

УДК 669.27-935.4:548.73

В. П. Бондаренко, член-кор. НАН Украины; **П. П. Иценко**, канд. техн. наук;
Л. М. Мартынова, канд. хим. наук¹; **С. Г. Руденький**, д-р. хим. наук²,
А. А. Сытник, канд. техн. наук³

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²МФООО «Технокор», г. Харьков, Украина

³ООО НПФ «Карма», г. Светловодск, Украина

ТОНКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА WC-ФАЗЫ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Исследовано влияние технологических операций на тонкую структуру и морфологию карбидной WC-фазы регенерированных и серийных твердосплавных смесей марок ВК6 и ВК8, полученных различными методами переработки.

Ключевые слова: Регенерированные твердые сплавы, тонкая структура, карбид вольфрама.

Введение

Существует много способов переработки кусковых и пылевидных отходов вольфрамкобальтовых твердых сплавов в условиях крупно- и мелкосерийного производства [1]. Наиболее широко применяют гидрометаллургический, цинковый и термохимический способы, содержащие стадию приготовления смеси WC и Co.

В Украине для регенерации отходов твердых сплавов используют термохимический и цинковый методы [1]. Термохимический метод [2] используют в концерне «АЛКОН» (ГНПП «Алкон-Твердосплав», г. Киев, Украина), цинковый – в ООО «Карма» (г. Светловодск) и ООО «Технокор» (г. Харьков). Установлено [3], что на микроструктуру и физико-механические свойства регенерированных твердых сплавов влияют не только способы регенерации, но и технологические операции доведения продукта регенерации до стадии спеченных заготовок. Среди них наибольшее влияние оказывают размол полученного продукта регенерации и спекание спрессованных заготовок. В то же время тонкая кристаллическая структура частиц WC, полученных на разных операциях по различным технологиям, и связь с ней физико-механических свойств спеченных твердых сплавов не изучались. Отсутствие таких данных не позволяет обоснованно объяснить некоторые зависимости физико-механических свойств от условий регенерации. В этой связи цель настоящего исследования – выявить изменения параметров тонкой кристаллической структуры WC-фазы при технологических операциях регенерации твердых сплавов цинковым и термохимическим методами.

Методика исследования

Рентгенографический анализ исследуемых образцов осуществляли дифрактометром ДРОН-3м в фильтрованном $Si\alpha$ -излучении с вращением образца. Съемку проводили в дискретном режиме с шагом сканирования $0,05^\circ$ (порошки WC и спеченные штабики) или $0,02^\circ$ (твердосплавные смеси) и экспозицией в точке 10 с.

Полученные экспериментальные дифракционные спектры интерполировали функцией Лоренца. По ширине рассчитанных линий находили параметры тонкой кристаллической структуры карбида вольфрама: микродеформацию решетки и размеры ее зон когерентного рассеяния (блоков мозаики).

Следует заметить, что размер зон когерентного рассеяния для образцов в виде порошка, вычисленный по результатам рентгеновского анализа, слегка занижен из-за большей глубины проникновения рентгеновских лучей и соответственно дополнительного расширения линий. Вычисленные микродеформации решетки менее зависят от вышеуказанных условий.

Снимки структуры исследуемых порошков и спеченных твердых сплавов получали на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XVP с использованием фазочувствительного детектора отраженных электронов CZ BSD. Фотографировали шлифы, предварительно прошедшие стандартную металлографическую обработку. Элементный химический состав определяли микрорентгеноспектральным анализом на этом же микроскопе.

Физико-механические свойства твердых сплавов определяли по государственным стандартам [4], химический состав – по международным стандартам ISO 3907 [4].

В качестве исследуемых образцов выбрали регенерированные твердосплавные смеси марок ВК6Р и ВК8Р, полученные разными методами переработки: термохимическим и цинковым [1-3]. Для сравнения использовали стандартные твердосплавные смеси марок ВК6, ВК6С и ВК8 производства ОАО «КЗТС» (г. Кировоград, Россия). Тонкую кристаллическую структуру начинали исследовать с продуктов, полученных непосредственно после регенерации цинковым методом или карбидизации продуктов окисления отходов термохимическим методом (рис. 1).

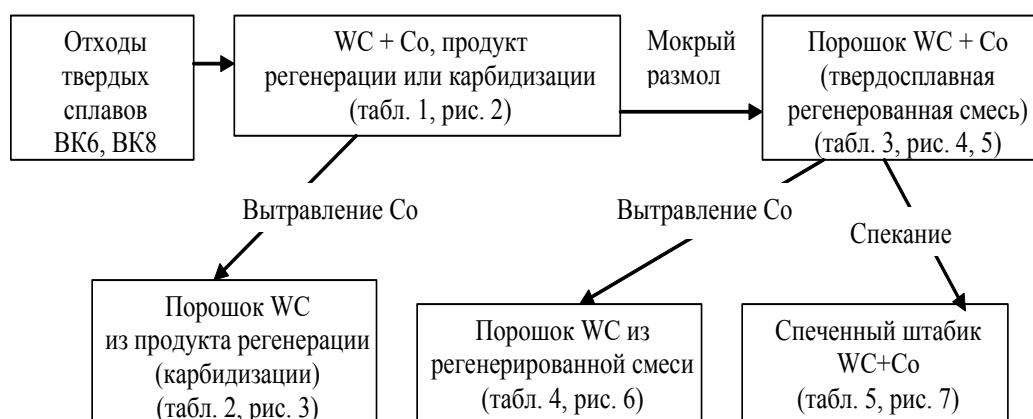


Рис. 1. Блок-схема исследования WC-фазы продуктов переработки твердых сплавов

Далее исследовали WC-фазу в смеси WC+Co, полученную мокрым размоллом продукта регенерации (карбидизации), а также в спеченном из этих смесей твердом сплаве. Кроме того, изучали порошки карбида WC, полученные изъятием Co из продуктов регенерации (карбидизации) и из размолотой смеси.

Результаты микрорентгеноспектрального и химического анализов исследуемых образцов показали, что содержание в них W и C, а также примесей W₂C, графита, Zn, Ti и Fe отвечают техническим требованиям и сертификатам производителя. По данным рентгеноструктурного анализа параметры решетки WC во всех материалах были одинаковыми и не отличались от эталонных [5].

Результаты исследования и их обсуждение

1. Исследование продуктов регенерации (карбидизации)

На первом этапе провели рентгеновский анализ неразмолотых продуктов регенерации (карбидизации) различных производителей (табл. 1). Рентгенограммы указанных продуктов характеризуются большим уровнем фона, что свидетельствует о значительном содержании в образцах кобальта. При использовании трубки с медным анодом в Co возникает вторичное характеристическое излучение, существенно увеличивающее фон. Это, а также большая атомная масса W (и соответственно интенсивные линии его карбида) сильно затрудняют идентификацию кобальта, как и примесей, содержащихся в небольшом количестве. Поскольку работа заключалась в исследовании WC-фазы, идентификации других фаз методами рентгенофазового анализа не проводились, за исключением W₂C с достаточно

интенсивными линиями. Среди представленных продуктов W₂C обнаружили только в продукте карбидизации сплава ВК8 ГНПП «Алкон-Твердосплав».

