

УДК 621.762.

DOI 10.36910/775.24153966.2021.72.2

А.В. Мініцький, Є.Г. Биба, О.І. Юркова, Н.В. Мініцька
Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського», Київ,
Україна

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПЛАКУВАННЯ НІКЕЛЕМ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

Досліджено процес плакування частинок твердих сплавів на основі карбіду вольфраму покриттям на основі нікелю методом хімічного осадження із розчинів солей. Вивчено вплив хімічного складу розчину, а саме кислото на основі сірчаної кислоти солі нікелю та лужного на основі хлористого нікелю. Показано, що покриття яке утворюється, складається не з чистого нікелю, а є складною системою, де поряд з нікелем присутні фосфор в кількості від 2 до 10 % мас. в залежності від умов отримання. Встановлено, що в обох випадках швидкість осадження нікелю складала 8-10 мкм/год., при цьому застосування лужного розчину дозволяє отримати покриття із більшим вмістом нікелю і меншим вмістом фосфору. Встановлено, що плакування частинок приводить до зміни їх фізичних властивостей: форми та розміру. Форма плакованих частинок стає більш наближеною до сферичної з різною товщиною покриття на частинках, що обумовлено різною поверхневою площею та формою вихідних частинок. Нанесення нікель-фосфорного покриття на частинки порошку карбіду вольфраму, приводить до зміни його розмірів за гранулометричним складом. Досліджено вплив плакування на технологічні властивості порошків карбіду вольфраму, встановлено, що плакування приводить збільшення текучості і, відповідно, до зростання насипної щільності порошку, що обумовлено зменшення питомої поверхні частинок та згладженням рельєфу їх поверхні, що в свою чергу приводить до зменшення шорсткості поверхні частинок. Результати досліджень можуть бути корисними при створенні твердосплавних виробів різного функціонального призначення, і, насамперед, бронейних сердечників куль стрілецької зброї. Плакування твердосплавних частинок карбіду вольфраму покриттям на основі нікелю із лужного розчину, дозволяє отримати композиційні порошки з високими фізичними та технологічними характеристиками.

Ключові слова: порошок карбіду вольфраму, нікель, плакування, хімічне осадження, текучість, насипна щільність, гранулометричний склад.

А.В. Миницкий, Е.Г. Биба, А.И. Юркова, Н.В. Миницкая

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАКИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Исследован процесс плакирования частиц твердых сплавов на основе карбида вольфрама покрытием на основе никеля методом химического осаждения из растворов солей. Изучено влияние химического состава раствора, а именно кислото на основе сернистой соли никеля и щелочного на основе хлористого никеля. Показано, что покрытие которое образуется, состоит не из чистого никеля, а является сложной системой, где наряду с никелем присутствуют фосфор в количестве от 2 до 10% масс. в зависимости от условий получения. Установлено, что в обоих случаях скорость осаждения никеля составляла 8-10 мкм/ч, при этом применение щелочного раствора позволяет получить покрытие с большим содержанием никеля и низким содержанием фосфора. Установлено, что плакирования частиц приводит к изменению их физических свойств: формы и размера. Форма плакированных частиц становится более приближенной к сферической с разной толщиной покрытия на частицах, что обусловлено разной поверхностью площадью и формой исходных частиц. Нанесение никель-фосфорного покрытия на частицы порошка карбида вольфрама, приводит к изменению его размеров по гранулометрическому составу. Исследовано влияние плакирования на технологические свойства порошков карбида вольфрама, установлено, что плакирование приводит увеличению текучести и, соответственно, к росту насыпной плотности порошка, обусловлено уменьшением удельной поверхности частиц и сглаживанием рельефа их поверхности, что в свою очередь приводит к уменьшению шероховатости поверхности частиц. Результаты исследований могут быть полезными при создании твердосплавных изделий различного функционального назначения, и, прежде всего, бронейных сердечников пуль стрелкового оружия. Плакирование твердосплавных частиц карбида вольфрама покрытием на основе никеля из щелочного раствора, позволяет получить композиционные порошки с высокими физическими и технологическими характеристиками.

Ключевые слова: порошок карбида вольфрама, никель, плакирование, химическое осаждение, текучесть, насыпная плотность, гранулометрический состав.

