



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17773 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C22C 29/00  
B22F 3/16 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) УЛЬТРАДИСПЕРСНИЙ ТВЕРДИЙ СПЛАВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

1

(21) u200603701  
(22) 04.04.2006  
(24) 16.10.2006  
(46) 16.10.2006, Бюл. № 10, 2006 р.  
(72) Лаптев Анатолій Васильович, Толочин Олександр Іванович, Ковальченко Михайло Савич  
(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М.ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

2

(57) Ультрадисперсний твердий сплав з високим вмістом зв'язуючого, що містить карбід вольфраму і кобальтове зв'язуюче, який **відрізняється** тим, що твердий сплав характеризується середньою хордою частинок карбідної фази  $L_{WC} = 0,3-0,5$  мкм, ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC} = 0,05-0,15$ , рівномірним розподілом металевого зв'язуючого при вмісті компонентів, мас. %:

кобальтове зв'язуюче	20-50
карбід вольфраму	решта.

Корисна модель стосується порошкової металургії, а саме, карбидовольфрамових твердих сплавів, які призначені для виготовлення інструменту, що працює в умовах дії інтенсивних ударно-циклічних навантажень, зокрема, при обробці металів тиском на операціях штампування, вирубки, висадження металовиробів.

Відомо спечений твердий сплав на основі карбиду вольфраму, що містить 15-25 мас. % кобальту, решта - карбід вольфраму, і має розмір зерен карбідної фази 2,0-2,9 мкм [Фальковский В.А. Взаимосвязь механических свойств твердых сплавов WC-Co с работоспособностью при обработке металлов давлением // Исследование свойств твердых сплавов и вопросы их применения. Сб. науч. трудов ВНИИТС. - М.: Металлургия, 1989. - С.40-52].

Недоліком даного сплаву є досить крупнозерниста структура і високий ступінь контакту карбідних частинок ( $C_{WC/WC} > 0,29$ ), що приводить до знижених значень межі міцності при згині,  $\sigma_z = 2400$  МПа, межі текучості при стиску,  $\sigma_{0,2} = 700-1200$  МПа і тріщиностійкості,  $K_{Ic} = 18$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

Відомо спечений твердий сплав, що складається з карбиду вольфраму, вміст якого становить 63-80 мас. % і кобальту в кількості 20-37 мас. %, що утворюють специфічну структуру (мезоструктуру), де гранули сплаву, наприклад, WC-6 мас. % Co, з

розміром гранул 55-130 мкм розміщені в кобальтовій матриці, кількість якої складає 21 мас. % [Xin Deng, Patterson B.R., Chawla K.K., Koopman M.C. et al. Mechanical properties of a hybrid cemented carbide composite // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials - 2001. - Vol.19. - No.7. - P.547-552].

Недоліком даного сплаву при роботі в умовах ударно-циклічних навантажень є низький рівень межі міцності при згині ( $\sigma_z = 2100$  МПа) і твердості (HV=6600-8500 МПа). Це пов'язано з нерівномірністю розподілу гранул у кобальтовій матриці і наявністю великих скупчень зв'язки.

Відомо спечений твердий сплав, призначений для роботи в умовах ударних навантажень, що складається з високотемпературного карбиду вольфраму в кількості 90-75 мас. %, кобальту в кількості 10-25 мас. %, карбиду танталу в кількості 2 мас. % і пластифікатора [Патент RU №1714863, B22F 1/00, C22C 29/08, опубл. 27.02.95 г., бюл. №6, Ивенсен В.А. и др.]. Попередньо спресовані заготовки опікають при температурах 1340-1450 °C і таким чином отримують тверді сплави з полідисперсною (бімодальною) структурою, яка характеризується наявністю двох фракцій зерен карбиду вольфраму, які різко відрізняються розмірами (2,5 мкм і 4-30 мкм).

(13) U

(11) 17773

(19) UA

Недоліком даного сплаву є те, що свою ефективність зазначена структура показала на сплавах із вмістом кобальту 10мас.%, які використовуються в якості зубків врубкових коронок для буріння твердих гірських порід, а для сплавів із вмістом зв'язки понад 20мас.% спостерігається більш низький рівень межі міцності при згині і пластичності.

