

УДК 621.762.27

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16

Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава VK15 в воде

© 2020 г. М.И. Дворник, Е.А. Михайленко

Институт материаловедения Хабаровского научного центра (ИМ ХНЦ) ДВО РАН, г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 16.09.19 г., доработана 16.11.19 г., подписана в печать 23.01.20 г.

Аннотация: Проведено исследование возможности производства ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием (ЭЭД) отходов твердого сплава VK15 в воде. В результате ЭЭД сплава в кислородсодержащей жидкости концентрация углерода в образующемся порошке снижается с 5,3 до 2,3 %. При нагреве порошка до температуры 900 °С в вакууме содержание углерода падает до 0,2 % из-за наличия кислорода. Полученный порошок включает фазы WC, W₂C и Co. Частицы имеют дендритную структуру, состоящую из вновь сформированных вольфрамсодержащих зерен и кобальтовых прослоек. В ходе работы проведено контролируемое удаление кислорода и восполнение углерода в образовавшемся порошке при нагреве в атмосфере CO до $t = 900$ °С. Прошедший обработку порошок имеет необходимый фазовый состав (WC + Co) и содержит 5,3 % углерода. Частицы после восполнения углерода сохраняют сферическую форму. Зерна WC в частицах приобретают пластинчатую конфигурацию, пространство между которыми заполнено кобальтом. Средний диаметр зерен оказался меньше, чем в исходном сплаве. В результате спекания полученного порошка в вакууме при температуре 1390 °С получен ультрамелкозернистый твердый сплав WC–15Co, средний диаметр зерен WC в котором составил 0,44 мкм, что в несколько раз меньше, чем в исходном сплаве (1,8 мкм). При этом большинство зерен сохраняют пластинчатую форму. За счет мелкозернистости и 15%-ного содержания кобальта полученный сплав имеет высокие показатели твердости (1620 HV), трещиностойкости (13,2 МПа·м^{1/2}) и прочности (1920 МПа). По совокупности характеристик этот материал не уступает аналогам, полученным другими методами.

Ключевые слова: ультрамелкозернистый твердый сплав, электроэрозионное диспергирование, дефицит углерода, спекание, твердость.

Дворник М.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории порошковой металлургии ИМ ХНЦ ДВО РАН (680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Михайленко Е.А. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИМ ХНЦ ДВО РАН. E-mail: mea80@list.ru.

Для цитирования: Дворник М.И., Михайленко Е.А. Создание ультрамелкозернистого твердого сплава WC–15Co из порошка, полученного электроэрозионным диспергированием отходов сплава VK15 в воде. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 3. С. 4–16.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16.

Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water

M.I. Dvornik, E.A. Mikhailenko

Institute of Materials Science of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IM FEB RAS), Khabarovsk

Received 16.09.2019, revised 16.11.2019, accepted for publication 23.01.2020

Abstract: The study covers the possibility of WC–15Co ultrafine cemented carbide production from powder obtained by spark erosion (SE) of VK15 cemented carbide waste in water. As a result of SE in an oxygen-containing liquid (H₂O), the carbon content in the resulting powder decreases from 5.3 to 2.3 %. When the powder is heated to 900 °C in vacuum, the carbon content decreases to 0.2 % due to the presence of oxygen. The powder obtained consists of WC, W₂C and Co phases. Particles have a dendritic structure consisting of newly formed tungsten-containing grains and cobalt interlayers. The controlled removal of oxygen and carbon replenishment in the resulting powder were carried out by heating in the CO atmosphere to $t = 900$ °C. The processed powder has a required phase composition (WC + Co) and carbon content (5.3 %). Particles retain

their spherical shape after carbon replenishment. WC grains in particles become plate-shaped with the space between them filled with cobalt. The average grain diameter is smaller than in the initial alloy. The vacuum sintering of the resulting powder at 1390 °C made it possible to obtain WC–15Co ultrafine-grained cemented carbide with an average WC grain diameter of 0.44 μm. It is several times smaller than the average grain diameter in the initial alloy (1.8 μm). Most grains retain their plate shape. The resulting alloy combines high hardness (1620 HV), increased fracture toughness (13.2 MPa·m^{1/2}) and strength (1920 MPa) due to its fine-grain structure and 15 % cobalt content. In terms of the set of its properties, this alloy is not inferior to analogues obtained by other methods.

Keywords: ultrafine cemented carbide, spark erosion, carbon deficiency, sintering, hardness.

Dvornik M.I. – Cand. Sci. (Eng.), Senior research scientist, Powder metallurgy laboratory, Institute of Materials Science of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (IM FEB RAS) (680042, Russia, Khabarovsk, Tikhookeanskaya str., 153). E-mail: maxxxx80@mail.ru.

Mikhailenko E.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math), Scientific secretary, IM FEB RAS. E-mail: mea80@list.ru.

For citation: Dvornik M.I., Mikhailenko E.A. Production of WC–15Co ultrafine-grained hard alloy from powder obtained by VK15 alloy waste spark erosion in water. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 3. P. 4–16 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-4-16.

Введение

Благодаря сочетанию высокой износостойкости и надежности твердые WC–Co-сплавы (ТС) уже почти 100 лет остаются наиболее распространенным инструментальным материалом, применяемым для обработки резанием [1–3]. Современные ученые работают над созданием и исследованием ультрамелкозернистых (УМЗ) ТС, которые значительно превосходят существующие мелкозернистые по износостойкости за счет высокой твердости [2–19]. Одной из проблем производства УМЗ-сплавов является высокая себестоимость получения порошков карбида вольфрама ввиду необходимости длительного измельчения или применения дорогостоящих методик их получения [2, 4, 6, 10, 11, 20].

В качестве недорогого исходного сырья можно использовать отходы твердых сплавов [1, 21], которые накапливаются на предприятиях в виде изношенных и сломанных пластин и инструментов. Перспективным экономичным способом получения наноструктурных порошков из отходов ТС является электроэрозионное диспергирование (ЭЭД) [22–30]. В основе этой технологии лежит действие искрового разряда между анодом и катодом (рис. 1). Измененные под воздействием искровых разрядов приповерхностные слои электродов эродируют в жидкой, паровой и твердой фазах [31–33]. При этом в области разряда реализуются определенные условия: разогрев до $T \approx 10^4$ К и последующее охлаждение со скоростью 10^6 – 10^9 К/с, приводящие к образованию наноструктурных и даже аморфных частиц

с равномерным распределением в них элементов [26, 30, 34].

Несмотря на потенциальную возможность производства УМЗ-сплавов из полученных путем ЭЭД наноструктурных частиц [26, 35], их применение ограничено восстановлением деталей машин [36] и добавками в порошок обычного твердого сплава [25]. Одной из причин этого является изменение химического состава, возникающее при взаимодействии компонентов жидкости и поверхности эродируемых кусков (образование измененного поверхностного слоя) и формирующихся частиц [26, 30]. При ЭЭД в масле или керосине формируется избыток углерода [37–40], а в дистиллированной воде — его недостаток [26, 29]. Так, при ЭЭД сплава ВК8 в воде содержание углерода в порошке снижается до 2–3 % [24, 26, 29] вместо исходного значения 5,6 %. Кроме этого, отметим неоднородный гранулометрический состав, включающий относительно крупные частицы, полученные хрупким разрушением [26, 28], и низкую производительность процесса.

