

2. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. – М.: МИСиС. – 2002.
3. Пат. 2148279 РФ, МПК G21C3/62. Способ получения топливных таблеток / Г. Г. Потоскаев, В. С. Курсков, Н. А. Балагуров и др. – Заявл. 20.05.1997; Опубл. 27.04.2000.
4. Басов В. В., Панов В. С. Некоторые направления развития технологии и повышения качества ядерного топлива (обзор) // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. – 2009. – № 4. – С. 31–37.
5. Басов В. В., Панов В. С., Мякишева Л. В. Роль агрегатов, присутствующих в пресс-порошке  $UO_2$ , на технологию изготовления топливных таблеток // Сб. труд. межд. науч.-практ. Интернет-конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании, 2010». Т. 7, № 4. Технические науки. – Одесса, 2010. – С. 72а–73 с.

Поступила 20.02.12

УДК 699.018.58.002.84:546.261

**В. П. Бондаренко**, член-корр. НАН Украины, **Л. М. Мартынова**, канд. хим. наук,  
**Г. Д. Ильницкая**, канд. техн. наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ WC–Co**

*Определена магнитная восприимчивость, магнитное насыщение регенерированных цинковым и термохимическим способами и серийных твердосплавных смесей, а также полученных из них порошков WC на всех промежуточных стадиях изготовления. Показано, что разные значения магнитных характеристик WC, полученного из продуктов различных способов регенерации, обусловлены процессом сокристаллизации WC и Co при восстановлении шпинели, образующейся при окислении техногенного сырья.*

**Ключевые слова:** *регенерированные смеси, порошки WC, магнитная восприимчивость, магнитное насыщение.*

Данные о зависимости магнитных свойств спеченных твердых сплавов WC–Co от содержания Co, среднего размера зерна карбидной фазы, химического состава связки приведены в [1 и 2]. Связь между коэрцитивной силой, магнитным насыщением, физико-механическими и эксплуатационными характеристиками твердых сплавов исследована в [3–6]. Во всех приведенных исследованиях использовали сплавы, спеченные из первичного сырья, когда отдельно получают карбид вольфрама WC и кобальт, а затем смешивают их в мельницах и из полученной смеси прессуют и спекают изделия. В последнее время все большие объемы твердых сплавов изготавливают из вторичного сырья. Однако магнитные свойства сплавов, регенерированных различными методами переработки, не изучены, как и магнитное состояние карбидной составляющей твердых сплавов. Последнее особенно важно при изготовлении твердых сплавов из техногенного сырья с различными примесями и структурными превращениями составляющих. Вследствие этого нет данных о процессах формирования структуры и свойств регенерированных спеченных твердых сплавов. В Украине регенерацию твердых сплавов осуществляют двумя методами: термохимическим [7] и цинковым [8]. При переработке вторичного сырья этими методами структурные составляющие претерпевают принципиально различающиеся превращения с участием кобальта и активных реагентов – цинка и кислорода. Все это влияет на физико-механические и эксплуатационные свойства сплавов.

Применение традиционных методов исследований не позволяет научно обосновать различия этих свойств. Дополнительную информацию о составе и структурном состоянии сплавов можно

Таблица 1. Химический состав твердосплавных вольфрамо-кобальтовых смесей марок ВК6, ВК8, переработанных разными методами переработки

