

УДК 621.762

Влияние вида пластификатора на свойства пресс-порошков и качество прессовок из твердого сплава WN8

© 2014 г. **Д. В. Фёдоров, О. В. Семёнов, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян**

ООО «ВИРИАЛ», г. Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (СПбГТИ) (технический университет)

Статья поступила в редакцию 16.09.13 г., подписана в печать 30.09.13 г.

Д. В. Фёдоров – нач. технол. бюро синтеза металлокерамики ООО «ВИРИАЛ» (194156, г. Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27, а/я 52). Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru, fedorovdv@virial.ru.

О. В. Семёнов – канд. техн. наук, вед. специалист ООО «Вириал». E-mail: SemenovOV@virial.ru.

В. И. Румянцев – канд. техн. наук, ген. директор ООО «Вириал». Тел.: (812) 294-25-83. E-mail: info@virial.ru.

С. С. Орданьян – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) (119013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). Тел.: (812) 316-67-65. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Изучены технологические параметры (насыпной вес и уплотняемость при различных давлениях) пресс-порошков твердого сплава WN8 (WC + 8 % Ni) с различными пластификаторами во взаимосвязи с реализуемой макроструктурой прессовок, прежде всего с отсутствием распрессовочных трещин и крупной межгранульной пористости (> 60 мкм), которую фиксировали методами ртутной порометрии и растровой электронной микроскопии. Пресс-порошки готовили по традиционной технологии замешивания с раствором пластификатора с последующими сушкой и протиркой через сетку с использованием технологических связок на основе синтетического каучука, парафина, полиэтиленгликоля, а также водорастворимой связки. Термогравиметрическим методом определены температурные интервалы их удаления. Показаны преимущества и недостатки исследуемых пластификаторов.

Ключевые слова: твердый сплав, пластификатор, пресс-порошок, насыпной вес, давление прессования, межгранульная пористость.

There was investigated process parameters (bulk density and compactability at different pressures) of ready-to-press (RTP) powders of hard alloy WN8 (WC + 8 % Ni) with different binders, in conjunction with achievable green macrostructure, in the first place, absence of post-pressing cracks and large inter-granular porosity (> 60 μm), that was specified by means of mercury porosimetry and scanning electronic microscopy methods. RTP powders were prepared with using of conventional technology that is mixing with binder solution, drying and consequent rubbing through grate, with aid of different industrial binders on the base of synthetic rubber, paraffin wax, polyethylene glycol, and water-soluble binder. Debinding temperature ranges were determined by means of thermogravimetry method. There were showed advantages and disadvantages of studied binders.

Key words: hard alloy, binders, ready-to-press powder, bulk density, compaction pressure, inter-granular porosity.

Введение

Прессование – простой и эффективный способ формования заготовок твердосплавных изделий. Качественную прессовку невозможно получить без добавления в пресс-порошок пластификатора, способствующего процессу прессования и сохранению целостности прессовки. В производстве твердых сплавов примерно до середины 80-х годов прошлого века наиболее распространенным пластификатором был синтетический каучук (СК), а технологии приготовления порошков для прессования (пресс-порошков) основывались на протирке через сетку порошка исходной твердосплавной смеси, предварительно замешанного с раствором СК в бензине и высушенного. Возросшие требования к качеству прессовок (точность геометрических размеров, однородность макроструктуры, полнота удаления связки и т. д.) и рост

объемов производства привели к появлению новых методов изготовления пресс-порошков – таких, как распылительная сушка, сушка во взвешенном слое, криогенная сушка, а также новых видов пластификаторов – полиэтиленгликолей (ПЭГ), парафинов, водорастворимых пластификаторов с добавками, препятствующими адсорбции кислорода твердосплавной шихтой при контакте с водой. При этом старые способы изготовления пресс-порошков протиркой через сетку своей актуальности не потеряли, особенно для небольших или опытных производств, где новые методы из-за значительных размеров и/или высокой стоимости сушилок малоприменимы.