A.V. Minitsky, Ye. G. Byba, O. I. Yurkova, N.V. Minitska **INFLUENCE NICKEL CLADDING PARAMETERS ON THE PROPERTIES OF TUNGSTEN CARBIDE POWDERS**

The process of cladding of particles of hard alloys based on tungsten carbide with a coating based on nickel by the method of chemical deposition from salt solutions has been investigated. The effect of the chemical composition of the solution, namely acidic based on nickel sulfate salt and alkaline based on nickel chloride, has been studied. It is shown that the coating that is formed does not consist of pure nickel, but is a complex system, where, along with nickel, phosphorus is present in an amount from 2 to 10 wt%. depending on the conditions of receipt. It was found that in both cases the deposition

rate of nickel was 8-10 $\mu\text{m} / \text{h}$, while the use of an alkaline solution makes it possible to obtain a coating with a high nickel content and a low phosphorus content. It was found that cladding of particles leads to a change in their physical properties: shape and size. The shape of the clad particles becomes more close to spherical with different thickness of the coating on the particles, which is due to the different surface area and shape of the initial particles. The deposition of a nickel-phosphorus coating on the particles of tungsten carbide powder leads to a change in its size in terms of particle size distribution. The effect of cladding on the technological properties of tungsten carbide powders was investigated, it was found that cladding leads to an increase in fluidity and, accordingly, to an increase in the bulk density of the powder, due to a decrease in the specific surface area of particles and smoothing of their surface relief, which in turn leads to a decrease in the roughness of the particle surface. The research results can be useful in the creation of carbide products for various functional purposes, and, first of all, armor-piercing cores of small arms bullets. The cladding of tungsten carbide hard-alloy particles with a nickel-based coating from an alkaline solution makes it possible to obtain composite powders with high physical and technological characteristics.

Key words: tungsten carbide powder, nickel, cladding, chemical deposition, fluidity, bulk density, particle size distribution.

Постановка проблеми. Широке застосування твердих сплавів на основі карбіду вольфраму в якості інструментальних, конструкційних та балістичних матеріалів забезпечується їх високою питомою вагою, високим питомим модулем пружності та рядом інших фізичних властивостей [1,2]. Висока твердість та міцність дозволяє застосовувати ці сплави у виробництві бронебійних сердечників стрілецької зброї. Технологія виробництва вольфрамових твердих сплавів передбачає застосування дисперсних металевих порошків високої чистоти - як правило, карбіду вольфраму в якості основи, а також кобальту чи нікелю в якості зв'язки [3, 4]. Однак, застосування чистих порошків має певні недоліки, пов'язані як з високою вартістю останніх, так і нерівномірним розподілом легуючих елементів при механічному змішуванні. Це обумовлено великою різницею густини металеві зв'язки порівняно з тугоплавким карбідом вольфраму, що ускладнює процес легування і забезпечення рівномірного розподілу легуючих добавок по об'єму матеріалу. Для рівномірного розподілу металеві зв'язки зазвичай застосовують багатогодинні операції розмелу в кульових млинах, що значно збільшує собівартість твердосплавної суміші та підвищує енергетичні затрати при виробництві. Одним із більш економних і швидких способів введення легуючих добавок є плакування порошку основи шляхом нанесення на його поверхню покриття.

Відомо ряд методів нанесення металевих і неметалевих покриттів на порошки, такі як: хімічне [5, 6] і електрохімічне осадження [7], напилювання [8, 9], випаровування і конденсація у вакуумі [10], осадження з парової фази, у тому числі з використанням методів газотранспортних реакцій, автоклавне відновлення металів з одночасним осадженням на поверхні введених порошків [11] і ряд інших методів. Проте не усі вони рівною мірою використовуються в техніці і промисловості.

Одним з найбільш розповсюджених методів нанесення покриттів, є метод хімічного осадження. Даний метод відносно недорогий, не потребує спеціального дорогого устаткування, дозволяє одержувати якісні покриття із нікелю, міді, кобальту, хрому, що мають високе зчеплення з поверхнею матеріалу, що покривається.

Постановка мети та задач. Метою даної роботи є вивчення параметрів хімічного осадження нікелевого покриття на частинки карбіду вольфраму та дослідити їх фізичні та технологічні властивості. Для досягнення поставленої мети в роботі досліджували склад розчину, температуру та час процесу хімічного осадження.