Таблица 1. Параметры тонкой структуры WC-фазы продуктов регенерации (карбидизации) марок ВК6 и ВК8

Марка сплава, метод, вид продукта	Производитель	Характеристики тонкой кристаллической структуры WC	
		$D, \text{Å}$	$\sigma, \%$
ВК6Р, термохимический, продукт карбидизации	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	700	0,05
ВК6, цинковый, продукт регенерации	ООО «Карма»	1000	0,06
ВК6, цинковый, продукт регенерации	ООО «Технокор»	800	0,04
ВК8Р термохимический, продукт карбидизации	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	1000	0,02
ВК8, цинковый, продукт регенерации	ООО «Карма»	600	0,04
ВК8, цинковый, продукт регенерации	ООО «Технокор»	700	0,06

Примечание. D – средний размер блоков мозаики; σ – микродеформации

Продукты регенерации (карбидизации) разных производителей различаются размерами блоков мозаики WC (600–1000 Å) и в большей степени значениями микродеформаций – от 0,02 (ВК8Р, ГНПП «Алкон-Твердосплав») до 0,06 % (ВК6, ООО «Технокор», и ВК8, ООО «Карма»). Кристаллы WC продукта регенерации цинковым методом сплава ВК8 (ООО «Карма») по сравнению с продуктами других производителей имеют значительно меньшие блоки мозаики (600 Å) и промежуточные микродеформации (0,04 %).

Размеры блоков мозаики и микродеформации продуктов регенерации ВК6 и ВК8 ООО «Технокор» между собой различаются незначительно – 700–800 Å и 0,04–0,06 % соответственно.

Морфологические особенности промежуточных продуктов регенерации (карбидизации) показаны на рис. 2. Так, продукт карбидизации ВК6Р (ГНПП «Алкон-Твердосплав») имеет значительную неоднородность по размеру зерна WC (рис. 2 а, б). Значительное содержание мелкой фракции приводит к получению в среднем небольших блоков мозаики (700 Å), однако на некоторых повторных рентгенограммах их размеры колебались от 900 до 1500 Å. Продукт карбидизации ВК8Р (рис. 2 г) более однороден по размерам частиц. Содержание в нем 8% Со тормозит рост крупных зерен WC и одновременно стимулирует рост мелких. Поэтому продукт карбидизации ВК8Р более однороден по размерам блоков мозаики (1000 Å) с наименьшими микродеформациями (0,02 Å). Продукт регенерации ВК6 ООО «Технокор» однороднее по сравнению с ВК6Р, поэтому разброс значений D и σ у него также меньший, и они незначительно отличаются от D и σ ВК6Р.

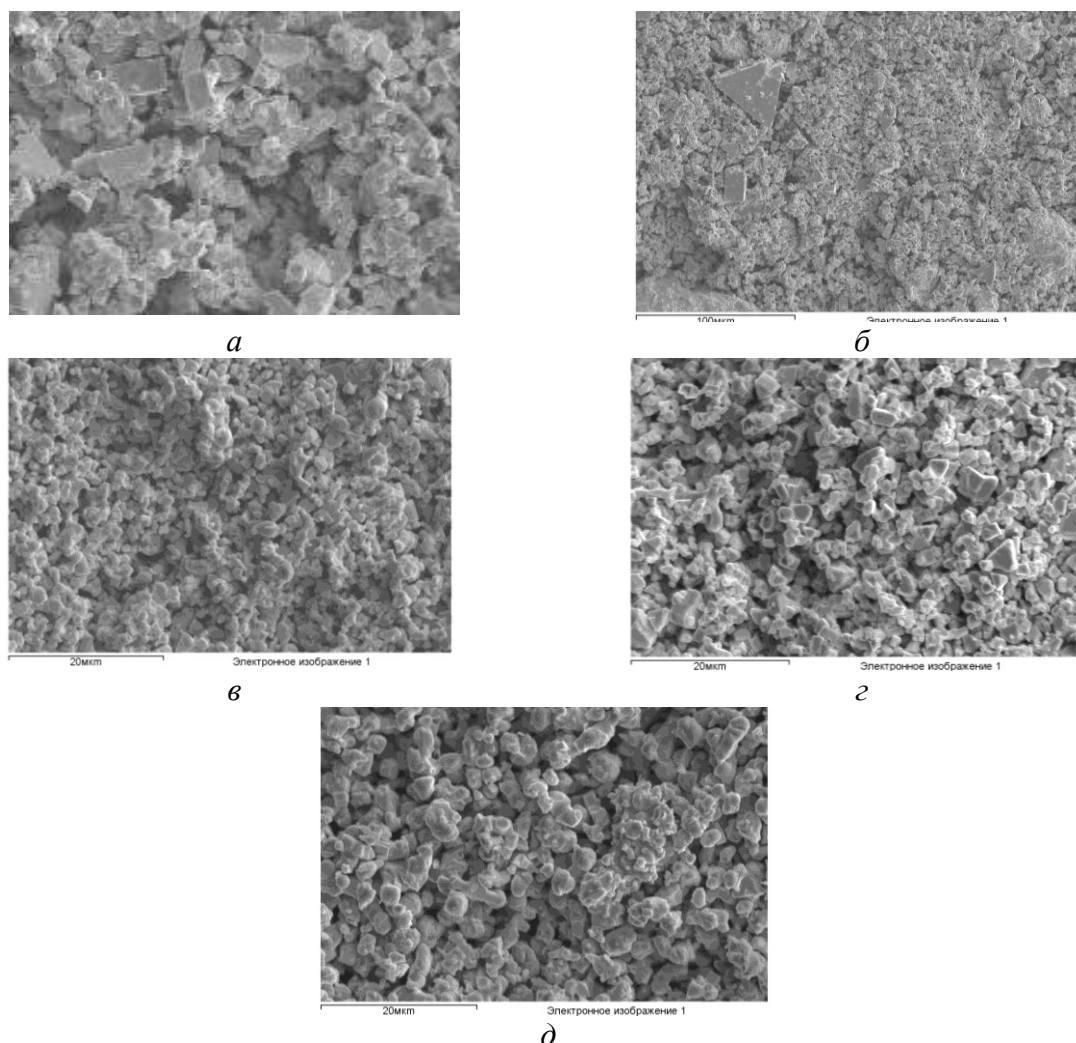


Рис. 2. Морфологические особенности продуктов карбидизации (а, б, в) и регенерации (в, д): а, б – ВК6Р (ГНПП «Алкон-Твердослав»); в – ВК6 (ООО «Технокор»); в – ВК8Р (ГНПП «Алкон-Твердослав»); д – ВК8 (ООО «Карма»); а, в-д – $\times 1000$, б – $\times 200$

Частицы продукта карбидизации ВК8 ООО «Карма» в целом наиболее крупные и однородные по размерам, и являются агрегатами очень мелких частиц WC, скрепленных кобальтом. Поэтому этот продукт имеет наименьшее значение D и наибольшее σ .

