

В.М. Волкогон, д.т.н., с.н.с.

Д.А. Котляр, к.т.н., с.н.с.

С.К. Аврамчук, к.т.н., с.н.с.

Ю.О. Федоран, пров. інж.

М.В. Бобер, наук. співр.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

В.С. Антонюк, д.т.н., проф.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ГАРЯЧЕПРЕСОВАНИХ ЗАГОТОВОК НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ВОЛЬФРАМУ ДЛЯ ТЕРМОЦЕНТРОБІЖНОГО РОЗПИЛЕННЯ

Проведено аналіз недоліків одержання електродів з реліту шляхом переплавлення в печах електроопору з наступним термовідцентровим розпиленням. Досліджено формування подвійного карбіду вольфраму ($WC + W_2C$) в умовах гарячого пресування подрібненого реліту та суміші реліту з вольфрамом і вуглецем (96 та 4 ваг. % відповідно). Показано, що при температурі пресування ~ 1900 °С формується заготовка електроду з потрібними структурними характеристиками, вольфрам повністю переходить в карбід та напівкарбід з такими ж просторовими групами ґраток, що і в реліті.

Ключові слова: карбід вольфраму, реліт, гаряче пресування, рентгеноструктурний аналіз.

Вступление. Карбиды вольфрама являются основной составляющей инструментальных, износостойких и других материалов. Особое место занимает релит, представляющий собою эвтектический сплав в котором содержится 20 мас.% карбида и 80 мас.% полукарбида вольфрама.

Обзор последних источников исследований и публикаций. Традиционно его получают плавлением вольфрам-углеродной смеси в печах электросопротивления при температуре ~ 3100 °С с последующей кристаллизацией в литнике в виде цилиндрической заготовки диаметром ~ 30 мм и длиной ~ 200 мм [1, 2]. Печи электросопротивления обеспечивают высокую продуктивность, но при плавлении смеси из нескольких компонентов свойства которых отличаются (табл. 1) нарушается однородность их распределения в объеме стержня, что влияет на электросопротивление и температуру его плавления на разных участках.

Таблица 1. Физические характеристики составляющих смесей, которые использовали при получении стержней двойного карбида вольфрама

Наименование материала	ρ , г/см ³	λ , Вт/(см·°С)	$T_{пл}$, °С	Удельное сопротивление, мкОм · см
W	19,3	1,30	3380	5,5
WC	15,6	1,79	2870	19,2
W ₂ C	17,2	0,29	2800	81,0

Использование релита ($WC + W_2C$) в качестве компонента износостойкого покрытия предполагает, что дисперсность его частиц должна соответствовать 50-150 мкм. Одним из способов получения порошков такой дисперсности является термоцентробежное распыление цилиндрических заготовок релита на установке, разработанной в ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины [3]. Качество этих заготовок должно отвечать целому ряду требований, одно из которых – однородность химического состава по всему объему [4], что предполагает постоянство температуры расплава на протяжении всего периода распыления заготовки.

Как показывает опыт в ряде случаев распыление литых заготовок происходит неоднородно. На рис. 1 приведен фрагмент заготовки релита после завершения процесса распыления. Над краями заготовки наблюдается нависание расплава с образованием овальных выступов в местах отрыва капель. В центре заготовки наблюдается холмообразная поверхность с небольшой площадкой на вершине.



Рис. 1. Фрагмент литой заготовки релита после распыления ($\times 3,5$)

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Количественный рентгенофазовый анализ [5] проб с вершины и основания фрагмента заготовки показал, что составы обеих проб идентичны (65 мас. % W_2C и 35 мас. % WC). Следует отметить, что при изготовлении заготовки заливка расплава двойного карбида вольфрама в литник осуществляется под углом 45° , при этом из-за разницы в удельном весе его составляющих (расчетная плотность W_2C - $17,18 \text{ г/см}^3$, а WC - $15,67 \text{ г/см}^3$) доля более тяжелой компоненты в нижней части стержня может быть больше чем в верхней. Анализ проб показал, что содержание W_2C в нижней части стержня составляет 68 мас. %, а в верхней – 64 мас.%. Такое изменение концентрации карбидов, по-видимому, приводит к возрастанию вязкости расплава, что при постоянной мощности дуги и скорости вращения заготовки тормозит распыление центрального участка зоны расплава в которой угловая скорость минимальна.

