



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82839

(13) C2

(51) МПК (2006)

C22C 33/02

C22C 26/00

C22C 1/04

C22C 38/00

C22C 38/16

B22F 1/00

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

(54) ЛЕГОВАНІЙ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ ПОРОШОК, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1

2

(21) 20041008644

(22) 07.03.2003

(24) 26.05.2008

(86) PCT/EP03/02587, 07.03.2003

(31) 02076257.1

(32) 29.03.2002

(33) EP

(31) 02078637.2

(32) 03.09.2002

(33) EP

(46) 26.05.2008, Бюл.№ 10, 2008 р.

(72) КАМФУІС БЕРТ-ЯАН, ПЕЕРСМАН ЯННЕК

(73) ЮМІКОР

(56) WO 9721844 A, 19.06.1997

WO 9849361 A, 05.11.1998

SU 1689053 A1, 07.11.1991

(57) 1. Легований зв'язувальний порошок, який відрізняється тим, що має склад $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Mo}_d\text{W}_e\text{Cu}_f\text{Sn}_g(\text{DS})_h$, де a, b, c, d, e, f, g і h - масові частки компонентів у відсотках, причому b та c можуть дорівнювати нулю, тобто Co та Ni є необов'язковими складовими порошку, DS - оксид одного або декількох металів, вибраних з групи, яка складається з Mg, Mn, Ca, Cr, Al, Th, Y, Na, Ti і V, карбід одного або декількох металів, вибраних із групи, яка складається з Fe, W, Mo, Zr і Ti, або суміш згаданих оксиду і карбиду, який також містить інші компоненти, які є немінучими домішками, де $a+b+c+d+e+f+g+h=100$,

 $d \leq 8, e \leq 10, h \leq 2,$ $5 \leq f+g \leq 45, 6,4 \leq f/g \leq 25$ $1,5 \leq [a/(b+c+2d+2e)]-4h \leq 33,$

причому згаданий порошок має втрату маси при відновленні воднем, виміряну за стандартом ISO 4491-2:1989, яка складає не більше за 2%.

2. Порошок за п. 1, який відрізняється тим, що

його одержано шляхом механічного легування та який має середній розмір частинок (d_{50}) менш ніж 500 мкм.

3. Порошок за п. 1, який відрізняється тим, що має розмір частинок, виміряний за методом Фішера (Fisher Sub Sieve Sizer), не більше за 20 мкм.

4. Порошок за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що $b=0$, або $c=0$, або $b+c=0$.

5. Порошок за п. 3 або п. 4, який відрізняється тим, що має розмір частинок, виміряний за методом Фішера (Fisher Sub Sieve Sizer), не більше за 15 мкм, за варіантом, якому віддається перевага, не більше за 10 мкм.

6. Порошок за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що він має питому поверхню, виміряну за методом BET, як мінімум $0,1 \text{ м}^2/\text{мг}$.

7. Порошок за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що він має втрату маси при відновленні воднем, виміряну за стандартом ISO 4491-2:1989, не більше за 1%, за варіантом, якому віддається перевага, не більше за 0,5%.

8. Застосування легованого порошку за будь-яким з пп. 1-7 для виготовлення металевих виробів.

9. Застосування легованого порошку за будь-яким з пп. 1-7 для виготовлення алмазних інструментів способом гарячого спікання або гарячого пресування.

10. Спосіб одержання легованого зв'язувального порошку за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що містить операції:

а) підготовки кількостей однокомпонентних порошків, легованих порошків або порошків сплавів, що відповідають складу згаданої порошкової композиції,

б) механічного легування згаданих кількостей порошків.

(13) C2

(11) 82839

(19) UA

Існують різні способи виготовлення алмазних інструментів. У будь-якому випадку, алмаз спочатку змішують зі зв'язувальним порошком, що складається з одного або декількох металевих порошків і, можливо, з певних керамічних порошків або органічного зв'язуючого. Цю суміш потім пресують і нагрівають для отримання твердого виробу, в якому зв'язувальний порошок утворює зв'язку, що скріплює між собою частинки алмазу. Найбільш поширеними способами утворення зв'язки є гаряче пресування і спікання без прикладення тиску. Рідше застосовуються інші способи, наприклад, гаряче кування або гаряче ізостатичне пресування заздалегідь спечених заготовок. Порошки, компактовані холодним пресуванням і такі, що вимагають подальшої термообробки для утворення зв'язки, часто називають "сирими" виробами, і вони характеризуються показником міцності неспеченого матеріалу.

До металевих порошків, найчастіше застосовуваних при виготовленні алмазних інструментів, належать дрібнозернисті кобальтові порошки з діаметром частинок менш ніж приблизно 7мкм, визначеним за допомогою приладу Фішера (Fisher) "Sub Sieve Sizer" (метод Фішера), суміші дрібнозернистих металевих порошків, наприклад, суміші дрібнозернистих порошків кобальту, нікелю, заліза і вольфраму, і дрібнозернисті леговані порошки, що складаються з кобальту, міді, заліза і нікеля.

Застосування дрібнозернистого кобальтового порошку дає хороші результати з технічної точки зору; його основні недоліки є наслідком високої вартості і значних коливань ціни. Крім того, кобальт вважається шкідливим для навколишнього середовища, тому нові юридичні акти стимулюють виключення застосування кобальту. При застосуванні сумішей дрібнозернистих металевих порошків отримують зв'язки з відносно низькими показниками міцності, твердості і зносостійкості. Оскільки істотний вплив на механічні властивості готового інструмента виявляє однорідність згаданої суміші, то застосування легованих порошків забезпечує значні переваги в порівнянні із сумішами однокомпонентних порошків, як зазначено в EP-A-0865511 і EP-A-0990056. Ці зв'язувальні порошки традиційно виготовляються методами гідрометалургії, як описано у вищезгаданих патентах. Причиною застосування цих методів є те, що вони забезпечують єдиний економічний спосіб отримання досить дрібних частинок, що мають досить високу здатність до спікання, і при цьому дозволяють отримати точний склад, що забезпечує задовільні властивості спеченого виробу, зокрема, його твердість, пластичність, зносостійкість і міцність утримання частинок алмазу.

Однак в галузі виробництва алмазних інструментів відчувається потреба в зв'язках, що мають кращі властивості в порівнянні зі зв'язками, що отримуються із застосуванням відомих легованих порошків або сумішей дрібнозернистих металевих порошків. Поняття "кращі властивості зв'язки" означає поєднання підвищеної твердості і досить високої пластичності. Показником пластичності є

ударна в'язкість. Цей показник вимірюють методом Шарпі (Charpy) за ISO 5754 на установці Шарпі, описаній в ISO 184, і його мінімальне значення для зразків без надрізу за варіантом, якому віддається перевага, повинно досягати 20Дж/см². Більш низькі значення ударної в'язкості за Шарпі характерні для крижких зв'язок. Іншою характеристикою пластичності є вигляд поверхні зламу зруйнованої зв'язки. Вона повинна за варіантом, якому віддається перевага, виявляти ознаки (мікро)пластичності.

Твердість виражається показником твердості за Віккерсом (Vickers) (HV10). При зазначенні значень твердості мається на увазі, що вони визначені за методом ASTM E92-82. Як емпіричне правило можна прийняти, що більш висока твердість в загальному випадку відповідає більш високій механічній міцності, більш високій зносостійкості і кращому утриманню частинок алмазу. У галузі, що розглядається, звичними є значення HV10 від 200 до 350.

