

УДК 621.762.227

А. И. ПОБОЛЬ¹, Г. Г. ГОРАНСКИЙ², С. П. ЖУРАВКОВ³, Г. Л. ЛОБАНОВА³,
Ф. Е. САПРЫКИН³, М. С. ПЕТЮКЕВИЧ³

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC6 ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: alex.pobol@gmail.com,

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь, e-mail: georggoran@rambler.ru,

³Институт физики высоких технологий национального исследовательского Томского политехнического университета, Томск, Россия, e-mail: zhursp@yandex.ru

В работе представлены результаты электроискрового диспергирования (ЭИД) стружки из сплава WC6 в воде. Приведены величины удельной поверхности, морфологии, структуры и распределения частиц в порошках по размерам. Для исследования свойств использовали дисковый центробежный седиментационный анализатор размера частиц, методы растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Показана принципиальная возможность применения ЭИД для изготовления тонкодисперсных порошков из отходов твердого сплава, пригодных для повторного использования в качестве высокоактивных добавок при создании инструмента и получении износостойких упрочняющих покрытий.

Ключевые слова: твердый сплав, электроимпульсное диспергирование, тонкодисперсные частицы.

A. I. POBOL, G. G. GORANSKY, S. P. ZHURAVKOV, G. L. LOBANOVA, F. E. SAPRYKIN, M. S. PETYUKEVICH

PROPERTIES OF WC-6Co HARD ALLOY POWDERS OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA DISPERSION

¹Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: alex.pobol@gmail.com,

²Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: georggoran@rambler.ru,

³National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, e-mail: zhursp@yandex.ru

Properties of WC-6Co hard alloy powders obtained by the method of spark plasma dispersion (SPD) are presented. Powders of WC-6Co hard alloy were produced using spark erosion in distilled water. The properties of powders, such as specific surface area, morphology, structure and size distribution, were studied. Investigation of the powder properties was made using the methods of scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and disk centrifugal sedimentation particle size analysis. The principal possibility of SPD method to produce highly active additives, suitable to use during creation of tools and hardening of wear-resistant coatings from hard alloy waste is shown.

Keywords: hard alloy, spark plasma dispersion, fine-grained particles.

Введение. Вольфрамсодержащие отходы инструментальных производств представляют высокую практическую ценность. Проблема их переработки решается двумя концептуальными подходами: проведением технологических операций с целью получения условно чистого вольфрама (например, для использования в качестве легирующего материала) и переработкой с последующей модификацией для повторного использования твердосплавного материала по его прямому назначению (инструмент и упрочняющие покрытия). Выбор технологической схемы переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов определяется степенью комплексного использования входящих в них ценных компонентов, требованиями экологии и рыночным спросом на ту или иную конечную вольфрамсодержащую продукцию [1]. В свою очередь методы переработки по применяемым источникам энергии можно условно разделить на химико-металлургические, электрохимические, механические и электрофизические, электроимпульсные [2–8].

Результаты механической переработки отходов сплава WC-Co в барабанных мельницах и атриторах приведены в [4]. Установлено, что использование этого процесса для измельчения

металлических отходов имеет ограничения, связанные с дисперсностью получаемых порошков, так как после определенной степени помола, как правило, до $-30\div-10$ мкм, дальнейшее разрушение практически прекращается и сопровождается самоплакированием и образованием агломератов из продуктов помола. В то же время известно, что частицы с меньшими размерами (в частности, нанодисперсные) становятся более активными за счет накопления свободной поверхностной энергии, а изделия, получаемые из этих смесей тонкодисперсных частиц, обладают более высокими прочностными свойствами.

Эффективными вариантами получения нанодисперсных металлических порошков являются электроимпульсные способы: электрический взрыв проводника в газовой атмосфере и электроискровое диспергирование металлических гранул в воде или другой жидкости [9]. Оба способа являются энергоэффективными и энергосберегающими, однако только электроискровое диспергирование позволяет перерабатывать металлические отходы в тонкодисперсные порошки в жидкой среде при напряжениях до 1000 В, что существенно упрощает технологический процесс [10].