Марка сплава, метод	Изготовитель	Содержание химических элементов, % (мас.)										Примечание
		W	Co	C <sub>из</sub>	O	Fe	Ti	Ni	Zn			
ВК6, серийный	ОАО «КЗТС»	94,140/90,09	5,764/4,895	-5,690	-0,75	0,0	0,126/-	0,0,04	0,0,13	Рентгеноструктурным анализом на микроскопе «Scansip-4DV» изучено только содержание металлов суммарно, которая принималась за 100 %		
ВК6Р, термохимический	ГНПП «Алкон-твердосплав»	93,02/76,74	6,473/6,200	-5,900	-0,87	0,0,66	0,298/-	0,240/0,66	0,0,10			
ВК6, цинковый	ООО «Карма»	94,11/84,26	5,680/6,93	-7,26	-1,20	0,043/0	0,193/-	0,0,26	0,0,08			
ВК6, цинковый	ООО «Технокор»	90,02/86,17	9,646/6,330	-5,61	-1,36	0,373/-	0/-	0,0,22	0,0,10			
ВК8, серийный	ОАО «КЗТС»	90,60/-	9,30/7,80	-5,43	-0,19	0,180/-	0/-	0/-	0/-			
ВК8Р, термохимический	ГНПП «Алкон-твердосплав»	88,62/-	11,42/-	-5,63	-/-	0/-	0/-	0/-	0/-			
ВК8, цинковый	ООО «Карма»	90,47/-	9,07/-	-5,63	-/-	0,372/-	0,125/-	0/-	0/-			
ВК8, цинковый	ООО «Технокор»	87,52/-	11,99/-	-5,75	-/-	0,390/-	0/-	0/-	0/-			
ВК6С, серийный	ОАО «КЗТС»	87,96/-	-/4,63	-5,03	-0,93	-/-	-/-	-0,08	0,0,06			

получить в результате изучения их магнитных свойств, поскольку они связаны не только со свойствами ферромагнитного металла – чистого кобальта, но и вольфрама, который является парамагнетиком с магнитной восприимчивостью  $\chi = 55 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>/кг [7]. Кроме того, магнитные свойства спеченных твердых сплавов и промежуточных продуктов их получения зависят от содержания в них примесей других металлов (Ni, Fe, Ti, Cr, Al), накапливающихся в процессе повторных регенераций амортизированной твердосплавной продукции.

В связи с изложенным цель настоящей работы – изучить влияние способа регенерации на магнитные характеристики промежуточных продуктов WC и спеченных из регенерированных смесей твердых сплавов.

В представленной работе впервые изучали магнитную восприимчивость  $\chi$  (м<sup>3</sup>/кг), магнитное насыщение Is (Г·см<sup>3</sup>/кг) регенерированных смесей, полученных цинковым и термохимическим способами переработки, а также серийных смесей идентичного состава. Кроме того, изучали порошки WC, полученные из промежуточных продуктов регенерации и готовых смесей.

Для исследований использовали отечественные твердосплавные смеси марок ВК6Р и ВК8Р, полученные регенерацией отработанных матриц АД (ВК6) и волок (ВК8) следующими методами: термохимическим бессажевым (ГНПП «Алкон-твердосплав», Киев-1) и цинковым (ООО «Карма», Светловодск-2 и ООО «Технокор», Харьков-3) (табл. 1)

[8]. Для сравнения использовали серийные смеси марок ВК6 и ВК8 (ОАО «КЗТС», Россия-4) Кроме того, исследовали порошки WC, полученные вытравливанием Co из указанных смесей и продуктов регенерации до и после их размола (табл. 2, 3), а также карбидизацией порошка вольфрама до WC (табл. 4).

Таблица 2. Элементный состав порошков карбида WC, полученных из продуктов регенерации до их размола

Метод изготовления, производитель	Содержание химических элементов, % (по массе)								Данные ГНПП «Алкон-твердосплав»
	C	O	Ti	Fe	Co	Ni	Zn	W	Собщ.
WC из BK8 цинк., «Карма»	7,42	0,96	0,20	0,09	0,03	0,11	0,00	91,20	6,31
WC из BK8 цинк., «Технокор»	6,60	0,85	0,00	0,12	0,21	0,23	0,00	92,00	6,15
WC из BK8P, «Алкон-твердосплав»	6,78	0,84	0,60	0,12	0,69	0,03	0,40	90,54	6,16
WC из BK6P, «Алкон-твердосплав»	6,43	2,59	0,01	0,00	0,99	0,06	0,00	89,93	6,14
WC из BK6 цинк., «Технокор»	7,11	1,10	0,00	0,13	0,29	0,00	0,00	91,38	6,18
Среднее	6,92	1,81	0,10	0,09	0,24	0,07	0,06	90,71	

