



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90612 (13) C2

(51) МПК (2009)

B22F 3/12

B22F 3/16 (2006.01)

C22C 1/04

C22C 1/05

C22C 29/00

C22C 29/02

C22C 29/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО СПЛАВУ

1

(21) а200900842

(22) 05.02.2009

(24) 11.05.2010

(46) 11.05.2010, Бюл.№ 9, 2010 р.

(72) ПРОКОПІВ МИКОЛА МИХАЙЛОВИЧ, ХАРЧЕ-
НКО ОЛЕГ ВАЛЕНТИНОВИЧ, ПРОКОПІВ НАЗАР
МИКОЛАЙОВИЧ(73) ПРОКОПІВ МИКОЛА МИХАЙЛОВИЧ, ХАРЧЕ-
НКО ОЛЕГ ВАЛЕНТИНОВИЧ, ПРОКОПІВ НАЗАР
МИКОЛАЙОВИЧ, ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МА-
ТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКА-
ДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU, 839 156, А, 04.04.1992

UA, 37 244, U, 25.11.2008

UA, 85 351, C2, 12.01.2009

RU, 2 048 266, C1, 20.11.1995

BY, 3 926, C1, 15.09.1997

WO, 96/14441, A2, 17.05.1996

JP, 05-123903, A, 21.05.1993

Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства
спеченных твердых сплавов и изделий из них. –
М.: МИСИС, 2001. – С. 126, 133-143Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. –
М.: дом Руда и металлы, 2005. – С. 347, 366-388(57) 1. Спосіб одержання твердого сплаву, який
включає пресування шихти, спікання її на першій

2

стадії при нагріванні зі швидкістю 35-40 град./хв. до 800-850 °С з наступною витримкою упродовж 30-40 хв., а на другій стадії при нагріванні із швидкістю 50-55 град./хв. до температури рідкофазного спікання з наступною витримкою протягом 3-20хв., після цього температуру нагрівання знижують до температури твердофазного спікання 1200-1250°С і здійснюють витримку упродовж 60-120хв., який відрізняється тим, що рідкофазне спікання здійснюють при температурі, що на 20-80 °С перевищує стандартну для даного твердого сплаву температуру рідкофазного спікання, а після витримки впродовж 60-120 хв. при температурі 1200-1250 °С здійснюють повторне нагрівання до температури рідкофазного спікання, що на 20-80°С нижча за стандартну температуру рідкофазного спікання даного сплаву, далі здійснюють витримку твердого сплаву впродовж 3-20 хв. і проводять його охолодження до кімнатної температури.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що повторне підвищення температури до температури спікання, що на 20-80 °С нижча стандартної температури рідкофазного спікання для даного сплаву і виконання витримки упродовж 3-20 хв. після твердофазного спікання здійснюють 2-5 разів.

Винахід відноситься до галузі порошкової металургії, а саме до одержання твердих сплавів з підвищеними характеристиками твердості, міцності і тріщиностійкості і може бути використаний для виготовлення інструменту.

Відомо, що тверді сплави групи WC-Co на сьогодні складають 65% серед інших матеріалів за обсягом використання для виготовлення різного роду металорізального, і, майже повністю, забезпечують виготовлення деформуючого і бурового

інструменту, що експлуатується в умовах інтенсивного зносу та під дією високих температур і навантажень. Тому підвищення експлуатаційних характеристик такого інструменту в умовах постійного зменшення запасів сировини, енергоресурсів є надзвичайно важливим технічним завданням.

Середньозернисті сплави з вмістом кобальту більше 15мас.% використовуються в основному для виготовлення бурового та деформуючого інструменту, де домінуючим фактором, що визначає

(13) C2

(11) 90612

(19) UA

його довговічність, є міцність сплаву. В той же час, для виготовлення різального інструменту використовуються сплави, в яких вміст кобальту не перевищує 10-12% (за масою). В умовах різання під дією часто знакозмінних високих термобаричних навантажень, а також тертя стружки, інструмент піддається інтенсивному зносу та руйнування, що значно зменшує його довговічність.

Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є комплексне підвищення конкуруючих властивостей - твердості, міцності і тріщиностійкості твердого сплаву за рахунок створення високощільної, однорідної, дрібнодисперсної (діаметр зерна менше 1,5мкм) структури з вузьким інтервалом розмірів ізоструктурної форми зерен WC і високої досконалості границь між ними. Добре відомо, що підвищення твердості, в разі використання традиційної технології одержання твердого сплаву групи BK, передбачає зменшення розміру карбідного зерна і вмісту кобальту, що приводить до зменшення їх міцності і тріщиностійкості.

Відомий спосіб одержання твердих сплавів [див. В.С. Панов, А.М. Чувилин «Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них», МИСИС, 2001. с.126, 133-138, 142-143], згідно з яким спікання спресованої заготовки здійснюють шляхом нагрівання її до температури вище температури 1350-1480°C, тобто до температури утворення рідкої фази, витримки при цій температурі упродовж 30-120хв. і охолодження її до кімнатної температури.

Недоліком даного способу є формування неоднорідної структури - наявності в ній зерен карбиду вольфраму розміром 0,5-10мкм (окремі зерна і їх скупчення мають розмір до 30мкм), кобальтового прошарку розміром 0,5...2мкм, великої залишкової пористості, а також крупних (>50мкм) пор, які є найменш міцною ланкою в структурі сплаву, та ініціюють зародження і поширення тріщини, що в значній мірі знижує механічну міцність і тріщиностійкість твердого сплаву і його експлуатаційні характеристики. Ступінь проявлення цих недоліків способу збільшується при зменшенні розміру карбідних зерен, дефектності кристалічної ґратки, неоднорідності хімічного складу, а також співвідношення їх розмірів у вихідному стані. Тому такий спосіб реалізується в основному в технології промислового виробництва виробів із крупнозернистих твердих сплавів.

Відомий спосіб виготовлення виробів із дрібнодисперсних сплавів WC-Co, [В.А. Фальковський, Л.И. Клячко. «Твердые сплавы. - М. Издательский дом «Руда и металлы». 2005. с.347, 366, 372-373, 380-389], згідно з яким спресовані зразки із суміші WC-10Co (% за масою) спікали в дві стадії: попередньо при 650°C в водні, а кінцеве спікання зразка - в вакуумі з витримкою 30хв, при температурі 1400°C. Для зменшення розміру карбідного зерна і, як наслідок, підвищення твердості сплаву використовують карбід ванадію, хрому і танталу, або ніобію. В той же час, наявність в структурі твердого сплаву вищенаведених карбідів не перешкоджають локальному росту карбідних зерен і збільшують пористість структури. Крім того, вищеназвані карбіди, розчиняються в металевій зв'язці зменшують її пластичність, а деяка їх час-

тина, відкладаючись на границях зерен карбиду вольфраму, збільшує крихкість. Ці фактори призводять до зменшення механічної міцності і тріщиностійкості твердого сплаву і його експлуатаційних властивостей, особливо, при роботі у важких умовах. Крім того, така технологія ускладнюється, через необхідність розробки спеціальних заходів для введення карбідних інгібіторів у певному стані і їх відповідних розмірів.

Найближчим технічним рішенням прийнятим за найближчий аналог є спосіб одержання твердих сплавів [див. патент на корисну модель №37244, У МПК В22F3/12, С22С1/05 опубл.25.11.08 в бюл №22], який включає пресування шихти, спікання при нагріванні зі швидкістю 35-40град./хв. до 800-850°C з наступною витримкою упродовж 30-40хв., а потім - із швидкістю 50-55град./хв. нагрівають до заданої для даного сплаву температури рідкофазного спікання з наступною витримкою 3-20хв, а після цього температуру знижують до температури твердофазного спікання 1200-1250°C і здійснюють витримку упродовж 60-120хв.

