

Влияние состава жидкости и энергии разряда на производительность процесса, состав и свойства частиц, образующихся при электроразрядной эрозии сплава WC-5TiC-10Co

М. Дворник^{a*}, А. Бурков^a, Е. Михайленко^a,
Н. Власова^a, С. Николенко^a, Н. Коновалова^b

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Хабаровский федеральный исследовательский центр ДВО РАН, Хабаровск, 680042, Россия
^bИнститут тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН,
Хабаровск, 680063, Россия
*e-mail: Maхххх80@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022

После доработки 04.01.2023

Принята к публикации 11.01.2023

Повышение твердости и износостойкости порошковых сплавов и покрытий за счет использования ультрамелкозернистых порошков и метастабильных фаз является перспективным направлением в порошковой металлургии. Представлены исследования процесса получения ультрадисперсных порошков электророзионным диспергированием отходов твердого сплава WC-5TiC-10Co. Предложена эмпирическая модель, описывающая зависимость производительности процесса от энергии разряда и свойств жидкости. Исследована зависимость химического и фазового составов полученного порошка от состава жидкости и удельных энергозатрат. Изучено влияние энергии разряда на морфологический состав и средний диаметр частиц. Выявлено, что образование метастабильного твердого раствора (W, Ti)C и уменьшение концентрации кобальта вызывают увеличение твердости образующихся сферических частиц с 1410 HV_{0,05} до 2540 HV_{0,05}.

Ключевые слова: электроразрядная эрозия, метастабильная фаза, WC-TiC-Co, сферическая частица, цементированный карбид, рециркуляция, твердость

УДК 537.528:620.19

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.34>

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию высокой прочности, твердости и износостойкости твердые сплавы находят широкое применение в промышленности [1–9]. Получение из порошков WC-Co и WC-TiC-Co ультрамелкозернистых порошков и твердых сплавов с высокой твердостью и износостойкостью является важным направлением порошковой металлургии в настоящее время [3, 10–16]. Значительная часть твердых сплавов производится из порошков, полученных в результате их переработки. Из-за высокой твердости, прочности и химической стойкости твердые сплавы приходится перерабатывать дорогостоящими химическими способами с использованием опасных и вредных реагентов [17–19]. Электророзионное диспергирование (ЭЭД) является одним из перспективных альтернативных методов получения порошков без использования этих опасных и дорогостоящих реагентов [20–35].

ЭЭД основано на образовании частиц во время искрового разряда в диэлектрической

жидкости. Под действием искрового или дугового разряда поверхность электродов нагревается до 10⁴ °C [36–38], что приводит к плавлению и кипению исходного материала внутри образующегося в процессе парового пузыря. После завершения искрового разряда пузырек пара схлопывается, а расплавленный и кипящий материал выбрасывается в межэлектродный промежуток и охлаждается со скоростью 10⁶–10⁹ °C/c [39]. В результате закалки образуются наноразмерные [20, 21, 25, 26, 35, 40, 41], ультрамелкозернистые [27, 31, 32, 42, 43] и аморфные частицы сферической формы. Эти сферические частицы, полученные методом ЭЭД, могут быть использованы в производстве ультрамелкозернистого твердого сплава, 3D-печати для изготовления индивидуальных изделий сложной формы [44–46] и нанесения покрытий методом высокоскоростного газопламенного напыления [47]. Такие сферические частицы дешевле [48] и качественнее, чем сферические частицы, полученные другими методами [49–51]. В последнее

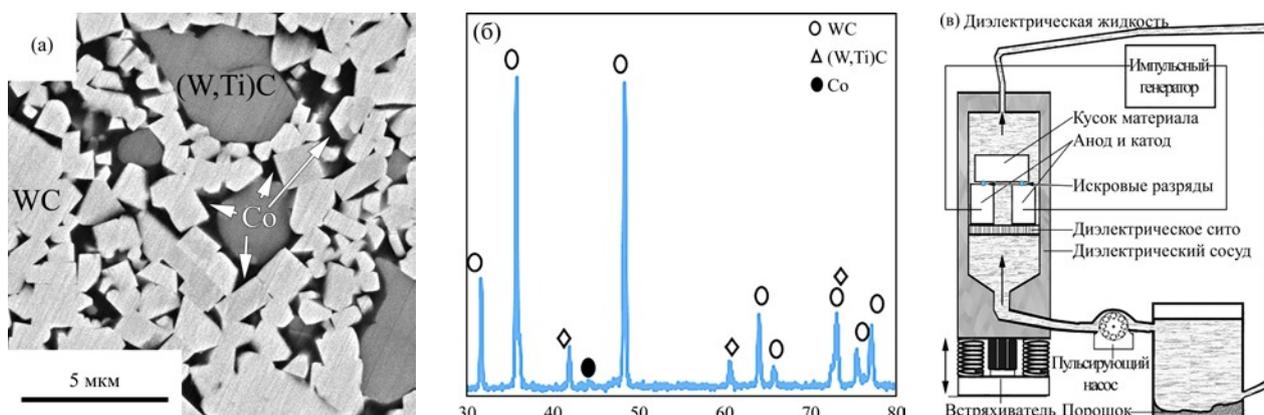


Рис. 1. Микроструктура (а) и фазовый состав (б) исходного твердого сплава WC-5TiC-10Co. Установка для ЭЭД массивных кусков (в).

время ведутся работы по получению метастабильных фаз с более высокими механическими свойствами по сравнению со стабильными.

Применение ЭЭД ограничено низкой производительностью существующего оборудования, большими энергозатратами, трудностями контроля химического, фазового и гранулометрического составов, микроструктуры и свойств получаемых порошков [20–23, 25–29, 40]. Низкая производительность традиционного оборудования, используемого для электроэрозионной (ЭЭО) и микроэлектроэрозионной обработки, обусловлена низкой энергией разряда (обычно менее 1 Дж) и наличием всего двух электродов [39, 52, 53]. Применение специальных установок для ЭЭД [32, 33], различных жидкостей, мощных (до 40 кВт) и высокоэнергетических (до 6 Дж) импульсов позволяет повысить производительность, снизить энергозатраты и улучшить контроль за химическими и фазовыми составами. Отсутствие моделей, описывающих влияние жидкостного состава и энергии импульсов при ЭЭД WC-TiC-Co на производительность, энергоёмкость, микроструктуру, свойства, химический, фазовый и гранулометрический составы порошков, получаемых в таких установках при высокой энергии разряда в различных жидкостях, не позволяет подобрать оптимальные условия [20–23, 25–29, 31, 32, 54].

Целью данной работы является изучение влияния средней энергии разряда, состава и свойств жидкостей (вода, этанол, изопропанол, глицерин, трансформаторное масло) на производительность, энергоёмкость, химический, фазовый, морфологический и гранулометрический составы порошков и твердость частиц, полученных ЭЭД твердого сплава WC-5TiC-10Co на специальной установке.

МЕТОДИКА

Исходным материалом для ЭЭД служил среднезернистый твердый сплав WC-5TiC-10Co (85% WC, 5% TiC и 10% Co) образцов

(5,25×6,5×20 мм) производства компании «Кировоградский завод твердых сплавов» (рис. 1а,б). ЭЭД, выполненное на специальной установке (рис. 1в), состоящей из генератора импульсов, сосуда с внутренним диаметром 60 мм, неподвижных электродов WC-5TiC-10Co (анод и катод), встряхивателя (вибрационное сито FRITSCHE Analysette 3), перистальтического насоса (EcoLine VC-280), сосуда для оттаивания, трубки и кабеля. В сосуд подавался один незакрепленный кусок сплава WC-5TiC-10Co. Диэлектрическая жидкость, используемая для ЭЭД, постоянно прокачивалась через сосуд с электродами и уносила образовавшийся порошок в сосуд для оттаивания. Использовали пять диэлектрических жидкостей: дистиллированную воду, этанол, глицерин, изопропанол и трансформаторное масло ГК-1. Диспергирование осуществляли до тех пор, пока масса порошка не достигала примерно 4 г. Для исследования влияния энергии импульса проводили ЭЭД в шести различных режимах с напряжением холостого хода $U_0 = 80$ В, 120 В, 165 В, 205 В, 250 В и 300 В. Средняя энергия разряда (E_d) и длительность (t_f) рассчитывались на основе вольт-амперных характеристик, которые измерялись с помощью аналого-цифрового модуля. Этот модуль подключался к аноду и катоду через делитель напряжения ($R_1 = 1,94 \text{ } \Omega$, $R_2 = 270 \text{ } \Omega$) и шунт ($R = 1500 \text{ мк}\Omega$). Частота дискретизации составляла 45 кГц.

