

Получение вольфрамокобальтовых дисперсных порошков электроэрозионным диспергированием компактных образцов твердых сплавов, в том числе отходов

А. Д. Верхотуров^а, М. И. Дворник^б, Т. Б. Ершова^б, А. В. Зайцев^б

^аФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,
ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия, e-mail: dmitry@ivep.khv.ru

^бФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, e-mail: secretar@im.febras.net

Рассмотрены процессы воздействия низковольтных электрических разрядов на компактные образцы вольфрамсодержащих твердых сплавов и условия получения композиционных порошков определенного фазового и химического составов, а также гранулометрический состав. Полученные результаты были использованы для получения дисперсных порошков вольфрамокобальтовых твердых сплавов электроэрозионным диспергированием компактных отходов твердых сплавов и регенерированных твердых сплавов из них.

Ключевые слова: вольфрамсодержащие твердые сплавы, отходы, электроэрозионное диспергирование, композиционные порошки, состав, структура, свойства.

УДК 621.9.047

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной науки и техники тесно связано с разработкой и получением новых материалов, повышением их свойств, снижением стоимости промышленного производства, возможности их многократной утилизации и регенерации, особенно в условиях истощения невозобновляемых источников сырья, в частности вольфрамового, значительная доля которого приходится на производство твердых сплавов, быстрорежущих сталей, легированных сталей, покрытий. Спеченные вольфрамокобальтовые твердые сплавы широко используются в различных областях промышленности (обработка металлов резанием, штамповка, деревообработка и т.д.) [1]. С задачами разработки и получения материалов тесно связаны проблемы создания ресурсосберегающих и экологически чистых процессов их получения. Определенную перспективу в этом плане представляет относительно простой и экономичный метод электроэрозионного диспергирования, впервые разработанный Б.Р. и Н.И. Лазаренко, где исходными материалами служат компактные образцы, в том числе отходы твердых сплавов, образующиеся при производстве и эксплуатации изделий из твердого сплава [2, 3].

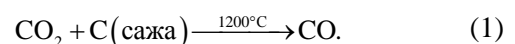
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве объектов исследования использовали среднезернистый спеченный твердый сплав ВК8 ГОСТ 3882-74 в виде кусочков разной формы и размеров.

Диспергирование компактных образцов твердых сплавов проводили в дистиллированной

воде. Установка с одним искровым зазором не удобна для получения порошков из отходов твердых сплавов из-за низкой производительности и необходимости ручной замены перерабатываемых электродов. Поэтому для проведения экспериментов была создана установка для диспергирования материала в насыпном слое (рис. 1), состоящая из сосуда, заполненного диэлектрической жидкостью, в котором расположено сито. По краям имеются два электрода на расстоянии 40 мм, на них подаются импульсы напряжения от генератора импульсов. Между электродами и кусочками материала возникают искровые разряды, которые приводят к эрозии материала. Измельчаемый материал и электроды состоят из твердого сплава ВК8. Для поддержания искровых зазоров сосуд встряхивали вибровстряхивателем Analysette 3 PRO. Эродированный материал выносятся жидкостью и затем отстаивается в сосуде.

Докарбидизацию полученного электроэрозионного порошка проводили сажей П-514 в вакуумной печи СНВЭ мод. 23 и в среде СО. Газ СО получали из сажи П-514 (ГОСТ 7885-86) и СО₂ по следующей реакции:



Фазовый, морфологический и гранулометрический составы образующихся порошков исследовали с использованием рентгеновской дифрактометрии, оптической, электронной микроскопии, методами лазерной дифракции и газовой адсорбции. Гистограммы для описания порошков обрабатывали по методике, разработанной в ИМ ХНЦ ДВО РАН, с применением