Решить задачу восполнения углерода в вольфрам-кобальтовом порошке после ЭЭД в воде можно путем обработки его в атмосфере СО [25, 26, 34, 41]. Увеличить производительность и избавиться от крупных частиц (диаметром около 100 мкм) позволяет реализация ЭЭД в специальной установке в насыпном слое [25, 30] с возможностью контроля гранулометрического состава получаемого порошка.

Целью данной работы являлось получение WC–Co-порошка путем ЭЭД в воде с последую-

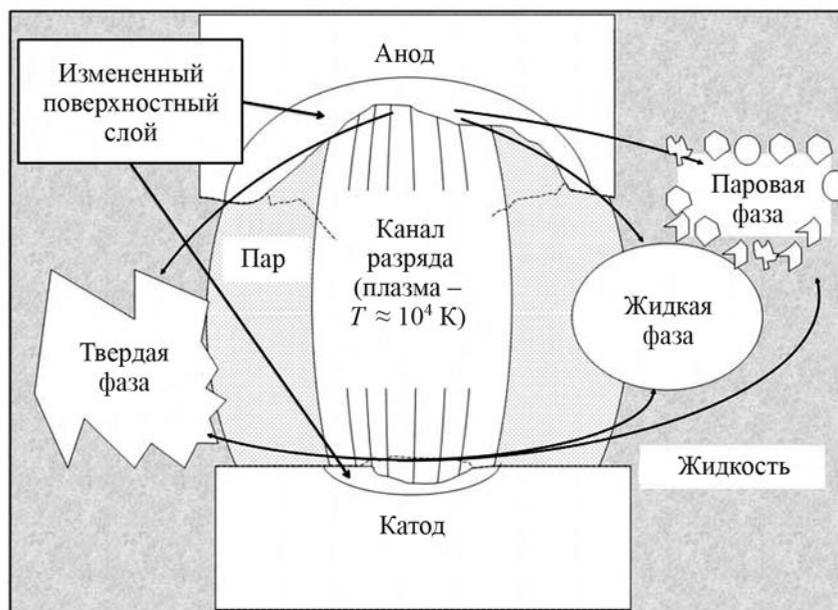


Рис. 1. Схема образования частиц при ЭОД

Fig. 1. SE particle formation diagram

щим восполнением углерода и спекание из порошка ультрамелкозернистого твердого сплава, обладающего повышенной твердостью.

Методика экспериментов

Исходным материалом для диспергирования был выбран среднезернистый вольфрам-кобальтовый твердый сплав ВК15 (85%WC + 15%Co). Очищенные пластины ТС размерами 10–20 мм и общей исходной массой 200 г диспергировали в специально разработанной установке (рис. 2), которая состоит из генератора импульсов, сосуда с электродами внутренним диаметром 60 мм, сосуда объемом 25 л для отстаивания порошка, перистальтического насоса EcoLine VC-280, трубок и кабелей. Параметры генератора импульсов ($C = 200$ мкФ, $U = 200$ В, $f = 125$ Гц) были подобраны таким образом, чтобы обеспечить необходимую дисперсность при приемлемой производительности. Исходную воду объемом 25 л получали в дистилляторе ДЭ-4. При диспергировании ее постоянно прокачивали через сосуд с электродами, откуда она выносила образованный порошок в емкость для осаждения, где большая часть объема порошка оседала. Подачу воды осуществляли с помощью насоса таким образом, чтобы обеспечить вынос из сосуда с электродами только мелких частиц.

После диспергирования порошок осаждали в течение 2 сут. Затем воду сливали, порошок высушивали на воздухе, определяли его массу, химический (содержание углерода), фазовый и гранулометрический составы. Далее порошок пересыпали в керамический тигель и окончательно высушивали нагревом с 20 до 500 °С в вакуумной печи Carbolite STF. Восполнение недостающего углерода в образце диспергированного порошка массой $m = 70$ г проводили в атмосфере СО при дальнейшем нагреве с 500 до 900 °С в течение 80 мин со скоростью 5 °С/мин и изотермической выдержке 10 мин при $t = 900$ °С. Газ СО для восполнения углерода получали при температуре 1250 °С в отдельной печи, наполненной графитом, через которую пропускали СО₂ со скоростью 175 мл/мин. С помощью газоанализатора Кедр-1а измеряли объемную концентрацию СО₂ после выхода газа из печи, в которой находился диспергированный порошок. По результатам этого измерения определяли количество добавленного углерода по описанной в [41] методике.

Распределение частиц по размерам определяли на лазерном дифракционном анализаторе Analysette 22 Microtec (погрешность 5 %). Оценку дисперсности порошков проводили по среднему диаметру частиц (d) [4, 3], который наилучшим образом учитывает объем, занимаемый частицами. Содержание углерода определяли с помо-

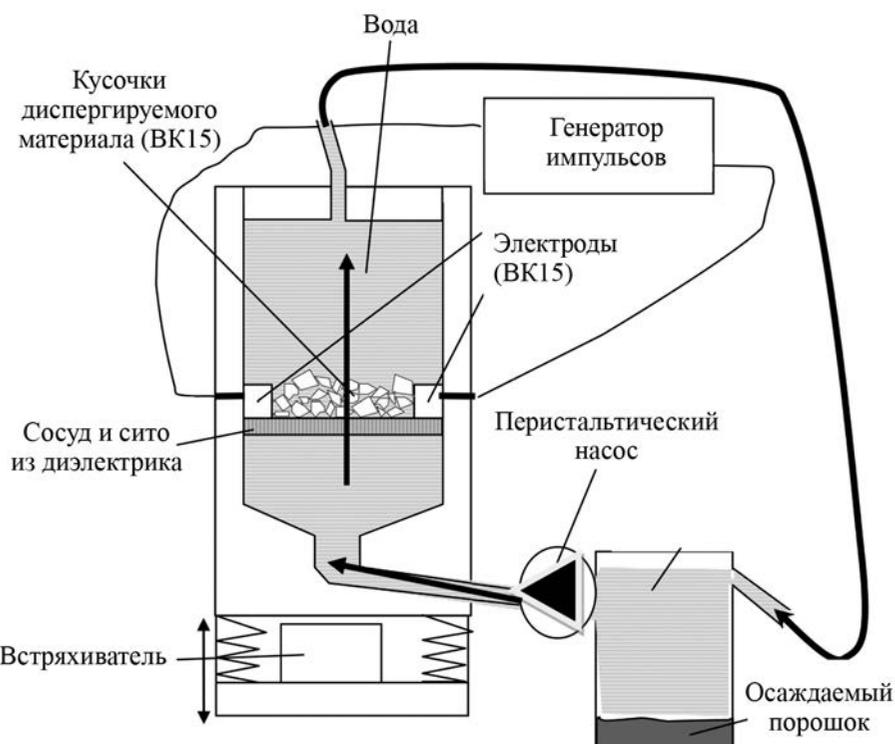


Рис. 2. Схема установки для ЭЭД [42]

Fig. 2. SE installation diagram [42]

стью анализатора EМА-320V2. Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН 7 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda_1 = 1,54051$, $\lambda_2 = 1,54433$, $\lambda_m = 1,54178$, $R = 0,497$). Для удаления линий $\text{K}\beta$ -серии был использован кобальтовый фильтр, который снизил интенсивность пиков фазы Co . Анализ микроструктуры порошков и полученных образцов сплавов осуществляли в режиме отраженных электронов на растровых микроскопах EVO 40 и Tescan Vega 3. Для выявления микроструктуры частиц был подготовлен шлиф смешанных с эпоксидной смолой частиц. Средний диаметр зерен WC в образцах оценивали методом секущих (ASTM E112-13).