Підвищена зносостійкість потрібна для різання абразивного матеріалу, подібно свіжому бетону або асфальту. У відомих технологіях використовуються домішки карбиду вольфраму і/або вольфраму. Ці матеріали змішують з іншими компонентами зв'язувальних порошків. Однорідність отримуваної суміші має вирішальне значення для якості виготовлюваного інструмента. Зони, збагачені вольфрамом і/або карбідом вольфраму, як правило, є дуже крижкими. Крім того, оскільки вольфрам і карбід вольфраму погано піддаються спіканню, їх застосування призводить до виникнення локальної пористості і, як наслідок, локального погіршення механічних властивостей зв'язки.

Крім вищезгаданих властивостей зв'язки, важливе значення мають також властивості зв'язувального порошку. Відповідно до галузі застосування, від зв'язувального порошку може бути потрібна хороша спікливість і міцність неспеченого матеріалу.

Міцність неспеченого матеріалу вимірюють шляхом випробування за Раттлером (Rattler). Сирі заготовки висотою 10мм і діаметром 10мм, спресовані під тиском 350МПа, вміщують у обертовий барабан (довжиною 92мм і діаметром 95мм), виготовлений з тонкої дрітної сітки з чарунками площею 1мм². Після 1200 обертів барабана, виконаних протягом 12хв, визначають відносну втрату маси зразків. Отримані результати нижче будуть називатися "показником за Раттлером". Більш низькі значення показника за Раттлером вказують на більш високу міцність неспеченого матеріалу. У випадках, коли міцність неспеченого матеріалу має істотне значення, показники за Раттлером менш ніж 20% вважаються задовільними, а значення менш ніж 10% розглядаються як відмінні.

У порошковій металургії важливе значення має хороша здатність до спікання металевих порошків. Це поняття означає, що порошки можуть спікатися майже до повної густини (густина компактного матеріалу) при відносно низькій температурі або що для спікання порошків до повної густини потрібно лише короточасне спікання. Мінімальна

температура, необхідна для хорошого спікання, повинна бути низькою, за варіантом, якому віддається перевага, не вище ніж 850°C. Більш високі температури спікання пов'язані з недоліками процесу, наприклад, із зменшенням терміну служби пресформ для гарячого пресування, руйнуванням алмазу і високими енерговитратами. Хорошим індикатором спіклівості є досяжна відносна густина виробу. Відносна густина спеченого зв'язувального порошку повинна становити не менш за 96%, за варіантом, якому віддається перевага, 97% або більш. Як правило, відносна густина 96% або більш вважається майже повною густиною.

Здатність до спікання сильно залежить від складу порошку. Однак часто можливості вибору складу є обмеженими з міркувань вартості або внаслідок того, що при зміні складу виявляється неможливим досягнення певних властивостей спеченого продукту, наприклад, твердості. Іншим чинником, що впливає на здатність до спікання, є поверхневе окиснення. Більшість металевих порошків окиснюються до певної міри під дією повітря. Поверхневий оксидний шар, що утворюється при цьому, перешкоджає спіканню. Третім чинником, що має важливе значення для здатності до спікання, є розмір частинок. За інших рівних умов більш тонкі порошки мають більш високу здатність до спікання в порівнянні з більш грубозернистими.

Іноді для підвищення спіклівості зв'язувального порошку в нього додають бронзу (сплав Cu-Sn) або латунь (сплав Cu-Zn); ці домішки знижують температуру плавлення і, отже, температуру спікання. Застосовувані бронзові порошки мають, як правило, склад в межах від 15% до 40% Sn. Однак застосування цих порошків часто призводить до окрихчування зв'язок або до утворення в процесі спікання рідкої фази; обидва ці явища спричиняють різке погіршення якості готової зв'язки. Крім того, введення бронзи або латуні знижує твердість зв'язки і, таким чином, частково знищує ефект введення W або WC.

У рамках відомої технології алмазних інструментів не існує реального рішення задачі підвищення твердості при одночасному забезпеченні низької температури спікання, простоти обробки, досить високої ударної в'язкості і достатньої міцності неспеченого матеріалу. Не існує відомого порошку або суміші порошків, яка має всі вказані властивості.

Легований порошок визначається як "металевий порошок, що складається з двох або більш компонентів, які леговані в процесі виготовлення порошку, в якому всі частинки мають однаковий номінальний склад". Див. "Довідник із металів, настільна книга" [Metals Handbook, Desk Edition, ASM, Metals Park, Ohio, 1985] або "Довідник із металів, т. 7, Порошкова металургія" ([Metals Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy, ASM, Ohio, 1984].

Метою даного винаходу є створення легованих металевих порошків, що мають достатню міцність для нормального маніпулювання із заготовками з них, отриманими методом холодного пресування, що спікаються при мінімальній температурі не вище за 850°C і створюють при спіканні зв'язки, що мають достатню пластичність і підви-

щену твердість. Ці порошки не містять Co і/або Ni або містять їх значно менше, ніж відомі леговані металеві порошки, що мають порівнянну твердість. Це забезпечує потенційне здешевлення порошків і перевагу їх з точки зору екології. У альтернативному аспекті даний винахід можна розглядати як такий, що пропонує леговані металеві порошки, які утворюють зв'язки, що мають підвищену твердість в порівнянні зі зв'язками, отриманими з відомих легованих металевих порошків, що містять Co і/або Ni в тих самих кількостях. Металеві порошки за даним винаходом, нарівні з їх застосуванням у галузі виготовлення алмазних інструментів, забезпечують також широкі можливості застосування в інших галузях, оскільки вони відносяться до порошків, що рідко зустрічаються, які поєднують твердість і пластичність.

Інша мета даного винаходу пов'язана з вартістю зв'язувальних порошків: навіть при тому, що різноманітні гідрометалургійні способи дозволяють отримувати задовільні зв'язувальні порошки прийнятної вартості, вартість цих зв'язувальних порошків значно перевищує вартість чистих або легованих металевих порошків, що мають більш грубе зерніння, як правило, в межах 20-100мкм, отриманих не гідрометалургійними способами, наприклад, розпиленням. Однак такі грубозернисті порошки, як правило, не мають характеристик спікання, необхідних для застосування у виробництві алмазних інструментів.

Добре відомим способом виготовлення легованих порошків є механічне легування. За цим способом однокомпонентні порошки заздалегідь змішують, а потім піддають механічному легуванню у відповідному апараті, звичайно аналогічному високоенергетичному кульовому млину. Спосіб базований на багаторазовому дробленні і холодному зварюванні первісно неперемішаних металевих матеріалів, які в результаті виявляються змішаними на атомному рівні. Цей спосіб відомий вже давно, див., наприклад, патент США №3,591,362.

Металеві порошки, отримані шляхом механічного легування, мають значно підвищену здатність до спікання в порівнянні з легованими порошками, виготовленими іншими способами, наприклад, розпиленням, або відомими гідрометалургійними способами. Виявлено, що це твердження вірне також для однокомпонентних металевих порошків або для легованих порошків, виготовлених такими способами, як розпилення, якщо їх піддати аналогічній обробці, необхідній для механічного легування однокомпонентних порошків. Навіть якщо відомі порошки мали значно менший розмір зерна і, отже, можна було чекати їх підвищеної здатності до спікання, пряме порівняння свідчило про зворотне: механічно оброблені порошки мали значно підвищену здатність до спікання.