В связи с вышеизложенным представляет интерес оценка пригодности новых вышеперечисленных видов пластификаторов для пластифицирования порошков в случае использования метода протирки через сетку в сравнении с традиционным для

данной технологии синтетическим каучуком. Для этого были изучены технологические параметры пресс-порошков на примере твердого сплава ВН8 с различными пластификаторами во взаимосвязи с реализуемой макроструктурой прессовок, прежде всего с точки зрения наличия или отсутствия распрессовочных трещин и межгранульной пористости. Данные дефекты с большой долей вероятности сохраняются в структуре готовых изделий после спекания [1] и являются причиной их брака. В статье также приводятся результаты определения температурных интервалов удаления исследуемых пластификаторов.

Постановка эксперимента

Используемые материалы

В работе применялись следующие материалы:

- порошок карбида вольфрама марки С1 производства ОАО «Кировградский завод твердых сплавов» по СТП 00196144-0712-2004;

- порошок карбонильного никеля производства ОАО «Комбинат «Североникель» марки ПНК-1/Л5 по ГОСТ 9722-97;

- пластификаторы производства немецкой компании «Zschimmer & Schwarz» (см. табл. 1) – для пластифицирования шихты готовили их 15 %-ные растворы с использованием различных растворителей (см. табл. 1). Водорастворимый пластификатор по рекомендации производителя получали смешением двух пластификаторов с массовым соотношением КМ 4000/КМ 1500 = 1,5/2,0, концентрация водного раствора составляла 23 %;

- синтетический каучук СКД марки II высшего сорта производства «Воронежсинтезкаучук». Для пластифицирования шихты использовали 10 %-ный раствор каучука в гексане.

Технология подготовки образцов для исследований

Твердосплавную смесь ВН8 (WC + 8 % Ni) готовили измельчением исходных компонентов в лабораторном циркуляционном атриторе (модель Q-2 производства «Union Process Inc.», США) твердосплавными шарами диаметром 6–7 мм в среде этилового спирта, время помола 6 ч. После удаления спирта полученную смесь просеивали последовательно через сита с сетками № 0315 и 0080. Средний размер зерна подготовленной твердосплавной смеси, по данным седиментационного анализа, составлял 1,6 мкм.

Далее навески порошка замешивали с заранее приготовленными растворами пластификаторов в смесителе (модель RV02E производства компании «Eirich», Германия), порошок с введенным пластификатором сушили без подогрева в вытяжном шкафу. Порошковую смесь с водорастворимым пластификатором сушили отдельно в вакуумном термощкафу при $t = 120$ °С. Высушенные смеси протирали на протирачной машине через сито с сеткой № 0315. Дальнейшую грануляцию порошков не проводили.

Приготовленные пресс-порошки были охарактеризованы по «влажности» (остатку растворителя), распределению гранул по размеру и насыпному весу. Затем из них одноосным прессованием фор-

Таблица 1. Марки используемых пластификаторов и их свойства (по данным производителя)

Марка связующего	Химическая основа	Растворитель	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Рекоменд. содержание связки в пресс-порошке, мас.%	Характеристика
КМ 5026	Парафин	Гексан	52–54	0,77 (70 °С)	0,5–2,0	Имеются поверхностно-активные добавки, способствующие смачиванию твердосплавной шихты раствором
КМ 5042	Полиэтиленгликоль	Этанол	~ 57	1,20 (20 °С)	1–2	
КМ 1500	Водный раствор аминов	Вода (88 %)	–	1,05 (20 °С)	2–4	Снижает адсорбцию кислорода твердосплавным порошком и позволяет готовить твердосплавные суспензии на водной основе
КМ 4000	Дисперсный воск	Вода (55 %)	–	0,95 (20 °С)	2–4	Снижает межчастичное трение, трение о стенки пресс-формы

мовали в пресс-форме образцы диаметром 25 мм и высотой ~ 10 мм при различном удельном давлении с целью изучения уплотняемости и расчета соответствующих коэффициентов уплотнения. Отформованные образцы поступали на порометрические и термогравиметрические исследования.

Методики исследований

Насыпной вес изучаемых пресс-порошков определяли по стандарту ИСО 3923-2.

Влажность пресс-порошков устанавливали термогравиметрическим способом на анализаторе влажности марки «ЭВЛАС-2М» («Сибагроприбор», пос. Краснообск, Новосибирская обл.).