После ЭЭД электроды взвешивали на весах Mettler Toledo M1-54 для измерения массы полученных порошков. Далее порошки сушили при 600 °С в вакуумной печи Carbolite STF. Один образец порошка, полученного в масле, дополнительно обрабатывали при 1300 °С. Гранулометрический состав порошков, полученных в воде, определяли с помощью лазерного гранулометрического анализатора Analysette 22 Microtec (погрешность 5%). На содержание углерода указывал анализатор EMIA 320V2. Фазовый

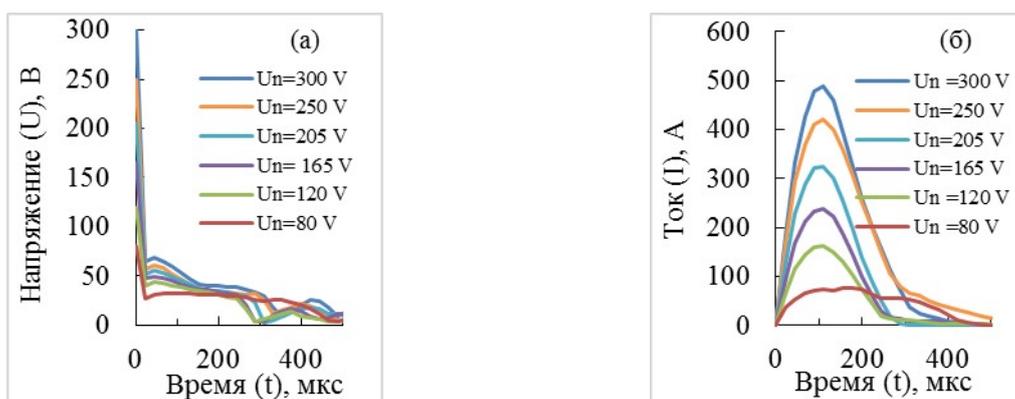


Рис. 2. Зависимость среднего напряжения (а) и тока (б) в импульсах.

анализ порошка проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

Морфологию порошков, микроструктуру отдельных частиц и сплавов исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов EVO 40 и Tescan Vega. Массовую концентрацию вольфрама, титана и кобальта в полученных полированных частицах определяли детектором X-Max 80 SDD-EDXS. Исследовали микроструктуру сферических частиц после их включения в эпоксидную смолу и полировки. Твердость по Виккерсу исходного сплава и отдельных частиц определяли в пяти точках с помощью твердомера ПМТ-3М при нагрузке, равной 50 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае ЭД в объемном слое протекание одного импульса напряжения приводит к формированию цепочки из n разрядов [33]. В условиях эксперимента с тремя электродами (рис. 1в) происходит два разряда и образуются четыре кратера. Измерения показали, что суммарная эрозия анода и катода равна суммарной эрозии незакрепленного электрода, который содержит и анод, и катод. Следовательно, разрядные энергии одновременно проходящих разрядов должны быть равны между собой. Напряжение в разряде (U) в n раз меньше напряжения в импульсе, а величина тока в разряде (I) эквивалентна току в импульсе (рис. 2б). Энергию разряда можно рассчитать путем интегрирования произведения тока и напряжения по времени (t):

$$E_d = \int_0^{t_i} \frac{U}{n} \times I dt, \quad (1)$$

где U – напряжение в разряде; I – величина тока в разряде; n – количество разрядов; t – время.

Основная часть энергии разряда расходуется на нагрев массы электродов, помимо кипячения и пиролиза жидкости в межэлектродном промежутке [55]. Небольшая часть энергии затрачивается на нагрев и плавление материала, который

затем превращается в частицы. При получении частиц из жидкой фазы нагревание выше температуры плавления и дальнейшее образование паровой фазы не требуется, поэтому мы относим затраты на эти процессы к потерям.

Существуют полуэмпирические и эмпирические модели ЭЭО, основанные на решениях задачи теплопроводности, которые позволяют рассчитать эрозию за один разряд (PPD) [52, 56–58]. Эти зависимости имеют общие свойства: ускоренный рост объема расплава при увеличении энергии разряда от 0 до 0,01–0,1 Дж, описываемый степенной зависимостью, линейный рост массы при увеличении энергии разряда от 0,01–0,1 до 1–2 Дж и резкое замедление роста при энергии разряда 1–2 Дж. Тогда PPD зависит от эффективности теплопередачи от канала разряда к материалу в кратере (η), теплофизических свойств материала и потерь энергии при пробое диэлектрика (E_c). Пренебрегая величиной эрозии при малой энергии разряда, наработку порошка за разряд можно представить в виде линейной зависимости от энергии разряда:

$$PPD = \frac{\eta \times (E_d - E_c)}{L_v + c_p (T_m - T_0)}, \quad (2)$$

где $c_p = 0,239$ Дж/(г·К) – теплоемкость сплава WC-5TiC-10Co; $T_0 = 20$ °С – начальная температура, $T_m = 3100$ °С – температура плавления наиболее тугоплавкой фазы ((W, Ti)C), $L_v = 424$ Дж/г – скрытая теплота плавления сплава; η – эффективность теплопередачи; E_c – потери энергии при пробое диэлектрика; E_d – энергия разряда.

Общее количество энергии, необходимое для нагрева и плавления одного грамма сплава WC-5TiC-10Co, составляет 1,2 кДж. Впоследствии мы можем рассчитать удельный расход энергии (SEC):

$$SEC = \frac{E_d}{PPD}. \quad (3)$$

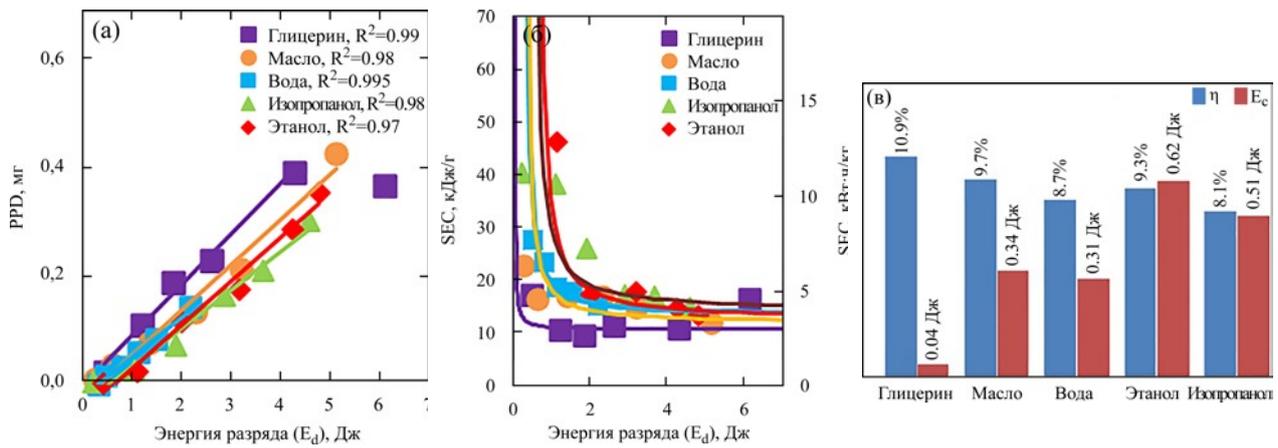


Рис. 3. Зависимости PPD (а) и SEC (б) от энергии разряда, η и E_c (в) для жидкостей.

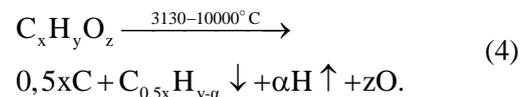
PPD линейно возрастает с увеличением энергии разряда до 5 Дж (рис. 3а) в соответствии с моделью (2). Этот рост обеспечивается высокой мощностью в разряде (15–40 кВт), которая в несколько раз превышает мощность импульсов, используемых для ЭЭО (0,01–10 кВт) [32, 52, 57]. Рост PPD прекращается только при максимальной энергии разряда около 6 Дж в глицерине (выброс на рис. 3а). Зависимость SEC (рис. 3б) от энергии разряда на основе уравнений (2) и (3) принимает вид гиперболы. При уменьшении энергии разряда резко возрастает SEC из-за увеличения потерь энергии при пробое диэлектрика.

