

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

**РУЗИЕВ УЛУГБЕК НЕМАТОВИЧ**

**МИКРО- ВА НАНОСТРУКТУРАЛАРНИ ШАКЛЛАНТИРИШ ЙЎЛИ  
БИЛАН ЕДИРИЛИШГА ЮҚОРИ ЧИДАМЛИ ВОЛЬФРАМ КАРБИДИ  
АСОСИДА ҚАТТИҚ ҚОТИШМАЛАРНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.19-Камёб, нодир ва радиоактив элементлар кимёвий  
технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2023**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)**  
**Content of the abstract dissertation of doctor of sciences (DSc)**

**Рузиев Улугбек Нематович**

Микро- ва наноструктураларни шакллантириш йўли билан  
едирилишга юқори чидамли вольфрам карбиди асосида каттик  
қотишмаларни олиш технологияси..... 3

**Рузиев Улугбек Нематович**

Технология твердых сплавов на основе карбида вольфрама  
повышенной износостойкости путем формирования микро- и  
нанокompозитных структур..... 31

**Ruziev Ulugbek Nematovich**

Producing technology for hard alloys with increased wear resistance based  
on tungsten carbide by forming micro- and nanocomposite structures ..... 57

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works ..... 60

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.К/Т.35.01  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

**РУЗИЕВ УЛУГБЕК НЕМАТОВИЧ**

**МИКРО- ВА НАНОСТРУКТУРАЛАРНИ ШАКЛЛАНТИРИШ ЙЎЛИ  
БИЛАН ЕДИРИЛИШГА ЮҚОРИ ЧИДАМЛИ ВОЛЬФРАМ КАРБИДИ  
АСОСИДА ҚАТТИҚ ҚОТИШМАЛАРНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.19-Камёб, нодир ва радиоактив элементлар кимёвий  
технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2023**

**Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2023.1.DSc/T584. рақам билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида ([www.ionx.uz](http://www.ionx.uz)) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий маслаҳатчи:**

**Гуро Виталий Павлович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Шарафутдинов Улугбек Зиятович,**  
техника фанлари доктори, доцент

**Якубов Махмуджон Мухамедович**  
техника фанлари доктори, профессор

**Ақбаров Хамдам Икрамович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

Навоий давлат қончилик ва  
технологиялар университети

Диссертация химояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.K/T.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг « 18 » 2023 йил соат 14<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90, e-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( 33- рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент шаҳри, Мирзо Улугбек кўчаси, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60; факс: (99871) 262-79-90).

Диссертация автореферати 2023 йил « 5 » апрель куни тарқатилди.  
(2023 йил « 5 » апрелдаги 33- рақамли реестр баённомаси).



**Б.С. Закиров**

Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

**Д.С. Салиханова**

Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

**Ш.С.Намазов**

Илмий даражалар берувчи  
илмий кенгаш қошидаги Илмий семинар  
раиси, т.ф.д., проф. академик

## **КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда металлга ишлов беришда ва бурғулаш ишлари учун кесувчи асбоблар ишлаб чиқаришда қўлланиладиган асосан вольфрам, кобальт ва никель карбидидан иборат бўлган қаттиқ қотишмаларни модификацияси бўйича илмий изланишлар олиб борилади. Уларни турли соҳаларда қўллаш соҳалари кенг бўлиб, бу машинасозлик, нефт ва газ ва металлургия саноати ҳисобланади. Қаттиқ қотишмаларни кукунли металлургия саноатида ишлаб чиқариш кўйидаги жараёнларни: майдалаш, карбидлаш, қайта тиклаш ва пресшлаш камраб олади. Бу борадаги нисбатан янги ёндашув – тартибланган тузилмаларни шакллантиришда нодир металллар билан легирлаш кейинги пайтда захираларни кўпайтиришда муҳим аҳамият касб этмоқда.

Дунёда кон металлургия саноатида кўп йиллар давомида тўпланиб қолган техноген чиқиндиларни қайта ишлаш борасида илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, қаттиқ қотишманинг асосий компоненти бўлган вольфрамли хом ашёнинг техноген ва рудали тозалаш даражасини ошириш; едирилишга чидамлилигининг пасайишининг сабабларини ва бу камчиликни бартараф этиш йўллари аниқлаш; хорижий ва маҳаллий маҳсулотларнинг қиёсий физик-кимёвий хоссалари аниқлаш; WC-Co; WC-Ni; VC-VC-Co; WC-ReC-Co; Ni-Re системаларида легирловчи элементларнинг ўзаро таъсирлашув табиатини тадқиқ этишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамизда қаттиқ қотишмали маҳсулот сифатини ошириш соҳасида вольфрамли хом ашёни структуралаш, унинг тозалик даражасини ошириш, қаттиқ қотишмали маҳсулотни ишлаб чиқаришни модернизациялаш ҳисобига маълум даражадаги назарий ва амалий натижалар олиш бўйича муайян натижаларга эришилмоқда. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг Тараққиёт Стратегиясининг «Ноанъанавий норуда хомашё ва иккиламчи ресурсларни жалб этган ҳолда қурилиш материаллари ҳажмини 2 мартага кўпайтириш, «Яшил иқтисодиёт» доирасида чиқиндисиз технологияларни яратиш ва жорий этиш»<sup>1</sup> каби муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, маҳаллий хом ашёдан юқори чидамlilik ва ресурсга эга қаттиқ қотишмали маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияларини яратишга муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026-йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида»ги, 2021 йил 24 июндаги ПФ-5159-сон «Кон-металлургия ва унга боғлиқ бошқа саноат соҳаларини ривожлантиришнинг кўшимча чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармонлари, 2020 йил 26 майдаги ПҚ-4731-сон «Олмалиқ КМК» АЖ конлари негизида рангли ва қимматбаҳо металллар ишлаб чиқаришни кенгайтириш доир кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида» ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 сон «2022-2026 йилларда Янги Ўзбекистонни Тараққиёт стратегияси тўғрисида» ги Фармони

диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. “Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар” устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқодлар шарҳи<sup>2</sup>.**

Юқори едирилишга чидамли қаттиқ қотишмалар технологияларини ишлаб чиқиш ва мавжудларини мукаммаллаштиришга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан School of Chemical & Metallurgical Engineering, University of the Witwatersrand, (South Africa), Center of Excellence in Strong Materials, Johannesburg, (South Africa); Department of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, (Belgium); School of Material Science and Engineering, Shanghai University, (China); LTPCM, INP Grenoble, (France); Department of Materials Technology, University Institute of Technology, Caracas, Venezuela; Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, (Sweden); Centro de Tecnología Avanzada, Parque Industrial Bernardo Quintana, (México); Бутунроссия қийин эрувчан металллар ва қотишмалар илмий-тадқиқод ва лойиҳалаш институти (БКМҚИТИ), Москва пўлат ва қотишмалар институтларида (МПҚИ) олиб борилмоқда.

Саноат чикиндилардан қаттиқ қотишмаларни модификациялашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: WC-12 мас.% Co туридаги қаттиқ қотишма таркибидаги 10 мас.% VC қўшимчасининг ишқаланиш ва едирилишга таъсири аниқланган (University of the Witwatersrand, South Africa), қотишма матричасининг зич жойлашиши ва паст ғоваклилиги ҳисобига  $WV_4C_5$  фазаси ҳосил бўлиши, бу қаттиқлик ва едирилишга чидамлилиқнинг ошишига олиб келиши исботланган (Katholieke Universiteit Leuven, Belgium). 1240°C ҳароратда 0,9% VC қўшимчали WC-12 % Co аралашманинг тузилиши зичлашади, WC заррачаларининг ўлчами кичраяди, қаттиқлиги ошириш усули яратилган (Shanghai University, China), механик эритиш усули билан синтез қилинган карбид ванадий-вольфрам нанокристалл кукуни майда ўлчамли заррачали WC-VC-Co қотишмани ҳосил қилган, майдалашни аргонда амалга ошириш усули ишлаб чиқилган (LTPCM, INP Grenoble, France), 1450°C да куйдирилган W-V-C-Co қотишмаси Co матричасидаги (V,W)C<sub>x</sub> заррачалардан иборат эканлиги аниқланган (Stockholm University, Sweden), тузилишининг механик хоссалари билан боғлиқлиги аниқланган (Parque Industrial Bernardo Quintana, México), карбид заррачалари ўлчамини назорат қилиш қовушқоқлик бузилишининг барча қийматларида мақсадга мувофиқлиги аниқланган (ВНИИТС, МИСиС, Россия).

---

<sup>2</sup> Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотларга шарҳ: <https://marketing.rbc.ru/landings/dragotsennye-metally/>, <https://ru.investing.com/equities/impala-platinum-holdings-ltd>, <https://www.mineral.ru/Analytics/worldevents>, <https://www.krastsvetmet.ru/>.

Дунёда металлургия корхоналари чиқиндиларини утилизация қилиш орқали қаттиқ қотишмалар олиш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан ванадий, рений, цирконий, гафний билан легирлаш усули билан қаттиқ қотишмаларни модификациялаш; карбид фазаси заррача ўлчамларини қаттиқ қотишма физик-механик хоссалари билан боғлаш; қотишма кукунларини компрессион пишириш технологияларини ривожлантириш; W-Mo; W-Re; Mo-Re гуруҳи қотишмалари, қаттиқ қотишмаларни ишлаб чиқариш чиқиндиларини электрохимий қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёда ВК ва ВН гуруҳларига тааллуқли қаттиқ қотишмалар кукунли металлургиясининг асоси вольфрам карбиди ва никель ёки кобальт иштирокидаги металл-керамика композитлари ҳисобланади. Қаттиқ қотишмадан ускуналар яшаш борасидаги жаҳон тажрибасида едирилишга чидамликни оширишнинг 1) нано-ўлчамли структуралар ҳосил қилиш ва 2) легирлаш (жумладан ванадий ёрдамида) каби йўналишлари маълум.

Қаттиқ қотишмаларни модификациялаш соҳасида тадқиқотлар S. Hamar-Thibault (Франция); J. Pötschke (Германия); A.S. Bolokang (ЮАР), Lennart Bergstrom (Швеция); Xiao Liang Shi (Хитой) каби хорижлик олимлар томонидан, ўхшаш тадқиқотлар эса Умумиттифоқ қийин суюқланувчан металллар ва қаттиқ қотишмалар илмий-текшириш институти (ВНИИТС, Москва шаҳри)да ва унинг Чирчиқдаги филиали (ЧФ ВНИИТС)да бажарилган. Ўзбекистон қийин суюқланувчан ва иссиқликка чидамли металллар комбинати (УзКТЖМ) нинг бугунги кундаги лойиҳаловчиси – “Олмалик КМК” АЖ таркибидаги Нодир металллар ва қаттиқ қотишмалар ишлаб чиқариш бирлашмаси (НМваҚҚ ИИЧБ) – собиқ Нодир металллар саноати давлат илмий текшириш институти (ГИРЕДМЕТ)дир.

Ўзбекистонда мазкур мавзу бўйича Хайдаров В.Х., Кальков А.А., Поляков Б.И., Асадов И.С., Шарипов Х.Т. ва бошқалар томонидан тадқиқотлар олиб борилган. Аммо қаттиқ қотишмаларни ванадий ва ренийли легирлаш билан илгари ҳеч ким шуғулланмаган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий тадқиқот муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғликлиги.** Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ «WC-Co қаттиқ қотишма системасининг янги авлодини яратишнинг назарий асослари», «ВК-6-қаттиқ қотишмаси хом ашёсини қайта тозалаш ва нано-структуралаш технологияси» ва «Олмалик КМК АЖ нинг молибден қуруми саноат маҳсулотини НМ ва ҚҚИЧ ИИЧБ да Олмалик КМК АЖ билан бирга қайта ишлашда олтин ва кумушни кайтмас йўқотилиш нормативи» хўжалик шартномалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** юқори тозаликдаги вольфрам хом ашёсини ванадий ва рений билан легирлаш орқали қотишма компонентларининг тартибли тузилишини шакллантириш асосида ВК-6 и ВН-5 типдаги янги авлод қаттиқ қотишмаларини ишлаб чиқариш технологиясини яратишдан

иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

вольфрам хом ашёси бўлган Ингичка кони маъданлари ва «ОКМК» АЖ НМваҚҚ ИИЧБ шламини гидрометаллургик қайта ишлаш технологиясини аниқлаштириш;

ВК ва ВН қаттиқ қотишма гуруҳлари карбид фазасини ванадий ва рений билан; ВК ва ВН қаттиқ қотишмаларининг Ni ва Co иштирокидаги композитларини рений билан легирлаш усулларини ишлаб чиқиш;

хом ашёни қайта тозалаш орқали ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларини ванадий ва рений карбидлари ёрдамида легирлаш йўли билан модификациялаш технологиясини ишлаб чиқиш;

“Олмалик КМК” АЖ ва “Навой КМК” АЖ да ВК-6 ва ВН-5 модификацияланган қаттиқ қотишма намуналарининг солиштирма синовларини ўтказиш;

серияли ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларининг едирилишга чидамлилигини камайиш сабабларини аниқлаш;

ишлаб чиқилган технологиянинг техник-иқтисодий кўрсаткичларини баҳолаш;

W-Mo; W-Re; Mo-Re гуруҳи қотишмалари, қаттиқ қотишмаларни ишлаб чиқариш чиқиндиларини электрохимёвий қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида WC-Co, WC-Ni қаттиқ қотишмалари ва компонентлари ҳамда «ОКМК» АЖ НМваҚҚИЧ ИИЧБ даги уларни ишлаб чиқиш хом ашёларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг предмети** ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларини модификациялаш усуллари, уларни ванадий ва рений билан легирлаш, мунтазам структураларни ҳосил қилиш, тайёрланган маҳсулотнинг функционал хусусиятларини ошириш, уларни ишлаб чиқаришдаги маъдан-минерал ва техноген хом ашёни қайта ишлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертацияда электрохимё, спектрал таҳлил усуллари (оптик эмиссион спектрометрия, атом адсорбцион спектроскопия, рентген-спектрал микроэлементар таҳлил), рентген фазавий таҳлил, электрон микроскопия, дериватография, физик-механик усуллардан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

Волфрам ва молибден анионларини мономерик шаклларини ионли ассоциацияларга боғлайдиган лигандларни киритиш орқали уларнинг гетерополиконденсациясини олдини олишга асосланган эритмаларда ажратиш усули ишлаб чиқилган;

руда ва техноген хом ашёлардан волфрам карбидли қаттиқ қотишмалар ишлаб чиқариш учун, тозалашдан сўнг, шу жумладан Шеелит концентратидagi изоморфик аралашмаларни олиб ташлаш учун мос эканлиги:  $UO_2$  ва  $ThO_2$  гидрокимёвий ва ишқорий усуллари самарали эканлиги аниқланган;

Волфрам ангидриди ва W-кекларига ишлов бериш учун сода, нитрат

кислота, аммиак ва автоклавда сода билан ишлаш схемалари кўрилиб, улардан иккинчи усули аммоний параволфрамат эритмаларидан сорбция қилиш ва магnezия иштирокида тозалаш ва кристаллаш киритилганда тезроқ ва самарали эканлиги аниқланган;

V ва Re аралашмаларининг таркибий ва физик-механик хусусиятларига 0-16% концентрация оралиғида, Co (Ni), карбид (WC) ва металл фазасида, VK ва VN турларининг қаттиқ қотишмаларида таъсири: бу ўзини микро, нано-структурада намоён бўлди ва уларнинг едирилишга чидамлилигини 90% га ошириши аниқланган;

металл волфрам хом ашёсини каустик калий эритмасида анодли эритишнинг электрохимёвий усули ишлаб чиқилган;

аммоний тузлари асосидаги электролитда металл волфрам ва унинг қотишмаларини анодли эритишнинг оптимал параметрлари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

VK ва VN гуруҳларидаги қаттиқ қотишмаларнинг карбид фазасини ванадий ва рений билан легирлаш, хом ашёни қайта тозалашнинг технологик регламенти ишлаб чиқилган;

VN қаттиқ қотишмаси – никель жуфтлигини рений билан легирлашнинг технологик регламенти ишлаб чиқилган;

Ингичка кони маъданлари ва «ОКМК» АЖ НМваҚҚИЧ ИИЧБ шламларини қайта ишлашнинг гидрометаллургик усуллари янада такомиллаштирилган;

ишлаб чиқарилган технологияларнинг техник –иқтисодий кўрсаткичлари баҳоланган;

W-Mo; W-Re; Mo-Re группасидаги қотишмалар ва қаттиқ қотишмалар чиқиндиларини қайта ишлашнинг электрохимёвий технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** лаборатория шароитида нодир ва ноёб металларни ажратиб олишда танлаб эритиш даражасининг ошишини аниқлашда замонавий тадқиқот усуллари кўллаш билан асосланган ва тажриба-саноат синовларидан олинган натижалари билан тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти VK ва VN гуруҳлари қаттиқ қотишмаларини ванадий ва рений билан модификациялаш усуллари асосланиб, намуна қотишманинг физик–химёвий (қотишма микроструктураси) ва физик-механик (қаттиқлик ва чидамlilik) кўрсаткичлари, қаттиқ қотишмаларнинг янги авлод WC-VC-Co, WC-VC-Ni системаси асосида легирланган карбид фазанинг ванадийли, никель билан жуфтнинг рений билан модификацияланган технологик схемаси таклиф этилгани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти VK ва VN гуруҳлари қаттиқ қотишмаларини модификациялаш технологияси ишлаб чиқилгани,

бунда таркиб ва тузилишни тартиблаш ҳисобига шакллантирилгани, наноструктурада маъданли ва техноген вольфрам хом ашёсидан олинган ўта тоза компонентлар ишлатилган ҳолда легирлаш йўли билан бажарилгани, бу ҳол маҳсулот эса сифатини ошишига олиб келгани, тажриба-саноат синов технологиясидан олинган натижалар ўқув жараёнида ўқув услубиёти сифатида қўллашга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** ВК ва ВН қаттиқ қотишмаларини V ва Re билан легирлаш ва хом ашёни қайта тозалаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларини ванадий билан легирлаш технологияси Олмалик кон-металлургия комбинати АЖДа амалиётга жорий қилинган (Олмалик кон-металлургия комбинати АЖнинг 2022 йил 14 декабрдаги 12-22/01-0428-сон маълумотномаси). Натижада, маҳсулот қаттиқлигини ошириш имконияти яратилиб, унинг чидамлилиқ кўрсаткичини 35-90 % гача ошириш имконини берган;

ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларини рений билан легирлаш технологияси Олмалик кон-металлургия комбинати АЖДа амалиётга жорий этилган (Олмалик кон-металлургия комбинати АЖнинг 2022 йил 2022 йил 14 декабрдаги 12-22/01-0428-сон маълумотномаси). Натижада, маҳсулот қаттиқлигини ошириш имконияти яратилган ва чидамлилигини 35-45 % га ошириш имконини берган;

WC-ReC-Co ва WC-ReC-Ni система учун вольфрам хом ашёсини қўшимча тозалаш технологияси Навоий кон-металлургия комбинати АЖДа амалиётга жорий этилган (Навоий кон-металлургия комбинати АЖнинг 2023 йил 12 январдаги 23/01-01-07/16-сон маълумотномаси). Натижада, модификацияланган ВК-6 ва ВН-5 қаттиқ қотишмаларининг чидамлилигини ВК-6 ва ВН-5 га нисбатан 65-75% гача ошириш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари бўйича 9 та, шу жумладан, 2 халқаро ва 7 республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация иши бўйича жами 21 та илмий ишлар нашр қилниб, улардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини нашр этишга тавсия этилган нашрларда 12 та мақола, улардан 3 таси республика ва 5 таси хорижий журналларида нашр этилган.

**Диссертация ҳажми ва тузилиши.** Диссертация иши кириш, 6 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ишининг ҳажми 197 бетни ташкил этади.

## **ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ**

**Диссертациянинг кириш қисмида** тақдим этилган тадқиқотнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, мақсад ва вазифалари келтирилган, тадқиқот объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг республика фани

ва технологияси ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, илмий янгилик баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган.

Диссертациянинг **“Кукунли металлургия маҳсулотларининг хоссалари, уларни майдалаш ва синтез қилишнинг замонавий ҳолати”** деб номланган **биринчи бобида** мутахассислар ва истеъмолчилар томонидан **WC** гуруҳига кирувчи қаттиқ қотишма модификацияси маҳсулотига бўлган катта қизиқиш баён қилиниб, қаттиқ қотишмадан иборат ускуналарнинг юқори эксплуатацион хусусиятларига кўра асосланган. Ушбу мавзу бўйича тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгилаб берилган.

Диссертациянинг **“WC гуруҳи қаттиқ қотишмалари компонентлари хом ашёси, тозалаш усуллари ва таҳлил усуллари”** деб номланган **иккинчи бобида** вольфрам хом ашёси техноген (кобальт бирикмалари, никель, ванадий, рений бирикмаларини ўз ичига олган қаттиқ қотишма компонентларини олиш усуллари таърифлаб берилган. Қаттиқ қотишмаларнинг компонентли базасини ташкил қилиш учун, вольфрамли хом ашёни қайта ишлашнинг гидрометаллургик технологияси соҳасида изланишлар ўтказилган. Ингичка маъдан конида, “ОКМК” АЖ НМ ва ҚҚИЧ ИИЧБ шламлари билан, ванадий ва рений билан модификациялаш, **ВК** ва **ВН-5** қаттиқ қотишмаларининг структура ҳосил қилиши бўйича технологик база яратилган. Вольфрам қотишмаси чўкмасининг седиментация усули ўзлаштирилган, рений, ванадий, вольфрам карбиди кукуни дисперслиги назорат қилинган. **ВК** ва **ВН** гуруҳларидаги қаттиқ қотишмаларнинг **Со** ва **Ni** билан жуфтликларини рений билан легирлаш усули ишлаб чиқилган. Материал намунасининг таҳлили ААС, ICP-Agilent 7500; уларнинг ИҚ-спектрал таҳлили – UR-20 -20 ( $700-3600\text{ см}^{-1}$ ) усулларида, Фурье Nicolet iS50 Thermo Scientific термотаҳлили – Паулик Эрдей; юзаси эса SEM-EDS, EVO-MA, JSM-6000 Neoscope II; рентген фазавий таҳлил – XRD Empyreанда амалга оширилган. Ток зичлиги, намуналарининг сирт потенциали ПИ-50-1 потенциостатида ўлчанган.