Распределение гранул по размерам выявляли методом ситового отсева.

Уплотняемость пресс-порошков определяли по методике, изложенной в стандарте ИСО 3927, при удельных давлениях прессования $P = 50, 100, 200$ и 400 МПа соответственно. Коэффициенты уплотнения (k) рассчитывали делением плотности прессовок на насыпной вес исходного пресс-порошка. Плотность прессовок вычисляли делением их массы на объем, отвечающий их геометрическим размерам.

Межгранульную пористость оценивали у предварительно термообработанных при $t = 800$ °С прессовок (с целью предотвращения их разрушения при проведении исследований) методом ртутной порометрии на порометре низкого давления [2]. Кроме этого, изломы прессовок изучали на сканирующем растровом электронном микроскопе (РЭМ) «Quanta 200» (фирма FEL, Чехия).

Температурные интервалы удаления связей исследовали термогравиметрическим способом на прессовках, полученных при $P = 100$ МПа, с непрерывной фиксацией массы на дериватографе (модель Q-1500D компании MOM, Венгрия) в ар-

гоне при скорости нагрева 10 град/мин с использованием кварцевых тиглей в интервале температур 20–800 °С.

Результаты исследований

Исследование технологических параметров

В табл. 2 представлены данные по насыпному весу и уплотняемости изучаемых пресс-порошков при различных давлениях прессования. Измерения «влажности» пресс-порошков показали примерно одинаковые результаты (0,22–0,27 %), кроме порошка с водорастворимым пластификатором (~ 0,10 %, что связано с проведением сушки в вакууме). Все порошки имели схожее распределение гранул по размерам: фракция (+ 0340) ~ 2 %; (–0340 + 0080) ~ 40÷60 %; (–0080) ~ 60÷40 %.

Следует отметить наличие распрессовочных трещин в прессовках из порошка на водорастворимом пластификаторе при давлениях прессования свыше 100 МПа, на всех остальных образцах трещин визуально не наблюдалось.

Важнейшим качеством прессовки, наряду с отсутствием распрессовочных трещин, является однородность ее макроструктуры. Она достигается только в результате разрушения всех имеющихся агломератов (гранул), из которых состоит пресс-порошок, и полной утраты их целостности (исчезновение границ между ними) в процессе прессования. В противном случае в объеме прессовки возможно возникновение так называемой межагломератной (или межгранульной) пористости. Это либо округлые поры диаметром обычно > 60 мкм, образующиеся в пространстве между несколькими неразрушенными гранулами порошка, либо вытянутые поры («волоски»), наблюдаемые на границе двух сохранивших свою целостность гранул. Разрушение агломератов и

Таблица 2. Технологические параметры исследуемых пресс-порошков

Пластификатор	Количество пластификатора, мас.%	Насыпной вес, г/см ³	Плотность прессовки, г/см ³ /Коэффициент уплотнения при P , МПа			
			50	100	200	400
СКД II	0,7	2,6	7,7/3,0	8,1/3,1	8,6/3,3	9,0/3,5
КМ 5026	1,0	3,4	8,0/2,4	8,5/2,5	9,1/2,7	10,0/2,9
КМ 5042	1,0	3,7	7,9/2,1	8,3/2,2	8,9/2,4	10,2/2,8
КМ 4000/1500	1,5/2,0	3,9	7,7/2,0	8,2/2,1	–	–