Из продуктов регенерации (карбидизации) вытравливанием Со получили порошки чистого WC. Их рентгенограммы характеризуются высокими узкими пиками и низким уровнем фона. Это подтверждает то, что в предыдущем случае фон обуславливался кобальтом. В порошках WC с ВК6Р и ВК8 (ООО «Карма») наблюдали следы W_2C .

Теоретически рассчитанная дифрактограмма WC (функция Лоренца) практически совпала с полученными экспериментально, т. е., кристаллическая решетка WC, извлеченного из продуктов регенерации или карбидизации, приближается к совершенной, а форма зон когерентного рассеяния – к сферической. Учитывая очень низкий уровень фона, также считаем, что в частицах такого карбида очень мало фазы с нарушенной, или разупорядоченной структурой, в том числе мала пограничная зона зерна. Замечено, что чем меньше микродеформации, тем более близка к совершенной кристаллическая решетка. Параметры тонкой структуры всех карбидов (табл. 2) близки: микродеформации составляли 0,025–0,035 %, размеры блоков – 900–1350 Å. От прочих резко отличался WC из продукта карбидизации сплава ВК6Р, полученного термохимическим методом ($D = 2000$ Å; $\sigma = 0,07$ %), что вероятно обусловлено наличием в продуктах карбидизации крупных частиц WC (см.

рис. 2 б), из которых удаляли Со. Заметим, что WC из BK8P, полученный этим же методом, также имел несколько большие значения D и σ , чем WC цинковой регенерации.

Следовательно, на этапе вытравливания Со из продуктов регенерации размер зон когерентного рассеяния увеличивается, а микродеформации уменьшаются, причем становятся близкими для разных продуктов. Исключением является WC, полученный термохимическим методом, в котором микродеформации возрастают. При этом значения D и σ WC из BK8P также приближаются к общим значениям, а WC из BK6P отличается от остальных полученных карбидов вдвое большими значениями D и σ .

Таблица 2. Регенерированные порошки WC, полученные из продуктов карбидизации и регенерации разных производителей

Марка сплава, метод	Производитель	D , Å	σ , %	Примечание
WC из BK6P, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	2000	0,070	Продукт карбидизации
WC из BK6, цинковый	ООО «Технокор»	1000	0,030	Продукт регенерации
WC из BK8P, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	1350	0,035	Продукт карбидизации
WC из BK8, цинковый	ООО «Карма»	1200	0,025	Продукт регенерации
WC из BK8, цинковый	ООО «Технокор»	900	0,030	

Вероятно, при вытравливании кобальта на этапе промывания порошков происходит изъятие мельчайших частиц WC, что и приводит к увеличению среднего размера блоков мозаики. Продукт карбидизации BK6P имел наибольший процент мелких частиц, а также значительный процент крупных частиц WC (см. рис. 2 б), поэтому значение D в его карбиде стало наибольшим.

Согласно результатам исследования необходимо отметить, что параметры тонкой структуры исследуемых образцов карбида WC, зависят как от способов регенерации, так и технологических тонкостей их выполнения. Так, на рис. 3 видно, что порошки WC, полученные цинковым методом ООО «Технокор», крупнозернистее и имеют более совершенную огранку, чем порошки WC, полученные ООО «Карма», однако параметры их тонкой структуры различаются незначительно (900–1200 Å), так как сформировались во время спекания изделий, из которых получили продукты регенерации. Это указывает на то, что наиболее ответственным за тонкую структуру карбида WC продуктов регенерации цинковым методом является спекание, которое для исследуемых марок твердых сплавов одинаково у всех производителей.

Термохимический метод регенерации принципиально отличается от цинкового. Отходы сначала окисляются до образования WC и шпинели $CoWO_4$. Далее продукты окисления размалываются в шаровой вибромельнице, после чего восстанавливаются и одновременно карбидизируются в метано-водородной среде, поэтому порошок WC-фазы BK6P, полученный термохимическим методом ГНПП «Алкон-Твердосплав», состоит из частиц разной формы и размеров (см. рис. 2 а, б). В противоположность ему WC из BK8 ООО «Технокор» (цинковый метод) однороден по форме и размерам (рис. 3 д).

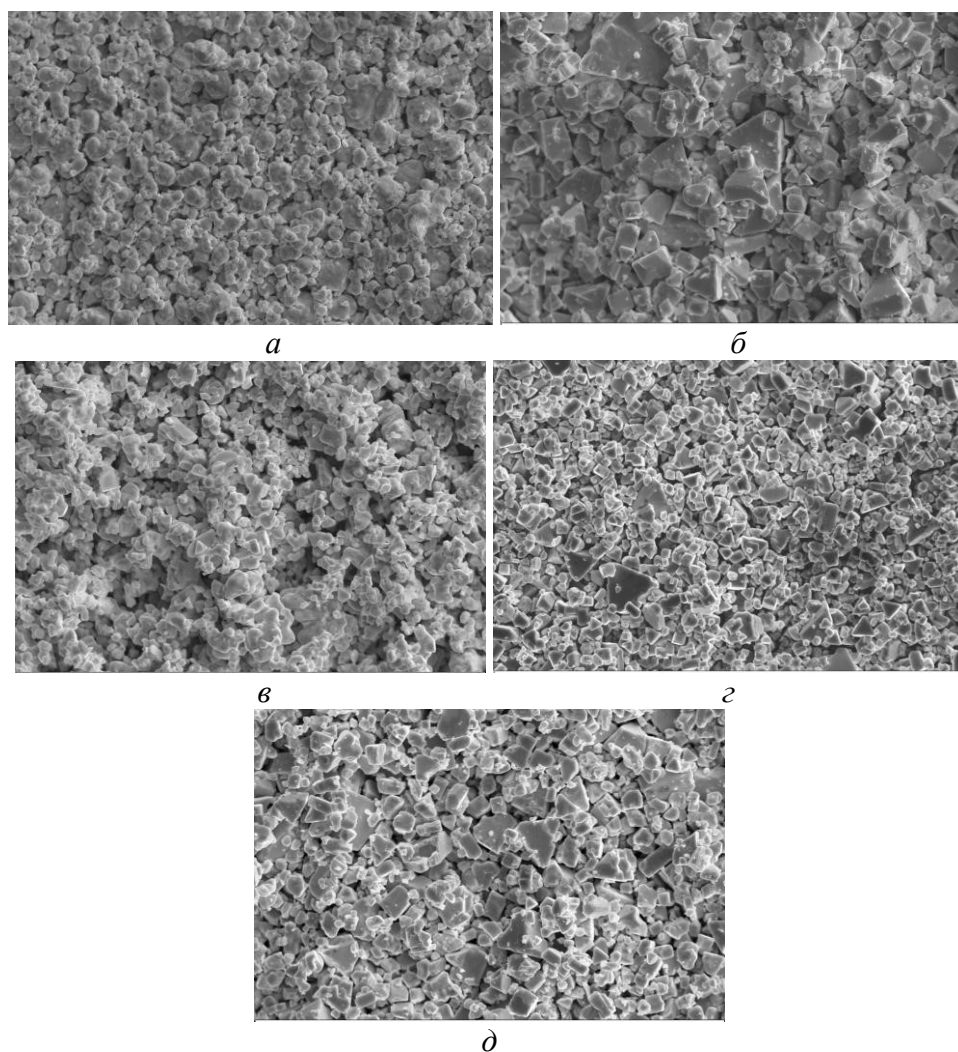


Рис. 3. Морфологические особенности порошков карбида WC , полученных путем вытравливания связки из продуктов регенерации и карбидизации: а – ВК6Р, б – ВК6 ООО «Технокор», в – ВК8Р, г – ВК8 ООО «Карма», д – ВК8 ООО «Технокор», $\times 150$

2. Влияние размола на тонкую кристаллическую структуру WC -фазы

Результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов продуктов регенерации (карбидизации), размолотых в спирте при соотношении масса шаров – масса смеси 3:1, а также твердосплавных смесей, полученных по серийной технологии производства на ОАО «КЗТС», приведены в табл. 3.

