) твердых сплавов от  $10,1 \cdot 10^{-6}$  до  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  при повышении содержания в них титановой связки от 20 до 50 %, а причиной возрастания прочности соединения с увеличением давления ударно-волнового сжатия – считать эффект роста прессовок при разгрузке за счет упругого последействия, который в рассматриваемой ситуации ослабляет эффект торможения усадки покрытия в процессе охлаждения.

С целью снижения напряжений используемая схема нагружения (см. рис. 1, а) была модифици-



**Рис. 13.** Микроструктура (а) и прочность соединения со стальной основой на срез покрытий из твердых сплавов системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ti}$  в зависимости от содержания титановой связки (об.%) (б)



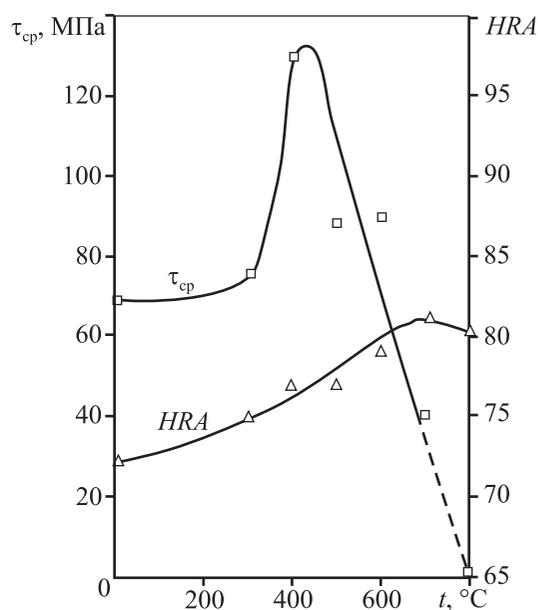
**Рис. 14.** Микроструктура зоны соединения твердого сплава со стальным основанием через прослойку титана (а) и прочность соединения покрытий со стальной основой на срез при различном содержании титановой связки (б)

рована путем введения между слоем исходной порошковой смеси дополнительной прослойки порошка титана толщиной 1,0 мм, которая в результате взрывного прессования консолидировалась в монолитный слой толщиной 130–160 мкм, прочно связанный как с поверхностью твердого сплава, так и со стальным основанием (рис. 14, а). Это позволило в конечном итоге повысить прочность соединения твердых сплавов с подложкой более чем в 2 раза (рис. 14, б).

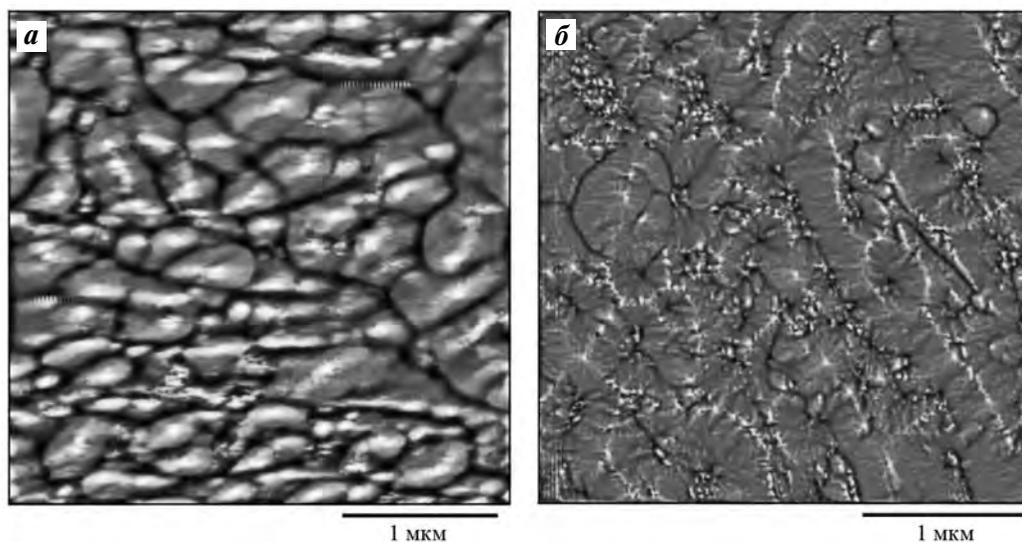
Еще большего увеличения прочности соединения покрытий из твердого сплава карбида хрома и титана с покрываемой поверхностью при наличии между ними титановой прослойки удалось добиться термической обработкой (ТО) — отжигом — для уменьшения остаточных напряжений.

Прочность соединения с основой покрытий с 30 об.% связки после отжига при  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$  составила 130 МПа, что почти в 2 раза превышает ее значение до ТО (рис. 15). Проведение исследований микроструктуры титановой прослойки между твердым сплавом и стальным основанием показало, что в процессе отжига при  $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$  имеет место рекристаллизация титана, в результате которой исходные, вытянутые в направлении деформации (перпендикулярно импульсу давления) зерна размером 500–800 нм (рис. 16, а) заменяются пространственно разориентированными равноосными зернами (рис. 16, б). Следствием рекристаллизации является релаксация сформировавшихся при охлаждении после взрывной обработки напряжений — растягивающих в покрытии и сжимающих в основе, которая в свою очередь приводит к росту прочности соединения покрытия с основой.

Уменьшение прочности соединения покрытия с основой при более высоких температурах отжига можно объяснить появлением новых напряжений, которые также связаны с торможением усадки, но возникают при охлаждении после ТО в условиях близких температур покрытия и подложки из-за разницы в значениях их КЛТР. Поскольку численное значение КЛТР для твердых сплавов на основе карбида хрома меньше, чем для малоуглеродистой стали, то очевидно, что их совместное охлаждение приведет к возникновению сжимающих напряжений в покрытии и растягивающих — в основании.



**Рис. 15.** Влияние температуры термообработки на прочность соединения с основой ( $\tau_{ср}$ ) и твердость покрытия (HRA)



**Рис. 16.** Микроструктура титановой прослойки до термической обработки (*а*) и после отжига при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (*б*) (шлиф, АСМ, Solver Pro)

При температуре отжига  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  уровень вновь появившихся напряжений становится столь высок, что вызывает отслоение покрытия.

Описанный характер изменения напряженного состояния покрытия при отжиге (растяжение при  $t < 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и сжатие при  $t = 400\div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) может объяснить также наблюдаемое увеличение твердости покрытий в интервале температур от  $300$  до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 15). Снижение твердости материала покрытия при температуре отжига  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  может быть связано с релаксацией напряжений, вызванной отслоением покрытия от подложки.

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что взрывное нагружение смесей порошков карбида хрома и титана позволяет в полной мере реализовать совмещение процессов формирования порошковых твердых сплавов с их нанесением в виде покрытий на монокристаллические основания.

### Эксплуатационные свойства покрытий из твердых сплавов $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$

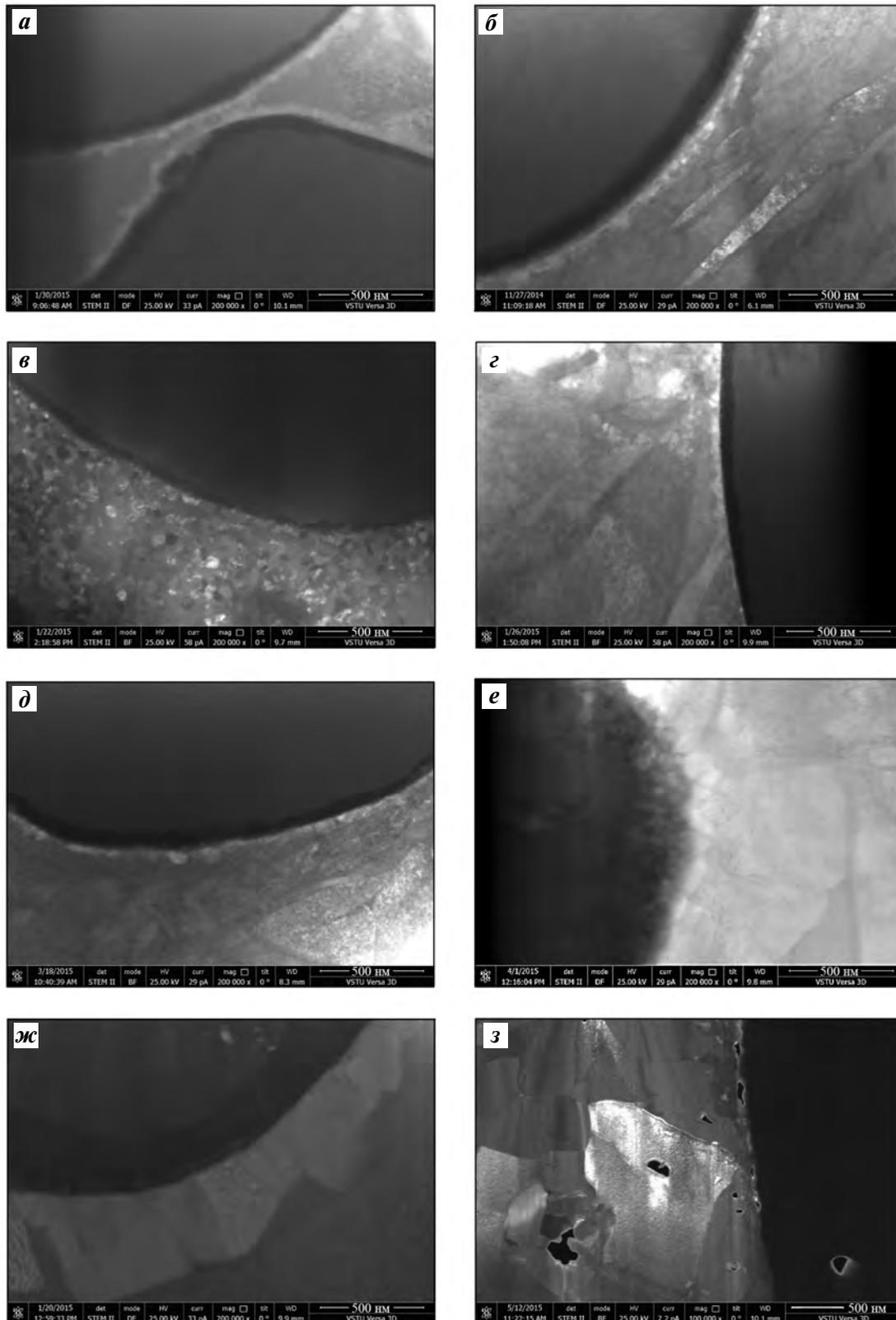
Фазовый состав твердых сплавов карбида хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с титановой связкой, полученных взрывным прессованием, является термодинамически неравновесным. Следовательно, воздействие на них достаточно высоких температур может вызывать изменение их фазового состава и структуры — это существенный фактор, определяющий температурные границы условий эксплуатации, в которых могут применяться данные материалы и покрытия из них.