Відомо спечений твердий сплав, призначений для роботи при динамічних навантаженнях, що складається з кобальтової зв'язки в кількості 20-50мас.% і карбиду вольфраму в кількості 50-80мас.%, при розмірі карбідних зерен 3-10мкм (крупнозерниста структура) [Ивенсен В.А., Эйдук О.Н., Пивоваров Л.Х. О некоторых закономерностях деформации металлокерамических твердых сплавов WC-Co // Порошковая металлургия - 1964.-№4.-С.43-57].

Недоліком даного сплаву при роботі в умовах високих динамічних навантажень є низький рівень межі міцності при згині ( $\sigma_{зг}=1700-2580\text{МПа}$ ) і межі текучості при стиску ( $\sigma_{0,2}=460-1100\text{МПа}$ ). Це пов'язано з наявністю в структурі сплаву великих скупчень кобальтової зв'язки і скупчень карбідних зерен, що є наслідком спікання твердого сплаву в рідкій фазі при температурі вище  $1350^{\circ}\text{C}$ . Крім того, великі карбідні зерна є найменш міцною ланкою в структурі сплаву й ініціюють зародження і поширення тріщини.

Найбільш близьким за технічною суттю та суттєвими ознаками є твердий сплав, що складається з карбиду вольфраму в кількості 80-90мас.%, кобальту в кількості 10-20мас.% і карбиду хрому в кількості 0,5-1мас.%. Спікання твердих сплавів у твердій фазі при температурі  $1200-1280^{\circ}\text{C}$  з наступним гарячим ізостатичним пресуванням у середовищі аргону при тиску  $101\text{МПа}$  і температурі  $1250-1280^{\circ}\text{C}$  забезпечує одержання сплаву із субмікронною структурою, де розмір карбідних частинок складає  $0,55-0,65\text{мкм}$ .

Недоліком даного сплаву є неможливість одержання структури з низьким ступенем контакту карбідних частинок і рівномірним розподілом фаз, що знижує механічні характеристики твердого сплаву.

Відомі тверді сплави, як правило, одержують спіканням в рідкій фазі, що забезпечує високу щільність. Однак при переході до дрібних порошків (розмір частинок менше  $1\text{мкм}$ ) спікання в рідкій фазі супроводжується інтенсивним зростанням карбідних частинок і, у результаті, приводить до крупнозернистої структури, що характеризується зниженими характеристиками міцності. Для гальмування росту карбідних частинок у дрібнозернисті сплави вводять інгібітори, що ускладнюють технологічний процес виготовлення твердих сплавів. Крім того, дрібнозернисті тверді сплави з високим вмістом зв'язки схильні утворювати при спіканні досить великі скупчення карбідних частинок і металевої фази, а також мають підвищений ступінь контакту карбідних частинок. Отже, стандартний спосіб спікання твердих сплавів без застосування спеціальних добавок або інгібіторів, що гальмують ріст карбідних частинок, непридатний для одержання висококобальтових твердих сплавів з ультрадисперсною структурою.

В основу корисної моделі, що заявляється, "Ультрадисперсний твердий сплав з високим вмістом зв'язки", поставлено задачу такого удосконалення твердого сплаву, при якому на твердих сплавах із вмістом зв'язки 20-50мас.% реалізується ультрадисперсна структура з рівномірним розподілом металевої зв'язки. Така структура на сплавах з високим вмістом зв'язки забезпечує кращий комплекс механічних властивостей для випадків їхньої експлуатації при ударних навантаженнях. А саме, більш високі характеристики міцності при згині ( $\sigma_{зг}$ ), тріщиностійкості ( $K_{Ic}$ ) і межі текучості при стиску ( $\sigma_{0,2}$ ) досягаються при збереженні високих значень твердості (HV), пластичної деформації ( $\epsilon$ ) і роботи руйнування при стиску ( $A_{\text{деф}}^{\text{зг}}$ ).

Поставлена задача вирішується створенням ультрадисперсної структури твердого сплаву, що характеризується середньою хордою частинок карбідної фази  $L_{WC}=0,3-0,5\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC}=0,05-0,15$ , рівномірним розподілом металевої зв'язки, при вмісті карбиду вольфраму 50-70мас.% і вмісті кобальтової зв'язки 20-50мас.%.