Таблица 3. Элементный состав порошков карбида вольфрама, полученных из смесей, изготовленных разными методами переработки отходов твердых сплавов марки BK6, а также серийных (BK6, BK6C) после размола

Метод изготовления смесей	Изготовитель	Состав химических элементов, % (по массе)						
		W*	Co*	O*	Zn*	C*	Co**	C**
Серийная (смесь BK6)	ОАО «КЗТС», Кировоград, Россия	95,41	0	0,97	0,32	6,55	0	5,90
Термохимический, безсажевый (смесь BK6P)	ГНПП «Алкон-твердосплав», Киев, Украина	93,93	0,24	1,55	0,07	4,21	0	<u>6,10</u> 6,43
Цинковый (смесь BK6)	ООО «Карма», Светловодск, Украина	93,16	0,11	0,55	0,03	6,14	0	7,06
Цинковый (смесь BK6)	ООО «Технокор», Харьков, Украина	92,29	0	1,9	0,11	5,70	0	<u>6,50</u> 7,11
Серийная (смесь BK6C)	ОАО «КЗТС», Кировоград, Россия	90,33	0	4,47	0,10	5,10	0	6,05
Стандартное отклонение, % (по массе)		3,15	0,17	0,38	0,08	2,78	0,1**	0,1**

*Примечание.* \* Количественный элементный состав, полученный на электронном растровом микроскопе ZEISS EVO 50 XVP с использованием CZ DSD фазочувствительного детектора отраженных электронов (ИСМ НАН Украины).

\*\* Данные ГНПП „Алкон-твердосплав”, определен-ные химическим анализом по стандартных методиках ISO3907.

Таблица 4. Элементный состав порошков карбида WC, изготовленных зарубежными фирмами

Изготовитель	Содержание химических элементов, % (по массе)								Данные ГНПП «Алкон-твердосплав»
	C	O	Ti	Fe	Co	Ni	Zn	W	Собщ.
WC MAS «Stark»	7,47	0,81	0,02	0,08	0,12	0,06	0,00	91,43	6,31
WC ОАО «КЗТС»	7,24	2,13	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	90,46	6,14
WC КС ИСМ	5,85	6,49	0,00	0,07	0,00	0,04	0,00	87,55	6,15
WC «Metek»	7,02	1,12	0,00	0,00	0,03	0,00	0,09	91,74	6,26
WC МА «Stark»	7,27	1,19	0,14	0,21	0,00	0,15	0,14	90,90	6,40
Среднее	6,92	1,81	0,10	0,09	0,04	0,07	0,06	90,71	

### Методика исследований

Удельную магнитную восприимчивость  $\chi$  твердосплавных порошков исследовали по методике М88 Украины 90.256-2004, магнитное насыщение – согласно [9].

Содержание Co и  $C_{общ}$  определяли по стандартным методикам в соответствии с международным стандартом ISO 3907 [10]. Элементный химический состав твердосплавных смесей и WC изучали микрорентгеноспектральным анализом с помощью микроскопического анализатора «Camscan-4DV» и электронного микроскопа ZEISS EVO XVP. С использованием последнего изучали также морфологию частиц недиспергированной порошковой пробы с увеличением 150–2000 по трехмерному их изображению.

### Результатов исследований и их обсуждение

Результаты исследований показали, что для серийных и регенерированных смесей различных марок характерны одинаковые значения  $\chi$ , несущественно зависящие от содержания Co (рис. 1, а).

Для смесей марки ВК6, полученных различными методами,  $\chi = (2000–2100) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ,  $I_s = 10–20 \text{ Г} \cdot \text{см}^3/\text{кг}$ , а для смесей марки ВК8  $\chi = (1600–2600) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ,  $I_s = 9–14 \text{ Г} \cdot \text{см}^3/\text{кг}$ . Наибольшее значение  $I_s$  зафиксировано для серийного сплава марки ВК6 –  $20 \text{ Г} \cdot \text{см}^3/\text{кг}$ , наименьшее – для сплава марки ВК8Р (ГНПП «Алкон-твердосплав») –  $9 \text{ Г} \cdot \text{см}^3/\text{кг}$ . Ранее установлено, что порошки исследуемых смесей представляют совокупность зерен различной дисперсности и морфологии [8] с различным содержанием металлических примесей Fe, Ti, Ni, Cr, Co (см. табл. 1). В этой связи они различаются магнитными свойствами, что, очевидно, связано с использованием различного исходного сырья (отходов), переработанного перечисленными способами регенерации с соответствующими технологическими операциями при изготовлении смесей, что может по-разному влиять на содержание в них примесей.