Викладення основного матеріалу. Плакування порошку карбіду вольфраму нікелем було реалізовано методом хімічного осадження, яке дозволяє отримувати покриття практично будь-якого складу без використання спеціального устаткування. Метод хімічного осадження є економічно вигідним, оскільки використовуються не чисті компоненти, а солі металу, який осаджується, що робить процес значно дешевшим порівняно із механічним легуванням чистого нікелю. Також, однією з переваг даного методу, є можливість регулювати товщину покриття і, відповідно, вміст легуючого компоненту.

Процес нанесення нікелю шляхом хімічного відновлення його солей розчином гіпофосфіту забезпечує можливість отримання рівного по товщині і якості покриття на усіх ділянках рельєфної поверхні за умови доступу до неї розчину. Швидкість нанесення нікелю приблизно відповідає швидкості гальванічного процесу, який проходить при невеликій щільності струму і досягає 20-25 мкм/год. Покриття, яке утворюється, складається не з чистого нікелю, а є складною системою, де поряд з нікелем присутні фосфор в кількості від 2 до 10 % мас. в залежності від умов отримання. Наявність фосфору суттєво змінює властивості покриттів, як фізичні (питому вагу, температуру плавлення, магнітні характеристики, твердість та інш.), так і хімічні – нікель, який хімічно

осаджується, має підвищену стійкість проти агресивних середовищ в порівнянні з нікелем, який осаджується гальванічним шляхом.

При отриманні порошку із кислого розчину, перед процесом плакування порошок карбїду вольфраму знежирювали у бензині, сушили на повітрі і загрузали в кислу ванну нікелювання, яка містить в певному співвідношенні сірчаноокислий нікель, уксусноокислий натрій та гіпофосфіт натрію. Робоча температура процесу складала 90-92 °С. Величина рН=4-4,5 коректувалась розчином їдкою натрію. Швидкість осадження нікелю складала 8-10 мкм/год. Складність процесу полягала у необхідності точного контролю температури (не більше 92 °С), тому що при температурі 95°С і більше починається саморозряд гіпофосфіту з миттєвим випаданням темного губчатого осаду, який супроводжується викидом розчину з ванни.

Отриманий порошок промивався і висушувався. Для підвищення міцності зчеплення поверхневого шару з часточкою карбїду вольфраму порошок випалювався у водні при температурі 500 °С протягом 1 години (рис. 1 а).

Разом із плакуванням з кислого середовища були проведені дослідження по отриманню покриття з нікелю з використанням лужного середовища, яке забезпечується введенням у робочий розчин аміаку. Лужний розчин характеризується високою стійкістю, простотою корегування складу, відсутністю схильності до саморозряду і можливістю довготривалої експлуатації.

В якості донору нікелю був використаний хлористий нікель. Робоча температура процесу складала 80-88 °С, швидкість утворення покриття дорівнювала 8-10 мкм/год. Плакований цим способом порошок також відпалювали у водні при температурі 500 °С протягом 1 години (рис. 1б).

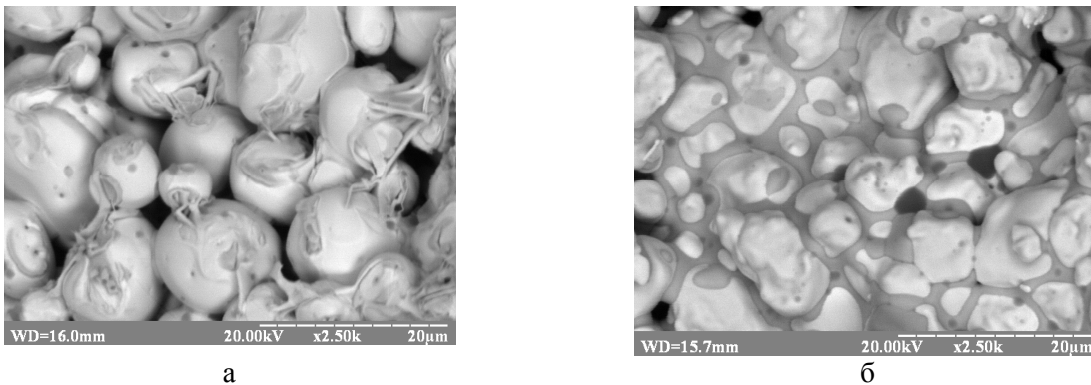


Рис. 1. Морфологія частинок порошку карбїду вольфраму покритого нікелем: а – осадження з кислого розчину, б – осадження з лужного розчину

Дослідження гранулометричного складу плакованого порошку, що було визначено за допомогою лазерного дифракційного аналізатору Malvern Mastersizer 2000 показало бімодальне розподілення частинок за розміром, що говорить про те що не всі частинки порошку карбїду вольфраму мають однакову товщину покриття (рис. 2). Це пояснюється тим, що рівномірність осадження покриття залежить від форми та морфології вихідних частинок WC. Відповідно, частинки, що мають більш розвинену поверхню та неправильну форму мають товщий шар нікелю, частинки більш правильної форми з гладкою поверхнею – менший шар покриття.

