

УДК 621.762.227

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ТВЕРДОГО СПЛАВА

<sup>1</sup>Агеев Е.В., <sup>1</sup>Гадалов В.Н., <sup>1</sup>Романенко Д.Н., <sup>2</sup>Тригуб В.Б.,

<sup>1</sup>Самойлов В.В., <sup>1</sup>Агеева Е.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет»,

Курск, e-mail: gadalov-vn@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Переработка отходов твердых сплавов в порошковые материалы методом электроэрозионного диспергирования является актуальной задачей, направленной на экономию дорогостоящих материалов, главным образом вольфрама. При этом, свойства порошков, полученных данным методом недостаточно изучены. Целью работы является изучение формы и морфологии, а также распределение элементов частиц порошков, полученных методом электроэрозионного диспергирования из отходов твердых сплавов BK8 и T15K6 систем WC-Co и WC-Ti-Co соответственно. Исследования проводились методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью электронного микроскопа QUANTA 600 FEG с полевой эмиссией электронов. Установлено, что соотношение частиц правильной сферической формы, неправильной формы и осколочной формы исследуемых порошков зависит от параметров процесса электроэрозионного диспергирования. Данное соотношение существенно влияет на свойства порошков из сплавов BK8 и T15K6. Выявлено, что частицы на поверхности содержат большую часть кобальта, что объясняется разницей температур плавления кобальта и тугоплавких карбидов вольфрама и титана.

**Ключевые слова:** метод электроэрозионного диспергирования, отходы твердых сплавов, порошки, форма, морфология, рентгеноспектральный микроанализ

## RESEARCH OF PHYSICAL CHARACTERISTICS OF POWDERS THE ANALYSIS OF POWDERS, OBTAINED ELECTROEROSIVE DISPERSION OF A HARD ALLOY

<sup>1</sup>Ageev E.V., <sup>1</sup>Gadalov V.N., <sup>1</sup>Romanenko D.N., <sup>2</sup>Trigub V.B., <sup>1</sup>Samoylov V.V., <sup>1</sup>Ageeva E.V.

<sup>1</sup>South-West State University, Kursk, e-mail: gadalov-vn@yandex.ru;

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh

Waste of hard alloys recycling into powder materials by electroerosive dispersion is an important task, aimed at saving expensive materials, generally tungsten. In this case, the properties of powders obtained by this method not well understood. The aim is to study the shape and morphology, and distribution of the elements of the powder particles obtained by electroerosive dispersion of wastes of BK8 and T15K6 hard alloys, belonging to systems WC-Co and WC-Ti-Co, respectively. The studies were conducted by X-ray spectral microanalysis with scanning electron microscope QUANTA 600 FEG (with field emission gun). It is established that the parameters of electroerosive dispersion depends on ratio of particles of spherical shape, irregular shape and fragmentation shape of powders. This ratio significantly affects the properties of powders of BK8 and T15K6 alloys. It was revealed that the particles on the surface contain a large portion of cobalt, which is explained by a temperature difference between melting points of cobalt and refractory carbides of tungsten and titanium.

**Keywords:** method of electroerosive dispersion, scraps of hard alloys, powders, form, morphology, roentgenospectral microanalysis

Прогресс в современной технике неразрывно связан с достижениями в области порошковой металлургии. Порошковая металлургия занимает значительное место в создании перспективных современных материалов, обладающих высокой прочностью, жаростойкостью, твердостью, износостойкостью, малой плотностью, специальными магнитными и оптическими характеристиками и т.п.

Среди порошковых материалов, обладающих высокой твердостью и стойкостью к абразивному износу, одними из наиболее перспективных являются порошки на основе систем WC-Co, WC-TiC-Co и WC-TiC-TaC-Co, являющиеся основой спеченных твердых сплавов групп ВК, ТК и ТТК, которые имеют в современной технике очень

большое значение. Они нашли широкое распространение в качестве режущих, износостойких, буровых, штамповых и других материалов.

Анализ исследовательских работ в области твердых сплавов показывает, что большинство из них связано с вопросом экономии вольфрама. Этот вопрос имеет весьма актуальное значение в связи с дефицитом, дороговизной и непрерывным расширением областей применения вольфрама. С экономией вольфрама тесно связаны мероприятия по сбору отходов твердых сплавов и их переработка. В отечественной и зарубежной промышленности существует несколько методов переработки отходов твердых сплавов, которые в основном характеризуются крупнотоннажностью, энергоёмкостью,

большими производственными площадями, малой производительностью, а также экологическими проблемами.

