



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118912** (13) **C2**
(51) МПК

C22C 29/10 (2006.01)

B02C 19/18 (2006.01)

B22F 9/14 (2006.01)

B22F 3/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2017 07839	(72) Винахідник(и): Сизоненко Ольга Миколаївна (UA), Липян Євген Васильович (UA)
(22) Дата подання заявки: 26.07.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.03.2019	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ІМПУЛЬСНИХ ПРОЦЕСІВ І ТЕХНОЛОГІЙ НАН УКРАЇНИ, пр. Богоявленський, 43А, м. Миколаїв, 54018 (UA)
(41) Публікація відомостей про заявку: 11.02.2019, Бюл.№ 3	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2019, Бюл.№ 6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 111411 C2, 25.04.2016 UA 97890 C2, 26.03.2012 UA 111396 C2, 25.04.2016 US 2010108941 A1, 06.05.2010 CN 103826744 A, 28.05.2014 Влияние высоковольтной обработки порошковых композиций состава Fe-Ti-C и Fe-Ti-B-C на изменение их электрического сопротивления / О.Н. Сизоненко, Э.И. Тафтай, Н.С. Присташ и др. // Электрические контакты и электроды. – К.: ИПМ НАН України. – 2014. – С. 129-133

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБІДОТИТАНОВИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до порошкової металургії. Спосіб одержання карбідотитанових твердих сплавів, що включає підготовку шихти шляхом термічного синтезу лігатури з суміші порошків титану та заліза, який здійснюють одночасно з подрібненням лігатури та змішуванням її з матричним матеріалом дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків і матричний матеріал, що розміщують у вуглеводневій рідині, та наступну консолідацію шихти, згідно з винаходом, використовують суміш порошків, яка містить: титан - 26-90 мас. %, залізо - решта, а високовольтні електричні розряди здійснюють з питомою енергією $W_{\text{пит.}}$, яку вибирають в діапазоні від $W_{\text{пит.}}=8,3$ МДж/кг до $W_{\text{пит.}}=0,32 \cdot C_{\text{Ti}}$, МДж/кг, де C_{Ti} , % - кількість титану, що містить суміш порошків. Спосіб забезпечує отримання матеріалів з високою зносостійкістю.

UA 118912 C2

Винахід належить до порошкової металургії, а саме для одержання спечених безвольфрамів твердих сплавів для обробки металів різанням, тиском, для буріння гірських порід у нафтовидобувній, газовій та гірничодобувній промисловостях, як зносостійкі і штампові матеріали, а також для роботи при високих температурах та у агресивних середовищах.

Відомий спосіб одержання інструментальних твердих сплавів на основі легованого карбіду титану, що включає підготовку шихти карбідів, їх попередній синтез, очищення спеків від зневуглицьованого шару, подрібнення та просіювання, змішування з металами зв'язки, пресування заготовок, спікання у вакуумі при температурах 1350-1450 °C протягом 40 хвилин, за яким спечені вироби піддають термокомпресійній обробці при температурі 1450 °C, тиску аргону 3,0 МПа, час спікання від початку подачі газу, включаючи витримку, 75 хвилин [патент № 85226 Україна, МПК C22C 29/10, опубл. 11.11.2013, Бюл. № 21].

Ознаками, які збігаються з суттєвими ознаками винаходу, що заявляється, є підготовка шихти, синтез карбіду, подрібнення, змішування з металами зв'язки, консолідація (пресування заготовок, спікання).

Причиною, що перешкоджає одержанню очікуваного технічного результату, є те, що спосіб передбачає легування карбіду титану дорогими компонентами (зокрема, VC, NbC, WC); виконання додаткової термокомпресійної обробки спеченого матеріалу в атмосфері аргону; виконання окремих послідовних операцій (замість одночасних) підготовки шихти карбідів, їх попереднього синтезу, очищення спеків від зневуглицьованого шару, подрібнення та просіювання, змішування з металами зв'язки, що призводить до підвищення трудомісткості та вартості одержуваних матеріалів.