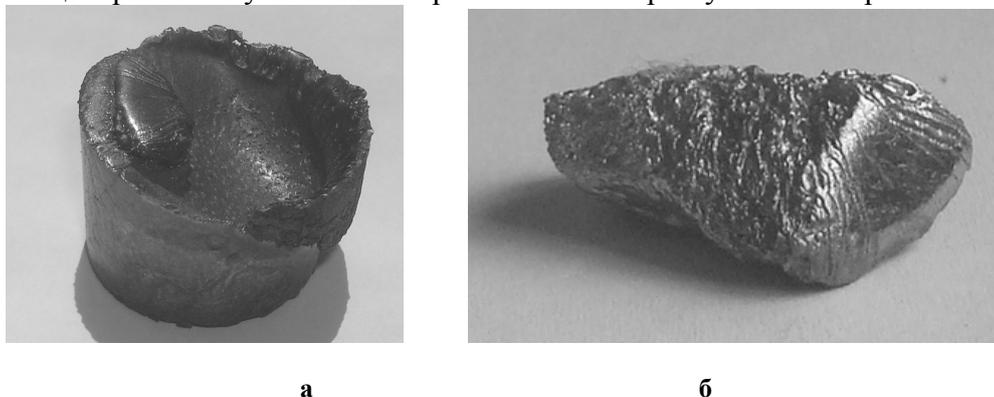


Рис.2. Фрагмент заготовки релита после распыления:

а - общий вид; *б* - извлеченный из заготовки непроплавленный элемент ($\times 1,0$)

Неоднородностью состава заготовки можно также объяснить образование конусообразного непроплавленного элемента на другом фрагменте заготовки после распыливания (рис. 2), на котором наблюдается кратерообразная поверхность с образовавшимся непроплавленным выступом.

По данным количественного рентгенофазового анализа этот фрагмент содержит вольфрам (80 мас. %) и полукарбид вольфрама (20 мас. %). Можно предположить, что данный элемент лишь частично прореагировал с углеродом при плавлении и из-за более высокой плотности ($W-19,3 \text{ г/см}^3$, релит- 17 г/см^3) опустился в расплаве при остывании на дно (низ) заготовки. В процессе распыливания, когда зона расплава достигла уровня залегания элемента, мощности дуги не хватило для его оплавления ($T_{\text{пл.}W} = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.релита}} \sim 2800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Таким образом, совокупность перечисленных факторов при изменении концентрации компонент может способствовать снижению величины перегрева обеспечивающую необходимую текучесть, а следовательно, повышению вязкости расплава, что усложняет процесс распыливания соответствующего участка стержня.

Стабильность процесса термоцентробежного распыливания заготовок релита, полученных в печах электросопротивления, зависит от способа их формования, определяющего объемную однородность по составу и, как следствие, различие физических характеристик по объему.

Постановка задания. С целью обеспечения однородности структуры электрода, от которой зависит стабильность процесса каплеобразования, нами была применена технология горячего прессования. Для этого была выполнена разработка узла нагрева, схема которого приведена на рис. 3. Нагрев осуществлялся с помощью тиристорного преобразователя частоты тока ТПЧТ-120 мощностью 120 кВт смонтированным на гидравлическом прессе марки П-125 с максимальным усилием 125 тонн.

