



(19) **UA** (11) **31 279** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 22F 1/02, 1/08, C 23G 5/00,**
C 23F 1/12

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98074132, 28.07.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.05.2003

(46) Дата публикации: 15.05.2003

(72) Изобретатель:

Бондаренко Владимир Петрович, UA,
Мартынова Людмила Михайловна, UA

(73) Патентовладелец:

Институт сверхтвердых материалов им. В. М.
Бакуля Национальной Академии Наук Украины,
UA

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПРИПОЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области регенерации твердосплавных изделий с припоем на основе меди. В соответствии с предложенным способом, на обрабатываемую поверхность влияют водородной газовой средой при температуре $1250 \div 1400^\circ\text{C}$ на протяжении $2,0 \div 5,0$ часов. Изобретение обеспечивает отсутствие остатков припоя на поверхности твердосплавных изделий,

исключение затрат W и Co, значительное удешевление процесса регенерации.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **31 279** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 22F 1/02, 1/08, C 23G**
5/00, C 23F 1/12

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 98074132, 28.07.1998

(24) Effective date for property rights: 15.05.2003

(46) Publication date: 15.05.2003

(72) Inventor:

Bondarenko Volodymyr Petrovych, UA,
Martynova Liudmyla Mykhailivna, UA

(73) Proprietor:

Institute of Super-Hard materials named by
V.M. Bakul of Ukrainian National Academy of
Sciences, UA

(54) **REFRACTORY ARTICLES WITH SOLDER ON COOPER BASE REGENERATION METHOD**

(57) Abstract:

The invention relates to the refractory articles with solder on a cooper base regeneration method. In accordance with the method proposed on the surface of treatment a hydrogen gas environment is applied at the temperatures $1250 \div 1400^{\circ}\text{C}$ during $2,0 \div 5,0$ hours. The invention provides absence of the

solder rest on the refractory articles surface, excluding of W and Co expenditure, and considerable regeneration process cost decreasing.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 5, 15.05.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **31 279** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 22F 1/02, 1/08, C 23G 5/00,**
C 23F 1/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98074132, 28.07.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.05.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.05.2003

(72) Винахідник(и):

Бондаренко Володимир Петрович, UA,
Мартінова Людмила Михайлівна, UA

(73) Власник(и):

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М.
Бакуля Національної Академії Наук України, UA

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ТВЕРДОСПЛАВНИХ ВИРОБІВ З ПРИПОЄМ НА ОСНОВІ МІДІ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до галузі регенерації
твердосплавних виробів з припоєм на основі міді.
Згідно з запропонованим способом, на поверхню,
що обробляється впливають водневим газовим

середовищем при температурі $1250 \div 1400^{\circ}\text{C}$
протягом $2,0 \div 5,0$ годин. Винахід забезпечує
відсутність залишків припою на поверхні
твердосплавних виробів, виключення витрат W і
Co, значне здешевлення процесу регенерації.

Опис винаходу

Винахід стосується області регенерації твердосплавних виробів, в тому числі відпрацьованого твердосплавного інструмента з припоєм на основі міді і може бути використаний при створенні технології ресурсозбереження при переробці відходів твердих сплавів.

Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого є спосіб регенерації твердосплавних виробів з припоєм на основі міді з поверхні деталей [див. Л.Г. Зальцман, С.М. Черная. Спутник гальваника. - Киев: "Техника". 1989. - стр. 47, 49 табл. 17, состав №1], згідно якому на поверхню твердосплавних виробів з припоєм на основі міді або її сплавів впливають хімічними реагентами шляхом травлення у розчинах концентрованих кислот; сірчаної (500г/л), азотної (500г/л) та соляної (5 - 10г/л) при температурі 15 - 30°C впродовж 0,17хв. В залежності від концентрації розчинів поверхня виробу після травлення може бути матовою або блискучою.

При відтворенні цього способу при розчиненні міді на поверхні твердосплавних виробів, недоліками його є втрати W та Co, тому що Co легко розчиняється у сірчаній, соляній та азотній кислотах, а на W діє концентрована сірчана кислота вже при 20°C [див. Справочник по редким металлам. М.: Изд-во "Мир", 1965. стр.150, 299]. Використання хімічних агресивних реактивів - концентрованих кислот: сірчаної, азотної та соляної потребує спеціального апаратурного оформлення, спецодягу, дорогого реагентного забезпечення, екологічного захисту, утилізації технічних розчинів, а при вибраних в цьому процесі режимах травлення неможливо повністю видалити припій.

В основу винаходу поставлено задачу такого вдосконалення способу регенерації твердосплавних виробів з припоєм при якому забезпечується технічний результат - відсутність залишків припою на поверхні твердосплавних виробів, котрі потім передаються на термохімічну переробку по технології, розробленій у ІНМ НАН України, яка забезпечує якість регенованих твердих сплавів на рівні державних стандартів, виключення втрат W і Co та багаторазове використання дорогої і дефіцитної вторинної сировини, тобто найбільш дешева, без використання кислот технологія видалення залишків припою.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі регенерації твердосплавних виробів з припоєм на основі міді шляхом впливу на поверхню, що обробляється хімічними реагентами згідно винаходу в якості хімічних реагентів використовують водневе газове середовище при температурі 1250 ÷ 1400°C протягом 2,0 - 5,0 годин.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що з'являються і технічними результатами, що досягаються, полягає у наступному.

Особливість припоїв на основі міді та її сплавів обумовлена хімічною стійкістю оксидів, розчиненням або відновленням оксидів при нагріві, складом у сплавах елементів, які легко випаровуються; цинк, кадмій, марганець, схильністю міді, яка містить кисень і деяких її сплавів до водородної ламкості при нагріві в печах в середовищі водня.