### Материалы и методы эксперимента

Одним из наиболее перспективных методов переработки отходов твердых сплавов в порошковые материалы, отличающийся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса, является метод электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) [1, 2, 3, 4]. Но свойства порошков, полученных из отходов твердых сплавов данным методом, изучены недостаточно, поэтому их применение ограничено.

Физико-технологические свойства порошков, полученных из отходов твердых сплавов, благодаря которым они могут найти широкое применение при упрочнении и восстановлении деталей машин, определяются их гранулометрическим, фазовым, химическим составом, формой и морфологией поверхности, микротвердостью частиц.

**Целью настоящей работы** являлось изучение формы и морфологии, а также распределения элементов по поверхности частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердого сплава марок ВК8 и Т15К6.

Для достижения поставленной цели были выполнены снимки на растровом электронном микроскопе «QUANTA 600 FEG».

«QUANTA 600 FEG» с полевой эмиссией электронов (производитель FEI (Голландия)) – электронно-ионный сканирующий микроскоп с электроннолучевой колонной, оснащенной вольфрамовым катодом, ускоряющее напряжение от 200 эВ до 30 кВ, разрешение (при оптимальном WD): 3,5 м при 35 В; 3,5 м при 30 кВ в режиме естественной среды; < 15 нм при 1 кВ в режиме низкого вакуума. Ионная колонна Magnum с галлиевым жидкометаллическим источником ионов, ускоряющее напряжение от 5 до 30 кВ, разрешение 20 нм. Система оснащена 5-осевым моторизованным столиком 50×50×25 мм, газовыми инжекционными системами для напыления проводников и диэлектриков, а также для травления образцов.

Микроскоп позволяет получать изображения различных объектов с увеличением, превышающим 100000 крат, с большим числом элементов разложения (пикселей). Он предназначен для выполнения различных исследований с минимальными затратами времени на препарирование объектов, обеспечивая их наблюдение с исключительной глубиной резкости. «QUANTA 600 FEG» позволяет работать с разнообразными типами образцов (в том числе непроводящими, загрязненными, влажными образцами и образцами, способными к газовой выделению при вакуумировании).

При помощи растровой электронной микроскопии имеется возможность непосредственного анализа частиц порошка с достаточно высоким разрешением. В растровом электронном микроскопе достигается большая глубина фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение изучаемой структуры.

### Результаты исследования и их обсуждение

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) частиц порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов твердого сплава марок ВК8 и Т15К6,

выполнялся с помощью энергодисперсионного анализатора рентгеновского излучения фирмы EDAX, встроенного в растровый электронный микроскоп «QUANTA 600 FEG».

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъектов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализе используют два типа спектрометров (бескристалльный либо с кристаллом-анализатором), базой для РСМА служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом одним из возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на характеристическое и тормозное.

Тормозное рентгеновское излучение возникает вследствие торможения первичных электронов в электрическом (кулоновском) поле атомов анализируемого материала. Кинетическая энергия первичных электронов в этом случае частично или полностью преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Соответственно излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона и поэтому его еще называют непрерывным рентгеновским излучением. При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L-, или M-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так, каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр.

Рентгеноспектральным микроанализом не удается определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на лишней К-серии одного элемента накладываются линии L- или M-серии другого элемента. Важной характеристикой РСМА является его локальность, т.е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала.

Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде. Качественный анализ определяет тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых не

известен, то выполняется качественный анализ каждой фазы. Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках, по полученным данным программное обеспечение позволяет определить тип фазы, исходя из ее химического состава. Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ). Линейный анализ выполняется методом шагового сканирования, т.е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом, осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

