

УДК 621.762.242

В.П. Бондаренко¹, член-корр. НАН Украины; **Л.М. Мартынова**¹, канд. хим. наук;
А.А. Сытник², **С.Г. Руденький**³, канд. техн. наук;
И.А. Гнатенко¹

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²ООО НПФ „Карма”, г. Светловодск, Украина

³МФ ООО „Технокор”, г. Харьков, Украина

РЕГЕНЕРИРОВАННЫЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ СМЕСИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

The paper gives results of an investigation into chemical, X-ray diffraction and morfological characteristics of WC–6Co and WC–8Co regenerated cemented carbide mixtures prepared by the following methods of the reprocessing of man-caused raw materials in Ukraine: thermochemical, carbon black-free ("Alcon-Tverdospлав", Kiev) and zinc method ("Karma", Svetlovodsk, "Tekhnokor", Khar'kov). WC–6Co, WC–6Co (C) and WC–8Co serial mixtures ("KZTS", Russia) have been studied for comparison. It was found that characteristics of tungsten carbide and cobalt particles in the regenerated mixtures are not identical.

С середины 90-х годов XX в. до настоящего времени твердосплавный инструмент различного назначения изготавливается концерном "АЛКОН" (ГНПП «Алкон-твердосплав», г. Киев, Украина) из регенерированного сырья, полученного термохимическим бессажевым методом [1]. При этом вольфрамовые твердые сплавы по физико-механическим свойствам и структуре соответствуют государственным стандартам на них.

Результаты анализа научной и научно-технической информации с использованием электронных библиографических баз данных Inspec, Elsevier, информационной EBSCOhost, а также патентный поиск в базах данных Интернет [2] показали, что существует множество других способов переработки кусковых и пылевидных отходов в условиях крупно- и мелко-серийного производства твердых сплавов: гидрометаллургический, цинковый, хлорный, плавление с сильными окислителями, электрохимический, газоструйный, газофазный окислительно-восстановительный (для регенерации тяжелых сплавов), кислотнo-щелочной способ магнитного обогащения с последующим выщелачиванием связующего металла в электролите, переработка размолот или электроэрозийным диспергированием отходов, дробление ударными волнами, рециклинг в эндотермической газовой атмосфере с использованием аппаратов и установок для переработки отходов.

Однако публикаций, в которых сравнивались бы свойства твердых сплавов, полученных различными способами регенерации, не обнаружено [2]. Каждый из перечисленных способов имеет определенные преимущества и недостатки (высокие энергозатраты, загрязнение окружающей среды, необходимость утилизации промышленных стоков). Наиболее широко применяются гидрометаллургический, цинковый и термохимический способы, содержащие стадию приготовления смеси WC и Co.

Целью настоящего исследования являлось сравнение характеристик твердосплавных смесей, полученных наиболее часто используемыми способами переработки при мелкосерийном производстве твердых сплавов.

Для исследований использовали регенерированные твердосплавные смеси марок ВК6 и ВК8, полученные регенерацией отработанных матриц АД и волок цинковым методом (ООО «Карма», Светловодск и ООО «Технокор», Харьков) и термохимическим бессажевым (ГНПП «Алкон-твердосплав», Киев).

Для сравнения использовали серийные твердосплавные смеси марок ВК6, ВК6С, ВК8 производства ОАО «КЗТС», Кировоград, Россия.

Методики эксперимента

Элементный химический состав твердосплавных смесей определяли микрорентгено-структурным анализом на растровом электронном микроскопе «Camscan-4DV» с приставкой «Link-760». С использованием этого микроскопа изучали также морфологию частиц на не-диспергированной порошковой пробе в интервале увеличений 150-2000 и получали трехмерные их изображения.