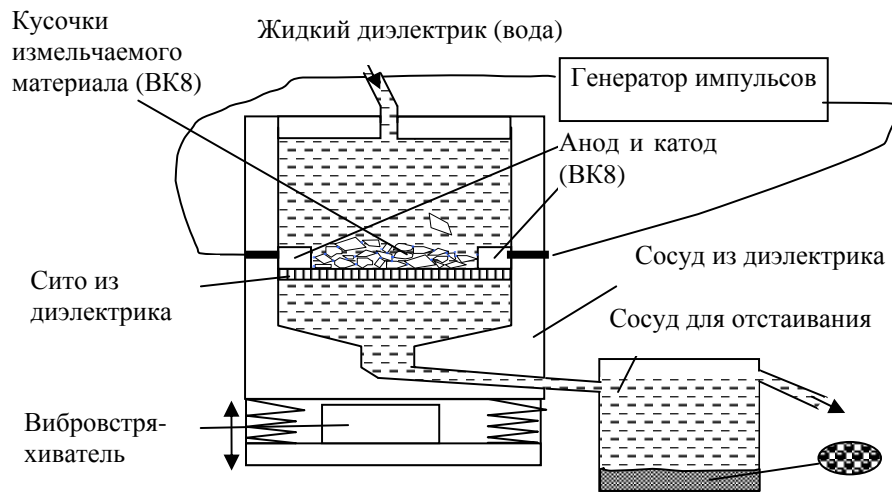


Рис. 1. Установка для диспергирования в насыпном слое.

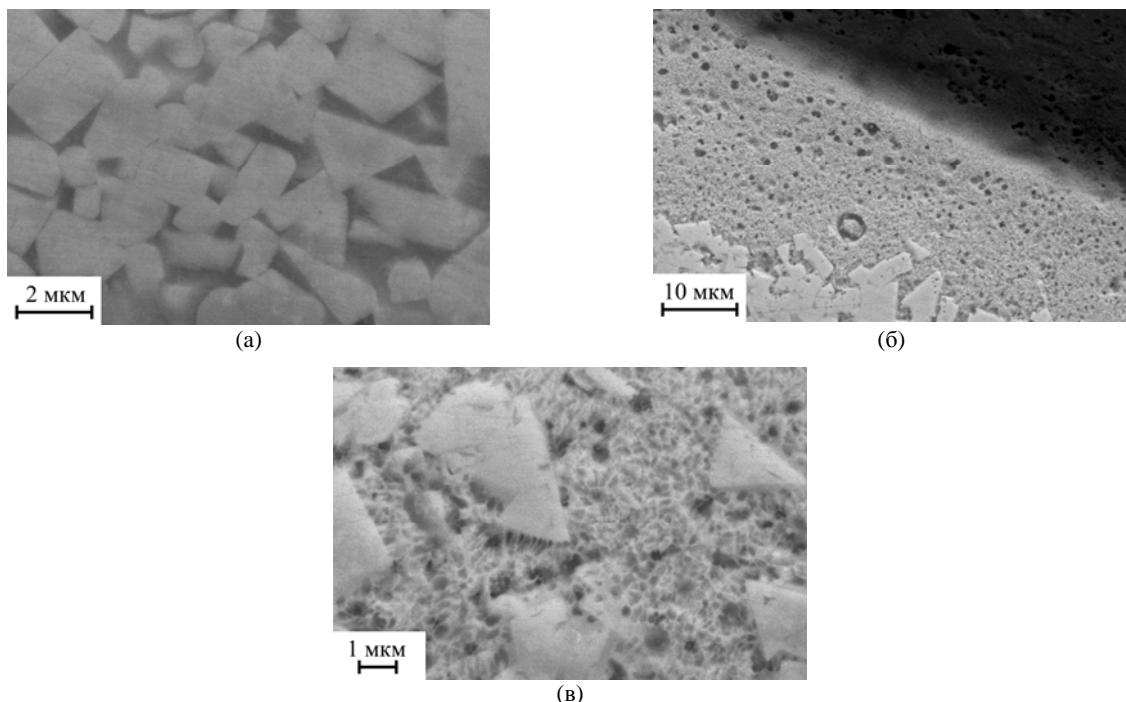


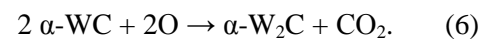
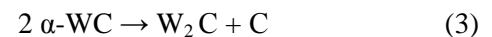
Рис. 2. Структура исходного твердого сплава (а), вторичные структуры в зоне термического влияния (б, в).

программы, использующей метод наименьших квадратов.