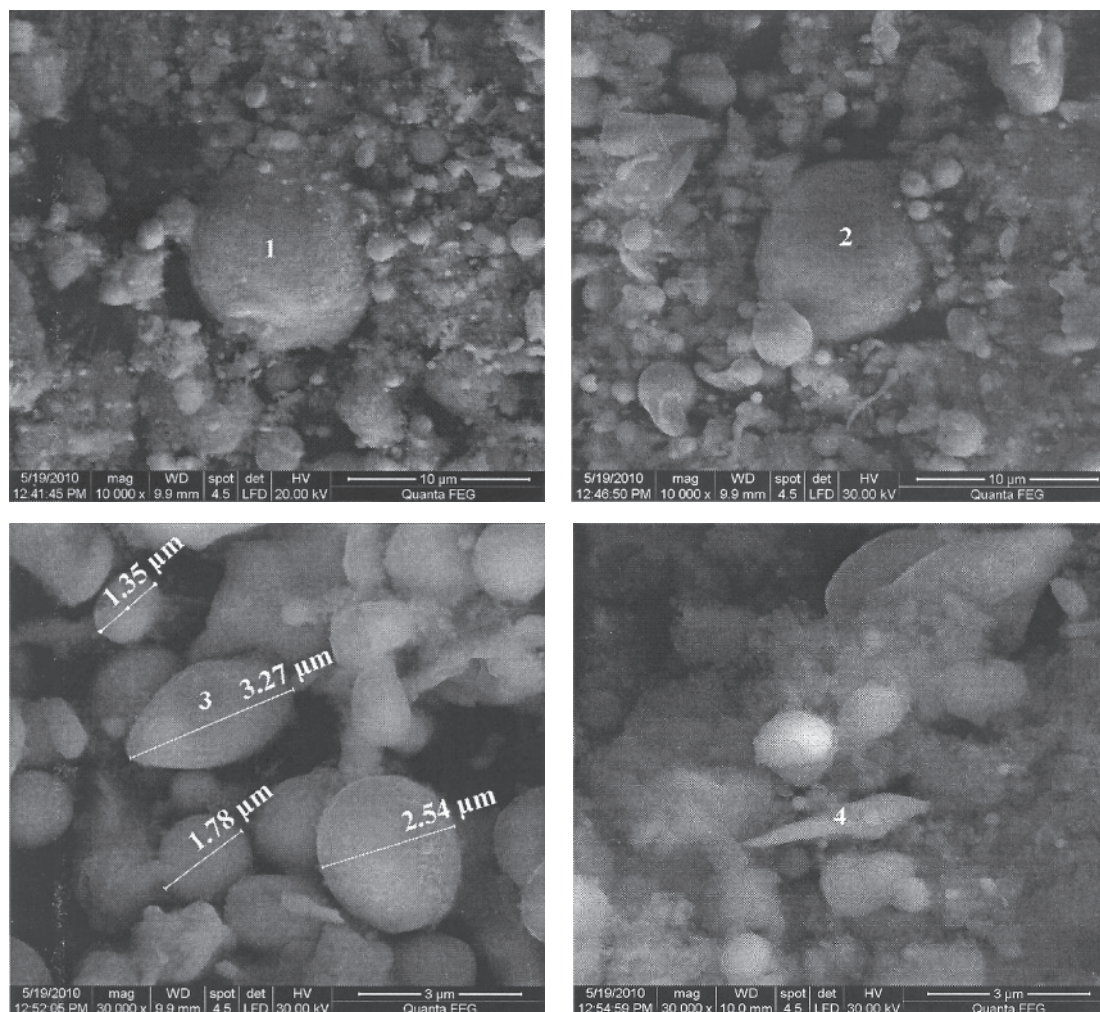


Рис. 1. Морфология поверхности и точки проведения рентгеноспектрального анализа порошка ВК8