Найбільш близьким за сукупністю ознак до способу, що заявляється, є спосіб виготовлення металоматричних композиційних матеріалів, який включає підготовку шихти шляхом термічного синтезу лігатури з суміші порошків, подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом та наступну консолідацію шихти, за яким термічний синтез лігатури, подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом здійснюють одночасно дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків та матричний матеріал, що розміщують у вуглеводневій рідині [патент № 111411 Україна, МПК B02C 19/18, B22F 9/14, B22F 3/14, C01B 31/30, C22C 21/00, C22C 1/04, опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8].

Ознаками, які збігаються з суттєвими ознаками винаходу, що заявляється, є підготовка шихти шляхом термічного синтезу лігатури з суміші порошків, подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом та наступна консолідація шихти, за яким термічний синтез лігатури, подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом здійснюють одночасно дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків та матричний матеріал, що розміщують у вуглеводневій рідині.

Причиною, що перешкоджає одержанню очікуваного технічного результату, є невизначеність співвідношення складу порошкової суміші та матричного матеріалу, а також питомої енергії дії високовольтними електричними розрядами на суміш порошків та матричний матеріал, через що є неможливим цілеспрямоване створення матеріалу із заздалегідь заданими властивостями, зокрема твердих сплавів.

В основу винаходу, що заявляється, поставлено задачу удосконалення способу одержання карбідтитанових твердих сплавів шляхом визначення складу вихідної суміші порошків та необхідної питомої енергії високовольтних електричних розрядів, що дозволить змінювати співвідношення вмісту твердої фази та матричного матеріалу при підготовці шихти та подальшій консолідації, і за рахунок цього керувати функціональними властивостями одержуваного матеріалу. Крім того, спосіб дозволить виключити необхідність у використанні дорогих і дефіцитних легуючих компонентів.

Суть винаходу, що заявляється, полягає в тому, що у способі одержання карбідтитанових твердих сплавів, що включає підготовку шихти шляхом термічного синтезу лігатури з суміші порошків титану та заліза, який здійснюють одночасно з подрібненням лігатури та змішуванням її з матричним матеріалом дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків і матричний матеріал, що розміщують у вуглеводневій рідині, та наступну консолідацію шихти, згідно з винаходом, використовують суміш порошків, яка містить: титан - 26-90 мас. %, залізо - решта, а високовольтні електричні розряди здійснюють з питомою енергією $W_{\text{пит.}}$, яку вибирають в діапазоні від $W_{\text{пит.}}=8,3$ МДж/кг до $W_{\text{пит.}}=0,32 \cdot C_{\text{Ti}}$ МДж/кг, де C_{Ti} , % - кількість титану, що містить суміш порошків.

Розкриваючи причинно-наслідковий зв'язок між ознаками способу, що заявляється, і технічним результатом, що досягається, необхідно відзначити наступне.

Тверді сплави з залізною (сталевою) матрицею в залежності від вмісту твердої фази можна розділити на дві групи: 1) тверді сплави, багаті металом, містять близько 40-60 об. % (30-50

мас. %) карбіду титану і 2) тверді сплави, багаті твердою фазою, містять близько 60-95 об. % (50-92 мас. %) карбіду титану [Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. - Таллинн: Валгус, 1991. - 164 с.]. Таким чином, тверді сплави можуть вміщувати від 30 до 92 мас. % карбіду титану, причому зі зростанням його кількості зазвичай збільшуються твердість та зносостійкість, проте зменшуються в'язкість та пластичність. Виходячи з цього, мінімальна кількість титану з порошкової суміші, що вступить у повну реакцію карбідизації, повинна складати не менше ніж 26 мас. % для утворення 30 мас. % карбіду титану (мінімальної кількості для твердих сплавів). Максимальна кількість титану у порошковій суміші, що вступить у повну реакцію карбідизації, не повинна перевищувати 90 мас. % (що відповідає 92 мас. % утвореного карбіду титану).