Гранулирование, прессование и спекание осуществляли по стандартной технологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Исследованы порошки, полученные в дистиллированной воде в течение четырех часов при максимальной энергии импульса генератора и следующих параметрах: $C = 2000$ мкФ, $U = 300$ В, $F = 100$ Гц. Под воздействием многократных искровых разрядов ($T \approx 10^4$ К) и продуктов разложения воды (кислород и водород) происходит образование измененного поверхностного слоя так называемой вторичной структуры на поверхности измельчаемого твердого сплава:



Термодинамические расчеты и рентгенофазовый анализ [4] показали, что измененный поверхностный слой вторичной структуры состоит из фаз $\beta\text{-W}$, $\beta\text{-WC}$, W_2C , размер образовавшихся зерен которых не превышает 0,5 мкм (рис. 2) с растворенным в них кобальтом и углеродом, который выделяется из карбида вольфрама. Там же присутствуют сохранившиеся зерна $\alpha\text{-WC}$. Вторичная структура имеет повышенную микротвердость (15,7 ГПа против

12,8 ГПа основы), обусловленную образованием твердых растворов, содержит множество микродефектов (поры и трещины), которые снижают прочность материала и повышают его хрупкость. При дальнейшем воздействии искровых разрядов происходит разрушение приповерхностных слоев в жидкой, паровой и твердой фазах.

Изучен механизм образования вольфрамокобальтовых частиц из жидкой, паровой и твердой фаз под действием электрической искры. Установлено, что изменение энергетических параметров приводит к реализации различных механизмов получения вольфрамокобальтовых порошков: хрупким разрушением, кристаллизацией жидкой и паровой фаз [5].

Структура и фазовый состав частиц, полученных хрупким разрушением твердого сплава, соответствуют измененному поверхностному слою, их диаметр находится в пределах от 10 до 200 мкм. Они имеют неправильную форму с «рваными краями» (рис. 3). Объемная доля осколочных частиц, которые образуются под действием термических напряжений и давления канала разряда, превышающего предел прочности хрупкой вторичной структуры, по данным морфологического анализа, составляет 10–30%.

Частицы, полученные кристаллизацией расплавленного вещества, состоят из метастабильных фаз α -W, β -W, β -WC, W_2C и имеют дендритную структуру. Ширина дендритной ячейки даже для сферических частиц размером 30–60 мкм составляет 100–500 нм, что значительно меньше размеров зерен исходного карбида вольфрама (1–10 мкм).

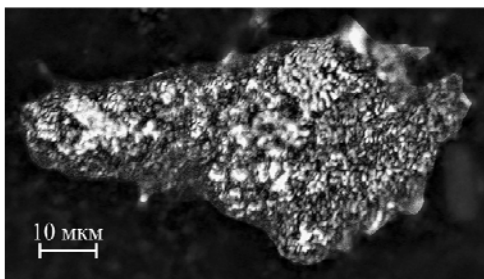


Рис. 3. Структура частицы, полученной хрупким разрушением вторичной структуры.

Большая доля сферических частиц полая (рис. 4а) или содержит множество закрытых пор, образующихся вследствие того, что часть паров жидкости не успевает покинуть частицу и после кристаллизации остается внутри нее, а также в результате изменения плотности при охлаждении от поверхности внутрь частицы. Микрорентгеноспектральный анализ с разрешением 1 мкм (рис. 4б) показывает, что кобальт и вольфрам равномерно распределены по объему каждой

сферической частицы в соотношении 7–11%Co:89–93%W. Соотношение кобальта и вольфрама во всем объеме порошка, по данным спектрального анализа, остается неизменным (8,5%Co:91,5%W). Объемная доля сферических частиц, полученных кристаллизацией из расплава при диспергировании сплава ВК8, составляет 65–85%.

Частицы, полученные кристаллизацией парообразного вещества (рис. 5), имеют кристаллическую решетку α -W и повышенное содержание кобальта (около 30%), их диаметр не превышает 1 мкм. Высокие температуры и развитая поверхность способствуют увеличению потерь углерода, чем и объясняется отсутствие углеродсодержащих фаз.

Объемная доля частиц, полученных быстрой кристаллизацией паров материала, составляет 5–10%.