Диссертациянинг **“Қаттиқ қотишма компонентлари гидрометаллургиясининг ривожланиши”** деб номланган **учинчи бобида** қаттиқ қотишма компонентларини кўшимчалардан тозалаш, комбинатнинг **W** ва **Mo** сақловчи шламларини технологик эритмаларда қайта ишлаб, **W** ва **Mo** бирикмаларига ажратиш усуллари ўрганиб чиқилган.

*W ва Mo бирикмаларини технологик эритмаларда ажратиши.*

НМ ва ҚҚИЧ ИИЧБда **Mo** ва **W** кекларининг қуйқа майдонлари кўшимча аралашмалар сақлайди. Нодир металлларни чиқиндиларини қайта ишлашда ҳам эритма одатда **W** ва **Mo** нинг кўшимча аралашмаларини сақлайди. Ушбу босқичнинг вазифаси уларни эритмаларда ажратиш усулини ишлаб чиқишдир; бунда объект сифатида **МВ-50** қотишмаларининг чиқиндиси олинди. Уни ишқорий электролитдаги анодли эритиш жараёни натижасида **Mo** ва **W** эритмага ўтади. Намуна  $50\text{ см}^3$  эритма бўлиб, фторопластли автоклавларда, 120, 140, 160, 180, 200 °C да термостатда ушланди, жараён 1

соат давом этди. Мо ва W нинг чўкмага ўтиш даражаси  $\alpha_{Mo}$  и  $\alpha_w$  коэффицентларига мувофиқ баҳоланди:

$$\alpha = \frac{\% Me \text{ (чўкмада)}}{\% Me \text{ (эритмада)}} \quad (1)$$

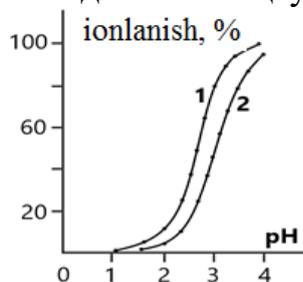
Бойитиш эса ажратиш коэффиценти билан баҳоланди:  $\gamma_{W/Mo}$ :

$$\gamma_{W/Mo} = \frac{\alpha_w}{\alpha_{Mo}} \quad (2)$$

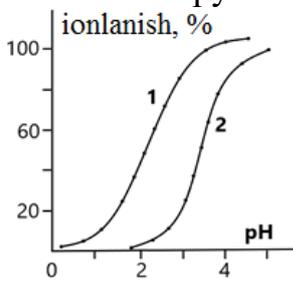
Натрий вольфрамат ва молибдатнинг аралаш эритмасини нейтраллаш амалга оширилди (1-жадвал). Ажратишнинг максимум коэффиценти (19,4) га 160 °C да, pH=1,0 да эришилди. Ўлчовлар бошланғич  $C_{Mo}=C_w=10$  г/дм<sup>3</sup> қийматларда бажарилди. Олинган нисбатан катта қийматлар W-сақловчи чўкмани юқори тозалик даражасини кўрсатмайди, бу усул якуний ҳисобланмайди. Шунга қарамасдан, тоза W ни Мо билан биргаликдаги умумий эритмадан ажратиб олиш усули топилди. Бунинг учун уни нитрат кислота ёрдамида (комплекс ҳосил қилувчилар: қаҳрабо кислотаси ёки лиоксид иштирокида) нейтралланади. Комплекс ҳосил қилувчини танлаш кислоталарни 50% ли ионланишига мувофиқ (асос ҳам) pH миқдори pK<sub>a</sub> га тенг бўлган ҳолатда олинган, бунда K<sub>a</sub> – ионланиш константаси.

Нейтраллаш эритмасига комплекс ҳосил қилувчиларни солиш (HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> ва HWO<sub>4</sub><sup>-</sup> мономер ион кўринишларини стабилловчи, гетерополионлар ҳосил бўлишини блокловчи) уларни ажратишга олиб келади.

Оксалат ионлари ва лиоксид (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> гидролизли пахта лигинининг оксидланиш маҳсулоти, 6,5% COOH – группаси) лигандлари тадқиқ этилди.



1-расм. Ионланиш даражаси H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 1–1-босқич, 2–2- босқич.



2-расм. Ионланиш даражаси H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>: 1– 1-босқич; 2–2-босқич.

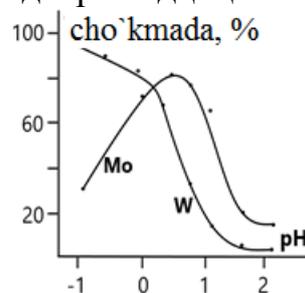


Рис. 3. Мо ва W таркибининг чўкмадаги pH га бўғлиқлиги, 30 °C ҳароратда.

1-жадвал. W и Мо нинг ажратиш ва тақсимланиш коэффицентлари

pH	t, °C	Чўкмадаги миқдори, %		$\alpha_{Mo}$	$\alpha_w$	$\gamma_{W/Mo}$
		Mo	W			
0,0	140	72,5	78,7	2,64	3,69	1,40
-0,5	140	44,7	82,9	0,81	4,85	6,02
-1,0	140	23,1	85,1	0,30	5,71	18,8
0,0	160	72,7	79,2	2,66	3,80	1,43
-0,5	160	44,7	83,1	0,81	4,92	6,11
-1,0	160	23,7	85,7	0,31	5,99	19,4
0,0	180	72,8	78,8	2,68	3,72	1,39
-0,5	180	45,6	82,9	0,84	4,85	5,80
-1,0	180	23,7	84,2	0,31	5,33	17,1

0,0	200	73,6	78,1	2,79	3,57	1,28
-0,5	200	47,1	81,7	0,89	4,46	5,02
-1,0	200	24,2	83,4	0,32	5,02	15,6

pH=0,5 кўрсаткич мақбул деб топилди. pH кўрсаткичининг пасайиши Мо нинг протонланган катион шаклининг ҳосил бўлишига олиб келиши кўрсатилди. Бунда чўкма тозалиги  $W=97,9\%$  бўлди, бу эса қоникарли ҳисобланади. W (VI) Mo(VI) ни W- Мо чиқиндисини анодни қайта ишлаш эритмасида ажратиш усули ишлаб чиқилди.

2-жадвал. Аммоний вольфрамат ва молибдат эритмаларини нейтраллаш жараёнида бошлангич кўрсаткичлар:  $C_{Mo}=C_W=10$  г/дм<sup>3</sup>, pH=1, t = 85 °C да бўлганда pH (чапда) ва оксалат ионлари (ўнгда) концентрациясининг W ва Мо ни ажралиш коэффициентига боғлиқлиги.

pH	Чўкмадаги микдор, %		$\gamma_{Mo}$	$\gamma_W$	$\gamma_{W/Mo}$	Қахрабо кислота-си, г/л	Чўкмадаги микдор, %		$\gamma_{Mo}$	$\gamma_W$	$\gamma_{W/Mo}$
	Mo	W					Mo	W			
2.5	10.5	1.2	0.12	0.01	0.08	2	29.4	98.1	0.42	51.6	122
2.0	18.1	2.3	0.25	0.02	0.08	4	15.3	98.2	0.18	54.6	303
1.5	65.4	18.4	1.89	0.23	0.12	6	6.1	98.2	0.06	54.6	910
1.0	78.1	44.3	3.57	0.79	0.16	8	2.2	98.1	0.02	51.6	2580
0.5	83.5	65.2	5.06	1.87	0.37	10	2.1	98.2	0.02	54.6	2730
0.0	71.7	77.1	2.53	3.37	1.33	12	2.2	97.8	0.02	44.5	2225
-0.5	44.2	82.5	0.79	4.70	5.95	16	2.1	90.5	0.02	9.5	469
-1.0	23.5	84.3	0.31	5.37	17.3	20	2.2	82.5	0.02	4.7	235

Қаттиқ қотишма компонентларини қўшимча аралашмалардан тозалаш.

3-жадвал. HNO<sub>3</sub> эритмалардан H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ни ажратиб олишнинг флокулянт концентрациясига боғлиқлиги: 1-ПАА, 2-Na-КМЦ, 3-Н-КМЦ, 4- карбопан.

ПАВ	ПАВ нинг % концентрациясида, H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ни чиқиши %			
	0,025	0,05	0,10	0,125
ПАА	93,7	96,1	97,6	97,8
Na-КМЦ	91,7	95,8	96,7	96,8
Н-КМЦ	94,0	96,6	99,5	99,9
Карбопан	93,8	96,2	97,9	99,5

Тадқиқот босқичлари вазифаларидан бири ВК-6 қаттиқ қотишмасининг хом ашёсини тозалаш жараёни параметрларини ишлаб чиқишдир. Тоза хом ашёни қўлланилиши зарурлигини ҳисобга олган ҳолда, W—сақловчи маҳсулот синтези учун вольфрам кислотанинг гидрометаллургик пульпа (чўкма)сини чўктиришнинг коллоид-кимёвий жараёнини бошқарувига алоҳида эътибор берилган, бунда модификацияланган флокулянтлар қўлланилган. 3-жадвалдан кўрилиб турибдики, энг яхши флокулянтлар Н-КМЦ бўлди. Мақбул концентрация – ПАА ёки Н-КМЦ учун: 0,100-0,1258% уларнинг кам концентрациясида H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ни нитрат кислота ли эритмалардан ажратиб олиш жуда паст. Юқори концентрация эса зарарли (>1,25%) ПАВ: улар суспензиясини барқарорлаштиради. Н—КМЦ препарати учун H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ни

ажратиб олиш вақти минимал даражада: 40 сек, ПАА ва карбонат учун эса - 75 сек бўлиши аниқланди.

Диссертациянинг “ВК ва ВН қаттиқ қотишмаларнинг мустаҳкамлигини ошириш” деб номланган тўртинчи бобида қаттиқ қотишмаларни структуралаш усуллари, уларнинг мустаҳкамлик ва чидамлилиқка боғлиқлиги, WC-Co ва WC-Ni ни ванадий ва рений билан легирлаш усули, легирлаш технологиясини ишлаб чиқаришга бағишланган.

*Қаттиқ қотишмани структуралаш.*

ВК туридаги қаттиқ қотишмада вольфрам карбиди заррачаларини ушлаб қолиш матрицаси сифатида кобальт ёкки никелдан иборат “боғлам” (композит) қўлланилади. Маҳсулотнинг емирилишига қаршилигини ошириш долзарб муаммолардан ҳисобланади. ВК-6 қотишмасидан ясалган ускуналар, шу жумладан бурғулаш техникаси сифат кўрсаткичлари бўйича хорижий аналоглардан “орқада қолиш”ини намоён бўлди.

Бу босқичда *тадқиқот объекти* WC-Co системаси қотишмалари, уларни ишлаб чиқариш хом ашёси ва компонентлари, шунингдек V- ва ренийли лигатурадан иборатдир.

Юқорида баён қилинганлар ва иш мақсадидан келиб чиққан ҳолда, мазкур босқич вазифалари лигатура танлаш (ВК-6 қаттиқ қотишмасини намунасини емирилишига чидамлилигини оширувчи), уларни физик-механик ва физик-кимёвий хусусиятларини ўлчашдан иборатдир.

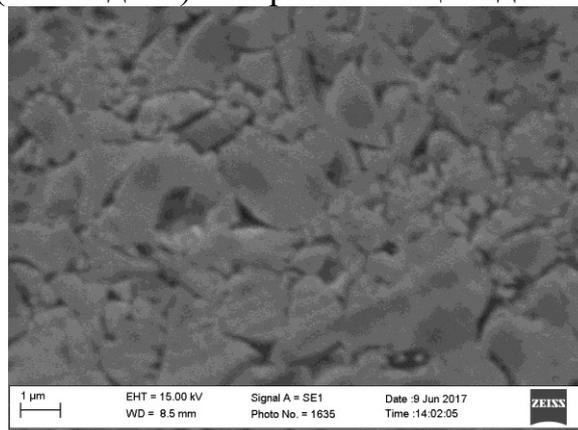
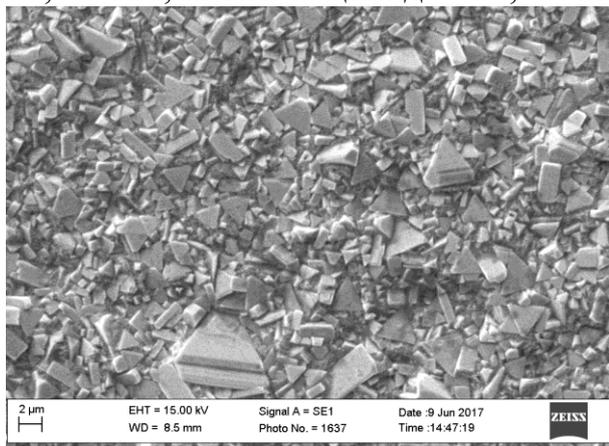
Кобальтнинг якка таркибида, қаттиқ қотишмадан ясалган асбобларнинг кесувчи ва физик-механик хусусиятлари, вольфрам карбиди фазасининг заррачалар ўлчами билан белгиланади. “Қотишма заррачалари ўсиш ингибиторлари” (ванадий, рений ва бошқалар)ни легирлашнинг яна бир мақсади чидамлилиқка таъсир қилувчи заррачалар ўлчамини бошқаришдир.

4-жадвал. WC-Co ва WC-VC-Co намуналарининг едирилишига чидамлилигини аниқлаш бўйича синовлар натижалари (N<sub>1</sub>-V сиз, N<sub>2</sub>-V билан) -2 кг юклама, едирилиш вақти - 90 мин

Намуналар кўрсаткичи	Даст. мас-са	Синовдан кейин	Масса йўқотили, г
<i>Кичик намуналар</i>			
№1 - V сиз	21,6930	21,5211	0,1719
№2 - V билан	19,2564	19,1133	0,1431
Масса йўқотилишидаги фарқ, г			0,0288
Едирилишдаги фарқ, %	(0,0288/0,1719)·100 =		16,75%
<i>Катта намуналар</i>			
№1 - V сиз	41,0316	40,9484	0,0883
№2 - V билан	34,5264	34,4642	0,0622
Масса йўқотилишидаги фарқ, г			0,0261
Едирилишдаги фарқ, %	(0,0261/0,0883)·100 =		29,56%

Тайёрлов жараёнлари: - 4 та намуна тайёрланган: 2 серияли; - легирланган серияли 1% V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>; - намуналарни емирилишга оид таққослаш

синовлари бажарилган. Натижада мавжуд ВК-6 қотишмали 1%ли ванадий карбиди билан легирлаш едирилишга чидамлилигини биринчи циклда - 16,75% га, иккинчи циклда - 29,56% га (4-5 жадвал) ошириши аниқланди.

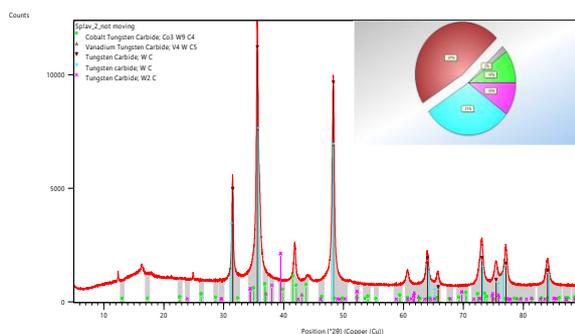
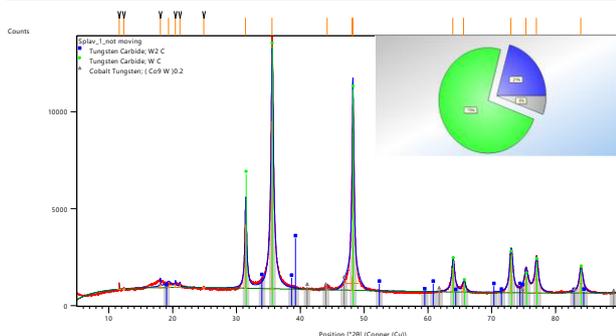


1-расм. Қаттиқ қотишма намуналари СЭМ тасвирлари: №1 (В-сиз, чапда), №2 (В билан, ўнгда).

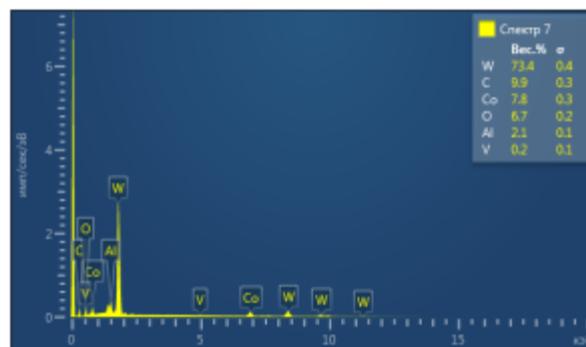
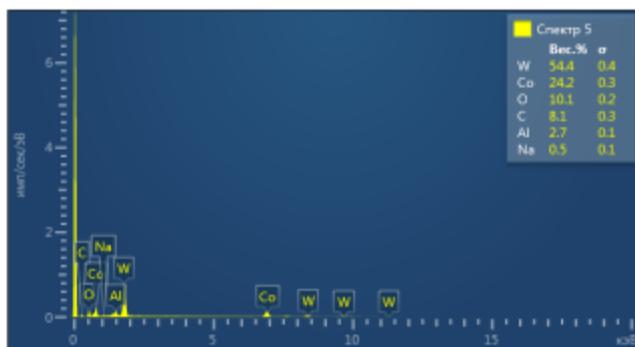
ВК-6 қаттиқ қотишма намуналари қаттиқлигини ўлчаш Роквелл усули бўйича бажарилган. Легирланмаган VC намуналарида (№1) HRA=88,5; легирланганда 1 % VC ((№2) HRA=88,7; 1% ли VC ни қўшиб қотишма қаттиқлигини оширилади. Ҳосил бўлган WC-VC-Co материалнинг зичлиги Co нинг худди шу миқдордаги WC-Co дан анча камлиги кўриниб турибди. VC, WC=5,57 ва 15,6 г/см<sup>3</sup> зичлигида, мос равишда, В<sub>3</sub>С<sub>7</sub> ва WC фазаларининг микроқаттиқлиги 2900 ва 2000 HV га тенг (Виккерс бўйича). (W, V) C қотишмасининг янги маркасининг зичлиги: 11-12 г/см<sup>3</sup>. Юқори зичлик маҳсулотнинг едирилишини анча камайтиришни таъминлайди.

5-жадвал. №1 намуна юзаси бўйича зондли элемент таҳлили натижалари

Элемент	Линия тури, серияси	Шартли концен-трация	Нисбат	Масс. %	Сигма масс.%	Эталон	Ўрнатилган эталон
C	K	0.02	0.00015	8.08	0.32	C Vit	Да
O	K	0.09	0.00030	10.15	0.22	SiO <sub>2</sub>	Да
Na	K	0.00	0.00002	0.53	0.08	Albite	Да
Al	K	0.02	0.00014	2.65	0.08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Да
Co	K	0.19	0.00190	24.21	0.34	Co	Да
W	M	0.30	0.00301	54.38	0.39	W	Да
Сумма				100.00			



2-расм. Намуналар дифрактограммаси: №1 (В сиз, чапда), №2 (В билан, ўнгда)

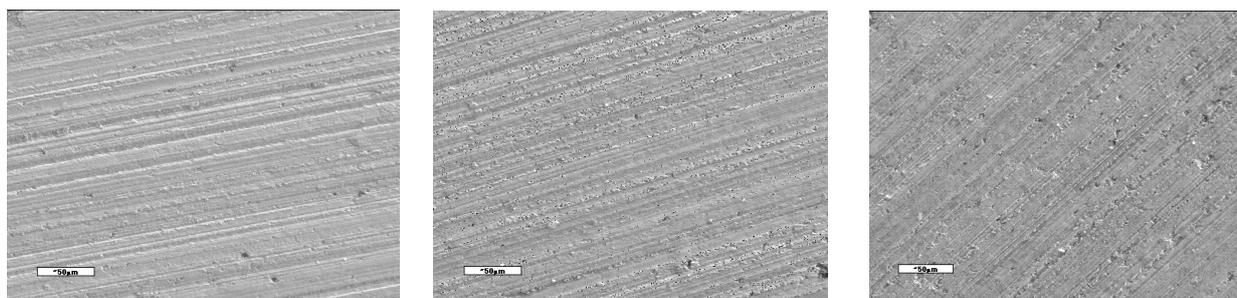


3-расм. Намуна юзалари спектрлари: №1 (VC сиз), №2 (1% ли VC, ўнг-да)

ВК-6 ни 1% ли ванадий карбид билан ингибиторлаш йўли билан заррачаларни ўстириш тажрибаси бажарилди. Бунда қотишманинг юқори қаттиқлиги ва едирилишига чидамлигига эришилди. Электрон микроскопда олинган тасвирлар ва дифрактограммадан кўриниб турибдики, VC карбидини (1 масс.%) қўшиш қотишманинг заррача ўлчамини кичиклаштиради ва тартиблаштиради; қаттиқ қотишманинг нанотузилиши юзага келиши кузатилади.

*ВК-6 қаттиқ қотишмасининг мустаҳкамлиги ва тузилиши орасидаги боғлиқлик*

ВК-6 маталл-керамик қотишмаси WC ва Co кукунларини аралаштириб ҳосил қилинади, прессланиб, 1400 °C да пиширилади. Co суюқланиб, карбидни “хўллайди”. WC заррачанинг кичиклашуви билан бирга унинг мустаҳкамлигини ошириш усули сифатида хом ашёни тозалаш, тузилишини такомиллаштириш қўлланилади. Тузилиш нуқтаи назаридан ВК-6 қаттиқ қотишмасининг материал мустаҳкамлиги орасидаги боғлиқлигини аниқлаш қизиқиш уйғотди.



4-расм. №, №2, №4 намуналар юзаси (чапдан ўнгга), Jeol JSM-6701F.



№1

№2

№3

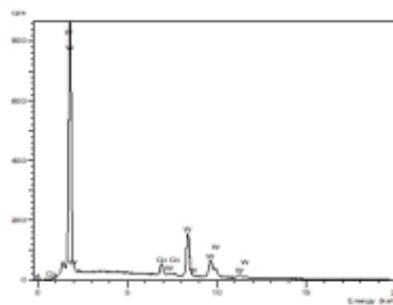
5-расм. №1-4 намуналарнинг микроструктураси, Метам РВ-21 микроскопи.