Полученный порошок гранулировали, добавив 1 % каучука, затем прессовали 5 образцов массой по 12 г и спекали в вакуумной печи Carbolite STF при максимальной температуре 1390 °С в течение 60 мин. Полученные образцы шлифовали до размеров, соответствующих ISO (5,25×6×20 мм). Плотность сплава определяли гидростатическим взвешиванием на весах. Испытание на прочность при поперечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) проводили на прессе ИП-250 по ISO 3327:2009. Твердость по Виккерсу всех исследуемых образцов ТС измеряли с помо-

щью твердомера HVS-50 (погрешность 2 %) при нагрузке 30 кгс. Трещиностойкость (K_{IC}) рассчитывали по суммарной длине трещин (l) по схеме Палмквиста (ИСО 28079:2009) с помощью уравнения Шетти:

$$K_{\text{IC}} = 0,028 \sqrt{HV \cdot P / \Sigma l}, \quad (1)$$

где HV — твердость образца, P — нагрузка твердомера.

Результаты и их обсуждение

Эффективность и энергозатраты

Измерения показали, что за 2 ч диспергирования было потреблено 2,9 кВт·ч электроэнергии. Учитывая, что за это время масса электродов уменьшилась на 92 г, производительность установки составила 41 г/ч, а удельные затраты энергии — около 34 кВт·ч/кг. Диспергирование позволило после слива воды собрать 99 % исходного порошка (91 из 92 г).

Принимая, что основная работа при электроэрозионном диспергировании заключается в плавлении небольших объемов исходного материала в лунках и его быстром охлаждении, можно оце-

нить КПД разработанной установки. Оценочные расчеты показали, что для плавления 1 кг сплава WC—15Co требуется затратить 0,33 кВт·ч тепловой энергии (теплоемкость и удельная теплота плавления WC составляют 243 Дж/(кг·К) и 560 кДж/кг соответственно, а Co — 318 Дж/(кг·К) и 275 кДж/кг). Оценивая КПД как соотношение теоретических затрат энергии на плавление и ее реальных затрат на диспергирование, определили, что КПД установки равен 1,1 %. Его относительно низкое значение показывает перспективы повышения эффективности установки.

**Состав порошка,
полученного диспергированием
Морфология частиц**

Анализ морфологического состава показал (рис. 3), что подавляющее большинство частиц

имеют сферическую форму, которой обладают частицы, полученные кристаллизацией жидкой фазы [27—32]. Гранулометрическое исследование выявило, что 99 % объема порошка составляют частицы диаметром $d = 1\div 30$ мкм (рис. 4, а), что также соответствует частицам, полученным кристаллизацией жидкой фазы. Избавиться от относительно крупных частиц (размером до 100 мкм [26]), полученных хрупким разрушением, позволило ограничение подачи жидкости насосом до 1,1 л/мин. Это ограничило скорость потока внутри сосуда с электродами значением 6,5 мм/с, равным расчетной скорости осаждения частиц (по закону Стокса) с $d = 30$ мкм и $\rho = 14,1$ г/см³ (плотность ВК15) в воде (плотность 1000 г/см³ и динамическая вязкость 0,001 Па·с). Средний диаметр частиц полученного порошка составил 7,8 мкм.

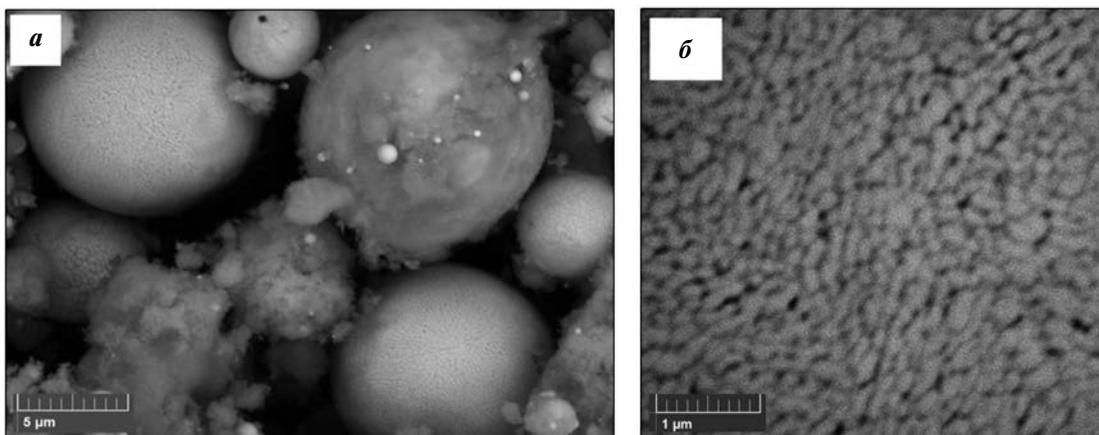


Рис. 3. Морфология (а) и микроструктура (б) частиц, полученных после ЭЭД
Fig. 3. Morphology (a) and microstructure (b) of particles obtained after SE

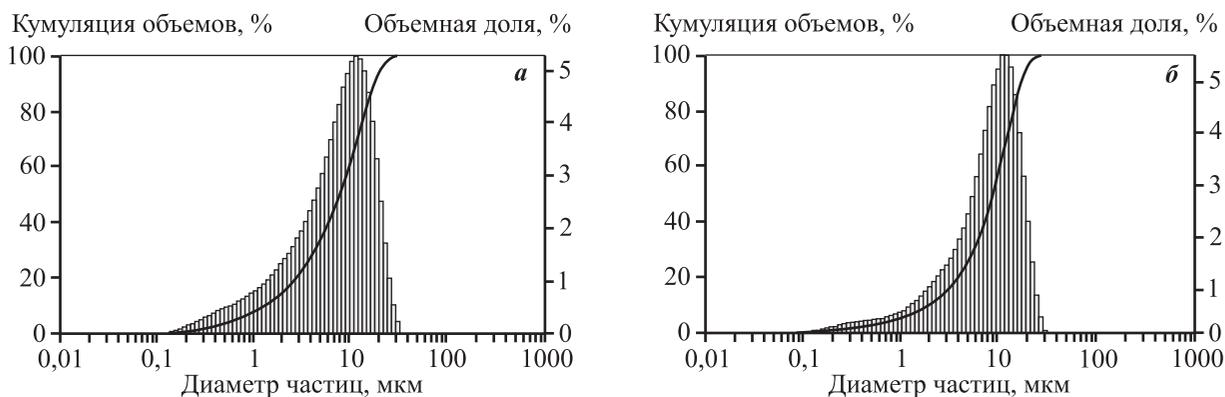
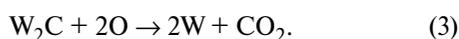
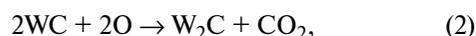