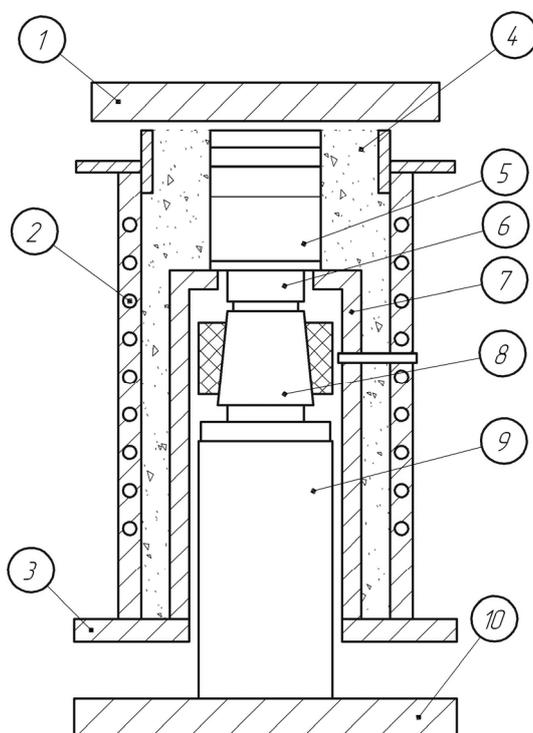


Рис. 3. Индукционный узел нагрева: 1 – верхняя водоохлаждаемая плита,

2 – медная водоохлаждаемая катушка индуктора, 3 – средняя водоохлаждаемая плита, 4 – Теплозащитная засыпка (BN), 5 – верхняя подставка, 6 – заглушка, 7 – экран нагреватель, 8 – пресс-форма, 9 – нижняя подставка, 10 – водоохлаждаемая плита прессы

Основные размеры индуктора:
 высота – 680 мм;
 внутренний диаметр – 400 мм;
 наружный диаметр профиля витков 30 мм;
 количество витков – 14.

Размеры графитового нагревательного экрана: высота – 780 мм, внутренний диаметр - 240 мм и наружный диаметр - 300 мм.

Экран-нагреватель выполнен из графита марки ЭГО, а верхняя, нижняя подставки, заглушка и пресс-форма из графита марки МПГ-7. Максимальная температура – 2200°C. Высота зоны однородного нагрева – 180 мм.

Изготовление заготовок двойного карбида вольфрама для распыления осуществляли следующим образом. В первом случае получение стержней из дробленого релита ($WC + W_2C$) осуществляли с использованием индукционной печи диаметром нагревателя 175 мм и высотой зоны однородного разогрева 60-70 мм. Скорость нагрева соответствовала 125 °C / мин, а давление – 30 МПа. Порошок дробленого релита просеивали на сите 200 мкм и засыпали в графитовую (МПГ-7) прессформу. Начало прессования дробленого релита происходил после достижения температуры 2200 °C и давлении 20 МПа и заканчивался при температуре 2500 °C. Во втором варианте использовали порошки релита, вольфрама и сажи. При этом для смеси (смешивание в барабане на протяжении 24 часов) 50 вес. % релита и смеси вольфрама с ламповой сажей (96 и 4 вес. % соответственно) прессование заготовки осуществляли при 1800-1950 °C.

Таблица 2. Результаты эмиссионного анализа исходных порошков для получения стержней $WC + W_2C$ горячим прессованием

Название материала	W	Co	Mo	Fe	Ni	Si	Al	Ti	Cu	Mg	Mn	B
$WC + W_2C_{\text{вих.}}$	Основа	>1	10-2	0,1	0,1	0,1	10-3	10-2	10-4	> 10-3	10-3	+
$WC + W_2C_{\text{стар. прес.}}$	Основа	~1	10-2	<0,1	10-2	0,1	-	10-3	10-4	> 10-3	10-3	+
$W_{\text{вих.}}$	Основа	-	-	10-3	10-3	10-3	-	< 10-3	-	10-3	-	+