В процесі регенерації у водневому середовищі твердосплавних виробів з припоєм, що містять міді (Cu) - 54,3%; цинку (Zn) - 33,7%, при температурі плавлення Zn - 419°C, він випаровується, на поверхні залишається тільки мідь.

Водень розчиняється у твердій міді при температурі 450 - 468°C та в рідкій міді при температурі вище 900°C. Можливість вбирання водню обумовлена дисоціацією водяних парів що містяться у повітрі. Водневі атоми, які розчиняються у металі, розміщуються у міжвузільях кристалевої ґратки. Розчинність водню із зниженням температури. При затвердженні починається стрибкоподібне вмісту водню. Розчинність водню у твердої міді обумовлює певні напруги у її кристалевій ґратці.

Особливо негативно водень впливає на мідь, яка містить кисень, що потрапляє у латунь при напайці твердосплавних виробів із державки. Така мідь після відпалений у водні при температурі 1250 - 1400°C або відновленій атмосфері, що містить водень, наприклад H_2 , $H_2 + CH_4$, становиться крихкою і розтріскується, що у промисловості відомо під назвою "водневої хвороби".

Було здійснено цей процес при наявності на поверхні в якості припою у складі: міді - 3 - 5%, Zn - 87 - 85%, Al - 8%. Показники процесу аналогічні в таблиці при використанні будь якого припою на основі міді.

Таким чином, описані явища приводять до остаточної очистки поверхні твердосплавних виробів від припою. При цьому вміст W та Co залишається незмінним при цих режимах відпалу у водневому середовищі, тому що водневе середовище є захисним від окислення цих металів, а температурно-часові фактори адекватні технологічним режимам створення твердого сплаву в процесі спікання.

Крім того, використання замість агресивних хімічних реагентів відпалу у водневому середовищі призведе до значного підвищення екологічності процесу та його здешевлення. Вартість робіт по видаленню припою з поверхні твердосплавних пластин BK15 (1кг відходів, 30г припою) хімічним травленням складає 10 - 12грн, термообробкою у водневому газовому середовищі - 8грн.

Приклад 1. На поверхні твердосплавної пластини вагою 38г, покриту припоєм, що містить латунь Л60 (міді - 54,3%; цинку - 33,7%) впливають газовим середовищем розміщення її у горизонтальній трубчатій водновій печі і витримують 3,5 години при температурі 1300°C, розхід 3 - 3,5м³/г. Після обробки поверхня пластини стає чистою від припою, з металевим блиском. Хімічний склад поверхні, вивчено на растровому мікроскопі "Camscan-4DV" з приставкою "Zink - 760" складає: W - 37,5%; Co - 11,5%; Fe - 0,10%; Mn - 0%; Cu - 0,3%; Zn - 0%; Ni - 0,06%; Al - 0,2%; Cl - 0,65%; C - 0%. На поверхні пластини візуально можна визначити, що немає залишків припою.

Приклада конкретного застосування винаходу при граничних і виході за граничні значення режимів процесу та згідно прототипу наведено у таблиці. Умови реалізації винаходу, що заявляється в усіх прикладах постійні.

Технологічні хімічного травлення поверхні твердосплавної пластини, за прототипом (приклад 6), що покрита залишками припою видалити повністю не дозволяє, а повторне травлення буде призводити до розчинення Co та W та їх втрат.

Зняття припою відпалом у водневому газовому середовищі при температурах 1250 - 1300°C з витримкою 2,0 - 3,5г призводить до повного видалення припою з поверхні пластин, що показує візуальним огляд та результати хімічного аналізу поверхні пластини після обробки (див.табл. приклади 1, 2, 3).

Приклади, наведені в табл. при виході за граничні значення (див. табл., 4, 5) показують, що після обробки при 1250°C і 1450°C впродовж 1 або 6 годин мідь розтікається по поверхні пластин з обох боків рівномірним шаром, тому що при цих режимах регенерувати пластину неможливо.

Таблиця																
Результати видалення припою з поверхні твердосплавних пластин																
Об'єкт випробувань	№ п/п	Резими обробки		Хімічні реагенти	Хімічний склад % поверхні пластини після регенерації										Примітка	
		T, °C	τ, ч		W	Co	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Al	Cl	C		
Винахід, що заявляється	1	1300	3,5	H ₂	87,5	10,0	0,10	0	0,3	0	0,06	0,2	0,06	0	Припій знятий з поверхні пластини	
	2	1400	5,0	H ₂	92,0	7,5	0,03	0	0,2	0	0,142	0	0	0	"-	
	3	1250	2,0	H ₂	84,2	13,9	0	0,56	0,3	0	0,40	0,4	0	0	"-	
	4	1200	1,0	H ₂	-	не вивчали									Пластини з обох боків покриті рівномірним шаром міді	
	5	1450	6,0	H ₂	"-									Припій не знятий		
Прототип (Л.Г.Зальцман, С.М. Черная Спутник гальваніка. Киев, "Техника". 1989 С. 47 - 49, табл.17, состав №2	6	15-30	0,17хв	сірчана кислота конц. 500г/л азотна кислота конц. - 50 - 10г/л	74	7,0	0,03	0,09	20	0,5	0,38	0,33	0,03	3,48	Припій знятий неповністю на поверхні пластини є невеликі залишки Cu	

Формула винаходу

Спосіб регенерації твердосплавних виробів з припоєм на основі міді, згідно з яким на поверхню, що обробляється, впливають хімічними реагентами, який відрізняється тим, що в якості хімічних реагентів використовують водневе газове середовище при температурі 1250 - 1400°C протягом 2,0 ÷ 5,0 годин.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.