Леговані порошки за даним винаходом містять як два основні легувальні елементи Cu і Fe. Fe і Cu взаємно нерозчинні. Тому частинки порошку містять дві фази, з яких одна збагачена Fe, а друга збагачена Cu. Для забезпечення досить низької температури спікання до збагаченої Cu фази додають Sn. Sn знижує температуру плавлення і, отже, також температуру спікання. Для підвищення міцності сплаву і гарантування отримання плас-

тичного сплаву при вмісті Sn, близькому до перитектичного складу бінарного сплаву Cu-Sn, збагачену Fe фазу зміцнюють щонайменше одним з елементів Mo, Ni, Co і W. Крім того, можуть бути додані дисперсійні зміцнювачі (DS) у вигляді оксидів (ODS), карбідів (CDS) або поєднання обох видів. Застосовними для цієї мети є оксиди металів, які не піддаються відновленню воднем при температурах нижче за 1000°C, наприклад, оксиди Mg, Mn, Ca, Cr, Al, Th, Y, Na, Ti і V. Придатними карбідами є карбіди Ti, Zr, Fe, Mo і W.

Порошки за даним винаходом мають формулу $\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{Mo}_d\text{W}_e\text{Cu}_f\text{Sn}_g(\text{DS})_h$

і повинні відповідати таким обмеженням за складом:

- Сума масових часток (виражених у відсотках) a, b, c, d, e, f, g і h складових сплаву дорівнює 100%, при цьому термін "складові" означає компоненти, навмисно введені до складу сплаву, тобто крім домішок і кисню, за винятком випадків, коли кисень є складовою частиною ODS. Таким чином, $a+b+c+d+e+f+g+h=100$.

- Частка Mo не повинна перевищувати 8%, а частка W 10% щоб уникнути надмірного окрихчування. Таким чином, $d \leq 8$ і $e \leq 10$. За варіантом, якому віддається перевага, $c \leq 30$.

- Частка дисперсійних зміцнювачів не повинна перевищувати 2% з метою гарантування достатньої однорідності спечених порошків. Таким чином, $h \leq 2$. За варіантом, якому віддається перевага, $h \leq 1$ і за варіантом, якому віддається більша перевага, $h \leq 0,5$.

- Сума часток Sn і Cu повинна становити як мінімум 5%, однак не більш ніж 45%. Нижня межа гарантує задовільну сплітність, а верхня межа гарантує, що зв'язка не буде понадміру м'якою. Таким чином, $5 \leq f+g \leq 45$. За варіантом, якому віддається перевага, $7 \leq f+g \leq 40$ і за варіантом, якому віддається більша перевага, $11 \leq f+g \leq 32$.

- Відношення часток Cu/Sn повинне бути в межах від 6,4 до 25. Нижня межа гарантує запобігання утворенню крихких фаз у ділянках, збагачених Cu, а верхня межа гарантує достатню ефективність Sn як компонента, що знижує температуру спікання. Таким чином, $6,4 \leq f/g \leq 25$. За варіантом, якому віддається перевага, $8,7 \leq f/g \leq 20$ і за варіантом, якому віддається більша перевага, $10 \leq f/g \leq 13,3$.

- Склад порошку повинен відповідати таким обмеженням:

$$1,5 \leq [a/(b+c+2d+2e)]-4h \leq 33 \quad (1)$$

Альтернативно, повинні задовольнятися такі умови:

$$1,5 \leq a/(b+c+2d+2e+50h) \leq 33 \quad (2)$$

$$i \ b+c+2d+2e \geq 2.$$

Нижня межа у вищевказаних умовах (1) і (2) гарантує однорідність спеченого порошку і прийнятність вартості порошку; верхня межа гарантує достатню твердість спеченого порошку. За варіантом, якому віддається перевага, нижня межа дорівнює 1,6, за варіантом, якому віддається більша перевага, 2, і за варіантом, якому віддається найбільша перевага, 2,5. Верхня межа за варіантом, якому віддається перевага, дорівнює 17, і за варіантом, якому віддається більша перевага, 10.

- Для ефективного усунення властивих відомої технолога недоліків і отримання високоякісних зв'язок вміст кисню в легованих порошках, визначений за методом зменшення водню за ISO 4491-2:1989, повинен бути не більше за 2%, за варіантом, якому віддається перевага, не більше за 1% і за варіантом, якому віддається більша перевага, - не більше за 0,5%. Вказаний метод не визначає кількість кисню, хімічно зв'язаного в навмисно введених ODS. Вміст кисню повинен бути низьким, оскільки кисень негативно впливає на здатність до спікання і на пластичність спеченої зв'язки.

У одному з варіантів здійснення даний винахід дозволяє отримувати зв'язувальні порошки для алмазних інструментів більш економічним способом шляхом використання дешевих порошків, отриманих розпиленням, і активування їх шляхом механічного легування.

За іншим варіантом здійснення винаходу, розмір частинок порошку, виражений через показник методу Фішера, становить не більше за 20мкм, за варіантом, якому віддається перевага, не більше за 15мкм і за варіантом, якому віддається більша перевага, - не більше за 10мкм. Це гарантує досягнення задовільного компромісу між низькою температурою спікання і коротким часом відновлення напівпродуктів, застосовуваних у процесі виготовлення порошків.

Концентрації Co і Ni за варіантом, якому віддається перевага, підтримують на низькому рівні, оскільки ці елементи вважаються забруднювачами навколишнього середовища. Особливі переваги з екологічної точки зору мають порошки, що не містять ні Co, ні Ni. Концентрації Mo або W за варіантом, якому віддається перевага, також не повинні бути дуже високими, оскільки сплави з високим вмістом Mo або W схильні до осаждення Mo або W на межах зерен збагаченої Fe фази, що знижує пластичність зв'язки.

Леговані порошки за даним винаходом характеризуються високою пористістю. Перевагою цієї особливості є те, що питома поверхня порошків, що вимірюється за методом БЕТ (адсорбційний метод Брунауера, Еммета і Теллера), значно перевищує відповідний показник для суцільних частинок, наприклад, отриманих розпиленням. Як правило, можна стверджувати, що для металевих порошків одного і того самого складу збільшена питома поверхня є індикатором підвищеної здатності до спікання. Як правило, питома поверхня легованих порошків за даним винаходом як мінімум вдвічі перевищує питому поверхню, обчислену з діаметра за методом Фішера в припущенні геометрії суцільних сфер. Питома поверхня порошку, виражена через показник БЕТ, за варіантом, якому віддається перевага, перевищує $0,1 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Нижче приведені пояснення, що стосуються взаємодій Cu, Sn і Fe згідно з уявленнями авторів винаходу. Присутність Cu в легованих порошках сприяє розм'якшенню зв'язки. Цей ефект може бути компенсований шляхом введення відповідної кількості Sn. Такий прийом сприяє також пониженню температури спікання, необхідної для спікання легованого порошку. З діаграми стану бінарної фази Cu-Sn випливає, що при вмісті Sn вище за 13,5%, але менше за 25,5% при 798°C відбувається-

ся перитектична реакція. Нижче за цю температуру існує двофазна структура, що складається з α і β фаз. При подальшому охолодженні β -фаза перетворюється в крихку δ -фазу і, таким чином, відбувається різке пониження пластичності сплаву. Пониження вмісту Sn зменшує ризик виникнення крихкої δ -фази, однак також зміщує сплав вгору вздовж лінії солідуса. Лінія солідуса має відносно крутий нахил. Тому для досягнення максимально можливого пониження температури спікання під впливом Sn при одночасному уникненні негативних наслідків утворення крихкої δ -фази потрібно забезпечити максимальне наближення до перитектичного складу бінарного сплаву, однак без перевищення цього складу.

Якщо легований металевий порошок містить також Fe, як наприклад, у разі даного винаходу, потрібно звернутися до діаграм стану бінарних систем Cu-Fe і Fe-Sn. Діаграми стану для сплавів Cu-Sn, Fe-Sn і Cu-Fe можна знайти в багатьох джерелах. Одним із таких джерел є довідник ASM, том 3, "Діаграми стану сплавів" [ASM Handbook, Vol. 3, Alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio 1992]. У цьому довіднику діаграма для Cu-Fe приведена на с. 2.168, для Cu-Sn на с. 2.178 і для Fe-Sn - на с. 2.203. З діаграми для Fe-Sn випливає, що рівноважна розчинність Sn в Fe при 700°C становить приблизно 10%. З діаграми для Cu-Fe можна визначити, що рівноважна розчинність Cu в Fe-фазі при 700°C значно нижча: менш ніж 0,3%. У потрібній системі ці межі розчинності дещо змінюються, але незначно.