№4



М-3. Намуна



6-расм. №1 намуна спектри (SEM Jeol).

5-расм давоми. 4 ва М-3 намуналари.

*Ушбу босқичнинг вазифаси* вольфрам карбидининг кичик заррали кунини гранулометрик танлашдан иборат. Бунда тузилиш ва таркиб анча яхшиланган ВК-6 дан ясалган компакт ярим маҳсулот тайёрланган, ғовакликни камайтириб, вакуум-компрессорли печда пиширилади ва мустаҳкамлик, едирилишга чидамлилиқ баҳоланади. Со нинг тенг миқдориди, физик-механик хоссалари WC донадорлиги билан аниқланади. Қаттиқ қотишманинг мустаҳкамлиги парчаланишнинг эффе́ктив қовушқоқлигига боғлиқ, у эса ўзини қовушқоқлик ёриғини ортишига тўсқинлик қилишда намоён этади.

*Тадқиқот объекти:* ВК-6 қаттиқ қотишма намунаси ишлатилиши натижасида бузилган, узоқ муддат иши давомида №1, №2, №4 намунадан кесиб олинган, №3А-парчаланиб кетган юза микроструктураси, қаттиқлик, зичлик (ГОСТ 20013-74) элементар таркиб, емирилишдаги мустаҳкамлик чегараси. (ГОСТ 20019-74) (4-5 расм); №1-4 намуналари юзаси ўрганиб чиқилган. Улар юзасининг тасвири 4-расм микроструктурани акс эттиради.

6-жадвал. №1-4 намуналари ва ВК-6 қотишмасига қўйилган талаблар

№	Ишлаб чиқарувчи	Илова	ГОСТ 3882-74 ВК-6 учун
1	ООО «ВОКАР»	2 та қайта ўрнатишдан кейин синиш	Эгилишдаги мустаҳкамлик чегараси 1519 Н/мм <sup>2</sup> ; зичлик 14.6-15.0 г/см <sup>3</sup> ; қаттиқлик НРА - 88.5 дан кам эмас; мустаҳкамлик 155 кг/мм <sup>2</sup>
2		3 та қайта ўрнатиш муваффақиятли емирилиб бўлгач, алмаштирилди	
3		Синиш узоқ вақт ишлатилмади	
4	Номаълум	3 та қайта ўрнатиш муваффақиятли емирилиб бўлгач, алмаштирилди.	

Намуналарнинг эксплуатацион характеристикаси ва ВК-6 қотишма хоссаларига бўлган талаблар (ГОСТ 3882-74), 6- жадвалда келтирилган. ВК-6 нинг ГОСТ 3882-74 бўйича ишлаб чиқариш схемаси (кетма-кетлиги) кўрсатилган: 1) вольфрамнинг икки босқичли қайтарилиши, шу жумладан юқори температурали, 1220 °С да; 2) 2150-2200 °С да карбидлаш; 3) 2 босқичли пишириш: 1- босқич 1000-1150 °С; 2-босқич 1400-1430 °С; 4) ВК-6

КС намуна кўрсаткичлари, мустаҳкамлик  $170 \text{ кг/мм}^2$ , қаттиқлик 88 HRA. Намуна қисмларидаги кимёвий таркиблар аниқланди (5-расм) 7-8 жадвалдан кўришиб турибдики, №1, №2, №4 намуналар ВК-6 маркасига мос келади. №3 намунасининг  $12.1 \text{ г/см}^3$  зичлиги мумкин бўлганидан паст эканлиги эътиборни тортади. №3 намунасининг парчаланиш сабаби тайёрланиш технологиясининг бузилиши билан боғлиқ, бу ўз навбатида йирик донадор микроструктурага олиб келувчи пишириш жараёнининг даражаларига боғлиқ.

№1 намуна ҳам ишлатилиш давомида муддатидан аввал парчalandи, у ҳам паст зичлик:  $14,19 \text{ г/см}^3$  (нормада эса  $14.6-15.0 \text{ г/см}^3$ ) билан баҳоланади, йирик донадор структурага ҳам эга (5-расм).

7-жадвал. №1, №2, №4 намуналар спектрларидаги экстремумлар

№	Вольфрам элементининг масса улуши, %	Кобальт элементининг масса улуши, % масс	ГОСТ 3882–74 маълумотлари, %
1	86.35- 92.12	4.39-6,33	Со - до 6,0; Карбид WC– 94,0
2	87.80- 97.41	2.31-9.35	
3	-	-	
4	87.30- 93.56	2.25-5.17	

Унинг ҳам парчаланишининг тахминий сабаби №3 намунасига жуда ўхшашдир. №2 ва №4 намуналарининг микроструктураси ВК группасидаги қаттиқ эритма учун мўлжалланган кўп компонентли қаттиқ қотишмаларга мос келади.

8-жадвал. Маҳсулот намуналарининг физик-механик хоссалари

№	Зичлик, $\text{г/см}^3$	Қаттиқлик, HRA	Тузилиши
1	14,19	88,97	йирик донали
2	14,28	88,90	майда донали
3	12,1	-	йирик донали
4	14,79	89,1	майда донали

9-жадвал. – Вольфрам триоксиди намунасининг таркиби 48-4205-122-2019 (ГОСТ 3882-74 бўйича сифат минимал талабдан юқори)

Элемент	Таркиб, р.р.ш.	Элемент	Таркиб, р.р.ш.
Na	<10	Cu	3
Mg	3	Zn	3
Al	3	As	3
Si	<10	Mo	10
K	<10	Cd	3

Навбатдаги босқич ВК-6 қаттиқ қотишмасидан ясалган маҳсулотнинг мустаҳкамлигини унинг тузилишини яхшилаш ҳисобига ошириш ҳисобланади.

*Босқичнинг вазифаси:* ВК-6 қаттиқ қотишмадан олинган намуналарнинг

физик-механик хоссаларини яхшилаш йўллари қидириш. Со ва W хом ашёсининг тозалигини аҳамиятини аниқлаштириш керак бўлиб, WC кукуни гранулометрияда ВК-6 қаттиқ қотишмадан ясалган маҳсулотнинг мустаҳкамлиги текширилди. Бу масалани ечиш учун WO<sub>3</sub> нинг ТУ 48-4205-122-2019 бўйича юқори тозалikka эга бўлган тажриба партияси тайёрланди (4.9-4.10 жадвал). WC кукунининг хоссалари 10-жадвалда келтирилган. WO<sub>3</sub> ни қайтарилиши электр печларда водород оқими ёрдамида олиб борилди.

10-жадвал. – Вольфрам карбидидан иборат кукун кўрсаткичлари

Сочилма зичлик, г/см <sup>3</sup>	2.77
Қиздириш давомидаги йўқотиш, %	0.14
Заррачаларнинг ўртача ўлчами, мкм	14.00

11-жадвал. ВК-6 нинг тажрибавий партиясининг тайёрланиш тартиби

№	Компонентлар таркиби, %		WC зарралари ўлчами, мкм	Майдаланиш давомийлиги, соат	Шарлар: аралашма нисбати	Суюқ мухит, спирт, дм <sup>3</sup>	WC заррасининг майдаланишдан кейинги ўлчами, мкм
	WC	Со					
1	94	6	7,45	48	8:1	1	0,55
2	94	6	7,45	72	8:1	1	0,49
3	94	6	7,45	120	8:1	1	0,46

Олинган вольфрам карбидидан ВК-6 қаттиқ қотишма намунасининг турли хил гранулометриқ таркибли WC билан тажриба партияси тайёрланди. Нам ҳолда майдалаш тегирмонда конгломератларнинг парчаланишига, WC зарраларининг майдаланишига, Со боғламларининг майдалашувига, WC ва Со қисмларининг ўзаро аралашувига олиб келади (11-жадвал).

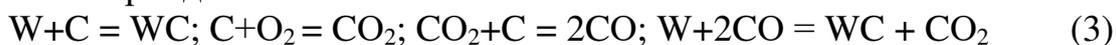
12-жадвал. ТС ВК-6 нинг тажрибавий намунаси тадқиқотининг натижаси

Партия №	Газ	Пишириш ҳарорати, °С	Вақт, мин	Физик-механик хоссалари		
				Мустаҳкамлик, кгс/мм <sup>2</sup>	Қаттиқлик, HRA	Зичлик, г/см <sup>3</sup>
1	N <sub>2</sub>	1390	90'	70	88,5	13,31
	H <sub>2</sub>	1390	60'	115	90,1	14,74
	вакуум	1420	60'	125	89,7	14,72
2	N <sub>2</sub>	1390	90'	90	89,0	13,31
	H <sub>2</sub>	1390	66'	122	89,9	14,74
	вакуум	1420	60'	110	89,6	14,76
3	N <sub>2</sub>	1390	90'	107,5	89,9	14,06
	H <sub>2</sub>	1390	60'	160	90,5	14,61
	вакуум	1420	60'	105	89,9	14,70

Зарбали юкламаларга чидамли намуналарнинг микроструктураси гомоген, заррачалар ўртасидаги WC бўшлиқ Со билан тўлдирилган. Со ва W хом ашё тозалиги аҳамияти аниқлаштириш керак бўлди, ВК-6 қаттиқ қотишмадан ясалган маҳсулот мустаҳкамлиги КЗТС ишлаб чиқаришда WC кукуни

гранулометриясида қўлланилади. WO<sub>3</sub> нинг ТШ 48-4205-122-2019 бўйича юқори тозалikka эга тажрибавий партияси тайёрланди.

WC дан олинган кукун хоссалари 10-жадвалда келтирилган. ВК-6 қаттиқ қотишмадан ясалган маҳсулотнинг мустақкамлиги ва едирилишига гранулометриқ таркибининг таъсири ўрганиб чиқилди. Углерод билан пишириш (курум билан) юқори ҳароратда водород атмосферасида қуйидаги тенгламага асосан бажарилди:



Олинган вольфрам кадбидидан ВК-6 қаттиқ қотишманинг тажрибавий намуна партияси WC нинг ҳар хил гранулометриқ таркиби билан (10-жадвал) ясалди. Намуналар мустақкамлик, қаттиқлик ва зичлик кўрсаткичлари бўйича чидамлилиқка синовдан ўтказилди (12-жадвал).

Кобальт ва вольфрам карбиди кукунига компрессион пишириш усули қўлланилди, бунда янада яхшиланган таркиб ва юқори қаттиқликка эришилди, ундан ясалган маҳсулотнинг физик-механик кўрсаткичлари яхшиланди.

*WC-Co ва WC-Ni қаттиқ қотишмаларининг легирланиши.*

*Босқичнинг вазифаси:* 1-ванадий билан (карбид фазада); 2-рений билан (Co ёки Ni боғлам): 3-юқори тозалikka эга W хом ашёси ишлатилган ҳолда модификацияланган ВК ва ВН ҚҚ намуналарини яратиш ва уларнинг қаттиқлик ва едирилишга чидамлилиқ синовлари, тузилишини аниқлаш. Намуналарнинг физик-механик синовлари ВК-6 и ВН-5 қотишмалари иштирокида бажарилди.

*Тадқиқот объекти* - WC-Co, WC-Ni системасининг қотишмалари хом ашё компонентлари WC-Vc-[Co(Ni)-Re] материали синтези учун бирикмалар. WC-Co қаттиқ қотишма мисолида жараённинг схемаси қуйидагича: 1) W, V, Re карбидлари кукуни ва Co, Ni боғламларини, оксидларни қайтариш усули орқали олиш; 2) кукуни 1-2 мкм гача майдалаш; 3) элакдан ўтказиш ва майдалаш; 4) аралашма тайёрлаш; 5) пресслаш; 6) юклама остида пишириш, 1400 °C.

*ВК-6 қаттиқ қотишмасини модификациялаш*

Янги материалларни қаттиқлик ва едирилишга чидамлилиги солиштирма синовлари бажарилди (13-14-жадваллар).

13-жадвал. – ВК-6 қотишмасининг VC билан модификациялаш хоссалари

Намуналар, таркиби, масс. %			Қаттиқлик, HRA	Едирилишга чидамлилиқ (Δ), %
WC	Co	Vc		
93	6	1	89,0	19,0
90	6	4	89,0	51,5
89	6	5	89,1	64,7
88	6	6	90,0	65,2
85	6	9	90,0	60,8
83	6	11	90,1	65,5
81	6	13	90,1	90,1

14-жадвал. Re карбиди билан модификацияланган ВК-6 ҚҚ ва Со(Re) боғламча

Намуналар, таркиби, % масс			Қаттиқлик, HRA	Едирилишга чидамлилик (Δ),%
WC	Со	Re		
№2 топширик бўйича намуналар				
93	6	1	89,4	33,33
89	6	5	89,0	38,46
№3 топширик бўйича намуналар				
89	6	5	89,1	57
89	6	5	89,3	0
89	6	5	89,7	65,3
Со-Re боғламча материалдан ясалган намуналар				
0,0	97	3	90,2	39,0%
0,0	100	-	90.1	-

1-топширикда WC-VC-Со намуналари синовдан ўтказилди, 1,0-16,0% гача VC концентрация оралиғида. 2-топширикдан WC-ReC-Со (1,0-16,0% ReC). Хом ашё: WO<sub>3</sub> -0, WO<sub>3</sub> -1, WO<sub>3</sub> -2, WO<sub>3</sub> -3, 650 °C да тобланган, мос равишда: ПВА-0, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3. 3-топширик бўйича ВК-6 5% ли Re билан ва қўшимча тозалаш билан (13-14-жадваллар).

Водород оқимида WO<sub>3</sub> -0, WO<sub>3</sub> -1, WO<sub>3</sub> -2, WO<sub>3</sub> -3 намуналари W металлгача қайтарилган: W-0, W-1, W-2, W-3. Ярим тайёр WO<sub>3</sub> - 0, WO<sub>3</sub> - 1, WO<sub>3</sub> - 2, WO<sub>3</sub> -3; W-0, W-1, W-2, W-3 лар таҳлил қилинган.

15-жадвал. Модификацияланган ВН-5 қотишма намуналарнинг тавсифи

№	Намуна тавсифи
5	Таркибнинг боғламчаси: Ni 97%, Re 3%;
6	ВН-5
16/17	Ni 100 %; Со 100 %;
18	Таркибнинг боғламчаси: Со 97% + 3% Re
20	ВН-5 модификацияланган (1% VC тутган WC фаза);
21	ВН-5 модификацияланган (2% VC тутган WC фаза);
22	ВН-5 модификацияланган (3% VC тутган WC фаза);
23	ВН-5 модификацияланган (WC фаза 3% VC билан), W жуда тоза;
24	ВН-5 модификацияланган (WC фаза 1 % VC билан), боғлам 97% Ni-3% Re;
25	ВН-5 модификацияланган (WC фаза 2% VC билан), боғлам 97% Ni-3% Re);
27	ВН-5 (WC фаза 3% VC билан) + (боғлам Ni-Re (3%), W-жуда тоза хом ашё.

13-14-жадвалга асосан VC нинг таркибидан қатъий назар уларнинг қаттиқлиги ўзгармасдир. VC таркибининг 0 дан 16% гача ортиши билан нисбий едирилишга чидамлилик 90 % гача ўсиб борди, бунда VC 16% таркибга эга бўлди. WC-ReC-Со (5 масс.%) қаттиқ қотишма W хом ашёсини тозалаш, «ВК-6» ва «ВК-6 модификацияланган 5% рений билан қўшимча тозалашсиз»

га нисбатан едирилишга чиқамлилик: 38,5 % дан 57 % гача (бир маротаба) ва 65,3 % гача (уч маротаба) оширишга олиб келди.

Со-боғламчада 3% ренийнинг мавжудлиги едирилишга чидамлиликни 39% га оширди. ПВА қайта тозалаш сони қанча кўп бўлса, аралашмадаги қаттиқ қотишма шунча тоза бўлади. Дифрактограмма ва СЭМ (4.14 ва 4.15 расмлар) ВК-6 қаттиқ қотишмаларнинг юзасидан модификацияланган ва модификацияланмаган ванадийдан фойдаланиб, ванадий карбиди қотишма заррачалари ўлчамларининг камайиши ва стабиллашувини намоён қилади.

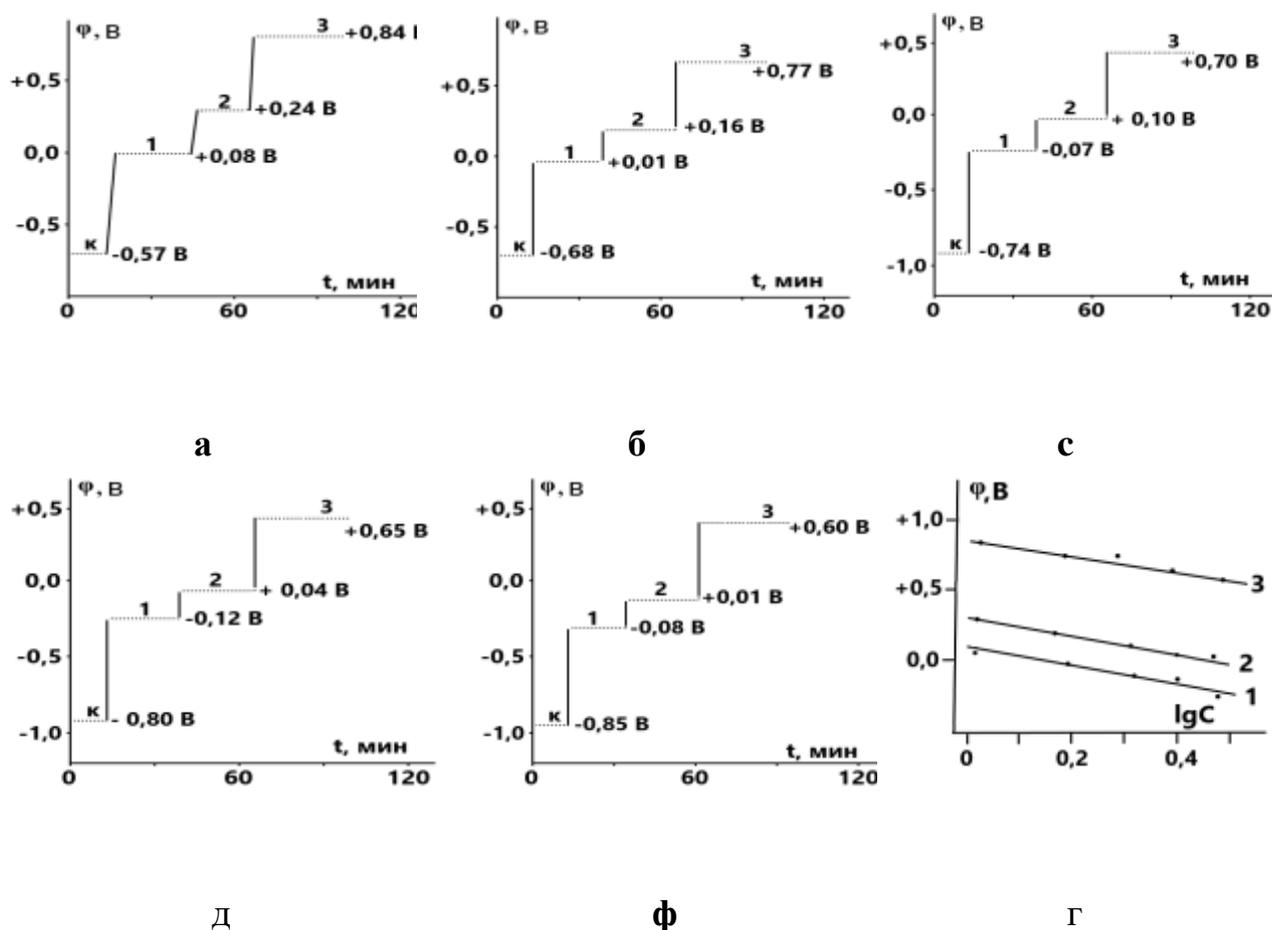
#### *БН-5 қаттиқ қотишмасини модификациялаш*

ВН-5 ҚҚ намуналари едирилишга текшириш учун синовдан ўтказилди (15-жадвал). №16-5 (16-жадвал) намуна сериясида, Ni ни қотишмага алмашинуви (Ni 97%, Re 3%) едирилишга чиқамлиликни 41 % га оширди.

№20-23 сериясида кўрсатилишича, ВК ни 2-3 % га ошиши едирилишга чидамлиликни 20% га ва ута тоза W-хом ашё эса 25% га оширади. №24 (1 % VC) учун Ni боғламчасини қотишмага алмаштириш (97% Ni-3% Re) едирилишга чидамлиликни 91,5 % гача оширди. №25 учун, №24 дан фарқли равишда VC концентрацияси 2%, едирилишга чидамлиликни 79,4 % га, №27 учун эса №24 дан фарқли равишда VC концентрацияси 3%, шунингдек W ўта тоза хом ашё билан едирилишга чидамлилик 91,7% га оширди. Рентген фазавий таҳлил ва СЭМ тасвирлар бошланғич ВН-5 ва V ва Re билан модификациялангани билан қаттиқ қотишма заррачасининг ўсишини ингибирлашни кўрсатади. БН-5 нинг карбид фазасига 3% гача VC ни қўшиш (Ni боғламини рений билан (3% гача Re) легирлаш модификациялашни максимум унумдорлигига олиб келди. ВК ва БН гуруҳларига оид қаттиқ қотишмаларни легирлаш технологияси ишлаб чиқилди.

16-жадвал. БН-5 дан олинган жуфт намуналарининг физик-механик хоссалари

№	Қаттиқлик, НРА		Едирилишга чидамлиликнинг ортиб бориши, (Δ), %
	Виккерс	Роквелл	
16	91,0	89,0	41,0%
5	90,3	90,1	
6	89,5	90,2	
21	90,8	90,3	24,0%
6	90,3	90,2	
23	91,5	90,0	25,0%
6	90,8	90,1	
24	90,8	90,0	91,5%
6	90,8	90,1	
25	91,0	89,5	
6	90,8	90,1	79,4%
27	91,0	90,7	
6	90,8	90,1	91,7%
27	91,0	90,7	



7-расм. КОН эритмасида W ни анодли зарядланиш эгри чизиғи, М: а - 1,0; б - 1,5; в - 2,0; д - 2,5; ф - 3,0,  $\varphi$ -lgC, C<sub>кон</sub> (г): 1-2-3 (г) учун (а-ф) майдонларига жавоб беради.