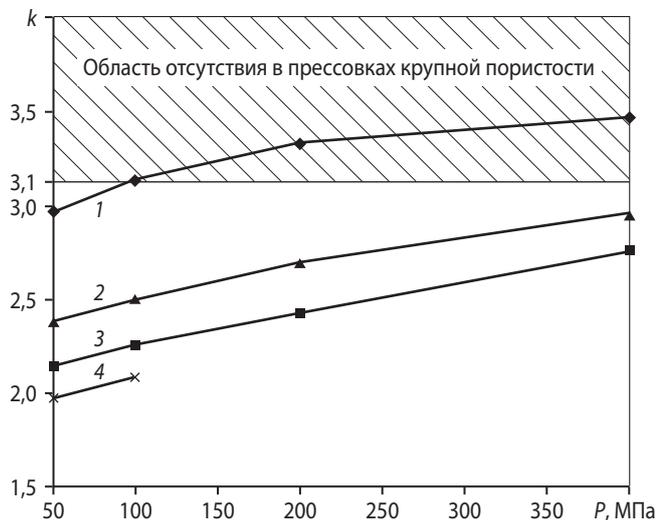


Рис. 1. Зависимость коэффициентов уплотнения исследуемых пресс-порошков от удельного давления прессования
1 – СКД II, 2 – KM 5026, 3 – KM 5042, 4 – KM 4000/1500

заполнение межгранульного пространства их частицами происходят в результате передвижения частиц пресс-порошка: чем больше их мобильность, тем больше вероятность разрушения агломератов и более однородна макроструктура прессовки. Подвижность частиц пресс-порошка характеризует его коэффициент уплотнения (рис. 1).

Порометрические исследования показали, что крупная межгранульная пористость отсутствует только у прессовок с коэффициентом уплотнения порошка не менее 3,1. Это прессовки из порошка с СК-пластификатором, полученные в диапазоне давлений 100–400 МПа. На всех остальных образцах зафиксированы крупные поры, составляющие 1,5–2,0 % от общего объема пор. Эти результаты были подтверждены непосредственным изучением структуры излома брикетов на РЭМ. В качестве примера на рис. 2 приведены РЭМ-фотографии излома образца с пластификатором KM 5026, отформованного при $P = 100$ МПа, на которых видна межгранульная пористость.

Систематические исследования пресс-порошков показали разброс их технологических параметров (насыпного веса и уплотняемости) в пределах 10–15 % в зависимости от условий их приготовления, что согласуется с данными других авторов, изучавших технологические показатели твердосплавных порошков [3]. Порошки на основе того же каучука, но с большим насыпным весом, характеризовались меньшей уплотняемо-

стью. Анализ структуры после алмазной шлифовки спеченных изделий из таких пресс-порошков показал наличие на части образцов крупнопористости > 60 мкм, что является браком. Получить пресс-порошки со связками на основе парафина, ПЭГ и водорастворимого связующего с низким насыпным весом ($< 3,0$ г/см³) и высоким коэффициентом уплотнения по используемой технологии не удалось.

Все исследуемые пластификаторы – полимеры, среди которых СК является единственным эластомером. Наиболее важные отличия эластомеров – хорошая пластичность и эластичность благодаря большой массе молекул и их разветвленности. У других рассматриваемых пластификаторов иное строение, и они не обладают свойствами эластомеров. Их различие между собой состоит, прежде всего, в прочности мономеров. Среди них пара-

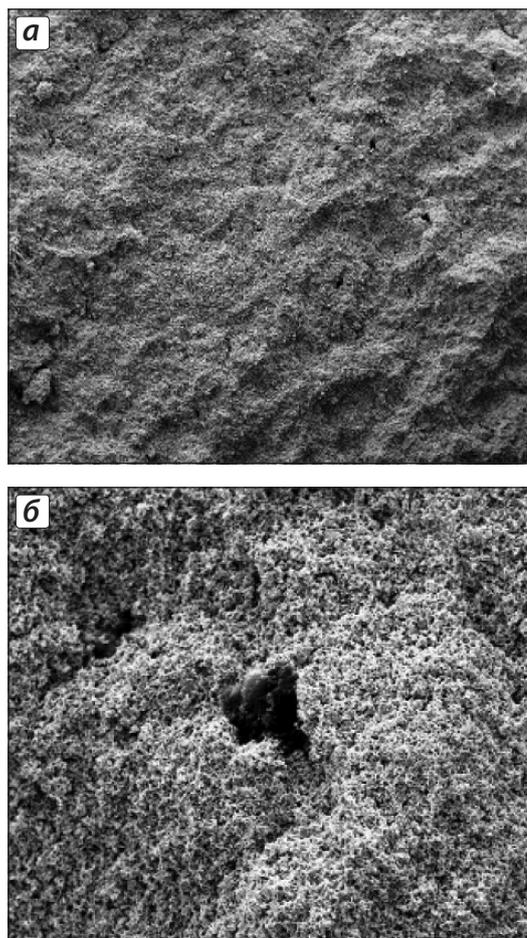


Рис. 2. РЭМ-фотографии излома образца ВН8 с пластификатором KM 5026, термообработанного при $t = 1000$ °С
Увеличение $100\times$ (а) и $1000\times$ (б)