З практичної незмішуваності Cu і Fe випливає, що при температурах 700°C або вище Sn завжди розчиняється в гратах Fe легше, ніж Cu. Тому в потрібному сплаві Cu-Fe-Sn збагачена Cu фаза на стадії спікання збіднюється Sn. Таким чином, як випливає з діаграми стану бінарної фази Cu-Sn, температура плавлення підвищується. Тому для повного використання ефекту пониження температури плавлення під впливом Sn, яке і є метою введення Sn, сплав повинен мати відношення Sn/Cu, що перевищує перитектичне відношення 13,5/86,5 або 1/6,4. Однак, як вказано вище, при цьому утворюється небажана крихка δ -фаза.

При охолодженні зв'язки велика частина Sn дифундує зворотно в збагачену Cu фазу, оскільки розчинність Sn в Fe при кімнатній температурі нехтуємо. Це призводить до локального збагачення міді (Cu) оловом (Sn) поблизу меж зерен, що додатково збільшує імовірність утворення крихкої δ -фази. Та сама зворотна дифузія Sn в Cu-фазу може призвести до локального перевищення критичного відношення Sn/Cu (1/6,4) навіть в матеріалах, для яких загальне відношення Sn/Cu менше за 1/6,4. Тому надзвичайно важко розробити сплав системи Cu-Fe-Sn, який забезпечував би повне використання переваги пониження температури плавлення і ефекту зміцнення Cu під дією Sn при одночасному уникненні утворення δ -фази.

Однак введення одного із зміцнювальних елементів Mo, W, Ni або Co впливає на вищеописаний механізм найбільш вигідним чином: внаслідок зміцнення збагаченої Fe фази за рахунок твердорозчинного зміцнення, згадані зміцнювальні елементи

ефективно блокують дифузію атомів Sn в гратку Fe. Тому при нагріванні зв'язувального порошку Sn залишається в збагаченій Cu фазі, і, таким чином, позитивний вплив Sn на поведінку порошку при спіканні використовується в повній мірі. Ключовим моментом в даному винаході є саме цей комбінований ефект Sn при відповідно визначеному відношенні Cu/Sn і зміцнювальних елементів, що блокують дифузію Sn в фазу Fe. Це дозволяє поєднувати характеристики достатньої міцності і високої пластичності при спіканні легованого порошку при відносно низькій температурі.

Складові порошки повинні мати по можливості максимальний ступінь дисперсності. Для оксидів (карбідів) ця вимога витікає з того, що чим менше середня довжина вільного пробігу між частинками оксиду (карбіду) і чим менше частинки оксидів (карбідів), тим більше виражений їх зміцнювальний ефект. Що стосується металевих компонентів, ця вимога витікає з того, що однорідна мікроструктура поліпшує механічні властивості. Це описано в патентах EP-A-0865511 і EP-A-0990056, що ґрунтуються на експериментах в системах Co-Fe-Ni і Cu-Co-Fe-Ni, на яких також виявлено, що леговані порошки забезпечують більш високу міцність в порівнянні із сумішами однокомпонентних порошків. Дійсно, для твердорозчинного зміцнення необхідно, щоб сплав був як можна більш однорідний. При введенні Mo і W з метою зміцнення гратки Fe їх рівномірний розподіл має особливе значення, оскільки Mo і W мають вельми низькі коефіцієнти дифузії при температурах, звичайно використовуваних у виробництві алмазних інструментів. Нижче описані придатні для здійснення винаходу процеси синтезу.

Порошки за даним винаходом можна отримувати шляхом нагрівання у відновній атмосфері напівпродукту або однорідній суміші двох або більш напівпродуктів. Цими напівпродуктами є неорганічні або органічні сполуки складових сплавів. Згаданий напівпродукт або однорідна суміш напівпродуктів повинні містити елементи згаданих складових, за винятком C і O, у відносних кількостях, що відповідають заданому складу порошку. У процесі отримання враховується відмінність між так званими елементами класу 1, до яких відносяться Co, Ni, Fe, Cu, Sn і елементи ODS, за винятком V, і елементами класу 2, якими є W, Mo, V і Cr.

Напівпродукти можна отримувати, застосовуючи будь-який з нижчеописаних способів (а)-(f) або їх поєднання.

(а) Для елементів класу 1: змішують водний розчин солі однієї або декількох складових із водним розчином основи, карбонату, карбонової кислоти, карбоксилату або їх суміші так, щоб утворилося нерозчинна або слабозрозчинна ступка. Придатні тільки ті карбонові кислоти або відповідні карбоксилати, які при взаємодії з водним розчином солі складової утворюють нерозчинні або слабозрозчинні ступки. Прикладами придатних карбонової кислоти і карбоксилату є щавлева кислота або оксалат калію. З іншого боку, оцтова кислота і ацетати металів непридатні. Отриманий таким чином осад потім відділяють від водної фази і сушать.

(b) Для елементів класів 1 і 2: змішують водний розчин солі або солей одного з елементів класу 2 з водним розчином солі або солей одного або декількох елементів класу 1 так, щоб утворився нерозчинний або слабозрозчинний напівпродукт загальної формули (елемент класу 1) \times (елемент класу 2) $_yO_z$, де x , y і z визначаються валентностями відповідних елементів в розчині. Прикладом такої сполуки є $CoWO_4$. Отриманий таким чином осад потім відділяють від водної фази і сушать.

(c) Для елементів класу 2: змішують водний розчин солі або солей одного або декількох елементів класу 2 з кислотою так, щоб утворилися нерозчинні або слабозрозчинні сполуки загальної формули типу $MoO_3 \cdot xH_2O$ або $WO_3 \cdot xH_2O$.

Змінна x означає змінну кількість кристалізаційної води; як правило, x менше ніж 3. Отриманий таким чином осад потім відділяють від водної фази і сушать.

(d) Для всіх елементів класів 1 і 2: змішують, як в способах а, b і c, осад, що містить частину складових, з відповідною розчищеною сіллю однієї або декількох інших складових і сушать отриману суміш.

(e) Для всіх елементів класів 1 і 2: сушать суміш водних розчинів складових сплаву.

(f) Для всіх елементів класів 1 і 2: термічно розкладають будь-який продукт, отриманий способами (a), (b), (c), (d) і (e).

При згадуванні процесу сушіння у вищевказаних описах способів у будь-якому випадку мають на увазі, що сушіння потрібно проводити досить швидко, щоб різні складові залишалися в змішаному стані в процесі сушіння. Придатним способом є розпилювальне сушіння. Не всі солі, згадані в способах (a), (b), (c), (d) і (e), є придатними. Солі, які після відновної обробки, згаданої нижче, залишають залишок, що містить елементи, не присутні серед складових, непридатні. Всі інші солі придатні.