Электроэрозионный порошок имеет широкий диапазон распределения частиц по размерам (рис. 6а), средний диаметр частиц по их объему составляет 8,25 мкм, его удельная поверхность – 20889 $\text{см}^2/\text{см}^3$. После высушивания средний диаметр частиц порошка по их объему увеличивается до 13,30 мкм, его удельная поверхность – 14626 $\text{см}^2/\text{см}^3$ (рис. 6б) в результате агломерации порошка, которая происходит из-за наличия адсорбированной воды и оксидной пленки на поверхности частиц.

Порошки, полученные при высоких скоростях охлаждения ($> 10^6$ К/сек), реализуемых при электроэрозионном диспергировании, могут фиксировать высокотемпературное состояние и образовывать метастабильные фазы. Стабилизацию фазового состава порошков осуществляли при их кратковременном неизотермическом отжиге в аргоне при температуре 1250°C, в результате которого метастабильные фазы распадаются и образуются стабильные фазы следующего состава: Co_2W_4C , Co_6W_6C , α -W, α -WC, $CoWO_4$, WO_2 (рис. 7). Содержание углерода при этом уменьшается с 3,6 до 2,4% в результате его взаимодействия с кислородом, адсорбированной и кристаллизационной водой. Размер образовавшихся кристаллов не превышает 100 нм. Сложные кубические карбиды Co_2W_4C , Co_6W_6C (так называемая η -фаза) менее прочны, чем бинарные, и характеризуются более низкими температурой плавления и твердостью, так как связи Me-M в сложных карбидах слабее, чем Me-C, что не позволяет использовать порошки такого состава для изготовления изделий вследствие их недостаточной механической прочности.

Для получения порошка, соответствующего стандартному твердому сплаву ВК8 (рис. 8),

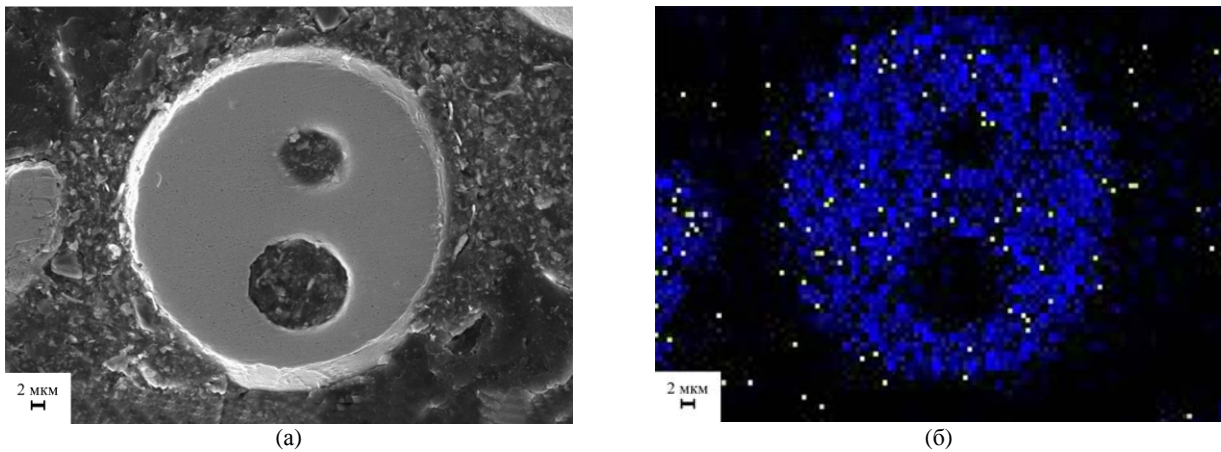


Рис. 4. Частица, полученная кристаллизацией жидкой фазы (а), распределение вольфрама и кобальта в ней (б).

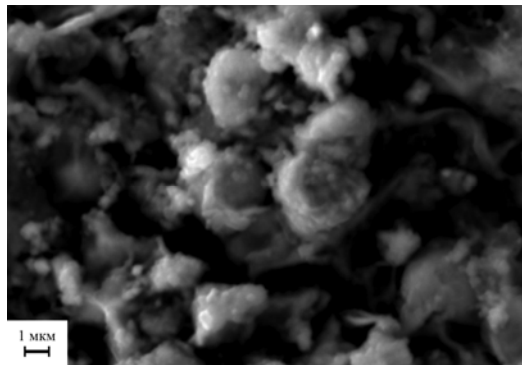


Рис. 5. Частицы порошка, полученные кристаллизацией парового материала.