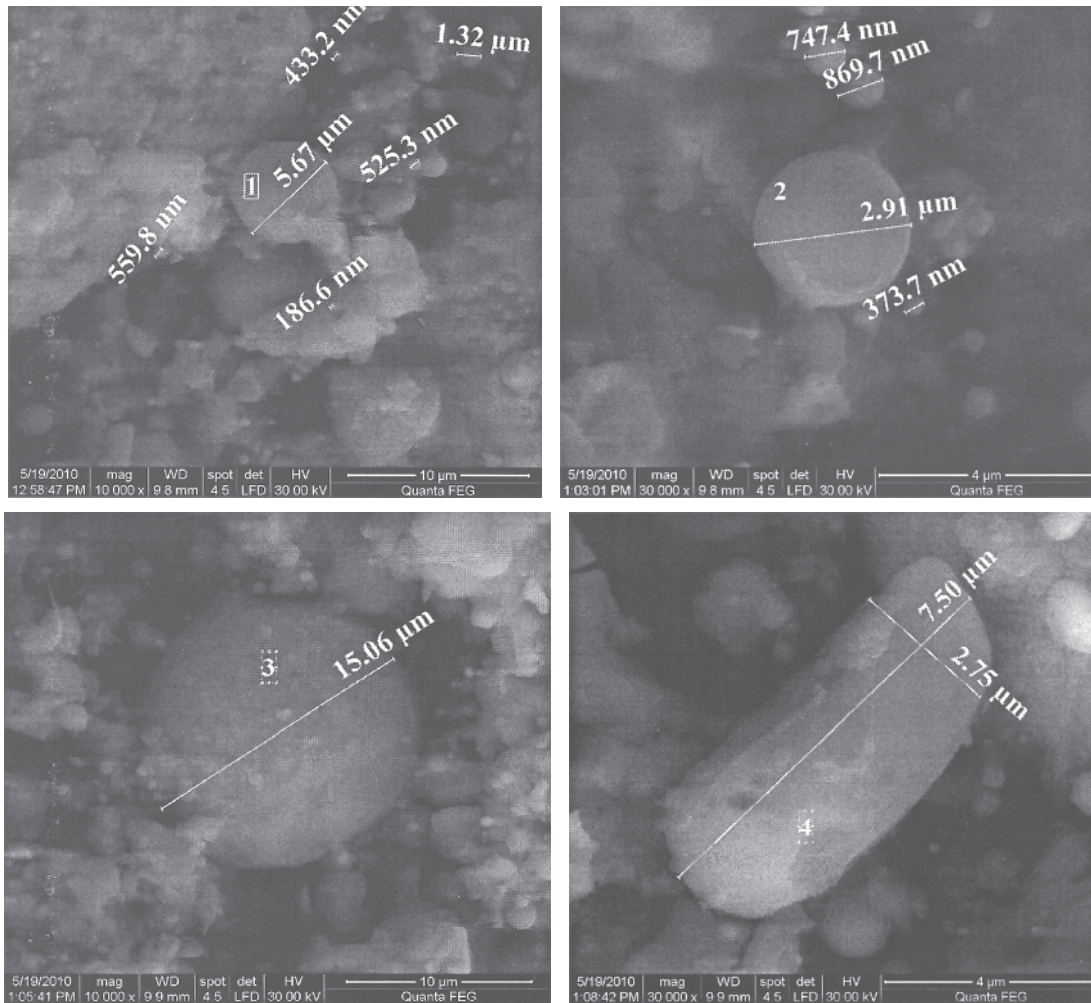


Рис. 2. Морфология поверхности и точки проведения рентгеноспектрального микроанализа порошка Т15К6

Форма частиц порошка обусловлена тем, в каком виде материал выбрасывается из лунки в процессе ЭД. Обычно в порошке преобладают частицы, полученные кристаллизацией расплавленного материала (жидкая фаза). Они имеют правильную сферическую или эллиптическую форму.

Частицы, образующиеся при кристаллизации кипящего материала (паровая фаза), имеют, как правило, неправильную форму, размер на порядок меньше частиц, образующихся их жидкой фазы, и обычно агрегируются друг с другом и на поверхности других частиц. В процессе ЭД такие частицы наиболее подвержены химическим и фазовым изменениям. К.К. Намитокоев [5] из анализа исследований пришел к выводу, что паровая фаза образуется при большой мощности теплового воздействия, и процесс ее эрозии протекает взрывообразно. Это критическое значение будет разным для разных материалов, но близким к  $1012 \text{ Вт/м}^2$ .

Используя уравнение температурного поля, описывающее тепловые процессы

на поверхности анода при воздействии на него канала искрового разряда [6], авторы [7] смогли установить, что увеличение длительности импульса приводит к увеличению диаметра канала разряда, что в свою очередь приводит к уменьшению плотности мощности теплового воздействия. Из этого следует, что чем меньше диаметр канала разряда, тем больше количество паровой фазы.

Частицы, выбрасываемые из лунки в твердом состоянии (твердая фаза), образуются под действием ударных волн канала разряда и под действием термических напряжений, а также частицы твердой фазы образуются при хрупком изломе острых граней и краев диспергируемого материала при его перемешивании во время процесса ЭД. Такие частицы, как правило, имеют неправильную осколочную форму, иногда с оплавленными гранями и краями. При диспергировании пластичного материала обычно вообще не обнаруживается частиц, полученных хрупким разрушением. Хрупкое разрушение твердого сплава при ЭД,

по мнению авторов [8], начинает происходить только при повышении энергии импульса свыше 0,15–0,25 Дж. Но доля частиц в порошке, образовавшаяся в результате хрупкого излома при перемешивании, всегда присутствует.