Вищезгадану однорідну суміш двох або більш напівпродуктів можна отримати шляхом приготування пульпи згаданих напівпродуктів в придатній рідині, як правило, у воді, інтенсивного перемішування цієї пульпи протягом досить тривалого часу і висушування пульпи. Умови відновлення повинні бути такими, щоб складові сплаву, за винятком ODS або CDS, відновлювалися повністю або майже повністю, на що вказує вміст кисню, згаданий в описі даного винаходу, і при цьому діаметр за методом Фішера не перевищував 20 мкм. Типовими умовами відновлення для порошків за даним винаходом є температура від 600°C до 730°C і тривалість від 4 год до 8 год. Однак для кожного порошку відповідні умови відновлення необхідно підбирати експериментально, оскільки існує компроміс між тривалістю і температурою відновлення і оскільки не всі печі є ідентичними. Фахівець може без ускладнень підібрати відповідні умови відновлення шляхом нескладних експериментів з урахуванням таких рекомендацій:

- якщо діаметр за методом Фішера дуже великий, то необхідно знизити температуру відновлення;

- якщо вміст кисню завищений, то необхідно збільшити тривалість відновлення;

- за альтернативним варіантом можна підвищити температуру відновлення, якщо вміст кисню завищений, однак тільки за умови, що при цьому діаметр за методом Фішера не збільшується з виходом за межі, що відповідають винаходу.

Відновною атмосферою, як правило, є воднева, однак вона може містити також інші відновні гази, наприклад, метан або монооксид вуглецю. Можна вводити також інертні гази, наприклад, азот і аргон.

Якщо в процесі відновлення необхідне утворення CDS, то цю реакцію потрібно провести в атмосфері з достатньою активністю вуглецю.

На закінчення укажемо, що леговані порошки, що є предметом даного винаходу, забезпечують подолання всіх вищезгаданих недоліків і мають такі переваги:

- ці порошки отримують в хімічному процесі, внаслідок якого утворюються пористі частинки з шорсткою морфологією поверхні і з високою питомою поверхнею, що позитивно впливає на пресованість в холодному стані і на спіклівість;

- введення Co, Mo, Ni або W (причому особлива перевага віддається Mo і W) забезпечує істотне підвищення твердості. Такий самий вплив виявляють ODS і CDS;

- система знаходиться в діапазоні складів, що забезпечує достатню ударну в'язкість, при цьому введення Co, Mo, Ni або W дозволяє мати досить високий вміст Sn для забезпечення в повній мірі ефекту пониження температури спікання при одночасному збереженні достатньої пластичності структури.

Порошок можна спікати при відносно низькій температурі за стандартною технологією спікання, без необхідності введення операцій, що ускладнюють процес.

Процес отримання зв'язувальних порошків за даним винаходом і їх властивості ілюструються нижчеприведеними прикладами.

Приклад 1: Отримання сплаву Fe-Co-Mo-Cu-Sn

Цей приклад відноситься до отримання порошку за даним винаходом шляхом осадження змішаного гідроксиду і подальшого відновлення цього гідроксиду.

Водний розчин суміші хлоридів металів, що містить 21,1 г/л Co, 21,1 г/л Cu, 56,3 г/л Fe (у вигляді Fe^{2+} і/або Fe^{3+}) і 1,6 г/л Sn, додавали при перемішуванні до водного розчину 45 г/л NaOH до досягнення значення pH приблизно 10. Витримували отриману суміш протягом ще 1 год для завершення реакції; в цей час контролювали pH і при необхідності коректували цей показник, підтримуючи його значення близьким до 10 шляхом додання розчину хлоридів металів або NaOH. У цих умовах осаджується більше за 98% кожного з металів.

Вищезгадані абсолютні значення концентрацій металів є ілюстративними і можуть змінюватися в широких межах від сумарного вмісту металів в декілька грамів на літр до границі розчинності. Співвідношення концентрацій металів визначається необхідним складом кінцевого продукту. Аналогічно, концентрація розчину NaOH може варіювати в таких самих межах, однак вона повинна бути достатньою для забезпечення значення pH суміші

в межах від 7 до 10,5. Кінцеве значення pH не має істотного значення; воно може бути в межах від 7 до 10,5, однак, як правило, становить від 9 до 10,5.

Осад відділяли фільтруванням, промивали очищеною водою до практично повного видалення Na або Cl і змішували з водним розчином гептамолібденату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Концентрації згаданого осаду і гептамолібденату амонію в цій суміші не мають істотного значення за умови, що в'язкість пульпи, що утворюється, досить низька для забезпечення можливості її перекачування і що концентрації осаду і гептамолібденату амонію відповідають співвідношенню металів у виготовлюваному легованому металевому порошку. Замість гептамолібденату амонію можна використувати також димолібденат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Суміш сушили в розпилювальній сушарці, і висушений осад відновлювали в печі при 730°C протягом 7,5 год в потоку водню (200л/ч).

Отримували пористий металевий спік, з якого після розмелу отримували порошкоподібний металевий продукт (що нижче згадується як Порошок 1), що складається з 20% Co, 20% Cu, 53,5% Fe, 5% Mo, 1,5% Sn (ці значення вказані з розрахунку тільки на металеву складову) і 0,48% кисню (за результатами аналізу методом зменшення водню).

Порошок 1, $\text{Fe}_{53,5}\text{Co}_{20}\text{Mo}_5\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{1,5}$, має склад, що відповідає даному винаходу. Частинки порошку мали середній діаметр 9,5мкм (виміряний методом Фішера).

Приклад 2: Отримання сплаву Fe-Mo-Cu-Sn

Застосовували спосіб за Прикладом 1, але при концентраціях різних солей металів, вибраних із розрахунком на отримання іншого кінцевого складу. Температура відновлення в цьому випадку становила 700°C.

Отримували металевий порошок (що нижче згадується як Порошок 2), що складається з 20% Cu, 73,5% Fe, 5% Mo, 1,5% Sn (ці значення вказані з розрахунку тільки на металеву складову) і 0,44% кисню. Частинки порошку мали середній діаметр 8,98мкм (виміряний методом Фішера).

Порошок 2, $\text{Fe}_{73,5}\text{Mo}_5\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{1,5}$, відрізняється від Порошку 1 тим, що весь Co в ньому замінений Fe, таким чином, Порошок 2 не містить Co і Ni. Склад порошку лежить в межах діапазону, що відповідає даному винаходу.

Приклад 3: Отримання сплаву Fe-Co-W-Cu-Sn

Цей приклад стосується отримання порошку за даним винаходом шляхом осадження індивідуальних гідроксидів металів, подальшого змішування їх в пульпу, сушіння і відновлення цієї суміші гідроксидів.

Індивідуальні гідроксиди або оксигідроксиди Co, Cu, Sn і Fe отримували з розчинів індивідуальних хлоридів металів шляхом осадження, фільтрування і промивки, як описано в Прикладі 1. Готували пульпу суміші цих індивідуальних гідроксидів. Концентрації індивідуальних гідроксидів металів відповідали бажаному складу легованого порошку. До згаданої пульпи додавали розчин метавольфрамату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у воді; концентрація і кількість розчину відповідали кінцевому складу легованого порошку. Замість метавольфрамату амонію можна використовувати також паравольфрамат амонію $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Компоненти в пульпі добре перемішували, суміш сушили в розпилювальній сушарці, відновлювали і розмелювали, як вказано в Прикладі 1. Отримували металевий порошок (що нижче згадується як Порошок 3), що складається з 20% Co, 20% Cu, 53,5% Fe, 1,5% Sn, 5% W (ці значення вказані з розрахунку тільки на металеву складову) і 0,29% кисню. Частинки порошку мали середній діаметр 4,75мкм (виміряний методом Фішера).

Порошок 3, $\text{Fe}_{53,5}\text{Co}_{20}\text{W}_5\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{1,5}$, має склад в межах діапазону, що відповідає даному винаходу. Він відрізняється від Порошку 1 тим, що Mo в ньому замінений W.