Тому для здійснення способу використовують суміш порошків, яка містить: титан - 26-90 мас. %, залізо - решта.

Експериментально були одержані значення зв'язку питомої енергії і кількості титану у складі шихти, які можна спрощено апроксимувати лінійною залежністю, яка описується наступним співвідношенням: $W_{\text{пит.}} = 0,32 \cdot C_{\text{Ті}}$, МДж/кг, де $C_{\text{Ті}}$ - кількість титану, що містить суміш порошків. При цьому дія високовольтними електричними розрядами з недостатньою питомою енергією не дозволить одержати необхідну кількість карбіду титану, а з надмірною спричинить утворення вуглецю, що не зможе вступити в реакцію карбідизації, що призведе до різкого погіршення властивостей твердих сплавів. У випадку, коли кількість утвореного карбіду титану перевищує 30 мас. %, але не весь титан у складі суміші вступив у реакцію карбідизації, останній після консолідації матеріалу разом із залізом відіграє роль матриці, підвищуючи в'язкість та пластичність. Тому мінімальна питома енергія обмежується значенням $W_{\text{пит.}} = 0,32 \cdot 26 = 8,32$ МДж/кг, а максимальна - $W_{\text{пит.}} = 0,32 \cdot C_{\text{Ті}}$, МДж/кг, де $C_{\text{Ті}}$ - кількість титану, що містить суміш порошків.

Таким чином, ознаки "використовують суміш порошків, яка містить: титан - 26-90 мас. %, залізо - решта, а високовольтні електричні розряди здійснюють з питомою енергією $W_{\text{пит.}}$, яку вибирають в діапазоні від $W_{\text{пит.}} = 8,3$ [МДж/кг] до $W_{\text{пит.}} = 0,32 \cdot C_{\text{Ті}}$ [МДж/кг], де $C_{\text{Ті}}$ [%] - кількість титану, що містить суміш порошків" дозволять змінювати співвідношення вмісту твердої фази та матричного матеріалу при підготовці шихти та подальшій консолідації, і за рахунок цього керувати функціональними властивостями одержуваного матеріалу.

Суть винаходу пояснюється кресленнями, де

на Фіг. 1 наведено залежність зміни твердості матеріалів, консолідованих з порошкової суміші початкового складу 80 мас. % Ті + 20 мас. % Fe в залежності від питомої енергії високовольтних електричних розрядів при підготовці шихти;

на Фіг. 2 - значення зносостійкості при абразивному зношуванні твердого сплаву марки ВК8 та залежність її зміни для матеріалів, консолідованих з порошкової суміші початкового складу 80 мас. % Ті + 20 мас. % Fe від питомої енергії високовольтних електричних розрядів;

на Фіг. 3 - Фіг. 4 - діаграми напруження, швидкості та енергії деформації для матеріалів, консолідованих з порошкової суміші початкового складу 80 мас. % Ті + 20 мас. % Fe при різних питомої енергії високовольтних електричних розрядів.

Спосіб здійснюють таким чином.

Визначають склад початкової суміші порошків, виходячи з того, що вона повинна містити: титан - 26-90 мас. %, залізо - решта.

Вибирають питому енергію високовольтних електричних розрядів в діапазоні від $W_{\text{пит.}} = 8,3$ МДж/кг до $W_{\text{пит.}} = 0,32 \cdot C_{\text{Ті}}$, МДж/кг, де $C_{\text{Ті}}$ % - кількість титану, що містить суміш порошків.

Порошки, необхідні для створення лігатури, та матричний матеріал завантажують у розрядну камеру-реактор у необхідних пропорціях, після чого камеру заповнюють вуглеводневою рідиною та герметизують.

