

Винахід належить до галузі порошкової металургії, зокрема до виробництва твердоставних порошкових композицій.

Відомий спосіб одержання порошку з кускових відходів (лому) твердих сплавів, який включає подрібнення його шляхом витримки в повітряному середовищі при 1000°C, вилучення дробеструнної обробкою оксидного поверхневого шару та наступне відновлення і карбідізацію одержаної оксидної суміші в метано-водневому середовищі, розмелювання (пат. РФ №2026158, МПК В22F9/16, С 22 В7/00, 01.09.95).

Недоліком вказаного способу є висока енергоємність переробки, низька якість порошку з-за проведення карбідізації суміші оксидів, внаслідок чого метал-зв'язка насичується вуглецем і його твердість підвищується.

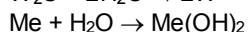
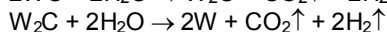
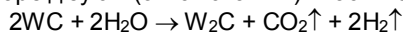
Найбільш близьким по технічній суті до заявляемого технічного рішення є спосіб одержання порошку з кускових відходів твердих сплавів, що включає операції підігріву відходів до 750-850 °С та охолодження в водному середовищі (охрупчення), подрібнення охрупчених відходів в шкоровому або конусно-інерційному подрібнюванні (патент РФ №2170646, МІЖ В 22 F9/04, 20.07 2001).

Недоліком даного способу є низька якість одержаного продукту з-за забруднення його продуктами зносу подрібнюваній, а також доволі низька ступінь подрібнення відходів, оскільки руйнування вихідного матеріалу проходить без плавлення бодай його окремих компонентів і тому потребує високих витрат енергії, займає багато часу.

В основу винаходу поставлено задачу в способі одержання порошку з кускових відходів твердих сплавів шляхом руйнування метала-зв'язки іскровими розрядами забезпечити підвищення якості порошку.

Поставлена задача розв'язується тим, що в способі одержання порошку з кускових відходів твердих сплавів, який вимагає їх подрібнення, згідно винаходу, подрібнення здійснюють електроерозійним диспергуванням в водному середовищі при рН 7-8. До того ж, при необхідності, продукт електроерозійного диспергування додатково піддають обробці неорганічними кислотами та/або електрохімічній обробці.

Підвищення якості порошку досягається за рахунок того, що метод електроерозійного диспергування виключає необхідність використання будь-яких реагентів (окислювачів), або попередньої термічної обробки твердосплавних відходів. В процесі диспергування однородних металів (сплавів) іскрові розряди здійснюють плавлення мікрооб'єму металу та викид частинок розплаву в оточуюче середовище. При диспергуванні твердих сплавів відбувається плавлення тільки металу-зв'язки. Це пояснюється тим, що температура плавлення металу-зв'язки значно нижче, ніж у основи твердих сплавів. Плавлення ж основи твердих сплавів (карбіди W, Ti) припадає приблизно на температуру кипіння металу-зв'язки. Тому викид мікрочастин відбувається при температурі набагато нижчій, ніж необхідно для плавлення основи. Таким чином, не дивлячись на досить високу температуру в каналі іскрового розряду, при диспергуванні твердого сплаву, плавлення зерен основи практично неможливе і диспергування йде тільки за рахунок руйнування (плавлення) металічних зв'язок. Внаслідок цього фракційний склад продуктів диспергування практично тотожний вихідному порошку основи і не залежить від режиму диспергування. Водне середовище в умовах протікання процесу має декарбідізуючі (окислювальні) властивості, внаслідок чого послідовно відбуваються реакції:



де: Me - метал-зв'язка

Зменшення вмісту вуглецю при диспергуванні твердих сплавів може складати 10-80%. Окислення металу-зв'язки відбувається тільки в 10-30% його кількості. Продуктів окислення вольфраму в одержаному продукті не виявлено. Зниження вмісту вуглецю залежить від температури, яка розвивається в каналі іскрового розряду і регулюється, головним чином, шляхом змінювання подачі середовища. Зменшення подачі водного середовища викликає зниження вмісту вуглецю. В процесі диспергування відбувається також вигорання вуглецю, який раніше дифундував в метал-зв'язку з основи в процесі спікання виробів з твердих сплавів. Слабка лужна реакція водного середовища (рН 7-8) забезпечується за рахунок присутності в ньому гідроксида металу-зв'язки. Утворення кожної частинки порошку при електроерозійному диспергуванні проходить на протязі 10^{-4} - 10^{-6} с, що набагато менше, ніж в будь-якому відомому способі одержання порошкових матеріалів. Внаслідок цього вуглець з основи не встигає дифундувати в зв'язку, а метал-зв'язка утворює високодефектну кристалічну або аморфну структуру, яка має підвищену реакційну здатність. Наявність такої структури, з точки зору хімічної термодинаміки, при проходженні реакції дає такий самий ефект, як і підвищення температури. Крім того, висока реакційна здатність продукту диспергування забезпечується його високою дисперсністю (розвиненою поверхнею) і пористою структурою оксидної фази. Внаслідок цього, при взаємодії з розбавленими мінеральними кислотами, швидко і повністю розчиняється оксидна фаза, а також частково або повністю фаза металу-зв'язки. Повнота розчинення металу-зв'язки залежить від його вмісту в вихідній сировині, а також від його хімічних властивостей і зменшується в ряду Fe-Co-Ni.

При необхідності більш повного відокремлення основи від металу-зв'язки, продукт диспергування завантажують в анодну камеру електролізера і піддають частковому електрохімічному розчиненню. За рахунок різниці анодних потенціалів в першу чергу відбувається розчинення металу-зв'язки. Виділення на аноді електролізного газу, підвищення анодного потенціалу свідчить про завершення процесу. Висока дисперсність порошку, а також комплекс згаданих вище поєднань специфічних властивостей, дозволяють вести процес при високих значеннях питомого струму (А/м²), або, іншими словами, досягти більш високого ступеня розділення компонентів сплаву за технологічно прийнятний час.

Спосіб, що пропонується, полягає в подрібненні відходів твердих сплавів методом електроерозійного диспергування в водному середовищі, крім того, продукт електроерозійного диспергування додатково піддають обробці неорганічними кислотами та/або електрохімічній обробці.

Приклад 1. Кускові відходи твердого сплаву ВН-10 подрібнюють у гранули і піддають електроерозійному диспергуванню в водному середовищі при рН 7-8 при режимах: імпульсна напруга, В - 200-1000; частота імпульсів, Гц - 200-1500; тривалість імпульсів, с - 10^{-5} - 10^{-4} ; подача гранул, кг/годину- 10-20.

Отриману суспензію відстоюють, утворену водну пасту зневоджують в вакуум-фільтрі до вологості 10-40%, сушать при температурі 100-150°C. Висушену масу піддають розмолу для руйнування комків і просівають.

При переробці сплаву ВН-10 одержаний порошок містить наступні фази:

Ni - 4-8%,

NiO - 2-6%,

WO₃ - <0,1% (не виявлено),

W₂C, W - залишок

Вміст вуглецю в порошок становить 2-5%.

Приклад 2. В пасту одержану електроерозійним диспергуванням повільно додають при перемішуванні 10-30%-ний розчин сірчаної кислоти до рН 1-3. Додавання кислоти може супроводжуватись спінюванням внаслідок розкладу карбонатних домішок та її взаємодії зі зв'язкою. Після завершення реакції, коли значення рН стабілізується, масу перевантажують в анодну камеру електролізера, виконану, наприклад, в вигляді горизонтального піддону. Електролізер заповнюють електролітом складу, який використовується, наприклад, для електрохімічного нанесення покриття з розчинним нікелевим анодом. Вмикають струм і виконують розчинення металу-зв'язки. При цьому значення питомого анодного струму (А/м²) повинні забезпечувати відсутність газовиділення на аноді. Значення питомого струму на катоді визначається необхідною формою осаду (монолітний метал, губка, порошок). При заданій напрузі, по мірі розчинення металу-зв'язки, величина струму знижується.

Залишок, який не розчинився, вигражують з анодної камери на вакуум-фільтр, промивають водою, а потім зневоджують, сушать, розмелюють та просівають, як в прикладі 1.

Після обробки кислотою продукта переробки сплаву ВН-10 вміст нікелю в ньому становить 2-5%, а після електрохімічної обробки - 0.1-0.5%.

Порошки, одержані електроерозійним диспергуванням кускових відходів твердих сплавів можуть використовуватись для часткової чи повної заміни первинних твердосплавних композицій. Отримані компоненти твердих сплавів можуть використовуватись для виготовлення порошкових твердосплавних композицій такого ж чи іншого складу¹, з проведенням, при необхідності, додаткової карбіднації основи.