Унда ажратиб олиш жараёни кўзда тутилган: 1) вольфрам ангидридини; 2) W-металли кукуни; 3) WC-юқори ҳароратли синтез ёрдамида; 4) TC WC+Co(Ni)+VC аралашмалар учун; 5) Ni боғламини рений ёрдамида легирлаш.

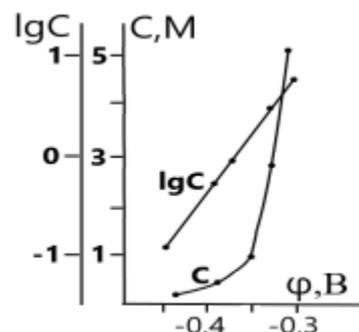
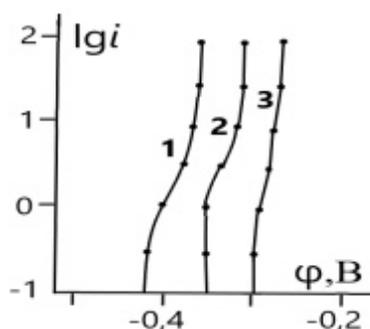
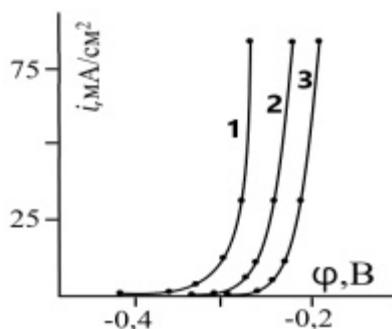
Диссертациянинг “Қаттиқ қотишма чиқиндиларини анодли қайта ишлаш” деб номланган бешинчи боби қотишмаларни КОН ва аммиак асосидаги электролитларда қайта ишлашга бағишланган.

#### КОН асосидаги электролитлар

Босқичнинг вазифаси: вольфрамни ўювчи калий эритмаларида анод оксидланишли эриш жараёнини электрохимёвий характеристикасини ўрганиш.

КОН эритмаларида W нинг анодли қувватланиш эгри чизиқлари олинди, моль: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, анодли ток зичлиги  $i(a) = 200 \text{ mA/cm}^2$ . №1, №2 майдонларининг давомийлиги оксидлар ҳосил бўлиш кўрсаткичи эканлиги кўрсатиб берилди. W-электрод анод зарядланиш эгри чизиқларини кинетик усулда ёзиб олинди, бунда анод ток зичлиги  $200 \text{ mA/cm}^2$ , W-юзаси потенциалининг босқичли ўзгариш характери кўрсатилди, бунда потенциал “майдончалар” ҳосил бўлиб, улар гидроксид қобиғини ўсишига жавоб беради (7-расм). W нинг анодли кутбланиш усулида КОН эритмасида  $i_a = 10-80 \text{ mA/cm}^2$  диапазонда,  $lgi-\varphi$  кутбланиш эгри чизиқларининг эгилиши

аниқланган, бу W нинг эриш жараёнини кинетик механизмини алмаштиришини англатади: гидроксил ионларини унинг юзасига диффузиясини лимитловчи босқичига сув молекулаларини яқинлаштиради. рН=7 дан  $C_{\text{кон}}$  5М гача ўтиш босқичида,  $\lg i - \varphi$  эгри чизигининг кўриниши ўзгармайди: улар мусбат  $\varphi$  соҳасига томон силжийди (8-9-расмлар), бунга қуйидагича таъриф берилган.



8-расм. W нинг анодли эришининг поляризацион эгри чизиги:  $\varphi$ (В) -  $i$  (мА/см<sup>2</sup>) (чапда) ва  $\varphi$ (В) -  $\lg i$  (ўнгда) КОН эритмасида, 25<sup>0</sup>С да, М: 1 - 0,0; 2 - 1,0; 3 - 5,0 концентрацияда.

9-расм.  $i_a=10$  мА/см<sup>2</sup>, 25<sup>0</sup>С,  $C_{\text{кон}}$  (М) бўлганда  $\varphi - C$  ва  $\varphi - \lg C$  боғлиқлик.

9-расмда  $\varphi - C$  боғлиқликнинг Нернст тенгламасига мослиги кўришиб турибди:

$$\varphi = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Ox}{Red}; \quad (4)$$

бу ерда Ох – оксидланган шакл концентрацияси, Red – қайтарилган,  $E^0$  – стандарт потенциал. Ишқорларда W учун тенглама қуйидаги кўринишга эга (5):

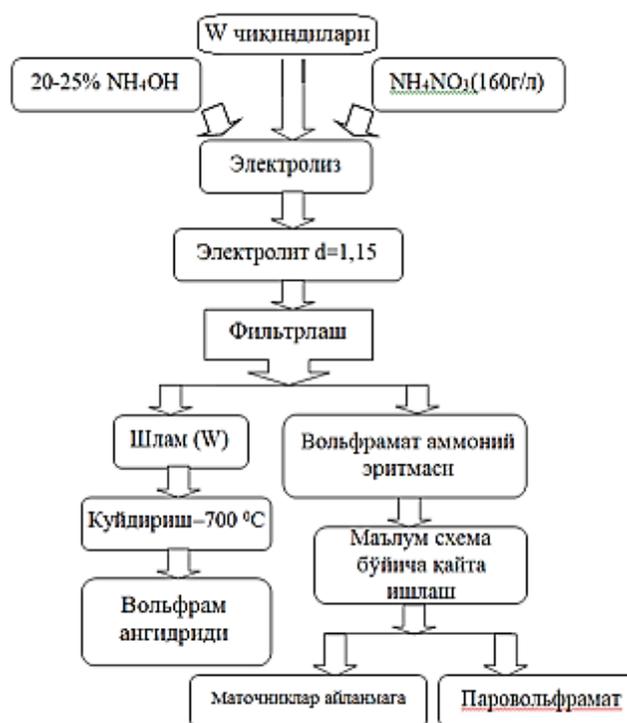
$$\varphi_W = E_W^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{WO_4^{2-}}{[OH^-]^8} = E_W^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[WO_4^{2-}]}{[OH^-]^8} \quad (5)$$

Нернст тенгламасига кўра потенциал кўрсаткичининг қўйилиши эҳти-моли юқори (токнинг нол зичлигида  $i = 0$  мА/см<sup>2</sup>). Лекин бизда улар 10 мА/см<sup>2</sup> олинган, 9-расмдаги боғлиқликка мувофиқ ишқор концентрацияси ўзгариши билан, кутбланиш эгри чизиклари ўз шаклини ўзгартирмайди.

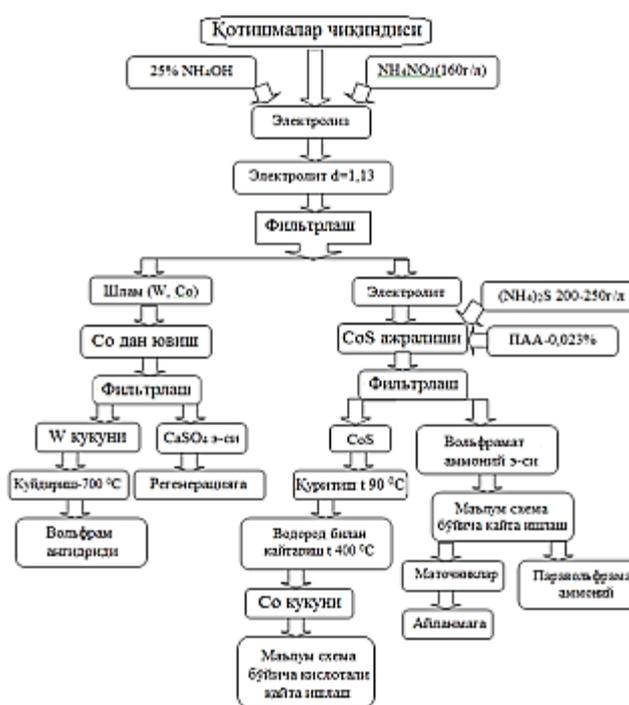
*Аммиакли электролитлар*

*Босқич вазифаси:* W ва унинг қотишмалари металл чиқиндиларини электролизли қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш аммиак эритмала-рида (25%)  $H_2MoO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$  кўшимчалари билан, улар электр ўтка-зувчанликни ошириб:  $U = 3-13$  В;  $I = 20$  А;  $t^{\circ} 20-25$  <sup>0</sup>С, 25%  $NH_4OH$ , 3 кг W, ҳажм 3 дм<sup>3</sup> бўлган режимда бажарилди (17-жадвал).

*Кобальт ва вольфрам регенерацияси.*



10-расм. W нинг электрохимий ре генерацияси технологик схемаси



11-расм. ҚҚ чиқиндиларини қайта ишлашнинг технологик схемаси.

W нинг саватдаги электролизни анодли эрувчанлиги электролит эритмасининг зичлиги 1.15-1.17 гача етгач, тугатилди, бу W нинг эритмадаги концентрацияси 100-110 г/л га мос келади. W нинг регенерацияси (10-расм) ва W нинг аммиакли эритмалардаги металл чиқиндиси (11-расм) учун технологик схемалари ишлаб чиқилди.

*Босқич вазифаси:* ВК туридаги ҚҚ чиқиндиларини аммиакли электролитда ҳар хил қўшимчалар билан электролизли қайта ишлаш технологиясини ишлаб чиқиш.

*Аммоний нитрат ва хлорид қўшилиши.* W нинг 80 г/л концентрациясида гексамин-кобальт-нитратнинг қизғиш пластинкасимон заррачалари ажралади.

*H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> қўшимчалари.*

17-жадвал. Қўшимчалар ва электролиз режимининг ток бўйича чиқишига таъсири

Қўшимча	Концентрация, г/л	Кучланиш, В	Ток бўйича чиқиш, %
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	25	13	95-97
NH <sub>4</sub> Cl	54	3	87-92
	108	5	91-93
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80	9	92-95
	160	5	94-97

Калий перренатнинг аммоний перренатдаги конверсияси (АПР) КУ-1 катионитдан ион алмашувчи сорбция усули билан олиб борилди. W-Re қотишма чиқиндиларини (худди шу схема бўйича Мо-Re ҳам) электроки-

мөвий қайта ишлашнинг технологик схемаси ишлаб чиқилди (12 расм).

18-жадвал. 25% ли аммиакда ВК-15 ҚҚни анодли эритиш режими

Электролитга қўшимча	Қўшимча концентрацияси	У, В	Со, % ҳисобидан металлнинг чиқиши	Ток бўйича чиқиш, %
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	30 г/л W	7.3	47.8	56.1
	40 г/л W	4.7	46.2	74.5
NH <sub>4</sub> Cl	0.5 М	3.5	63.5	68
	1 М	3.4	63.7	66.3
	2 М	3.3	62.0	70.3
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.5М	5.2	66.0	61.0
	1М	5.0	60.1	66.3
	2М	3.8	қорамтир қуйқа	73.7

18-жадвалга мувофиқ мақбул концентрация - 0,5-1,0 М. Улардан энг яхши натижа қуйидагича: NH<sub>4</sub>ОН 25% + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2 М. Унда ток бўйича чиқиш энг максимал миқдорда, кобальт-эритмада.

*Ишқорий электролитларда вольфрам, Мо ва Re нинг регенерацияси.*

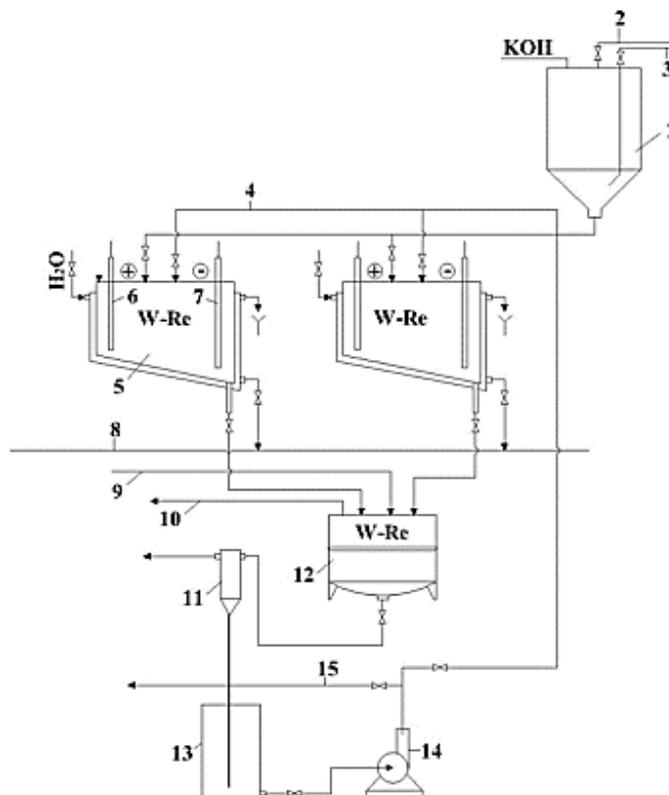
Унинг асоси сифатида ренийли қотишманинг КОН да анодли эритиш принципи қўлланилган, бунда рений калий перренат тузи кўринишида чўкмада ажралиш жараёни билан бирга боради.

12-расм. W-Re қотишма чиқиндисини қайта ишлаш жараёнининг технологик схемаси.

*Белгиланиши:* 1-реактор-аралаштиргич, 2-юмшатирилган ёки дистилланган сув, 3-сиқилган ҳаво, 4 –вольфрамат ионлари билан КОН нинг айланма эритмаси, 5,6-анодлар, 7-катод, 8-канализацияга қуйилиш, 9-қайноқ буғ конденсати, 10-калий перренат чўкмаси, 11-вакуум, 12,13,14,15-эритма тутган продукцион вольфрамат.

*Босқичнинг вазифаси:* КОН эритмасида W-Re ва Мо-Re қотишмаларини анодли оксидловчи эритмасининг электрокимёвий характеристикасини ўрганиб чиқиш.

Ишлатилган вольфрам тутган эритмалар, вольфрамни аммоний вольфрамат кўринишида ажратиб олиш



учун гидрометаллургик схема НМ ва ККИЧ ИИЧБ бўйича юборилади.

Mo-Re нинг 100 г аралашмасини эритиш учун кетган сарф: 0,92 кВт-с электр энергияси, 160 г KOH.  $KReO_4$  аммоний перренатга қайта ишланган, 621,9 г. W-Re дан Re нинг чиқиши 86,1% ни ташкил қилди. Калий перренат технологик схема бўйича, TC ни KOH эритмасида электрокимёвий эритиш жараёнида, ион алмашинув тозалашдан ўтиши керак, аммоний перренат конверсияси кўриб чиқилди. Purolite A-170 ва Purolite A-172 ионитлари ишлатилди. Re десорбцияси  $HNO_3$  билан олиб борилди. 6 дм<sup>3</sup> ҳажмли, очик қопқоқли, ўзгармас ток манбаи (ia 50 А, U 24 В) бўлган ваннадан иборат ускуна қўлланилди.

Диссертациянинг “WC-(V, Re)C-(Co,Ni) қотишмасидан тайёрланган маҳсулотларни синовдан ўтказиш” деб номланган олтинчи бобида ВК-6 ва ВН-5 турдаги модификацияланган қотишмаларни едирилишга чидамлилиқка ва бошқа физик-механик хоссалари кўрсаткичларига синовдан ўтказилишига бағишланган.

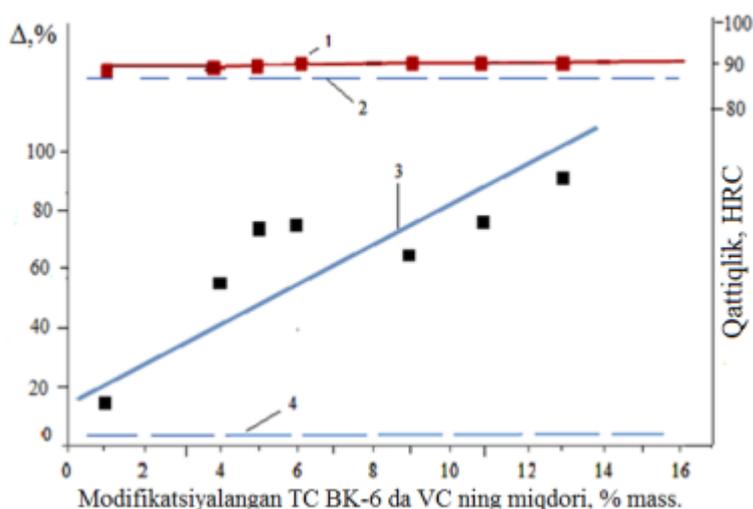
*Вазифа*- Ванадий карбиди (0-16%) ни модификацияланган ВК-6 ҚҚнинг тузилиши ва физик-механик хусусиятларига таъсирини ўрганиб чиқиш.

Науналарнинг қаттиқлиги, едирилишга чидамлилиги ва тузилиши ўлчанди.

Модификацияланган ВК-6 ҚҚ (VC билан) намуналарини дастлабки синовдан ўтказиш «Олмалиқ КМК» АЖ НМ ва ККИЧ ИИЧБ да ЎЗР ФА УНКИ билан биргаликда амалга оширилган (13-расм). Натижаларга кўра бу муваффақиятли деб тан олинган, юзани мустаҳкамлаши ва едирилишга чидамлилиқни 90 % га (серияли ВК-6 ҚҚга нисбатан 0% деб қабул қилинган) оширилишига олиб келган. Модификацияланган ВК-6 ҚҚ технологиясини W-хом ашёсини ВК-6 ҚҚ дан тозалаш билан бирга ҚҚ маҳсулоти ва намуналарини тажриба–саонат синовидан қайта ўтказиш тавсия этилган.

13-расм.

Қаттиқлиқ HRC ва едирилишга чидамлилиқ ( $\Delta$ ): 1 – қаттиқлиқ TC ВК-6 (1,0-16,0 % VC); 2 – қаттиқлиқ ВК-6; 3-  $\Delta$  TC ВК-6 1,0-16,0% концентрация оралиғида; 4 -  $\Delta$  модификацияланмаган TC ВК-6.



#### *Янги қотишмаларнинг техник-иқтисодий кўрсаткичлари ҳисоби*

Ҳисоб-китоб учун НМваҚҚИЧ ИИЧБ нинг ВК-6 ванадий карбиди билан модификацияланган қотишмасининг таннархи тўғрисидаги маълумотлардан фойдаланилган.

Асос учун ресурс ўсишининг ўртача кўрсаткичи – 33,3% ни олган

ҳолда қуйидагиларга эга бўламиз:

- истеъмолчининг ВК-6 дан ясалган асбобнинг 1000 донасини сотиб олиш учун аввалги харажатлари ўртача баҳоси 67 000 сўм/дона:

$$1000 \times 67000 = 67000000 \text{ сўм};$$

- ВК-6 ни модификацияланган 3% ли VC ВК-6 қотишмага алмаштирилса, таннархи 70 845 сўм, 33,3% га кам талаб билан эса 1000 дона эмас, балки 667 дона олинса, асбоб жамланмасининг умумий ресурсини пасайтирмаган ҳолда харажат қуйидагича бўлади:

$$667 \times 70845 = 47253615$$

Иқтисодий самарадорлик (ИС) 1000 дона асбобни 667 га алмаштирилганда:

$$\text{Э.Э.} = 67000000 - 47253615 = 19\,746\,385 \text{ сўм.}$$

Агар ҳисоблар ванадий карбид билан модификацияланган ВК-6 дан ясалган маҳсулотнинг саноат партияси ишлатилганда берилади.

1) ванадий билан модификацияланган қаттиқ қотишма WC-VC-Co (ванадий карбиди концентрация оралиғи 1 дан 16 масс.% гача), ВК-6 қотишмаси мисолида, лигатура улушининг ўсиши билан мос равишда 3% га қаттиқроқ ва 33-90% га едирилишга чидамлироқ эканлиги маълум бўлди, ВК-6 қотишмасига таққослаганда WC-Co кобальтнинг тенг миқдорида бўлди.

2) Рений билан модификацияланган қаттиқ қотишма WC-ReC-Co (рений карбиди 1 дан 5 масс. % гача концентрация оралиғида), ВК-6 қотишмаси мисолида лигатура улушининг ўсиши билан мос равишда 3% га қаттиқроқ ва 35% га едирилишга чидамлироқ эканлиги маълум бўлди, ВК-6 қотишмасига таққослаганда WC-Co кобальтнинг тенг миқдорида бўлади.

3) Қўшимча тозалаш (қайта кристаллизацияланиш) WC-ReC-Co қаттиқ қотишманинг W-хом ашёсини (рений карбидининг белгиланган 5 масс.% концентрациясида), “ВК-6” ва “ВК-6 қўшимча тозалашсиз 5% рений билан модификацияланган” қотишма билан таққослаганда едирилишга бўлган қаршиликнинг ортишига олиб келди: 38,5% дан (ВК-6 қотишмаси 5% рений билан модификацияланган), 57,0% (бир маротаба) гача ва 65,3% (уч маротаба тозалашда) гача қотишма “ВК-6 5% ли рений билан модификацияланган ва қўшимча тозалаш билан”, барчаси - «ВК-6» га нисбатан олинган.

## ХУЛОСА

1. Вольфрам хомашёси: Ингичка кони маъдани ва “Олмалик КМК” АЖ НМ ва ҚҚИЧ ИИЧБ шламларини қайта ишлаш, вольфрамни ажратиб олиш, молибден ва вольфрамни ажратиш, вольфрам кислотаси пульпасини қуюқла- ниш жараёнини назорат қилиш гидрометаллургия технологиялари аниқлаштирилган.

2. ВК ва БН гуруҳларидаги қаттиқ қотишмаларнинг карбид фазасини ванадий ва рений билан; кобальтли ва никелли боғламларни эса рений билан легирлаш усули ишлаб чиқилган.

3. Модификацияланган ВК-6 ва БН-5 қаттиқ қотишмаларини ванадий ва рений карбидлари билан микролегирлаш технологияси ишлаб чиқилган, нано-тузилишли компонентлар учун хом ашёни қайта тозалаш орқали жараённинг мос келувчи схема ва регламентлари тузилган.