Отримана дисперсна система піддається дії високовольтних електричних розрядів з визначеною питомою енергією.

У камері відбувається синтез мікро- та нанорозмірних частинок з підвищеним рівнем вільної енергії і, як наслідок, з підвищеною здатністю до інтенсивної взаємодії з нановуглецевими частинками - продуктами піролізу вуглеводневої рідини плазмовим каналом розряду, за рахунок виділення необхідних дисперсних фаз карбіду титану лігатури при дії високовольтного електричного розряду штучно створюється гетерогенність середовища. Лігатура не додається механічно до шихти, а синтезується під дією високовольтного електричного розряду. Одночасно з термічним синтезом лігатури відбувається подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків та матричний матеріал у вуглеводневій рідині. При цьому, в залежності від складу порошкової суміші і питомої

енергії дії високовольтними електричними розрядами, шихта складається з карбіду титану та заліза або карбіду титану, заліза та титану.

Після дії високовольтними електричними розрядами розрядна камера розгерметизовується і одержана суспензія зливається з реактора, розділяється на тверду та рідку фази шляхом центрифугування та/або фільтрації та висушується.

Отримана порошкова шихта консолідується шляхом пресування у формі-матриці та спікання виробу з карбідотитанового твердого сплаву. При цьому, в залежності від складу порошкової суміші і питомої енергії дії високовольтними електричними розрядами, твердою фазою є карбід титану, а матрицею - залізо або залізо і титан.

Конкретний приклад

Спосіб було реалізовано при обробці суміші порошків, що містила 80 мас. % титану та 20 мас. % заліза.

Розрахунковий діапазон питомої енергії високовольтних електричних розрядів складає від $W_{\text{пит.}}=8,3$ МДж/кг до $W_{\text{пит.}}=0,32 \cdot C_{\text{Ti}}=0,32 \cdot 80=25,6$ МДж/кг.

Суміш порошків масою 222 грамів складу 177,6 г титану (основа лігатури та матричний матеріал) та 44,4 г заліза (матричний матеріал) завантажували в розрядну камеру, заливали 1,5 дм^3 гасу та оброблювали високовольтними електричними розрядами з питомою енергією 4, 5; 9; 18 та 27 МДж/кг. При цьому за рахунок піролізу вуглеводневої рідини плазмовим каналом розряду відбувався синтез нановуглецю, а термічний синтез лігатури, подрібнення лігатури і змішування її з матричним матеріалом здійснювалось одночасно дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошків та матричний матеріал, що був розміщений у вуглеводневій рідині.

Після дії високовольтними електричними розрядами розрядна камера розгерметизовувалась і одержана суспензія зливалась з реактора, розділялась на тверду та рідку фази шляхом фільтрації та висушувалась.

Отриману порошкову шихту консолідували методом іскрового плазмового спікання [див. патент № 101575 Україна, МПК B22F 3/14, B22F 3/105. Пристрій для іскроплазмового спікання порошків, опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7] у формі-матриці при наступних параметрах: температура спікання - 1100 °С, час витримки - 270 секунд, тиск витримки – 60 МПа.

Для одержаних матеріалів було виконано дослідження твердості, зносостійкості до абразивного зношування на алмазному колі та динамічної міцності за методом Гопкінсона-Кольского.

Середні значення твердості зразків, консолідованих з шихти, отриманої при значеннях питомої енергії впливу 4,5; 9 і 18 МДж/кг становлять відповідно 82; 83,5 і 84,0 HRA (див. Фіг. 1). Склад шихти, отриманої при високовольтній електророзрядній дії з $W_{\text{пит.}}=27$ МДж/кг за рахунок утворення зайвого вуглецю, що утворився при розкладанні карбіду титану, який потрапив в плазмові канали, призводить до суттєвого зменшення середнього значення твердості спеченого з неї матеріалу до 59,5 HRA.