Спосіб реалізується при високій (50-55град./хв.) швидкості нагрівання від 800-850°C до стандартної для кожного сплаву температури рідкофазного спікання. Недовготривала витримка при цій температурі дозволяє повністю ущільнити пористу заготовку із стандартних середньозернистих твердосплавних сумішей, що містять кобальту більше 15% (за масою), або із сумішей, в яких вміст кобальту менше 10-15%, але з розміром зерен WC менше 0,5мкм. Подальше твердофазне спікання заготовки після повного її ущільнення унеможливорює інтенсивний ріст карбідних зерен і кобальтового прошарку. Це дозволяє без додаткового розмелу вихідної суміші і без використання інгібіторів росту зерен WC сформувати однорідну, дрібнодисперсну, структуру сплаву, що підвищує його твердість і міцність, і як наслідок покращує експлуатаційні характеристики в умовах дії високих статичних навантажень. Реалізація даного способу дозволяє підвищувати твердість сплавів незалежно від вмісту кобальту.

Недоліком описаного способу є те, що при його реалізації зменшується тріщиностійкість сплавів в порівнянні із стандартними сплавами тим більше, чим менше вміст кобальту в сплаві та чим менший розмір карбідного зерна. Крім цього, зменшується і ступінь підвищення міцності на згин у разі використання середньозернистих сумішей. Так для сплавів з вмістом кобальту 15% (за масою) міцність на згин є на рівні, а для сплаву BK8 менше міцності сплавів, які спікались за стандартною технологією (аналог 1).

Це призводить до зменшення їх експлуатаційних властивостей, особливо в умовах дії ударних навантажень, для яких вони і призначені.

Причиною є те, що рідкофазне ущільнення сплаву реалізується під дією капілярних сил за механізмом проковзування твердих зерен карбиду вольфраму у матриці. Тому інтенсивність і повнота цього процесу в основному залежить від кількості кобальту в суміші. Наприклад для сплаву BK20 кількість рідкої фази з урахуванням 35-ти процентного розчинення карбиду вольфраму в рідкому кобальті складає близько 30 (% об'єм.). Це забезпе-

чує високу щільність заготовки вже протягом 3-х хвилинної ізотермічної витримки, що зумовлює високу твердість і достатню міцність на згин. Подальше твердофазне спікання призводить до збільшення міцності границь міжзеренних WC-WC і міжфазних WC-Co та збільшення міцності сплаву без зменшення його твердості. У разі зменшення кобальту в сплаві, наприклад до 6-8% (за масою), кількість рідкої фази при температурі рідкофазного ущільнення складає тільки 10-12% (об'ємн.). Це призводить до погіршення умов ущільнення і до відповідного збільшення залишкової мікропористості в структурі сплаву, а також до зменшення міцності границь зерен карбіду вольфраму і, як наслідок зменшення міцності і тріщиностійкості сплаву після цієї стадії спікання. Недостатня активність дифузійних процесів в умовах твердофазного спікання при 1200-1250°C не дозволяє суттєво зменшити мікропористість в структурі сплаву, у разі зменшення вмісту кобальту, навіть в умовах довготривалої ізотермічної витримки та підвищити міцність границь, особливо зерен WC, оскільки вони є стоками вакансій, дислокацій, які утворюються при дифузійних процесах. Тому для мало- і середньокобальтових ($Co < 15\%$ за масою) твердих сплавів, в яких велика площа контактів карбідних зерен суттєво знижується їх міцність і особливо тріщиностійкість.

В основу винаходу покладено задача такого вдосконалення способу одержання твердих сплавів з вмістом кобальту менше 15% (за масою), при якому за рахунок проведення рідкофазного спікання при температурі, що на 20-80°C перевищує стандартну для даного сплаву температуру рідкофазного спікання і повторного нагрівання до температури рідкофазного спікання з наступним охолодження до кімнатної температури забезпечується підвищення їх тріщиностійкості і міцності.