Рис. 4. Распределение объема частиц по размерам после ЭЭД (а) и после восполнения углерода (б)
Fig. 4. Particle size distribution after SE (a) and after carbon replenishment (b)

Фазовый состав и микроструктура частиц

Исходный твердый сплав состоит из зерен WC, пространство между которыми заполнено кобальтом (рис. 5, а). Изменение фазового состава начинается в поверхностном слое под тепловым воздействием искровых разрядов и химическим воздействием паров жидкости [26]. Фазовый анализ показал, что в поверхностном слое теряется углерод, а α -WC превращается в W_2C и α -W, что можно представить в виде следующей последовательности реакций:



Из рис. 5, б видно, что в измененном поверхностном слое не остается исходной фазы WC. Наибольшую интенсивность имеют пики α -W. Порошок так же, как и поверхностный слой, состоит из фаз α -W и W_2C . При этом содержание W_2C в нем

меньше (см. рис. 5, в), чем в поверхностном слое, что объясняется дополнительной потерей углерода в процессе формирования частиц. На фазовой диаграмме не обнаружено метастабильных фаз (β -W и β -WC), которые обычно образуются при ЭЭД твердых сплавов WC—Co [26—28]. Данный факт можно объяснить особенностью конструкции установки, в которой мелкие частицы многократно попадают под тепловое воздействие искровых разрядов, в результате чего метастабильные фазы распадаются. Под таким длительным воздействием высоких температур происходит дальнейшая потеря углерода в результате протекания реакции (3). Его содержание в полученном порошке, по результатам анализа, составило 2,3 мас.%, что соответствует обнаруженному фазовому составу (W и W_2C). Это ниже, чем значения, полученные при ЭЭД WC—Co-сплавов в других экспериментах без наличия циркуляции воды.

Из-за малого времени существования расплава (около 100 мкс) и высокой скорости охлаждения

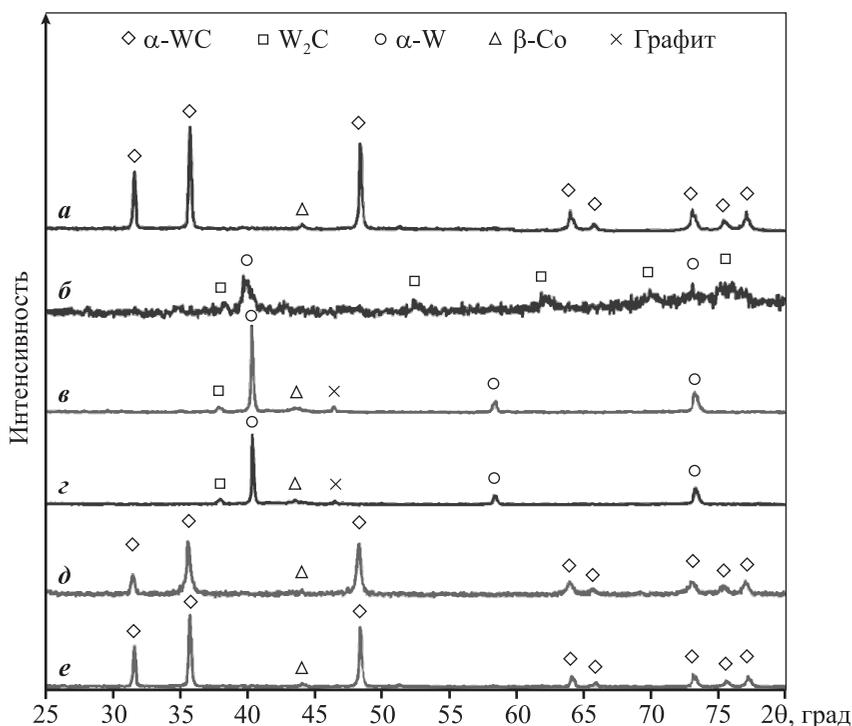


Рис. 5. Фазовый состав частиц

a – исходный среднезернистый сплав WC–15Co; *б* – измененный поверхностный слой; *в* – порошок, полученный диспергированием; *г* – диспергированный порошок, отожженный в вакууме; *д* – порошок после восполнения недостатка углерода; *е* – спеченный ультрамелкозернистый сплав

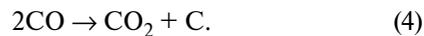
Fig. 5. Particle phase composition

a – initial WC–15Co medium-grained alloy; *б* – modified surface layer; *в* – powder obtained by spark erosion; *г* – spark eroded powder annealed in vacuum; *д* – powder after carbon replenishment; *е* – sintered ultrafine-grained alloy

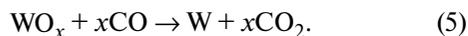
ния частиц (106 К/с) испарение кобальта из них не происходит, и все частицы имеют приблизительно то же содержание Со и W, что и исходные электроды [26, 27, 30]. На микроструктуре частицы, полученной после ЭЭД, видно (рис. 3, б), что она имеет дендритную структуру, в которой W-содержащие зерна окружены Со-прослойками. Высокая скорость процессов нагрева и охлаждения предотвращает укрупнение фаз вольфрама и кобальта и выделение их в отдельные частицы. Из-за высокой скорости охлаждения также не успевают образоваться сложные соединения в виде η- и α-фаз (см. рис. 5, в).

При нагреве порошков в вакууме до 900 °С кислород, присутствующий в них, взаимодействует по реакции (3) с оставшимся углеродом, что приводит к потере последнего. Содержание α-W при этом увеличилось (рис. 5, з), а углерода, соответственно, уменьшилось с 2,3 до 0,2 %.

Сушку и восполнение углерода проводили в ходе увеличения температуры с 500 до 900 °С (см. рис. 6, а). Для этого в трубчатую печь с диспергированным порошком подавали газ СО со скоростью 350 мл/мин. Углерод образовывался в результате разложения на поверхности порошка по известной реакции



Кроме разложения СО в печи происходит восстановление оксидов:



Массу добавленного в образец углерода (см. рис. 4 и 6) рассчитывали по формуле

$$m_{\text{C}}(\tau) = \frac{Ar_{\text{C}} \int_0^{\tau} \vartheta_{\text{CO}_2} d\tau}{V_{\text{н.у.}} \cdot m}, \quad (6)$$

где ϑ_{CO_2} — текущая скорость образования CO_2 , л/мин; $Ar_{\text{C}} = 12$ г/моль — атомная масса углерода; $V_{\text{н.у.}} = 22,4$ л/моль — объем 1 моль газа при нормальных условиях.

Массовую концентрацию углерода в процессе его восполнения (см. рис. 6, в) определяли следующим образом:

$$\omega_{\text{C}}(\tau) = \frac{\omega_{\text{C ЭЭД}}(m + m_{\text{C}})}{m + m_{\text{C}}}, \quad (7)$$

где $\omega_{\text{C ЭЭД}} = 0,2$ % — концентрация углерода в порошке после сушки.