4. Ушбу технологиялар асосида олинган модификацияланган ВК-6 ва БН-5 қаттиқ қотишмаларини “Олмалик КМК” АЖ да, ”Навоий КМК” АЖ да қиёсий физик-механик тажриба-саноат синовларидан ўтказилган, бунда едирилишга чидамликнинг юқори (90-92% гача) кўрсаткичи ва улардан ясалган асбобларнинг иш ресурси аниқланган, жумладан ушбу маҳсулотлар олинган:

- ВК-6 модификацияланган қотишмалардан ванадий (1,0-12% масс.) ва рений (1,0-3,0% масс.) билан легирланганлари максимал едирилишга чидамликка эга; 90,1% ва 35% мос равишда, улар учун карбид донаси ўлчамини кичиклаштириш ва стабиллаштириш, қаттиқ қотишмани нано- тузилиши белгилаб қўйилган.

- БН-5 модификацияланган қотишмалардан қуйидагилари: қисман (1-5 масс. %) ванадий карбиди қўшилган вольфрам карбиди, қўшимча қотишмалар, шунингдек, никел боғламли рений билан легирланган (3 масс. %) қотишмалар 91-92%, стандарт БН-5 га нисбатан максимал едирилишга чидамликка эга.

- В ва Ре асосидаги лигатуралар модификацияланган ВК-6 ва БН-5 қотишма қаттиқлигига кам таъсир кўрсатиб, унинг ўсиши тахминан 3% гача бўлади.

5. Олинган натижалар ВК-6 ва БН-5 қотишма сериясининг едирилишга чидамлигининг пастлиги қаттиқ қотишмаларнинг етарли бўлмаган тартибли тузилиш (йирик донадорлик)га эгаллиги ва материаллар таркибида қўшимчаларнинг мавжудлиги билан изоҳланади.

6. ВК-6 ва БН-5 қотишмалари мисолида қаттиқ қотишмаларни ванадий ва рений билан легирлаш асосида янги авлод қотишмаларини ишлаб чиқариш технологиясининг техник-иқтисодий кўрсаткичлари келтирилган.

7. Ванадий ва рений билан модификацияланган янги авлод қаттиқ қотишмаларининг намуна ва маҳсулотларини тажриба-саноат синовидан ўтказиш натижалари асосида уларни ишлаб чиқариш технологиясини “Олмалик КМК” АЖ НМ ва ҚҚИЧ ИИЧБ да жорий қилиш учун тавсия қилинган.

8. Ўювчи калий (концентрация – 6 молгача) ва аммиак (25% ва 2 молгача аммоний нитрат) асосидаги электролит эритмаларида лаборатория ва тажриба-саноат синовларини ўтказиш натижасида W-Mo; W-Re; Mo-Re гуруҳи қотишмаларини ишлаб чиқариш чиқиндиси, шунингдек, вольфрам карбиди асосидаги электрохимёвий қайта ишлаш технологиялари ишлаб чиқилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.12.2019.К/Т35.01 ПО ПРИСУЖДНИЮ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**РУЗИЕВ УЛУГБЕК НЕМАТОВИЧ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬ-  
ФРАМА ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПУТЕМ ФОРМИ-  
РОВАНИЯ МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР**

**02.00.19 – Химическая технология редких, благородных и радиоактивных  
элементов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА  
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

**Ташкент – 2023**

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.1.DSc/T584.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

**Научный консультант:**

**Гуро Виталий Павлович**

доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Шарафутдинов Улугбек Зиятович,**

доктор технических наук, доцент

**Якубов Махмуджон Мухамедович**

доктор технических наук, профессор

**Акбаров Хамдам Икрамович**

доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:**

**Навоийский государственный горно-технологический университет**

Защита состоится « 18 » апрель 2023 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019..K/T.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77а. Тел.: (99871)262-56-60; email: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 33, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77а. Тел.: (99871) 262-56-60).

Автореферат диссертации разослан « 5 » апреля 2023 года.  
(реестр протокола рассылки № 33 от « 5 » апреля 2023 года)



**Б.С. Закиров**

Председатель научного совета по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., профессор

**Д.С. Салиханова**

Ученый секретарь научного совета по присуждению  
учёных степеней, д.т.н., профессор.

**Ш.С. Намазов**

Председатель научного семинара при научном совете по  
присуждению ученых степеней, д.т.н., проф., академик

## **ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации на ученую степень DSc)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире ведутся исследования по модификации твердых сплавов на основе карбида вольфрама, кобальта и никеля, используемых в производстве режущих инструментов, применяемых в буровых работах и металлообработке. Спектр их применения широк: машиностроение, нефтегазовая, металлургическая промышленность. Порошковая металлургия производства твердых сплавов включает: дробление, карбидизацию, восстановление и прессование. Относительно новый подход в ней - легирование редкими металлами для формирования упорядоченных структур, приобретает в последнее время важное значение для повышения ресурса.

В мировой практике для удовлетворения заинтересованных потребителей твердосплавного инструмента в повышении их ресурса, улучшении качества продукции, необходимо обосновать следующие научные решения: повышение степени очистки рудного и техногенного вольфрамового сырья – основного компонента твердых сплавов; установление причины пониженной их износостойкости и пути к преодолению этого недостатка; исследование сравнительных физико-механических характеристик отечественной продукции и импорта; характер взаимодействия элементов легирования в системах WC-Co; WC-Ni; WC-VC-Co; WC-ReC-Co; Ni-Re.

В республике достигнуты определенные теоретические и практические результаты в области повышения качества твердосплавной продукции, за счет структурирования, повышения чистоты вольфрамового сырья, модернизации производства твердосплавной продукции. В Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 гг. отмечено, что объем строительных материалов следует увеличить в 2 раза, расширить сырьевую базу за счет вовлечения нетрадиционных нерудных сырьевых и вторичных ресурсов, разработать и внедрить безотходную технологию в рамках «Зеленой экономики».<sup>1</sup> В этой связи, научное исследование по разработке технологий твердосплавной продукции, из местного сырья, повышенной износостойкости и ресурса, является актуальным.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы», УП-5159 от 24 июня 2021 года «О дополнительных мерах по развитию горно-металлургической промышленности и связанных с ним других направлений», в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4731 от 26 мая 2020 года «О дополнительных мерах по расширению производства цветных и драгоценных металлов на базе месторождений АО «Алмалыкский ГМК» а также в других нормативно- и других нормативных актах, касающихся данной деятельности.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития**

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы».

**науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике Узбекистан: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

### **Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации<sup>2</sup>.**

Научные исследования, направленные на совершенствование существующих и разработку новых технологий твердых сплавов повышенной износостойкости путем их структурирования, ведутся в научных центрах и высших образовательных учреждениях мира. К ним относятся: School of Chemical & Metallurgical Engineering, University of the Witwatersrand, (South Africa), Center of Excellence in Strong Materials, Johannesburg, (South Africa); Department of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, (Belgium); School of Material Science and Engineering, Shanghai University, (China); LTPCM, INP Grenoble, (France); Department of Materials Technology, University Institute of Technology, Caracas, (Venezuela); Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, (Sweden); Centro de Tecnología Avanzada, Parque Industrial Bernardo Quintana, (México); 8) Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и сплавов (ВНИИТС, Россия), Московский институт стали и сплавов (МИСиС, Россия).

В результате проводимых в мире исследований по модифицированию твердых сплавов, получен ряд научных результатов, в том числе следующие: определено влияние 10 мас.% VC в составе твердого сплава типа WC-12 мас.% Co на трение и износ (University of the Witwatersrand, South Africa); доказано, что благодаря плотной упаковке матрицы сплава и низкой пористости, образуется фаза  $WV_4C_5$ , ответственная за рост твердости и износостойкости (Katholieke Universiteit Leuven, Belgium); разработан метод повышения твердости смеси WC-12 % Co, с добавкой 0,9% VC, при 1240°C происходит уплотнение структуры, снижение размера зерна WC, (Shanghai University, China); разработан метод измельчения в аргоне нанокристаллический порошок карбида ванадия-вольфрама (V, W)C, синтезированный методом механического сплавления, образует сплав WC-VC-Co с мелким размером зерна (LTPCM, INP Grenoble, France); выявлено, что сплав W-V-C-Co, при 1450°C отжиге, состоит из частиц (V,W)C<sub>x</sub> в матрице Co (Stockholm University, Sweden); доказана связь структуры с механическими свойствами (Parque Industrial Bernardo Quintana, México); выявлена целесообразность контроля размера карбидного зерна, при любом значении вязкости разрушения (ВНИИТС, МИСиС, Россия).

В настоящее время, в твердосплавной промышленности Узбекистана проводятся исследования в направлении: модифицирования твердых сплавов путем легирования их ванадием, рением, цирконием, гафнием; увязывания размера зерна карбидной фазы с физико-механическими свойствами твердых

---

<sup>2</sup> Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации: <https://marketing.rbc.ru/landings/dragotsennye-metally/>, <https://ru.investing.com/equities/impala-platinum-holdings-ltd>, <https://www.mineral.ru/Analytics/worldevents>, <https://www.krastsvetmet.ru/>.

сплавов; развития технологий компрессионного спекания порошков твердых сплавов; разработать технологии электрохимической переработки отходов производства сплавов групп W-Mo; W-Re; Mo-Re, твердых сплавов.

**Степень изученности проблемы.** Основой порошковой металлургии твердых сплавов групп ВК и ВН является композитная металлокерамика из карбида вольфрама и связки из кобальта или никеля. С учетом мирового опыта твердосплавного инструментария, известны пути повышения их износостойкости за счет: 1) нано-размерных структур; 2) легирования, в том числе ванадием.

В области модифицирования твердых сплавов проводились исследования зарубежными учеными, такими как, S. Namar-Thibault (Франция); J. Röttschke (Германия); A.S. Bolokang (ЮАР), Lennart Bergstrom (Швеция); Xiao Liang Shi (Китай); аналогичные исследования проводились во Всесоюзном научно-исследовательском институте тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС, г. Москва) и Чирчикском филиале (ЧФ) ВНИИТС. Проектировщик Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов (Уз-КТЖМ) в настоящее время - Научно-производственное объединение производства редких металлов и твердых сплавов (НПО ПРМиТС) АО «Алмалыкский ГМК» - бывший Государственный научно-исследовательский институт редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ).

В Узбекистане исследованиями по этой тематике занимались Хайдаров В.Х., Кальков А.А., Поляков Б.И., Асадов И.С., Шарипов Х.Т. и др. Однако, легированием ТС ванадием и рением ранее никто не занимался.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по гранту Т.3-18 ФПФИ по теме: «Теоретические основы создания твердых сплавов системы WC-Co нового поколения, повышенной износостойкости» 2018-19 гг, хозяйственному договору: «Технология переочистки и нано-структурирования сырья производства твердого сплава ВК-6»; хозяйственному договору № 20-02А / 63-2215 ЮР от 22 мая 2020 г.: «Нормативы безвозвратных потерь золота и серебра при переработке на НПО ПРМиТС молибденового промпродукта - огарка АО «Алмалыкский ГМК», с АО «Алмалыкский ГМК».

**Целью исследования** является разработка технологии производства твердых сплавов типа ВК-6 и ВН-5 нового поколения путем легирования ванадием, рением, из особо чистого вольфрамового сырья, на основе формирования упорядоченных структур компонентов сплава.

**Задачи исследования:**

уточнить гидрометаллургические технологии переработки вольфрамового сырья: руд месторождения Ингички и шламов НПО ПРМиТС АО «АГМК»;

разработать методы легирования карбидных фаз твердых сплавов групп

ВК и ВН ванадием и рением; Ni- и Co- связи твердых сплавов ВК и ВН – рением;

разработать технологии модифицирования твердых сплавов ВК-6 и ВН-5 путем легирования карбидами ванадия и рения, переочисткой сырья;

провести сравнительные испытания образцов модифицированных твердых сплавов ВК-6, ВН-5 в АО «Алмалыкский ГМК», АО «Навоийский ГМК»;

выявить причины пониженной износостойкости серийных твердых сплавов ВК-6 и ВН-5:

оценить технико-экономические показатели разработанных технологий;

разработать технологии электрохимической переработки отходов производства сплавов групп W-Mo; W-Re; Mo-Re, твердых сплавов.

**Объектом исследования** являлись твердые сплавы WC-Co, WC-Ni и компоненты, сырье их производства в НПО ПРМиТС АО «АГМК».

**Предметом исследования** являлись способы модифицирования твердых сплавов ВК-6, ВН-5, легирования их ванадием и рением, создания регулярных структур, повышения функциональных свойств изделий из них; переработки рудно-минерального и техногенного сырья их производства.

**Методы исследования:** электрохимия, спектральные методы анализа (оптическая эмиссионная спектрометрия, атомная адсорбция, рентгеноспектральный микроэлементный анализ), рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, дериватография, физико-механические измерения.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

разработан способ разделения вольфрамат- и молибдат-анионов в растворах, основанный на предотвращении их гетерополиконденсации, путем введения лигандов, связывающих их мономерные формы в ионные ассоциаты;

показано, что для получения твердых сплавов на основе карбида вольфрама пригодно рудное и техногенное сырье, после очистки, включая удаление изоморфных примесей в шеелитовом концентрате: UO<sub>2</sub> и ThO<sub>2</sub>, из вариантов очистки эффективным признан гидрохимический щелочной метод;

для переработки на вольфрамовый ангидрид W-кеков рассмотрены содово-азотнокисло-аммиачная и автоклавно-содовая схемы, из них вторая признана более скоростной и эффективной, при включении в нее сорбционной и магниальной очистки от примесей раствора паравольфрамата аммония;

установлено влияние на структурные и физико-механические свойства примесей V и Re, в концентрационном диапазоне 0-16%, в карбидной (WC) и металлической фазе Co (Ni), в твердых сплавах типов ВК и ВН: оно проявилось в микро-, нано-структурировании и повышении их износостойкости до 90%;

разработан электрохимический способ анодного растворения металлического вольфрамового сырья в растворе едкого кали;

выявлены оптимальные параметры анодного растворения металлического вольфрама и его сплавов в электролите на основе аммоние-

вых солей.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:  
разработаны технологические регламенты легирования карбидных фаз твердых сплавов групп ВК и ВН ванадием и рением, переочистки сырья;

разработан технологический регламент легирования никелевой связки твердого сплава ВН рением;

усовершенствованы гидрометаллургические способы переработки руд месторождения Ингички и шламов НПО ПРМиТС АО «АГМК»;

оценены технико-экономические показатели разработанных технологий;  
разработаны технологии электрохимической переработки отходов производства сплавов групп W-Mo; W-Re; Mo-Re, твердых сплавов.

**Достоверность результатов исследования.** Подтверждается данными физико-химических исследований, выполненных в лабораторных условиях, и опытно-производственными испытаниями.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в обосновании способов модифицирования твердых сплавов групп ВК и ВН ванадием, рением с целью улучшения физико-химических (микроструктуры сплава) и физико-механических (твердости и износостойкости) параметров образцов, предложены технологические схемы модифицирования твердых сплавов нового поколения на основе легирования карбидных фаз систем WC-VC-Co, WC-VC-Ni ванадием, а никелевой связки - рением.

Практическая значимость результатов исследования заключается в создании технологий модифицирования твердых сплавов групп ВК и ВН за счет формирования их упорядоченных структур, в т.ч. нано-структур, путем легирования и применения особо чистых компонентов из рудного и техногенного вольфрамового сырья, приводящих к повышению качества продукции, в использовании результатов опытно-промышленного испытания технологии в качестве учебной методики в соответствующем учебном процессе.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов переочистки сырья и легирования V и Re ТС ВК и ВН:

внедрена технология легирования ванадием твердых сплавов ВК-6 и ВН-5 в АО «Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (справка АО Алмалыкского горно-металлургического комбината №1 от 15 декабря 2022 года). В результате создана возможность увеличить твердость изделий из них и износостойкость на 35-90 %;

внедрена технология легирования рением твердых сплавов ВК-6 и ВН-5 АО в «Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (справка АО Алмалыкского горно-металлургического комбината №1 от 15 декабря 2022 года). В результате создана возможность увеличить твердость изделий из них и износостойкость на 35-45 %;

внедрена технология дополнительной очистки вольфрамового сырья систем WC-ReC-Co и WC-ReC-Ni в АО Навоийском горно-металлургическом комбинате (справка АО Навоийского горно-металлургического комбината

№23/01-01-01/14 от 11 января 2023 года). В результате создана возможность увеличить износостойкость модифицированных твердых сплавов ВК-6 и ВН-5, в сравнении с ВК-6 и ВН-5, на 65-75 %.

**Апробация результатов исследования.** Основные положения исследования обсуждены на 2 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По материалам диссертации опубликовано всего 21 научных работ. Из них 12 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 5 - в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертационной работы состоит из 197 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** диссертации обоснована востребованность проведенного исследования, его актуальность, цель и задачи, охарактеризованы объект, предмет исследования, показано соответствие выбранной темы приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, изложены научная новизна, научная и практическая значимость результатов.

В первой главе: «**Современное состояние синтеза, измельчения и свойств продуктов порошковой металлургии**» отмечен повышенный интерес специалистов, потребителей твердосплавной продукции к модифицированию твердых сплавов группы WC, вызванный требованиями промышленности к высоким эксплуатационным характеристикам инструмента из твердых сплавов. По итогам, намечены цель и задачи исследования.

Вторая глава «**Сырье, методы очистки и исследования компонентов твердых сплавов группы WC**» описывает вольфрамовое сырье, включая техногенное, соединения кобальта, никеля, ванадия, рения, способы получения из них компонентов твердых сплавов. Для создания компонентной базы твердых сплавов, проведено исследование в области гидрOMETаллургических технологий переработки вольфрамового сырья: месторождения Ингички, шламов НПО ПРМиТС АО «АГМК». Создана технологическая база модифицирования ванадием и рением, структурирования твердых сплавов ВК-6 и ВН-5. Освоен метод седиментации осадков вольфрамовой кислоты, контроля дисперсности порошков карбидов вольфрама, ванадия, рения. Разработан метод легирования Со- и Ni-связок твердых сплавов групп ВК и ВН рением. Анализ проб материалов выполнялся на ICP-Agilent 7500; их ИК-спектральный анализ - методами: UR-20 (700-3600 см<sup>-1</sup>), Фурье Nicolet iS50 Thermo Scientific; термоанализ - Паулик-Эрдей; поверхности – SEM-EDS, EVO-MA, JCM-6000 Neoscope II; рентгенофазового анализа - XRD Empyrean. Плотность тока, потенциал поверхности – на потенциостате ПИ-50-1.

Третья глава «**Развитие гидрOMETаллургии компонентов твердых**

**сплавов»** посвящена изучению способов разделения соединений W и Mo в технологических растворах переработки W-, Mo-содержащих шламов комбината, очистке компонентов твердых сплавов от примесей.

*Разделение соединений W и Mo в технологических растворах*

Mo- и W- кеки шламовых полей НПО ПРМиТС содержат примеси. При переработке отходов редких металлов раствор часто также содержит примеси W и Mo. Задачей этапа стала разработка способа их разделения в растворах; объектом - отход сплава MB-50. При его анодном растворении в щелочном электролите Mo и W переходят в раствор. Пробы 50 см<sup>3</sup> растворов, в фторопластовых автоклавах, выдерживали в термостате при 120, 140, 160, 180, 200 °С; в течение 1 ч. Степень перехода Mo и W в осадок оценивали по коэффициенту распределения  $\alpha_{Mo}$  и  $\alpha_W$ :

$$\alpha = \frac{\% \text{ Me (в осадке)}}{\% \text{ Me (в растворе)}} \quad (1)$$

Обогащение оценивали коэффициентом разделения  $\gamma_{W/Mo}$ :

$$\gamma_{W/Mo} = \frac{\alpha_W}{\alpha_{Mo}} \quad (2)$$

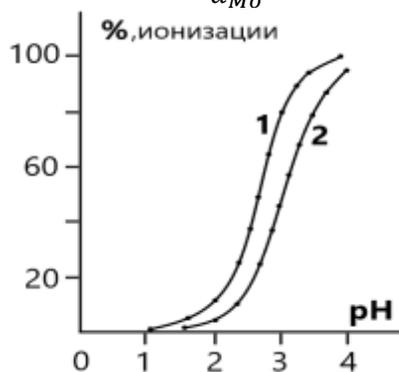


Рис. 1. Степень ионизации H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>: 1– 1-я ступень, 2–2-я ступень.

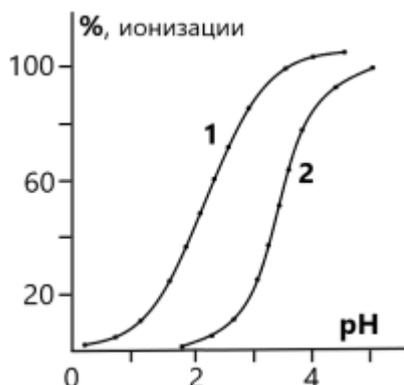


Рис. 2. Степень ионизации H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>: 1– 1-я ступень; 2–2-я.

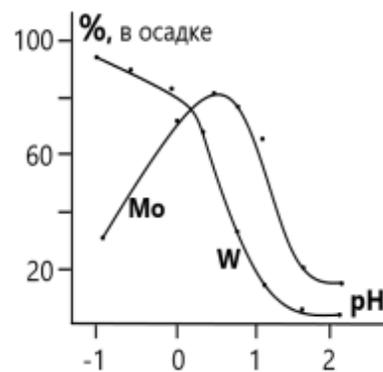


Рис. 3. Зависимость % содержания Mo и XW в осадке от pH, при 30<sup>0</sup>С

Таблица 1. - Коэффициенты распределения и разделения W и Mo

pH	t, °С	Содержание в осадке %		$\alpha_{Mo}$	$\alpha_W$	$\gamma_{W/Mo}$
		Mo	W			
0,0	140	72,5	78,7	2,64	3,69	1,40
-0,5	140	44,7	82,9	0,81	4,85	6,02
-1,0	140	23,1	85,1	0,30	5,71	18,8
0,0	160	72,7	79,2	2,66	3,80	1,43
-0,5	160	44,7	83,1	0,81	4,92	6,11
-1,0	160	23,7	85,7	0,31	5,99	19,4
0,0	180	72,8	78,8	2,68	3,72	1,39
-0,5	180	45,6	82,9	0,84	4,85	5,80
-1,0	180	23,7	84,2	0,31	5,33	17,1
0,0	200	73,6	78,1	2,79	3,57	1,28
-0,5	200	47,1	81,7	0,89	4,46	5,02
-1,0	200	24,2	83,4	0,32	5,02	15,6

Проведена нейтрализация раствора молибдата и вольфрамата натрия

(табл. 1). Максимум коэффициента разделения (19,4) достигнут при 160 °С, при рН -1,0. Измерения проведены при исходных  $C_{Mo}=C_W=10$  г/дм<sup>3</sup>. Полученное относительно большое значение не означают высокую степень чистоты W-содержащего осадка: способ не пригоден в роли финишного. Выбор комплексообразователя вызван тем, что 50%-ая ионизация кислот (и оснований) имеет место при рН, равном рK<sub>a</sub>, где K<sub>a</sub> -- константа ионизации.