Приклад 4: Отримання сплаву Fe-W-Cu-Sn з ODS

Застосовували спосіб за Прикладом 1, але при концентраціях різних хлоридів металів у початковому розчині, вибраних із розрахунком на отримання іншого кінцевого складу; до розчину додавали Y у вигляді розчинного YCl_3 . Замість гептамолібденату амонію використовували метавольфрамат амонію.

Отримували металевий порошок (що нижче згадується як Порошок 4), що складається з 20,45% Cu, 75% Fe, 1,8% Sn, 2,5% W, 0,25% Y_2O_3 (ці значення вказані з розрахунку тільки на металеву складову) і 0,44% кисню. Частинки порошку мали середній діаметр 2,1мкм (виміряний методом Фішера).

Порошок 4, $\text{Fe}_{75}\text{W}_{2,5}\text{Cu}_{20,45}\text{Sn}_{1,8}\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$, має склад в межах діапазону, що відповідає даному винаходу, і не містить Co і Ni.

Приклад 5: Випробування міцності неспеченого матеріалу і спікливості

Цей приклад стосується ряду випробувань для зіставлення спікливості Порошків 1, 2, 3 і стандартних зв'язувальних порошків. Випробуванням надавали також такі відомі порошки:

(a) Ультратонкий кобальтовий порошок (Umicore EF), виробництва фірми Umicore, який вважається стандартним порошком для виробництва алмазних інструментів, піддавали спіканню в тих самих умовах, що і леговані порошки. Umicore EF має середній розмір частинок (визначений методом Фішера) від 1,2мкм до 1,5мкм. Вміст кисню в ньому становить від 0,3% до 0,5%. Вміст Co в ньому не менше за 99,85% (за вирахуванням кисню), залишок складають неусувні домішки. Значення, отримані для Umicore EF, вказуються як контрольні показники.

(b) Cobalite® 601 виробництва Umicore. Ця назва відноситься до наявного на ринку легованого порошку, що складається з 10% Co, 20% Cu і 70% Fe.

(c) Cobalite® 801. Ця назва відноситься до іншого наявного на ринку легованого порошку виробництва Umicore, що складається з 25% Co, 55% Cu, 13% Fe і 7% Ni. Обидва порошки Cobalite® отримують за винаходом, описаним в патенті EP-A-0990056.

Для оцінки міцності неспеченого матеріалу проводили випробування контрольних порошків і Порошків 1-4 за Раттлером. Результати випробувань подані в Таблиці 1.

Таблиця

Міцність неспечених зв'язувальних порошків

Порошок	Показник за Раттлером, %
Umicore EF	<5
Cobalite® 601	<5
Cobalite® 801	<5
Порошок 1	<5
Порошок 2	<5
Порошок 3	<5
Порошок 4	<5

Ці результати показують, що міцність нових неспечених порошків так само висока, як міцність неспечених контрольних порошків.

Серію випробувань для зіставлення спікливості Порошків 1-4 і контрольних порошків виконували, як описано нижче. Пресовані заготовки в формі дисків діаметром 20мм спікали під тиском 35МПа протягом 3хв в графітових формах при різних температурах. Визначали відносну густину спечених зразків. Результати подані в Таблиці 2.

Таблиця 2

Відносна густина спечених порошків

Порошок	Густина (%) при температурі спікання			
	750°C	800°C	850°C	900°C
Umicore EF	95,4	97,1	97,6	97,5
Cobalite® 601	97,9	97,3	97,8	98,3
Cobalite® 801	96,7	97,7	97,2	97,2
Порошок 1	97,5	97,2	98,8	97,9
Порошок 2	99,4	99,5	99,7	99,7
Порошок 3	97,7	97,6	98,4	97,2
Порошок 4	98,2	98,3	98,7	98,5

Ці результати показують, що при спіканні нових порошків під тиском можна одержати значення густини, близькі до теоретичних для відповідних сплавів. Крім того, високі значення густини досягаються при відносно низьких температурах. Спікання при температурах вище за 850°C не спричиняє підвищення відносної густини Порошків 1-4.

Приклад 6: Механічні властивості сплавів Fe-Co-Ni-Mo-W-Cu-Sn

Цей приклад стосується серії випробувань для

зіставлення механічних властивостей Порошків 1-4 і контрольних порошків.

Пресовані заготовки в формі стрижнів розміром 55x10x10мм спікали в графітових формах при 800°C під тиском 35МПа протягом 3хв. Визначали твердість за Віккерсом і ударну в'язкість спечених зразків (за Шарпі). Результати цих вимірювань подані в Таблиці 3. Відповідні показники для аналогічних зразків Umicore EF, Cobalite® 601 і Cobalite® 801 приведені як контрольні.

Таблиця 3

Твердість і пластичність спечених порошків

Порошок	Твердість за Віккерсом (HV10)	Ударна в'язкість (Дж/см ²)
Umicore EF	280	87-123
Cobalite® 601	250	74
Cobalite® 801	221	77
Порошок 1	327	54
Порошок 2	240	48
Порошок 3	322	33
Порошок 4	221	55

Ці результати показують, що Порошки 1 і 3, що містять Со, за твердістю перевершують контрольні порошки. Ця підвищена твердість досягається без пониження граничних допустимих значень пластичності. Порошки 2 і 4, що не містять Со і Ні, виявилися цікавими заміниками контрольних порошків, при цьому вони мають перевагу відсутності металів, що вважаються шкідливими для навколишнього середовища.

Фіг.1 ілюструє повний діапазон потенційних можливостей винаходу. На ній зображена твердість зразків, отриманих спіканням легованих порошків, як функція відношення Со до Fe за відсут-

ності Ні. Всі порошки, використані для отримання даних, представлених на малюнку, були отримані за способами, що відповідають даному винаходу, і містили від 18% до 20% Cu. Для порошків, отриманих за даним винаходом, вміст Мо або W становив 5%, а вміст Sn - від 1,8% до 2%. Всі порошки спікали при 750°C, 800°C і 850°C. За отриманими трьома результатам для кожного порошку вибирали оптимальну температуру, що забезпечує найвищу твердість, за умови, що ударна в'язкість була не менше за 20Дж/см². Цю оптимальну твердість наносили на графік Фіг.1. З отриманих даних витікає, що зразки, отримані спіканням порошків, при-

готованих відповідно до даного винаходу, мають підвищену твердість в порівнянні із зразками, отриманими спіканням порошків, приготованих за тими самими методами, але без введення Sn, Ni, W або Mo. З іншого боку, зразки, отримані спіканням порошків, приготованих відповідно до даного винаходу, і які мають таку саму твердість, як зразки, отримані спіканням відомих порошків, містять меншу кількість Co.

Приклад 7: Властивості спечених порошків, що містять ODS

У цьому прикладі порошки за даним винаходом, що містять ODS, наприклад, Порошок 4, зіставляли з порошком, що також відповідає винаходу, але не містить ODS.

Пресовані заготовки в формі стрижнів розміром 55х10х10мм спікали в графітових формах при 800°C під тиском 35МПа протягом 3хв. Визначали твердість за Віккерсом, ударну в'язкість і густину спечених зразків. Результати цих вимірювань подані в Таблиці 4.

Таблиця 4

Вплив ODS

Порошок	Густина (%)	Твердість (HV10)	Ударна в'язкість (Дж/см ²)
Fe _{75,2} W _{2,5} Cu _{20,5} Sn _{1,8}	98,8	211	60
Fe ₇₅ W _{21,5} Cu ₂ O _{54,5} Sn _{1,58} (Y ₂ O ₃)O ₁₂₅ (*)	98,3	221	55
Fe _{74,8} W _{2,5} Cu _{20,4} Sn _{1,8} (Y ₂ O ₃) _{0,5}	99,3	227	42

*Порошок 4

Ці результати показують, що введення оксидного зміцнювача забезпечує підвищену твердість без погіршення спікливості при незначному пониженні пластичності.