Цель работы – изучение физико-химических процессов, протекающих при электроискровом диспергировании (ЭИД) дробленой стружки из сплава ВК6 в воде, получение исходных данных для разработки электроискровой технологии производства тонкодисперсных порошков с заданными свойствами. Работа выполнена при поддержке БРФФИ в соответствии с договором №Ф14Р-216 от 23.05.2014 г.

Методика эксперимента. Исходный материал для исследования процессов электроискрового диспергирования – стружка из сплава ВК6 (WC – 94 мас.%, Co – 6 мас.%) с размерами частиц примерно от 10 мкм до 2–5 мм. Стружка представляет собой отходы токарной обработки заготовок, полученных вакуумным спеканием, при изготовлении и восстановлении инструмента и технологической оснастки, используемых при производстве металлургической продукции.

Тонкодисперсные порошки твердого сплава ВК6 получали в экспериментальной установке по электроимпульсному диспергированию металлов [9] в дистиллированной воде. Она включает в себя импульсный источник питания ИП-1–3 и реактор, изготовленный из диэлектрического материала, объемом 0,5 дм³, в котором размещены электроды из металлического вольфрама в виде прутка диаметром 3 мм. Межэлектродный промежуток заполнен дробленой стружкой из сплава ВК6. Толщина слоя загрузки составляла 15 мм, расстояние между электродами 58 мм. Источник питания формирует импульсы напряжения длительностью 15 мкс с амплитудой 1000 В и частотой следования до 1000 имп/с. Максимальный ток разряда составлял 250 А. Источник питания построен по принципу разряда емкостного накопителя на нагрузку через быстродействующий тиристор и импульсный трансформатор.

Продолжительность одной стадии диспергирования 10 мин. После завершения каждой стадии диспергирования установку выключали. Слой образовавшейся суспензии над дисперсной металлической загрузкой декантировали, твердые продукты разделяли на фракции седиментацией или отстаивали для сгущения. Затем в реактор заливали следующую порцию рабочей жидкости для проведения процесса диспергирования, включали установку и повторяли процесс диспергирования. Влажные осадки сушили в вакуумном сушильном шкафу вначале при температуре не более 40 °С, а затем доводили до постоянного веса при 100 °С. Полученные порошки исследовали путем измерения удельной поверхности, распределения частиц по размерам, изучения фазового состава и морфологии. Величину удельной поверхности полученных из сплава ВК6 порошков определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон», РФ), программное обеспечение которого на основании полученных экспериментальных данных автоматически рассчитывало величину удельной поверхности исследуемого образца по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Тейлора).

Распределение частиц по размерам исследовали с помощью дисковой центрифуги CPS Disk Centrifuge DC24000 (CPS Instruments, США) в этиловом спирте. Центрифуга CPS – анализатор размера частиц в диапазоне от 5 нм до 75 мкм в коллоидных растворах. Она разделяет частицы по размерам при помощи центробежной седиментации в жидкой среде. Возможно измерение частиц практически любой плотности, используя метод анализа CPS [11].

Фазовый состав и структурные параметры образца исследовали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 на CuK_α -излучении. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PCPDFWIN. Исследование морфологии тонкодисперсных порошков сплава ВК6 проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопов LEO1455VP («Carl Zeiss») и JEOL 6000 («Nikon Metrology Inc.»).

Результаты экспериментов и их обсуждение. Под действием импульсов электрической энергии между частицами стружки (рис. 1, *a*), находящимися в межэлектродном промежутке, возникает множество микрозарядов, вызывающих эрозию гранул. Ввиду малых зазоров между контактирующими с каналом разряда частицами основная энергия расходуется на нагрев металла в зонах анодного и катодного пятен на поверхности этих частиц [12], вызывая локальный нагрев металла до температур плавления и кипения. В результате происходят плавление, испарение и разбрызгивание (диспергирование) расплавленного металла. На поверхности подвергнувшейся эрозии частицы металла образуются лунки.