Содержание кобальта и углерода $C_{\text{общ}}$ определяли по стандартным методикам, установленным международным стандартом ИСО 3907 [3]. Качественный фазовый состав твердосплавных смесей определяли на рентгенодифракционном аппарате Дрон-2. Кроме того, были измерены ширина рентгеновских максимумов карбида вольфрама и их относительные интенсивности, а также рассчитаны размеры когерентно-рассеивающих блоков [D] для WC.

Результаты и их обсуждение

Элементный химический состав изучаемых смесей приведен в табл. 1.

Установлено, что в смесях ВК6, ВК8, переработанных цинковым методом, цинк не содержится, однако завышено содержание железа.

Содержание $C_{\text{общ}}$ в большинстве твердосплавных смесей практически одинаковое, кроме изготовленной ГНПП «Алкон-твердосплав» смеси ВК6Р, в которой содержание $C_{\text{общ}}$ завышено, и изготовленной ОАО «КЗТС» смеси ВК8, в которой содержание $C_{\text{общ}}$ занижено. Содержание Со, определенное рентгеноспектральным анализом на «Camscan-4DV», в некоторых смесях завышено, что не подтверждается химическим анализом и указывает на необходимость определения содержания Со в твердосплавных смесях химическим методом.

Таблица 1. Химический состав твердосплавных вольфрамкобальтовых смесей марок ВК6 и ВК8, полученных различными способами переработки

№ п/п	Марка сплава, метод	Изготовитель	Содержание химических элементов, мас. %										
			W*	Ti*	$\frac{Fe}{Ni}$ *	Co*	Zn*	Co**	C _{общ} **	Co***	$\frac{C_{общ}}{C_{сн}}$ **	O***	Fe***
1	ВК6, серийный	ОАО «КЗТС», Кировград, Россия	94,14	0,126	0/0	5,764	0	5,76	5,78	5,68/0,05	0,20	0,074	
2	ВК6Р, термохимический, бессажевый	ГНПП „Алкон-твердосплав“, Киев, Украина	93,02	0,298	0/0,240	6,473	0	6,45	–	–	–	–	
3	ВК6, цинковый	ООО «Карма», Светловодск, Украина	94,11	0,193	0,043/0	5,680	0	5,83	–	–	–	–	
4	ВК6, цинковый	ООО «Технокор», Харьков, Украина	90,02	0	0,373/0	9,646	0	5,79	–	–	–	–	
5	ВК8, серийный	ОАО «КЗТС», Кировград, Россия	90,60	0	0,180/0	9,30	0	7,73	7,80	5,43/0,05	0,19	0,0006	
6	ВК8Р, термохимический, бессажевый	ГНПП „Алкон-твердосплав“, Киев, Украина	88,62	0	0/0	11,42	0	7,18	5,63	–	–	–	
7	ВК8, цинковый	ООО «Карма», Светловодск, Украина	90,47	0,125	0,372/0	9,07	0	7,97	5,63	–	–	–	
8	ВК8, цинковый	ООО «Технокор», Харьков, Украина	87,85	0	0,390/0	11,99	0	8,44	5,75	–	–	–	
9	ВК6С, серийный	ОАО «КЗТС», Кировград, Россия	–	–	–	–	–	–	–	5,75/0,05	0,29	0,037	

- Количественный элементный состав, полученный рентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе «Camscan-4DV» с приставкой «Link-760» (ИСМ НАН Украины).
- ** Данные ГНПП «Алкон-твердосплав», ТУ 48-19-10.4-73.
- *** Данные ОАО «КЗТС», СТО 00196144-0727-2004.

Рентгенофазовый анализ показал, что в смесях ВК6, ВК8 производства ОАО «КЗТС» содержатся примеси W₂C (рис. 1), что хорошо коррелирует с минимальным содержанием

$S_{общ}$ в этих смесях и свидетельствует о несоответствии их химического состава техническим требованиям. В смесях такого же состава, переработанных термохимическим бессажевым и цинковым методами, а также в стандартной смеси ВК6С пиков W_2C и Zn на рентгенограммах не наблюдалось (рис. 1 + табл. 2, 3).