При ЭЭД частицы порошка, выбрасываемые из канала разряда в жидком состоянии в рабочую жидкость, быстро кристаллизуются и закаляются, поэтому и имеют сферическую или эллиптическую форму. После выхода из зоны разряда частицы порошка весьма часто сталкиваются между собой. Если в момент столкновения кристаллизация была полностью завершена, то

на частицах остаются характерные следы от ударов и сетчатая поверхность.

Если имеется значительная разница температур столкнувшихся частиц, то происходит их слипание с образованием непрочных границ. Как правило, такое происходит при столкновении крупных частиц, образовавшихся из жидкой фазы, с мелкими частицами, образовавшимися из паровой фазы. Если нет существенной разницы температур частиц при столкновении, то могут образовываться конгломераты неправильных форм.

В таблице приведены обобщенные результаты исследования рентгеноспектрального микроанализа порошков.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа порошков

Порошок	O	Ti	Fe	Co	W
	Wt / At, %				
ВК8					
Точка 1	10,93/55,10	–	0,51/0,73	5,73/7,84	82,83/36,32
Точка 2	10,48/51,66	–	0,57/0,81	10,33/13,82	78,61/33,71
Точка 3	8,06/47,04	–	0,88/1,48	4,85/7,69	86,21/43,79
Точка 4	14,17/62,40	–	0,69/0,87	5,05/6,03	80,10/30,70
Т15К6					
Точка 1	10,70/51,29	4,24/6,86	0,37/0,51	2,04/2,68	80,75/34,01
Точка 2	19,75/63,04	14,43/15,39	–	2,32/2,01	61,84/17,18
Точка 3	14,18/57,66	7,48/10,16	0,45/0,53	2,00/2,21	74,13/26,23
Точка 4	9,79/45,15	8,18/12,59	0,37/0,48	7,07/8,85	72,82/29,22

### Заключение

Таким образом, порошки, полученные методом ЭЭД из отходов твердых сплавов, как ВК8, так и Т15К6, состоят из частиц правильной сферической (или эллиптической) формы, неправильной формы (конгломератов) и осколочной формы, а на поверхности содержат большую часть кобальта, находящегося в их составе, т.е. плакированы кобальтом. Это объясняется существенной разницей в температурах плавления тугоплавких карбидов (WC, TiC) и легкоплавкого Co.

*Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

### Список литературы

1. Агеев Е.В., Семенихин Б.А. Выбор метода получения порошковых материалов из отходов спеченных твердых сплавов // Известия Самарского научного центра РАН. – Самара: Изд-во Самарского науч. центра РАН, 2009. – Спец. вып.: Актуальные проблемы машиностроения. – С. 12–15.
2. Агеев Е.В., Сальков М.Е. Особенности технологии получения порошковых наплавочных материалов методом электроэрозионного диспергирования отходов твердых сплавов для наплавки шеек коленчатых валов // Технология металлов. – 2008. – №5. – С. 34–37.

3. Агеев Е.В. Состав и свойства порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) // Технология металлов. – 2005. – №6. – С. 13–16.

4. Агеев Е.В. Исследование гранулометрического состава порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава и используемых при восстановлении и упрочнении деталей автотракторной техники // Вестник Курской ГСХА. – 2010. – № 4. – С. 64–68.

5. Намитков К.К. Электроэрозионные явления. – М.: Энергия, 1978. – 456 с.

6. Золотых Б.Н. Физические основы электроэрозионной обработки. – М.: Машиностроение, 1977. – 42 с.

7. Марусина В.И. Взаимосвязь теплового режима искрового разряда с формой и диапазоном распределения частиц микропорошка карбида вольфрама по размерам // Порошковая металлургия. – 1984. – №6. – С. 10–14.

8. Марусина В.И. Структура и фазовый состав диспергированного электроискровым методом сплава WC-Co // Порошковая металлургия. – 1991. – №5. – С. 75–79.

### Рецензенты:

Филист С.А., д.т.н., профессор кафедры биомедицинской инженерии ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск;

Колмыков В.И., д.т.н., профессор кафедры материаловедения и сварочного производства ФГБОУ ВПО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск.

Работа поступила в редакцию 05.09.2011.