Скорость образования CO_2 (л/мин) в печи Carbolite STF рассчитывали по уравнению

$$\vartheta_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2} + 1} \vartheta_{\text{CO(Ar)}}, \quad (8)$$

где C_{CO_2} — объемная доля CO_2 на выходе из печи, определяемая экспериментально (см. рис. 6, б); $\vartheta_{\text{CO(Ar)}}$ — скорость подачи газа СО в печь с порошком, л/мин.

На рис. 6, а показан температурный режим восполнения углерода, разработанный специально, чтобы обеспечить восстановление оксидов на начальной стадии (при температуре 500—700 °С), высокую скорость поступления углерода (при $t = 600 \div 800$ °С) и диффузию углерода внутрь частиц на последней стадии (при 900 °С). Анализ на углерод подтвердил, что его содержание в полученном порошке достигло необходимого значения 5,23 %.

Фазовый анализ показал, что весь образованный углерод диффундировал внутрь частиц и сформировал зерна WC (см. рис. 5, д). Можно заметить, что пики WC на дифрактограмме значительно шире, чем у исходного сплава, что подтверждает меньший диаметр кристаллитов в полученном порошке [26, 30]. За счет агломерации средний диаметр частиц возрос с 7,8 до 9,0 мкм (см. рис. 4, б). Основное влияние на свойства получаемого ТС оказывает средний диаметр зерен WC, а размер частиц влияет лишь на прессование порошков, спекание и немного на пористость сплавов.

В результате диффузии углерода в W—Со-частицы образуются фазы W_2C , $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$ (η-фаза), которые затем превращаются в WC и Со [25, 26, 34, 41]. Мы не зафиксировали η-фазы, так как не исследовали порошки на промежуточных стадиях восполнения углерода. Значительного укрупнения фаз WC и Со не происходит, так как их скорости диффузии слишком малы. Анализ микроструктуры полученной частицы подтверждает, что она состоит из зерен WC и прослоек Со (рис. 7). Зерна WC после восполнения углерода приобрели вытянутую форму внутри большинства частиц, что вызвано ускоренным ростом кристаллитов WC в наиболее энергетически выгодном направлении [0001] внутри частиц в результате диффузии углерода в вольфрам и η-фазу [48, 49]. По мере роста кристаллитов WC более мобильные атомы Со диффундируют в образующиеся промежутки, заполняя их. Данные условия полностью реализуются при вос-

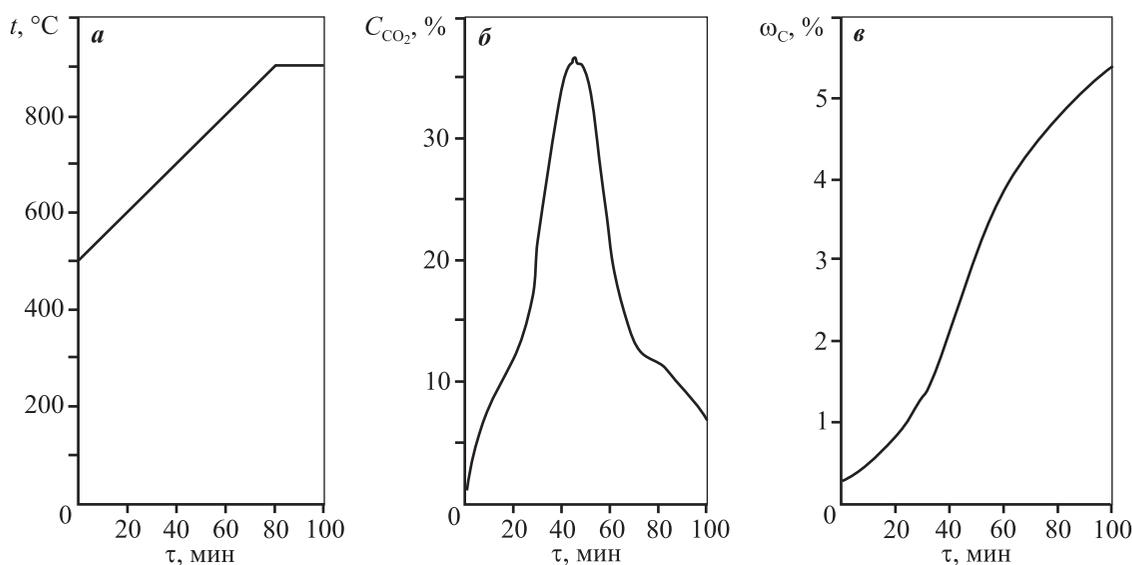


Рис. 6. Температура в печи (а), объемная концентрация CO_2 в исходящей газовой смеси (б), расчетное значение содержания углерода в порошке (в) в зависимости от времени восполнения углерода
Fig. 6. Furnace temperature (a), CO_2 volume concentration in the output gas mixture (б), calculated carbon content in powder (в) depending on carbon replenishment time

полнении углерода в диспергированном порошке, что открывает перспективы применения метода для получения сплавов WC—Co с пластинчатой формой зерен.

Полученный материал сильно отличается по микроструктуре от исходного (рис. 8, а). Большинство зерен в спеченном сплаве сохранили вытянутую (пластинчатую) форму (рис. 8, б), также

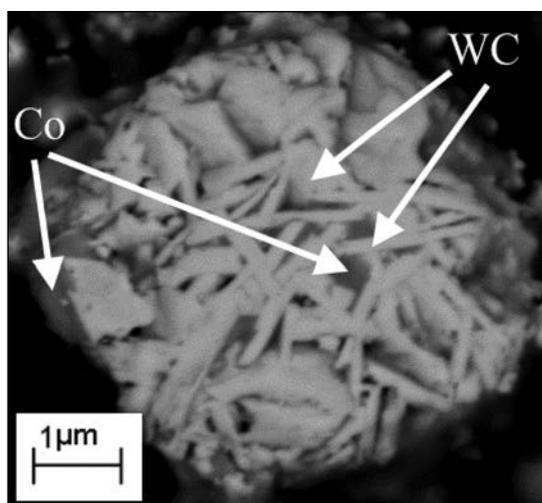


Рис. 7. Микроструктура частицы после восполнения углерода
Fig. 7. Particle microstructure after carbon replenishment

присутствуют относительно крупные зерна WC, образованные в результате ускоренного роста при спекании. Отсутствие ингибиторов роста зерен и относительно высокая концентрация кобальта не позволяют избежать формирования таких частиц.

Из рис. 8 видно, что размеры зерен в сплаве WC—15Co во много раз меньше, чем в исходном BK15. Уширение пиков сохранилось на рентрограмме полученного ТС (см. рис. 5, е), что говорит о сохранении ультрадисперсных кристаллитов. Средний диаметр зерен в спеченном сплаве оказался ниже (0,44 мкм), чем в исходном BK15 (1,8 мкм).

В результате уменьшения среднего диаметра зерен произошло увеличение твердости с 1060 до 1620 HV и уменьшение трещиностойкости до 13,2 МПа·м^{1/2} (см. таблицу), но при этом прочность ТС снизилась незначительно (с 2010 до 1920 МПа), что можно объяснить относительно небольшой пористостью (около 0,1 %), которая оказывает решающее влияние на этот параметр. По сочетанию твердости и трещиностойкости полученный ТС мало отличается от УМЗ-сплавов, содержащих 15 % Co и спеченных более прогрессивными методами [5—7].