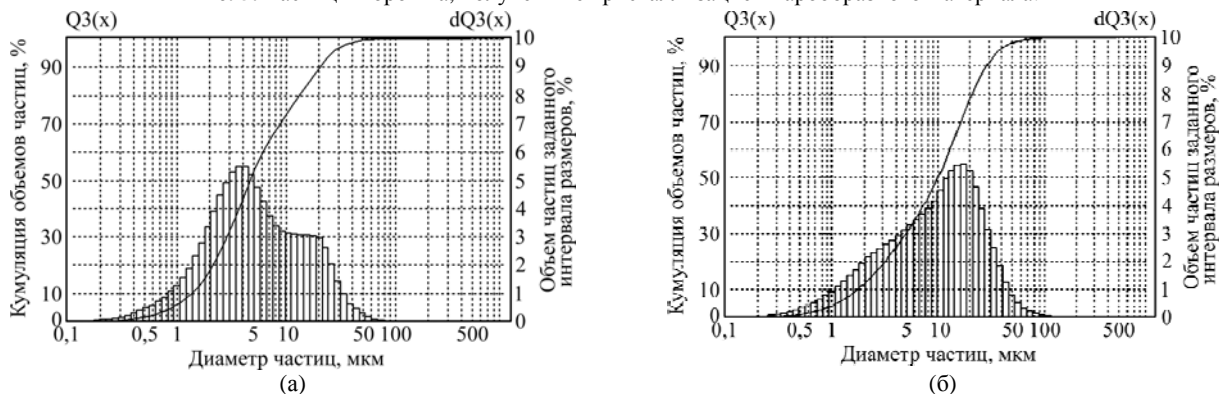


Рис. 6. Распределение по размерам объема частиц порошка, полученного электроэрозионным диспергированием (а), после высушивания (б).

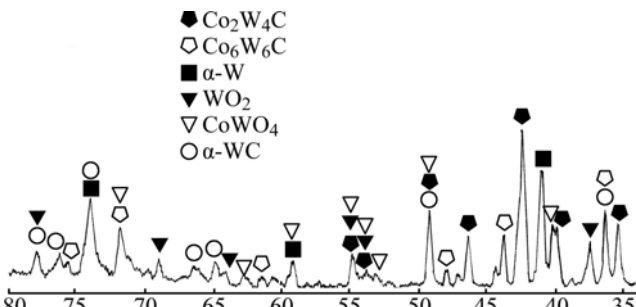


Рис. 7. Рентгенограмма порошка, полученного кратковременным отжигом при 1250°C в аргоне.

проведена карбидизация диспергированного порошка в среде CO при температуре 950°C, обеспечивающей протекание реакции и препятствующей образованию anomalно больших зерен α-WC. Она заключается в выделении

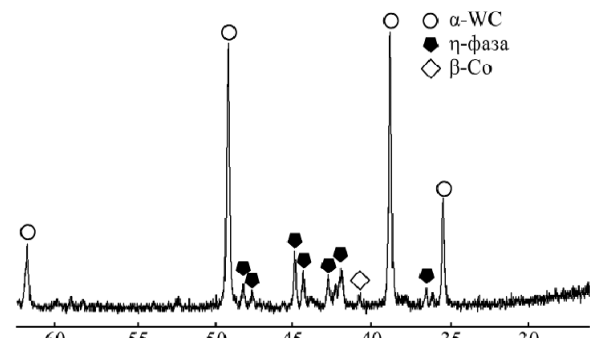


Рис. 8. Рентгенограмма порошка после карбидизации в атмосфере CO при 950°C.

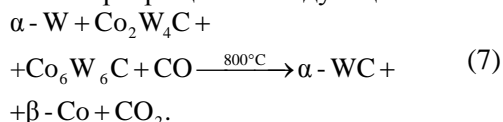
кобальта из кубических карбидов в отдельную фазу, в результате чего на последней стадии образуются частицы, состоящие из зерен карбида вольфрама, пространство между которыми заполнено кобальтом.