фин имеет наименьшую прочность, так как его мономер характеризуется малыми силами межмолекулярного взаимодействия вследствие отсутствия полярных групп. Остальные пластификаторы в составе своих элементарных звеньев содержат полярные группы, например гидроксильные, как в ПЭГ, которые придают прочность элементарным звеньям [4], а значит, в большей степени препятствуют перемещению частиц порошка в процессе прессования. Этим можно объяснить полученные зависимости уплотняемости пресс-порошков от вида используемого пластификатора (см. рис. 1).

Термогравиметрические исследования

Наиболее широким температурным интервалом удаления продуктов деструкции (см. табл. 3) среди рассмотренных пластификаторов обладает СК, что значительно упрощает процесс его «отгонки» (меньшая вероятность растрескивания прессовок) при предварительном спекании.

При этом следует учитывать, что важным недостатком каучука является факт образования при деструкции свободного углерода, что неизбежно при спекании твердого сплава [5], особенно с никелевой связкой. Повышение содержания углерода должно быть учтено при отработке технологии изготовления твердосплавных изделий на основе СК, например применением исходного карбида вольфрама с несколько меньшим содержанием углерода или использованием водорода для удаления пластификатора.

Главным преимуществом остальных исследованных пластификаторов является полное их удаление без остатка. Кроме того, пластификатор на основе ПЭГ растворяется в этиловом спирте, являющемся основной помольной жидкостью в твердо-

сплавном производстве. В этом случае добавлять связку можно в размольное оборудование при подготовке твердосплавной шихты, исключив операцию замешивания шихты с пластификатором.

Водорастворимый пластификатор оказался наименее пригодным для получения пресс-порошков по традиционной технологии в связи с трудностью приготовления, присутствием распрессовочных трещин и наличием крупных пор в макроструктуре. Его используют, как правило, в технологиях распылительной сушки, значительно упрощая и удешевляя данную технологию с точки зрения пожаровзрывобезопасности. Следует отметить, что образцы на водорастворимом пластификаторе спеклись удовлетворительно и показали сопоставимый с другими образцами (на основе других пластификаторов) уровень свойств. Это свидетельствует об отсутствии окисления твердого сплава при контакте с водой в процессе приготовления пресс-порошка и соответствует заявлениям производителя данного пластификатора (см. табл. 1).

Результаты исследований температурных интервалов удаления согласуются с данными других работ [3, 6, 7].

Заключение

Для приготовления пресс-порошка из шихты твердого сплава ВН8 при использовании метода протирки через сетку наиболее пригодным пластификатором оказался синтетический каучук. Только он из всех исследованных пластификаторов обеспечил однородность макроструктуры прессовок (отсутствие распрессовочных трещин и межгранульной пористости), отформованных при давлениях, обычно применяемых в производстве твердых сплавов (100–200 МПа).

Однако следует отметить, что при деструкции каучука в процессе предварительного спекания заготовок образуется избыток свободного углерода, что должно быть учтено в технологическом процессе. Пластификаторы на основе парафина, ПЭГ и водорастворимый пластификатор лишены этого недостатка и удаляются полностью, но коэффициенты уплотнения пресс-порошков с указанными пластификаторами, изготовленных протиркой через сетку, оказались меньше критического и не обеспечили получения заготовок

Таблица 3. Температурные интервалы удаления пластификаторов

Пластификатор	Количество пластификатора, мас.%	Температурный интервал удаления основной массы пластификатора, °С	Величина температурного интервала, °С
СКД II	0,7	220–515	295
КМ 5026	1,0	250–360	110
КМ 5042	1,0	315–410	95
КМ 4000/1500	1,5/2,0	255–390	135

с однородной (без крупных пор) макроструктурой. Вероятность наличия крупных пор в таких прессовках должна учитываться в технологии дальнейшего изготовления изделий и компенсироваться, например, использованием дополнительного обжата в гидростате и/или спекания под давлением (спекание в компрессионной печи или дополнительное обжата спеченных заготовок в газостате).