Введением в нейтрализуемый раствор комплексообразователей, стабилизирующих мономерную форму ионов  $НМoO_4^-$  и  $НWО_4^-$ , блокирующих образование гетерополиионов, способствует их разделению.

Исследованы лиганды: оксалат-ионы и лиоксид (продукт окисления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> гидролизного хлопкового лигнина, с 6,5% COOH – групп).

Таблица 2. - Влияние рН (слева) и концентрации оксалат-ионов (справа) на коэффициент разделения  $W$  и  $Mo$  при нейтрализации раствора молибдата и вольфрамата аммония, при исх.:  $C_{Mo}=C_W=10$  г/дм<sup>3</sup>, рН= -1, t = 85 °С

рН	Содерж.в осадке %		$\gamma_{Mo}$	$\gamma_W$	$\gamma_{W/Mo}$	Щавелевая к-та, г/л	Содержание в осадке, %		$\gamma_{Mo}$	$\gamma_W$	$\gamma_{W/Mo}$
	Mo	W					Mo	W			
2.5	10.5	1.2	0.12	0.01	0.08	2	29.4	98.1	0.42	51.6	122
2.0	18.1	2.3	0.25	0.02	0.08	4	15.3	98.2	0.18	54.6	303
1.5	65.4	18.4	1.89	0.23	0.12	6	6.1	98.2	0.06	54.6	910
1.0	78.1	44.3	3.57	0.79	0.16	8	2.2	98.1	0.02	51.6	2580
0.5	83.5	65.2	5.06	1.87	0.37	10	2.1	98.2	0.02	54.6	2730
0.0	71.7	77.1	2.53	3.37	1.33	12	2.2	97.8	0.02	44.5	2225
-0.5	44.2	82.5	0.79	4.70	5.95	16	2.1	90.5	0.02	9.5	469
-1.0	23.5	84.3	0.31	5.37	17.3	20	2.2	82.5	0.02	4.7	235

Найдено оптимальное значение рН 0,5. Показано, что снижение значения рН приводит к образованию протонированных катионных форм Mo, сопровождаемых растворением осадка. Ограничение значения рН: -1,0 (табл. 2): наибольшее значение  $\gamma_{W/Mo}$ , без лиганда, 19,4: по данным анализа осадка, отвечает чистоте W 78,2%, что нельзя считать удовлетворительным. В присутствии щавелевой кислоты коэффициент разделения  $\gamma_{W/Mo}$  достигает значения 2730. При этом чистота осадка по W = 97,9 %, что считается удовлетворительным. Разработан способ разделения W(VI) и Mo(VI) в растворе анодной переработки отхода W-Mo.

#### *Очистка компонентов твердых сплавов от примесей*

Одной из задач этапа исследования была разработка параметров процессов очистки сырья твердого сплава ВК-6.

Таблица 3. - Зависимость извлечения  $H_2WO_4$  из азотнокислых растворов от концентрации флокулянтов: 1 - ПАА, 2 - Na-КМЦ, 3 - Н-КМЦ, 4 - Карбопан.

ПАВ	Извлечение $H_2WO_4$ , %, при концентрации ПАВ, %			
	0,025	0,05	0,10	0,125
ПАА	93,7	96,1	97,6	97,8
Na-КМЦ	91,7	95,8	96,7	96,8
Н-КМЦ	94,0	96,6	99,5	99,9
Карбопан	93,8	96,2	97,9	99,5

С учетом необходимости чистого сырья для синтеза W-содержащих продуктов, уделено внимание регулированию коллоидно-химических процессов при осаждении гидрометаллургических пульп вольфрамовой кислоты, путем применения модифицированных флокулянтов. Как следует из таблицы 3, лучшим флокулянтом стал Н-КМЦ. Оптимальная концентрация - для ПАА или Н-КМЦ: 0,100-0,125%. При меньших их концентрациях извлечение  $H_2WO_4$  из азотнокислых растворов низкое. Завышенные концентрации вредны (>1,25%) ПАВ: стабилизируют суспензии. Установлено, что время извлечения  $H_2WO_4$  оказалось минимальным для препарата Н-КМЦ: 40 сек, для ПАА и карбоната - 75 сек.

Четвертая глава «Повышение прочности твердых сплавов ВК и ВН» посвящена способам структурирования твердых сплавов, связи структуры с прочностью и износостойкостью, способам легирования WC-Co и WC-Ni ванадием и рением, разработке технологии легирования.

#### *Структурирование твердого сплава*

В качестве матрицы удержания зерен карбида вольфрама в твердом сплаве типа ВК применяют «связку» из кобальта или никеля. Актуальной проблемой стало повышение сопротивления износу изделий из них, в частности, сплава ВК-6. Инструменты из него, в том числе для буровой техники, продемонстрировали «отставание» в качестве от импортных аналогов.

*Объект исследования* на данном этапе: сплавы системы WC-Co, компоненты и сырье их производства, а также V- и рениевая лигатура.

Исходя из изложенного и цели работы, задачами этапа стали: подбор лигатуры, повышающей стойкость к износу образцов твердого сплава ВК-6, измерение их физико-механических и физико-химических свойств.

При одинаковом содержании кобальта, физико-механические свойства твердых сплавов определяются размером зерна фазы карбида вольфрама. Одна из целей легирования «ингибиторами роста зерна сплава» (ванадием, рением и др.) - регулирование его размера. Использован карбид ванадия  $V_8C_7$ . В результате, выявлено: легирование 1% карбидом ванадия сплава ВК-6 повышает износостойкость в 1-м цикле - на 16,75%; во 2-ом - на 29,56% (табл. 4-5).

Таблица 4. - Испытание износостойкости WC-Co и WC-VC-Co образцов: (№1-без V, №2-с V) – 2 кг нагрузка, время абразивного контакта 90 мин

Показатель образцов	Исх. масса	После испытания	Потеря массы, г
<i>Малые образцы</i>			
№1 - без V	21,6930	21,5211	0,1719
№2 - с V	19,2564	19,1133	0,1431
Разница в потере массы, г			0,0288
Разница в износе, %	$(0,0288/0,1719) \cdot 100 =$		16,75%
<i>Большие образцы</i>			
№1 - без V	41,0316	40,9484	0,0883
№2 - с V	34,5264	34,4642	0,0622
Разница в потере массы, г			0,0261
Разница в износе, %	$(0,0261/0,0883) \cdot 100 =$		29,56%

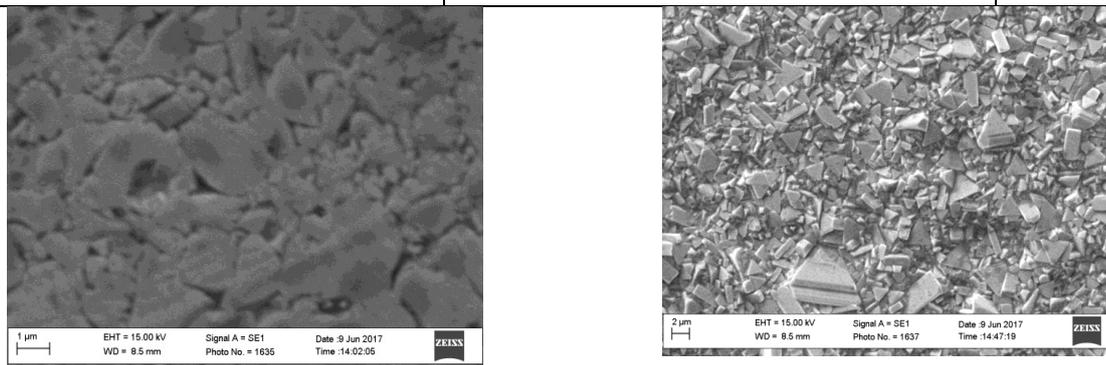


Рис. 1. СЭМ образцов твердых сплавов: №1 (без V, слева), №2 (с V, справа)

Выполнены измерения твердости образцов твердых сплавов ВК-6, по Роквеллу. У нелегированных VC образцов (№1) HRA = 88,5; у легированных 1% VC (№2) HRA = 88,7: введение 1% VC повышает твердость сплава.

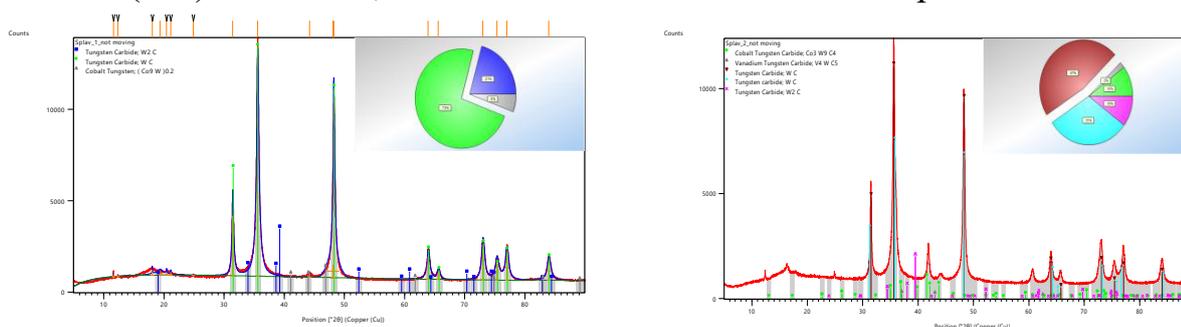


Рис. 2. Дифрактограммы образцов №1 (без V, слева), №2 (с V, справа)

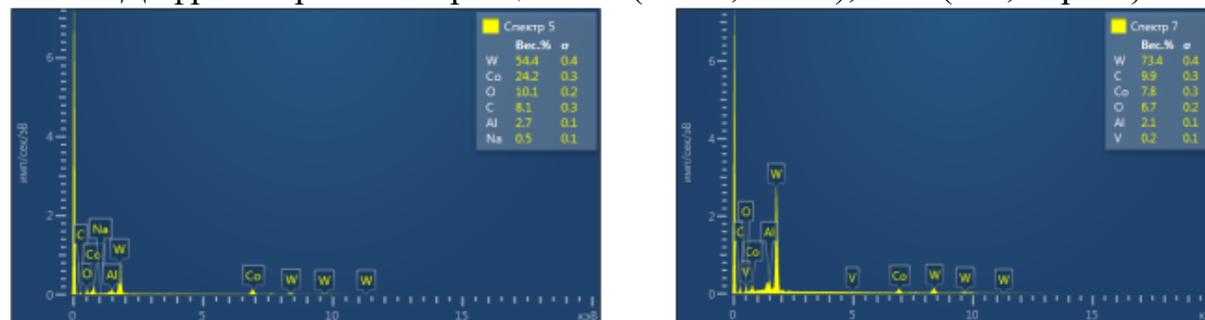


Рис. 3. Спектр поверхности образцов №1 (без VC), №2 (с 1% VC, справа)

Таблица 5. Зондовый элементный анализ поверхности образца №1

Элемент	Тип линии, серия	Условная концентрация	Отношение k	Масс. %	Сигма масс. %	Эталон	Предустановленный эталон
C	K	0.02	0.00015	8.08	0.32	C Vit	Да
O	K	0.09	0.00030	10.15	0.22	SiO <sub>2</sub>	Да
Na	K	0.00	0.00002	0.53	0.08	Albite	Да
Al	K	0.02	0.00014	2.65	0.08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Да
Co	K	0.19	0.00190	24.21	0.34	Co	Да
W	M	0.30	0.00301	54.38	0.39	W	Да
Сумма				100.00			

Показано, что плотность образованного WC-VC-Co материала несколько ниже WC-Co материала с тем же содержанием кобальта. Плотность VC, WC = 5,57 и 15.6 г/см<sup>3</sup>, соответственно, микротвердость фаз V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> и WC равна 2900 и 2000 HV (по Виккерсу), соответственно. Плотность новых марок (W,V)C сплавов: 11-12 г/см<sup>3</sup>. Повышенная плотность обеспечивает существенное уменьшение износа в применении изделий из него.

Выполнено исследование ингибирования роста зерна ВК-6 1% карбида ванадия. Показано, что при этом достигается повышенная износостойкость и твердость сплава. Из серий дифрактограмм и снимков на электронном микроскопе, следует, что добавка карбида VC: 1% масс., уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава: наблюдается наноструктурирование твердого сплава.

#### *Связь структуры с прочностью твердого сплава ВК-6*

Металлокерамический сплав ВК-6 производят смешиванием порошков WC и Co, прессованием и 1400°С спеканием: Co плавится, смачивая карбид.

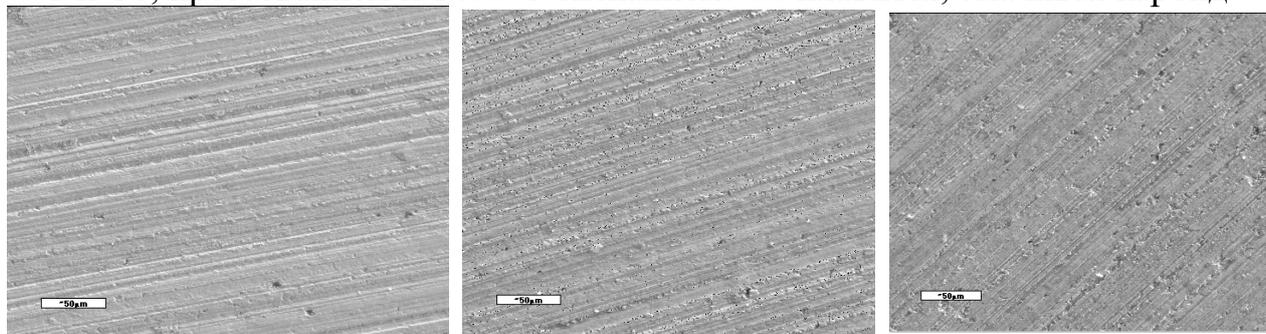


Рис. 4. Поверхность образцов №1, №2, №4 (слева направо), Jeol JSM-6701F.

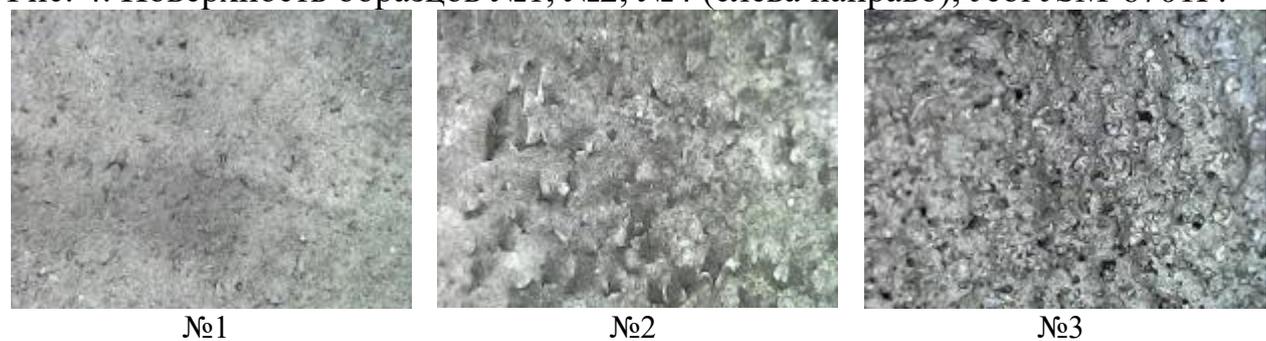


Рис. 5. Микроструктура образцов №1-4, микроскоп Метам РВ-21



№4



Образец М-3.

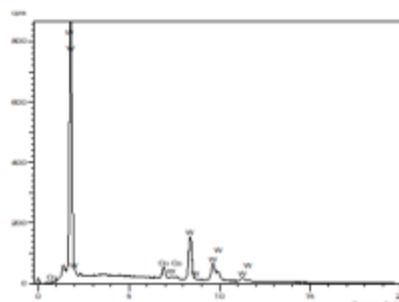


Рис. 6. Спектр образца №1 (SEM Jeol).

Продолжение рис. 5. Образцы ;4 и М-3.

Помимо уменьшения зерна WC, к путям повышения его прочности относят совершенствование структуры, очистку сырья. Представляло интерес, с позиций структуры ТС ВК-6, выявить связь ее с прочностью материала.

*Задачей этапа стал* гранулометрический подбор мелкозернистых порошков карбида вольфрама, более совершенной структуры, изготовление компактной заготовки изделия из ВК-6. с уменьшенной пористостью, спекание в вакуумно-компрессионной печи, оценка прочности и износостойкости.

При равном содержании Со, физико-механические свойства определяются зернистостью WC. Прочность ТС зависит от эффективной вязкости разрушения, а она проявляет себя при сопротивлении росту трещины вязкостью.

*Объект исследования:* образцы ТС ВК-6, разрушенные при эксплуатации, полученные вырезкой из изделий: образцы №1, №2, №4 в работе долгое время, №3А разрушен. Изучены микроструктура поверхности, твердость, плотность (ГОСТ 20018-74), элементный состав, предел прочности при изгибе (ГОСТ 20019-74) (рис. 4-5), поверхность образцов №1-4: снимки поверхности (рис. 4) отражают микроструктуру. Эксплуатационная характеристика их и требования к свойствам сплава ВК-6, ГОСТ 3882-74, приведена в табл. 6.

Таблица 6. – Информация об образцах №1-4 и требованиях к сплаву ВК-6

№	Изготовитель	Примечание	ГОСТ 3882-74 на ВК-6
1	ООО «VO-KAR»	Излом после 2-х перестановок	предел прочности при изгибе 1519 Н/мм <sup>2</sup> ; плотность 14.6-15.0 г/см <sup>3</sup> ; твердость, HRA - не менее 88.5; прочность 155 кг/мм <sup>2</sup>
2		3 перестановки успешны, заменен из-за износа	
3		Излом, непродолжительное использование	
4	Неизвестно	3 перестановки успешны, заменен из-за износа	

Таблица 7. – Экстремумы на спектрах образцов №1, №2, №4.

№	Вольфрам, весовое содержание элемента, %	Кобальт, содержание элемента, % масс	Данные ГОСТ 3882-74, %
1	86.35- 92.12	4.39-6,33	Со - до 6,0; Carbide WC-94,0
2	87.80- 97.41	2.31-9.35	
3	-	-	
4	87.30- 93.56	2.25-5.17	

Таблица 8. - Физико-механические свойства образцов изделий

№	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, HRA	Структура
1	14,19	88,97	крупнозернистая
2	14,28	88,90	мелкозернистая
3	12,1	-	крупнозернистая
4	14,79	89,1	мелкозернистая

Схема производства изделий из ВК-6 по ГОСТ 3882-74 него следующая: 1) двустадийное восстановление вольфрама, в том числе – высокотемпературное, при 1220 °С; 2) карбидизация при 2150-2200 °С; 3) спекание двустадийное: 1-я стадия –1000-1150 °С; 2-я стадия – 1400-1430 °С; 4) показатели образцов ВК6 КС: прочность 170 кг/мм<sup>2</sup>; твердость 88 HRA.

Выявлен химический состав на участках образцов (рис. 5). По данным табл. 7-8, образцы №1, №2, №4 соответствуют марке ВК-6. Обращает на себя внимание плотность образца №3: 12.1 г/см<sup>3</sup> ниже допустимой. Вероятная причина разрушения образца №3 – нарушение технологии изготовления, связанные со стадиями спекания, приведшего к крупнозернистой микроструктуре.

Следующим этапом стало установление возможности роста прочности изделий из твердого сплава ВК-6 за счет совершенствования его структуры.

*Задача этапа:* поиск решений улучшения физико-механических свойств образцов (химсостав, твердость, механическая обработка) из ТС ВК-6.

Твердость исследованных образцов - до 89,1 HRA, плотность: 14,79 г/см<sup>3</sup>, микроструктура и состав соответствуют ВК-6. Образец, разрушенный в эксплуатации, не выбравший ресурса, продемонстрировал низкую плотность: 12.1 г/см<sup>3</sup>, при норме: 14.6-15.0 г/см<sup>3</sup>, структура - карбидно-кобальтовый скелет, макротвердость - ниже допустимого значения для ВК-6: 88.5 HRA.

Таблица 9. – Состав образца триоксида вольфрама 48-4205-122-2019 (качество выше минимальных требований ГОСТ 3882-74)

Элемент	Содержание, р.р.ш.	Элемент	Содержание, р.р.ш.
Na	<10	Cu	3
Mg	3	Zn	3
Al	3	As	3
Si	<10	Mo	10
K	<10	Cd	3

Таблица 10. – Показатели порошка из карбида вольфрама

Насыпная плотность, g/cm <sup>3</sup>	2.77
Потери при прокаливании, %	0.14
Средний размер частиц, мкм	14.00

Предстояло уточнить роль чистоты W-сырья и Co, гранулометрии порошка WC в износостойкости изделий из ТС ВК-6. Для решения этой задачи

изготовлена опытная партия WO<sub>3</sub> ТУ 48-4205-122-2019 повышенной чистоты (табл. 4.9-4.10). Свойства порошка WC из нее приведены (табл. 10). Восстановление WO<sub>3</sub> проводили в электрических печах, в токе водорода. Из полученного карбида вольфрама изготовлены опытные партии образцов ТС ВК-6, с разным гранулометрическим составом WC. Мокрый размол приводит к разрушению конгломератов, дроблению зерен WC, измельчению связки Co, смешиванию частиц WC и Co между собой, в мельницах (табл. 11).