Состояние частиц WC и Co в смесях, полученных с использованием перечисленных способов регенерации, не идентично. Так, средний размер когерентно-рассеивающих блоков в частицах WC регенерированных смесей $D = 1,28-2,57 \cdot 10^{-6}$ см (рис. 2). Для серийной смеси ВК6 $D = 1,28 \cdot 10^{-6}$ см, а для смесей ВК6 и ВК8, регенерированных цинковым и термохимическим бессажевым методами, а также для серийной смеси ВК6С $D = 1,93 \cdot 10^{-6}$ см (рис. 2).

Для смеси ВК6Р, полученной термохимическим бессажевым методом, размер блоков наибольший ($D = 2,27 \cdot 10^{-6}$ см), что свидетельствует о сформировавшихся кристаллах WC в данной смеси при оптимальных технологических режимах переработки отходов этим методом. Несколько меньшие размеры блоков для смеси ВК8, регенерированной цинковым методом ($D = 1,54 \cdot 10^{-6}$ см).

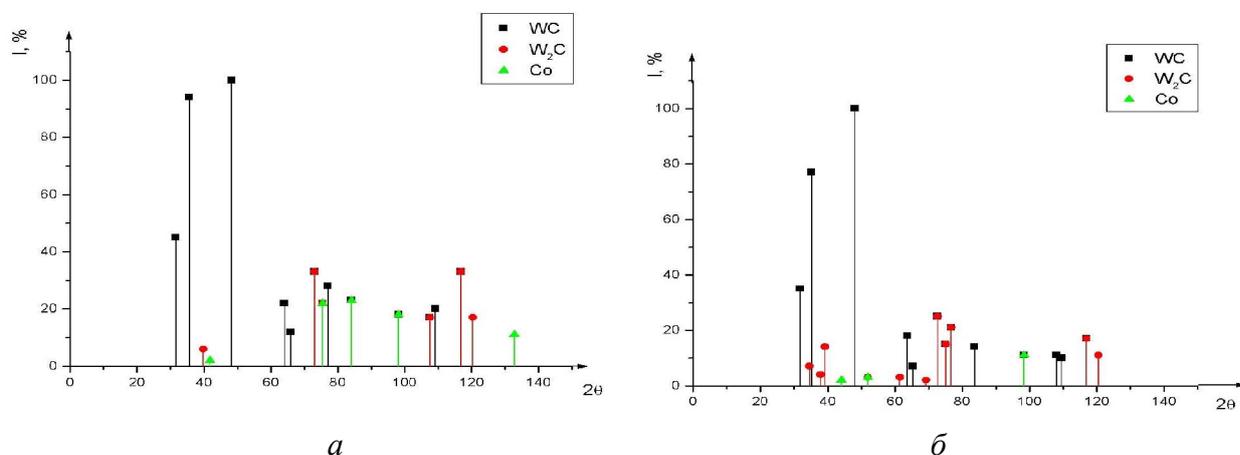


Рис. 1. Штрих-диаграммы рентгенограмм серийных твердосплавных смесей марок ВК6 (а) и ВК8 (б) производства ОАО «КЗТС»

Таблица 2. Рентгенофазовый анализ регенерированных твердосплавных смесей марок ВК6 и ВК8, полученных цинковым методом

№ п/п	2θ	I, %	Фаза	2θ	I, %	Фаза
ВК6 ООО «Технокор»			ВК6 ООО «Карма»			
1	31,7	6	WC	31,6	55	WC
2	36,0	91	WC	35,7	100	WC
3	48,4	100	WC	48,4	78	WC
4	64,2	21	WC	64,1	16	WC
5	66,0	17	WC	65,8	9	WC
6	73,3	26	WC	73,0	21	WC
7	75,7	15	WC	75,6	15	WC
8	77,3	29	WC	77,1	17	WC
9	84,4	20	WC	84,0	10	WC
10	98,8	18	WC	98,6	9	WC
11	108,2	18	WC	108,2	10	WC
12	109,8	18	WC	109,7	10	WC
13	117,2	34	WC	117,2	16	WC
14	120,8	26	WC	120,8	6	WC
ВК8 ООО «Технокор»			ВК8 ООО «Карма»			