Благодаря высокому содержанию кобальта трещиностойкость полученного сплава WC—15Co оказалась выше, чем у УМЗ-сплавов, где кобальта

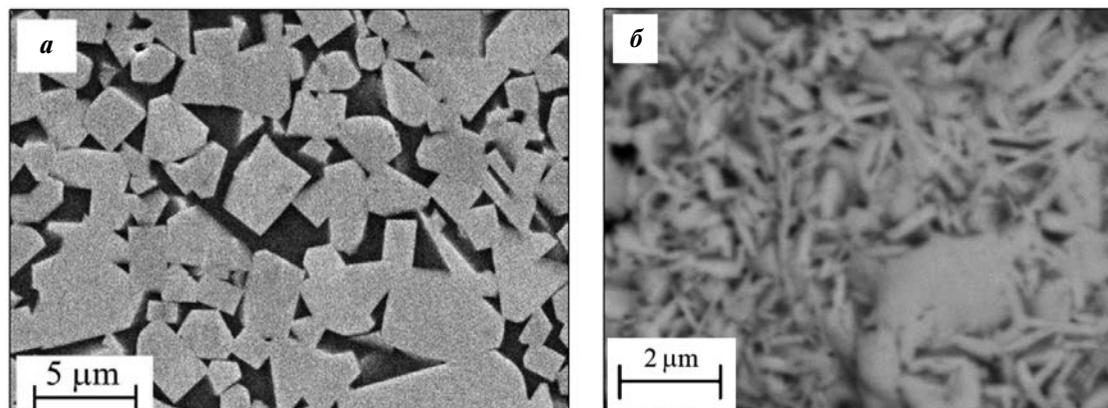


Рис. 8. Микроструктура среднезернистого твердого сплава ВК15, используемого в качестве исходного материала для диспергирования (а), и твердого сплава WC–15Co, спеченного из полученных диспергированием порошков (б)

Fig. 8. Microstructure of the initial WC15 medium-grained hard alloy used as an initial material for spark erosion (a) and WC–15Co hard alloy sintered from powders obtained by spark erosion (b)

Сравнительный анализ механических характеристик исходного твердого сплава, спеченного из полученных путем ЭЗД порошков, и аналогов, описанных в литературе

Comparative analysis of the initial hard alloy sintered from spark eroded powders and equivalents from literary sources

Co, мас. %	d, мкм	Метод спекания	HV	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	σ _{изг} , МПа	Лит. источник (образец)
15	0,44	Жидкофазное	1620±30	13,2±1,2	1920±170	(WC–15Co, ЭЗД)
15	1,8		1060	–	2010	(ВК15)
15	0,07		1940	8,05		[5]
8	1,65		1356	21,4	2080	[47]
8	0,75		1548	12,7	1670	
8	0,37		1941	8,7	1210	
15	2,9	Коммерческие сплавы	1029			[6]
15	1,4		1172			
15	0,8		1388			
15	0,49		1615			
15	0,258	Индукционное	1992	11,9		[7]
8	0,28	Искровое	1918	11,4		[46]
10	0,2		1710	12,8±0,2		[45]
12	0,27		1813	13,21	1796	[44]
12	0,30		1801	12,30	1658	
12	0,27		1840	12,25	1960	
12	0,18		1660	9,2		[8]
12	0,32		В вакууме	1600	10,85	
6	0,81	1506		13,0		
17	1,7	Под давлением	1204	14,46	2867	[43]

меньше, при близких значениях твердости [8]. При этом твердость спеченного ТС оказалась ниже, чем у аналогов с меньшими значениями содержания кобальта и трещиностойкости [3, 7]. Полученный УМЗ-сплав превосходит ТС с бóльшим диаметром зерен [6, 9] по твердости, включая наиболее твердый стандартный сплав ВК60М. По прочности полученный ТС уступает только образцам [43, 44], изготовленным более дорогим методом спекания, либо значительно уступающим по твердости.

Таким образом, ЭЭД отходов твердого сплава ВК15 с последующим восполнением углерода позволяет относительно простым способом получить порошок, из которого можно создать УМЗ твердый сплав, не уступающий аналогам, получаемым более дорогими методами.

Заключение

В результате электроэрозионного диспергирования твердого сплава ВК15 в воде, последующего восполнения углерода в атмосфере СО и спекания полученного порошка в вакууме при $t = 1390$ °С был получен ультрамелкозернистый твердый сплав, обладающий высокими твердостью (1620 НВ) и прочностью (1920 МПа), а также приемлемой трещиностойкостью ($13,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Процесс ЭЭД в специальной установке позволяет при небольших затратах энергии (30 кВт·ч/кг) получать мелкодисперсный порошок, состоящий преимущественно из сферических частиц.

Расчетная эффективность процесса, учитывающая плавление исходного сплава как полезную работу, составила 1,1 %. В результате температурного и химического воздействий содержание углерода при ЭЭД снижается с 5,3 % (в исходном сплаве ВК15) до 2,4 % (в полученном порошке). Присутствие оксидов в частицах приводит к тому, что при нагреве порошка в вакууме до 900 °С концентрация углерода в нем снижается до 0,2 %. Нагрев в атмосфере СО с 500 до 900 °С в течение 100 мин позволил избавиться от нежелательного кислорода, восстановить концентрацию углерода до требуемого значения (5,23 %) и сформировать необходимый фазовый состав (WC + Co).

Равномерное распределение кобальта и вольфрама в полученных ЭЭД-частицах, низкая температура формирования карбидов и спекание при пониженной температуре обеспечили формирование ультрамелкозернистого сплава, в котором средний диаметр зерен WC составил 0,44 мкм про-

тив 1,8 мкм у исходного ВК15. Сочетание низких затрат и высоких характеристик открывает перспективы применения метода ЭЭД для переработки твердых сплавов.

Литература/References

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2001.
Panov V.S., Chuvilin A.M. Technology and properties of sintered hard alloys and products from them. Moscow: MISIS, 2001 (In Russ.).
2. Панов В.С., Зайцев А.А. Тенденции развития технологии ультрадисперсных и наноразмерных твердых сплавов WC—Co. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2014. No. 3. С. 38—48. DOI: 10.17073/1997-308X-2014-3-38-48.
Panov V.S., Zaitsev A.A. Development trends of technology of ultrafine and nanosized hard alloys WC—Co the outlook. Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings). 2014. No. 3. P. 38—48 (In Russ.).
3. Geoffrey E. Spriggs. A history of fine grained hardmetal. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995. No. 13. P. 241—255.
4. Zak Fang Z., Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide — A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. Vol. 27. P. 288—299.
5. Jia K., Fischer T.E., Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC—Co composites. *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. No. 5. P. 875—891.
6. Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A. The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear*. 2001. Vol. 250. P. 604—610.
7. Hwan-Cheol Kim, Dong-Young Oh and In-Jin Shon. Sintering of nanophase WC—15 vol. %Co hard metals by rapid sintering process. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2004. Vol. 22. No. 4-5. P. 197—203.
8. Huang S.G., Li L., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. VC, Cr₃C₂ and NbC doped WC—Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25. P. 417—422. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2006.11.003.
9. Дворник М.И., Михайленко Е.А. Получение ультрамелкозернистого твердого сплава WC—8CO—0,4VC—0,4CR₃C₂ жидкофазным спеканием и сравнительный анализ его характеристик. *Материаловедение*. 2017. No. 9. С. 7—12.