При цьому, як показали металографічні дослідження, практично всі частинки покриті шаром нікелю, що підтверджує спектральний хімічний аналіз вихідних та плакованих порошків (рис. 3, табл. 1).

Дослідження технологічних характеристик порошків карбїду вольфраму показало, що зміна фізичних властивостей після плакування, а саме збільшення розміру частинок та форми, приводить до зміни технологічних характеристик (табл. 2). Текучість та насипну щільність порошків визначали за стандартними методиками із дотриманням вимог ISO 4490 та ISO 3923 для металевих порошків.

Результати вимірювань технологічних характеристик порошків показали, що плакування приводить до збільшення текучості і, відповідно, до зростання насипної щільності порошку. Зростання технологічних характеристик обумовлено декількома причинами, по-перше зміна форми та збільшення розміру частинок приводить до зменшення їх питомої поверхні, по друге, плакування приводить до згладження рельєфу поверхні, що знижує шорсткість поверхні частинок.

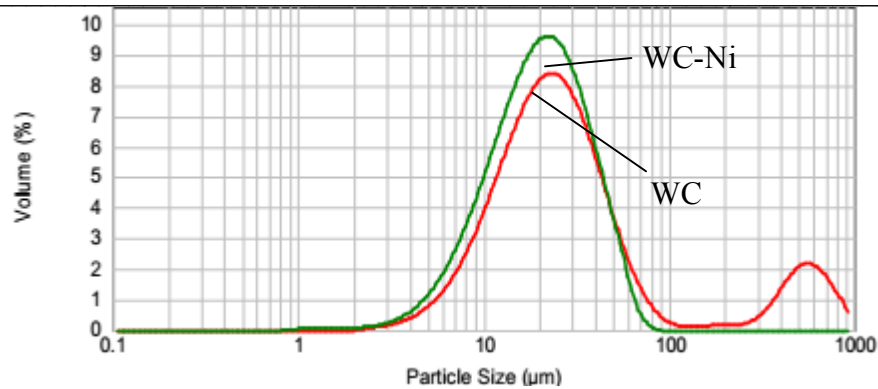


Рис. 2. Гранулометричний склад вихідного та плакованого порошку WC

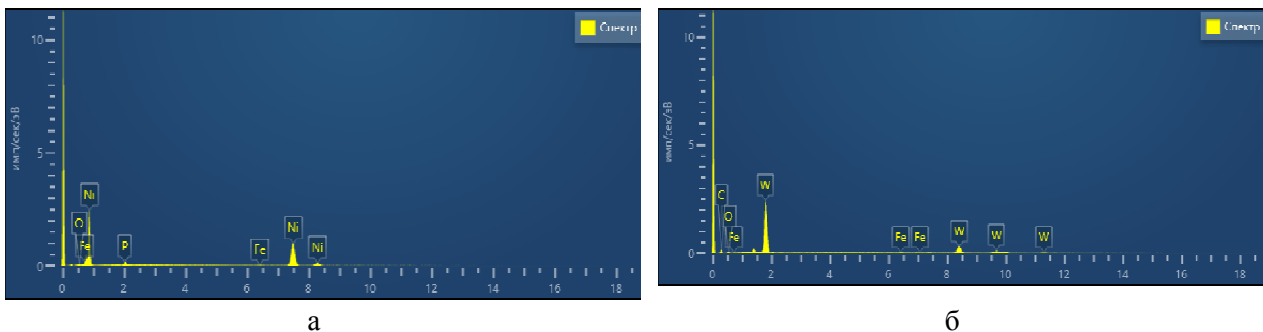


Рис. 3. Спектральний хімічний аналіз порошку карбіду вольфраму: а – плакований нікель-фосфором, б - вихідний

Як видно з приведеної таблиці плакування порошку карбіду вольфраму нікелем з лужного середовища забезпечує одержання нікель-фосфорних покриттів з більшим, у порівнянні з кислим середовищем, вмістом нікелю, при цьому поліпшується плинність плакованих порошків і зростає їх насипна щільність.