1	31,6	79	WC	31,8	76	WC
2	35,8	100	WC	36,0	100	WC
3	48,4	92	WC	48,6	91	WC
4	64,2	15	WC	64,3	20	WC
5	66,0	16	WC	66,0	14	WC
6	73,2	21	WC	73,4	21	WC
7	75,7	12	Co,WC	75,8	19	WC
8	77,2	28	WC	77,2	23	WC
9	84,2	19	WC	84,2	17	WC
10	99,0	15	WC	99,0	13	WC
11	108,4	17	WC	108,4	11	WC
12	110,0	19	WC	109,4	5	WC
13	117,4	27	WC	110,0	11	WC
14	121,0	22	Co	117,4	21	WC
15				121,0	9	WC

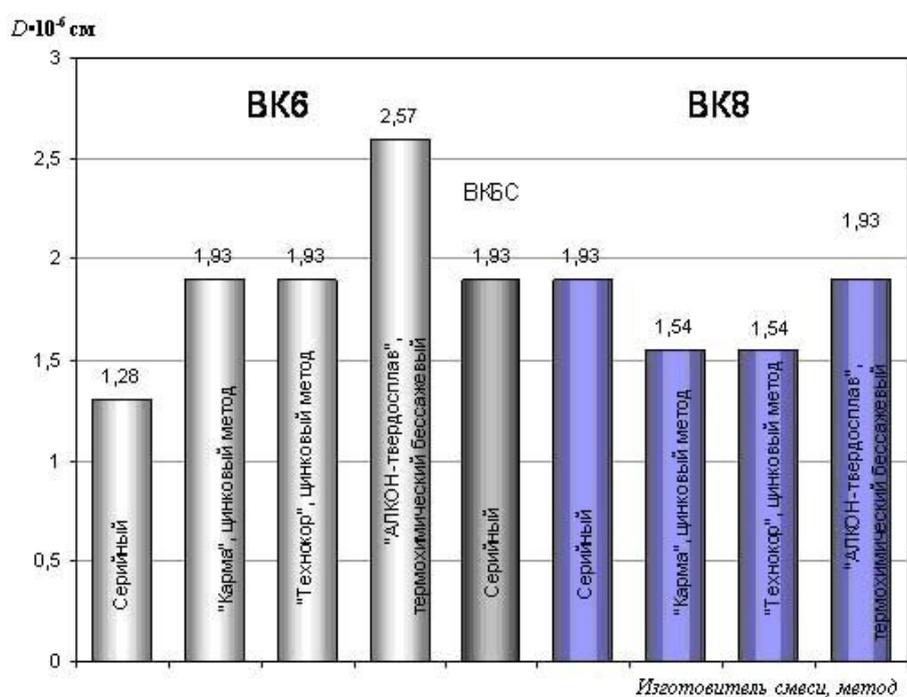


Рис. 2. Средний размер когерентно-рассеивающих блоков в частицах WC твердосплавных смесей, регенерированных разными методами

Морфологические особенности твердосплавных порошковых смесей, изготовленных различными методами, приведены на рис. 3, 4.

Серийная смесь BK6 и смесь, регенерированная ООО «Карма», имеют идентичное строение частиц. В них на фоне мелкозернистой однородной основы наблюдаются отдельные крупные включения зерен неопределенной формы (рис. 3, а, б). Смесь BK6P, регенерированная термохимическим бессажевым методом, более крупнозернистая, но и более однородная по размерам частиц (рис. 3, в).