Изучение термической устойчивости полученных взрывом твердых сплавов карбида хрома и титана при нагреве от  $300$  до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  показало, что их исходное двухфазное состояние и описанное выше специфическое строение межфазных границ сохраняются практически в неизменном виде вплоть до температур порядка  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 17, *а—д*). Единственным превращением, которое удается зафиксировать в данном температурном интервале, является рекристаллизация титана при  $t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 17, *в*) с интенсивным ростом рекристаллизованного зерна до температур  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 17, *з*).

С увеличением температуры нагрева сплава после взрывной обработки до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 17, *е*) внутри межфазного граничного слоя наблюдается появление мелкодисперсных зародышей новых фаз, которые при  $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 17, *ж*) сливаются и образуют два отдельных диффузионных слоя, растущих в противоположных направлениях. За счет их роста при  $t = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  исходные фазы в сплаве полностью исчезают (рис. 17, *з*).

Вторым важным фактором, лимитирующим температурные границы области возможного применения разрабатываемых материалов, может стать их стойкость к окислению при повышенных температурах.

Проведение термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора «STA 449 F3 Jupiter» в среде синтетического воздуха при нагреве до  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  показало, что твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, как при первом, так и при повторном нагревах не окисля-



**Рис. 17.** Микроструктуры твердых сплавов, полученных взрывным прессованием порошковых смесей карбида хрома с 50 об.% титана, после нагрева до различных температур (РЭМ, Versa 3D)

*a* – исходное состояние

*б–з*:  $t = 300\text{ °C}$  (*б*),  $400\text{ °C}$  (*в*),  $500\text{ °C}$  (*г*),  $600\text{ °C}$  (*д*),  $650\text{ °C}$  (*е*),  $700\text{ °C}$  (*ж*),  $1200\text{ °C}$  (*з*)

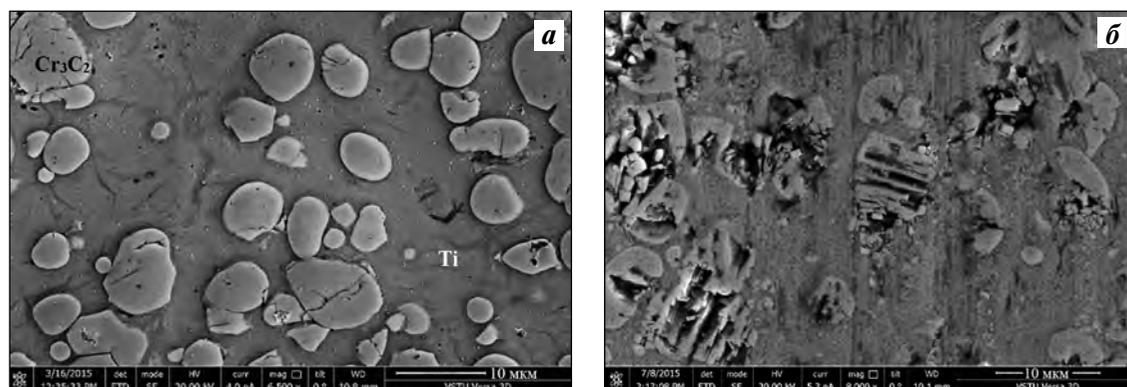


Рис. 18. Исходная структура (а) и вид поверхности трения (б) твердых сплавов  $Cr_3C_2 + 50\% Ti$  (РЭМ, Versa 3D)

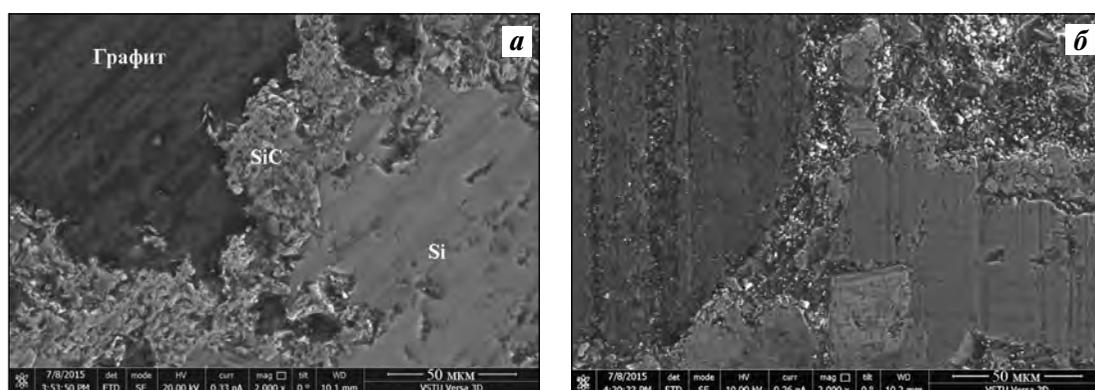


Рис. 19. Исходная структура (а) и вид поверхности трения (б) силицированного графита (РЭМ, Versa 3D)

Таблица 2

**Антифрикционные характеристики пар трения и износ материалов**

Свойство материала	Разработанные материалы на основе $Cr_3C_2$		Применяемые материалы	
	Содержание титана, об. %		СГП-0,5	КХН-20
	30	50		
Минимальный коэффициент преимущественно жидкостного трения	0,089	0,093	0,054	0,123
Предельная нагрузка устойчивого преимущественно жидкостного трения, МПа	3,3	1,9	1,4	2,6
Коэффициент трения при граничной смазке	0,100	0,129	0,076	0,152
Предельная нагрузка схватывания, МПа	11,5	6,9	3,5	5,2
Коэффициент трения в режиме схватывания	0,110	0,140	0,080	0,154
Износ штифта, мм <sup>3</sup>	0,2	0,6	0,9	0,7
Износ кольца из силицированного графита, мг	1	10	34	18
Объемный износ кольца, мм <sup>3</sup>	0,4	0,2	14,2	7,5
Суммарный износ пары трения, мм <sup>3</sup>	0,6	0,8	15,1	8,2

ются до  $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура начала взаимодействия с окислительной средой ( $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ ) при этом совпадает с температурой начала диффузионного взаимодействия исходных фаз при нагреве. Дан-

ный факт позволяет предположить, что начало обоих этих процессов определяется одним и тем же фактором — термической активацией диффузии элементов внедрения (углерода и кислорода) в

кристаллической решетке фазовых составляющих исследуемого материала.

Разработанные твердые сплавы на основе карбида хрома являются антифрикционными материалами. С целью оценки их триботехнических свойств и оптимизации состава проводились испытания на трение и износ по силицированному графиту СГП-0,5 в воде на машине трения МИ-1М по схеме «штифт—кольцо» с врезанием [4].

Исследование вида поверхностей трения показало, что разрушение материалов пары трения определяется разрушением их карбидных составляющих за счет взаимодействия друг с другом — пластической деформацией и расслаиванием по плоскостям скольжения с последующим выкрашиванием частиц  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (рис. 18) и хрупким разрушением и выкрашиванием  $\text{SiC}$  (рис. 19).

Наиболее высокие антифрикционные свойства покрытий на основе карбида хрома с титановой связкой наблюдаются при содержании связки 30 или 50 об.%, что связано с достижением максимальных значений отношения твердости покрытий к содержанию в них карбидной фазы и, соответственно, минимальной суммарной площади физического контакта по ней при трении. Сравнение обеспечиваемых в этом случае триботехнических характеристик с характеристиками пар трения «СГП-0,5 по СГП-0,5» и «твердый сплав карбида хрома с никелевой связкой КХН-20 по СГП-0,5» показало существенные преимущества покрытий системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ —Ti по износостойкости и предельным нагрузкам сохранения жидкостного и граничного режимов трения (см. табл. 2).

## Выводы

1. Использование взрывного нагружения порошковых смесей карбидов с металлами обеспечивает возможность получения консолидированных твердых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками на стадии прессования без последующего спекания.

2. На процесс формирования твердых сплавов из смесей порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  с металлами при взрывном нагружении влияют акустическая жесткость применяемого в качестве связки металла и его склонность к карбидообразованию. Величина первого показателя определяет степень уплотнения порошковых смесей при ударно-волновой обработке, а второго — прочность формирующихся границ между карбидной и металлической составляющи-

ми твердого сплава. С этих позиций оптимальной связкой при получении взрывом твердых сплавов и покрытий на основе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  является титан.

3. Процесс образования прочных межфазных границ при взрывном нагружении смесей порошков карбида хрома и титана, сопровождающийся скачкообразным ростом твердости спрессованного материала, происходит на стадии ударно-волнового сжатия при разогреве материала в ударной волне до температур, превышающих  $(0,35 \div 0,4)t_{\text{пл}}$  для  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , что соответствует переходу последнего в пластичное состояние.

4. Образующаяся при взрывном компактировании прочная граница между карбидом хрома и титаном представляет собой переходную зону сложного состава и строения толщиной 50—100 нм, содержащую два кристаллических слоя со стороны  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti соответственно, между которыми располагается аморфная прослойка толщиной 5—7 нм. В пределах переходного слоя наблюдается непрерывное монотонное изменение содержаний Cr и Ti при практически неизменной концентрации углерода.

5. Максимально допустимая температура разогрева при взрывном компактировании смесей порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti определяется появлением в процессе ударно-волнового сжатия жидкой фазы, что приводит к существенному ускорению диффузии, полному или частичному растворению компонентов исходной порошковой смеси в ней и образованию термодинамически стабильных фаз.

6. Нагружение смесей порошков  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и Ti на монолитных подложках плоской, нормально падающей детонационной волной позволяет совместить процессы формирования порошковых твердых сплавов и их нанесения в виде покрытий на монолитные основания. Основным фактором, определяющим прочность соединения образующихся в процессе взрывного прессования покрытий с покрываемой стальной поверхностью, являются внутренние термические напряжения, обусловленные разностью остаточных температур материалов покрытия и основы в момент разгрузки после ударно-волнового сжатия.

