



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80215 (13) C2

(51) МПК (2006)

B22F 3/16 (2007.01)

C22C 29/02

C22C 1/05

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ З УЛЬТРАДИСПЕРСНОЮ СТРУКТУРОЮ, ЯКІ МІСТЯТЬ ЗВ'ЯЗУЮЧЕ

1

(21) а200603702

(22) 04.04.2006

(24) 27.08.2007

(46) 27.08.2007, Бюл. № 13, 2007 р.

(72) Лаптев Анатолий Васильевич, Толочин Олександр Іванович, Ковальченко Михайло Савич

(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М.ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU, 23620, A1, 31.10.1931

RU, 2068320, C1, 27.10.1996

RU, 2207320, C1, 27.06.2003

JP, 60039137, 28.02.1985

US, 5061661, 29.10.1991

Травушкин Г. Г., Ковальская Н. Ф., Фальковский В. А. Исследование разрушения WC-Co твердых сплавов, предназначенных для ударного нагружения // Твердые сплавы. Сб. науч. трудов ВНИИТС № 20. - М.: Металлургия, 1979. - С.75-79

Nobujiro Tshuia, Masahide Fukuda, Tsuyoshi Nakai and Hisashi Suzuki. Some properties of WC-Co alloy prepared by solid-phase sintering // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy - 1990. - Vol. 37. - No.8. - P. 1177-1180.

2

(57) 1. Спосіб одержання твердих сплавів з ультрадисперсною структурою, які містять зв'язуюче, що включає підготовку ультрадисперсної суміші порошків карбіду вольфраму й кобальту шляхом інтенсивного розмелу, компактування при кімнатній температурі їх просушеної суміші з одержанням брикету, нагрівання брикету до заданої температури, ізотермічну витримку при заданій температурі й гаряче пресування, який **відрізняється** тим, що в ультрадисперсну суміш порошків, яка має вміст зв'язуючого 20–50мас.%, вводять вуглецевмісну сполуку, нагрівання, ізотермічну витримку і гаряче пресування проводять у вакуумі, при цьому нагрівання, що викликає деструкцію вуглецевмісної сполуки, видалення кисню, навульцювання карбіду вольфраму та ізотермічну витримку яку здійснюють з питомою енергією 300–500Дж/см³, проводять в одну стадію, а гаряче пресування здійснюють у два етапи, причому температура першого етапу пресування становить 1050–1100°C, а температура другого етапу пресування – 1050–1250°C.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що як сполуку, яка містить вуглець, використовують сахарозу або бакелітовий лак.

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

Відомо спосіб виготовлення спечених виробів із твердих сплавів призначених для роботи в умовах ударних навантажень, який полягає в змішуванні порошків високотемпературного карбіду вольфраму в кількості 80-75%, кобальту в кількості 20-25% і пластифікатора, пресуванні брикетів не-

обхідної форми й спіканні при температурах 1340–1400°C [Травушкин Г.Г., Ковальская Н.Ф., Фальковский В.А. Исследование разрушения WC-Co твердых сплавов, предназначенных для ударного нагружения // Твердые сплавы. Сб. науч. трудов ВНИИТС №20. -М: Металлургия, 1979. - С.75-79].

Недоліком даного сплаву при роботі в умовах високих динамічних навантажень є низькі рівні межі міцності при згині ($\sigma_{зг}=1890-2200\text{МПа}$) і межі текучості при стиску ($\sigma_{0,2}=700-1110\text{МПа}$). Це пов'язано з наявністю в структурі сплаву великих скупчень кобальтової зв'язуючої й скупчень кар-

(13) C2

(11) 80215

(19) UA

бідних зерен, що є наслідком спікання твердого сплаву в рідкій фазі при температурах вище 1340°C. Крім того, великі карбідні зерна є найменш міцною ланкою в структурі сплаву й ініціюють зародження й поширення тріщини.

Відомо спосіб виготовлення спечених виробів гарячим пресуванням твердих сплавів із дрібнозернистою структурою в графітовій прес-формі [А.С. СССР №409792, В22F3/14, опубл. 05.01.1974р, бюл. №1, Котельников Р.Б. и др.]. Вироби піддають гарячому пресуванню у вакуумі спочатку при тиску 8-20МПа при температурі на 40-60°C нижче існування рідкої фази, потім температуру підвищують на 40-60°C вище температури існування рідкої фази й проводять гаряче пресування при тиску 4-10МПа.

Недоліком цього способу є те, що при використанні твердих сплавів з високим вмістом зв'язуючого (більше 20мас.% Со), втрачається частина металевої фази, яка під тиском витікає в зазори прес-форми. Крім того, наявність рідкої фази приводить до швидкого росту карбідних частинок і утворенню скупчень твердої й пластичної фаз, а також до підвищеного ступеня контакту карбідних частинок, що негативно позначається на механічних характеристиках твердого сплаву.

