

Изобретение относится к порошковой металлургии и, в частности, к производству спеченных твердых сплавов и может быть использовано для изготовления износостойких деталей машин и инструмента.

Наиболее близким является способ получения твердосплавных изделий, основанный на использовании композиционных порошков, состоящих из тугоплавких соединений, в том числе карбидов переходных металлов IV-VI групп периодической системы элементов, плакированных металлической оболочкой из металлов группы железа или их сплавов. Оболочку наносят методом химического осаждения из водных растворов с использованием в качестве восстановителя гидразина при его содержании в растворе 0,1-3 моль/л. Композиционные порошки прессуют в изделия заданной формы и спекают в вакууме при температуре 1400°C в течение 40 мин. Использование этой технологии позволяет получить мелкозернистые твердые сплавы вследствие предотвращения роста карбидной фазы при спекании и исключить из технологического цикла операцию перемещения исходных компонентов. Недостатками этого способа являются затруднение процессов спекания вследствие низкой смачивающей способности жидкими металлами группы железа карбидов переходных металлов 4а группы, невозможность снижения температуры спекания и дополнительного упрочнения. Это обусловлено тем, что при использовании в качестве восстановителя гидразина, оболочка, осаждаемая на твердую фазу, представляет собой практически чистые переходные металлы.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать способ получения твердых сплавов на основе карбидов циркония и гафния путем нанесения на порошки карбидов двухслойной оболочки различного химического состава, что приведет к активации процессов спекания и повышению прочностных характеристик спеченных твердых сплавов. Это достигается тем, что в способе получения твердых сплавов на основе карбидов циркония и гафния, включающем нанесение металлического покрытия, прессование и спекание порошков, на порошки карбидов наносят два слоя: внутренний из сплава кобальта с фосфором и внешний слой из чистого кобальта. Активация процесса спекания в предлагаемом способе обуславливается тем, что контактирующая с порошками карбидов циркония и гафния внутренняя оболочка из сплава кобальта с фосфором эвтектического состава полностью оплавляется при температуре 1200°C. Улучшение смачиваемости карбидов фосфорсодержащей жидкой связкой, а также образование твердого раствора фосфора в кобальте и появление в структуре дисперсных выделений фосфидов приведет к повышению прочностных характеристик твердых сплавов.

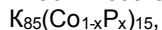
Сущность предложенного способа заключается в следующем. На исходные порошки карбидов циркония и гафния наносят оболочку из сплава Co-P методом химического осаждения из водных растворов. Используют ванну, содержащую хлорид или сульфат кобальта, гипофосфит натрия или калия, буферную добавку, комплексообразователь и стабилизатор. Процесс ведут в щелочной среде при температуре 90°C. Концентрацию фосфора в оболочке задают равной 7 мас.%, с целью снижения ее температуры плавления до 1200°C и обеспечения стабильности процесса покрытия карбидов. Порошок, покрытый фосфорсодержащим слоем, извлекают из ванны, промывают дистиллированной водой и загружают в раствор для нанесения кобальтовой оболочки, содержащий в качестве восстановителя гидразингидрат, а также хлорид или сульфат кобальта и комплексообразователь. Процесс ведут в щелочной среде при температурах 50-55°C.

Различные массовые соотношения металлической связки и карбидной фазы получают, изменяя толщину двухслойной оболочки Δ_m . В табл.1 представлены отношения Δ_m к размеру карбидной фазы d_k , обеспечивающие достижение заданных относительно количеств связки M и концентрации фосфора в связке при использовании в качестве твердой фазы карбидов циркония и гафния.

Содержание фосфора в связке варьируют путем изменения толщин фосфорсодержащего (Δ_{Co} - p) и кобальтового (Δ_{Co}) слоев оболочки. Значения Δ_{Co} - p/ Δ_{Co} , используемые для получения шести различных уровней концентрации фосфора в связке, приведены в табл.2.

Повышение концентрации фосфора в связке свыше 5 мас.% приводит к ухудшению комплекса механических характеристик вследствие охрупчивания твердых сплавов. Введение в состав связки фосфора в количестве менее 0,5 мас.% не позволяет достичь заметного упрочнения и снижения температуры спекания твердых сплавов.