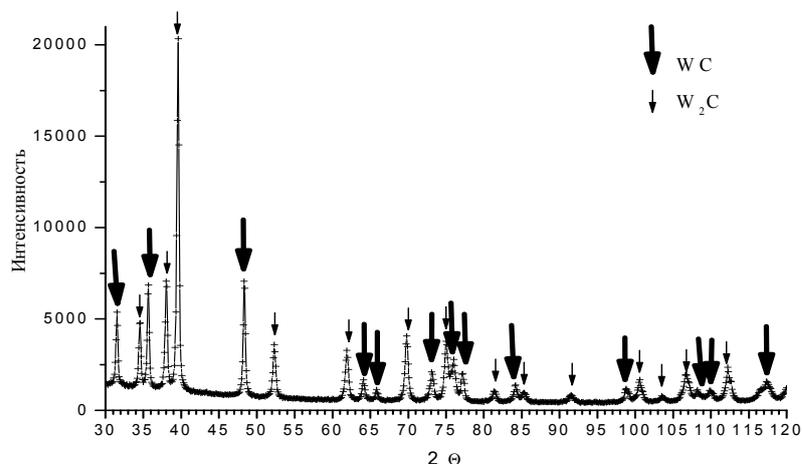
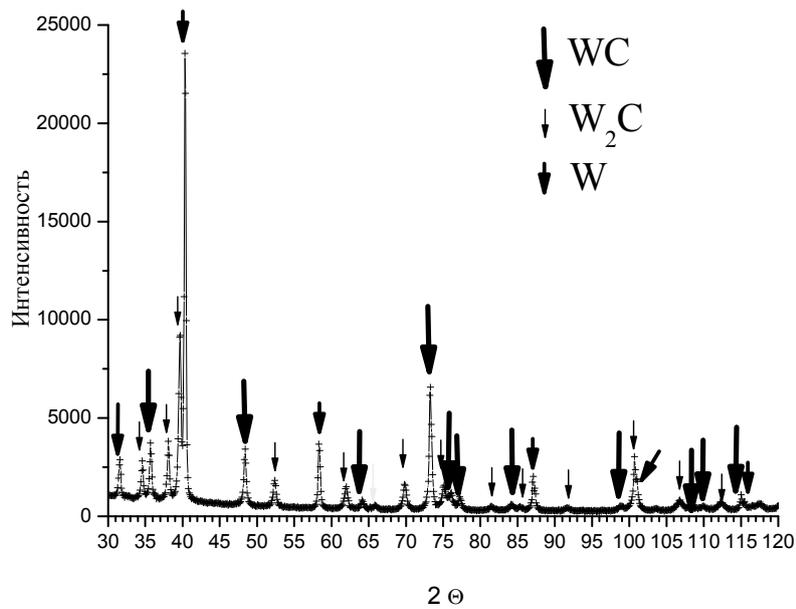
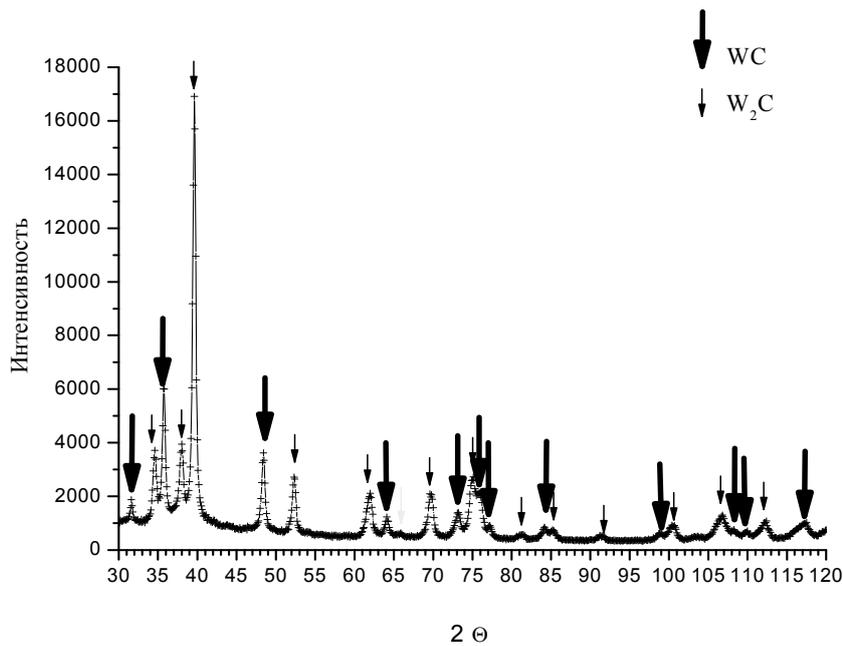