7. Твердые сплавы карбида хрома с титановой связкой, полученные взрывом, сохраняют неизменным свой фазовый состав и не окисляются до температуры 600 °С. Химическое взаимодействие компонентов сплава между собой и с окислительной внешней средой начинается при температурах от 650 °С и определяется диффузией элементов

внедрения — углерода и поглощаемого из внешней среды кислорода. В результате химического взаимодействия исходный термодинамически неравновесный фазовый состав сплавов заменяется равновесным.

8. Антифрикционные свойства и износостойкость твердых сплавов системы  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$  при трении скольжения по силицированному графиту СГП-0,5 в воде определяются их твердостью и содержанием карбида хрома, что связано с ведущей ролью в процессах контактного взаимодействия элементов пары трения контактирования трущихся поверхностей по карбидной фазе. Оптимальное содержание связки обеспечивает уменьшение износа пары трения на порядок по сравнению с износом в применяющихся до настоящего времени парах трения «СГП-0,5 по СГП-0,5» и «твердый сплав КХН-20 по СГП-0,5».

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта № 18-19-00518.

## Литература

1. *Zum Gahr K.H.* Microstructure and wear of materials. Vol. 10. Amsterdam: Elsevier, 1987.
2. *Wang D.-Y., Weng K.-W., Chang C.-L., Ho W.-Y.* Synthesis of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  coatings for tribological applications // Surf. Coat. Technol. 1999. No. 120—121. P. 622—628.
3. *Li J.-F., Huang J.-Q., Zhang Y.-F., Ding C.-X.* Tribological properties of plasma-sprayed coatings under water-lubricated sliding // J. Inorg. Mater. 1998. No. 13. P. 519—520.
4. *Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V.* Friction and wear on hard alloy coatings of the  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{—Ti}$  system over silicified graphite in water // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. Iss. 17. P. 10261—10272.
5. *Groover M.P.* Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes and systems. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
6. *Альтшулер Л.В., Трунин Р.Ф., Урлин В.Д., Фортков В.Е., Фунтиков А.И.* Развитие в России динамических методов исследований высоких давлений // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. No. 3. С. 323—344.
7. *Рогозин В.Д.* Взрывная обработка порошковых материалов. Волгоград: ВолгГТУ, 2002.
8. *Pruemmer R.A., Balakrishna Blat T., Siva Kumar K., Hokamoto K.* Explosive compaction of powders and composites. Science Publishers, 2006.
9. *Лысак В.И., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Рогозин В.Д., Каунов А.М.* Прессование порошков взрывом. М.: Машиностроение, 2015.
10. *Meyers M.* Shock waves: equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
11. *Lee S.H., Hokamoto K.* WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer // Mater. Trans. 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80—83.
12. *Яковлев И.В., Оголихин В.М., Шемелин С.Д.* Взрывное изготовление металлокерамических защитных контейнеров // Вестн. Перм. нац. иссл. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14. С. 55—60.
13. *Buzurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Ya.L.* Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 653. No. 1. P. 012036.
14. *Бондарь М.П., Нестеренко В.Ф.* Деформации на контактах и критерии образования соединения при импульсных воздействиях // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27. No. 3. С. 103—117.
15. *Staver A.M.* Metallurgical effects under shock compression of powder materials // Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals. Concepts and applications / Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr. N.Y.; London: Plenum Press, 1981. P. 865—880.
16. *Бондарь М.П.* Компактирование взрывом: тип микроструктуры контактных границ, созданный при образовании прочной связи // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. No. 4. С. 131—140.
17. *Бондарь М.П., Ободовский Е.С., Псахье С.Г.* Изучение особенностей микроструктуры зоны контактного взаимодействия частиц порошков при динамическом прессовании // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 7. No. 3. С. 17—23.
18. *Лысак В.И., Кузьмин С.В.* Сварка взрывом. М.: Машиностроение, 2005.
19. *Каракозов Э.С.* Соединение металлов в твердой фазе. М.: Металлургия, 1976.
20. *Красулин Ю.Л., Назаров Г.З.* Микросварка давлением. М.: Металлургия, 1976.
21. *Крохалев А.В., Авдеюк О.А., Приходьков К.В., Савкин А.Н., Кузьмин С.В., Лысак В.И.* Технология взрывного плакирования заготовок твердыми сплавами // Вестн. машиностроения. 2013. No. 11. С. 45—48.
22. *Kaunov A.M., Bukin V.M.* Explosive application of coatings // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1984. Vol. 23. No. 1. P. 42—45.

## References

1. *Zum Gahr K.H.* Microstructure and wear of materials. Vol. 10. Amsterdam: Elsevier, 1987.

2. Wang D.-Y., Weng K.-W., Chang C.-L., Ho W.-Y. Synthesis of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings for tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 1999. No. 120—121. P. 622—628.
3. Li J.-F., Huang J.-Q., Zhang Y.-F., Ding C.-X. Tribological properties of plasma-sprayed coatings under water-lubricated sliding. *J. Inorg. Mater.* 1998. No. 13. P. 519—520.
4. Krokhalev A.V., Kharlamov V.O., Lysak V.I., Kuz'min S.V. Friction and wear on hard alloy coatings of the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>—Ti system over silicified graphite in water. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. Iss. 17. P. 10261—10272.
5. Groover M.P. Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes and systems. 4th ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
6. Al'tshuler L.V., Trunin R.F., Urlin V.D., Fortov V.E., Funtikov A.I. Razvitie v Rossii dinamicheskikh metodov issledovaniy vysokikh davlenii [Development of high-pressure dynamical measurement techniques in Russia]. *Uspekhi fizicheskikh nauk.* 1999. Vol. 169. No. 3. P. 323—344.
7. Rogozin V.D. Vzryvnaya obrabotka poroshkovykh materialov [Explosive treatment of powders materials]. Volgograd: VolgGTU, 2002.
8. Pruemmer R.A., Balakrishna Blat T., Siva Kumar K., Hokamoto K. Explosive compaction of powders and composites. Science Publishers, 2006.
9. Lysak V.I., Krokhalev A.V., Kuz'min S.V., Rogozin V.D., Kaunov A.M. Pressovanie poroshkov vzryvom [Explosive pressing of powders]. Moscow: Mashinostroenie, 2015.
10. Meyers M. Shock waves: equations of state, in dynamic behavior of materials. N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 1994.
11. Lee S.H., Hokamoto K. WC/Co coating on a mild steel substrate through underwater shock compaction using a self combustible material layer. *Mater. Trans.* 2007. Vol. 48. No. 1. P. 80—83.
12. Yakovlev I.V., Ogolikhin V.M., Shemelin S.D. Vzryvnoe izgotovlenie metallokeramicheskikh zashchitnykh konteynerov [Explosive manufacture of metal-ceramic protective containers]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie.* 2012. Vol. 14. P. 55—60.
13. Buzurkin A.E., Kraus E.I., Lukyanov Ya.L. Explosive compaction of WC + Co mixture by axisymmetric scheme. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 653. No. 1. P. 012036.
14. Bondar' M.P., Nesterenko V.F. Deformatsii na kontaktakh i kriterii obrazovaniya soedineniya pri impul'snykh vozdeystviyakh [Deformations on contacts and criteria for the formation of a compound under impulse influences]. *Fizika goreniya i vzryva.* 1991. Vol. 27. No. 3. P. 103—117.
15. Staver A.M. Metallurgical effects under shock compression of powder materials. In: *Shock waves and high-strain-rate phenomena in metals. Concepts and applications.* Eds. M.A. Meyers, L.E. Murr. N.Y.; London: Plenum Press, 1981. P. 865—880.
16. Bondar' M.P. Kompaktirovanie vzryvom: tip mikrostruktury kontaktnykh granits, sozdanniy pri obrazovanii prochnoi svyazi [Blast compacting: the type of contact boundary microstructure created in the formation of a strong bond]. *Fizika goreniya i vzryva.* 2004. Vol. 40. No. 4. P. 131—140.
17. Bondar' M.P., Obodovskii E.S., Psakh'e S.G. Izuchenie osobennosti mikrostruktury zony kontaktnogo vzaimodeistviya chastits poroshkov pri dinamicheskom pressovanii [The study of the microstructure of the contact zone of powder particles during dynamic pressing]. *Fizicheskaya mezomekhanika.* 2004. Vol. 7. No. 3. P. 17—23.
18. Lysak V.I., Kuz'min S.V. Svarka vzryvom [Explosion welding]. Moscow: Mashinostroenie, 2005.
19. Karakozov E.S. Soedinenie metallov v tverdoi faze [Metals in the solid phase]. Moscow: Metallurgia, 1976.
20. Krasulin Yu.L., Nazarov G.Z. Mikrosvarka davleniem [Pressure microwelding]. Moscow: Metallurgia, 1976.
21. Krokhalev A.V., Avdeyuk O.A., Prikhod'kov K.V., Savkin A.N., Kuz'min S.V., Lysak V.I. Explosive coating with hard alloys. *Russ. Eng. Res.* 2014. No. 34. P. 85—88.
22. Kaunov A.M., Bukin V.M. Explosive application of coatings. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Vol. 23. No. 1. P. 42—45.

## ОТ МЕТАЛЛУРГИИ ГРАНУЛ К АДДИТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

© 2018 г. А.Н. Тимофеев, А.И. Логачева

ОАО «Композит», г. Королев

*Статья поступила в редакцию 15.09.17 г., доработана 27.09.17 г., подписана в печать 29.09.17 г.*

ОАО «Композит» ведет свою историю от Центрального научно-исследовательского института материаловедения (ЦНИИМВ) и до сегодняшнего дня успешно выполняет функции головного материаловедческого института в ракетно-космической отрасли. На предприятии используются и совершенствуются самые передовые технологии, создаются различные новые металлические, неметаллические, композиционные и керамические материалы. В представленном обзоре показано развитие порошкового направления от металлургии гранул к аддитивным технологиям, в том числе с участием выпускников МИСиС. Рассмотрен опыт ОАО «Композит» в области изготовления деталей методом селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС) порошков титанового сплава ВТ6С собственного производства. Исходные порошки получены методом плазменного центробежного распыления прутковой заготовки. Показано, что порошки характеризуются идеальной сферической формой, низким уровнем дефектности, высокими технологическими свойствами и полностью соответствуют требованиям процесса. Изучены микроструктура и свойства образцов и деталей, полученных методом СЭЛС.