Відомо спосіб виготовлення спечених сплавів, що полягає в нагріванні брикетів у вакуумі до температури 600-1400°C з наступним гарячим динамічним пресуванням (ДТП) з питомою енергією 10-30кдж/см³ (98-294Дж/см³) [А.С. СССР №403659, В22F3/14, опубл. 05.11.1973р, бюл. №45, Дорофеев Ю.Г. и др.].

Застосування даного способу для одержання якісних твердих сплавів не привело до позитивних результатів, що пов'язано, на думку авторів способу, з відсутністю можливості при динамічному гарячому пресуванні активізувати поверхню карбідних частинок для зрощування їх між собою та кобальтовою фазою.

Найбільш близьким за технічною суттю є спосіб спікання субмікронних твердих сплавів при відсутності рідкої фази, тобто при температурах 1200-1280°C [Nobujiro Tshuia, Masahide Fukuda, Tsuyoshi Nakai and Hisashi Suzuki. Some properties of WC-Co alloy prepered by solyd-phase sintering //Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy - 1990. - Vol.37. - No.8. - P.1177-1180]. Висока щільність твердосплавних зразків з вмістом зв'язуючого 10-20мас.% досягається за рахунок додаткової обробки їх гарячим ізостатичним пресуванням (ГІП) у середовищі аргону під тиском 101МПа й температурі 1250-1280°C.

Недоліками даного способу є висока трудоемність процесу виготовлення твердих сплавів з інгібіторами, неможливість отримання ультрадисперсної структури з низькою ступінню контакту карбідних частинок та рівномірного розподілу фаз на рівні частинок.

В основу передбачуваного винаходу „Спосіб одержання твердих сплавів з ультрадисперсною структурою та високим вмістом зв'язуючого” поставлено задачу вдосконалення способу одержання твердих сплавів з ультрадисперсною структурою та високим вмістом зв'язуючого, при якому

на твердих сплавах із вмістом зв'язуючого 20-50мас.% реалізується ультрадисперсна структура без застосування інгібіторів, яка характеризується ультрадрібнозернистою структурою та рівномірним розподілом металевої зв'язуючої для покращення механічних властивостей, а саме: межі міцності при згині, межі текучості при стиску, тріщиностійкості.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що в ультрадисперсну суміш порошків, яка має вміст зв'язуючого 20-50мас.%, вводиться сполука, яка містить вуглець, процеси деструкції вуглецевмісної сполуки, видалення кисню, науглецювання карбиду вольфраму, що відбуваються при нагріванні та операція високоенергетичного ущільнення з питомою енергією 300-500Дж/см³ поєднуються в одну стадію, а всі термічні операції проводяться у вакуумі, ущільнення здійснюється дворазовим пресуванням, при чому температура першого пресування становить 1050-1100°C, а температура другого пресування - 1050-1250°C, а в якості сполуки, що містить вуглець використовують сахарозу або бакелітовий лак.

Проведення однократного ущільнення ультрадисперсних сумішей порошків твердого сплаву у твердій фазі при низькій температурі пресування 1050°C приводить до одержання залишкової пористості 0,5-5% (в залежності від кількості зв'язуючого), але при цьому вдається істотно зменшити зростання ультрадисперсних карбідних частинок. Повторне пресування при такій же, або вищій температурі (1050-1250°C) дозволяє усунути в брикетах залишкову пористість. Крім того, дворазове пресування дозволяє краще продеформувати брикет і зруйнувати карбідний каркас, тобто зменшити ступінь контакту частинок карбідної фази (C_{WC}). Дворазове пресування при низьких температурах дозволяє також зберегти рівномірний розподіл зв'язуючого у вихідній порошковій суміші на рівні ультрадисперсних частинок.

Зі зменшенням середнього розміру карбідних частинок при постійному вмісті металевої складової товщина прошарку пластичної зв'язуючої зменшується, а ступінь контакту карбідних частинок збільшується. В результаті цього твердий сплав стає крихким. Для запобігання крихкості твердого сплаву при значному зменшенні середнього розміру частинок карбиду вольфраму необхідно збільшувати об'ємний вміст металевої фази.

Ультрадисперсні суміші порошків з розміром частинок 0,1-0,2мкм отримані шляхом розмелування порошків у кульових млинах, мають високу питому поверхню й підвищений вміст кисню. При наступному спіканні окислених порошків у водні, захисному середовищі або у вакуумі відбувається часткове знеуглецювання карбиду вольфраму, що, у підсумку, приводить до істотного зниження механічних характеристик сплаву. Тому для одержання якісного твердого сплаву з ультрадисперсної суміші порошків до неї додають вільний вуглець, що зазвичай вводять у вигляді сажі, а в нашому випадку вводиться вуглецевмісна сполука - сахароза або бакелітовий лак.