Зменшення розміру карбідних частинок у стандартних твердих сплавах до ультрадисперсного стану, тобто до розміру менше  $0,5\text{мкм}$ , сприяє підвищенню твердості зразків, і в ряді випадків, міцності при стиску. У той же час цей шлях приводить до зниження таких важливих характеристик як: міцності при згині, тріщиностійкості, пластичної деформації. Це викликано тим, що зі зменшенням середнього розміру карбідних частинок при постійному вмісті металевої складової товщина прошарків пластичної зв'язки зменшується, а ступінь контакту карбідних частинок збільшується. У результаті цей сплав стає крихким. Тому для запобігання крихкості сплавів при значному зменшенні середнього розміру частинок карбиду вольфраму необхідно збільшувати об'ємний вміст металевої фази для збереження товщини металевого прошарку на оптимальному рівні. Однак ультрадисперсні суміші порошків з високим вмістом металевої компоненти не вдається спекти за традиційною технологією зі збереженням вихідного розміру частинок і рівномірному розподілі компонентів. Зниження температури спікання, що дозволяє загальмувати ріст частинок карбиду вольфраму і запобігти перерозподілу компонентів, приводить до наявності підвищеної пористості, що неприпустимо для твердих сплавів. Таким чином, за традиційною технологією неможливо одержати якісні ультрадисперсні тверді сплави із вмістом зв'язки 20-50 мас. %. Цим фактом можна пояснити відсутність ультрадисперсних твердих сплавів, що працюють в умовах дії ударно-циклічних навантажень.

Забезпечення високої щільності твердих сплавів при спіканні в твердій фазі ( $105-1250^{\circ}\text{C}$ ) ультрадисперсних порошкових сумішей досягається за рахунок використання методу високоенергетичного гарячого пресування з питомою енергією пресування  $300-500\text{МДж/см}^3$ . А це, у свою чергу, дозволило зменшити зростання карбідних частинок і їхній ступінь контакту, а також запобігти утворенню скупчень карбідних частинок і зв'язки.

На Фіг.1 представлена ультрадисперсна структура сплаву WC-20мас.% Со, що характеризується середньою хордою карбідних частинок (світлі поля на шліфі - частинки WC, темні поля - кобальт)  $L_{WC}=0,36\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC}=0,134$ , середньою товщиною прошарку зв'язки  $L_{Co}=0,25\text{мкм}$ , питомою повною поверхнею карбідних частинок  $S_V^{WC}=5,315\text{мкм}^{-1}$ .

На Фіг.2 представлена ультрадисперсна структура сплаву WC-30мас.% Со, що характеризується середньою хордою карбідних частинок  $L_{WC}=0,31\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC}=0,078$ , середньою товщиною прошарку зв'язки  $L_{Co}=0,37\text{мкм}$ , питомою повною поверхнею карбідних частинок  $S_V^{WC}=5,104\text{мкм}^{-1}$ .

На Фіг.3 представлена ультрадисперсна структура сплаву WC-40мас.% Со, що характеризується середньою хордою карбідних частинок  $L_{WC}=0,35\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC}=0,082$ , середньою товщиною прошарку зв'язки  $L_{Co}=0,45\text{мкм}$ , питомою повною поверхнею карбідних частинок  $S_V^{WC}=0,35\text{мкм}^{-1}$ .

На Фіг.4 представлена ультрадисперсна структура сплаву WC-50мас.% Со, що характеризується середньою хордою карбідних частинок  $L_{WC}=0,38\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних частинок  $C_{WC}=0,061$ , середньою товщиною прошарку зв'язки  $L_{Co}=0,75\text{мкм}$ , питомою повною поверхнею

карбідних частинок  $S_V^{WC}=4,593\text{мкм}^{-1}$ . Така структура забезпечує кращий комплекс механічних властивостей для твердих сплавів, що експлуатуються в екстремальних умовах при наявності ударних навантажень. А саме, при збереженні високих значень твердості, пластичної деформації і роботи руйнування при стиску досягаються більш високі характеристики міцності при згині, тріщиностійкості і межі текучості при стиску. Конкретні механічні властивості зазначені в таблиці.