За счет использования мощных разрядов эффективность процесса (8–11%) (рис. 3б) также оказалась выше, чем при ЭЭО. Наибольшая эффективность была достигнута в глицерине (10,9%) и масле (9,7%) (рис. 3в), что обусловлено высокой диэлектрической прочностью и вязкостью этих жидкостей. Высокая вязкость обеспечивает более высокое давление над точкой нагнетания и способствует более эффективному удалению материала из кратера. Наблюдается тенденция к увеличению пробивных потерь (рис. 3в) от 0,04 Дж (глицерин) до 0,62 Дж (этанол) с увеличением эффективности переноса энергии. Вероятно, увеличение E_c и уменьшение η происходят по одним и тем же причинам. Благодаря сочетанию высокого КПД и низких пробивных потерь SEC в глицерине и масле в 1,1–8 раз ниже, чем в других жидкостях, что подтверждено исследованиями [48, 59].

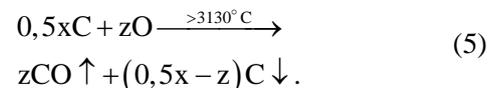
СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА

Вследствие взаимодействия порошка с продуктами пиролиза жидкостей происходит изменение химического состава, что вынуждает проводить химико-термическую обработку порошка перед его использованием [27, 29]. Пиролиз происходит в паровом пузыре вблизи разрядного канала и поверхности расплава

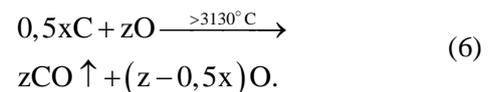
(рис. 2а) при температурах от 130 до 10 000 °С. В результате пиролиза образуются различные молекулы и ионы, которые растворяются в жидкости, испаряются при ЭЭД или сушке порошка, взаимодействуют с частицами или остаются в порошке. Около половины углерода остается в порошке в виде углеводов, которые удаляются при высокотемпературной сушке в вакууме [27, 48]. Наибольшее влияние на состав порошка оказывают отдельные атомы углерода, водорода и кислорода. В упрощенном виде разложение исходной жидкости на атомы углерода, кислорода, водорода и молекулы углеводов можно представить в виде реакции:



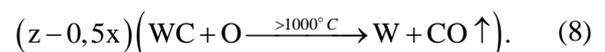
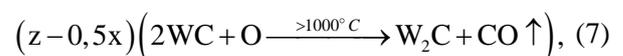
Углеводороды полностью удаляются из порошка при вакуумной сушке. Оставшийся углерод (0,5x) частично или полностью взаимодействует с кислородом внутри газового пузыря вблизи расплава. При избытке углерода (0,5x > z) от этого взаимодействия образуется СО и свободный углерод:



При недостатке углерода (0,5x < z) сохраняется свободный кислород:



Этот кислород снижает общее содержание углерода в порошке, реагируя с углеродом карбида вольфрама, что приводит к образованию W_2C или W:



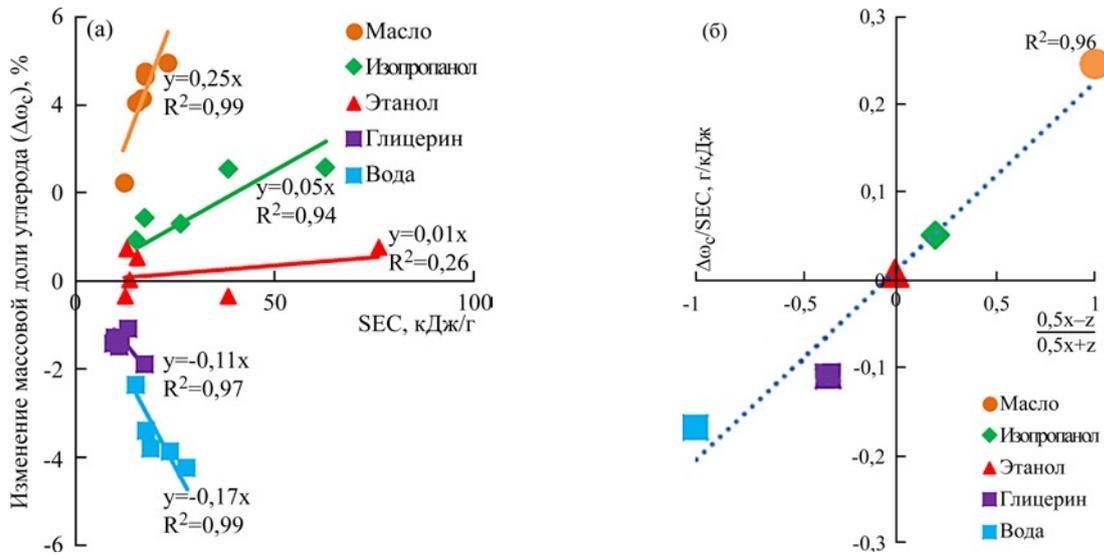


Рис. 4. Зависимость изменения содержания углерода ($\Delta\omega_c$) от SEC (а) и зависимость изменения содержания углерода на единицу энергии ($\Delta\omega_c/SEC$) от соотношения атомов в молекулах жидкости $(0,5x-z)/(0,5x+z)$.

Таким образом, на один моль диссоциированной жидкости образуется $(0,5x-z)$ свободных атомов углерода. На диссоциацию жидкости тратится определенная постоянная доля затраченной энергии. Приблизительное значение энергии диссоциации одной молекулы определяется числом образовавшихся из нее атомов углерода и кислорода $(0,5x+z)$. Тогда изменение массовой концентрации углерода можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta\omega_c \approx \frac{0,5x-z}{0,5x+z} SEC \times k \times A_r(C), \quad (9)$$

где k – константа, характеризующая отношение доли энергии разряда, затраченной на диссоциацию жидкости, к среднему значению энтальпии образования углерода и кислорода; $A_r(C)$ – атомная масса углерода.

Анализ содержания углерода в полученных порошках после сушки подтвердил, что его изменение пропорционально SEC (рис. 4а). Количество добавленного или удаленного углерода на единицу потребленной энергии, показанное на рис. 4а, пропорционально соотношению атомов в используемой жидкости, описанному в уравнении (9) (рис. 4б).

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Основным изменением фазового состава всех полученных порошков (рис. 5а–д) является полное исчезновение фазы WC, занимавшей 67% объема в микроструктуре исходного сплава WC-5TiC-10Co (рис. 1а), пики которого были наиболее интенсивными (рис. 1б). Причиной исчезновения фазы WC является ее полное растворение в TiC, то есть при ЭЭД карбид вольфрама, массовая доля которого составляет 85%, полностью растворяется в карбиде титана,

массовая доля которого составляет 5%. Согласно фазовой диаграмме, растворимость WC в TiC возрастает до 100% при температуре WC (2530 °C) [60]. Образовавшийся карбид (Ti,W)C плавится при 3130 °C, а затем быстро остывает. Высокая скорость охлаждения (~ 106 °C/c) не позволяет карбиду вольфрама образоваться в виде отдельной фазы. При высокотемпературном отжиге (1300 °C) полученного в масле порошка в вакууме фаза WC выделяется в виде отдельных кристаллов, пики которых хорошо видны на дифрактограммах (рис. 5е). При ЭЭД в кислородсодержащих жидкостях (воде, глицерине, изопропанол и этаноле) образуются фазы W_2C и W (рис. 5а–г) за счет взаимодействия WC с кислородом (7), (8). Кроме того, во всех полученных порошках в результате термического разложения WC образуется определенное количество W_2C . Количество фаз W_2C и W уменьшается с увеличением энергии разряда из-за уменьшения SEC (рис. 5а–д).