Приклад 8: Вплив Sn і W

Цей приклад ілюструє вплив введення Sn на спікливість порошків і пластичність отриманих зразків. Виробники алмазних інструментів часто застосовують W або Mo для підвищення міцності і

твердості виробів, що випускаються. Для ілюстрації згаданого впливу був приготований легований порошок на основі Cobalite® 601, але з частковою заміною Fe на Mo і W. Зразки спікали в графітових формах під тиском 35МПа протягом 3хв при температурах відповідно 850°C і 900°C. Одержані результати зведені в Таблицю 5.

Таблиця 5

Густина і твердість спечених порошків, що не містять Sn

Порошок	Густина (%) при температурі спікання		Твердість (HV10)
	850°C	900°C	
Fe _{67,4} Co ₁₀ Cu ₂ Mo _{2,60}	89,7	93,0	266
Fe _{68,75} Co ₁₀ Cu ₂₀ W _{1,25}	94,1	96,1	229

Густина, отримана для порошків, що містять W або Mo, але не містять Sn, дуже низька для отримання якісних виробів.

З іншого боку, якщо масова частка Sn дуже велика, то вироби виходять крихкими внаслідок утворення δ-фази. Це видно з Таблиці 6. У цій таблиці подані значення ударної в'язкості для

трьох зразків, що містять 5% Sn і аналогічних за складом Порошкам 1-3. У всіх зразках відношення Sn/Cu дорівнює 0,25, тобто явно за межами діапазону, що відповідає даному винаходу. Зразки спікали в графітових формах під тиском 35МПа протягом 3хв при 800°C.

Таблиця 6

Ударна в'язкість спечених порошків з надмірним Sn

Порошок	Ударна в'язкість (Дж/см ²)
Fe ₆₃ Co ₉ Mo ₅ Cu ₁₈ Sn ₅	0,6
Fe ₇₀ Mo ₅ Cu ₂₀ Sn ₅	1,7
Fe ₆₃ Co ₉ W ₅ Cu ₁₈ Sn ₅	0,7

Пониження вмісту Sn відновлює пластичність за умови можливості запобігання дифузії Sn в графіт Fe, як видно з нижченаведеної таблиці. Порошки готували відповідно до винаходу, і заготовки

спікали в графітових формах під тиском 35МПа протягом 3хв при 800°C.

Таблиця 7

Механічні властивості спечених порошків, що містять Sn і W

Порошок	Густина (%)	Твердість (HV10)	Ударна в'язкість (Дж/см ²)
Fe ₇₇ Cu _{21,1} Sn _{1,9} (*)	99,7	195	5,8
Fe _{75,1} W _{2,5} Cu _{20,5} Sn _{1,9}	100	230	70
Fe _{73,2} W ₅ Cu ₂₀ Sn _{1,8}	99,7	235	93
Fe _{71,2} W _{7,5} Cu _{19,5} Sn _{1,8}	100	248	33
Fe _{69,3} W ₁₀ Cu _{18,9} Sn _{1,8}	97,0	239	20

*Порошок не за даним винаходом

Ці результати свідчать, що введення зміцнювального елемента в Fe-фазу необхідне для збереження пластичності. Ці дані також ясно показують, що гранична кількість введенного W становить біля 10%. При більш високих значеннях пластичність дуже низька.

Приклад 10: Отримання сплаву Fe-Co-W-Cu-Sn-(WC)

Готували напівпродукт за методикою Прикладу 3, але іншого складу. 20г цього напівпродукту нагрівали в присутності суміші газів, що подається зі швидкістю 100л/ч. Суміш складалася з 17% CO і 87% H₂. Програма нагрівання була такою:

- 50°C/хв до 300°C,
- 2,5°C/хв до 770°C.

Потім підтримували постійну температуру протягом 2 год, після чого атмосферу замінювали на 100% H₂ і витримували температуру 770°C ще протягом 1 год. Потім атмосферу замінювали на 100% N₂ і вимикали піч.

Отримували металевий порошок, що складається з 20% Cu, 58,5% Fe, 1,5% Sn, 10% W, 10% Co (ці значення вказані з розрахунку тільки на металеву складову) і 0,88% кисню. Рентгенографія показала присутність піків, відповідних WC, що свідчить про часткове перетворення W в WC. Час-

тинки порошку мали середній розмір (виміряний методом Фішера) 2,0мкм. Склад цього порошку лежить в межах діапазону, що відповідає даному винаходу.

Приклад 11: Інші склади, що відповідають винаходу

Застосовуючи методи, аналогічні описаним в Прикладах 1-4, отримували ряд легованих порошків системи Fe-Cu-Co-W-Mo-Sn-ODS. У таблиці 8 подані характеристики цих порошків, які після спікання при температурі 850°C або нижче мали ударну в'язкість за Шарпі більш ніж приблизно 20Дж/см². Всі ці продукти мали твердість 200 HV10 або вище. Склади всіх цих продуктів лежать в межах діапазону, що відповідає даному винаходу.

Приклад 12: Склади, що не відповідають винаходу

Застосовуючи методи, аналогічні описаним в Прикладах 1-4, отримували ряд легованих порошків системи Fe-Cu-Co-W-Mo-Sn-ODS. У таблиці 9 подані характеристики цих порошків, які після спікання при температурі 850°C або нижче мали ударну в'язкість за Шарпі менш ніж приблизно 20Дж/см². Всі ці продукти не охоплюються даним винаходом.

Таблиця 8

Інші склади, що відповідають винаходу (не містять Ni)

Порошок №	a % Fe	b % Co	a % Mo	e % W	f % Cu	g % Sn	h % ODS	f/g Cu/Sn	[a/(b+c+2d+2e)]-4h
5	70,2	5	5		18	1,8		10,0	4,7
6	72	10		5	12	1		12,0	3,6
7	58	10		10	20	2		10,0	1,9
8	58,5	10		10	20	1,5		13,3	2
9	59	10		10	20	1		20,0	2
10	57,5	10		6	24	2,5		9,6	2,6
11	58,5	10		2	26	3	0,5	8,7	2,2
12	60	10			26,5	3	0,5	8,8	4,0
13	61,9	10,5		5	21	1,6		13,1	3
14	65,3	11			22	1,7		12,9	5,9
15	60,2	15	5		18	1,8		10,0	2,4
16	59,2	15		4	20	1,8		11,1	2,6
17	58,2	15		5	20	1,8		11,1	2,3
18	57,2	15		6	20	1,8		10	2,1
19	55,7	15		7,5	20	1,8		11Д	1,9
20	54,2	15		9	20	1,8		ПД	1,6