Для порошков WC, полученных вытравливанием Co из продукта карбидизации смеси 1 (рис. 2, а), магнитная восприимчивость  $\chi = 100 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , т. е. снизилось в 20 раз по сравнению с этим же показателем смеси, из которой вытравливали Co, тогда как для порошка WC, полученного из промежуточных продуктов регенерации смеси 2  $\chi = 15,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ , смеси 3  $\chi = 10,0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  до их размола, т.е. снизилась в 200–250 раз. Аналогичные соотношения получили для  $I_s$  (рис. 2, б). Поскольку указанные порошки не размалывали, полученные данные обуславливаются только использованием различных методов регенерации отходов. Подобные магнитные характеристики имеют порошки WC из продукта регенерации после размола. Существенное различие полученных значений  $\chi$  и  $I_s$  объясняется разным содержанием Co в WC. Так, в порошке WC из смеси 1 (см. табл. 2), содержится 0,99% масс. Co, в порошке WC из смеси 3–0,29% масс. Co.

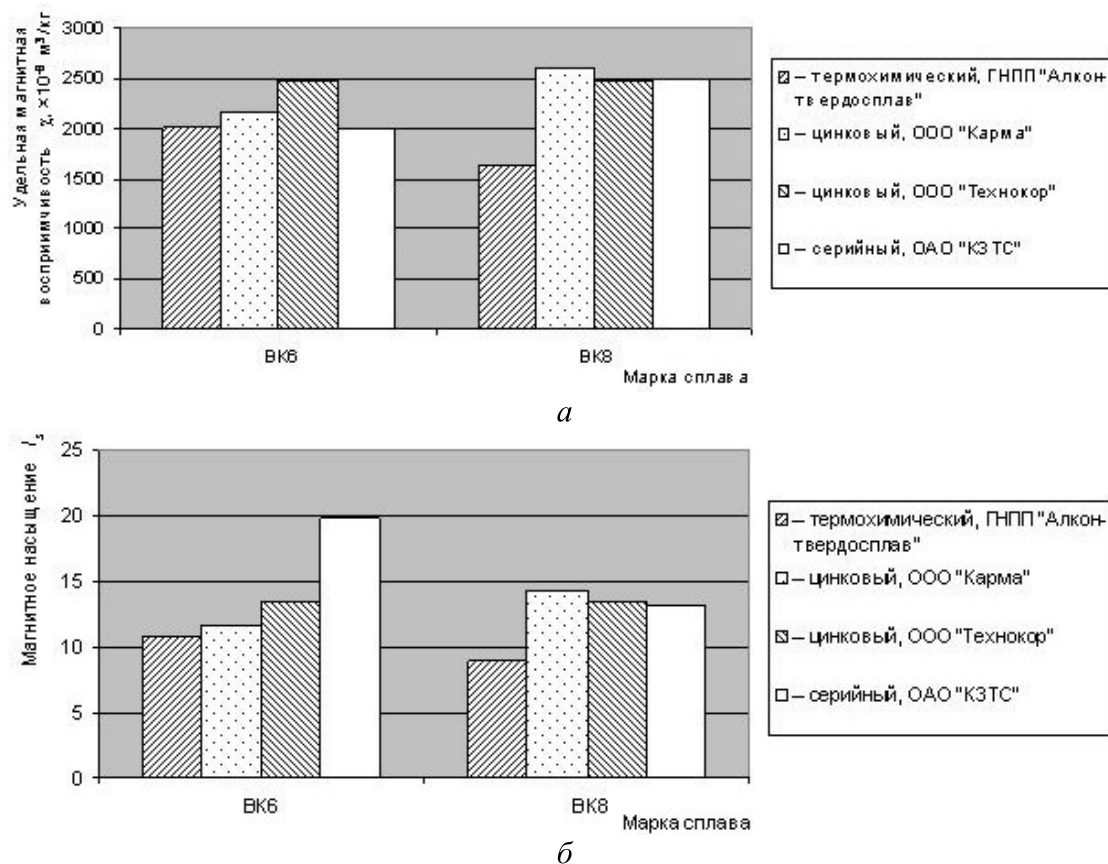


