



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **60138** (13) **U**  
(51) МПК  
**C22C 1/04 (2006.01)**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**  
**ДО ПАТЕНТУ**  
**НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**видається під  
відповідальність  
власника  
патенту**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СПЕЧЕНОГО ТВЕРДОГО СПЛАВУ**

1

2

(21) u201014229

(22) 29.11.2010

(24) 10.06.2011

(46) 10.06.2011, Бюл.№ 11, 2011 р.

(72) ЛИСЕНКО ОЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ,  
БРЕХАРЯ ГРИГОРІЙ ПАВЛОВИЧ, КОЗИНА НАДІЯ  
МИКОЛАЇВНА(73) ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ  
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб отримання спеченого твердого сплаву, що включає плакування порошків карбідів тугоплавких металів методом хімічного осадження з водних розчинів, їх пресування і спікання у вакуумі, який **відрізняється** тим, що порошки карбідів тугоплавких металів плакують двома шарами: внутрішнім - з евтектичного сплаву кобальту з фосфором, і зовнішнім - з чистого кобальту, а спікання проводять при 1200-1230 °С протягом 50-60 хвилин.

Корисна модель відноситься до області порошкової металургії, до способів отримання спечених твердих сплавів на основі карбідів тугоплавких металів і може бути використана для виготовлення зносостійких деталей машин і інструменту.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, за технічною сутністю і результату, що досягається, є спосіб отримання твердосплавних виробів, заснований на використанні композиційних порошків, що складаються з тугоплавких сполук, зокрема карбідів перехідних металів IV-VI груп періодичної системи елементів, плакованих металевою оболонкою з металів групи заліза або їх сплавів. Оболонку наносять методом хімічного осадження з водних розчинів з використанням як відновника гідрозину при його вмісті в розчині 0,1-3 моль/л. Композиційні порошки пресують у виріб заданої форми і спікають у вакуумі при температурі 1400 °С протягом 40 хв. Використання цієї технології дозволяє отримати дрібнозернисті тверді сплави внаслідок запобігання росту фази карбіду при спіканні і виключити з технологічного циклу операцію перемішування вихідних компонентів [Заявка Японії № 57-210501, В22F 1/02, 1982]. Недоліками цього способу є утруднення процесів спікання внаслідок низької змочуючої здатності рідкими металами групи Fe карбідів перехідних металів ІУа групи, неможливість зниження температури спікання і недостатнє зміцнення. Це обумовлено тим, що при використанні як відновника гідрозину, оболонка, що осаджується

на тверду фазу, містить практично чисті перехідні метали.

В основу корисної моделі поставлено завдання удосконалення способу отримання спеченого твердого сплаву шляхом плакування порошків карбідів тугоплавких металів двома шарами - з евтектичного сплаву кобальту з фосфором і з чистого кобальту, що призведе при наступному спіканні при певних режимах до зниження температури спікання і активації процесу, а також утворення твердого розчину фосфору в кобальті і появи в структурі дисперсних виділень фосфідів, внаслідок чого підвищаться міцнісні характеристики спечених сплавів.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі отримання спеченого твердого сплаву, що включає плакування порошків карбідів тугоплавких металів методом хімічного осадження з водних розчинів, їх пресування і спікання у вакуумі, порошки карбідів тугоплавких металів плакують двома шарами: внутрішнім - з евтектичного сплаву кобальту з фосфором і зовнішнім - з чистого кобальту, а спікання проводять при 1200-1230 °С протягом 50-60 хвилин.

Плакування порошків карбідів тугоплавких металів при температурі меншій, ніж 1200 °С, оплавлення оболонки з евтектичного сплаву кобальт-фосфор не буде відбуватися, і рідкофазне спікання не реалізується. При температурі вищій, ніж 1230 °С, проводити спікання не має сенсу, тому що технологічна мета уже досягнута. При спіканні протягом менше 50 хвилин неможливо отримати необхідну товщину оболонки, тобто її

(19) **UA** (11) **60138** (13) **U**

евтектичного складу, що не дозволить досягти помітного зміцнення і зниження температури спікання твердих сплавів. При спіканні більше 60 хвилин товщина оболонки збільшиться і сплав кобальт-фосфор буде мати заевтектичний склад. Внаслідок цього механічні властивості можуть погіршитися при досягненні високої концентрації фосфідів у заевтектичній структурі кобальт-фосфорної оболонки, яким властива висока твердість.