Литература

1. Чапорова И. Н., Чернявский К. С. Структура спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1975. С. 90.
2. Ртутная порометрия: Метод. указ. к лаб. раб. Л.: Технол. ин-т им. Ленсовета (каф. химии и технологии сорбентов), 1985.
3. Злобин Г. П. Формование изделий из порошков твердых сплавов. М.: Металлургия, 1980. С. 24.
4. Григорьев Г. П., Ляндзберг Г. Я., Сирота А. Г. Полимерные материалы. М.: Высш. шк., 1968. С. 14.
5. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976. С. 327, 344.
6. Сердюченко К. Ю. Формирование свойств и структуры твердых сплавов с различными пластификаторами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2006.
7. Клячко Л. И., Кудря Н. А., Зотова Г. М. и др. // Сб. науч. тр. ВНИИТС № 22. М.: Металлургия, 1981. С. 114.

УДК 621.762.22

Влияние режимных параметров и конструкции эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия

Часть 1. Влияние режимных параметров форсунки

© 2014 г. **В. А. Архипов, М. Я. Евсевлев, И. К. Жарова, А. С. Жуков, С. В. Змановский, Е. А. Козлов, А. И. Коноваленко**

Научно-исследовательский институт прикладной математики и механики
Томского государственного университета (НИИ ПММ ТГУ), г. Томск
Филиал «Центр инноваций», г. Шелехов

Статья поступила в редакцию 01.04.14 г., доработана 25.06.14 г., подписана в печать 30.06.14 г.

В. А. Архипов – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. отделом газовой динамики и физики взрыва НИИ ПММ ТГУ (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, стр. 27). Тел.: (3822) 52-96-56. E-mail: zharova@hiipmm.tsu.ru.

М. Я. Евсевлев – вед. инженер филиала «Центр инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ» (666034, Иркутская обл., г. Шелехов, ул. Южная, 2). E-mail: Maksim.Evsevelev@rusal.com.

И. К. Жарова – докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@hiipmm.tsu.ru.

А. С. Жуков – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. ТГУ. Тел.: (3822) 52-96-56. E-mail: zhuk_77@mail.ru.

С. В. Змановский – директор филиала «Центр инноваций» ООО «СУАЛ-ПМ». Тел.: (39550) 94-514. E-mail: Sergey.Zmanovskiy@rusal.com.

Е. А. Козлов – докт. техн. наук, проф., науч. сотр. того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@niipmm.tsu.ru.

А. И. Коноваленко – канд. физ.-мат. наук, вед. инженер того же отдела НИИ ПММ ТГУ. Тел.: (3822) 52-95-22. E-mail: zharova@hiipmm.tsu.ru.

Представлены результаты анализа влияния режимных параметров эжекционной форсунки на характеристики высокодисперсного порошка алюминия в условиях производства на предприятии ООО «СУАЛ-ПМ». Измерения дисперсных показателей пульверизата при распыливании расплава алюминия эжекционной форсункой проведены при варьировании расхода и температуры распыливающего газа соответственно в диапазонах 0,17–0,21 м³/с и 873–933 К, а также температуры расплава в пределах 1153–1253 К. Приведены результаты определения медианного диаметра частиц (d_m) и содержания высокодисперсной фракции (z) (с диаметром частиц не более 10 мкм) в пульверизате. Показано, что при модификации режимных параметров форсунки значение d_m уменьшается на 3,7–12,4 %, а величина z повышается на 0,4–3,2 %. Установлено, что наиболее эффективно сказывается на свойствах порошка повышение температуры распыливающего газа.

Ключевые слова: эжекционная форсунка, расплав алюминия, распыливающий газ, факел распыла, пульверизат, высокодисперсная фракция порошка, медианный диаметр частиц, режимные параметры, расход газа, температура газа, температура расплава.