Рис. 1. Результаты оценки магнитных свойств твердосплавных и серийных смесей марок BK6, BK8: а – удельная магнитная восприимчивость; б – магнитное насыщение

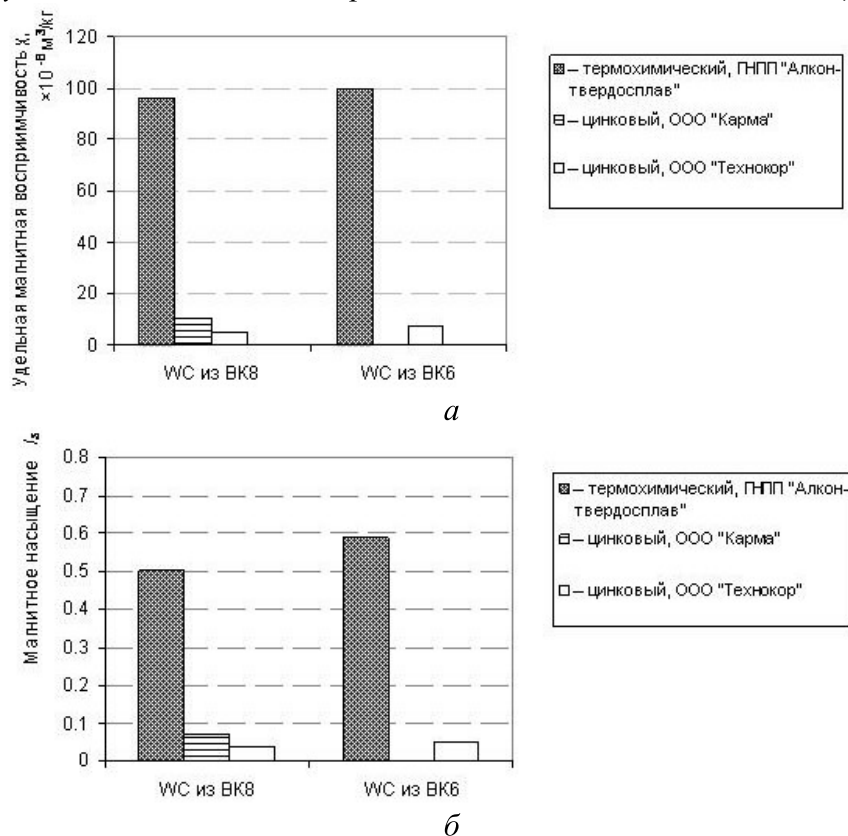


Рис. 2. Магнитная восприимчивость (а) и магнитное насыщение (б) регенерированных порошков WC, полученных из промежуточных продуктов регенерации



Необходимо также подчеркнуть, что значение для  $\chi$  у порошков WC, полученных карбидизацией порошка вольфрама (см. табл. 4), в 2–3 раза меньше, чем для порошка WC, полученного из продуктов регенерации цинковым методом. Для WC «MAS» и «МА» (фирма «Stark», Германия) соответственно  $\chi = 1,79 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$   $\chi = 3,74 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ; для WC «М» (фирма «Metek», Израиль)  $\chi = 1,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  для WC «КЗТС» (Россия)  $\chi = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ ; для WC «КС» (ИСМ, Украина)  $\chi = 2,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$  (рис. 3).