Фракционный состав дробленой стружки представлен в табл. 1, а морфология исходного материала – на рис. 1, *a*. Первые эксперименты по ЭИД стружки из сплава ВК6 показали, что продукты переработки после высушивания, вероятно, из-за наличия тонкодисперсных частиц, обладающих большой свободной энергией, обусловленной высокой площадью удельной поверхности, образуют конгломераты (рис. 1, *б*), разрушаемые при истирании. Это обстоятельство в дальнейшем учтено авторами в технологическом процессе переработки. Водные суспензии продуктов переработки сгущали, затем заливали этиловым спиртом и хранили в виде пасты, так как в данном состоянии они способны сохранять свою дисперсность до момента проведения последующей технологической операции.

На рис. 2 приведены микрофотографии образца порошка из сплава ВК6, полученные СЭМ. Согласно представленным изображениям, после ЭИД форма частиц преимущественно сферическая. Присутствуют как крупные (до 20 мкм) частицы, образующиеся в результате плавления и разбрызгивания металла, так и мелкие (50–100 нм), происхождение которых, видимо, связано с испарением металла в области микрозарядов и последующей конденсацией паров. На поверхности крупных частиц хорошо просматриваются очень мелкие отдельные частицы и их агломераты. Кроме того, вокруг сферических частиц видны бесформенные объемные волокнистые образования, которые, вероятнее всего, состоят из продуктов взаимодействия металлов как между собой, так и с рабочей жидкостью (водой). Данные сканирующей электронной микроскопии

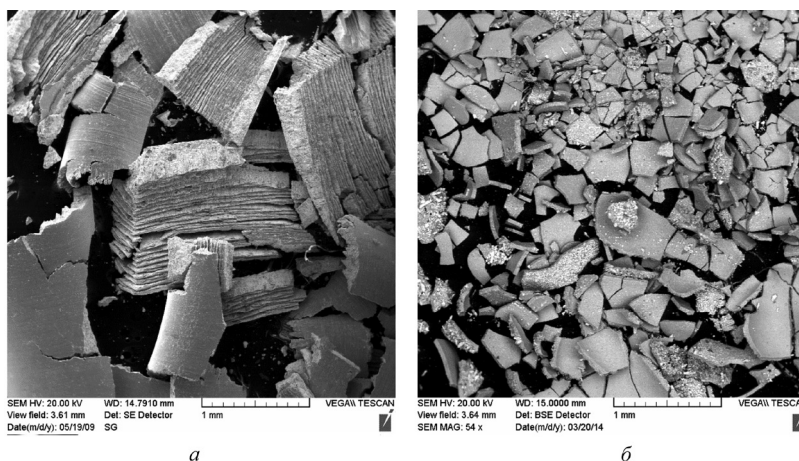


Рис. 1. Морфология исходного материала (*a*) и продукта ЭИД стружки (*б*) после высушивания (разрушение произошло при нанесении материала на угольную клейкую ленту)

Таблица 1. Фракционный состав частиц исходного материала (стружки)

Размер частиц, мм	Содержание, мас.%
+1	54
-1+0,5	26,4
-0,5	19,1

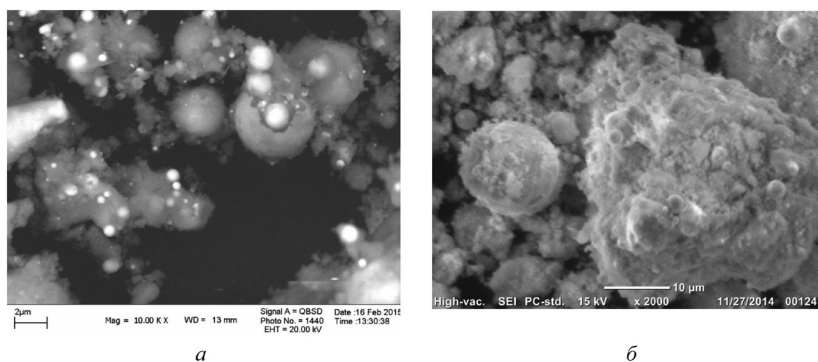


Рис. 2. Микрофотографии диспергированного порошка, полученные СЭМ: *a* – $\times 10000$; *б* – $\times 2000$