**Ключевые слова:** металлургия гранул, горячее изостатическое прессование, газостат, плазменное центробежное распыление, порошок, гранула, сферическая форма, аддитивные технологии, селективное электронно-лучевое сплавление.

**Тимофеев А.Н.** — докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Композит» (141070, г. Королев, ул. Пионерская, 4). Тел.: (495) 513-22-80. E-mail: info@kompozit-mv.ru.

**Логачева А.И.** — докт. техн. наук, нач. отделения металлических материалов и металлургических технологий ОАО «Композит». Тел.: (495) 513-21-26. E-mail: info@kompozit-mv.ru.

**Для цитирования:** Тимофеев А.Н., Логачева А.И. От металлургии гранул к аддитивным технологиям // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 3. С. 84–94. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-84-94.

*Timofeev A.N., Logacheva A.I.*

### **From metallurgy of granules to additive technologies**

OJSC «Kompozit» traces its history back to the Central Research Institute of Materials Science (CRIMS) and successfully acts as a leading material science institute in the rocket and space industry up to the present day. The enterprise uses and improves state-of-the-art technologies, and creates a variety of new metal, non-metallic, composite and ceramic materials. This article provides an overview of powder sector development from the metallurgy of granules to additive technologies and shows the participation of MISIS graduates. The experience of OJSC «Kompozit» in the manufacturing of parts by selective electron beam melting (SEBM) of home-made VT6S titanium alloy powders. Initial powders are obtained by plasma centrifugal spraying of the bar stock. It is shown that the powders feature an ideal spherical shape, low defect rate, high processability and fully meet the process requirements. The microstructure and properties of samples and parts obtained by the SEBM are studied.

**Keywords:** metallurgy of granules, hot isostatic pressing, hot isostatic press, plasma centrifugal spraying, powder, granule, spherical shape, additive technologies, selective electron beam melting.

**Timofeev A.N.** — Dr. Sci. (Tech.), vice-director of the OJSC «Kompozit» (141070, Russia, Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: info@kompozit-mv.ru.

**Logacheva A.I.** — Dr. Sci. (Tech.), head of the Department of metallic materials and metallurgical technologies of the OJSC «Kompozit». E-mail: info@kompozit-mv.ru.

**Citation:** *Timofeev A.N., Logacheva A.I. Ot metallurgii granul k additivnym tekhnologiyam. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2018. No. 3. P. 84–94. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-84-94.

Развитие современной техники требует создания изделий, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками в условиях сложного высокотемпературного нагружения, воздействия агрессивной среды, износа, которые весьма

эффективно могут быть получены методами металлургии гранул [1].

Жаропрочные никелевые сплавы и сегодня остаются основным материалом для производства наиболее ответственных деталей газотурбинных и

ракетных двигателей, а также установок для газо-перекачки, энергетики и др.

Непрерывное повышение жаропрочности и, соответственно, усложнение состава сплавов привели к тому, что получение из них заготовок, крыльчаток, рабочих колес, дисков, валов и других деталей оказалось весьма проблематичным.

Гранульная металлургия явилась той технологией, которая открыла возможности эффективного использования в конструкциях современной техники нового поколения высокожаропрочных деформируемых никелевых сплавов.

Технология гранульной металлургии обеспечивает:

- минимальную дендритную и зональную ликвацию, что, в свою очередь, обуславливает высокий уровень равномерности механических характеристик во всех объемах деталей;

- существенное улучшение деформируемости материалов (при этом в ряде технологических процессов деформировать материал не требуется, поскольку становится возможным получение деталей окончательных размеров — изготовление нетто-деталей весьма сложной конфигурации);

- лучшую обрабатываемость механическим инструментом, что существенно снижает трудозатраты, связанные с производством двигателей;

- возможность получения целиком сложных узлов, которые ранее изготавливали путем производства отдельных деталей и соединения их сваркой или другими способами. При этом различные элементы указанных узлов могут быть выполнены из разных (в наибольшей степени отвечающих их функциональному назначению) материалов [1].

В 80-х годах XX века в Центральном научно-исследовательском институте материаловедения (ЦНИИМВ, г. Калининград, Моск. обл., с 1996 г. г. Королев) было создано подразделение гранульной металлургии, которое имело в своем составе две линии для производства гранул из жаропрочных никелевых и титановых сплавов, включающие следующее оборудование: индукционно-вакуумная установка ИСВ-016НЦ для получения электродов для распыления из жаропрочных сплавов (ЖС) с центробежной заливкой; вакуумно-дуговая установка 833Д для получения электродов для распыления из титановых сплавов; две установки центробежного распыления УЦР-2, изготовленные Воронежским механическим заводом по документации ВИЛС; газовакуумная станция для хранения гранул; сепаратор для разделения гранул по фрак-

циям; стенд для обработки порошков; установка для наклепа гранул (дезинтегратор УДА-3); смесители для получения состава с оптимальным фракционным составом; вакуумный стенд для заполнения капсул, виброуплотнения и герметизации.

Проведены исследования по изысканию составов и технологии получения интерметаллидных сплавов на основе систем Ti—Al и Ni—Al, работоспособных при температурах 850 и 1400 °С, а в последнее время — на основе системы Nb—Al с рабочей температурой до 1800 °С для применения в перспективных изделиях ракетно-космической техники (Т.И. Бармина, О.В. Панфилова, Т.Г. Богданова, А.И. Логачева, С.И. Синельников). Совместно с ОАО «НПО «Энергомаш» (г. Химки) была разработана и опробована технология изготовления деталей типа «диск», «крыльчатка», «шнек» и др. из гранулированного никелевого сплава ЭП741НП, а также комбинированных деталей типа «сопловой аппарат» из сплавов АЖК и ЭП741НП (Н.В. Кистэ, И.А. Кормс, Т.И. Бармина, Б.Н. Подгорский, Ю.К. Бармин).

До настоящего времени продолжают работы по модернизации опытно-промышленной базы по производству гранул (порошков) из титановых, никелевых и интерметаллидных сплавов. (А.И. Логачева, Е.П. Степкин, А.Ю. Кривоспицкий). Технологическая линия основного оборудования участка гранульной металлургии ОАО «Комполит» (г. Королев) показана на рис. 1.

Важнейшим звеном в этой технологической цепочке (см. рис. 1) является изготовление порошков сплавов. Для реализации метода центробежного распыления разработано семейство специализированного технологического оборудования УЦР (изготовитель — ОАО «Электромеханика», г. Ржев). К недостаткам существующего оборудования типа УЦР следует отнести: низкое процентное содержание мелких гранул (<100 мкм) вследствие невысокой частоты вращения заготовки; отсутствие подачи газовой смеси в область плавления электрода для задания благоприятных условий кристаллизации и охлаждения частиц в полете, охлаждения и очистки газовой смеси и ряд других. Вот почему одним из главных направлений совершенствования технологии производства порошков металлических и интерметаллидных сплавов указанным методом в первую очередь являлось создание установок нового поколения, не имеющих вышеназванных недостатков. Установка нового поколения УЦРТ-9 представлена на рис. 2 [2].



Рис. 1. Линейка основного оборудования технологического участка порошковой металлургии ОАО «Композит» [2]

Значительная заслуга в становлении и развитии гранульной металлургии России принадлежит Всесоюзному институту легких сплавов (ВИЛС, г. Москва) и его крупным ученым — А.Ф. Белову, Н.Ф. Аношкину, Г.С. Гарибову, В.Н. Самарову, О.Х. Фаткуллину, В.Я. Кошелеву и др.; в научных лабораториях Конструкторского бюро химавтоматики (КБХА, г. Воронеж) и ОАО «Композит» (г. Королев) также получен ряд новых интересных решений (В.И. Холодный, И.М. Алипатов, Ю.И. Пономарев, М.А. Голуб, Т.И. Бармина, Н.В. Кисте, С.Ф. Маринин и др.).

В 1982 г. в ЦНИИМВ (ОАО «Композит») было принято решение о создании газостатического участка под руководством выпускника Московского института стали и сплавов (МИСиС) канд. техн. наук С.Ф. Маринина. В то время технология горячего изостатического прессования (ГИП) была малоизвестной, но, по данным зарубежной печати и ВИЛС, весьма привлекательной для получения изделий нового поколения. Для реализации поставленных задач по освоению ГИП была закуплена, установлена и в 1983 г. введена в эксплуатацию газостатическая установка отечественного



Рис. 2. Установка центробежного распыления нового поколения УЦРТ-9 [2]

производства Я06013. Рабочее пространство этого газостата составляло (диаметр × высота) 340 × 550 мм с рабочей температурой до 1500 °С. Также был закуплен лабораторный пресс Н1РР 10/26-200-2000, предназначенный для отработки режимов ГИП до температуры 2000 °С и давления 200 МПа на образцах диаметром до 100 мм и высотой до 250 мм. На этом прессе интенсивно нарабатывали лабораторные данные по получению оптимальных режимов (температура, давление, время выдержки) для сплавов алюминия, титана, жаропрочных сталей, твердых и быстрорежущих сплавов. Эти разработки явились основой при ГИП-обработке материалов на промышленном газостате Н1РР 70/150-200-1300 (рабочий диаметр 700 мм, высота 1500 мм), введенном в эксплуатацию в 1987 г., когда началась стадия активного промышленного внедрения процесса ГИП.

Одной из первых значимых литейных ГИП-заготовок была деталь «корпус» для космического аппарата «Буран-Энергия» из титанового сплава ВТ5Л, которая удовлетворяла всем конструкторским требованиям и была внедрена в серийное производство на нашем предприятии. Благодаря этим положительным результатам началось активное внедрение в отрасли данного уникального процесса. С 1997 г. и по настоящее время нашими заказчиками являются ПАО «Протон-ПМ» (г. Пермь), РКК «Энергия» (г. Королев), НПО «Энергомаш» (г. Химки), ГКНПЦ им. М.В. Хруничева (г. Москва), КБХМ им. А.М. Исаева (г. Королев) и др. Для этих предприятий серийно производится обработка корпусов и крыльчаток из алюминиевых сплавов для двигательных установок первой ступени ракеты-носителя «Протон-ПМ» и корпуса из жаропрочных сталей для НПО «Энергомаш», а также деталей из титановых сплавов двигателей РД197, РД198 и др. Одновременно проводились работы

по ГИП для изделий нефтегазовой и авиационной отраслей. Интенсивно шли поиски путей использования ГИП, кроме уплотнения литья, в гранульной металлургии, диффузионной сварке и других областях, где возможности газостатической обработки уникальны и практически незаменимы. К 2008 г. загрузка газостатических установок составила более 100 %.