- Dvornik M.I., Mikhaylenko E.A.* Preparation of ultrafine hard alloy WC—8Co—0.4VC—0.4Cr₃C₂ by liquid-phase sintering and comparative analysis of its characteristics. *Materialovedenie*. 2017. No. 9. P. 7—12. (In Russ.).
10. *Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W., Lee G.G.* Chemical processing of nanostructured cemented carbide. *Adv. Perf. Mater.* 1998. No. 5. P. 341—352.
 11. *Andreas Bock, Burghard Zeiler.* Production and characterization of ultrafine WC powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2002. Vol. 20. P. 23—30. DOI: 10.1016/S0263-4368(01)00067-1.
 12. *Egashira Y.K., Hosono S., Takemoto S.* Fabrication and cutting performance of cemented tungsten carbide microcutting tools. *Precision Eng.* 2011. Vol. 35. P. 547—553. DOI: 10.1016/j.precisioneng.2011.06.002.
 13. *Roebuck B.* Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2006. No. 24. P. 101—108.
 14. *Hiroyuki Saito, Akira Iwabuchi, Tomoharu Shimizu.* Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide. *Wear*. 2006. Vol. 261. P. 126—132. DOI: 10.1016/j.wear.2005.09.034.
 15. *Jia K., Fischer T.E.* Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. *Wear*. 1997. Vol. 203-204. P. 310—318.
 16. *Bonny K., Baets P.D., Vleugels J., Huang S., Wan der Biest O., Lauwers B.* Impact of Cr₃C₂ VC additions on dry sliding friction and wear response of WC—Co cemented carbides. *Wear*. 2009. Vol. 267. No. 9-10. P. 1642—1652.
 17. *Gee M.G., Gant A., Roebuck B.* Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 137—148. DOI: 10.1016/j.wear.2006.12.046.
 18. *Krakhmalev P.V., Adeva Rodil T., Bergstrom J.* Influence of microstructure on the abrasive edge wears of WC—Co hardmetals. *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 240—245. DOI: 10.1016/j.wear.2006.10.019.
 19. *Allen C., Sheen M., Williams J., Pugsley V.A.* The wear of ultrafine WC—Co hard metals. *Wear*. 2001. Vol. 250. 604—610. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00667-6.
 20. *Gusev A.I., Kurlov A.S.* Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: Model and experiment. *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. No. 265302.
 21. *Lin J.-C., Lin J.-Y., Jou S.-P.* Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 43. No. 1-3. P. 47—61.
 22. *Carrey J., Radousky H.B., Berkowitz A.E.* Spark-eroded particles: Influence of processing parameters. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. No. 3. P. 823—840.
 23. *Дворник М.И., Верхотуров А.Д., Ершова Т.Б., Палажченко В.И.* Влияние энергии и длительности искрового разряда на состав порошка, полученного электроэрозионным диспергированием твердого сплава ВК8 в воде. *Электронная обработка материалов*. 2005. No. 2. С. 15—19.
 - Dvornik M.I., Verchoturov A.D., Ershova T.B., Palazchenko V.I.* Influence of spark energy and duration on composition of powder obtained by spark erosion of hard alloy VK8 in water. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2005. No. 2. P. 15—19 (In Russ.).
 24. *Агеев Е.В., Семенихин Б.А., Агеева Е.В., Латыпов Р.А.* Исследование химического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава. *Изв. Юго-Западного гос. ун-та*. 2011. No. 5-1. С. 138—144.
 - Ageev E.V., Semenichin B.A., Ageeva E.V., Latypov R.A.* Research of a chemical structure of powders, obtained by an electroerosive dispersion of a rigid alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. 2011. No. 5-1. P. 138—144 (In Russ.).
 25. *Дворник М.И., Верхотуров А.Д.* Переработка вольфрамкобальтового твердого сплава электроэрозионным диспергированием в воде с последующей карбидизацией. *Порошковая металлургия*. 2008. No. 7-8. С. 137—145.
 - Dvornik M.I., Verkhoturov A.D.* Spark erosion processing of hard tungsten-cobalt alloy in water and subsequent carbonization. *Powder Metal. and Metal Ceram.* 2008. Vol. 47. No. 7-8. P. 486—492. DOI: 10.1007/s11106-008-9050-2.
 26. *Dvornik M.I.* Nanostructured WC—Co particles produced by carbonization of spark eroded powder: Synthesis and characterization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. Vol. 28. P. 523—528. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.02.011.
 27. *Путинцева М.Н.* Химический и фазовый состав порошков, полученных электроэрозионным диспергированием из WC—Co-сплавов. *MuTOM*. 2004. No. 4. С. 20—24.
 - Putintseva M.N.* Chemical and phase composition of powders obtained by electroerosion dispersion from alloys WC—Co. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2004. No. 4. P. 20—24 (In Russ.).
 28. *Путинцева М.Н., Иевлев В.П.* Влияние условий диспергирования сплавов WC—Co на гранулометрический состав порошка и морфологию его поверхности. *СТИН*. 2004. No. 3. С. 17—19.
 - Putintseva M.N., Ievlev V.P.* Influence of the dispersion conditions of WC—Co alloys on the particle size distribution of the powder and the morphology of its surface. *STIN*. 2004. No. 3. P. 17—19 (In Russ.).