Для зразків, спечених з вихідного порошку, втрата маси при абразивному зношуванні з використанням алмазного кола як контртіла m_w складає 4,2 г на 1 км шляху (див. Фіг. 2, стовпчики 2). Обробка порошків при значеннях питомої енергії 4,5 і 9 МДж/кг призводить до підвищення опору абразивному зносу консолідованого з такою шихти матеріалу - $m_w=3,1$ г/км. Підвищення питомої енергії обробки до 18 МДж/кг сприяє зниженню втрати маси компакту до 1,5 г/км. Подальше підвищення питомої енергії до 27 МДж/кг призводить до різкого падіння зносостійкості спеченого з такою шихти матеріалу - до $m_w=6$ г/км.

При цьому проведені випробування при абразивному зношуванні для зразка зі сплаву марки ВК8 показали, що для промислового твердого сплаву спостерігається значне абразивне зношування - втрата маси склала ~8,5 г на 1 км шляху (див. Фіг. 2, стовпчик 1). У цих умовах отримані зразки карбідотитанового твердого сплаву перевершують промислові тверді сплави за зносостійкістю.

Дослідження динамічної міцності консолідованих зразків показало, що для зразка, консолідованого з порошку, обробленого при питомій енергії впливу 4,5 МДж/кг, при швидкості деформування $\sim 800 \text{ с}^{-1}$ (див. Фіг. 3, крива 2) величина динамічного межі міцності склала ~ 1250 МПа (див. Фіг. 3, крива 1), енергія деформування в момент початку руйнування склала 50 МДж/м³ (див. Фіг. 3, крива 3). Зразки, спечені з порошку, обробленого при питомій енергії впливу 9 і 18 МДж/кг, при швидкостях деформування, що доходять до ~ 400 і $\sim 800 \text{ с}^{-1}$ відповідно, не зруйнувалися, максимальна енергії деформації при цьому становила відповідно ~ 40 і ~ 70 МДж/м³. (див. Фіг. 4 та Фіг. 5 відповідно) Для зразка, консолідованого з порошку, обробленого при питомій енергії впливу 27 МДж/кг при швидкості деформування $\sim 800 \text{ с}^{-1}$ внаслідок наявності

в складі надлишкового вуглецю різко знижується величина динамічного межі міцності до ~300 МПа, а енергія деформування в момент початку руйнування до 10 МДж/м³ (див. Фіг. 6).

- 5 Дані що властивостей матеріалів зведено у таблицю, що додається. Розглядаючи комплекс функціональних властивостей розглянутих матеріалів, можна зробити висновок, що матеріали, одержані за способом, що заявляється, дійсно відносяться до класу карбідотитанових твердих сплавів та мають оптимальні функціональні характеристики.