В настоящее время технология ГИП применяется не только как самостоятельный процесс, но и в составе комплексных технологий. На газоставах ОАО «Композит» проводятся научно-исследовательские работы и серийные технологические операции, внедренные в производство на 10 заводах авиакосмической, нефтегазовой и атомной отраслей. Для авиационной промышленности обработка ГИП производится для корпусных отливок, а также лопаток I и II ступеней к двигателям самолетов ТУ-154, ИЛ-62, ИЛ-86, ИЛ-96-300, СУ-37, Миг-29К, Миг-35, Суперджет-100. Ее также используют для газотурбинных установок наземного базирования ГТУ-10, -12, -16, -25, предназначенных для перекачки газа внутри России и зарубежным потребителям. Следует отметить, что ГИП-обработка литых лопаток, с целью увеличения их механических характеристик и выхода годного, производимая в ОАО «Композит», применяется к ~94 % общего количества газостатируемых лопаток в России. В настоящее время области использования ГИП в ОАО «Композит» следующие:

- традиционная металлургия — удаление усадочной пористости в литых заготовках и деталях, в том числе и монокристаллических;
- порошковая (гранульная) металлургия — диски из ЖС, комбинированные узлы типа «ротор» (сталь + ЖС), а также детали из функциональных материалов;
- композиционные материалы;
- уплотнение покрытий на лопатках авиационных двигателей;
- специальные материалы и технологии — обработка оптических систем, диффузионная сварка, азотирование под давлением.

Сегодня в ОАО «Композит» завершаются пусконаладочные работы по газостату фирмы «Quintus» (г. Вестерос, Швеция): максимальный диаметр изделия — 710 мм, его максимальная высота — 1500 мм, рабочая температура — до 2000 °С, рабочее давление — до 200 МПа, который является уникальным агрегатом, способным работать при температуре до 2000 °С. Его наличие позволит ре-

шить проблемы создания особо высокотемпературных материалов и изделий из них, получаемых в том числе методом аддитивных технологий (АТ).

Известно, что материалы, получаемые АТ-методом, имеют недостаток — низкую многоцикловую усталость (работоспособность). Обработка с помощью ГИП в 1,5—2,0 раза повышает данный показатель. В этом направлении активно работают выпускники МИСИС А.В. Логачев, А.С. Ромашов.

Аддитивное производство (АП) — процесс изготовления деталей, который основан на создании физического объекта по электронной геометрической модели путем последовательного добавления материала (обычно слой за слоем), в отличие от так называемого вычитающего производства (механической обработки) и традиционного формообразующего производства (литье, штамповка) [3]. Технологии АП позволяют сократить сроки и стоимость запуска изделия в производство благодаря отсутствию необходимости в специализированной инструментальной оснастке, обеспечивают возможность и экономическую целесообразность мелкосерийного производства, а также способствуют сокращению отходов производства [4, 5].

За последнее десятилетие аддитивные технологии производства изделий из металлических материалов стали крайне востребованными во всем мире и охватили практически все сферы человеческой деятельности. Активные исследовательские и прикладные работы по развитию и совершенствованию АП-методов, расширению номенклатуры используемых материалов и улучшению качества получаемых изделий ведутся во всех отраслях промышленности, включая ракетно-космическую, авиационную, энергетическую и др. [6—10].

В ОАО «Композит» создано подразделение по освоению АТ-методов для ракетно-космической отрасли под руководством выпускника МИСиС канд. техн. наук И.А. Логачева. В его коллективе работают молодые ученые и специалисты моложе 30 лет, в том числе 3 выпускника МИСиС, канд. техн. наук: Ж.А. Сентюрина, М.С. Гусаков, Е.В. Тармосин. Основная масса сотрудников этого подразделения либо закончила МИСиС, либо повышала в нем квалификацию как магистры (Ю.Л. Рябиков, В.В. Сафронова, Н.А. Трандина, П.А. Потапкин, П.А. Усов, Н.А. Лабутина и др.). Коллектив успешно решает отраслевые задачи, проводит большой комплекс исследований, результаты которых докладываются на российских и

международных конференциях, где их работы получают первые места за лучшие разработки.

Одной из самых современных и перспективных АП-технологий является технология селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС). Ее суть заключается в том, что изготовление деталей осуществляется путем послойного избирательного сплавления металлического порошка мощным электронным лучом, траектория движения которого соответствует поперечному сечению изделия, сгенерированному из цифровой САПР-модели с помощью специального программного обеспечения [11–19]. Технология СЭЛС разработана в 2009 г. шведской компанией «Arcam AB» совместно с техническим университетом Чалмерса (Гетеборг, Швеция) в результате усовершенствования технологии селективного лазерного сплавления и имеет ряд существенных преимуществ перед лазерными аддитивными технологиями [20]. Так, процесс построения детали проходит в условиях глубокого вакуума ( $10^{-5}$  Па), что создает благоприятные условия для работы с высокоактивными материалами.

На сегодняшний день за рубежом функционирует серийное производство деталей аэрокосмического назначения из сплава Ti–6Al–4V, а также отработано кастомизированное производство медицинских имплантатов различного назначения.

Внедрение технологии СЭЛС в российскую промышленность целесообразно только при условии использования отечественных порошков, которые не должны уступать зарубежным аналогам по качеству и эксплуатационным характеристикам. В ОАО «Композит» имеется современное оборудование для изготовления гранул (порошков) из отечественного сплава ВТ6С методом плазменного центробежного распыления прутковой заготовки на установке УЦРТ-9. Для выделения целевой фракции порошка крупностью 40–100 мкм применяется вибрационное сито СВ2-0,6-К-377 (Россия). Результаты химического анализа порошковых материалов из сплава ВТ6С (фракция 40–100 мкм) показали, что их состав соответствует ГОСТ 19807-91 [21], мас. %:

Ti — осн.	Fe — 0,25
Al — 6,45	C — 0,10
V — 3,71	O <sub>2</sub> — 0,16
Zr — 0,30	N <sub>2</sub> — 0,01
Si — 0,15	H <sub>2</sub> — 0,015
Примеси — 0,30	

Гранулометрический состав целевой фракции приведен на рис. 3, а. Пик гранулометрического распределения соответствует фракции 60–70 мкм. Средний размер частиц порошка составляет 63,5 мкм. Полученные порошковые материалы характеризуются сферической формой частиц со средним отношением большего радиуса к меньшему  $K_p = 1,017 \pm 0,029$ , отсутствием сателлитов и крупных газовых пор, выходящих на поверхность (рис. 3, б, в). Каждая порошковая частица, как правило, состоит из нескольких зерен (от 3 до 6 шт.), которые имеют преимущественно мартенситную структуру во всем диапазоне гранулометрического состава. В ходе исследований поперечных шлифов (рис. 3, г) установлено, что внутренняя структура полученных порошков практически бездефектна с пористостью, не превышающей 1 %.

Одними из наиболее технологически значимых характеристик порошковых материалов, определяющими возможность их применения в области аддитивных технологий, являются текучесть и насыпная плотность. Согласно результатам измерений, эти показатели у порошков из сплава ВТ6С фракции 40–100 мкм составляют соответственно 6,32 с и 2,48 г/см<sup>3</sup> [22–24].

Таким образом, можно заключить, что полученные порошки сплава ВТ6С имеют удовлетворительный гранулометрический состав, идеальную сферическую форму, низкий уровень дефектности, необходимый уровень эксплуатационных свойств и в целом удовлетворяют требованиям процесса СЭЛС.

Экспериментальные образцы и изделия изготавливали на установке «Arcam» (Швеция). Основные этапы технологического цикла СЭЛС представлены на рис. 4. На первом этапе осуществляется процесс подготовки файла компоновки детали в камере построения (рис. 4, а), на втором — непосредственное выращивание детали в установке СЭЛС (рис. 4, б).

После завершения процессов построения и остывания из установки извлекается куб, состоящий из подспекенного порошка (рис. 4, в), внутри которого находятся плита построения, изготовленная деталь и образцы-свидетели. Следующий этап технологического цикла — извлечение изготовленных изделий из массива спекенного порошка, участвовавшего в процессе сплавления. Данный процесс проводится в системе восстановления порошка (рис. 4, г). На рис. 4, д представлен внешний вид плиты построения с расположенными на

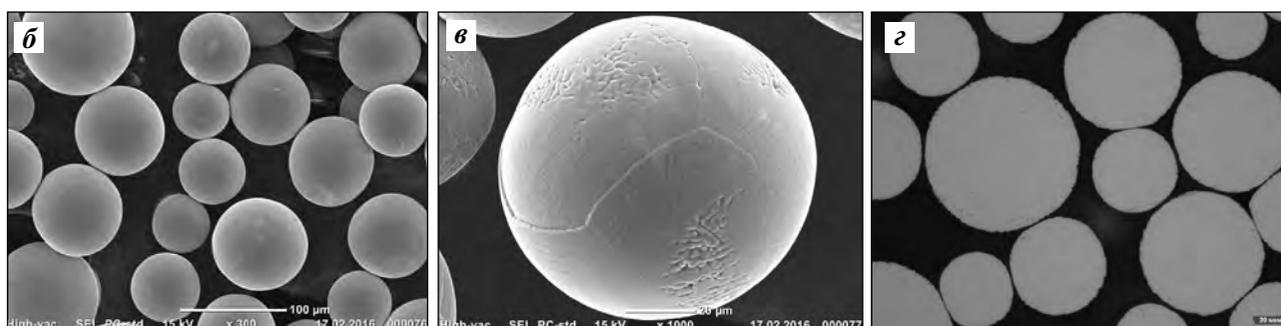
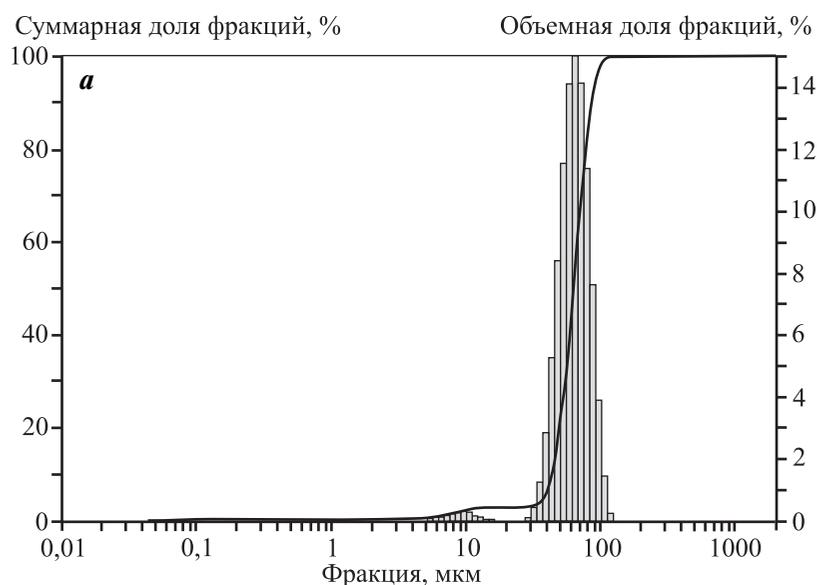


Рис. 3. Гранулометрический состав (а), морфология (б, в) и внутренняя структура (г) порошков из сплава ВТ6С

ней изготовленной детали и образцами-свидетелями после обработки в системе восстановления порошка.