Кроме основной фазы WC , все смеси содержат W_2C , причем его содержание больше в серийных сплавах (5–7 масс. %). Обусловленная фоном погрешность определения его содержания составляет 30 %, минимальное значение для количественного анализа – 2 масс. %. Увеличение содержания W_2C после размола может быть обусловлено не только химическими реакциями. Возможно, в неразмолотых образцах W_2C экранируется основной фазой (WC) – в таком случае частицы W_2C находятся внутри крупных кристаллов WC или их сростков.

Размер блоков мозаики и микродеформации WC -фазы в смесях после размола можно распределить по производителям отдельно для обеих марок исходных сплавов. Наибольшие значения D имеют частицы WC серийных смесей ОАО «КЗТС» и ООО «Технокор» (одинаковые в ВК6 и в порядке спадания в ВК8). Далее идут смеси, регенерированные ООО «Карма» и ГНПП «Алкон-Твердосплав». Наибольшие микродеформации у порошков WC серийных смесей, далее в порядке спадания – ООО «Карма» и «Технокор», и наименьшие – у ГНПП «Алкон-Твердосплав».

Таблица 3. Фазовый состав и тонкая кристаллическая структура карбидной фазы твердосплавных смесей марок ВК6, ВК8 после размола

Марка сплава, метод	Производитель	Текстура WC	Содержание W ₂ C, масс. %	D, Å	σ, %
ВК6, серийный	ОАО «КЗТС»	–	5 %	1700	0,24
ВК6С, серийный		–	7 %	1700	0,26
ВК6Р, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	–	3 %	1000	0,05
ВК6, цинковый	ООО «Карма»	(002) (200)	3 %	1200	0,20
ВК6, цинковый	ООО «Технокор»	(001)	следы	1700	0,08
ВК8, серийный	ОАО «КЗТС»	(100)	5 %	2600	0,18
ВК8Р, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	–	следы	1000	0,02
ВК8, цинковый	ООО «Карма»	(001)	следы	1400	0,16
ВК8, цинковый	ООО «Технокор»	–	следы	2100	0,10

Необходимо отметить, что у смесей ВК6Р и ВК8Р, полученных термохимическим методом, после размола значение σ не изменяется (см. табл. 1, 3). Вероятно, мокрый размол в этом случае не влияет на состояние кристаллической решетки и, как следствие, тонкой структуры. Вместе с тем влияние размола наблюдается в образцах, полученных цинковым методом с использованием как мокрого, так и сухого размола. У остальных смесей микродеформации после размола усиливаются. Общая тенденция следующая – чем меньше значение D в продукте регенерации (карбидизации), тем более оно увеличивается после размола – до 3 раз у продуктов с наименьшим значением D . Это обусловлено изъятием во время размола твердосплавных смесей самых мелких частиц, превращением малых ЗКР (измельчением или деформационным действием) в группы атомов без дальнего порядка, или образованием агломератов, в которых частицы WC ориентируются соответствующими осями параллельно друг другу. Для большей достоверности необходимо провести дополнительные опыты.

Текстура, которую демонстрируют дифрактограммы некоторых образцов, является наведенной при упаковке порошка в кювету для съемки, кристаллиты упорядочиваются указанными плоскостями перпендикулярно к поверхности отражения – соответственно плоскости усилия при упаковке. Текстура замечена лишь в образцах после стадии размола. Также интересен факт наведения различных текстур (в табл. 3 указаны плоскости отражения).

Морфологические особенности серийных и регенерированных размолотых порошковых смесей показаны на рис. 4, 5. У серийной смеси ВК8 на фоне мелкозернистой однородной основы видны отдельные большие включения зерен неопределенной формы (рис. 5 а). Смесь ВК6Р (рис. 4 б), регенерированная термохимическим методом, более крупнозерниста, чем смеси ВК6, полученные ОАО «КЗТС» и ООО «Карма» (рис. 4 а, в) но и более однородна по размерам частиц. Смесь ВК6, полученная ООО «Технокор», наиболее крупнозернистая (рис. 4 г) и содержит мелкие частицы WC, по форме близкие к сферам или частично овализованным кубам. Крупные частицы имеют форму, близкую к тригональным призмам, развернутым под различными углами. Такая структура регенерированных смесей обусловлена не только разными способами их регенерации, но и разным характером операции размола. В ООО «Технокор» используют сухой кратковременный размол регенерированной смеси, поэтому она наиболее крупнозерниста. Эта особенность способа приготовления смеси ВК6 ООО «Технокор» сохраняется и для смеси ВК8 (рис. 5).

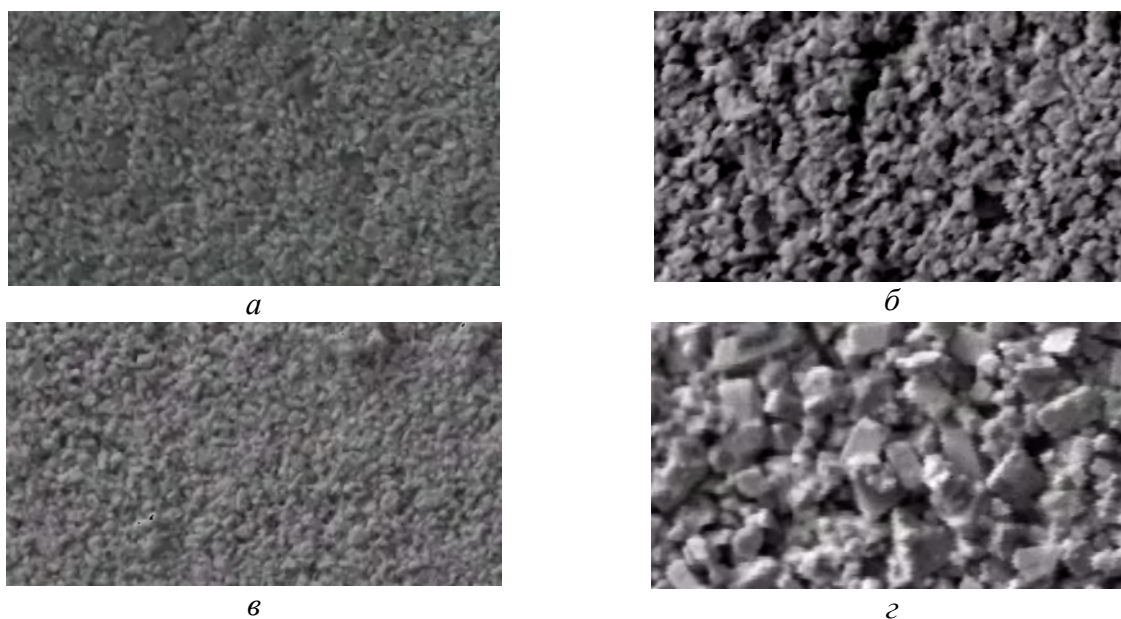


Рис. 4 – Морфологические особенности твердосплавных смесей марки ВК6 серийной (а) и регенерированных (б-г), полученных: а – ОАО «КЗТС»; б – ГНПП «Алкон-Твердосплав»; в – ООО «Карма»; г – ООО «Технокор», $\times 2000$