Таблиця

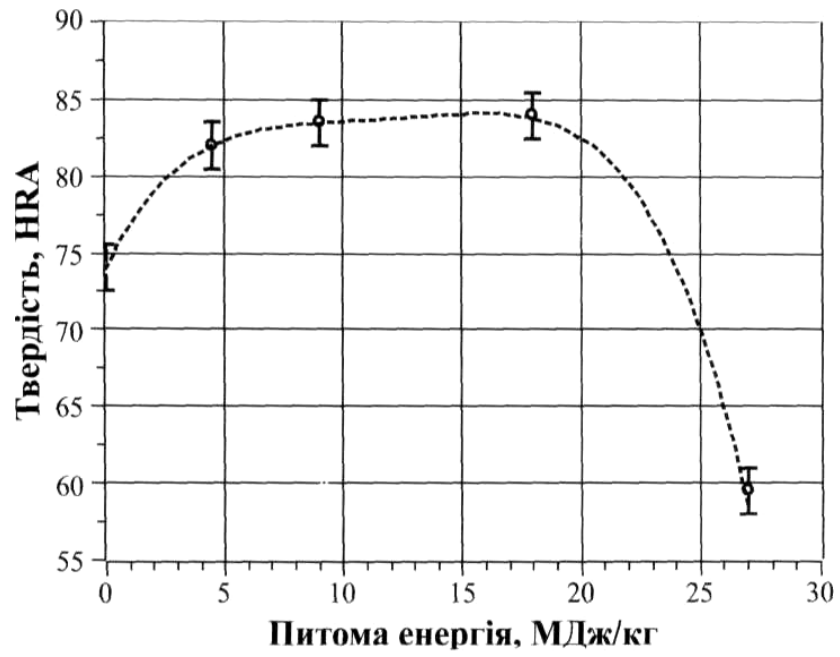
Властивості одержуваних матеріалів

Питома енергія впливу, МДж/кг	Розрахунковий вміст карбіду титану, мас. %	Твердість, HRA	Втрата маси при абразивному зношуванні, кг/км	Динамічна міцність, МПа
Вихідний порошок	0	74,0	4,2	-
4,5	20,5	82,0	3,1	1250
9	34	83,5	3,0	Не зруйнувався
18	61	84,0	1,5	Не зруйнувався
27	83 (та надлишковий вуглець)	59,5	6	300
ВК8 за ГОСТ 3882-74	0 (~92 % WC)	88,0	8,5	-

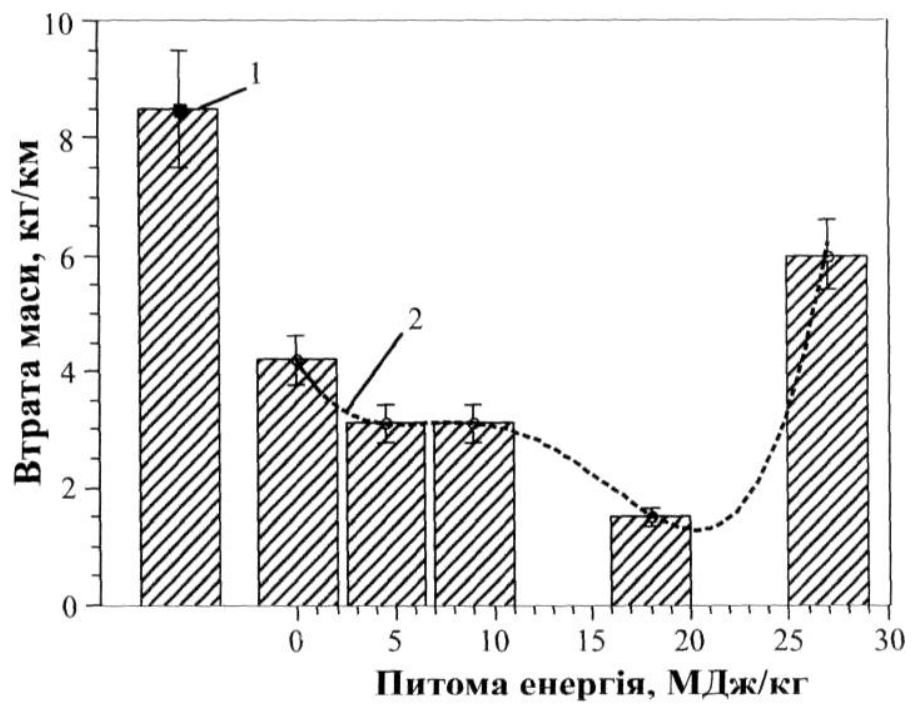
- 10 Таким чином, спосіб виготовлення карбідотитанових твердих сплавів дозволить змінювати співвідношення вмісту твердої фази та матричного матеріалу при підготовці шихти та подальшій консолідації, і за рахунок цього керувати функціональними властивостями одержуваного матеріалу. Крім того, спосіб дозволить виключити необхідність у використанні дорогих і дефіцитних легуючих компонентів.