Механические характеристики твердых сплавов

Сплав ВК8	Предел прочности при поперечном изгибе $\sigma_{изг.}$, МПа	Микротвердость, ГПа	Твердость, НРА	Плотность ρ , г/см ³	Средний размер зерна d_{WC} , мкм
Стандартный	1670	12,8	87,5	13,6	1,4
Регенерированный	1550	13,9	89,0	13,5	0,84

В результате карбидизации все частицы электроэрозионных порошков вольфрамкобальтовых твердых сплавов ВК8 приобретают одинаковую структуру.

Общая схема превращений следующая:



Регенерированный порошок был смешан со стандартным порошком ВК8 в соотношении: 40% регенерированного + 60% стандартного с содержанием 5,4% углерода, соответствующем по химическому составу стандартной смеси для изготовления сплава ВК8 ТУ 48-19-10.4-73. Прессованием и спеканием при температуре 1450°C получен твердосплавный режущий инструмент.

Характеристики твердого сплава с добавкой регенерированных порошков представлены в таблице.

ВЫВОДЫ

1. При электроэрозионном диспергировании компактных образцов твердого сплава ВК8 термическое воздействие искрового разряда приводит к образованию измененного поверхностного слоя так называемой вторичной структуры, при разрушении которой образуются частицы вольфрамкобальтового порошка различного гранулометрического (от нескольких нм до 200 мкм), морфологического, фазового и химического составов, обусловленные разным механизмом образования частиц (из хрупкой, паровой, жидкой фазы).

2. Структура и фазовый состав частиц, полученных хрупким разрушением твердого сплава, соответствуют измененному поверхностному слою, состоящему из фаз β -W, β -WC, W₂C, с диаметром частиц в пределах от 10 до 200 мкм; частицы, полученные кристаллизацией расплавленного материала, имеют литую дендритную структуру с шириной дендритной ячейки 1–500 нм для сферических частиц размером 30–60 мкм и равномерным распределением элементов в метастабильных фазах α -W, β -W, β -WC, W₂C; частицы, полученные кристаллизацией парообразного материала, имеют кристаллическую решетку α -W с диаметром, не превышающим 1 мкм, и повышенное содержание кобальта (около 30%).

3. Кратковременный неизотермический отжиг электроэрозионных порошков в аргоне при

температуре 1250°C вызывает стабилизацию фазового состава вольфрамкобальтовых порошков (образуются хрупкие фазы сложных кубических карбидов Co₂W₄C, Co₆W₆C, а также α -W, α -WC, CoWO₄, WO₂), содержание углерода уменьшается с 3,6 до 2,4%.

4. Предложен метод докарбидизации электроэрозионных порошков в среде СО при температуре 950°C, заключающийся в выделении кобальта из кубических карбидов в отдельную фазу, в результате чего на последней стадии образуются частицы, состоящие из зерен карбида вольфрама, пространство между которыми заполнено кобальтом.

Работа выполнена при поддержке гранта №9.251.2014/К, код проекта 251.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В.С., Чувилин А.М. *Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них*. М.: МИСИС. 2001. 452 с.
2. Sasai S., Santo A., Shimizu T., Kojima T., Itoh H. Development of New Recycling System of WC-Co Cermet Scraps. *Waste Management and the Environment*, 2002, **56**, 13–22. DOI 10.2495/WM020021
3. Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Дворник М.И., Фадеев В.С. О диспергировании твердых сплавов электроэрозионным методом. *Вестник ДВО РАН*. 2003, (6), 116–123.
4. Dvornik M.I. Nanostructured WC-Co Particles Produced by Carbonization of Spark Eroded Powder: Synthesis and Characterization. *Int J Refract Met H*. 2010, **28**, 523–528.
5. Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Ершова Т.Б., Палажченко В.И. Влияние энергии и длительности искрового разряда на состав порошка, полученного электроэрозионным диспергированием твердого сплава ВК8 в воде. *ЭОМ*. 2005. (2), 15–19.

Поступила 24.03.14

Summary

Processes of the influence of low-voltage electric discharges on compact samples of tungsten-containing hard alloys are considered. In addition, conditions for obtaining composite powders of the certain phase and chemical structures, as well as their granulometric composition are analyzed. The obtained results were used when making disperse powders of tungsten-cobalt hard alloys by the electro-spark dispersion of the compact scrap of hard alloys and the hard alloys regenerated from it.

Keywords: tungsten-containing hard alloys, scrap, spark erosion dispersion, composite powders, composition, structure, properties.