МОРФОЛОГИЯ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ

Все полученные порошки (рис. 6а–г, рис. 7) состоят из сферических частиц диаметром до 150 мкм, полученных в результате кристаллизации жидкой фазы, и наноразмерных частиц диаметром до 150 нм (рис. 6б) от кристаллизации паровой фазы и пиролиза жидкости. Диаметры наночастиц, зависящие от температуры разрядного канала [20, 30, 41], мало влияют на средний диаметр частиц, так как находятся в виде агломератов, близких по размеру к сферическим частицам. Средний диаметр сферических частиц зависит от объема струи расплава, выбрасываемой из кратера, а также от свойств материала. Если предположить, что увеличение

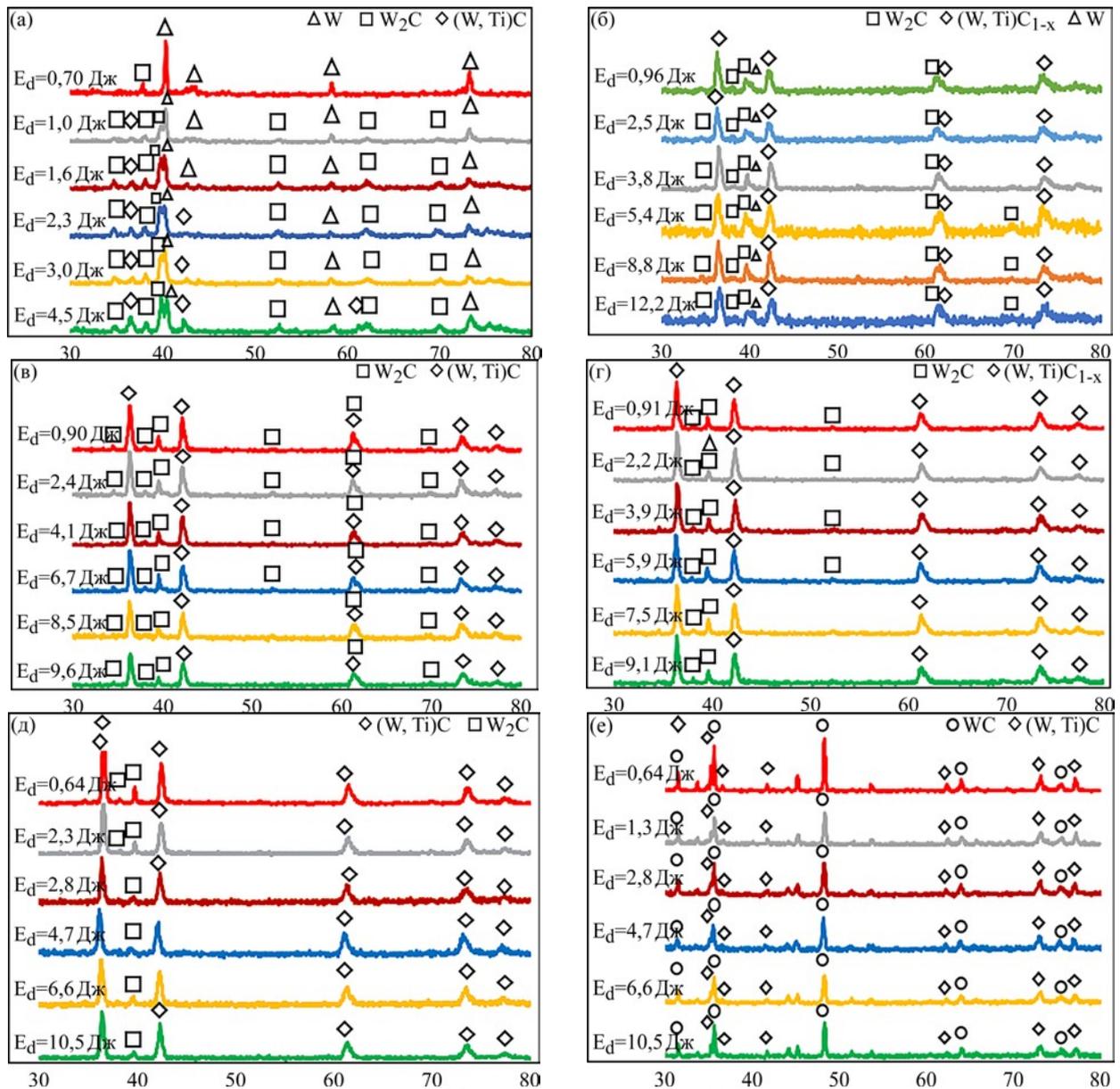


Рис. 5. Фазовый состав порошков, полученных ЭЭД в воде (а), глицерине (б), этаноле (в), изопропаноле (г), масле (д) и масле после термообработки при 13000 °С (е).

энергии разряда приводит к пропорциональному увеличению объема каждой частицы, то число образующихся частиц будет постоянным. Затем мы можем определить средний объемный диаметр частиц:

$$d = \sqrt[3]{\frac{PPD \times 6}{\rho \times n_p \times \pi}}, \quad (10)$$

где $\rho = 13,1 \text{ г/см}^3$ – плотность сплава WC-5TiC-10Co; n_p – число образующихся частиц.

Следует отметить, что полученные порошки являются полидисперсными (рис. 6д), поэтому реальное число частиц будет отличаться от n_p . Зависимость среднего диаметра частиц, полученных методом ЭЭД в воде (рис. 6е), от энергии разряда удовлетворительно описывается представленным уравнением (10). Наблюдаемая

тенденция к увеличению диаметра частиц с ростом энергии разряда (рис. 6а–г) характерна для всех жидкостей.

На поверхности всех сферических частиц (рис. 7) размещены округлые вольфрам-содержащие кристаллы (или дендриты) диаметром или шириной от 100 до 600 нм. Внутри все эти частицы состоят из одинаковых округлых зерен (W, Ti)C диаметром от 0,5 до 1 мкм с включениями W или W₂C на поверхности (рис. 8а–г). Пространство между зернами заполнено кобальтом. Содержание кобальта в частицах в полтора раза ниже (4–7%), чем в исходном сплаве (10%) (рис. 9а,б). Происходит снижение концентрации кобальта в сферических частицах по мере его выкипания из расплава из-за того, что его температура кипения (2870 °С) ниже температуры кипения карбида (W, Ti)C (3100 °С). В результате такого