Плакування вихідних порошків двошаровою оболонкою знижує температуру спікання за рахунок того, що оболонка із сплаву Co - P, яка контактує з твердою фазою, володіє нижчою температурою плавлення, ніж чистий кобальт і повністю оплавляється при температурі 1200 – 1230 °C. Крім того, оболонка із сплаву Co - P володіє більш високою рідкотекучістю, ніж чистий кобальт, а отже і кращою змочуючою здатністю щодо порошків карбідів перехідних металів. В результаті утворюється дрібнозерниста структура з більш однорідним гранулометричним складом, яка володіє більш високою тріщиностійкістю. Оплавлення кобальт-фосфорної оболонки при рідкофазному спіканні знижує активацію процесу, що обумовлюється тим, що у рідині енергія активації значно менша, ніж у твердому стані. Наявність в суміші композиційних порошків кобальт-фосфорної компоненти знижує швидкість росту зерен при рідкофазному спіканні за рахунок зниження первинної швидкості розчинення карбідних зерен, тобто металографічна структура, що утворилася, містить твердий розчин фосфору в кобальті і дисперсні виділення фосфідів. Це, у свою чергу, дозволяє підвищити міцнісні характеристики спечених твердих сплавів, що обумовить підвищення зносостійкості готового виробу.

Спосіб здійснюється наступним чином.

Вихідні порошки карбідів тугоплавких металів плакують оболонкою із сплаву Co-P методом хімічного осадження з водних розчинів. Використовують ванну, що містить хлорид або сульфат кобальту, гіпофосфит натрію або калію, буферну добавку, комплексоутворювач і стабілізатор. Процес ведуть у лужному середовищі при температурі 900 °C. Вибирають

концентрацію фосфору в оболонці, що відповідає евтектичному складу, який відповідає 7 мас. % з метою зниження її температури плавлення до 1200 °C і забезпечення стабільності процесу плакування карбідів. Порошок, який покритий шаром, що містить фосфор, витягують з ванни, промивають дистильованою водою і завантажують у розчин для нанесення кобальтової оболонки, який містить як відновник гідразингідрит, а також хлорид або сульфат кобальту і комплексоутворювач. Процес ведуть у лужному середовищі при температурах 50-55 °C.

Різні масові співвідношення металевої зв'язки (Co-P + Co) і фази карбіду отримують, змінюючи товщину двошарової оболонки  $\Delta_m$ . В таблиці 1 представлені співвідношення  $\Delta_m$  до розміру фази карбіду  $d_k$ , які забезпечують досягнення заданих відносних кількостей зв'язки M і концентрації фосфору в зв'язці при використанні в якості твердої фази карбідів цирконію і гафнію.

Таблиця 1

Тверда фаза	Концентрація фосфору у зв'язці, ваг. %	$\Delta_m/d_k$		
		M=0,05	M=0,15	M=0,25
ZrC	0,5	0,013	0,042	0,077
	1,0	0,013	0,043	0,078
	2,5	0,013	0,043	0,079
	3,0	0,013	0,043	0,079
	4,0	0,013	0,044	0,080
	5,0	0,014	0,044	0,080
HfC	0,5	0,025	0,078	0,139
	1,0	0,025	0,078	0,139
	2,5	0,025	0,079	0,141
	3,0	0,025	0,079	0,141
	4,0	0,025	0,080	0,142
	5,0	0,025	0,081	0,143

Вміст фосфору в зв'язці варіюють шляхом зміни товщини шарів, які містять фосфор ( $\Delta_{Co-P}$ ) і кобальт ( $\Delta_{Co}$ ), оболонки. Значення  $\Delta_{Co-P}/\Delta_{Co}$ , використовують для отримання шести різних рівнів концентрацій фосфору в зв'язці, приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

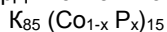
M	Тверда фаза	$\Delta_{Co-P}/\Delta_{Co}$					
		0,5%P	1,0%P	2,5%P	3,0%P	4,0 %P	
0,05	ZrC HfC	0,083	0,179	0,566	0,805	1,43	2,68
		0,084	0,181	0,603	0,815	1,45	2,72
0,15	ZrC HfC	0,085	0,184	0,614	0,829	1,47	2,76
		0,088	0,191	0,635	0,858	1,53	2,86
0,25	ZrC HfC	0,088	0,191	0,635	0,857	1,52	2,86
		0,093	0,202	0,672	0,907	1,61	3,02

Підвищення концентрації фосфору в зв'язці понад 5 ваг. % призводить до погіршення комплексу механічних характеристик внаслідок окрихчування твердих сплавів. Введення до складу зв'язки фосфору в кількості меншій, ніж 0,5

ваг. % не дозволяє досягти помітного зміцнення і зниження температури спікання твердих сплавів.