Таблица 11. – Режимы приготовления опытных партий изделий из ВК-6

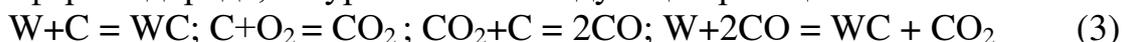
№	содержание компонентов %		Размер зерна WC, мкм	Продолжительность размола, ч	соотношение шары: смесь	жидкая среда, спирт, дм <sup>3</sup>	Размер зерна WC после размола, мкм
	WC	Co					
1	94	6	7,45	48	8:1	1	0,55
2	94	6	7,45	72	8:1	1	0,49
3	94	6	7,45	120	8:1	1	0,46

Микроструктура выдержавших испытание на ударные нагрузки образцов гомогенна, межзерновое WC-пространство заполнено Co. Предстояло уточнить роль чистоты W-сырья и Co, гранулометрии порошка WC производства КЗТС в износостойкости изделий из ТС ВК-6. Изготовлена опытная партия WO<sub>3</sub> ТУ 48-4205-122-2019 высокой чистоты.

Таблица 12. – Результат исследования опытных образцов ТС ВК-6

Партия №	газ	температура спека, °С	Время, мин	Физико-механические свойства		
				прочность кгс/мм <sup>2</sup>	твердость HRA	Плотность г/см <sup>3</sup>
1	N <sub>2</sub>	1390	90'	70	88,5	13,31
	H <sub>2</sub>	1390	60'	115	90,1	14,74
	вакуум	1420	60'	125	89,7	14,72
2	N <sub>2</sub>	1390	90'	90	89,0	13,31
	H <sub>2</sub>	1390	66'	122	89,9	14,74
	вакуум	1420	60'	110	89,6	14,76
3	N <sub>2</sub>	1390	90'	107,5	89,9	14,06
	H <sub>2</sub>	1390	60'	160	90,5	14,61
	вакуум	1420	60'	105	89,9	14,70

Свойства порошка WC из нее приведены (табл. 10). Изучено влияние гранулометрического состава порошков на прочность и износ изделий из ТС ВК-6. Проведено спекание с углеродом (сажей) при высокой температуре, в атмосфере водорода, по уравнениям следующих реакций:



Из полученного карбида вольфрама изготовлены опытные партии образцов ТС ВК-6, с разным гранулометрическим составом WC. (табл. 10). Образцы испытывали на предел прочности при изгибе, твердость и плотность (табл. 12).

Применением компрессионного спекания порошков карбида вольфрама и кобальта, обладающих более совершенной структурой и повышенной твердостью, улучшены физико-механические показатели изделий из него.

*Легирование твердых сплавов WC-Co и WC-Ni*

*Задача этапа:* разработка и испытания на твердость, износостойкость, выявление структуры образцов ТС ВК и ВН, модифицированных: 1 – ванадием (карбидная фаза); 2 – рением (Co или Ni «связка»); 3 – использованием W- сырья высокой степени очистки. Физико-механические испытания образцов выполнены относительно сплавов ВК-6 и ВН-5.

*Объект исследования* – ТС систем WC-Co, WC-Ni, компоненты сырья, V, Re соединения для синтеза WC-VC-[Co(Ni)-Re] материалов. Схема процесса, на примере WC-Co твердого сплава, следующая: 1) получение порошков карбидов W, V, Re, связки Co, Ni методом восстановления оксидов; 2) измельчение порошков до 1-2 мкм; 3) просеивание и измельчение; 4) приготовление смеси; 5) прессование; 6) спекание под нагрузкой, 1400 °С.

*Модифицирование твердого сплава ВК-6.*

Выполнены сравнительные испытания новых материалов на твердость и износостойкость (табл. 13-14).

Таблица 13. – Свойства модифицированного карбидом ванадия сплава ВК-6

Образцы, состав, % масс			Твердость, HRA	Износостойкость (Δ), %
WC	Co	VC		
93	6	1	89,0	19,0
90	6	4	89,0	51,5
89	6	5	89,1	64,7
88	6	6	90,0	65,2
85	6	9	90,0	60,8
83	6	11	90,1	65,5
81	6	13	90,1	90,1

Таблица 14.- Модифицированный карбидом рения ТС ВК-6 и Co(Re)-связка

Образцы, состав, % масс			Твердость, HRA	Износостойкость (Δ), %
WC	Co	Re		
Образцы по заданию №2				
93	6	1	89,4	33,33
89	6	5	89,0	38,46
Образцы по заданию №3				
89	6	5	89,1	57
89	6	5	89,3	0
89	6	5	89,7	65,3
Образцы из материала связки Co-Re				
0,0	97	3	90,2	39,0%
0,0	100	-	90.1	-

По заданию 1 испытаны WC-VC-Co образцы, в диапазоне концентраций 1,0-16,0% VC. По заданию 2 - WC-ReC-Co (1,0-16,0% ReC). Сырье: WO<sub>3</sub> -0, WO<sub>3</sub> -1, WO<sub>3</sub> -2, WO<sub>3</sub> -3, прокалены, 650 °С, соответственно: ПВА-0, ПВА-1, ПВА-2, ПВА-3. По заданию 3: «ВК-6 с 5% Re и дополнительной очисткой» (табл. 13-14). В токе водорода образцы WO<sub>3</sub> -0, WO<sub>3</sub> -1, WO<sub>3</sub> -2, WO<sub>3</sub> -3 восстановлены до W металлического: W-0, W-1, W-2, W-3. Полуфабрикаты WO<sub>3</sub> - 0, WO<sub>3</sub> - 1, WO<sub>3</sub> - 2, WO<sub>3</sub> -3; W-0, W-1, W-2, W-3 проанализированы. Как следует из табл. 13-14, независимо от содержания VC, твердость их неизменна. По мере роста содержания VC: от 0 до 16%, относительная износостойкость росла, до 90%, в случае достижения содержания VC 16%.

Очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту износостойкости: с 38,5% до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная).

Присутствие 3% рения в Co-связке повысило износостойкость на 39,0%. Чем больше число перечисток ПВА, тем чище ТС по примеси. Из дифрактограмм и SEM (рис. 4.14 и 4.15) поверхности твердых сплавов ВК-6, не модифицированного и модифицированного ванадием, следует, что карбид ванадия уменьшает и стабилизирует размер зерна сплава.

#### *Модифицирование твердого сплава ВН-5*

Образцы ТС ВН-5 испытаны на износостойкость (табл. 15).

Таблица 15. Характеристика образцов из модифицированного сплава ВН-5

№	Характеристика образца
5	Связка состава: Ni 97%, Re 3%;
6	ВН-5
16/17	Ni 100 %; Co 100 %;
18	Связка состава: Co 97% +3%Re
20	ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 1% VC);
21	ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 2% VC);
22	ВН-5 модифицированный (фаза WC содержит 3% VC);
23	ВН-5 модифицированный (фаза WC с 3% VC), W особо чистый;
24	ВН-5 модифицированный (фаза WC с 1 % VC), связка 97%Ni-3% Re;
25	ВН-5 модифицированный (фаза WC с 2% VC), связка 97% Ni-3% Re);
27	ВН-5 (фаза WC с 3% VC) + (связка Ni-Re (3%) ), W-сырье особо чистое.

В серии образцов №16-5 (табл. 16), замена Ni на сплав (Ni 97%, Re 3%), повысил износостойкость на 41%.

В серии №20-23 показано, что рост VC на 2-3% повышает износостойкость на 20%; особо чистое W-сырье повышает ее на 25%. Для №24 (1 % VC) замена связки Ni на сплав (97% Ni-3% Re) привела к росту износостойкости до 91,5%. Для №25, отличающегося от №24 концентрацией VC 2%, износостойкость достигла 79,4%, а для №27, отличающегося от №24 присутствием 3% VC, а также особо чистым W-сырьем, износостойкость = 91,7%. XRD и SEM-снимки поверхности исходного ВН-5 и модифицированного ванадием и

рением, свидетельствующие об ингибировании роста зерна твердого сплава.

Таблица 16. – Физико-механические свойства пар образцов из ВН-5

№	Твердость, НРА		Прирост износостойкости, (Δ), %
	Виккерс	Роквелл	
16	91,0	89,0	41,0%
5	90,3	90,1	
6	89,5	90,2	24,0%
21	90,8	90,3	
6	90,3	90,2	25,0%
23	91,5	90,0	
6	90,8	90,1	91,5%
24	90,8	90,0	
6	90,8	90,1	79,4%
25	91,0	89,5	
6	90,8	90,1	91,7%
27	91,0	90,7	

Включение в карбидную фазу ВН-5 до 3% VC (с легированием связки Ni рением (до 3% Re) привело к максимуму эффективности модифицирования. Разработана технология легирования твердых сплавов групп ВК и ВН. В ней предусмотрены операции получения: 1) вольфрамового ангидрида; 2) металлического W-порошка; 3) WC-высокотемпературным синтезом; 4) смесей для ТС WC+Co(Ni)+VC; 5) легирование Ni-связки рением.

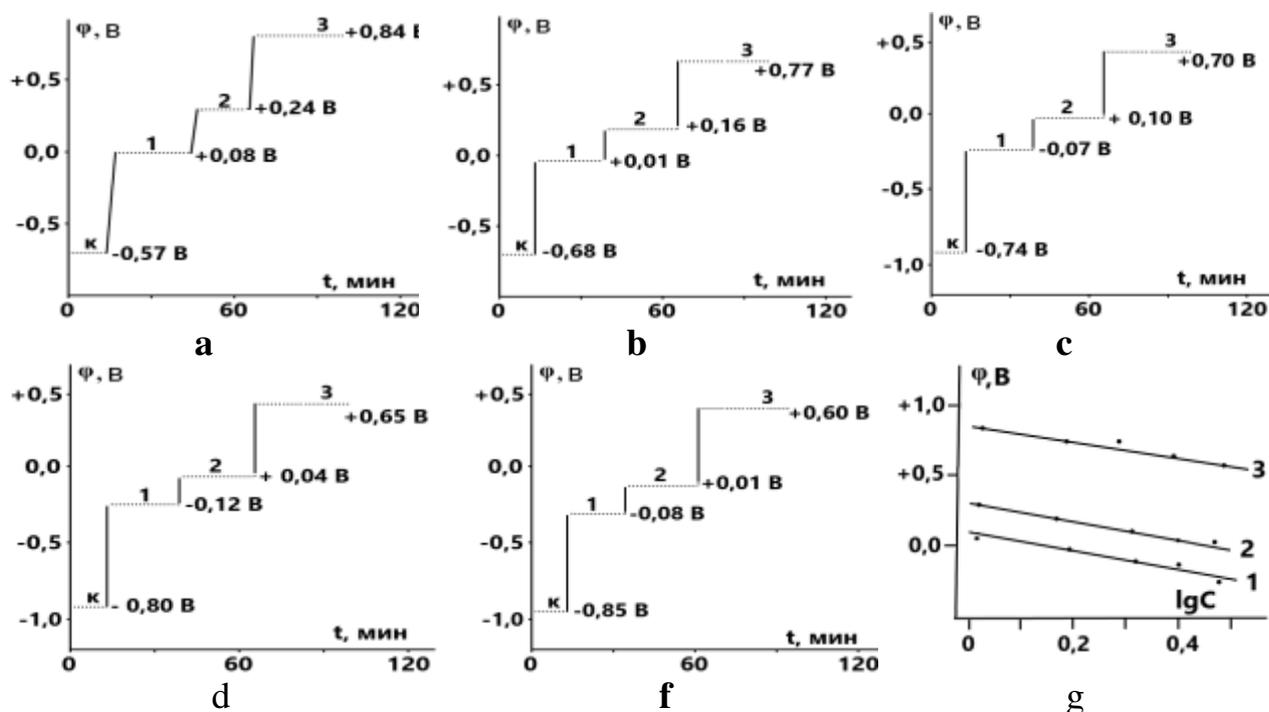


Рис. 7. Кривые анодного заряжения W в растворе KOH, M: а - 1,0; б - 1,5; с - 2,0; д - 2,5; ф - 3,0,  $\varphi$ -lgC, C<sub>кон</sub> (г): 1-2-3 на (г) отвечают площадкам на (а- ф).

**Пятая глава «Анодная переработка отходов твердых сплавов»** посвящена переработке их в электролитах на основе КОН и аммиака.

### Электролиты на основе КОН

*Задача этапа:* изучение электрохимических характеристик процесса анодного окислительного растворения вольфрама в растворах едкого кали.

Проведен съем кривых анодного заряжения  $W$  в растворах КОН, моль: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, плотность анодного тока  $i(a) = 200 \text{ mA/cm}^2$ . Показано, что протяженность площадки №1, №2 – показатель образования оксидов.

Кинетическим методом записи кривых анодного заряжения  $W$ -электрода, при плотности анодного тока,  $200 \text{ mA/cm}^2$ , показан ступенчатый характер изменения потенциала  $W$ -поверхности, с образованием «площадок» потенциала, отвечающих за рост пленок гидроксидов (рис. 7). Методом анодной поляризации  $W$  в растворах КОН, в диапазоне  $i_a = 10\text{-}80 \text{ mA/cm}^2$ , выявлен изгиб поляризационных кривых  $\lg i - \varphi$ , свидетельствующий о смене кинетического механизма процесса растворения  $W$ : с лимитирующей стадии диффузии к его поверхности гидроксил-ионов на подвод к ней молекул воды. При переходе от  $\text{pH}=7$  к  $C_{\text{KOH}}$  до  $5\text{M}$ , вид кривых  $\lg i - \varphi$  не меняется: они сдвигаются в область положительных  $\varphi$  (рис. 8-9), чему дано следующее объяснение.

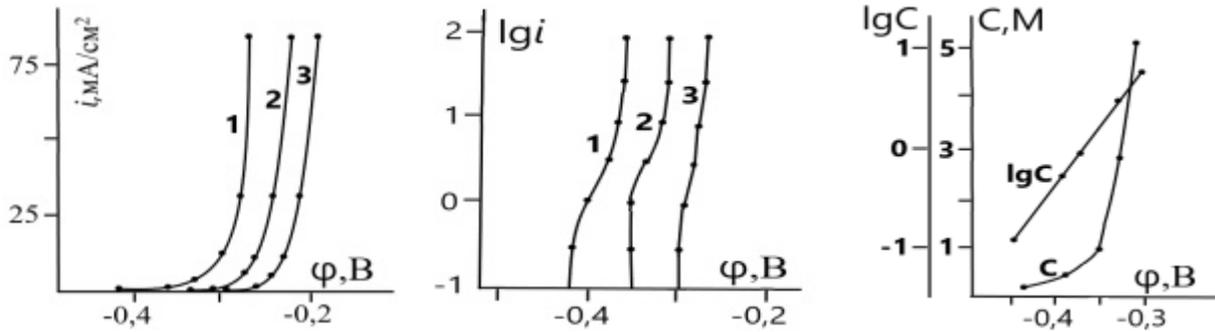


Рис. 8. Поляризационные кривые анодного растворения  $W$ :  $\varphi(\text{В}) - i$  ( $\text{mA/cm}^2$ ) (слева) и  $\varphi(\text{В}) - \lg i$  (справа) в растворах КОН, при  $25^\circ\text{C}$ , концентрацией,  $\text{M}$ : 1 - 0,0; 2 - 1,0; 3 - 5,0.

Рис. 9. Зависимость  $\varphi - C$  и  $\varphi - \lg C$  при  $i_a=10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{KOH}}$  ( $\text{M}$ )

Из рис. 9 следует соблюдение зависимости  $\varphi - C$  уравнению Нернста:

$$\varphi = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Ox}{Red}; \quad (4)$$

где  $Ox$  – концентрация окисленной формы,  $Red$  – восстановленной,  $E^0$  – стандартный потенциал. В щелочах уравнение для  $W$  имеет вид (5):

$$\varphi_W = E_W^0 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{WO_4^{2-}}{[OH^-]^8} = E_W^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[WO_4^{2-}]}{[OH^-]^8} \quad (5)$$

Уравнение Нернста предполагает подстановку равновесных значений потенциала (при нулевой плотности тока:  $i = 0 \text{ mA/cm}^2$ ). Однако, у нас, они взяты при  $10 \text{ mA/cm}^2$ ; но исходя из вида зависимостей на рис. 9, при изменении концентрации щелочи, поляризационные кривые не меняют свою форму.

### Аммиачные электролиты

*Задача этапа:* разработка технологии электролизной переработки металлоотхода W и его сплавов в растворах аммиака (25%) с добавками  $H_2MoO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ , повышающими электропроводность, в режиме:  $U = 3-13$  В;  $I = 20$  А;  $t^\circ 20-25$  °С, 25%  $NH_4OH$ , 3 кг W, объем 3 дм<sup>3</sup> (табл. 17).

Таблица 17. – Влияние добавок и режима электролиза на выход по току

Добавка	Концентрация, г/л	Напряжение, В	Выход по току, %
$H_2WO_4$	25	13	95-97
$NH_4Cl$	54	3	87-92
	108	5	91-93
$NH_4NO_3$	80	9	92-95
	160	5	94-97

Электролизное анодное растворение W в корзине заканчивали при достижении плотности раствора электролита 1.15-1.17, что соответствует концентрации W в растворе 100-110 г/л. Разработаны технологические схемы регенерации W (рис. 10) и его металлоотхода (рис. 11) в аммиачных растворах.

*Регенерация вольфрама и кобальта.*

*Задача этапа:* разработка технологии электролизной переработки отходов ТС типа ВК в аммиачных электролитах с различными добавками.

*Добавка хлорида и нитрата аммония.* При концентрации W 80 г/л, выделялись бурые пластинчатые кристаллы гексамин-кобальт-нитрата.

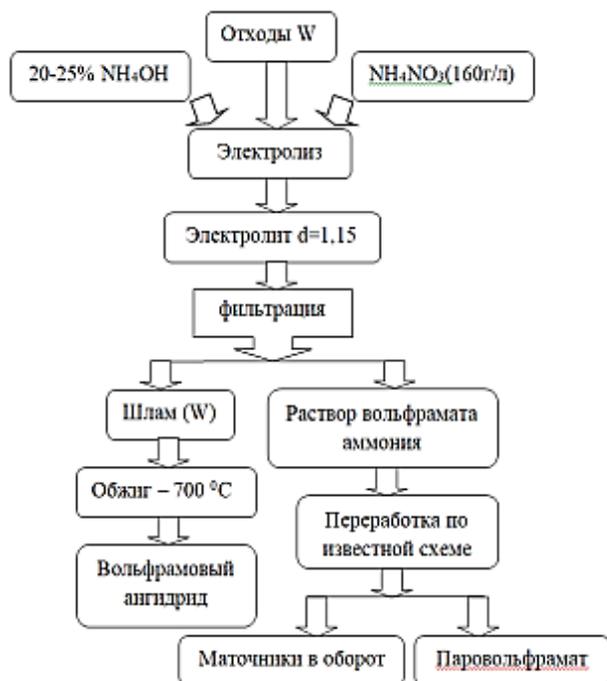


Рис. 10. Технологическая схема электрохимической регенерации W

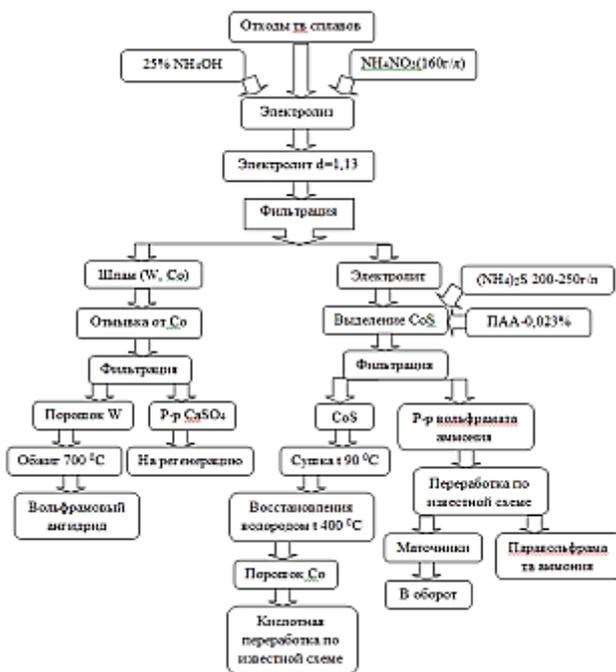


Рис. 11. Технологическая схема переработки отходов ТС.

*Добавки  $H_2WO_4$ ,  $NH_4Cl$  и  $NH_4NO_3$ .*

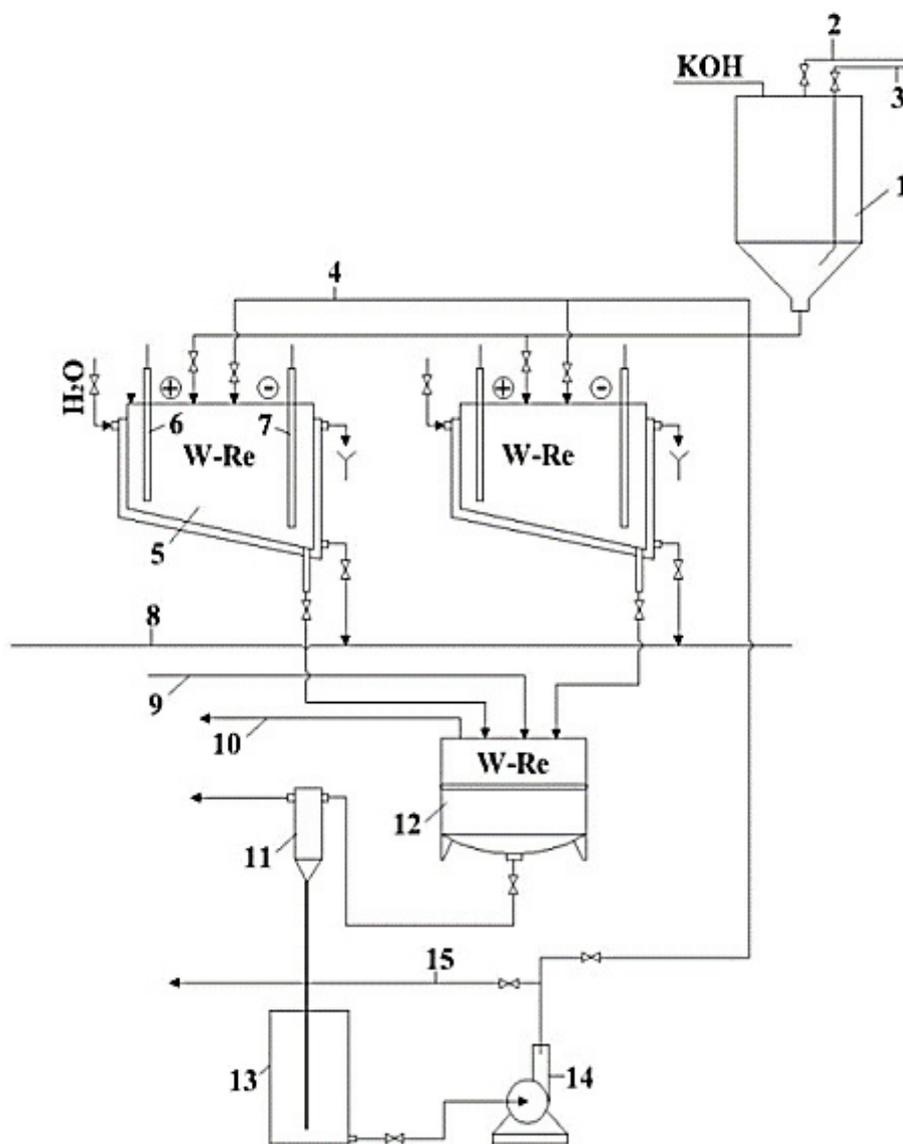
Как следует из табл. 18, оптимальной концентрацией - 0,5-1,0 М. Лучший результат из них следующий:  $NH_4OH$  25% +  $NH_4NO_3$  2 М. У него максимальный выход по току, кобальт - в растворе.