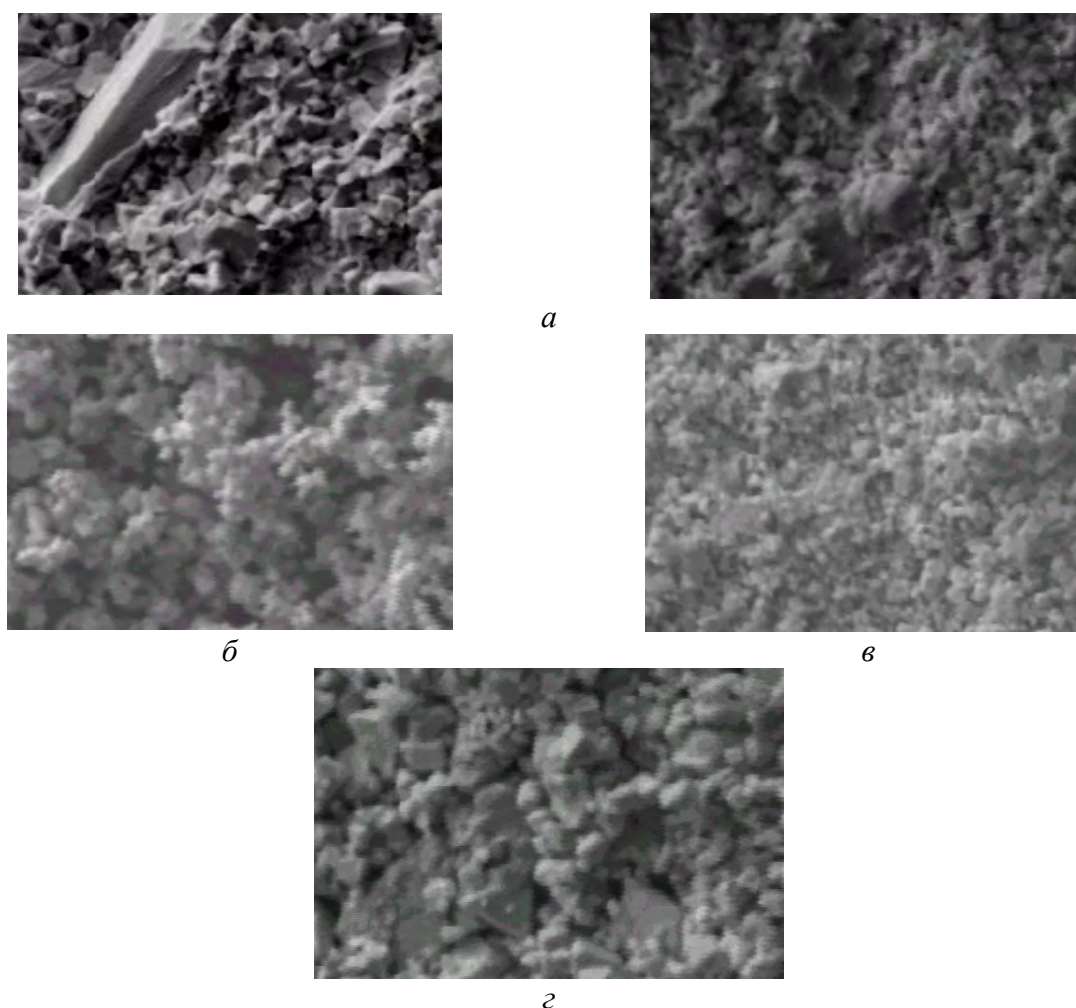


Рис. 5. Морфологические особенности твердосплавных смесей марки ВК8 серийной (а) и регенерированных (б-г), полученных: а – ОАО «КЗТС»; б – ГНПП «Алкон-Твердосплав»; в – ООО «Карма»; г – ООО «Технокор», $\times 1000$

Как видим, в целом размер частиц после размола уменьшился, стал более однородным для каждого продукта регенерации (карбидизации) отдельно и близким у разных продуктов. Особенно это видно на примере смеси ВК6 ГНПП «Алкон-Твердосплав», в которой исчезли одиночные большие зерна и ростки.

Между размерами зерен и блоков когерентного рассеяния в смесях ВК6 наблюдается некоторая корреляция. Наибольшие блоки – в смеси ООО «Технокор», с наибольшими частицами. Значительно меньше блоки в смеси ООО «Карма». Еще меньшие блоки в смеси ГНПП «Алкон-Твердосплав». Последняя смесь более крупная, но четко видно, что крупные частицы являются агломератами мелких. В серийных смесях ВК6 и ВК6С ОАО «КЗТС» блоки значительно крупнее. Для них можно предположить обратный эффект: мелкие зерна при упаковке в кювету формируют конгломераты, ориентированные в одном направлении – явление, подобное наведению текстуры.

Регенерированные смеси ВК8 по внешнему виду подобны смесям ВК6, но более крупнозернисты и содержат агломераты большего размера (рис. 4, 5).

Исследовали тонкую структуру частиц WC в порошках, изготовленных вытравливанием Со из твердосплавных смесей, регенерированных по разным технологиям (табл. 4). Часть образцов WC содержит небольшое количество W₂C. Это порошки WC, изготовленные из серийных смесей ОАО «КЗТС», с максимальным его содержанием, и WC из регенерированных смесей ГНПП «Алкон-Твердосплав».

Таблица 4. Фазовый состав и параметры тонкой структуры частиц порошков WC, полученных изъятием Со из размолотых смесей ВК6

Марка WC, метод	Производитель	Содержание W ₂ C, масс. %	D, Å	σ, %
WC, серийный	ОАО «КЗТС»	7 %	700	0,23
WCC*, серийный	ОАО «КЗТС»	3 %	700	0,25
WCP, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	4-6 %	440	0,08
WC, цинковый	ООО «Карма»	–	440	0,09
	ООО «Технокор»	–	800	0,10

* Порошки WC, полученные изъятием Со из серийной смеси ВК6С.

Как видим, наибольшие размеры блоков мозаики порошков WC и WCC, полученных из серийных смесей ВК6 и ВК6С производства ОАО «КЗТС» ($D = 700 \text{ Å}$), и из регенерированной смеси ВК8 производства ООО «Технокор» ($D = 800 \text{ Å}$), что свидетельствует о хорошо сформированных кристаллах WC (табл. 4). Это подтверждают также морфологические данные (рис. 6). При вытравливании Со во всех порошках размер блоков уменьшается, коррелируя с D в размолотой смеси. Микродеформации приобретают близкие значения (0,08–0,10 %).