(рис. 2) вполне согласуются с результатами седиментационного анализа тонкодисперсных порошков сплава ВК6, проведенного с помощью дисковой центрифуги. На рис. 3, *a* приведено распределение относительного числа частиц к их размерам, а на рис. 3, *б* – зависимость массовой доли частиц от их диаметра. Согласно рис. 3, *a*, размер частиц порошка находится преимущественно в диапазоне 50–200 нм, максимальное количество частиц, входящих в состав исследуемой суспензии, имеют диаметр около 70 нм. Кривая распределения частиц по массам (рис. 3, *б*) имеет два явно выраженных максимума: один для частиц (или агломератов) диаметром в интервале 270–280 нм, а другой для частиц (или агломератов) диаметром в интервале 820–830 нм. В табл. 2 приведены данные по величине удельной поверхности продуктов электроэрозионного диспергирования стружки сплава ВК6 по разным частотным режимам обработки (ЭИД 1–ЭИД 4). Для сравнения приведено значение удельной поверхности фракции менее 63 мкм, отсеянной из исходной пробы дробленой стружки сплава ВК6 М (механическое измельчение).

Таблица 2. Сравнение величин удельной поверхности порошков, полученных ЭИД стружки сплава ВК6 при различных режимах измельчения

Образец	Условия измельчения, вид пробы	d , м ² /г
ВК6 М	Помол в шаровой мельнице, отсев фракции менее 63 мкм исходной пробы	0,13
ВК6 ЭИД 1	400 имп/с, легкая фракция седиментационного разделения порошка	36,99
ВК6 ЭИД 2	400 имп/с, тяжелая фракция седиментационного разделения порошка	10,8
ВК6 ЭИД 3	600 имп/с, валовая проба	12,9
ВК6 ЭИД 4	800 имп/с, валовая проба	13,8

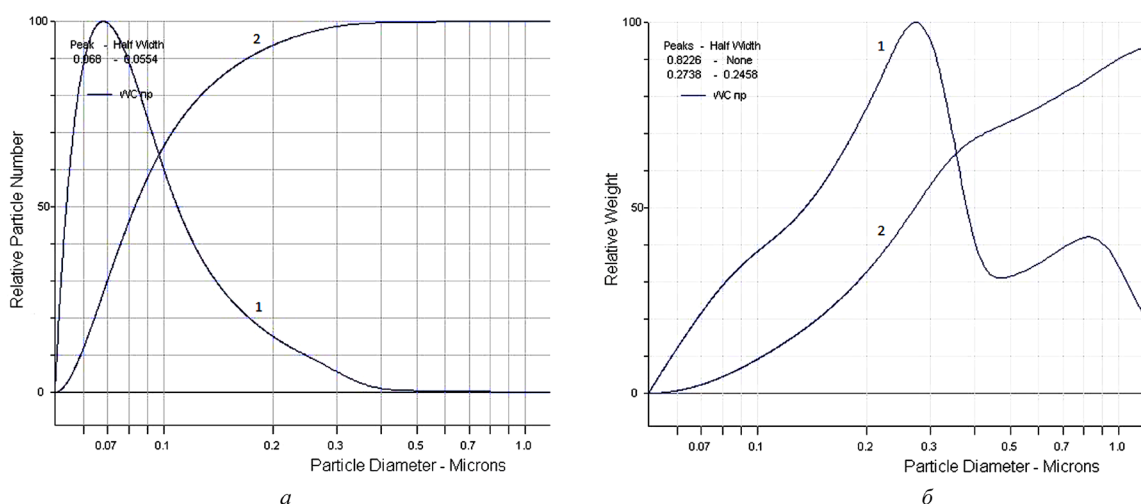


Рис. 3. Результаты седиментационного анализа продуктов диспергирования: *a* – распределение относительного числа частиц к их размерам; *б* – зависимость массовой доли частиц от их диаметра (1 – номинальные значения, 2 – кривая с накоплением)

Таким образом, величина удельной поверхности порошков сплава ВК6, изготовленных электроискровым методом, более чем в сто раз превышает эту величину для фракции менее 63 мкм, полученной механическим измельчением. Согласно данным рентгенофазового анализа, (табл. 3), продукты диспергирования состоят как минимум из пяти компонентов, что свидетельствует о неоднородном распределении элементов и их соединений в сплаве.