Завдяки такому вдосконаленню способу, на сплавах з високим вмістом зв'язуючого реалізу-

ється якісна ультрадисперсна структура, тобто ультрадрібнозерниста структура з низьким ступенем контакту карбідних частинок та рівномірним розподілом двох фаз, яка забезпечує кращий комплекс механічних властивостей для твердих сплавів, що експлуатуються в екстремальних умовах при наявності ударних навантажень. А саме, при збереженні високих значень твердості (HV), пластичної деформації (ϵ) й роботи руйнування при стиску ($A_{\text{деф}}^{3\text{ар}}$) досягаються вищі характеристики міцності при згині ($\sigma_{3\text{г}}$), тріщиностійкості ($K_{\text{Іс}}$) й межі текучості при стиску ($\sigma_{0,2}^T$). Це підтверджують численні випробування зразків твердих сплавів, одержаних запропонованим способом, які приведені в Таблиці.

На Фіг. показано ультрадрібнозернисту структуру сплаву WC-35мас.% Со, отриманого при температурі 1150°C запропонованим способом без застосування інгібіторів, яка характеризується середньою хордою карбідних частинок $L_{\text{WC}}=0,33\text{мкм}$, ступенем контакту карбідних частинок (суміжністю) $C_{\text{WC}}=0,086$, товщиною прошарку зв'язуючого $L_{\text{Co}}=0,37\text{мкм}$, питомою повною поверхнею карбідних частинок $S_V^{\text{WC}}=5,855\text{мкм}^{-1}$ та рівномірним розподілом металевої зв'язуючої.

1. Приклад реалізації способу.

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 частинок відповідає 0,1-0,2мкм. У розмелений карбід додають необхідну кількість порошку кобальту й роблять розмел-змішування суміші протягом 120 годин, після чого ультрадисперсну суміш висушують. Далі в суміш вводять певну кількість сахарози (бакелітового лаку) і пресують брикети у формі циліндру при тиску 100МПа. Брикет переміщують в експериментальну установку й нагрівають у вакуумі зі швидкістю 2-3°C на хвилину до температури 1050°C, при цьому відбувається видалення кисню з порошкової суміші або відновлення металів з оксидів, потім при температурі 1050°C проводять ізотермічну витримку протягом 6 годин, що забезпечує процес науглецювання карбіду вольфраму, після цього проводять ізотермічну витримку протягом 30 хвилин при даній або трохи підвищеній температурі та ущільнення з енергією 300Дж/см³. Після охолодження брикету у вакуумі проводять повторне нагрівання до температури 1150°C, витримку 30 хвилин і пресування з енергією 500Дж/см³.

Запропонований спосіб дозволив одержати тверді сплави з ультрадисперсною структурою при високому вмісті зв'язуючого, що забезпечило їм високий рівень механічних властивостей, див. таблицю, приклади 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15.

2. Приклад реалізації способу.

Підготовку порошкових сумішей проводили за прикладом 1. Брикет переміщують в експеримен-

тальну установку й нагрівають у вакуумі зі швидкістю 2-3°C на хвилину до температури 950°C. Потім при температурі 950°C проводять ізотермічну витримку протягом 6 годин, що забезпечує процес науглецювання карбіду вольфраму, після цього проводять ущільнення з енергією 350Дж/см³. Після остигання брикету у вакуумі проводять повторне нагрівання до температури 1050°C, витримку 30 хвилин і пресування з енергією 550Дж/см³.

Механічні властивості отриманих твердих сплавів представлені в таблиці, приклади 8, 12. Нижчий комплекс властивостей твердих сплавів, у порівнянні із прикладом 1, обумовлений низькою міцністю міжфазних границь твердого сплаву при низьких температурах ущільнення.

3. Приклад реалізації способу.

Підготовку порошкових сумішей проводили за прикладом 1. Брикет переміщують в експериментальну установку й нагрівають у вакуумі зі швидкістю 2-3°C на хвилину до температури 1050°C, потім при температурі 1050°C проводять ізотермічну витримку протягом 6 годин, що забезпечує процес науглецювання карбіду вольфраму, після цього проводять ізотермічну витримку протягом 30 хвилин при даній або трохи підвищеній температурі та ущільнення з енергією 250Дж/см³. Після охолодження брикету у вакуумі проводять повторне нагрівання до температури 1300-1350°C, витримку 30 хвилин і пресування з енергією 400Дж/см³.

Механічні властивості отриманих твердих сплавів показані в таблиці, приклади 2, 5. Нижчий комплекс властивостей твердих сплавів, у порівнянні із прикладом 1, обумовлено утворенням при високих температурах спікання скупчень зв'язуючого й карбідних частинок у структурі сплаву.