Микродеформации порошков WC, полученных из серийных смесей ВК6 и ВК6С, в несколько раз превышают микродеформации регенерированных порошков WC, полученных из регенерированных смесей, не изменяясь после вытравливания Со.

Параметры тонкой структуры карбидов WC, изъятых из смесей после размола, хуже, чем карбидов, полученных из продуктов регенерации до их размола: меньше размеры блоков мозаики и больше микродеформации (см. табл. 2, 4). Это является следствием интенсивного деформационного действия на карбидные частицы и химических реакций во время размола.

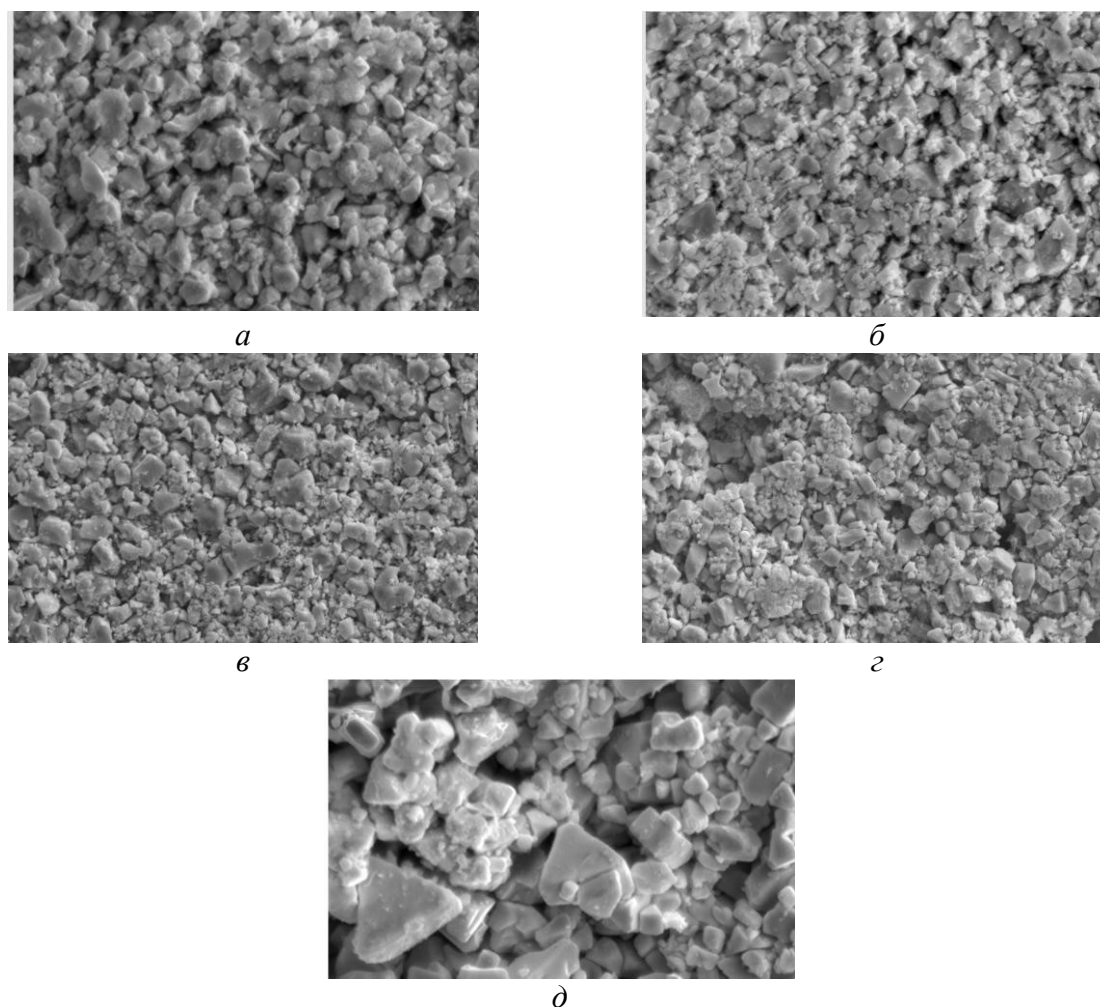


Рис. 6. Морфологические особенности порошков WC из смесей ВК6 серийных (а, б) и регенерированных (в–д), полученных: а – ОАО «КЗТС» – ВК6, б – ВК6С; в – ГНПП «Алкон-Твердосплав»; г – ООО «Карма»; д – ООО «Технокор», $\times 1500$

Показанные на рис. 6 порошки WC мелкозернистые, полидисперсные, содержат частицы округлой формы, скопления агломератов. Морфология частиц повторяет морфологию твердосплавных смесей (см. рис. 4, 5). Среди регенерированных смесей наибольшие размеры зерен карбидов, полученных ООО «Технокор». Эти карбиды имеют наибольшие блоки мозаики, но не намного больше блоков серийного WC, из чего приходим к выводу, что большие зерна состоят из нескольких блоков. Данные карбиды также характеризуются наименьшими микродеформациями, т. е., совокупно имеют более совершенную структуру кристаллической решетки. Порошки WC, полученные из смеси ВК6С, также крупнозернистые, но имеют больше значение деформации решетки карбидов – 0,25 %, чем из регенерированных смесей (0,07–0,10 %), что, вероятно, обусловлено их интенсивным размолом.

3. Исследование тонкой кристаллической структуры WC-фазы спеченных сплавов

Средний размер когерентно-рассеивающего блока, микродеформации частиц WC и результаты механических испытаний спеченных твердых сплавов марки ВК6, изготовленных из регенерированных и серийных смесей, приведены в табл. 5. Образцы спекали при температуре 1470 °C со скоростью продвижения челнока 4,2 мм/мин.

Ранее отмечалось [6–8], что при спекании происходит усовершенствование тонкой структуры WC-фазы. Результаты настоящего исследования подтверждают это – микродеформации в спеченных сплавах в значительно меньше, чем в порошковых смесях, а размеры блоков мозаики значительно больше (см. табл. 3).

Размеры блоков мозаики и микродеформации спеченных сплавов приблизительно одинаковые, за двумя исключениями: частицы WC серийного сплава ВК6 имеют большие значения микродеформации (0,08 %), а у частиц сплава ВК6, полученного цинковым методом ООО «Технокор», большие блоки мозаики (2700 Å), микродеформации также несколько большие, чем у прочих, но с учетом погрешности, возможно, такие же. Микродеформации не находятся в прямой зависимости от размеров блоков мозаики, но коррелируют с ними – сплавы с наибольшими микродеформациями имеют наибольшие блоки мозаики.

Сплав ВК6, полученный ООО «Технокор», у частиц WC которого наибольший размер блока мозаики (2700 Å), имеет также наибольшую среди регенерированных сплавов трещиностойкость – $K_{Ic} = 14,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [10]. При этом он имеет наименьшую прочность на изгиб. Твердость сплавов, спеченных из регенерированных и серийных смесей, практически одинаковая (соответственно 89,2 и 89,0).