Смеси марки BK6, переработанные цинковым методом разными изготовителями, существенно различаются по структуре.

Таблица 3. Рентгенофазовый анализ регенерированных твердосплавных смесей марок ВК6 и ВК8, полученных термохимическим бессажевым методом (ГНПП «Алкон-твердосплав») и смеси ВК6С

№ п/п	2θ	I, %	Фаза	2θ	I, %	Фаза	2θ	I, %	Фаза
ВК6Р			ВК8Р			ВК6С			
1	31,6	36	WC	31,7	0,44	WC	31,7	31	WC
2	35,8	91	WC	35,9	0,42	WC	36,0	100	WC
3	48,3	100	WC	44,4	0,50	WC	44,2	1	WC
4	64,0	21	WC	48,5	0,40	WC	48,3	89	WC
5	65,8	5	WC	64,3	0,46	WC	64,0	26	WC
6	73,1	25	WC	66,0	0,40	WC	65,8	6	WC
7	75,4	12	WC	73,4	0,50	WC	73,2	26	WC
8	77,1	22	WC	75,6	0,60	WC, Co	75,6	15	Co, WC
9	84,1	26	WC	77,4	0,60	WC	77,2	21	WC
10	98,6	12	WC	84,2	0,60	WC	84,0	18	WC
11	108,0	6	WC	99,0	0,64	WC	98,5	14	Co, WC
12	109,5	10	WC	108,4	0,70	WC	108,0	18	WC
13	117,2	26	WC	110,1	0,80	WC	109,6	14	WC
14	119,8	9	WC	117,7	0,80	WC	117,4	28	WC
15	–	–	–	121,3	0,90	Co	121,0	7	Co

Смесь ВК6, полученная ООО «Технокор», крупнозернистая (рис. 3, з), в ней четко видны хорошо огранные кристаллы WC, а порошки, изготовленные ООО «Карма», мельче (рис. 3, в), и даже при 2000-кратном увеличении их форму определить трудно.

Из этого следует, что состав, структура и свойства серийной и регенерированных смесей, различаются не только способом их регенерации, но и характером последующей операции размол. ООО «Технокор» производится сухой размол переработанной смеси, поэтому его интенсивность наименьшая, а смесь наиболее крупнозернистая. Эта особенность способа приготовления смеси ВК6 ООО «Технокор» сохраняется и для смеси ВК8.