Таблица 18. - Режимы анодного растворения ТС ВК-15 в 25% аммиаке

Добавка в электролит	Концентрация добавки	U, В	Выход металла Со, %, от расчета	Выход по току, %
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	30 г/л W	7.3	47.8	56.1
	40 г/л W	4.7	46.2	74.5
NH <sub>4</sub> Cl	0.5 М	3.5	63.5	68
	1 М	3.4	63.7	66.3
	2 М	3.3	62.0	70.3
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.5М	5.2	66.0	61.0
	1М	5.0	60.1	66.3
	2М	3.8	темный налёт	73.7

*Регенерация вольфрама, молибдена и рения из щелочных электролитов.*

Рис. 12. Технологическая схема процесса переработки отходов сплавов вольфрам-рений. Обозначение: 1 – реактор-смеситель, 2 - вода дистиллированная или умягченная, 3 - сжатый воздух, 4 - оборотный раствор КОН с вольфрамат-ионами, 5-, 6 - аноды, 7 - катод, 8 - канализационный слив, 9 – горячий пароконденсат, 10 - осадок калия перрената, 11 - вакуум, 12-, 13-, 14-, 15 – производственный вольфрамат содержащий раствор.

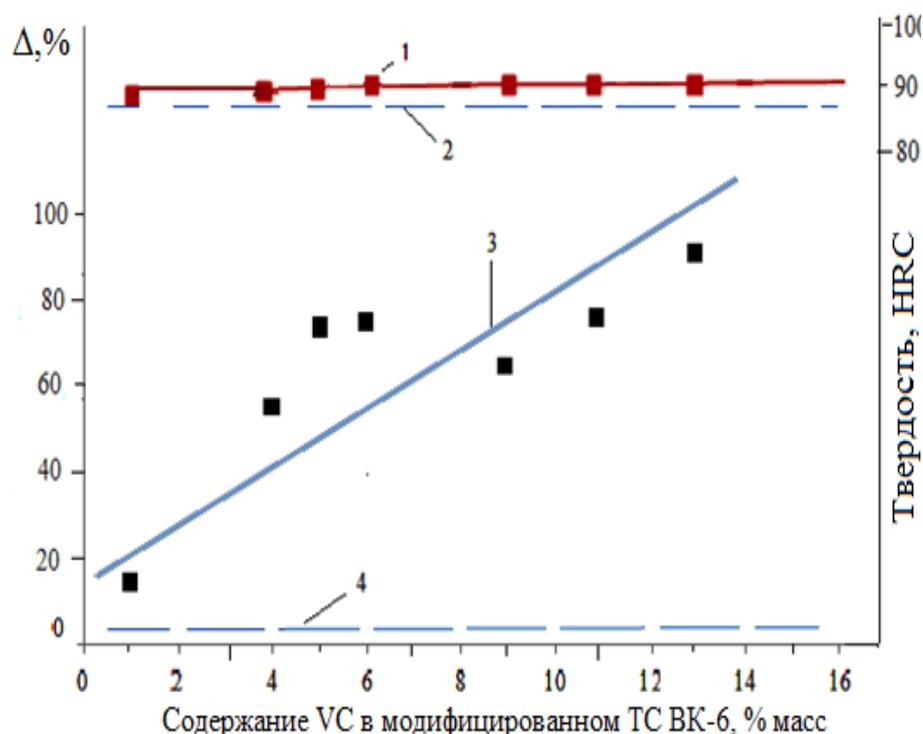


*Задача этапа:* изучение электрохимических характеристик анодного окислительного растворения W-Re и Mo-Re сплавов в растворах KOH. Конверсию калия перрената в аммония перренат (АПР) проводили методом ионообменной сорбции, на катионите КУ-1. Разработана технологическая схема электрохимической переработки отходов сплава W-Re (для сплава Mo-Re схема аналогична) (рис. 12).

В ее основу положен принцип анодного растворения ренийевого сплава в KOH, сопровождаемого выделением рения в осадок в форме соли перрената калия. Отработанные растворы, содержащие вольфрам, направляются на извлечение вольфрама в форме паравольфрамата аммония по гидрометаллургической схеме НПО ПРМиТС. Затраты на растворение 100 г смеси Mo-Re: электроэнергия 0,92 кВт-ч, 160 г KOH. KReO<sub>4</sub> переработан на аммония перренат, 621,9 г. Выход Re из W-Re составил 86,1%. По технологической схеме перренат калия, в процессе электрохимического растворения ТС в растворе KOH, должен пройти ионообменную очистку, конверсию в перренат аммония. Использовали смолы Purolite A-170 и Purolite A-172. Десорбцию Re вели HNO<sub>3</sub>. Применялась установка, состоявшая из ванны объемом 6 дм<sup>3</sup>, с открытым верхом, источника постоянного тока (*ia* 50 А, U 24 В).

**Шестая глава «Испытания изделий из сплавов WC-(V,Re)C-(Co,Ni)»** посвящена испытанию модифицированных сплавов типа ВК-6 и ВН-5 на износостойкость и другие показатели физико-механических свойств.

Рис. 13. Твердость HRC и износостойкость ( $\Delta$ ): 1 – твердость ТС ВК-6 (1,0-16,0 % VC); 2 – твердость ВК-6; 3-  $\Delta$  ТС ВК-6 в диапазоне концентраций 1,0-16,0%; 4 -  $\Delta$  немодифицированного ТС ВК-6.



*Задача* - изучение влияния присадки карбида ванадия (0-16%) на физико-механические свойства и структуру модифицированного ТС ВК-6. Измерялись твердость, износостойкость, структура образцов.

Предварительное испытание образцов модифицированного ТС ВК-6 (с VC) проведено в НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК» с ИОНХ АН РУз

(рис. 13). По итогам, оно признано успешным, приведшими к упрочнению поверхности и повышению износостойкости на 90% (относительно серийного ТС ВК-6, принятого за 0%). Рекомендовано технологию модифицирования ТС ВК-6, с очисткой W-сырья ТС ВК-6 повторно подвергнуть опытно-промышленному испытанию на образцах и изделиях из ТС.

В период: март – ноябрь 2022 г., в НПО ПРМиТС проведено опытно-промышленное испытание образцов модифицированных твердых сплавов, в результате, в частности, установлено, что наплавки на токарные резцы из ВН-5 с включением VC 3% в карбидную фазу, использованием связки (97%Ni-3%Re), с применением особо чистого W-сырья, повышает износостойкость на 85%, по сравнению с серийным инструментом на основе ВН-5, что означает рост ресурса до 85%.

#### *Расчет технико-экономических показателей новых сплавов*

Для расчета использованы данные НПО ПРМиТС о себестоимости сплава ВК-6, модифицированного карбидом ванадия.

Взяв за основу средний показатель увеличения ресурса – 33,3%, имеем:

- ранее существовавшие затраты потребителя на закупку 1000 единиц инструмента из ВК-6, при средней стоимости 67 000 сум/единицу:

$$1000 \times 67000 = 67000000 \text{ сум};$$

- при замене ВК-6 на модифицированный 3% VC сплав ВК-6, с себестоимостью 70 845 сум, потребностью на 33,3% меньшей, т.е. не 1000 единиц, а 667 единиц, без снижения общего ресурса набора инструментов, имеем затраты:

$$667 \times 70845 = 47253615$$

Экономический эффект (Э.Э.) от замены 1000 ед инструмента на 667:

$$\text{Э.Э.} = 67000000 - 47253615 = 19\,746\,385 \text{ сум.}$$

Точные расчеты будут представлены при эксплуатации промышленной партии изделий из модифицированного карбидом ванадия ВК-6.

Экономический эффект (Э.Э.) от замены 1000 ед инструмента на 667:

$$\text{Э.Э.} = 67000000 - 47253615 = 19\,746\,385 \text{ сум.}$$

В результате внедрения разработки получены следующие показатели:

1) Модифицированные ванадием твердые сплавы WC-VC-Co (в диапазоне концентрации карбида ванадия: от 1 до 16% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на 3% более твердыми и 33-90% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта.

2) Модифицированные рением твердые сплавы WC-ReC-Co (в диапазоне концентрации карбида рения: от 1 до 5% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались, соответственно с ростом доли лигатуры, на ~ 3% более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 системы WC-Co, с равным содержанием кобальта.

3) Дополнительная очистка (перекристаллизацией) W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при фиксированной концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6-модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу:

с 38,5% (сплав «ВК-6-модифицированный 5% рения»), до 57,0% (однократная) и 65,3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6-модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой», все - относительно «ВК-6».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Уточнены гидрометаллургические технологии переработки вольфрамового сырья: руд месторождения Ингички и шламов НПО ПРМиТС АО «АГМК», извлечения вольфрама, разделения вольфрама и молибдена, регулирования процессов сгущения пульпы вольфрамовой кислоты.

2. Разработаны методы легирования карбидных фаз твердых сплавов групп ВК и ВН ванадием и рением; кобальтовой и никелевой связки - рением.

3. Разработаны технологии модифицирования твердых сплавов ВК-6 и ВН-5 микролегированием карбидами ванадия и рения, переочисткой сырья для nano-структурирования компонентов, созданы соответствующие технологические схемы и регламенты процессов.

4. Полученные на основе этих технологий образцы модифицированных твердых сплавов ВК-6 и ВН-5 подвергнуты сравнительным физико-механическим опытно-промышленным испытаниям в АО «Алмалыкский ГМК», АО «Навоийский ГМК», продемонстрировавшим повышенные износостойкость (до 90-92%) и ресурса работы инструмента из них, в частности, выявлено, что:

- максимальной износостойкостью, из модифицированных сплавов ВК-6, обладают легированные ванадием (1,0-12% масс.) и рением (1,0-3,0% масс.): до 90,1% и 35%, соответственно, для них установлено уменьшение и стабилизация размера карбидного зерна, наноструктурирование твердого сплава;

- максимальной износостойкостью, из модифицированных сплавов ВН-5, обладают сплавы, сочетающие включение карбида ванадия (1-5% масс.), вместо части карбида вольфрама, а также легирование рением никелевой связки (3% масс): до 91-92%, относительно стандартного ВН-5;

- лигатуры на основе V и Re оказывают незначительное влияние на твердость модифицированных сплавов ВК-6 и ВН-5: ее прирост - до  $\approx 3\%$ .

5. Полученные результаты выявили причины пониженной износостойкости серийных сплавов ВК-6 и ВН-5: это недостаточно упорядочная структура твердых сплавов (крупнозернистость) и наличие примесных включений в материалы.

6. Приведены технико-экономические показатели разработанных технологий производства твердых сплавов нового поколения на примере сплавов ВК-6 и ВН-5, на основе легирования их ванадием и рением.

7. Принято решение, по итогам опытно-промышленных испытаний образцов и изделий из модифицированных ванадием и рением твердых сплавов нового поколения, рекомендовать к внедрению в НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК» технологии их производства.

8. Разработаны технологии электрохимической переработки отходов

производства сплавов групп W-Mo; W-Re; Mo-Re, а также твердых сплавов на основе карбида вольфрама, с проведением лабораторных и опытно-промышленных испытаний, в растворах электролитов на основе едкого кали (концентраций до 6 моль), и аммиака (25% и нитрата аммония до 2 моль).

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.02/30.12.2019.KT35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND INOR-  
GANIC CHEMISTRY**

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**RUZIEV ULUGBEK NEMATOVICH**

**TECHNOLOGY OF HARD ALLOYS BASED ON TUNGSTEN CARBIDE  
OF INCREASED WEAR RESISTANCE BY FORMATION OF MICRO-  
AND NANOCOMPOSITE STRUCTURES**

**02.00.19 - Chemical technology of rare, noble and radioactive elements**

**DISSERTATION ABSTRACT  
OF DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES (DSc)**

**Tashkent – 2023**

The theme of the doctoral dissertation (DSc) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under B2023.1.DSc/T584.

The dissertation has been carried out at the Institute of general and inorganic chemistry of the Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, English, Russian (resume)) is available on the website at [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) and on the website of «Ziyo-NET» information-educational portal [www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz).

<b>Scientific consultant:</b>	<b>Guro Vitaliy Pavlovich</b> doctor in chemistry, professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Sharafutdinov Ulugbek Ziyatovich</b> doctor of technical sciences, associate professor <b>Yakubov Makhmudzhon Mukhamedovich</b> doctor of technical sciences, associate professor <b>Akbarov Khamdam Ikramovich</b> doctor of chemical sciences, professor
<b>Leading organization:</b>	<b>Navoi State Mining and Technology University</b>

The defense of the dissertation will take place on « 18 » april 2023 at « 14<sup>00</sup>» at a meeting of Scientific council DSc.02/30.12.2019.KT35.01 on awarding scientific degrees of the Institute of general and in-organic chemistry of the Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan at the Institute of general and inorganic chemistry. Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, e-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information Resource Center of the Institute of General and Inorganic Chemistry (registered under № 33 ) Address: 77a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60.

The abstract of the dissertation has been distributed on « 5 » april 2023.  
Protocol at the registation № 33 dated « 18 » april 2023.



**B.S.Zakirov**  
Chairman of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor.

**D.S.Salikhonova**  
Scientific secretary of the scientific  
council awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences, professor

**Sh.S. Namazov**  
Chairman of the academic seminar  
under the scientific council awarding  
scientific degrees, academician.

## INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

**The aim of the research** is the development of technology for the production of new generation hard alloys of the VK-6 and VN-5 types by alloying with vanadium, rhenium, from high-purity tungsten raw materials, based on the formation of ordered structures of the alloy components.

**The object of the research work** are hard alloys of WC-Co, WC-Ni types, components, raw materials for their production at NPO PRMiTS JSC "AGMK".

**The scientific novelty of dissertational research** consists in the following:

a method was developed for separating tungstate and molybdate anions in solutions based on preventing their heteropolycondensation by introducing ligands that bind their monomeric forms into ionic associates;

it has been shown that ore and technogenic raw materials are suitable for obtaining hard alloys based on tungsten carbide, after purification, including the removal of isomorphic impurities in the scheelite concentrate:  $UO_2$  and  $ThO_2$ , the hydrochemical alkaline method is recognized as effective among the purification options;

for processing W-cakes into tungsten anhydride, soda-nitrate-ammonia and autoclave-soda schemes are considered, of which the second one is recognized as faster and more efficient, with the inclusion of sorption and magnesia purification from impurities of an ammonium paratungstate solution;

the influence on the structural and physico-mechanical properties of impurities V and Re, in the concentration range of 0-16%, in the carbide (WC) and metallic phases of Co (Ni), in hard alloys of the VK and VN types was established: it manifested itself in micro-, nano - structuring and increasing their wear resistance up to 90%;

developed an electrochemical method for anodic dissolution of metal tungsten raw materials in a solution of caustic potash;

the optimal parameters of anodic dissolution of metallic tungsten and its alloys in an electrolyte based on ammonium salts have been revealed.

**The practical results of the study are as follows:**

technological regulations were developed for alloying carbide phases of hard alloys of VK and VN groups with V and Rhenium, refining of raw materials;

a technological procedure was developed for alloying the nickel bond of the hard alloy VN with rhenium;

hydrometallurgical methods were improved for processing ores from the Ingichki deposit and sludge from NPO PRMiTS JSC AGMK;

the technical and economic indicators of the developed technologies were evaluated;

technologies for electrochemical processing of wastes from the production of alloys of the W-Mo groups have been developed; W-Re; Mo-Re, hard alloys.

**The structure and volume of the thesis.** The structure of the dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a bibliography, and an appendix. The volume of the dissertation is 197 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLICATION**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Шарипов Х. Т., Каюмов Б.Б., Ниязматов А. А. Повышение прочности изделий из твердого сплава ВК-6 за счет совершенствования его структуры // Узб. хим. журн. - 2022. -№2. - С.27-32. (02.00.00.№6).

2. Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П., Шарипов Х.Т., Ибрагимова М.А., Эрназаров У.Р. Анодная переработка металлических отходов вольфрама в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония // Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №7(97), июль 2022. DOI-10.32743/UniChem.2022.97.7.14012. (02.00.00.№2).

3. Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Ким С.Н., Эрназаров У.Р. Анодное растворение и кривые заряджения поверхности вольфрама в растворах едкого калия // Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №7(97), июль 2022. DOI-10.32743/UniChem.2022.97.7.14011. (02.00.00.№2).

4. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Шарипов Х. Т., Каюмов Б.Б., Ниязматов А. А. Выявление причин различной износостойкости изделий из твердого сплава ВК-6 устройств дробления АО «НГМК»// Узб. хим. журн. - 2022. -№1. - С.23-30. (02.00.00.№6).

5. У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Ибрагимова М.А, Ким С.Н, Эрназаров У.Р. Анодное растворение вольфрама в растворах электролита на основе едкого кали // Композиционные материалы. 2022. -№3. - С.29-34. (02.00.00.№4).

6. У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, Шарипов Х.Т, Набиева З.А, Адинаев Х.Ф. Технология электрохимической переработки металлических отходов вольфрама // Композиционные материалы. 2022. -№3. - С.175-179. (02.00.00.№4).

7. У. Н. Рузиев, С. Н. Расулова, В. П. Гуро, А. Б. Ибрагимов, М. А. Ибрагимова, И. Й. Чориева. Разделение соединений молибдена и вольфрама в технологических растворах переработки их отходов. // Узб. хим. журн. - 2022. -№5. - С.15-21. (02.00.00.№6).

8. У. Н. Рузиев, В. П. Гуро, А. Б. Ибрагимов, М. А. Ибрагимова, Х. Ф. Адинаев. Технология электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-рений и молибден-рений. // Узб. хим. журн. - 2022. -№6. - С.32-40. (02.00.00.№6).

9. Рузиев У. Н., Гуро В. П., Расулова С. Н., Ибрагимова М. А., Эрназаров У. Р. Легирование ванадием и рением твердых сплавов WC-Co и WC-Ni. // Узб. хим. журн. - 2023. -№1. - С.15-21. (02.00.00.№6).

10. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Расулова С.Н., Шарипов Х.Т., Ибрагимова М.А., Эрназаров У.Р. Легирование ванадием и рением твердых сплавов //

Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №10(100), октябрь, 2022. DOI-10.32743/UniChem.2022.100.10.14303. – С.9-13. (02.00.00.№2).

11. Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П., Шарипов Х.Т., Ибрагимова М.А., Адинаев Х.Ф. Технология электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-рений и молибден-рений // Universum: химия и биология, электронный научный журнал, №10(100), октябрь, 2022. DOI-10.32743/UniChem.2022.100.10.14303. – С.9-14. (02.00.00.№2).

### **Ибўлим (Ичасть; partII)**

12 Рузиев У.Н, Эрназаров У.Р, V.P.Guro. Alloying Hard Metals of Tungsten Carbide-Cobalt System with Vanadium and Rhenium to Improve Wear Resistance. Материалы Международной практической интернет - конференции «Актуальные проблемы науки» [Challenges of Science]. Выпуск III, Almaty, Kazakhstan – 2020. стр. 190-194. <https://doi.org/10.31643/2020.035>.

13 Рузиев У.Н, Эрназаров У.Р, Расулова С.Н, Гуро В.П. Новые марки твердых сплавов вк-группы легированные ванадием и рением. “Кимё ва кимёвий технология йўналишидаги долзарб муаммолар” Республика миқёсидаги йош олимлар учун ташкил этилаётган онлайн илмий ва амалий анжумани. Тошкент, 2021 йил 20-21 декабр. 466 б.

14 Рузиев У.Н, Эрназаров У.Р, V.P.Guro. Разработка новых марок твердых сплавов. Международная научно-практическая online конференция на тему: «актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук» 20-21 ноября 2020 год. Ташкентский государственный технический Университет имени ислама каримова. 547-551с.

15 Э.А. Пирматов, А.З. Фаттахов, У.Н. Рузиев. Получение нанопорошка металлического вольфрама комбинированным карботермическим и водородным восстановлением. Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции. Институт общей и неорганической химии АН РУз. Ташкент 12-14 май 2022 года. 102-103с.

16 У.Н. Рузиев, У.Р. Эрназаров, Б.Б.Каюмов, А.А. Ниязматов В.П. Гуро, Х.Т. Шарипов. Пути повышения прочности твердого сплава ВК-6. Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции. Институт общей и неорганической химии АН РУз. Ташкент 12-14 май 2022 года. 61с.

17 Рузиев У.Н., Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Расулова С.Н. Адинаев Х.Ф. Твердые сплавы нового поколения, модифицированные ванадием и рением. “Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов” II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых. Ташкент 2022 575с.

18 Эрназаров У.Р, Расулова С.Н, Рузиев У.Н, Гуро В.П. Разработка новых марок твердых сплавов группы ВК путем легирования ванадием и рени-

ем. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Ломоносов-2020. 10-20 ноября 2020. 15170с.

19. Рузиев У.Н., Гуро В.П., Шарипов Х. Т., Каюмов Б.Б., Ниязатов А. А. Сырье для модифицированных твердых сплавов на основе карбида вольфрама // Chemical Journal of Kazakhstan. Volume 1, Number 77 (2022), 37-50. <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.55>.

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

**Босмахона лицензияси:**



**9338**

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитураси.  
Рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 3,5. Адади 100 дона. Буюртма № 28/23.

Гувоҳнома № 851684.  
«Тирограф» МЧЖ босмахонасида чоп этилган.  
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.