Продовження таблиці 8

Порошок №	a % Fe	b % Co	a % Mo	e % W	f % Cu	g % Sn	h % ODS	f/g Cu/Sn	[a/(b+c+ 2d+2e)]-4h
21	56	18		6	18	2		9,0	1,9
22	59	18	3		18	2		9,0	2,5
23	57,7	20	2,5		18	1,8		10,0	2,3
24	55,2	20	5		18	1,8		10,0	1,8
25	52,7	20	7,5		18	1,8		10,0	1,5
26	53,5	20	5	0	20	1,5		13,3	1,8
27	53,2	20		5	20	1,8		11,1	1,8
28	53,5	20		5	20	1,5		13,3	1,8
29	54,8	20,1		1,5	21,5	2,1		10,2	2,4
30	56	21			21	2		10,5	2,7
31	56	21			21,5	1,9		11,1	2,7
32	52,7	25	2,5		18	1,8		10,0	1,8
33	84,75		4,5		10	0,75		13,3	9,4
34	79,3			5,3	14	1,4		10,0	7,5
35	77,5			7,1	14	1,4		10,0	5,5
36	76,2			5,1	17	1,7		10,0	7,5
37	74,5			6,8	17	1,7		10,0	5,5
38	75,2		5		18	1,8		10,0	7,5
39	69,4			10	18,9	1,7		11,1	3,5
40	75,1			2,5	19,9	2	0,5	10,0	13
41	74,5		5		20	0,5		40,0	7,5
42	74		5		20	1		20,0	7,4
43	74,6			3,9	20	1,5		13,3	9,6
44	73,5			5	20	1,5		13,3	7,4
45	76		2,5		20	1,5		13,3	15,2
46	74,6		3,9		20	1,5		13,3	9,6
47	73,5		5		20	1,5		13,3	7,4
48	73,2			5	20	1,8		11,1	7,3
49	73,1			4,9	20	2		10,0	7,5
50	71,5			6,5	20	2		10,0	5,5
51	76,64			1,17	20,3	1,64	0,25	12,4	31,8
52	74,8			2,5	20,4	1,8	0,5	11,3	13
53	75			2,5	20,45	1,8	0,25	11,4	14
54	75,2			2,5	20,5	1,8		11,4	15
55	70			4,7	23	2,3		10,0	7,4
56	68,5			6,2	23	2,3		10,0	5,5
57	66,9			4,5	26	2,6		10,0	7,4
58	65,4			6	26	2,6		10,0	5,5
59	68,5			2	26	3	0,5	8,7	15,1
60	68			2	26,5	3	0,5	8,8	15
61	64,35		3,4		30	2,25		13,3	9,5

Таблиця 9

Склади, що не відповідають винаходу

Порошок №	a % Fe	b % Co	a % Mo	e % W	f % Cu	g % Sn	h % ODS	f/g Cu/Sn	[a/(b+c+ 2d+2e)]-4h
62	59	9		10	17	5		3,4*	
63	59	9	10*		17	5		3,4*	2
64	63	9		5	18	5		3,6*	3,3
65	63	9	5		18	5		3,6*	3,3
66	56	9,5		6	25	3	0,5	8,3	0,6*
67	63,2	10		4,5	20	1,5	0,8	13,3	0,1*
68	63,5	10		4,5	20	1,5	0,5	13,3	1,3*
69	58,5	10	10*		20	1,5		13,3	2

Продовження таблиці 9

Порошок №	a % Fe	b % Co	a % Mo	e % W	f % Cu	g % Sn	h % ODS	f/g	$[a/(b+c+2d+2e)] \cdot 4h$
70	53,5	20		4,5	20	1,5	0,5	13,3	-0,2*
71	50,2	25	5		18	1,8		10,0	1,4*
72	70		5		20	5		4,0*	7
73	68,5		10*		20	1,5		13,3	4,4

* Дані не відповідають технічним вимогам

Приклад 13: Вплив механічного легування на здатність до спікання

У Таблицях 10а-10е здатність до спікання дрібнозернистих легованих порошків, отриманих відновленням напівпродуктів, зіставлена з відповідною характеристикою грубозернистих порошків, отриманих шляхом механічного легування. Порошки, отримані відновленням напівпродуктів, готували за способом, детально описаним в Прикла-

дах 1-3. Механічно леговані порошки отримували шляхом обробки сухої суміші порошків індивідуальних металів при 1000об/хв протягом 3 год у високоенергетичному кульовому млині Simoloyer CM8 виробництва фірми ZOZ GmbH (Німеччина). Порошки обох типів спікали в пресі для гарячого пресування протягом 3хв при вказаних у таблицях температурах під тиском 350бар (35МПа) і визначали густину отриманих зразків.

Таблиця 10а

Здатність до спікання порошків $Fe_{53,5}Co_{20}Mo_5Cu_{20}Sn_{1,5}$ за даним винаходом

Процес	Відновлення напівпродуктів	Механічне легування
Sympatec d50 (мкм)	7,3	51
Кисень (%)	0,16	0,45
Спікання (°C)	Відносна густина (%)	Відносна густина (%)
725	91	94
750	95	97
775	98	98
800	99	98

Таблиця 10б

Здатність до спікання порошків $Fe_{73,5}Mo_5Cu_{20}Sn_{1,5}$ за даним винаходом

Процес	Відновлення напівпродуктів	Механічне легування
Sympatec d50 (мкм)	16,2	52
Кисень (%)	0,44	0,41
Спікання (°C)	Відносна густина (%)	Відносна густина (%)
750	<80	99
800	85	99
850	99	99
900	99	99

Таблиця 10с

Здатність до спікання порошків $Fe_{74,5}Mo_4Cu_{20}Sn_{1,5}$ за даним винаходом

Процес	Відновлення напівпродукту	Механічне легування
Sympatec d50 (мкм)	18,3	28
Кисень (%)	0,41	0,39
Спікання (°C)	Відносна густина (%)	Відносна густина (%)
750	78	96
800	84	98
850	96	99
900	97	99

Таблиця 10d

Здатність до спікання порошків $\text{Fe}_{53,2}\text{Co}_{20}\text{W}_5\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{1,8}$ за даним винаходом

Процес	Відновлення напівпродукту	Механічне легування
Sympatec d50 (мкм)	9,8	55,8
Кисень (%)	0,28	0,50
Спікання (°C)	Відносна густина (%)	Відносна густина (%)
650	81	95
675	89	97
700	90	97
725	98	98

Таблиця 10e

Здатність до спікання порошків $\text{Fe}_{58,8}\text{Co}_{10}\text{W}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Sn}_{1,5}$ за даним винаходом

Процес	Відновлення напівпродукту	Механічне легування
Sympatec d50 (мкм)	9,4	54
Кисень (%)	0,30	0,32
Спікання (°C)	Відносна густина (%)	Відносна густина (%)
650	87	91
675	91	94
700	95	95
725	98	98

З Таблиць 10a-10e видно, що механічно легувані порошки можна ефективно спікати при температурах приблизно на 100°C нижче за температури, необхідні для порошків, отриманих

відновленням напівпродукту. Це стосується навіть випадків, коли порошки, отримані механічним легуванням, є значно більш грубозернистими, ніж порошки, отримані відновленням напівпродукту.

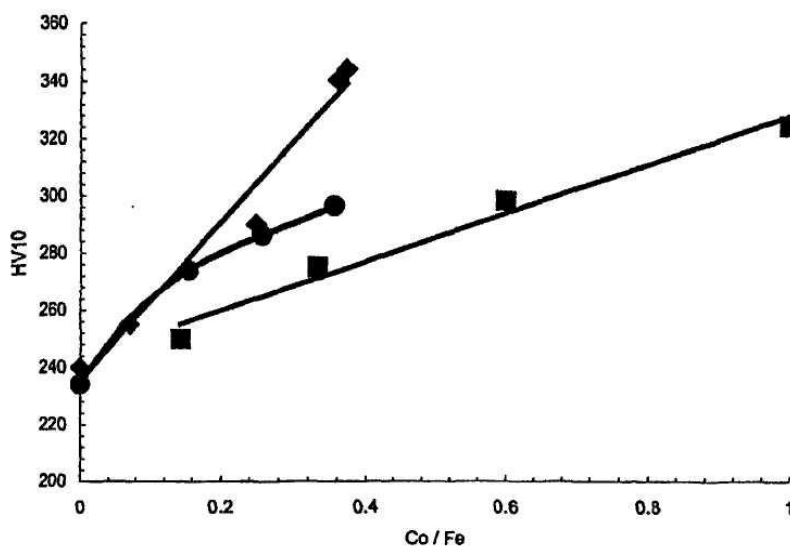


Fig.1