Приклад 1.

Порошок карбіду вольфраму з розміром зерен 0,9-1,1мкм розмелюють у середовищі бензину, ацетону, спирту або гексану протягом 96 годин при співвідношенні маси куль до маси порошкової суміші 10:1, після чого розмір карбідних зерен відповідає 0,1-0,2мкм. У розмелений карбід додають необхідну кількість порошку кобальту і роблять розмел-змішування суміші протягом 120 годин. Далі задана кількість суміші висушується і пресується при кімнатній температурі в брикет заданої форми при тиску 100МПа. Брикет переміщується в експериментальну установку і нагрівається зі швидкістю 2-3°C в хвилину. По досягненні температури 1050-1250°C проводиться ізотермічна витримка протягом 30 хвилин, після чого брикет подається в робочу зону й ущільнюється з енергією 300-500Дж/см<sup>3</sup>.

Таблиця

№ п/п	Склад твердого сплаву, мас. %		Температура ущільнення T, °C	Розмір хорди карбідних частинок $L_{WC}$ , мкм	Товщина прошарку зв'язки $L_{Co}$ , мкм	Питома повна карбідна поверхня $S_V^{WC}$ , мкм <sup>-1</sup>	Суміжність C WC/WC	Механічні характеристики						
	WC	Со						$\sigma_{зг}$ , МПа	$\sigma_{ст}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV <sub>30</sub> , МПа	$\epsilon$ , %	$A_{зг}^{деф}$ , МДж/м <sup>3</sup>
1	80	20	1250	0,36	0,25	5,315	0,134	2790	3905	3570	18,7	11940	1,6	71
2	70	30	1150	0,31	0,37	5,104	0,078	2750	3270	2970	23,3	9130	3,5	128
3	70	30	1250	0,47	0,50	3,750	0,080	2790	3110	2630	22,9	9000	5,6	173
4	65	35	1150	0,33	0,37	5,855	0,086	3180	3060	2880	24,2	8600	4,0	132
5	65	35	1250	0,37	0,39	5,527	0,082	3500	2840	2640	23,5	8550	4,8	153
6	65	35	1330	0,46	0,51	4,291	0,09	2750	2710	2410	22,4	8200	3,4	100
7	60	40	1050	0,37	0,46	5,930	0,064	3020	2780	2350	24,6	7160	7,5	201
8	60	40	1150	0,35	0,45	5,306	0,082	3250	2820	2350	27,5	7540	7,2	196
9	60	40	1250	0,43	0,60	4,065	0,098	3100	2700	2360	28,5	7540	6,3	181
10	50	50	1050	0,36	0,77	2,804	0,063	3090	2470	1780	27,9	6470	10,7	237
11	50	50	1150	0,38	0,75	2,874	0,061	3290	2510	2070	33,1	6500	9,1	219
12	50	50	1250	0,33	0,69	3,102	0,056	3110	2330	1900	42,4	6470	8,4	195

Запропонований спосіб дозволив одержати твердий сплав з ультрадисперсною структурою при високому вмісті зв'язки, що характеризується середньою хордою карбідних частинок  $L_{WC}=0,3-0,4\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних зерен (суміжністю)  $C_{WC/WC}=0,06-0,13$ , рівномірним розподілом твердої і пластичної фаз між собою і яка забезпечує високий рівень механічних властивостей твердого сплаву, див. таблицю, приклади 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12.

Приклад 2.

Підготовку порошкових сумішей проводили за прикладом 1. Брикет переміщується в експериментальну установку і нагрівається зі швидкістю 2-3°C в хвилину до температури 1330°C, де проводиться ізотермічна витримка протягом 30 хвилин, після чого брикет подається в робочу зону й ущільнюється з енергією 300-500Дж/см<sup>3</sup>.

Таким чином отримуємо твердий сплав, структура якого представлена на фіг. 5, яка характеризується середньою хордою карбідних частинок  $L_{WC}=0,46\text{мкм}$ , ступенем контакту карбідних зерен  $C_{WC/WC}=0,09$ , і нерівномірним розподілом твердої і пластичної фаз між собою, що знижує механічні властивості твердого сплаву, див. таблицю, приклад 6.