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

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

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

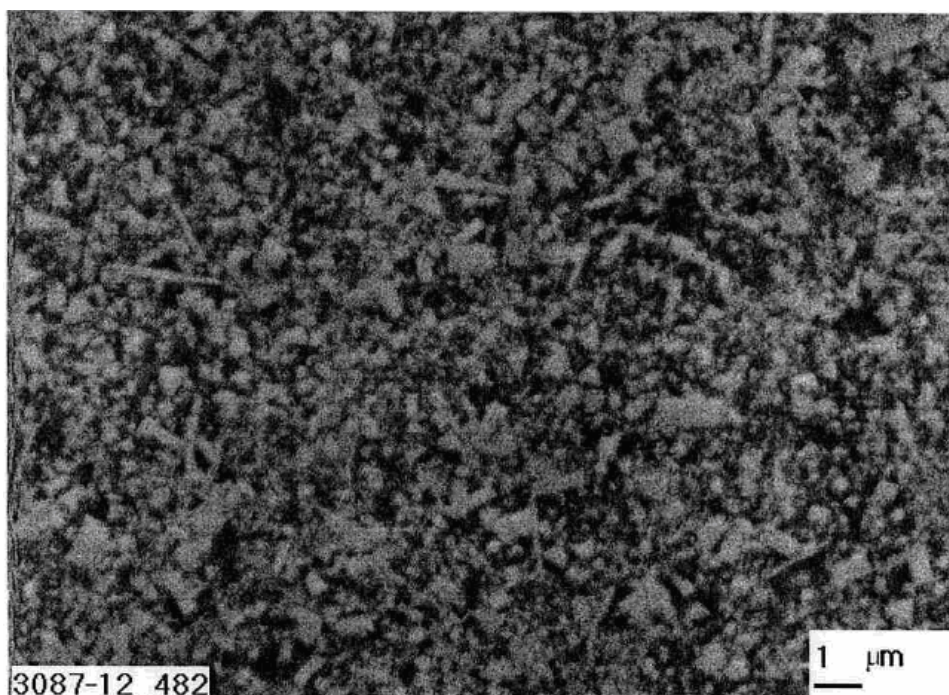
в) на операціях вирубки-пробивання лез із нержавіючої сталі, трансформаторних „П-Т-1” пластин і роторних „У” пластин для електродвигуна з електротехнічної сталі, деталей різних контактів;

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, заготівок ключів-голівок.

Таблиця

№ п/ п	Склад твердого сплу, мас. %		Температура ущільнення T, °C		Енергія Ущільнення W, Дж/см ³		Розмір хорди L _{WC} , мкм	Суміж- ність C _{WC/WC}	Механічні характеристики						
	WC	Co	Попе- редня	кінцева	Попе- реднь- ого	Кінце- во-го			σ _{зг} , МПа	σ _{ст} , МПа	σ ^T _{0,2} , МПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	HV ₃₀ , МПа	ε, %	A ^{заг} _{деф} , МДж/м ³
1	80	20	1050	1250	300	500	0,36	0,134	2790	3905	3570	18,7	11940	1,6	71
2	80	20	1050	1350	250	400	0,53	0,125	2640	3533	3339	16,4	11230	1,6	65
2	70	30	1050	1150	300	500	0,31	0,078	2750	3270	2970	23,3	9130	3,5	128
4	70	30	1050	1250	300	500	0,47	0,080	2790	3110	2630	22,9	9000	5,6	173
5	70	30	1050	1300	250	400	0,51	0,085	2560	2870	2540	26,5	8820	2,7	112
6	65	35	1050	1150	300	500	0,33	0,086	3180	3060	2880	24,2	8600	4,0	132
7	65	35	1050	1250	300	500	0,37	0,082	3500	2840	2640	23,5	8550	4,8	153
8	60	40	950	1050	350	550	0,33	0,076	2440	2900	2400	20,8	7860	4,6	145
9	60	40	1050	1050	300	500	0,37	0,064	3020	2780	2350	24,6	7160	7,5	201
10	60	40	1050	1150	300	500	0,35	0,082	3250	2820	2350	27,5	7540	7,2	196
11	60	40	1050	1250	300	500	0,43	0,098	3100	2700	2360	28,5	7540	6,3	181
17	50	50	950	950	350	550	0,31	0,064	1590	2470	2140	28,2	5400	64	194
13	50	50	1050	1050	300	500	0,36	0,063	3090	2470	1780	27,9	6470	10,7	237
14	50	50	1050	1150	300	500	0,38	0,061	3290	2510	2070	33,1	6500	9,1	219
15	50	50	1050	1250	300	500	0,33	0,056	3110	2330	1900	42,4	6470	8,4	195



Фіг.