Исследование продольного и поперечного сечений образцов-свидетелей методом оптической микроскопии при увеличении  $50\times$  позволило выявить структурную анизотропию материала, полученного методом СЭЛС. На рис. 5, а, б виден столбчатый характер макроструктуры образца-свидетеля. Направление роста столбчатых зерен совпадает с направлением преимущественного теплоотвода в процессе построения образца.

Микроструктура сплава, исследованная методом РЭМ при увеличениях  $1000\times$  и  $3000\times$ , представлена на рис. 5, в—е. Сплав ВТ6С после СЭЛС имеет двухфазную ( $\alpha + \beta$ )-структуру видманштеттового типа. При этом размер структурных составляющих существенно меньше структурных составляющих сплава ВТ6С в литом и деформированном состояниях, что связано с высокими скоростями охлаждения в процессе кристаллизации

тонкого слоя расплава. Первоначально из расплава кристаллизуются первичные  $\beta$ -зерна, затем по границам первичного зерна выделяются прослойки  $\alpha$ -фазы, после чего происходит распад  $\beta$ -фазы на  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллы. По результатам полуквантитативного рентгеноструктурного фазового анализа выявлено, что процентное содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз составляет 93 и 7 % соответственно.

Результаты механических испытаний образцов из сплава ВТ6С, полученных методом СЭЛС, представлены в табл. 1. Для всесторонней оценки свойств материала после СЭЛС образцы-свидетели были подвергнуты стандартным видам термической обработки (ТО) для сплава ВТ6С — отжигу и закалке с последующим старением. В табл. 2 приведены механические характеристики сплава ВТ6С согласно ГОСТ 26492-85 [25], а в табл. 3 — зарубежного сплава-аналога Grade 5 из сертификата фирмы «Arcam AB» — производителя оборудования СЭЛС.

Анализ представленных данных показывает, что образцы, полученные методом СЭЛС из по-

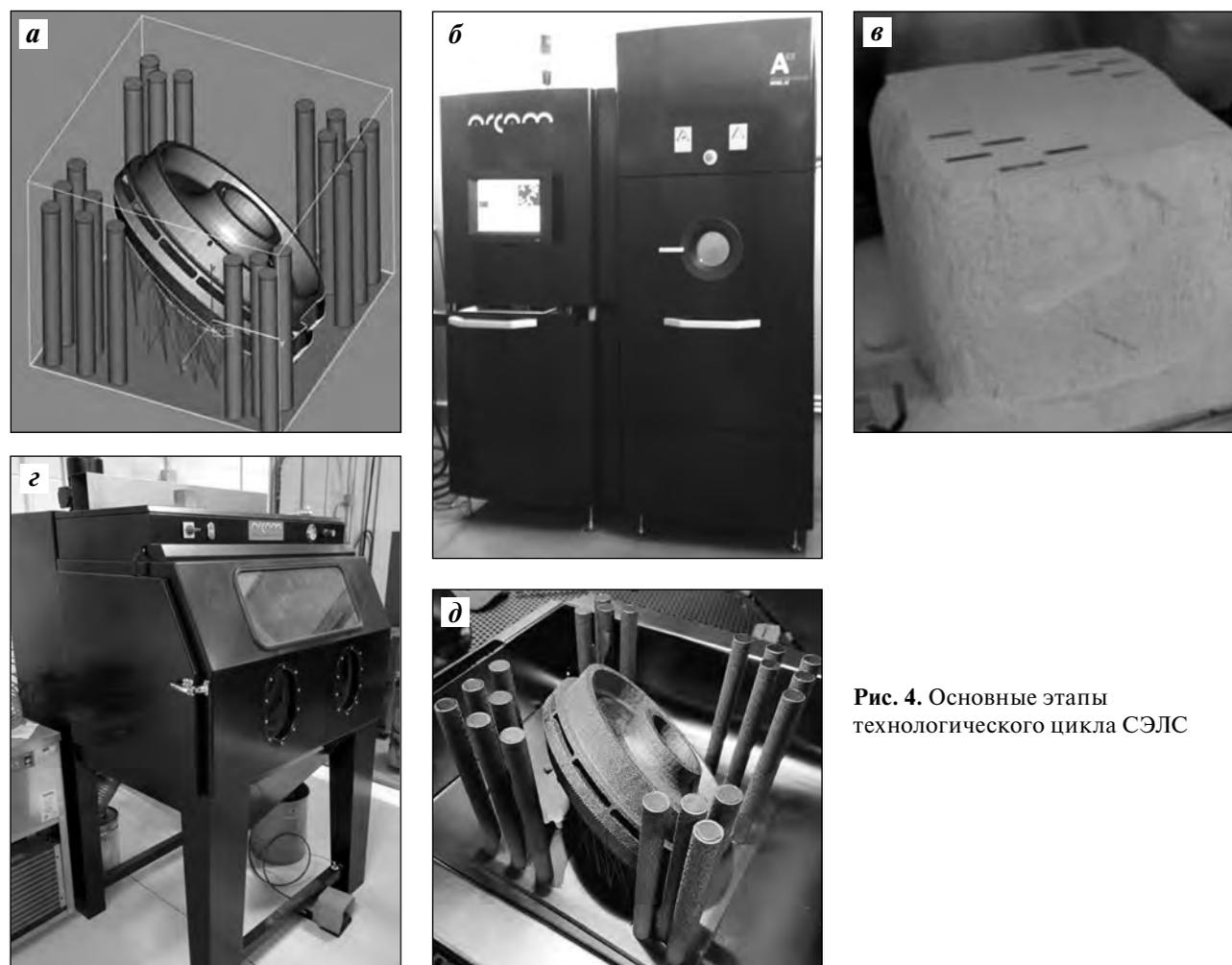


Рис. 4. Основные этапы технологического цикла СЭЛС

Таблица 1

Результаты механических испытаний образцов из сплава ВТ6С, полученных методом СЭЛС

Состояние образца	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Отн. удлинение $\delta$ , %	Отн. сужение $\varphi$ , %
СЭЛС	1063	1003	7,16	5,26
СЭЛС + закалка + старение	1234	1066	9,02	19,9
СЭЛС + отжиг	1042	992	9,11	43,5

Таблица 2

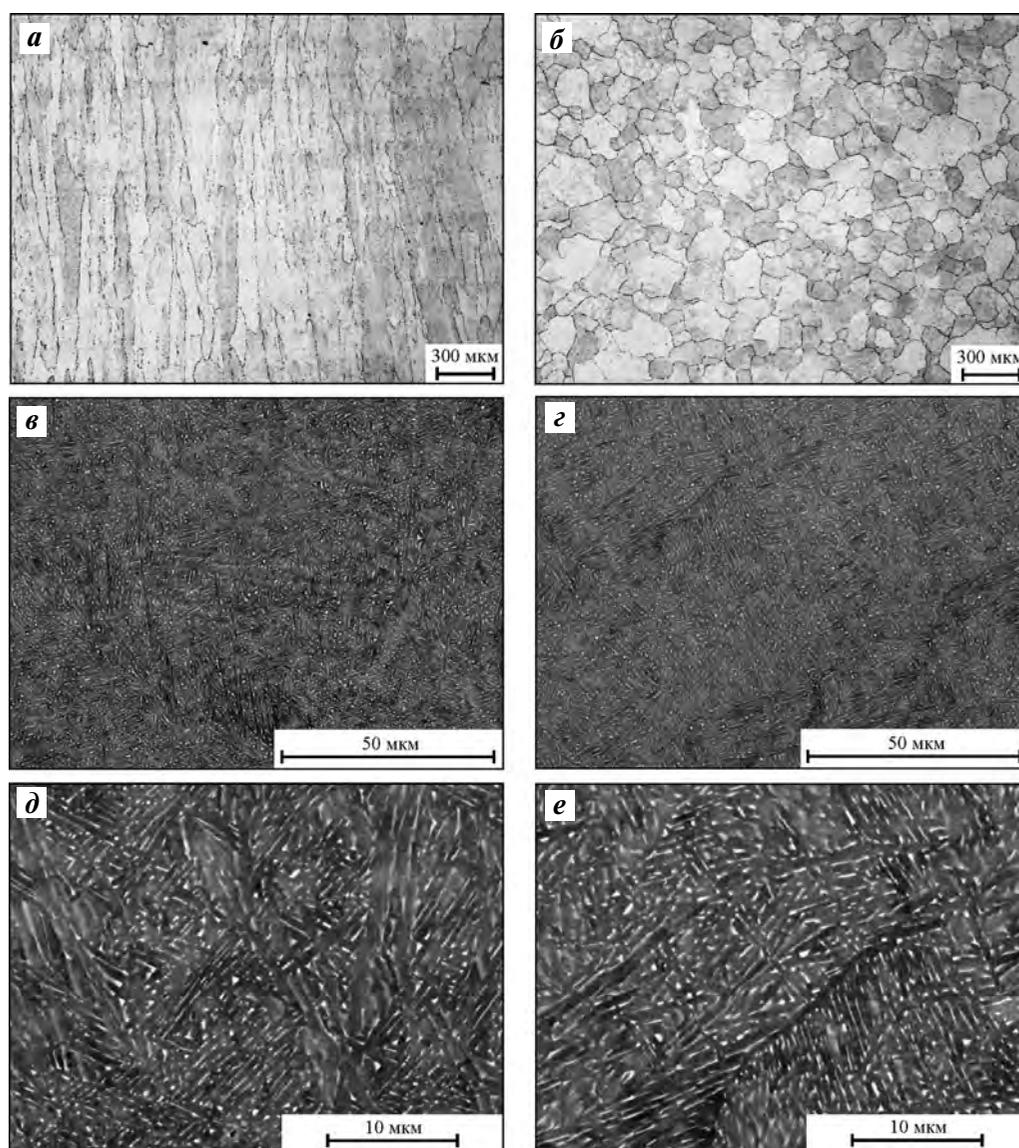
Свойства сплава ВТ6С по ГОСТ 26492-85 [25]