Таблица 5. Тонкая кристаллическая структура частиц WC и механические свойства спеченных твердых сплавов марки ВК6

Марка сплава, метод	Производитель	$D, \text{Å}$	$\sigma, \%$	$K_{Ic}, \text{МПа м}^{1/2}$	$R_{bm}, \text{МПа}$	HRA
ВК6, серийный	ОАО «КЗТС»	2000	0,08	13,2	1600	89,0
ВК6С, серийный	ОАО «КЗТС»	1800	0,05	15,0	1880	89,0
ВК6Р, термохимический	ГНПП «Алкон-Твердосплав»	1800	0,04	14,0	2100	89,2
ВК6, цинковый	ООО «Карма»	2000	0,04	12,7	1950	89,2
ВК6, цинковый	ООО «Технокор»	2700	0,06	14,1	1640	89,2

Чем больше микродеформации, тем меньше прочность на изгиб. Это свидетельствует о том, что, как характеристика тонкой структуры, микродеформации в большей степени влияют на механические свойства материала. В результате приходим к выводу, что во время нагрузки на изгиб в материале с большими исходными микродеформациями быстрее достигаются критические деформации, приводящие к разрыву межатомных связей – излому.

Плотность сплавов, полученных по разным технологиям, несмотря на различную зернистость исходных порошков, одинакова (14,7-14,8 г/см³).

Структура исследованных сплавов представлена на рис. 7. Отметим, что пористость регенерированных сплавов марки ВК6 всех производителей и сплава ВК6С <0,1 % об., а серийного сплава ВК6 – 0,2 % об.

В структурах сплавов много зерен с сечениями в виде треугольников и прямоугольников, наблюдали также скопления зерен. Наиболее однородно распределялись зерна в структуре сплава ВК6Р (рис. 7в), наиболее неоднородно – в структуре сплава ВК6С (рис. 7б). В структуре серийного сплава марки ВК6 (рис. 7а) на фоне среднезернистой структуры содержатся большие зерна и их скопления.

Наличие больших зерен в сплаве ВК6С при их неоднородности и размерах блоков мозаики, подобных остальным сплавам (даже несколько меньших), свидетельствует о несовершенстве тонкой структуры крупных зерен, которые могут содержать несколько блоков мозаики или иметь большую пограничную зону с нарушенной структурой.

В результате рентгенофазового анализа в спеченных сплавах не выявили других фаз, кроме WC. Это подразумевает их отсутствие в приповерхностном слое (на глубине проникновения рентгеновских лучей). Результаты металлографического анализа свидетельствовали о содержании следов графита по всей поверхности шлифов до 0,2 об. %, что лежит вне границ чувствительности рентгенофазового анализа.

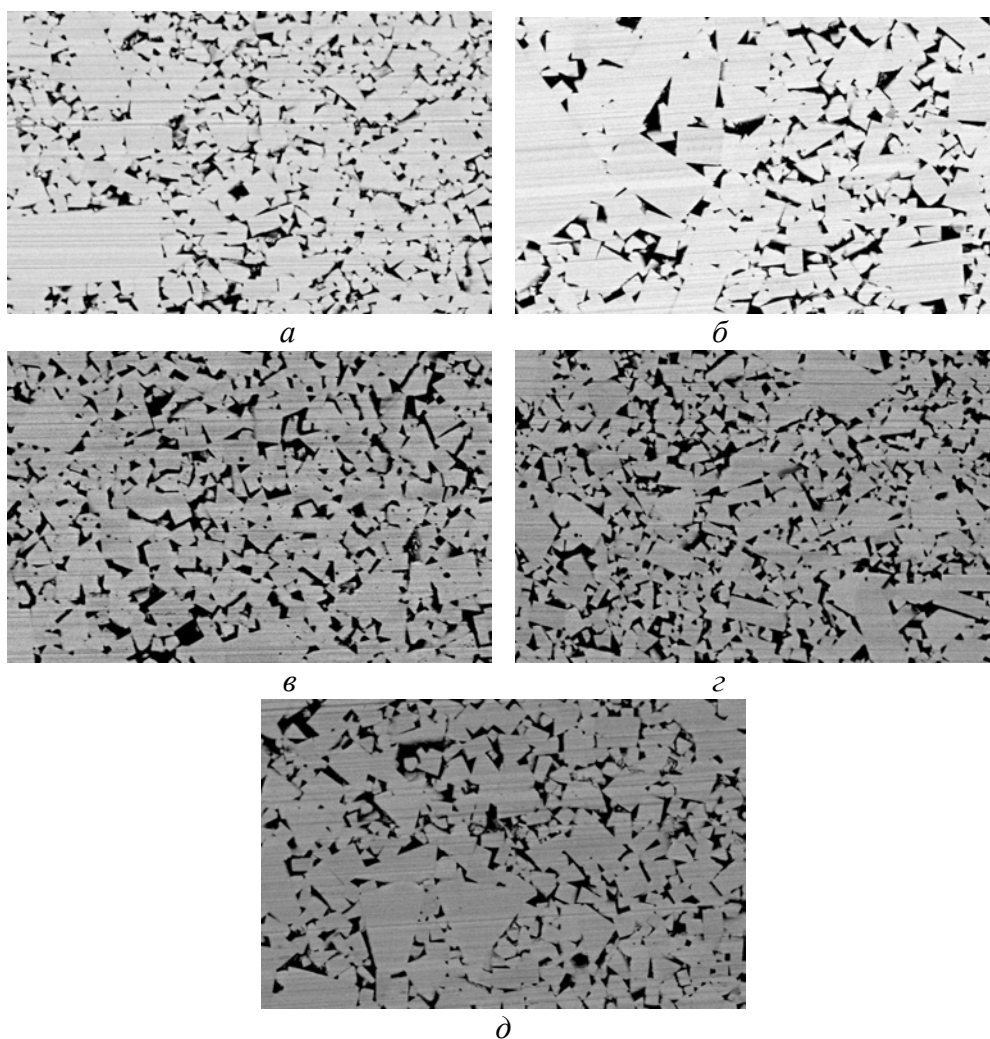


Рис. 7. Микроструктуры спеченных твердых сплавов марки BK6, серийных, полученных ОАО «КЗТС» (а, б) и регенерированных (в-д): а – BK6; б – BK6C; в – ГНПП «Алкон-Твердосплав»; г – ООО «Карма»; д – ООО «Технокор», $\times 1500$

В связи с широким использованием цинкового метода переработки твердых сплавов и соответственно влияния цинка на структуру и свойства продукта, определяли содержание Zn на границах зерен WC (растровым микроскопом ZEISSE EVO 50XVP). В результате выявили содержание Zn во всех образцах, даже в сплаве BK6P, спеченном из смеси, регенерированной термохимическим методом. На границах WC/WC и межфазных границах WC/Co среднее содержание цинка в массовых процентах составило: BK6P – $0,090 \pm 0,02$ (WC/WC); $0,096 \pm 0,02$ (WC/Co); BK6 цинковый ООО «Карма» $0,057 \pm 0,07$ (WC/WC); $0,045 \pm 0,06$ (WC/Co); BK6 цинковый, ООО «Технокор» $0,122 \pm 0,02$ (WC/WC); $0,090 \pm 0,02$ (WC/Co); BK6 серийный ОАО «КЗТС» $0,180 \pm 0,04$ (WC/WC); $0,211 \pm 0,04$ (WC/Co); BK6C серийный ОАО «КЗТС» $0,132 \pm 0,02$ (WC/WC); $0,101 \pm 0,02$ (WC/Co). Сравнивая полученные результаты с данными табл. 5, видим, что наибольшее содержание Zn на границах сплавов с наибольшими микродеформациями.