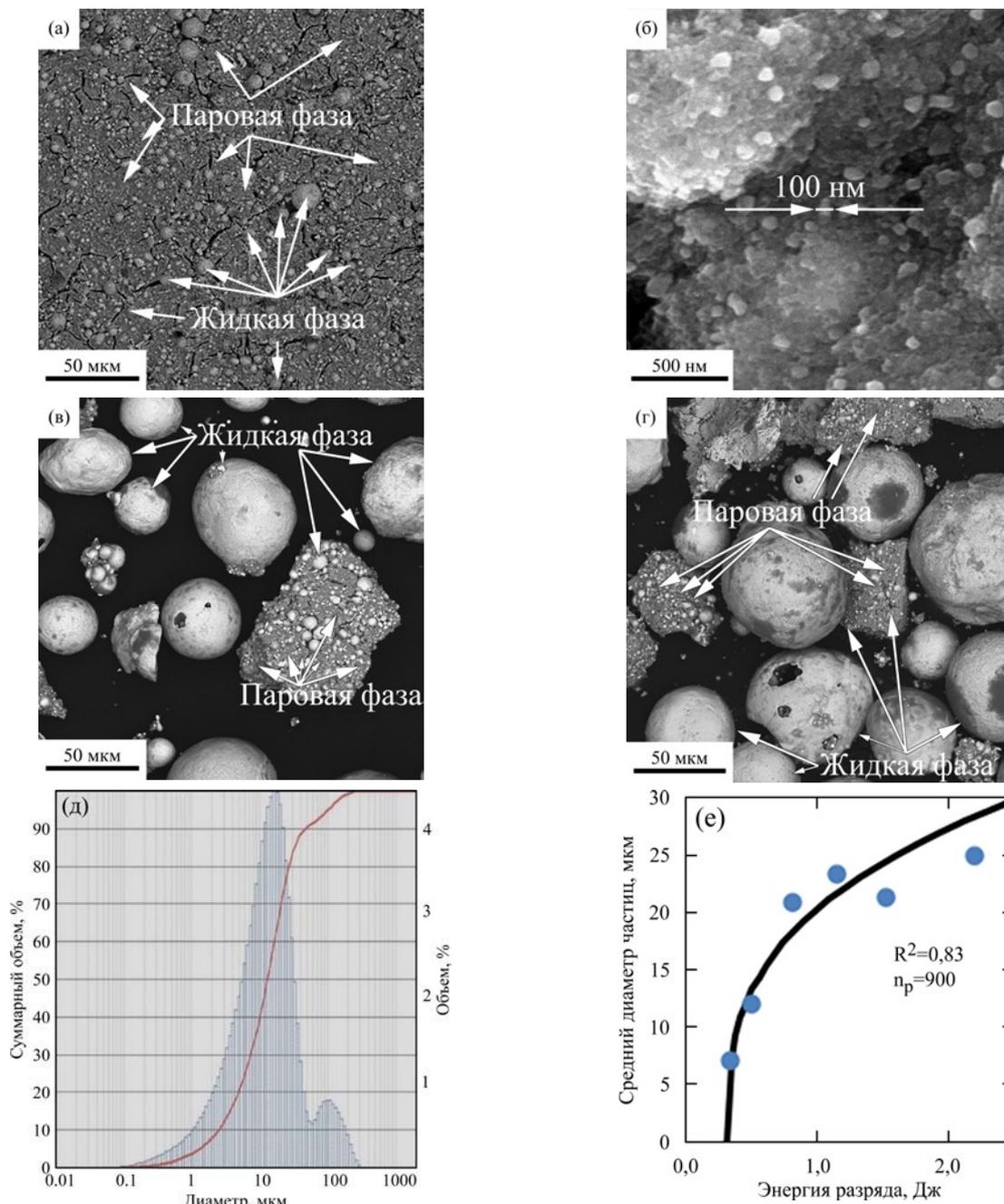


Рис. 6. Частицы, полученные методом ЭЭД в воде при средней энергии разряда 0,34 Дж (а, б), 0,82 Дж (в) и 1,15 Дж (г), гранулометрический состав порошка, полученного при $E = 0,82$ Дж (д) и зависимость среднего диаметра частиц от энергии разряда (е).

выкипания кобальта его содержание в агломератах увеличивается с 10 до 35–45% (в 3–5 раз) (рис. 7в,г). Можно оценить массовую долю частиц, полученных из жидкой и паровой фаз. Массовая доля жидкой фазы составляет 85–95%, паровой фазы – 5–15%. В частицах порошка, полученного в масле после термообработки, видны пластинчатые кристаллы WC (рис. 8д,е), выросшие из метастабильного твердого раствора (W, Ti)C в наиболее энергетически выгодных направлениях. Благодаря высокому содержанию пластинчатых и призматических карбидных зерен такие материалы сочетают в себе высокую твердость и трещиностойкость [27, 29].

ТВЕРДОСТЬ ЧАСТИЦ

Благодаря высокому содержанию метастабильного карбида (W, Ti)C, уменьшенному диаметру зерна и низкому содержанию кобальта (4–7% вместо 10%) твердость всех полученных сферических частиц была значительно выше, чем у исходного WC–5TiC–10Co (1410HV) и других средне-зернистых сплавов WC–5TiC–10Co [1, 8, 9] (рис. 10). Полученные в масле частицы, преимущественно состоящие из метастабильного твердого раствора (W, Ti)C, обладают наибольшей твердостью (2540HV_{0,05}), которая выше твердости ультрамелкозернистого сплава WC–5TiC–Co (2010 HV) [9]. Твердость частиц

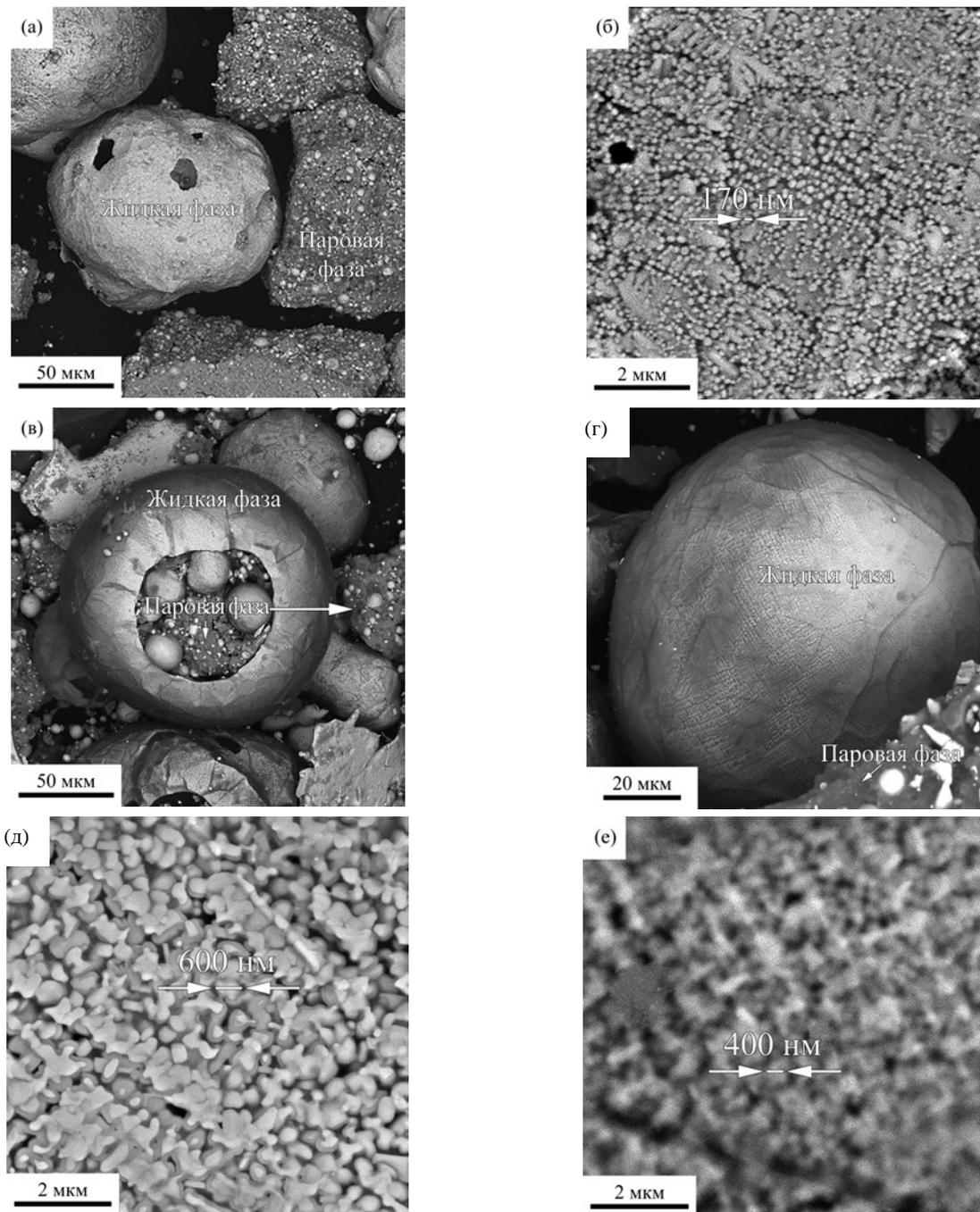
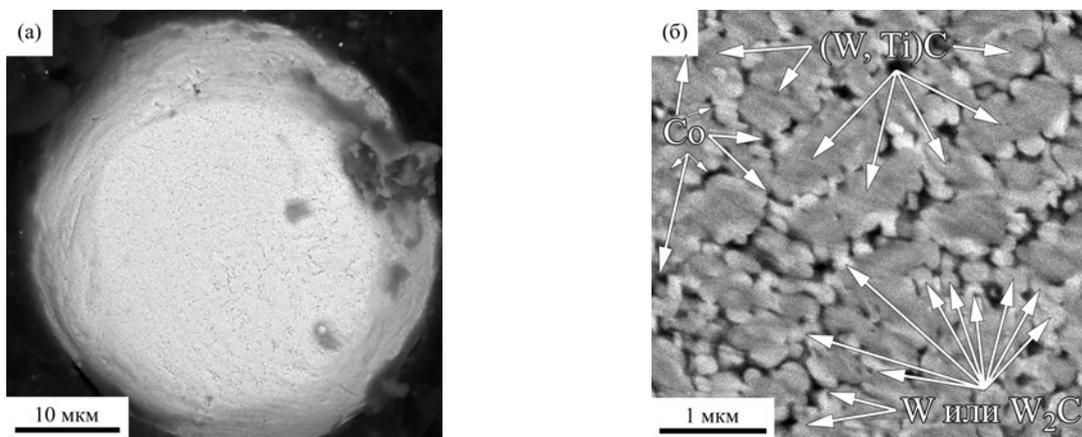


Рис. 7. Частицы, полученные методом ЭЭД в воде (а, б), этаноле (в, г) и масле (д, е) при самых высоких энергиях разряда ($U_0 = 300$ В).