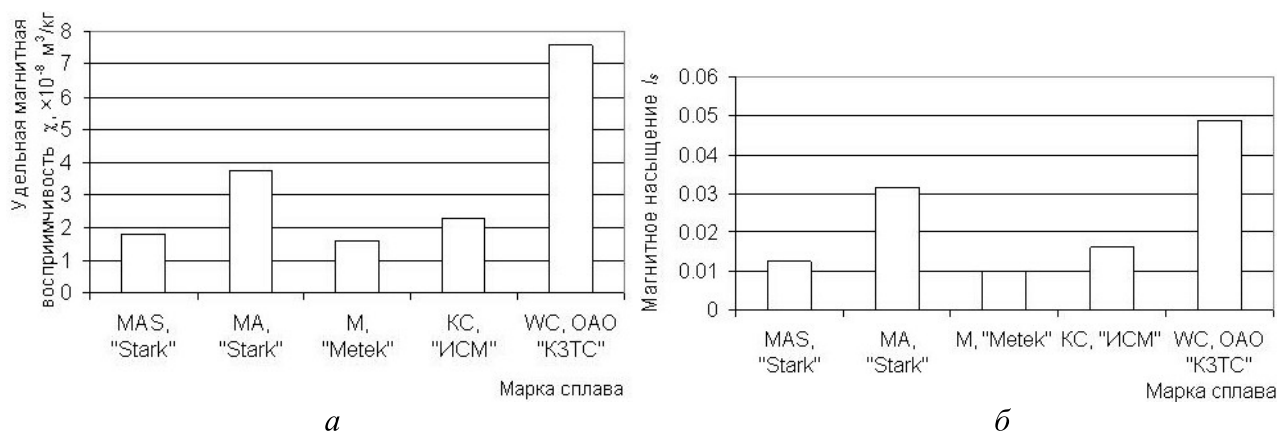


Рис. 3. Магнитная восприимчивость (а) и магнитное насыщение (б) порошков WC различных производителей