После завершения процессов химического осаждения композиционный порошок с двухслойной оболочкой промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 70-80°C. Высушенный порошок подвергают рассеву по фракциям, после чего фракцию заданного размера смешивают с пластификатором, прессуют в изделия под давлением 80-100 МПа и спекают при температуре 1200-1230°C. Химический состав спеченных твердых сплавов описывается формулой



где K - карбиды Zr или Hf; $x = 0,005+0,05$

Предложенный способ характеризуется следующими примерами его осуществления.

Пример 1. Исходный порошок карбида циркония с размерами основной массы карбидных зерен 4-6 мкм загружали в ванну для химического нанесения оболочки сплава Co-P. Состав ванны, г/л: сульфат кобальта 24, гипофосфит натрия 20, сернокислый аммоний 40, цитрат натрия 8, натрий аурил-сульфат 0,1. Процесс вели при температуре 90° C и pH 8. Скорость осаждения оболочки Co-P с содержанием 7 мас.% P составляла 0,017 мкм/мин, время осаждения - 2 мин. При этом получали соотношение толщины фосфорсодержащего и кобальтового слоев Δ_{Co} - p/ Δ_p = 0,184, обеспечивающее концентрацию фосфора в металлической связке 1 мас. %.

Порошок извлекали из ванны, промывали дистиллированной водой и загружали в ванну для химического кобальтирования следующего состава, г/л: хлорид кобальта 5, гидразингидрат 2, аммиак (25%) 300-350 мл/л, трилон Б2. Температура ведения процесса 53°C, pH 12-14. Скорость процесса кобальтирования составляла 0,04 мкм/мин, время осаждения для получения оболочки толщиной 0,18 мкм - 4,5 мин.

Процессы химического осаждения вели при объемной концентрации частиц в растворе 0,2% и интенсивном перемешивании ванны.

Порошок с двухслойной оболочкой извлекали из ванны, промывали дистиллированной водой и

высушивали в термощкафу при температуре 80°C.

Высушенный композиционный порошок смешивали с раствором синтетического каучука и бензина, прессовали в изделие заданной формы при $P = 80$ МПа и спекали в вакууме при температуре 1230°C в течение 1ч.

Пример 2. В условиях примера 1 время нанесения внутренней оболочки из сплава C093P7 на карбид гафния составило 9 мин, а время осаждения кобальтовой оболочки - 6 мин. При этом получали концентрацию фосфора в металлической связке 2,5 мас.%. Температура спекания составила 1200°C.

В табл.3 приведены химический состав и свойства сплавов, полученных в конкретных примерах реализации предлагаемого способа.

Как видно из таблицы 3, предложенный способ получения твердых сплавов на основе карбидов Zr и Hf, обладает следующими преимуществами перед прототипом:

- возможностью проведения спекания при более низких температурах, которая обусловлена тем, что контактирующая с твердой фазой оболочка из сплава Co - 7 мас.% полностью оплавляется при температуре 1200°C;

- повышением прочностных характеристик твердых сплавов в результате улучшения смачиваемости карбидов фосфорсодержащей жидкой связкой, а также за счет образования твердого раствора фосфора в кобальте и появления в структуре дисперсных выделений фосфидов.

Таблица 1

Твердая фаза	Концентрация фосфора в связке, мас. %	Δ_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

Таблица 2

M	Твердая фаза	$\Delta_{Co} - P / \Delta_{Co}$					
		0,5%P	1,0%P	2,5%P	3,0%P	4,0%P	5,0%P
0,05	ZrC	0,083	0,179	0,586	0,805	1,43	2,68
	HfC	0,084	0,181	0,603	0,815	1,45	2,72
0,15	ZrC	0,085	0,184	0,614	0,829	1,47	2,76
	HfC	0,088	0,191	0,635	0,858	1,53	2,86
0,25	ZrC	0,088	0,191	0,635	0,857	1,52	2,86
	HfC	0,093	0,202	0,672	0,907	1,61	3,02

Таблица 1

Сплав	Массовая доля составляющих твердого сплава, %				Температура спекания, °C	Среда	Механические свойства	
	ZrC	HfC	Co	P			твердость HRA	прочность на изгиб σ_b , МПа
Пример 1	85	-	14,85	0,15	1200	вакуум	89	980
Пример 2	-	85	14,62	0,38	1200	вакуум	89,5	1070
Пример по прототипу	85	-	15,00	-	1400	вакуум	87	750