Означена задача досягається тим, що в спосіб одержання твердих сплавів, який включає пресування шихти, спікання на першій стадії при нагріванні зі швидкістю 35-40град./хв. до 800-850°C з наступною витримкою упродовж 30-40хв., а на другій стадії при нагріванні із швидкістю 50-55град./хв. до температури рідкофазного спікання з наступною витримкою протягом 3-20хв., після цього температуру знижують до температури твердофазного спікання 1200-1250°C і здійснюють витримку упродовж 60-120хв., згідно винаходу рідкофазне спікання здійснюють при температурі, що на 20-80°C перевищує стандартну для даного сплаву температуру рідкофазного спікання, а після витримки впродовж 60-120хв. при температурі 1200-1250°C здійснюють повторне нагрівання до температури рідкофазного спікання, що на 20-80°C нижча за стандартну температуру рідкофазного спікання даного сплаву, здійснюють витримку впродовж 3-20хв. і проводять охолодження до кімнатної температури, при цьому повторне підвищення температури до температури, що на 20-80°C нижча стандартної температури рідкофазного спікання для даного сплаву і здійснення витримки упродовж 3-20хв. після твердофазного спікання здійснюють 2-5 разів.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляється і технічними результатами, які досягаються при її реалізації, полягає у наступному: спікання при температурі, що на 20-80°C перевищує стандартну для даного сплаву температуру рідкофазного спікання дозволяє збільшити кількість рідкої фази для мало- і середньокобальтових твердих сплавів на 5-10мас.%, в результаті чого інтенсифікується процес ущільнення пористої заготовки. Крім цього, збільшується кількість зерен карбіду вольфраму, що зв'язані між собою тонкими контактними перешийками, які утворились за механізмом рідкофазної коалесценції. Це на 10-15% збільшує міцність і тріщиностійкість сплаву після завершення даної операції без зменшення його твердості. Достатньо висока мікропористість сплаву після цієї операції значно зменшує за час ізотермічної витримки міграцію границь зерен WC і їх ріст. Нагрівання при температурі 1200-1250°C і витримка впродовж 60-120хв. дозволяє збільшити міцність контактних перешийків WC-WC та WC-Co за рахунок збільшення їх товщини, що веде до незначного зменшення мікропористості в структурі сплаву, але без росту карбідних зерен. Це спричинює подальше збільшення його міцності та тріщиностійкості без зменшення конкуруючої характеристики - твердості.

Повторне нагрівання заготовки після твердофазного спікання (1200-1250°C) до температури, що на 20-80°C нижча за стандартну температуру рідкофазного спікання даного сплаву і витримки впродовж 3-20хв. дозволяє додатково зменшити кількість мікропор в структурі сплаву, за рахунок збільшення товщини контактних перешийків між зернами WC в результаті додаткового переносу W та C через рідку фазу та активації об'ємної і поверхневої їх дифузії. Це веде також до зменшення дефектності міжзеренних і міжфазних границь, що ще в більшій мірі підвищує міцність та тріщиностійкість сплаву. Максимальне значення витримки (20хв) рекомендується при спіканні твердих сплавів із середнім розміром карбідного зерна більше 1,5мкм та в разі зменшення вмісту кобальту. Мінімальне значення витримки до 3хв. ефективно застосовують в разі збільшення вмісту кобальту та зменшення розміру карбідного зерна.

Менше значення інтервалу 20°C вище стандартної температури на другій стадії спікання рекомендується у разі збільшення вмісту кобальту і зменшення розміру карбідного зерна, а більше значення інтервалу 80°C навпаки.

Аналогічно мінімальне (20°C) значення інтервалу зниження температури від стандартної температури спікання при повторному нагріванні після витримки 60-120хв. твердофазного спікання 1200-1250°C ефективно застосовувати для малого вмісту кобальту і більш крупних зерен, а максимальне 80°C навпаки. Підвищення температури спікання менш ніж на 20° C не підвищує тріщиностійкості і міцності сплаву, а підвищення більш ніж на 80°C призводить до зменшення твердості сплаву, в результаті інтенсивного росту карбідних зерен.