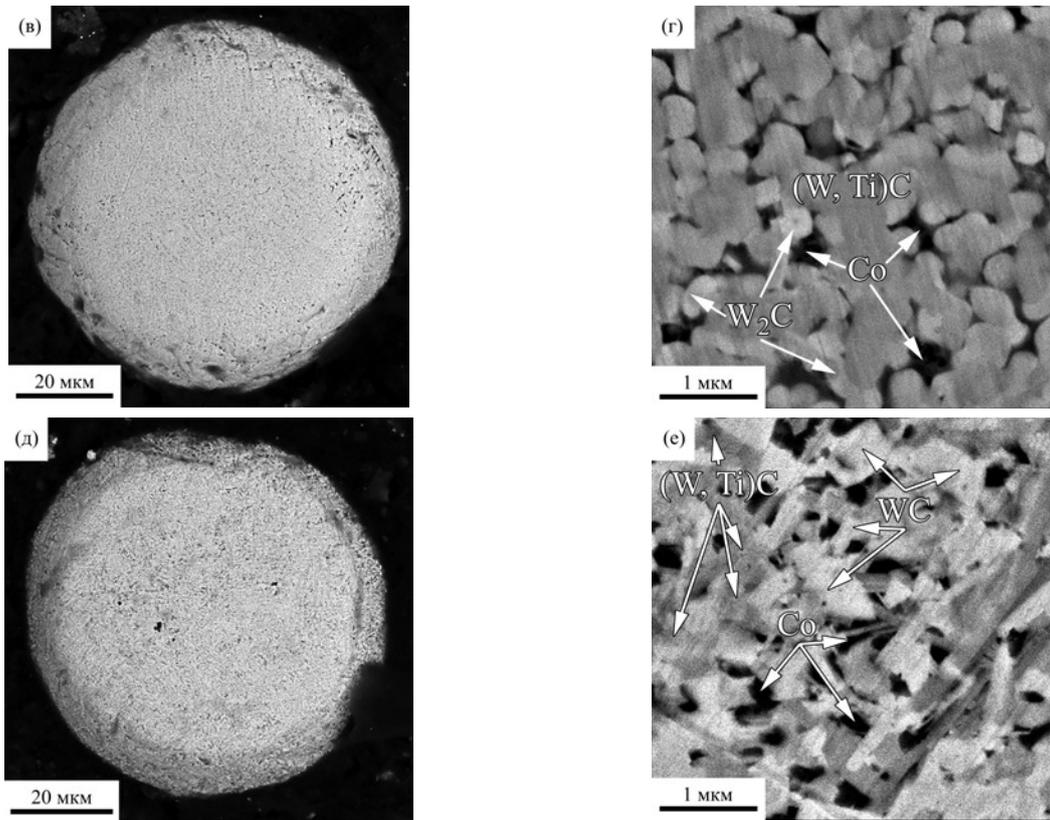


Рис. 8. Сечения частиц, полученных в воде (а, б), масле (в, г) и в масле после термообработки при 1300 °С (д, е).

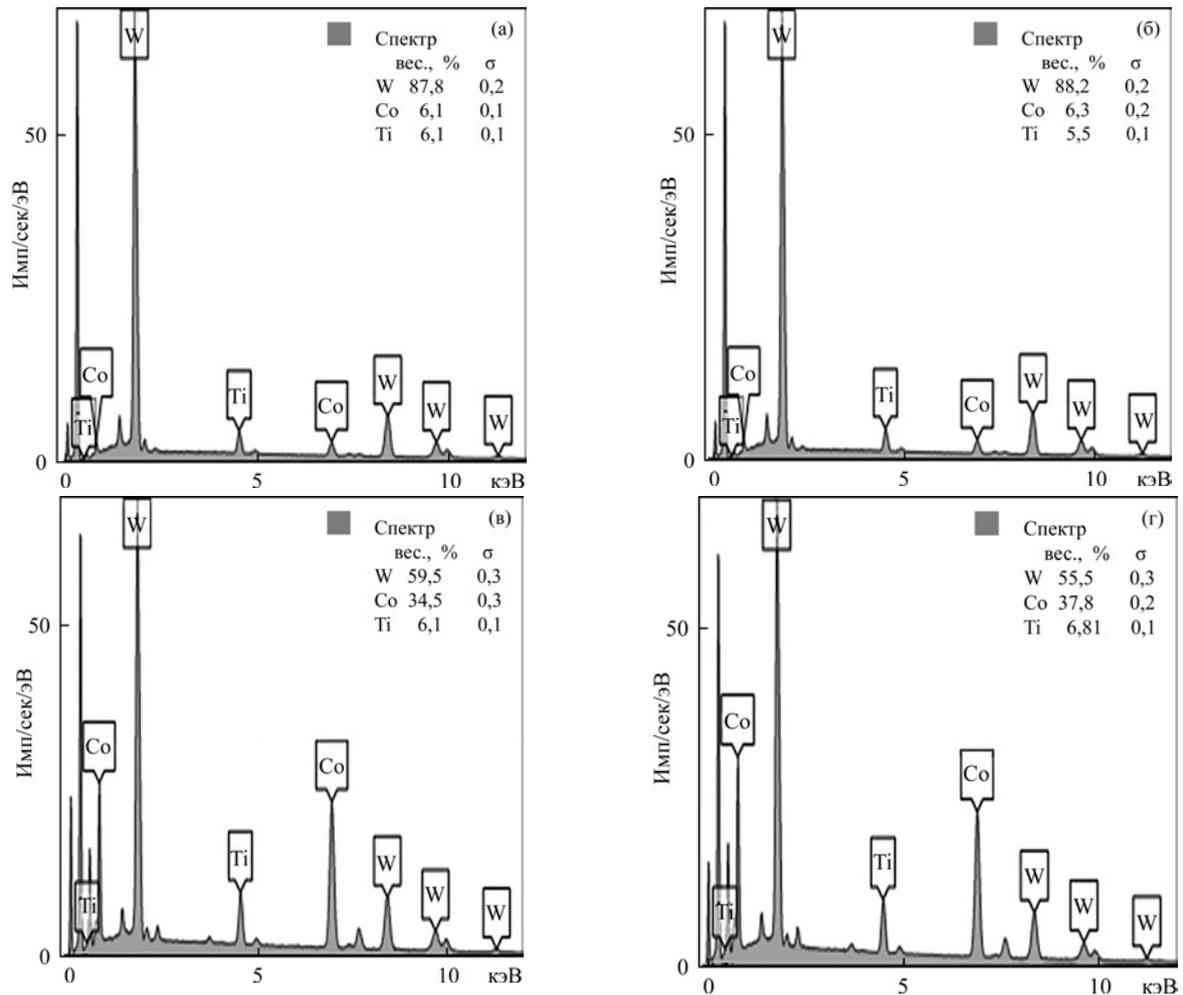


Рис. 9. Массовая концентрация вольфрама, титана и кобальта в сферических частицах (а, б) и наноразмерных частицах (в, г), полученных в воде (а, в) и масле (б, г).

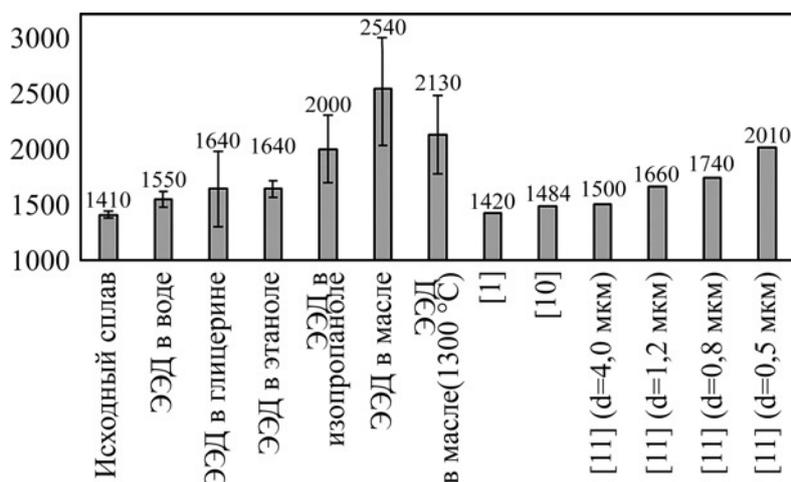


Рис. 10. Твердость по Виккерсу ($HV_{0,05}$) исходного сплава WC-5TiC-10Co, его аналогов и полученных частиц.