Т а б л и ц а 3. Данные рентгенофазового анализа порошков, полученных из сплава ВК6

Состав фазы	Содержание, мас.%	Межплоскостные расстояния
$W_2C_{0,84}$	10,31	a: 5,1579; c: 4,6943
Co	2,5	a: 3,52
WC	0,62	a: 2,9181; c: 2,8466
Co_3W_3C	86,06	a: 11,1047
W	0,51	a: 3,1337

Заключение. Таким образом установлено, что методом электроискрового диспергирования из отходов твердых сплавов можно получать тонкодисперсные порошки с преимущественным размером частиц в диапазоне от 50 до 200 нм. Результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность применения технологии ЭИД для получения тонкодисперсных порошков из отходов твердого сплава, пригодных для повторного использования в качестве высокоактивных добавок при создании инструмента и покрытий.

Список использованной литературы

1. Современное состояние и перспективы развития электрохимической переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов / Э. У. Курчки [и др.] // Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета. – 2006. – №. 6. – С. 50–56.
2. Способ переработки отходов твердого сплава ВК8 электроэрозионным диспергированием: пат. RU 2 443 507 С2 РФ, МПК В22F 9/14, С22В 7/00, В23Н 1/00 / М. И. Дворник, Т. Б. Ершова; Институт материаловедения хабаровского научного центра дальневосточного отделения Российской академии наук – № 009133493/02; заявл. 07.09.09; опубл. 20.03.12 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 2012. № 6.
3. Афанасьев, Л. Н. Технологические основы подготовки твердосплавных порошков из отходов металлургического производства / Л. Н. Афанасьев, М. Н. Верещагин, Г. Г. Горанский; Учреждение образования «Белорусский национальный технический университет». Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого» // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии. – Могилев, 2010. – Ч. 1. – С. 161.
4. Исследование процессов структуро- и фазообразования порошковых смесей на основе отходов твердых вольфрамсодержащих сплавов при их механосинтезе и высокоскоростном механическом диспергировании для получения порошковых композиций / М. Н. Верещагин [и др.] // Литье и металлургия. – 2012. – № 1. – С. 110–114.
5. Исследование физико-технологических свойств порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава / Е. В. Агеев [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12, ч. 2. – С. 336–340.
6. Малышев, В. В. Ресурсосберегающие способы переработки отходов твердых сплавов карбид вольфрама–кобальт и экстракции вольфрама из вольфрамовых концентратов / В. В. Малышев, А. И. Габ // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, №. 4. – С. 461–466.
7. Агеев, Е. В. Выбор метода получения порошковых материалов из отходов спеченных твердых сплавов / Е. В. Агеев, Б. А. Семенихин // Изв. Самарск. научн. центра РАН. – Самара: Изд-во Самарского науч. центра РАН. 2009. – Спец. вып.: Актуальные проблемы машиностроения. – 2009. – С. 12–15.
8. Агеев, Е. В. Особенности технологии получения порошковых наплавочных материалов методом электроэрозионного диспергирования отходов твердых сплавов для наплавки шеек коленчатых валов / Е. В. Агеев, М. Е. Сальков // Технология металлов. – 2008. – № 5. – С. 34–37.
9. Журавков, С. П. Определяющая роль электроимпульсных способов получения нанопорошков алюминия на особенности их взаимодействия с водой и фазовый состав продуктов / С. П. Журавков, Г. Л. Лобанова, А. В. Пустовалов // Изв. высш. учеб. заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 9/3. – С. 38–42.
10. Properties of Silver Nanoparticles Prepared by the Electric Spark Dispersion Method // Advanced Materials Research / S. P. Zhuravkov [et al.]. – 2014. – Vol. 872. – P. 74–78.
11. Fitzpatrick S. T. U. S. Patent 5,786,898, July 28, 1998
12. Головейко, А. Г. Кинетика выброса жидкой фазы вещества электродов при электрическом разряде / А. Г. Головейко // Изв. вузов. Энергетика. – 1966. – № 6. – С. 83–88.

Поступила в редакцию 06.11.2015