29. Путинцева М.Н. Среды для диспергирования твердых сплавов. *Физика и химия обработки материалов*. 2006. No. 2. С. 78—83.
Putintseva M.N. Solid alloy dispersion media. Fizika i khimiya obrabotki materialov. 2006. No. 2. P. 78—83 (In Russ.).
30. Дворник М.И., Верхотуров А.Д., Еришова Т.Б., Метлицкая Л.П., Бруй В.Н. Получение наноструктурного вольфрамокобальтового порошка при электроэрозионном диспергировании твердого сплава ВК8. *Перспективные материалы*. 2006. No. 3. С. 25—34.
Dvornik M.I., Verchoturov A.D., Ershova T.B., Metlitskaya L.P., Brui V.N. Obtaining nanostructured tungsten-cobalt powder by electroerosive dispersion of VK8 hard alloy. Perspektivnyye materialy. 2006. No. 3. P. 25—34. (In Russ.).
31. Намитокоев К.К. Об агрегатном составе и строении продуктов электрической эрозии металлов. В кн.: *Физические основы электроискровой обработки материалов*. Под ред. Б.А. Красюка. М.: Наука, 1966.
Namitokov K.K. On the aggregate composition and structure of products of electrical erosion of metals. In: Physical fundamentals of electrospark processing of materials (Ed. B.A. Krasnyuk). Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
32. Золотых Б.Н., Мельдер Р.Р. Физические основы электроэрозионной обработки. М.: Машиностроение, 1977.
Zolotykh B.N., Melder R.R. Physical fundamentals of electric discharge machining. Moscow: Mashinostroyeniye, 1977 (In Russ.).
33. Золотых Б.Н., Коробова И.П., Стрыгин Э.М. О роли механических факторов в процессе эрозии в импульсном разряде. В кн.: *Физические основы электроискровой обработки материалов*. Под ред. Б. А. Красюка. М.: Наука, 1966.
Zolotykh B.N., Korobova I.P., Strygin E.M. On the role of mechanical factors in the process of erosion in a pulsed discharge. In: Physical fundamentals of electrospark processing of materials (Ed. B.A. Krasnyuk). Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
34. Fu L., Cao L.H., Fan Y.S. Two-step synthesis of nanostructured tungsten carbide-cobalt powders. *Scripta materialia*. 2001. Vol. 44. P. 1061—1068. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00668-6.
35. Исхакова Г.А., Марусина В.И., Рахмиев Х.М. Определение микротвердости частиц карбида вольфрама, полученных в искровом разряде. *Порошковая металлургия*. 1987. No. 10. С. 87—89. DOI: 10.1007/BF00794373.
Iskhakova G.A., Marusina V.I., Rakhimyanov H.M. Determination of the microhardness of tungsten carbide particles obtained in a spark discharge. Poroshkovaya metallurgiya. 1987. No. 10. P. 87—89 (In Russ.).
36. Ageev E.V., Lатыпов Р.А. Восстановление и упрочнение деталей автотракторной техники порошками, полученными электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов. *Международ. науч. журн.* 2011. No. 5. С. 103—106.
Ageev E.V., Lатыпов Р.А. Restoring and Hardening of automotive machinery parts with powders obtained by electroerosion dispersal of hard alloy waste. Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal. 2011. No. 5. P. 103—106 (In Russ.).
37. Фоминский Л.П., Мюллер А.С., Левчук М.В., Тарабрина В.П. Переработка вольфрамового лома в порошки электроэрозионным диспергированием. *Порошковая металлургия*. 1985. No. 11. С. 17—22.
Fominsky L.P., Muller A.S., Levchuk M.V., Tarabrina V.P. Processing of tungsten scrap into powders by electroerosive dispersion. Poroshkovaya metallurgiya. 1985. No. 11. P. 17—22 (In Russ.).
38. Фоминский Л.П., Левчук М.В., Мюллер А.С., Попов А.В., Чеботников В.Н. Структура порошка, полученного электроэрозионным диспергированием вольфрама в углеводородных жидкостях. *Электрон. обраб. матер.* 1985. No. 3. С. 22—24.
Fominsky L.P., Levchuk M.V., Mueller A.S., Popov A.V., Chebotnikov V.N. The structure of the powder obtained by electroerosive dispersed tungsten in hydrocarbon liquids. Elektronnaya obrabotka materialov. 1985. No. 3. P. 22—24 (In Russ.).
39. Марусина В.И., Исхакова Г.А., Филимонок В.Н., Синдеев В.И. Структура и фазовый состав диспергированного электроискровым методом сплава WC—Co. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 5. С. 75—79.
Marusina V.I., Iskhakova G.A., Filimonenko V.N., Sindeev V.I. The structure and phase composition of the WC—Co alloy dispersed by the spark method. Poroshkovaya metallurgiya. 1991. No. 5. P. 75—79 (In Russ.).
40. Филимонок В.Н., Марусина В.И. Получение карбидов вольфрама в искровом разряде. *Электрон. обраб. матер.* 1980. No. 4. С. 47—49.
Filimonenko V.N., Marusina V.I. Production of tungsten carbides in a spark discharge. Elektronnaya obrabotka materialov. 1980. No. 4. P. 47—49 (In Russ.).
41. Dvornik M.I., Mikhaylenko E.A. Control of carbon content in ultrafine cemented carbide by heat treatment in reducing atmospheres containing carbon oxides. *J. Mater. Eng. Performance*. 2018. Vol. 27. No. 7. P. 3610—3618. DOI: 10.1007/s11665-018-3460-1.
42. Верхотуров А.Д., Дворник М.И., Еришова Т.Б., Зайцев А.В. Получение вольфрамокобальтовых дисперсных

- порошков электроэрозионным диспергированием компактных образцов твердых сплавов, в том числе отходов. *Электрон. обраб. матер.* 2015. No. 51(3). P. 6—10.
- Verchoturov A.D., Dvornik M. I., Ershova T.B., Zaitsev A.V. Production of dispersed powders of tungsten-cobalt by spark erosion dispersion of compact samples of hard alloys, including scrap. *Surface engineering and applied electrochemistry.* 2015. Vol. 51. No. 3. P. 208—212. DOI: 10.3103/S1068375515030151.
43. Cheng Chen, Zhixing Guo, Shenhou Li, Ya Xiao, Binbin Chai, Junbo Liu. Microstructure and properties of WC—17Co cermets prepared using different processing routes. *Ceram. Int. Pt. A.* 2019. Vol. 45. Iss. 7. P. 9203—9210.
 44. Zhenhua Wang, Jiheng Jia, Boxiang Wang, Yulin Wang. Two-step spark plasma sintering process of ultrafine grained WC—12Co—0.2VC cemented carbide. *Materials.* 2019. Vol. 12. Iss. 15. No. 2443. P. 1—11.
 45. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Нохрин А.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Семеничева А.В., Попов А.А., Грязнов М.Ю., Жарков Е.А. Разработка и исследование ультрамелкозернистых твердых сплавов на основе карбида вольфрама с высокой твердостью и трещиностойкостью *Фазовые превращения и прочность кристаллов: Сб. тез. VIII Междунар. конф. Черногловка: Институт физики твердого тела РАН, 2014. С. 69.*
Boldin M.S., Sakharov N.V., Chuvildeev V.N., Blagoveshchensky Yu.V., Isaeva N.V., Nokhrin A.V., Shotin S.V., Lopatin Yu.G., Semenicheva A.V., Popov A.A., Gryaznov M.Yu., Zharkov E.A. Development and research of ultrafine hard alloys based on tungsten carbide with high hardness and fracture toughness. In: *Phase transformations and crystal strength: Abstr. of the VIII Int. Conf. 2014. Chernogolovka: Institut fiziki tverdogo tela RAN, P. 69 (In Russ.).*
 46. Boxiang Wang, Zhenhua Wang, Zengbin Yin, Kui Liu, Juntang Yuan. Effects of powder preparation and sintering temperature on consolidation of ultrafine WC—8Co tool material produced by spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 16. P. 19737—19746.
 47. Дворник М.И., Зайцев А.В. Изменение прочности, твердости и трещиностойкости при переходе от среднезернистого к ультрамелкозернистому твердому сплав. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 2. С. 39—46.
Dvornik M.I., Zaitsev A.V. Variation in strength, hardness, and fracture toughness in transition from medium-grained to ultrafine hard alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. Iss. 5. P. 563—569.
 48. Yan Wen, Jiayi Liao, Qiumin Yang, Shusheng Yu, Jinzhong Li, Liyong Chen, Shengda Guo, Hao Chen. Effect of particle size and high-energy ball milling time on microstructure and mechanical properties of WC—10Co cemented carbides with plate-like WC grains. *Mater. Res. Express.* 2019. Vol. 6. Iss. 10. P. 106570.
 49. Qiumin Yang, Dengfei Deng, Jinzhong Li, Liyong Chen, Shengda Guo, Jue Liu, Hao Chen. Fabrication and mechanical properties of WC—10Co cemented carbides with plate-like WC grains. *J. Alloys Compd.* 2019. No. 803. P. 860—865.