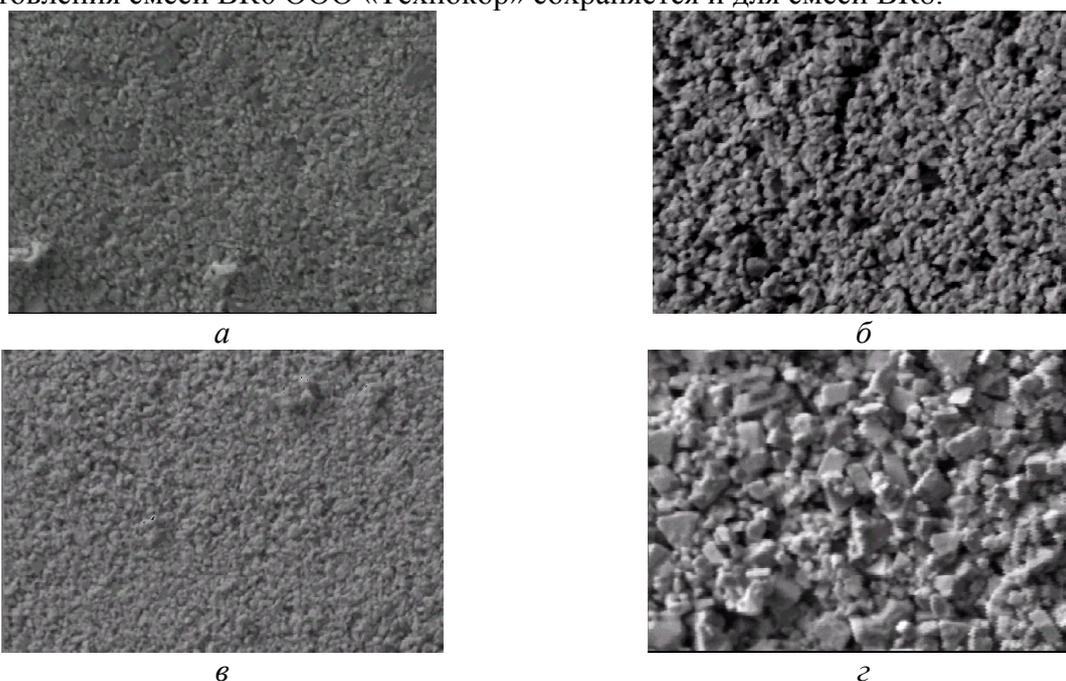


Рис. 3. Морфологические особенности твердосплавных смесей марки ВК6 серийной (а) и регенерированных (б–з), полученных: ОАО «КЗТС» (а); ГНПП «АЛКОН-твердосплав» (б); ООО «Карма» (в); ООО «Технокор» (з), ×2000

Хотя кристаллы WC в смеси ВК8 сильно раздроблены, однако в значительной мере сохраняют форму и размеры, имевшиеся в спеченном сплаве ВК8 (рис. 4, з).

Смеси ВК8, регенерированные ООО «Карма» и ГНПП «Алкон-твердосплав», по строению напоминают полученные этими предприятиями смеси ВК6, однако и ВК6, и ВК8 не содержат частиц WC, аналогичных наблюдающимся в сплавах ВК6 и ВК8, полученных ООО «Технокор» (рис. 4, б, в). Эти данные еще раз подтверждают вывод о том, что структура смеси определяется не ее составом и способом регенерации, а последующими операциями. Необходимо также отметить, что линии кобальта обнаруживаются только на рентгенограммах (см. табл. 2, 3) смесей ВК8, изготовленных ООО «Технокор» и ГНПП «Алкон-твердосплав», и серийной смеси ВК6С.