Выводы

1. Тонкая кристаллическая структура WC-фазы продуктов регенерации (карбидизации) из сплавов системы WC–Co с содержанием 6–8 масс. % кобальта зависит от многих факторов (содержания кобальта, метода переработки, производителя продукта), поэтому определить преимущества какого-либо способа переработки невозможно. Можно только отметить, что наиболее однородные по размерам блоков мозаики и микродеформациям продукты карбидизации получает ООО «Технокор», наименее однородные – ООО «Карма», несмотря на

то что эти производители используют один метод переработки (цинковый). Термохимический метод переработки ГНПП «Алкон-Твердосплав» позволяет получать тонкую кристаллическую структуру WC-фазы сплавов с содержанием 6–8 масс. % кобальта, близкую к получаемой при применении цинкового метода ООО «Карма».

2. По морфологическим характеристикам продукты регенерации (карбидизации) наиболее однородны при использовании цинкового метода. При использовании термохимического метода морфологические характеристики частичек продукта карбидизации тем более неоднородны, чем меньше в них содержание кобальта.

3. Тонкая кристаллическая структура частиц порошков WC, полученных удалением кобальта из продукта регенерации (карбидизации), идентично зависит от метода переработки и производителя, только размеры блоков мозаики существенно увеличиваются, а микродеформации незначительно уменьшается. Особенно значительно увеличение D (с увеличением σ) у продуктов карбидизации производства ГНПП «Алкон-Твердосплав», что, вероятно, обусловлено более значительным вымыванием мелкой фракции при удалении кобальта из продукта регенерации.

4. По морфологическим характеристикам порошков WC выделяются порошки ООО «Технокор»: они имеют хорошо ограненные зерна WC с наименьшими блоками мозаики и микродеформациями.

5. После размола в большинстве случаев увеличиваются блоки мозаики и микродеформации по сравнению с продуктами переработки и их значения приближаются к порошкам карбидов, изъятых из продуктов переработки, кроме продуктов ГНПП «Алкон-Твердосплав», которые после размола не изменяются. Вероятно, при размоле удаляются мелкая фракция WC при удалении спирта. В смесях ГНПП «Алкон-Твердосплав» частицы WC измельчаются по хрупкому механизму, так как эти продукты карбидизации получаются при наиболее низкой температуре (1075 °C). Наибольшие блоки мозаики наблюдаются в наиболее крупнозернистых смесях, изготовленных ООО «Технокор», и довольно крупнозернистых серийных смесях, изготовленных ОАО «КЗТС».

6. В порошках карбидов, полученных изъятием Co из размолотых смесей, значение D существенно уменьшается, а значение σ не изменяется. Вероятно, содержание кобальта в смесях обеспечивает значительную текстуризацию, которая исчезает после его удаления.

7. После спекания сплава BK6 из разных смесей значение D увеличивается, а σ уменьшается, и не зависит от производителя и способа переработки, т. е. коалесценция частичек WC и перекристаллизация через жидкую фазу, происходящие при спекании в присутствии жидкой фазы, приводят к формированию одинаковых по тонкой структурой частиц WC, хотя их размеры значительно различаются. Этот эффект приводит к одинаковой твердости. Прочность на изгиб сплава BK6 зависит не от размеров блоков мозаики, а от однородности распределения зерен WC по размерам: наиболее крепкий при одинаковой твердости сплав BK6P, получаемый ГНПП «Алкон-Твердосплав». Наибольшую трещиностойкость имеет сплав, в структуре которого зерна WC наиболее крупные.

8. В целом необходимо отметить, что принятый способ спекания не позволяет использовать разницу зерен карбида WC по D и σ , поэтому целесообразно подробнее изучить влияние условий спекания на трансформацию тонкой кристаллической структуры карбида в целях получения сплавов со свойствами, обусловленными тонкой кристаллической структурой.

Досліджено вплив технологічних операцій на тонку структуру та морфологію карбідної WC-фази регенованих твердосплавних сумішей BK6 і BK8, отриманих різними методами переробки.

Ключові слова: Регеновані тверді сплави, тонка структура, карбід вольфраму.

Effects of technological operations on the fine structure and morphological characteristics of WC carbide phase in the WC-6Co and WC-8Co recycled and serial cemented carbide mixtures obtained with different reprocessing procedures have been studied.

Key words: *Recycled cemented carbide, fine structure, tungsten carbide.*

Литература

1. Пат. 2624, Україна, МПК⁵ В 22 F9/16, С 22 В 7/00. Спосіб переробки відходів вольфрамо-кобальтових твердих сплавів / В. П. Бондаренко, Е. Г. Павлоцька, Л. М. Мартинова та ін. – Опубл. 26.12.94, Бюл. № 5–1.
2. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Галков А. В. Переработка скрапа твердых сплавов группы ВК (Обзор) // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. / – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2007. – Вып. 10. – С. 387–392.
3. Регенерированные твердосплавные смеси, полученные разными методами переработки техногенного сырья / В. П. Бондаренко, Л. М. Мартынова., А. А. Сытник, С. Г. Руденький // там же., 2008. – Вып. 11. – С. 320–327.
4. Дослідження процесів структуроутворення і фізико-механічних властивостей твердосплавних виробів з техногенної сировини // Звіт ІНМ ім. В. М. Бакуля по темі 0463 – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2011. – С. 251.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Изд-во физ.-мат., 1961. – 894 с.
6. Горбачева Т. В., Чапорова И. Н. Влияние кобальта на формирование тонкой структуры WC-фазы в сплаве // Твердые сплавы: сб. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1978. – Вып. 18. – С. 51–56.
7. Горбачева Т. В., Чапарова И. Н., Ивенсен В. А. О влиянии температурных условий получения W и WC на тонкую структуру порошков и WC-фазы в сплавах WC-Co // Порошковая металлургия. – 1977. – № 10. – С. 70–77.
8. Изменение тонкой структуры фазы WC в процессе спекания вольфрамокобальтовых сплавов / И. Н. Чапорова, Т. Б. Горбачева, В. А. Ивенсен и др. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: сб. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1976. – Вып. 16. – С. 163–171.
9. Пілюшенко В. Л., Пашинський В. В. Проявлення ефектів спадковості в карбідній фазі спечених твердих сплавів. // Металознавство та обробка металів. – 2008. – № 4.– С. 22–25.
10. Бондаренко В. П., Мартинова Л. М.. Спечені тверді сплави марок ВК6, ВК8, отримані різними методами переробки техногенної сировини // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.. – К: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 413–424.

Поступила 26.0614