Тверді сплави WC-Со із вмістом зв'язки 20-50мас.% можуть ефективно використовуватися для виготовлення інструменту, який використовують для обробки металів тиском, зокрема:

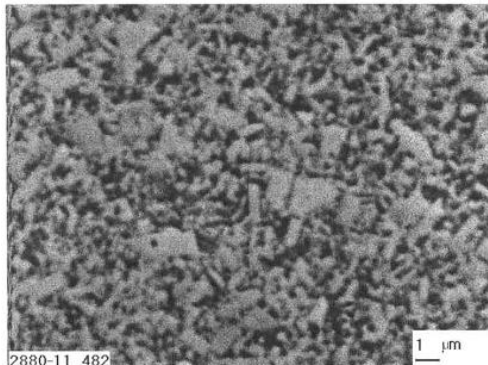
а) на операціях холодного висадження голівки болтів (шестигранні й круглі із внутрішнім шестигранником), гвинтів (із сферичною й потайною голівками), заклепок (із сферичною й потайною голівками), шурупів (із звичайним шліцем і хрестоподібним), цвяхів;

б) на операціях холодного штампування кульок і роликів для підшипників кочення, корпусів запальних свічок і шатунних вкладишів автомобіля;

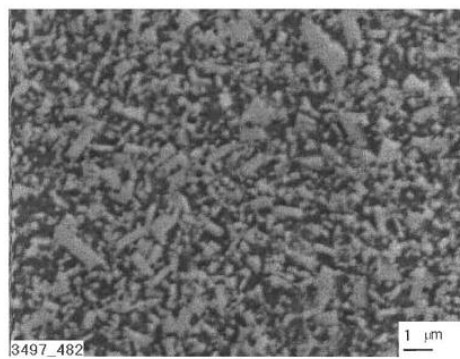
в) на операціях вирубки-пробивання лез із нержавіючої сталі, трансформаторних "П-Т-І" пластин і роторних "У" пластин для електродвигуна з електротехнічної сталі, деталей різних контактів;

г) на операціях витяжки й ударного холодного видавлювання деталей стрижневого типу, балонів, труб (аерозольні балони, пивні банки, тубики для розфасовки мазей і клеїв);

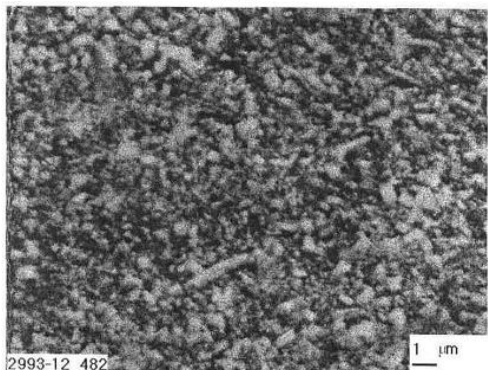
д) на операціях гарячого видавлювання, наприклад, заготовок ключів-голівків.



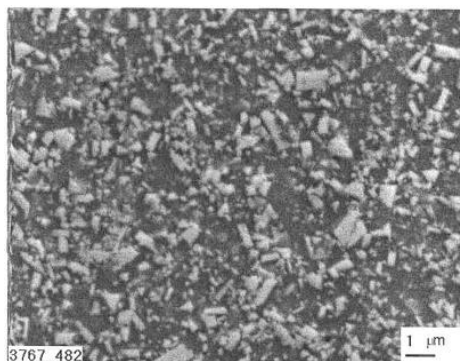
Фиг. 1



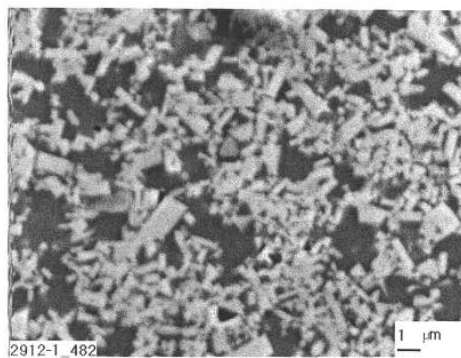
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5