Рис. 4. Исходный порошок релита



a



б

Рис. 5. Смесь релита с вольфрамом и сажей:

а- исходная; б- после горячего прессования

Фазовый состав порошков, которые использовали при изготовлении горячепрессованных стержней сплава, определяли с помощью дифрактометра «ДРОН-3М» в монохроматическом $CuK\alpha$ – излучении методом пошагового сканирования (35 кВ, 35 мА; время экспозиции в точке 3-7 с, шаг $0,05^\circ$). Обработку данных рентгеновских исследований с учетом коэффициента текстуры фаз осуществляли с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых

составляющих PowderCell 2.4 [6]. Результаты эмиссионного спектрального анализа исходных порошков приведены в табл. 2.

Порошки вольфрама и ламповой сажи, релита засыпали в необходимых количествах в шаровую мельницу и смешивали «всухую» в течении 24-х часов. Полученную смесь загружали в графитовую пресс-форму 8 для получения цилиндрических заготовок диаметром -29мм и высотой-120мм поверхность которой в местах контакта со смесью защищена обмазкой на основе нитрида бора. Готовую пресс-форму помещали в индукционный узел нагрева между заглушкой 6 и нижней подставкой 9 и с помощью гидравлического пресса устанавливали начальное давление ~2 МПа. Затем включали нагрев и, при достижении необходимой температуры в зоне пресс-формы, давление доводили до 20 МПа. Процесс твердофазного спекания контролировали с помощью кругового индикатора и пирометра. Время окончания спекания ~ 1 час. После остывания в индукторе до температуры – 1000 °С, пресс-форму до полного остывания помещали в графитовый контейнер.

Рентгеноструктурные исследования дробленных исходных порошков релита, который использовали для получения стержней, их смеси с вольфрамом и сажой, а также состава горячепрессованного стержня показали следующее. У исходных порошков релита отсутствует свободный вольфрам (рис. 4) и отмечается наличие карбида вольфрама (32 вес. %), а также полукарбида вольфрама (68 вес. %).

После горячего прессования смеси релита с вольфрамом и сажой наблюдается полный переход вольфрама в карбид (28 мас. %) и полукарбид (72 мас. %) (рис. 5). После распыления соотношение карбида и полукарбида в гранулах составляло – 10 и 85 мас. % соответственно, остаток – W [7, 8]

Как в исходном релите, так и после горячего прессования и распыления W_2C фаза имела гексагональную решетку с пространственной группой $P3m1$, а WC фаза – гексагональную с пространственной группой $P6m2$.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования системы WC - W_2C , полученной из различных составов исходных материалов – порошков дробленного релита, вольфрама и сажи при формировании стержней для распыления порошков двойного карбида вольфрама, показали возможность снижения температуры их получения до $T \sim 1900$ °С путем использования технологии горячего прессования смесей указанных порошков.