увеличивается с уменьшением содержания фаз W_2C и W . После термообработки частиц их твердость снижается до $2070HV_{0,05}$ за счет распада метастабильной фазы $(W, Ti)C$ и образования твердых пластинчатых зерен WC . Полученные ЭЭД порошки после корректировки содержания углерода могут быть использованы в порошковой металлургии для получения ультрамелкозернистых твердых сплавов и покрытий с повышенной твердостью.

ВЫВОДЫ

- В результате проведенных исследований установлены зависимости производительности, удельных энергозатрат, состава, структуры и свойств порошков от условий ЭЭД твердого сплава WC-5TiC-10Co. Масса порошка, полученного в один разряд, зависит от энергии разряда, эффективности передачи энергии в процессе ЭЭД (8,1–10,9%). При увеличении энергии разряда от 0,3 до 5 Дж наблюдается линейный рост эрозии за разряд от 0,03–0,05 мг до 0,3–0,4 мг. Удельные энергозатраты при этом уменьшаются и асимптотически приближаются к постоянному значению (3–4,5 кВтч/кг). Увеличение объема образующихся частиц в одном разряде с повышением его энергии приводит к пропорциональному увеличению среднего объема образующихся частиц и соответствующему увеличению их среднего диаметра.

- Образуются сферические частицы (85–95% массы), состоящие в основном из метастабильных зерен $(W, Ti)C$ диаметром от 0,15 до 0,5 мкм, пространство между которыми заполнено кобальтом. Содержание кобальта, выкипающего при плавлении карбидов, в сферических частицах уменьшилось в 1,5–2,5 раза (с 10% до 4–7%). При этом содержание кобальта в наноразмерных частицах (5–15% масс), полученных при кристаллизации паровой фазы, увеличилось в 3–5 раз (до 35–45%). Обнаружено,

что изменение концентрации углерода по знаку и модулю зависит от удельных энергозатрат и специфического различия атомов углерода и кислорода в молекуле жидкости.

- Под тепловым воздействием искры все фазы в исходном сплаве WC-TiC-Co полностью плавятся и происходит полное растворение WC в TiC . Образование скелета метастабильного карбида $(W, Ti)C$, уменьшение диаметра зерна и снижение содержания кобальта привели к повышению твердости сферических частиц, полученных в воде, глицерине, этаноле, изопропанолe и масле до $1550HV_{0,05}$, $1640HV_{0,05}$, $1640HV_{0,05}$, $2000HV_{0,05}$ и $2540HV_{0,05}$ соответственно. При нагреве до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ из карбида $(W, Ti)C$ выделяются пластинчатые карбиды WC , что приводит к снижению твердости полученных частиц в масле до $2070HV_{0,05}$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Buravlev, I.Y., Shichalin, O.O., Papynov, E.K., Golub, A.V., et al., WC-5TiC-10Co hard metal alloy fabrication via mechanochemical and SPS techniques, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2021, vol. 94, 105385.
- Chen, J., Gong, M.F. and Wu, S.H., Flank wear mechanism of WC-5TiC-10Co cemented carbides inserts when machining HT250 gray cast iron, *Appl. Mech., Mater.*, 2014, vols. 670–671, p. 517.
- Guo, Z.X., Xiong, J., Yang, M., Dong, G.B., et al., Tool wear mechanism of WC-5TiC-10Co ultrafine cemented carbide during AISI 1045 carbon steel cutting process, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, vol. 35, p. 262.
- Lantcev, E., Nokhrin, A., Malekhonova, N., Boldin, M., et al., Study of the impact of graphite on the kinetics of SPS in nano- and submicron WC-10%

- Co powder compositions, *Ceramics*, 2021, vol. 4, no. 2, p. 331.
5. Lantsev, E.A., Malekhonova, N.V., Nokhrin, A.V., Chuvil'deev, V.N., et al., Spark plasma sintering of fine-grained WC hard alloys with ultra-low cobalt content, *J. Alloys Comps.*, 2021, vol. 857, 157535.
 6. Shichalin, O.O., Buravlev, I.Y., Portnyagin, A.S., Dvornik, M.I., et al., SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder, *J. Alloys Comps.*, 2020, vol. 816, 152547.
 7. Luo, R., Chen, N., Xiong, H.W. and Li, Z.Y., Microhomogeneous WC-TiC-Co composite powders with enhanced sinterability via a two-step carburization method, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2021, vol. 95, 105413.
 8. Duman, D., Gokce, H. and Cimenoglu, H.. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of WC-TiC-Co ceramic composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 32, no. 7, p. 1427.
 9. Lee, K.H., Cha, S.I., Kim, B.K. and Hong, S.H., Effect of WC/TiC grain size ratio on microstructure and mechanical properties of WC-TiC-Co cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2006, vol. 24, nos. 1–2, p. 109.
 10. Wang, K.F., Chou, K.C. and Zhang, G.H., Preparation of high-purity and ultrafine WC -Co composite powder by a simple two-step process, *Adv. Powder Technol.*, 2020, vol. 31, no. 5, p. 1940.
 11. Zaitsev, A.A., Vershinnikov, V., Konyashin, I., Levashov, E.A., et al., Cemented carbides from WC powders obtained by the SHS method, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 158, p. 329.
 12. Al-Aqeeli, N., Characterization of nano-cemented carbides Co-doped with vanadium and chromium carbides, *Powder Technol.*, 2015, vol. 273, p. 47.
 13. Bonache, V., Salvador, M.D., Busquets, D. and Segovia, E.F., Fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures by planetary milling and subsequent consolidations, *Powder Metall.*, 2011, vol. 54, no. 3, p. 214.
 14. Zhou, P.F., Xiao, D.H. and Yuan, T.C., Comparison between ultrafine-grained WC-Co and WC-HEA-cemented carbides, *Powder Metall.*, 2017, vol. 60, no. 1, p. 1.
 15. Wang, X.Z., Wang, H.B., Liu, X.M., Yuan, T., et al., Effect of combined addition of grain growth inhibitors on the properties of WC-12Co ultrafine grained carbide coating, *Rare Metal Mater. Eng.*, 2018, vol. 47, no. 4, p. 1216.
 16. Wu, Y.C., Yang, Y., Tan, X.Y., Luo, L.M., et al., Preparation technology of ultra-fine tungsten carbide powders: An overview, *Front. Mater.*, 2020, vol. 7, p. 94.
 17. Katiyar, P.K. and Randhawa, N.S., A comprehensive review on recycling methods for cemented tungsten carbide scraps highlighting the electrochemical techniques, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2020, 105251.
 18. Srivastava, R.R., Lee, J.-c., Bae, M. and Kumar, V., Reclamation of tungsten from carbide scraps and spent materials, *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, no. 1, p. 83.
 19. Sun, F., Zhao, Z. and Chen, X., Recovery of WC and Co from cemented carbide scraps by remelting and electrodisolution, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2019, vol. 80, p. 23.
 20. Kabirinia, F., Shabgard, M. and Tabrizi, N.S., Study on effect of dielectric gas type on electrical discharge erosion synthesis of tungsten carbide nanopowder, *Appl. Phys. A.*, 2019, vol. 125, no. 9, p. 610.
 21. Kumar, P., Singh, P.K., Kumar, D., Prakash, V., et al., A novel application of micro-EDM process for the generation of nickel nanoparticles with different shapes, *Mater. Manuf. Processes*, 2017, vol. 32, no. 5, p. 564.
 22. Liu, Y., Li, X., Li, Y., Chen, J., et al., The formation mechanism and morphology of the nickel particles by the ultrasound-aided spark discharge in different liquid media, *Adv. Powder Technol.*, 2016, vol. 27, no. 6, p. 2399.
 23. Mondal, S., Singh, P.K., Bishwakarma, H., Shubham, et al., A facile green synthesis of tungsten nanoparticles through Micro-EDM, *Mater. Today*, 2019, vol. 11, part 2, p. 761.
 24. Shabgard, M.R. and Kabirinia, F., Effect of dielectric liquid on characteristics of WC-Co powder synthesized using EDM process, *Mater. Manuf. Processes*, 2014, vol. 29, no. 10, p. 1269.
 25. Singh, P.K., Mondal, S., Das, A.K., Mishra, S.K., et al., Production of W-based nanoparticles via spark erosion process along with their characterization and optimization for practical application in gas sensor, *Appl. Phys. A.* 2020, vol. 126, no. 1, p. 1.
 26. Yadav, H.N.S., Bishwakarma, H., Kumar, N., Kumar, S., et al., Production of tungsten carbide nanoparticles through Micro-EDM and its characterization, *Mater. Today*, 2019, vol. 18, p. 1192.
 27. Dvornik, M.I., Mikhailenko, E.A. and Nikolenko, S.V., Development of a method for producing submicron cemented carbide from a powder obtained by electrical discharge erosion of scrap in oil, *Powder Technol.*, 2021, vol. 383, p. 175.
 28. Dvornik, M., Mikhailenko, E., Nikolenko, S., Vlasova, N., et al., Production of ultrafine-grained spherical beta-WC-W₂C-Co microparticles by electro discharge erosion of WC-15Co alloy in glycerol and their solutions, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, no. 9, 096504.
 29. Dvornik, M.I. and Mikhailenko, E.A. Production of WC-15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by the electroerosive dispersion of VK15 alloy wastes in water, *Russ. J. Non-Ferr. Met.*, 2021, vol. 62, no. 1, p. 97.
 30. Shabgard, M. and Kabirinia, F., Effect of dielectric liquid on characteristics of WC-Co powder synthesized using EDM process, *Mater. Manuf. Processes*, 2014, vol. 29, no. 10, p. 1269.