15 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

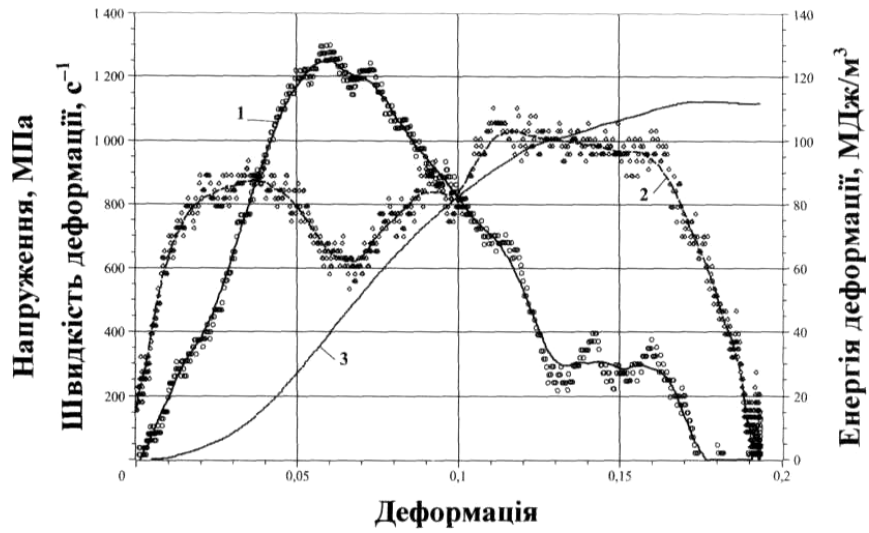
- Спосіб одержання карбідотитанових твердих сплавів, що включає підготовку шихти шляхом термічного синтезу лігатури з суміші порошоків титану та заліза, який здійснюють одночасно з подрібненням лігатури та змішуванням її з матричним матеріалом дією високовольтними електричними розрядами на суміш порошоків і матричний матеріал, що розміщують у вуглеводневій рідині, та наступну консолідацію шихти, який **відрізняється** тим, що використовують суміш порошоків, яка містить: титан - 26-90 мас.%, залізо - решта, а високовольтні електричні розряди здійснюють з питомою енергією $W_{\text{пит.}}$, яку вибирають в діапазоні від $W_{\text{пит.}}=8,3$ МДж/кг до $W_{\text{пит.}}=0,32 \cdot C_{\text{Ti}}$, МДж/кг, де C_{Ti} , % - кількість титану, що містить суміш порошоків.