Литература

1. Самсонов Г.В. Карбиды вольфрама / Г.В. Самсонов, В.К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. – К.: Наукова думка, 1974. – 174с.
2. Киффер Р. Твердые материалы / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М.: Металлургиздат, 1968. – 312с.
3. Пат. На изобретение № 20516 А Кл. В22F 9/10. Украина. Способ получения гранулированных тугоплавких материалов / К. А. Юценко, А. П. Жудра, А. И. Белый, В. И. Дзыкович. — Заявл. 14. 10. 94; Опубликовано. 15.07.97.
4. Дзыкович В. И. Влияние процесса термоцентробежного распыления на свойства сферических частиц карбидов вольфрама / В.И. Дзыкович // Автоматическая сварка. — 2009. — № 4. — С. 52–55.
5. Котляр Д.А. Дослідження процесів формування в умовах гарячого пресування електродів з подвійного карбиду вольфраму при його взаємодії з вольфрамом і вуглецем / Д.А. Котляр, С.К. Аврамчук, Ю.О. Федоран, А.В. Степаненко, О.І. Белий // Вісник матеріалознавства.- 2014.- Вып. №7.-С 75 – 79.
6. ftp://ftp.bat.de/Powder_Cell/pcw23.exe. [Электронный ресурс]
7. Махненко В.И. Математическое моделирование процесса получения сферических гранул плавных карбидов вольфрама / В.И. Махненко, Е.А. Великоиваненко, А.П. Жудра // Автоматическая сварка. — 2004. — № 2. — С. 3–10.
8. Дзыкович В. И. Влияние процесса термоцентробежного распыления на свойства сферических частиц карбидов вольфрама // Автоматическая сварка. — 2009. — № 4. — С. 52 – 55.

© В.М. Волкогон, Д.А. Котляр, С.К. Аврамчук, Ю.О. Федоран, М.В. Бобер, В.С. Антонюк

УДК 621.81:621.337

В.М. Волкогон, д.т.н., с.н.с. ; Д.А. Котляр, к.т.н., с.н.с.;

*С.К. Аврамчук, к.т.н., с.н.с.; А. Федоран, вед. инж. ; М.В. Бобер, науч. сотр.
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины*

В.С. Антонюк, д.т.н., проф.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМОВАНИЯ ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ ЗАГОТОВОК НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ТЕРМОЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Проведен анализ недостатков получения электродов из релита путем переплавления в печах электросопротивления с последующим термоцентробежным распылением. Изучено формирование двойного карбида вольфрама ($WC+W_2C$) в условиях горячего прессования дробленого релита и смеси релита с вольфрамом и углеродом. Показано, что при температуре прессования $\sim 1900^\circ C$ формируется заготовка электрода с необходимыми структурными характеристиками, вольфрам полностью переходит в карбид и полукарбид с такими же пространственными группами кристаллических решеток, что и в релите.

Ключевые слова: *карбид вольфрама, релит, горячее прессование, рентгеноструктурный анализ.*

UDC 621.81:621.337

V.M. Volkogon, Sc. D.; D.A. Kotlyar, Ph. D.; S.K. Avramshuk, Ph. D.;

*Y.O. Fedoran, lead Engineer; M.V. Bober, Researcher
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science*

V.S. Antonyk, Sc. D.

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

SOME FEATURES OF FORMING HOT PRESSING BLANKS BASED TUNGSTEN CARBIDE FOR THERMAL CENTRIFUGAL SPRAYING

The analysis of the shortcomings of tungsten carbide electrodes manufacturing by remelting furnaces resistivity followed by termotsentrobezhnym spray. The formation of the double tungsten carbide ($WC+W_2C$) in hot pressing a mixture of crushed relite and relite and tungsten and carbon is studied. It is shown that at a temperature of $\sim 1900^\circ C$ pressing emerging billet electrode with the necessary structural characteristics, tungsten is fully transferred in carbide and semicarbide with the same space group of the crystal lattices as in relite.

Keywords: *tungsten carbide, relit, hot pressing, x-ray analysis.*