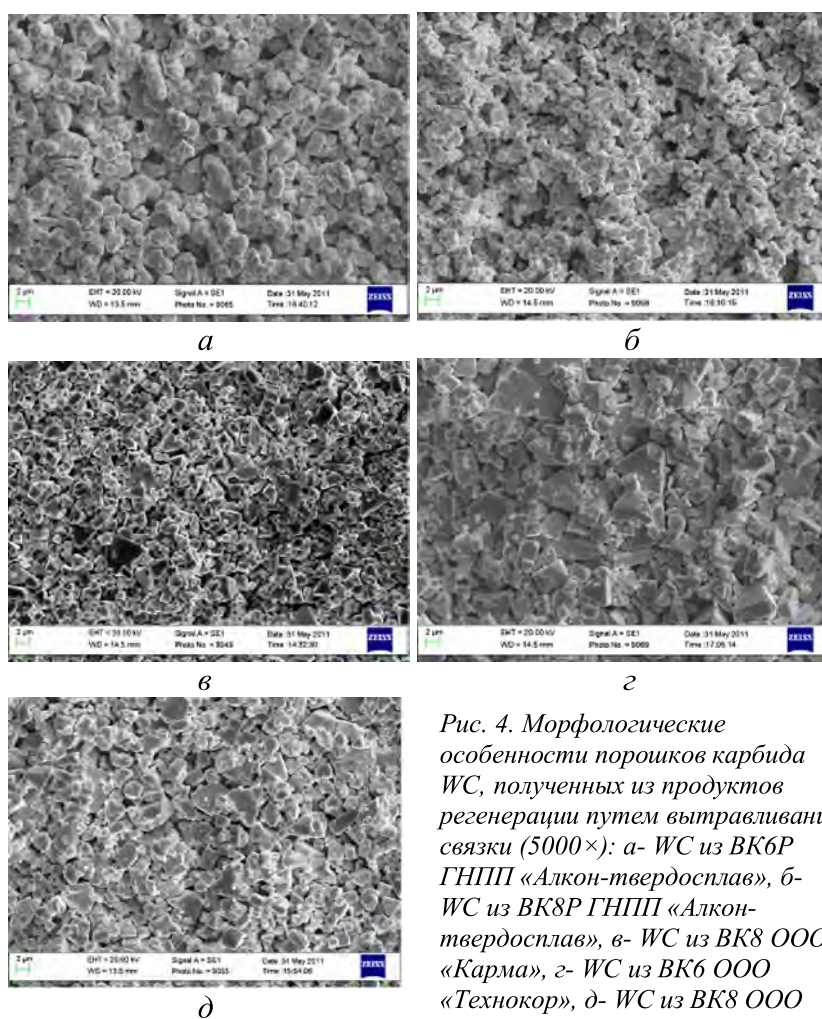


Рис. 4. Морфологические особенности порошков карбида WC, полученных из продуктов регенерации путем вытравливания связки (5000×): а- WC из VK6P ГНПП «Алкон-твердосплав», б- WC из VK8P ГНПП «Алкон-твердосплав», в- WC из VK8 OOO «Карма», г- WC из VK6 OOO «Технокор», д- WC из VK8 OOO «Технокор»

Для карбидов WC зарубежного производства  $I_s = 0,009–0,049 \text{ (Г} \cdot \text{см}^3/\text{кг)}$ .

Определенное рентгеноспектральным анализом на РЭМ содержание кобальта и других примесей в этих порошках, было незначительно ниже, чем для порошка WC, полученного из продукта регенерации цинковым методом (см. табл. 4). Необходимо подчеркнуть, что приведенные магнитные характеристики обусловлены исключительно содержанием в смесях W. Отметим, что частицы порошка WC из смеси 1 имели эллипсоидную форму, тогда как частицы WC из образцов смеси 2, 3 – ограненную (рис. 4). Установлено, что зависимости  $\chi$ ,  $I_s$  карбидов WC зарубежных производителей можно аппроксимировать прямой линией (рис. 5).

Исследовали

магнитные свойства твердых сплавов, спеченных при температуре 1450 и 1500 °С. Для сплавов марки ВК8, изготовленных из серийной смеси, магнитное насыщение  $I_s = 11,9$  Г·см<sup>3</sup>/кг при  $T = 1450$  °С;  $I_s = 13,3$  Г·см<sup>3</sup>/кг при  $T = 1500$  °С. Для регенерированного термохимическим методом сплава марки ВК8Р соответственно  $I_s = 16,3$ ;  $I_s = 16,7$ .

Магнитную проницаемость  $\mu$  вольфрамокобальтовых твердых сплавов группы ВК производства (1 и 4), спеченных при температуре 1420; 1450; 1470 и 1500 °С с различным содержанием Со (6; 8; 10 % масс.) исследовали с помощью прибора ИОТС-45 [6]. В результате пришли к выводу, что  $\mu$  линейно повышается с увеличением содержания связующей фазы как в серийном, так и регенерированном сплаве: от 7,0 в сплаве марки ВК6Р (1) до 36,1 в сплаве марки ВК8Р (1), 168 в сплаве марки ВК10КСР, спеченных при температуре 1470, и до 170 для сплава марки ВК10КС (рис. 6). С повышением температуры магнитная проницаемость колеблется: от 36,0 при  $T = 1450$  °С до 22,3 при  $T = 1500$  °С для сплава марки ВК8Р.

### Выводы

1. Высокие значения магнитной восприимчивости и магнитного насыщения порошков карбидов WC, вытравленных из продукта карбидизации ГНПП «Алкон-твердосплав», свидетельствуют о том, что частицы WC, полученные при регенерации термохимическим методом, содержат значительное количество Со, который при одних и тех же режимах не вытравливается соляной кислотой и не фиксируется рентгеновским методом, так как находится в частицах WC эллипсоидальной формы в виде субмикронных включений.

Вероятно, Со находится в объеме зерен WC, образующихся при сокристаллизации Со и WC при совмещенном восстановлении–карбидизации в метано-водородной среде смеси оксидов вольфрама и шпинели  $CoWO_4$ , образовавшихся при окислении лома на воздухе, поскольку остальные примеси (Fe, Ni, Ti, Zn) в изучаемых образцах находились на уровне фона.