Повторне підвищення температури після витримки 60-120хв. твердофазного спікання 1200-1250°C до температури, що на 20-80°C нижча стандартної температури рідкофазного спікання удо-

сконалоє границі зерен WC-WC, зменшує залишкову мікропористість структури сплаву і підвищує його міцність, а особливо тріщиностійкість. Зниження температури менш ніж на 20°C не збільшує тріщиностійкості сплаву, але зменшує його твердість. Зниження температури більше ніж на 80°C не забезпечує підвищення тріщиностійкості.

Дворазове підвищення рекомендується для сплавів із дрібним зерном, а також підвищенням вмістом кобальту, а 5-ти раз у разі протилежної зміни цих факторів. Причому більше 5-ти разів; повторення цієї операції на підвищує тріщиностійкість, але знижує твердість, через помітне збільшення розмірів карбідної і кобальтової фаз.

Пропонований спосіб здійснюється наступним чином. Спосіб може бути реалізований в умовах вільного спікання при наявності відновлювального і нейтрального газового середовища та у вакуумі, а також в умовах вакуумно-компресійного нагрівання.

Приклад 1. (див. дані в таблиці, що додається). Пористі зразки 6х6х42 мм для спікання у вакуумній печі мод. СШВ були отримані по класичній технології із стандартної твердосплавної суміші ВК8 виробництва Кіровоградського заводу твердих

сплавів (Росія). Після досягнення вакууму ($p=50-70\text{Па}$) в робочій зоні печі включали нагрівання зі швидкістю 35 град/хв. По досягненню температури $800\pm 5^\circ\text{C}$ зразок витримували впродовж 30хв, а потім знову нагрівали зі швидкістю 50град./хв до 1450°C і витримували впродовж 12хв. Після витримки знижували температуру до 1250°C і витримували 60хв. Після цього здійснювали повторне нагрівання до температури 1380°C витримували 12хв після чого нагрівання відключали.

Спосіб було реалізовано також при граничних (приклади 1-5) і при виході за границі (приклади 6-11) пропонованих режимних параметрів. Приклади 12 і 13 відносяться для п.2, а приклад 14 виходить за граничну межу 5-ти разового повторення нагрівання, за п.2.

Як видно з таблиці, у запропонованих в спосіб режимних параметрах, одержано твердий сплав ВК8, твердість якого на рівні твердості, а міцність при згині та тріщиностійкість, відповідно, в 1,15-1,25 рази і на $1,5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ перевищують відповідні показники твердого сплаву ВК8, одержаного за способом, який взято в якості прототипу.

Об'єкт випробувань	№ п/п	Температура спікання 1-ї стадії, С	Витримка (хв.)	Температура повторного нагрівання оС	Витримка повторного нагрівання (хв.)	Кількість повторних нагрівань (шт.)	Тріщиностійкість, Кс, МПа-м ^{1/2}	Твердість, НРА	Міцність на згин, МПа
Спосіб за винаходом	1	1450	12	1380	12	-	13,9	89,4	2180
	2	1440	20	1400	3	-	13,6	89,6	2100
	3	1460	3	1380	12	-	13,9	89,5	2145
	4	1500	12	1340	20	-	14,2	89,4	2192
	5	1520	12	1380	15	-	13,9	89,4	2190
	6	1470	1	1360	12	-	11,8	89,5	1760
	7	1450	25	1350	12	-	14,2	89,0	1920
	8	1450	12	1420	15	-	13,9	88,8	1960
	9	1460	12	1320	10	-	12,7	89,5	1940
	10	1450	15	1360	1	-	12,7	89,4	1970
	11	1470	10	1370	25	-	13,9	88,9	1900
	12	1460	15	1380	3	2	14,4	89,4	2220
	13	1460	15	1380	3	5	14,9	89,1	2235
	14	1460	15	1380	3	6	14,9	88,8	2227
Об'єкт за прототипом	15	1420	15				12,7	89,4-89,6	1675