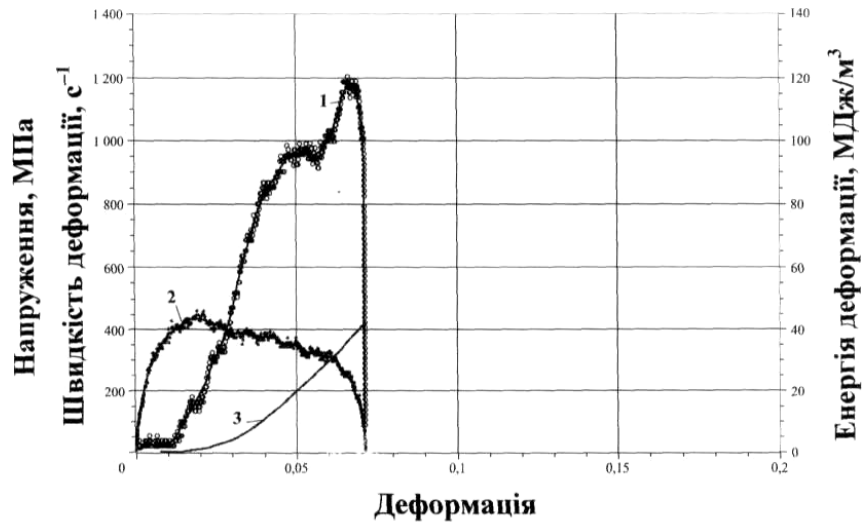
Фіг. 1



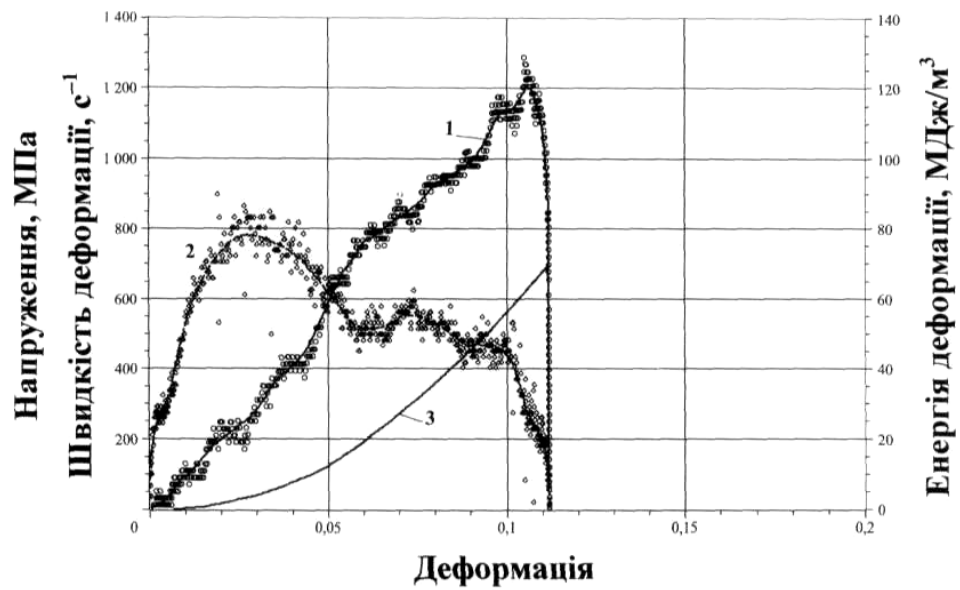
Фіг. 2



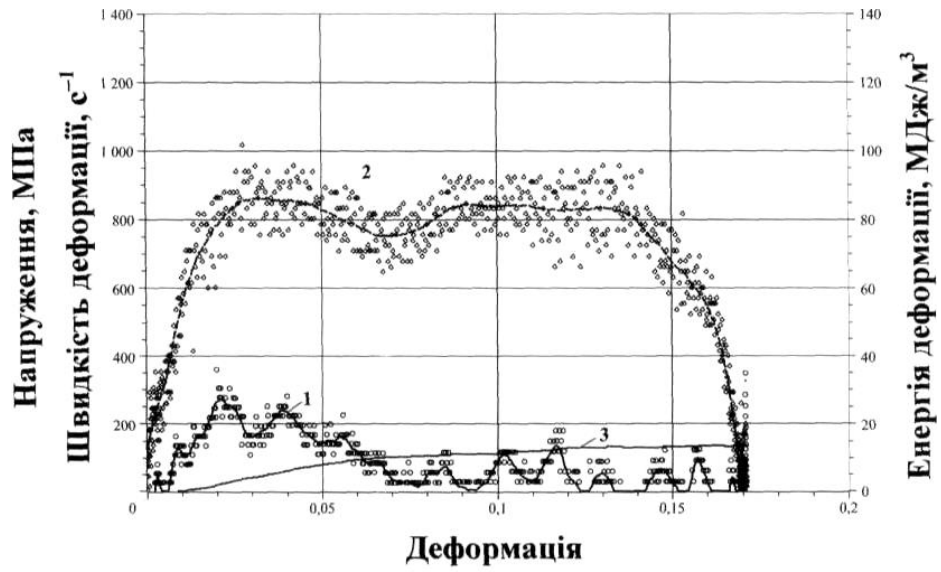
Фіг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601