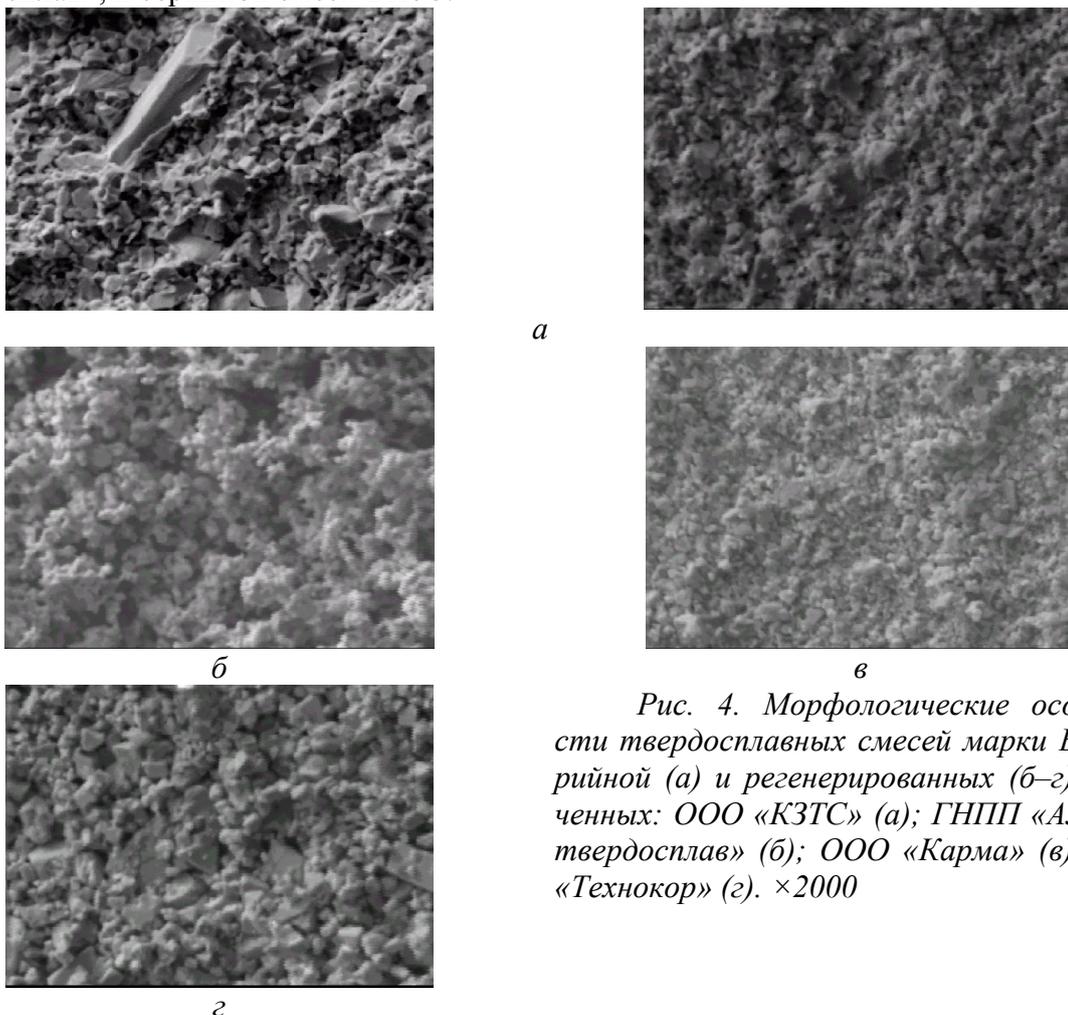


Рис. 4. Морфологические особенности твердосплавных смесей марки ВК8 серийной (а) и регенерированных (б–г), полученных: ООО «КЗТС» (а); ГНПП «АЛКОН-твердосплав» (б); ООО «Карма» (в); ООО «Технокор» (г). $\times 2000$

Отсутствие линий кобальта на рентгенограммах смесей ВК6 и ВК8, изготовленных ООО «Карма», вероятно, обусловлено более интенсивным размолом этих смесей, что приводит к сильному уширению и уменьшению линий интенсивности кобальта в этих смесях.

Выводы

На основании исследований химических, рентгеноструктурных и морфологических характеристик твердосплавных смесей, полученных с помощью различных методов переработки техногенного сырья разными изготовителями, приходим к выводу, что они различаются по фазовому и химическому составу, размерам частиц, формам, морфологическим типам, размерам когерентно-рассеивающих блоков WC, т. е. состояния частиц WC и Co в регенерированных смесях не идентичны.

В этой связи регенерированные смеси различных изготовителей одинаково обозначать (ВК6 или ВК8) не следует. Каждое предприятие должно ввести свои обозначения марок. ГНПП «Алкон-твердосплав» для регенерированных смесей приняты обозначения ВК6Р, ВК8Р, ВК15Р, ВК20Р, ВН8Р и др. Можно ожидать, что установленные различия регенериро-

ванных смесей существенно повлияют и на физико-механические свойства изготовленных из них сплавов.

Литература

1. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Мошкун В. Ф. Регенерация твердых сплавов из вторичного вольфрамсодержащего сырья //Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 221–232.
2. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Галков А. В. Переработка скрапа твердых сплавов группы ВК (Обзор)//Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2007.– Вып. 10, – С. 387–392.
3. Фомина О. Н., Суворова С. Н., Турецкий Я. М. Порошковая металлургия. Энциклопедия международных стандартов. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 306 с.

Поступила 03.06.08