Сортамент	Термообработка	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Отн. удлинение $\delta$ , %	Отн. сужение $\varphi$ , %
Пруток	Закалка + старение	755–935	6–9	15–22
Пруток	Отжиг	$\geq 1030$	4	14

Таблица 3

Свойства сплава Grade 5 согласно сертификату фирмы «Arcam AB»

Состояние образца	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$ , МПа	Отн. удлинение $\delta$ , %	Отн. сужение $\varphi$ , %
СЭЛС + ТО	1020	950	14	40
Кованый	930	860	$\geq 10$	$\geq 25$



**Рис. 5.** Макро- и микроструктура продольного (*a, в, д*) и поперечного (*б, з, е*) сечений образцов из сплава ВТ6С, полученных методом СЭЛС

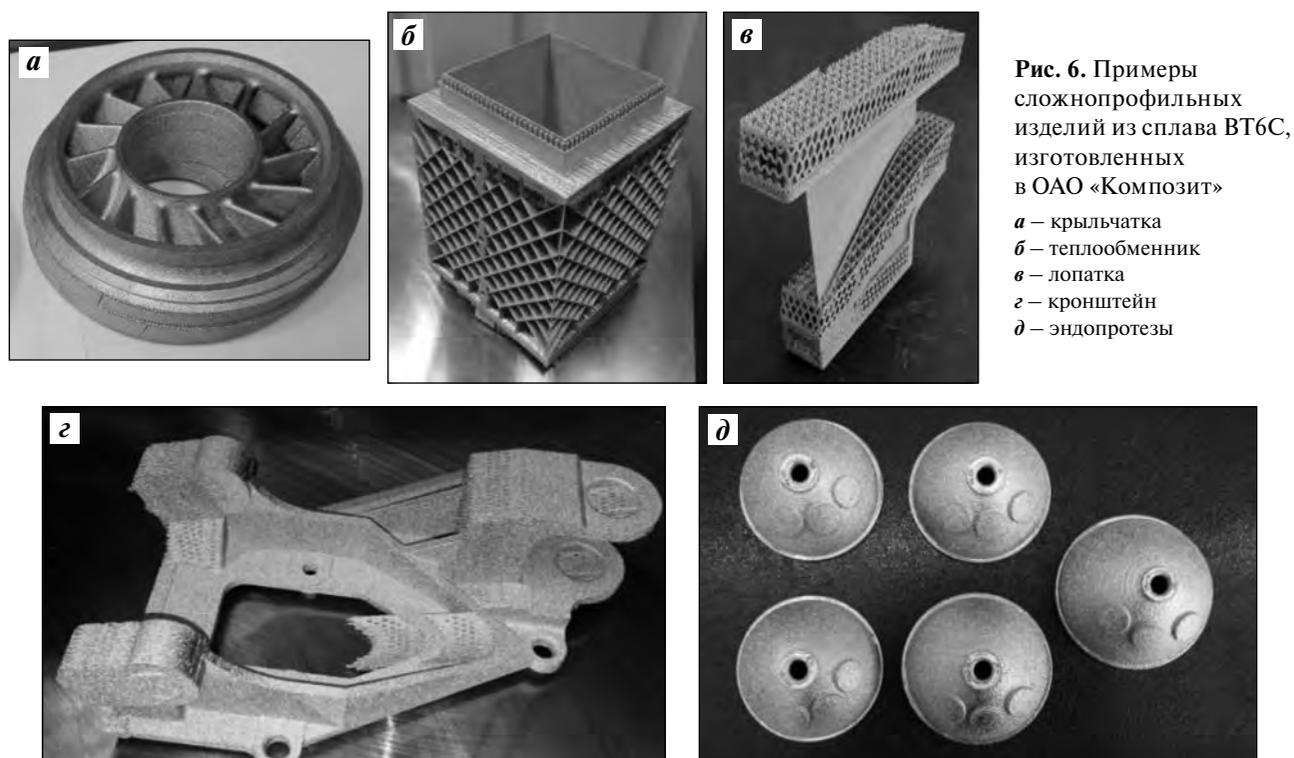
Увеличение – 50 $\times$  (*a, б*), 1000 $\times$  (*в, з*) и 3000 $\times$  (*д, е*)

рошков производства ОАО «Композит», сопоставимы по свойствам со сплавом Grade 5 (см. табл. 3), полученным аналогичным методом, и превосходят сплав ВТ6С, полученный по стандартной технологии (см. табл. 2) [26]. Оптимальные характеристики имеет образец сплава ВТ6С, полученный методом СЭЛС с последующим отжигом.

На рис. 6 приведен ряд изделий различного назначения из порошков сплава ВТ6С производства ОАО «Композит», для которых отработана технология СЭЛС.

Изготовление сложнопрофильных деталей методом СЭЛС является весьма сложной задачей,

которая требует индивидуального подхода для каждой отдельной детали. Как правило, для отработки процесса получения конкретного изделия требуется от 2 до 4 итераций. После определения оптимального расположения и ориентации детали зачастую требуется введение размерных поправочных коэффициентов. Для этого производится полный контроль геометрии и размеров изготавливаемой детали. В ОАО «Композит» для этого используется лазерный координатно-измерительный манипулятор (рис. 7). По результатам измерений определяются отклонения от первоначальной САПР-модели и в случае необходимости



**Рис. 6.** Примеры сложнопрофильных изделий из сплава ВТ6С, изготовленных в ОАО «Композит»  
*а* – крыльчатка  
*б* – теплообменник  
*в* – лопатка  
*г* – кронштейн  
*д* – эндопртезы

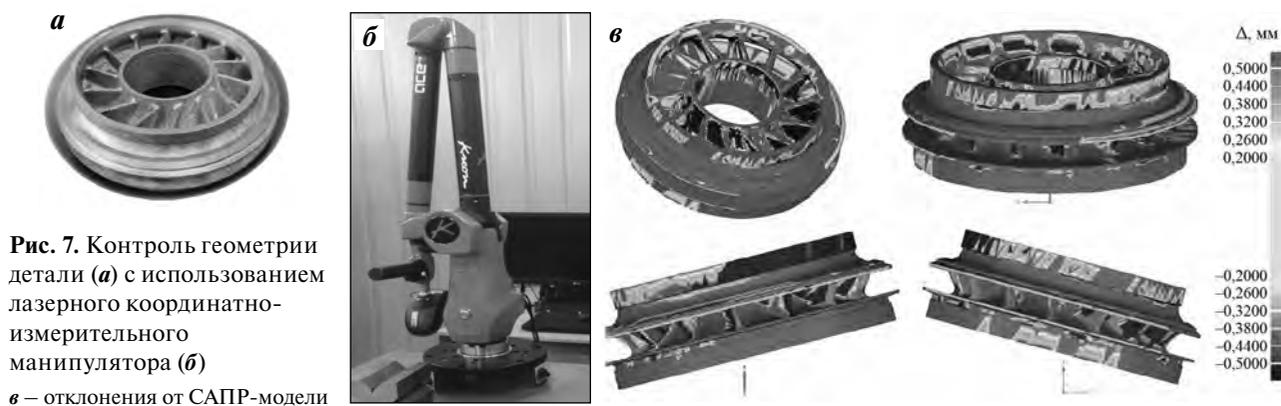
рассчитываются поправочные коэффициенты для следующего процесса.

Помимо геометрических размеров при изготовлении деталей сложной формы необходимо контролировать их дефектность. Для этого, как правило, применяются методы неразрушающего контроля — такие, как ультразвуковая дефектоскопия, томография и др.

В случае обнаружения в материале детали незначительного количества дефектов (пор) возможно их устранение посредством горячего изостатического прессования (ГИП). Следует учитывать, что для особо ответственных деталей операция

ГИП рекомендована вне зависимости от дефектности структуры (даже если она несущественна).

Таким образом, гранулы (порошки) сплава ВТ6С производства ОАО «Композит» характеризуются сферической формой, низким содержанием газовых примесей, отсутствием дефектов в виде сателлитов и крупных газовых пор, высокой насыпной плотностью и текучестью на уровне 6 с. Они апробированы для изготовления деталей методом селективного электронно-лучевого сплавления. Механические свойства образцов, полученных методом СЭЛС ( $\sigma_b = 1040$  МПа,  $\delta = 9,11$  %), соответствуют лучшим зарубежным аналогам и



**Рис. 7.** Контроль геометрии детали (*а*) с использованием лазерного координатно-измерительного манипулятора (*б*)  
*в* – отклонения от САПР-модели

превышают свойства сплава ВТ6С, полученного по стандартным технологиям.

## Заключение

Развитие инновационных технологий, создание новых материалов, развитие порошковых методов от металлургии гранул до аддитивных технологий в ОАО «Композит» успешно осуществляются с участием ученых и специалистов, подготовленных в МИСиС.