2. Магнитная проницаемость серийных и регенерированных спеченных твердых сплавов одной марки одинаковая, что указывает на близость их структуры и состава.

*Визначено магнітну сприйнятливість, магнітне насичення регенованих цинковим і термохімічними способами та серійних твердосплавних сумішей і отриманих із них порошків WC на всіх проміжних стадіях виготовлення. Показано, що різні значення магнітних характеристик WC, отриманого з продуктів різних способів регенерації, зумовлені процесом співкристалізації WC і Со при відновленні шпінелі, що утворюється при окисленні техногенної сировини.*

**Ключові слова:** регеновані суміші, порошки WC, магнітна сприйнятливість, магнітне насичення.

*The magnetic susceptibility and magnetic saturation of regenerated (by zinc and thermochemical methods) and commercially produced mixtures of hard alloy as well as WC powders prepared from these mixtures have been determined at all intermediate stages of their manufacture. It has been shown that different magnetic characteristics values of WC obtained from products regenerated by different methods is due to the process of WC and Co cocrystallization during reduction of spinel, which forms in oxidation of scrap.*

**Key words:** regenerated mixtures, WC powders, magnetic susceptibility, magnetic saturation.

### Литература

1. Туманов В. И., Лошаков А. Л. Определение состава связующей фазы в двухфазных сплавах WC–Со методом намагниченности насыщения // Тр. ВНИИТС. Твердые сплавы. – М.: Металлургия, 1979. – вып. 20. – С. 50–53.
2. Туманов В. И., Лошаков А. Л. О связи магнитных характеристик с параметрами состава и структуры твердых сплавов WC–Со // Тр. ВНИИТС. Производство и применение твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1982. – С. 28–32.

3. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
4. Characterization of the binder phase of WC–Co hard metals by means of magnetic properties Freytag P., Walter H., Exner E. // Z. Metallkunde. – Bd 69. – Н. 8. 1978. – P. 546–549.
5. Fang Z., Eason J. W. Nondestructive evaluation of WC–Co composites using magnetic properties // Int. J. Powder Metall. – 29. – N 3. – 1993. – P. 259–265.
6. Туманов В. И. Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт. Справочник. – М.: Металлургия, 1978. – 95 с.
7. Физические свойства алмаза. Справочник. – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
8. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Сытник А. А. Регенерированные твердосплавные смеси, полученные разными методами переработки техногенного сырья // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 10. – С. 387–392.
9. Чечерников В. И. Магнитные измерения. – М.: МГУ, 1969. – 387 с.
10. Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 306 с.

*Поступила 14.06.12*

УДК 621.921

**С. А. Кухаренко, Т. М. Дуда**, кандидаты технических наук

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

### **СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Обоснованы и реализованы методы регулирования свойств порошков сверхтвердых материалов со стеклопокрытием за счет использования стеклоосновы различного химического состава и нанесения на них металлических покрытий в целях повышения адгезионной активности к поверхности стеклопокрытий металлов – связующих абразивно-режущего инструмента.*

**Ключевые слова:** адгезия, стеклопокрытия, металлизация, металлическая связка.

#### **Введение**

Совершенно очевидна потребность в композиционных материалах с наиболее высокими прочностными характеристиками, теплостойкостью и наименьшим коэффициентом трения по различным материалам. Однако сочетание в одном материале указанных свойств невозможно.

Интересным подходом для практической реализации высказанных соображений является создание на порошках сверхтвердых материалов (СТМ) покрытий, играющих роль переходного слоя между зёрнами абразива и связки и обладающих высокой адгезией, как к поверхности абразива, так и к связке, что способствует повышению прочности закрепления зёрен абразива в матрице инструмента. На практике широко применяют покрытия, которые формируют из силикатных расплавов.

Стеклопокрытия на порошках СТМ должны не только обуславливать высокую износостойкость инструмента из СТМ, но и обеспечивать повышенное качество обрабатываемой поверхности, высокую производительность при обработке вязких материалов, например железоуглеродистых сплавов или твёрдого сплава со сталью при наличии между