Після завершення процесів хімічного осадження композиційний порошок з двошаровою оболонкою промивають дистильованою водою і

висушують в сушильній шафі при температурі 70-80 °С. Висушений порошок піддають розсіванню по фракціях, після чого фракцію заданого розміру змішують з пластифікатором, пресують у виріб під тиском 80-100 МПа і спікають у вакуумі при температурах 1200-1230 °С в залежності від хімічного складу карбідів. Хімічний склад спечених твердих сплавів описується формулою:



де К - карбіди ZrC або HfC ;  $x = 0,005 + 0,05$

Запропонований спосіб характеризується наступними прикладами конкретного виконання.

Приклад 1. Вихідний порошок карбіду цирконію з розмірами основної маси зерен карбідів 4-6 мкм завантажували у ванну для хімічного нанесення оболонки із евтектичного сплаву Со - Р. Склад ванни, г/л: сульфат кобальту 24, гіпофосфит натрію 20, сірчаноокислий амоній 40, нітрат натрію 8, натрійурилсульфат 0,1. Процес вели при температурі  $T=90$  °С і рН 8. Швидкість осадження оболонки Со-Р із вмістом 7 ваг. % Р складала 0,017 мкм/хв, час осадження - 2 хв. При цьому отримували співвідношення товщини шарів, які містять фосфор і кобальт,  $\Delta_{Co-P}/\Delta_{Co} = 0,184$ , що забезпечує концентрацію фосфору в металевій зв'язці 1 ваг. %.

Порошок витягували з ванни, промивали дистильованою водою, і завантажували у ванну

для хімічного кобальтування наступного складу, г/л: хлорид кобальту - 5, гідразингідрат - 2, аміак (25 %) - 300-350 мл/л, трилон Б - 2. Температура ведення процесу – 53 °С, рН 12-14. Швидкість процесу кобальтування складала 0,04 мкм/хв, час осадження для отримання оболонки товщиною 0,18 мкм-4,5 хв. Процес хімічного осадження вели при об'ємній концентрації частинок в розчині 0,2 % і інтенсивному перемішуванні ванни. Порошок з двошаровою оболонкою витягували з ванни, промивали дистильованою водою і висушували у термошафі при температурі 80 °С. Висушений композиційний порошок змішували з розчином синтетичного каучуку в бензині, пресували у виріб заданої форми під тиском  $P = 80$  МПа і спікали у вакуумі при температурі 1230 °С протягом 60 хв.

Приклад 2. В умовах прикладу 1 час нанесення внутрішньої оболонки із сплаву евтектичного складу Со-Р на карбід гафнію склав 9 хв, а час осадження кобальтової оболонки - 6 хв. При цьому отримали концентрацію фосфору в металевій зв'язці 2,5 ваг.%. Температура спікання складала 1200 °С.

У таблиці 3 приведені хімічний склад і властивості сплавів, отриманих в конкретних прикладах реалізації запропонованого способу.

Таблиця 3

Сплав	Масова частка складових твердого сплаву				Температура спікання °С	Середовище	Механічні властивості	
	ZrC	HfC	Co	P			Твердість HRA	Межа міцності $\sigma_b$ , МПа
Приклад 1	85	-	14,85	0,15	1230	вакуум	89	980
Приклад 2	-	85	14,62	0,38	1200	вакуум	89,5	1070
Приклад за прототипом	85		15	—	1400	вакуум	87	750

Як видно з таблиці 3, запропонований спосіб отримання спеченого твердого сплаву володіє наступними перевагами над прототипом:

- можливість проведення спікання при нижчих температурах, що обумовлено тим, що оболонка, яка контактує з твердою фазою, із евтектичного сплаву кобальту з фосфором, повністю оплавляється при температурах 1200-1230 °С;

- підвищенням міцнісних характеристик твердих сплавів внаслідок поліпшення змочуваності карбідів рідкою зв'язкою, яка містить фосфор, а також за рахунок утворення твердого розчину фосфору в кобальті і появи в структурі дисперсних виділень фосфідів.