Табл. 1.

Хімічний склад порошків вихідного порошку карбіду вольфраму та плакованого нікель-фосфором

Елемент	Плакований WC		Вихідний WC	
	Ваг %	Атом. %	Ваг %	Атом. %
Ni	94.59	88.48	-	-
P	3.66	6.49	-	-
W	-	-	81.65	24.21
Fe	0.40	0.39	0.61	0.60
O	1.35	4.63	4.70	16.01
C	-	-	13.04	59.17
Всього	100.00	100.00	100.00	100.00

Табл. 2.

Хімічний склад і технологічні властивості порошків карбіду вольфраму плакованих нікель-фосфором

Вид порошку	Хімічний склад порошків		Плинність с/50 г	Насипна щільність г/см ³
	Ni	P		
Вихідний порошок WC	-	-	34,0	7,95
Порошок WC плакований нікель-фосфором із кислого середовища	4,6	0,29	32,8	8,16
Порошок WC плакований нікель-фосфором із лужного середовища	6,5	0,24	31,5	8,34

Висновки.

1. Досліджено вплив складу хімічного розчину на процес плакування частинок карбіду вольфраму покриттям на основі нікелю. Встановлено, що застосування лужного розчину дозволяє отримати покриття із більшим вмістом нікелю і меншим вмістом фосфору.

2. Дослідження фізичних властивостей порошків карбіду вольфраму показало, що плакування частинок приводить до зміни їх форми та розміру. Форма плакованих частинок стає більш наближеною до сферичної з різною товщиною покриття на частинках, що обумовлено різною поверхневою площею та формою вихідних частинок. Крім зміни форми частинок порошку карбіду вольфраму, при плакуванні відбувається також, зміна його розмірів за гранулометричним складом.

3. Дослідження технологічних властивостей порошків карбіду вольфраму показали, що плакування приводить збільшення текучості і, відповідно, до зростання насипної щільності порошку, що обумовлено зменшення питомої поверхні частинок та згладженням рельєфу їх поверхні.

4. Результати досліджень показали перспективність плакування твердосплавних частинок карбіду вольфраму покриттям на основі нікелю із лужного розчину, отримані композиційні порошки можуть ефективно застосовуватись при створенні твердосплавних виробів різного функціонального призначення.

Список використаних джерел:

1. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М. : Изд-во МИСиС, 2001. 428 с.

2. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы / под ред. В.И. Третьякова. М. : Металлургия, 1971. 392 с.

3. Panov V.S., Zaitsev A.A. WC-Co Hard Alloys Alloyed with Tantalum Carbide. Review. *Izvestiya vuzov Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2015; (2):44-48. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-2-44-48>

4. Крмар Н., Водрова Л., Ковалчук Я., Марыненко С., Ковал І. Effect of binder with nano Ni on mechanical properties of TiC based hard alloys // *Scientific Journal of the TNTU*, No 3 (91), 2018

5. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. – 310 с

6. Картвелешвили И.М., Терентьев А.Е., Ильченко Н.С. Автоклавное плакирование порошков алюминия и карбида вольфрама никелем // *Порошковая металлургия*.–1990. – №6. – с. 16–18

7. Guan C. Study of the technology of electrodeposition of an amorphous Ni - P coating on the surface of artificial diamonds // *Diandu Yu Jingshi. Plat and finish*. – 1994. – v.16, №1. – p. 13–15

8. Ramaseshan R., Nair N.G., Seshadri S.K. Magnetic moment studies on nickel coated titanium powders // *J. Mater. Sci. Lett.*–1997. – v. 16, №17. – p 1441–1443

9. Moustafa S.E., El-Badry S.A., Sanad A.M. Effect of graphite with and without cooper coating on consolidation behaviour and sintering of cooper // *Powder met.*–1997. – v.40, №3. – p. 201–206

10. Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия осаждаемые в вакууме / под ред. Б.Е. Патона; Ин-т электросварки им. Е.О.Патона. – К.: Наук. думка, 1983. – 231 с.

11. Heck F.W., Rees E.L., Koehler L.F. The use of the carbonyl nickel gas process to nickel coat particulate materials // *Int. Conf. Powder met.*, London, 2–6 July 1990. – v.2. – p. 40–46