Организация в 80-90-х годах прошлого столетия на базе ОАО «Композит» производства металлических гранул сыграла большую роль в развитии и использовании аддитивных технологий для различных изделий ракетно-космической техники. Немалая заслуга в этой важной области принадлежит выпускникам Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

## Литература

1. *Логачева А.И.* Разработка технологии гранульной металлургии комбинированных деталей для двигателей ракетно-космической и авиационной техники: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2008.
2. *Логачева А.И.* Комплексная технология изготовления тонкостенных элементов методом порошковой металлургии для производства деталей из конструкционных и функциональных сплавов на основе титана и никеля для изделий ракетно-космической техники: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2017.
3. *Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н.* Аддитивные технологии в машиностроении. СПб: Изд-во СПбГУ, 2013.
4. *Baumers M., Dickens P., Tuck Ch., Hague R.* The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push // *Technol. Forecast. Social Change.* 2016. Vol. 102. P. 193–201.
5. Аддитивное производство: на пике завышенных ожиданий. URL: [http://www.umpro.ru/index.php?page\\_id=17&art\\_id\\_1=610&group\\_id\\_4=110](http://www.umpro.ru/index.php?page_id=17&art_id_1=610&group_id_4=110) (дата обращения: 05.06.2017).
6. *Gibson I., Rosen D.W., Stucker B.* Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2009.
7. *Portolés L., Jordá O., Jordá L., Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S.* A qualification procedure to manufacture and repair aerospace parts with electron beam melting // *J. Manuf. Systems.* 2016. Vol. 41. P. 65–75.
8. *Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S.* The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing // *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 61. Iss. 5. P. 315–360.
9. *Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A., Wicker R.B.* Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies // *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28 (1). P. 1–14.
10. *Baudana G., Biamino S., Ugues D., Lombardi M., Fino P., Pavese M., Badini C.* Titanium aluminides for aerospace and automotive applications processed by electron beam melting: Contribution of politecnico di torino // *Met. Powder Rep.* 2016. Vol. 71 (3). P. 193–199.
11. *Логачева А.И., Сентюрин Ж.А., Логачев И.А.* Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // *Персп. материалы.* 2015. No. 4. С. 5–16.
12. *Murr L.E., Gaytan S.M.* Electron beam melting // *Compr. Mater. Process.* 2014. Vol. 10. P. 135–161.
13. *Gong X., Anderson T., Chou K.* Review on powder-based electron beam additive manufacturing technology // *Manufact. Rev.* 2014. No. 1 (2). P. 11–23.
14. *Gaytan S.M., Murr L.E., Martinez E., Martinez J.L., Machado B.I., Ramirez D.A., Medina F., Collins S., Wicker R.B.* Comparison of microstructures and mechanical properties for solid and mesh cobalt-base alloy prototypes fabricated by electron beam melting // *Metall. Mater. Trans. A.* 2010. Vol. 41. P. 3216–3227.
15. *Deng D., Moverare J., Peng R.L., Söderberg H.* Microstructure and anisotropic mechanical properties of EBM manufactured Inconel 718 and effects of post heat treatments // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 693. P. 151–163.
16. *Kirka M.M., Medina F., Dehoff R., Okello A.* Mechanical behavior of post-processed Inconel 718 manufactured through the electron beam melting process // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 680. P. 338–346.
17. *Yu P., Qian M., Tomus D., Brice C.A., Schaffer G.B., Muddle B.C.* Electron beam processing of aluminium alloys // *Mater. Sci. Forum.* 2009. Vol. 618–619. P. 621–626.
18. *Loeber L., Biamino S., Ackelid U., Sabbadini S., Epicoco P., Fino P., Eckert J.* Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides // *Solid freeform fabrication proceedings: 22nd Intern. Symp. Austin: Univ. of Texas,* 2011. P. 547–556.
19. *Attar E.* Simulation of selective electron beam melting processes. Sarabrucca: VDM Publ., 2011.
20. *Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А.* Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2014. No. 8–9. С. 14–71.
21. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки.
22. International Standardisation Organisation: ISO 13320 : 2009. Particle size analysis — Laser diffraction methods.
23. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Ч. 1. Метод с использованием воронок.
24. ГОСТ 20899-98. Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла).
25. ГОСТ 26492-85. Прутки катаные из титана и титановых сплавов. Технические условия.
26. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.

## References

1. Logacheva A.I. Razrabotka tekhnologii granul'noi metallurgii kombinirovannykh detalei dlya dvigatelei raketno-kosmicheskoi i aviatsionnoi tekhniki [Development of technology of granular metallurgy of combined parts for engines of rocket and space and aviation equipment]: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: MAI, 2008.
2. Logacheva A.I. Kompleksnaya tekhnologiya izgotovleniya tonkostennykh elementov metodom poroshkovoii metallurgii dlya proizvodstva detalei iz konstruksionnykh i funktsional'nykh splavov na osnove titana i nikelya dlya izdelii raketno-kosmicheskoi tekhniki [Complex technology of manufacturing thin-walled elements by powder metallurgy for the production of parts from structural and functional alloys based on titanium and nickel for products of rocket and space technology]: Abstract of the dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: IMET RAN, 2017.
3. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylina I.N. Additivnye tekhnologii v mashinostroenii [Additive technologies in mechanical engineering]. Saint-Petersburg: Izd-vo SPbGU, 2013.
4. Baumers M., Dickens P., Tuck Ch., Hague R. The cost of additive manufacturing: machine productivity, economies of scale and technology-push. *Technol. Forecast. Social Change*. 2016. Vol. 102. P. 193–201.
5. Additivnoe proizvodstvo: na pike zavysennykh ozhidaniy [Additive production: at the peak of inflated expectations]. URL: [http://www.umpro.ru/index.php?page\\_id=17&art\\_id\\_1=610&group\\_id\\_4=110](http://www.umpro.ru/index.php?page_id=17&art_id_1=610&group_id_4=110) (accessed: 05.06.2017).
6. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2009.
7. Portolés L., Jordá O., Jordá L., Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. A qualification procedure to manufacture and repair aerospace parts with electron beam melting. *J. Manuf. Systems*. 2016. Vol. 41. P. 65–75.
8. Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing. *Int. Mater. Rev.* 2016. Vol. 61. Iss. 5. P. 315–360.
9. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A., Wicker R.B. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28 (1). P. 1–14.
10. Baudana G., Biamino S., Ugues D., Lombardi M., Fino P., Pavese M., Badini C. Titanium aluminides for aerospace and automotive applications processed by electron beam melting: Contribution of politecnico di torino. *Met. Powder Rep.* 2016. Vol. 71 (3). P. 193–199.
11. Logacheva A.I., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A. Additivnye tekhnologii proizvodstva otvetstvennykh izdelii iz metallov i splavov (obzor) [Additive technologies for production of critical products from metals and alloys (review)]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 4. P. 5–16.
12. Murr L.E., Gaytan S.M. Electron beam melting. *Compr. Mater. Process.* 2014. Vol. 10. P. 135–161.
13. Gong X., Anderson T., Chou K. Review on powder-based electron beam additive manufacturing technology. *Manufact. Rev.* 2014. No. 1 (2). P. 11–23.
14. Gaytan S.M., Murr L.E., Martinez E., Martinez J.L., Machado B.I., Ramirez D.A., Medina F., Collins S., Wicker R.B. Comparison of microstructures and mechanical properties for solid and mesh cobalt-base alloy prototypes fabricated by electron beam melting. *Metall. Mater. Trans. A*. 2010. Vol. 41. P. 3216–3227.
15. Deng D., Moverare J., Peng R.L., Söderberg H. Microstructure and anisotropic mechanical properties of EBM manufactured Inconel 718 and effects of post heat treatments. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 693. P. 151–163.
16. Kirka M.M., Medina F., Dehoff R., Okello A. Mechanical behavior of post-processed Inconel 718 manufactured through the electron beam melting process. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 680. P. 338–346.
17. Yu P., Qian M., Tomus D., Brice C.A., Schaffer G.B., Muddle B.C. Electron beam processing of aluminium alloys. *Mater. Sci. Forum*. 2009. Vol. 618–619. P. 621–626.
18. Loeber L., Biamino S., Ackelid U., Sabbadini S., Epicoco P., Fino P., Eckert J. Comparison of selective laser and electron beam melted titanium aluminides. In: *Solid freeform fabrication proceedings: 22nd Intern. Symp.* Austin: Univ. of Texas, 2011. P. 547–556.
19. Attar E. Simulation of selective electron beam melting processes. Sarabrucca: VDM Publ., 2011.
20. Dovbysh V.M., Zbednov P.V., Zlenko M.A. Additivnye tekhnologii i izdeliya iz metalla [Additive technologies and metal products]. *Bibliotekha liteishchika*. 2014. No. 8–9. P. 14–71.
21. GOST 19807-91. Titan i splavy titanovye deformiruyemye. Marki [Titanium and titanium alloys deformable. Stamps].
22. International Standardisation Organisation: ISO 13320 : 2009. Particle size analysis — Laser diffraction methods.
23. GOST 19440-94. Poroshki metallicheskie. Opredelenie nasyppnoi plotnosti. 1. Metod s ispol'zovaniem voronki [Metallic powders. Determination of bulk density. Pt. 1. Method using a funnel].
24. GOST 20899-98. Poroshki metallicheskie. Opredelenie tekuchesti s pomoshch'yu kalibrovannoi voronki (pribora Khollo) [Metallic powders. Determination of fluidity with a calibrated funnel (Hall device)].
25. GOST 26492-85. Prutki katanye iz titana i titanovykh splavov. Tekhnicheskie usloviya [Rolled rods made of titanium and titanium alloys. Technical specifications].
26. GOST 1497-84. Metally. Metody ispytaniy na rastyazhenie [Metals. Methods of tensile testing].



# X Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы»

**10 –14 сентября,  
Красноярск**

**XXIV КОНФЕРЕНЦИЯ «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»**

**XII КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ,  
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**  
памяти чл.-корр. РАН Г.Л. ПАШКОВА

**XIV КОНФЕРЕНЦИЯ «ЗОЛОТО СИБИРИ»**

**ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА**  
технологий, материалов и оборудования



## ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

- Установочные лекции:
  - производство глинозема
  - получение алюминия
  - литье алюминия и сплавов
- Именные симпозиумы
- Круглые столы и семинары



## ЭКСПУРСИИ

- «РУСАЛ» – Красноярский алюминиевый завод
- Научно-аналитическая лаборатория инженерно-технологического центра РУСАЛа
- Красноярский металлургический завод
- «К&К» – завод по производству легкосплавных колесных дисков
- Посещение природного заповедника «Столбы»
- «Посвящение в сибиряки»



## Спонсоры



## Организаторы



## Оргкомитет

+7(391) 269-56-47  
269-56-48  
nfmsib@nfmsib.ru  
www.nfmsib.ru



## ExpoCoating Moscow

**16-я Международная выставка  
технологий, оборудования  
и материалов для обработки  
поверхности и нанесения покрытий**

**23–25  
октября  
2018**

Москва,  
Крокус Экспо



Организаторы:



+7 (812) 380 6002/00  
coating@primexpo.ru

Подробнее о выставке:

**expocoating-moscow.ru**

12+