31. Calugaru, G., Craus, M.L. and Hopulele, I., Structure and magnetic properties of Al-Ni-Co fine particles produced by spark erosion, *Powder Metall.*, 1999, vol. 42, no. 4, p. 367.
32. Walter, J.L., Preparation of powder by spark erosion, *Powder Metall.*, 1988, vol. 31, no. 4, p. 267.
33. Kornev, I., Saprykin, F., Lobanova, G., Ushakov, V., et al., Spark erosion in a metal spheres bed: Experimental study of the discharge stability and energy efficiency, *J. Electrostat.*, 2018, vol. 96, p. 111.
34. Bokov, V.M. and Sisa, O.F., Application of an electric arc to produce metal powders, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 3, p. 390.
35. Boguslavskii, L.Z., Nazarova, N.S., Vinnichenko, D.V., Rud, A.D., et al., Electrodischarge method for synthesizing nanocarbon from gaseous raw hydrocarbons, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 47, no. 4, p. 344.
36. Li, S., Yin, X., Jia, Z., Li, Z., et al., Modeling of plasma temperature distribution during micro-EDM for silicon single crystal, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2020, vol. 107, nos. 3–4, p. 1731.
37. Salah N.B., Ghanem, F. and Atig, K.B., Numerical study of thermal aspects of electric discharge machining process, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 2006, vol. 46, nos. 7–8, p. 908.
38. Descoedres, A., Hollenstein, C., Walder, G. and Perez, R. Time-resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, no. 22, p. 4066.
39. Zhang, Y.Z., Liu, Y.H., Shen, Y., Ji, R.J., et al., Investigation on the influence of the dielectrics on the material removal characteristics of EDM, *J. Mater. Process. Technol.*, 2014, vol. 214, no. 5, p. 1052.
40. Sahu, R.K., Hiremath, S.S., Manivannan, P.V. and Singaperumal, M., Generation and characterization of copper nanoparticles using micro-electrical discharge machining, *Mater. Manuf. Processes*, 2014, vol. 29, no. 4, p. 477.
41. Kabirinia, F., Shabgard, M. and Tabrizi, N.S., Prediction of initial particle size of the tungsten carbide synthesized by electrical discharge erosion method based on general dynamic equation of aerosols, *Powder Technol.*, 2019, vol. 346, p. 283.
42. Murray, J.W., Sun, J., Patil, D.V., Wood, T.A., et al., Physical and electrical characteristics of EDM debris, *J. Mater. Process. Technol.*, 2016, vol. 229, p. 54.
43. Tanjilul, M., Ahmed, A., Kumar, A.S. and Rahman, M., A study on EDM debris particle size and flushing mechanism for efficient debris removal in EDM-drilling of Inconel 718, *J. Mater. Process. Technol.*, 2018, vol. 255, p. 263.
44. Yang, Y., Zhang, C., Wang, D., Nie, L., et al., Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: a review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2020, vol. 108, nos. 5–6, p. 1653.
45. Carreno-Morelli, E., Alveen, P., Moseley, S., Rodriguez-Arbaizar, M., et al., Three-dimensional printing of hard materials, *Int. J. Refract. Hard Met.*, 2020, vol. 87, 105110.
46. Liu, J.Y., Chen, J., Liu, B.Y., Lu, Y., et al., Microstructure evolution of WC-20Co cemented carbide during direct selective laser melting, *Powder Metall.*, 2020, vol. 63, no. 5, p. 359.
47. Fan, L., Dong, Y., Chen, H., Dong, L., et al., Wear properties of plasma transferred arc Fe-based coatings reinforced by spherical WC particles, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 2019, vol. 34, no. 2, p. 433.
48. Dvornik, M., Mikhailenko, E., Nikolenko, S., Vlasova, N., et al., Production of ultrafine-grained spherical β -WC-W₂C-Co microparticles by electro discharge erosion of WC-15Co alloy in glycerol and their solutions, *Mater. Res. Express*, 2020, vol. 7, no. 9, 096504.
49. Shang, Y., Yang, G., Kuang, M., Shi, A., et al., Synthesis of homogeneous WC-Co nanoparticles using carbon-coated WO_{2.72} precursors, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, no. 7, 075035.
50. Hu, J., Li, K., Mao, X., Xu, P., et al., Preparation of spherical WC-W₂C composite powder via noble metal-free catalytic electroless nickel plating for selective laser melting, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, no. 12, 125627.
51. Huang, W., Chen, Z., Liu, Y., Shang, F., et al., The manufacture of spherical WC powder in plasma, *Adv. Mater. Res.*, 2013, vols. 774–776, p. 1258.
52. Razeghiyadaki, A., Molardi, C., Talamona, D. and Perveen, A., Modeling of material removal rate and surface roughness generated during electro-discharge machining, *Machines*, 2019, vol. 7, no. 2, p. 47.
53. Yue, X.M. and Yang, X.D., The role of discharge plasma on molten pool dynamics in EDM, *J. Mater. Process. Technol.*, 2021, vol. 293, 117092.
54. Dvornik, M.I., Nanostructured WC-Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization, *Int. J. Refract. Hard Met.*, 2010, vol. 28, no. 4, p. 523.
55. Kunieda, M., Lauwers, B., Rajurkar, K.P. and Schumacher, B., Advancing EDM through fundamental insight into the process, *CIRP Annals*, 2005, vol. 54, no. 2, p. 64.
56. Yeo, S.H., Kurnia, W. and Tan, P.C., Electro-thermal modelling of anode and cathode in micro-EDM, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, no. 8, p. 2513.
57. Pyachin, S.A., Burkov, A.A., Kaminskii, O.I. and Zaikova, E.R., Melting of a titanium alloy under the action of electrical discharges of different duration, *Russ. Phys. J.*, 2019, vol. 61, no. 12, p. 2236.
58. Gostimirovic, M., Kovac, P., Sekulic, M. and Skoric, B., Influence of discharge energy on machining characteristics in EDM, *J. Mech. Sci. Technol.*, 2012, vol. 26, no. 1, p. 173.
59. Rozenek, M., Sinking electrical discharge machining with glycol and glycerol application as dielectric fluid, *AIP Conference Proceedings* 2017, 020027, 2018.

60. Haldar, B., Bandyopadhyay, D., Sharma, R. and Chakraborti, N., The Ti-WC (titanium-tungsten-carbon) system, *J. Phase Equilib.*, 1999, vol. 20, no. 3, p. 337.

Summary

Increasing the hardness and wear resistance of powder alloys and coatings through the use of ultrafine-grained powders and metastable phases is a promising way in powder metallurgy. This paper presents the results of the studies of the process of obtaining ultrafine powders by the electric discharge erosion of the cemented carbide waste WC-5TiC-10Co on a special installation. An empirical model that describes the dependence of the productivity of the process on the discharge energy and

properties of the liquid is provided. The dependence of the chemical and phase compositions of the obtained powder on the composition of the used liquid and specific energy consumption has been investigated. The effect of the discharge energy on the morphological composition and average particle diameter has been examined. It is revealed that the formation of a metastable solid solution (W, Ti)C and a decrease in the concentration of cobalt induce an increase in the hardness of the resulting spherical particles from 1410HV_{0.05} to 2540HV_{0.05}.

Keywords: discharge erosion, metastable phase, WC-TiC-Co, spherical particle, cemented carbide, recycling, hardness