

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

127 331

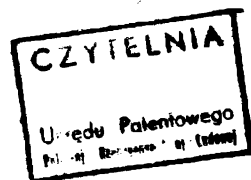
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 05 02 (P. 223 962)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 13

Opis patentowy opublikowano: 1986. 02. 28



Int. Cl.³

C22C 29/00

B22F 7/02

Twórcy wynalazku: Thomas Eugene Hale, Roy Carl Lueth

Uprawniony z patentu: General Electric Company, Schenectady (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Spiek węglkowy

1

Przedmiotem wynalazku jest spiek węglkowy. Spieki węglkowe są powszechnie stosowane dzięki połączeniu takich właściwości jak twardość, wytrzymałość, odporność na zużycie, co umożliwia zastosowanie ich do wytwarzania narzędzi skrawających, matryc cięgowych i elementów narażonych na zużycie.

Do wytwarzania elementów narażonych na ścieranie się oraz do cięcia metali nieżelaznych stosuje się stopy WC-Co dzięki ich wysokiej wytrzymałości oraz dużej odporności na zużycie.

Do obróbki skrawaniem stali stosuje się stopy WC-TiC-TaC-Co, TiC-Ni lub Ti-Ni-Mo, z uwagi na ich mniejszą skłonność do reagowania z elementami stalowymi przy dużych prędkościach skrawania.

Użycie innych węglków niż WC powoduje zwykle znaczne zmniejszenie wytrzymałości wyrobu, co ogranicza zastosowanie dodatków w postaci TiC lub innych węglków. Przy dużej zawartości TiC w stopie zmniejsza się odporność wyrobu na szkodliwe działanie otoczenia.

Znane jest nakładanie na spieki węglkowe powłok z węglków, azotków lub węglikoazotków, w celu polepszenia ich odporności na zużycie oraz toczenia metali. Stwierdzono jednak, że powłoki takie nie mają dostatecznej twardości w przypadku zużycia przez ścieranie, które występuje przy wierceniach skał lub urabianiu węgla. Ponadto wyroby powleczone węglkami, azotkami lub węglikoazot-

2

kami nie mogą być lutowane do uchwytów stalowych, ponieważ ciekła lutownina twarda nie zwilża powłok z węglków, azotków lub węglikoazotków.

Lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie powłok zawierających borki. Powłoki zawierające borki takie jak, TiB₂ są twardsze niż powłoki zawierające węgliki lub azotki takie jak TiC i TiN i dlatego znajdują lepsze zastosowanie przy urabianiu węgla i wierceniu skał, tam, gdzie wyroby są narażone na zużycie przy ścieraniu. Powłoki zawierające borki ulegają łatwemu zwilżeniu przez lutownicę, co umożliwia ich przylutowanie do uchwytów stalowych. Ułatwia to ich zastosowanie w gryzach węglowych oraz świdrach, których elementy są lutowane.

Zgodnie z rozwiązaniem według wynalazku spiek węglkowy składa się z podłoża z węglków spiekanych metali z grup IV b, V b i VI b ze spoiwem wybranych z grupy obejmującej żelazo, nikiel, kobalt, którego powierzchnia jest nasycona dyfuzyjnie pierwiastkiem wybranym z grupy obejmującej bor, krzem lub glin, oraz powłoki nałożonej na nasycone podłoże, zawierającej borek wybrany z grupy obejmującej borek tytanu, borek hafnu, borek cyrkonu i borek tantal. Podłoże z węglków spiekanych zawiera ponad 10% wagowych kobaltu. Korzystnie powierzchnia podłoża jest nasycona borem na określoną głębokość, zaś na podłożu jest nałożona powłoka z borku tytanu.

Zgodnie z alternatywnym rozwiązaniem wynalazku spiek węglkowy składa się z podłoża z węglków spiekanych, warstwy pośredniej osadzonej na podłożu, mającej co najmniej jedną warstwę węglików, azotków lub węglikoazotków pierwiastków z grup IVb i Vb okresowego układu pierwiastków, lub ich połączenie, oraz powłoki nałożonej na warstwę pośrednią, stanowiącą borek wybrany z grupy obejmującej borek tytanu, borek hafnu, borek cyrkonu i borek tantalu. Korzystnie podłoże ze spieku węglkowego zawiera od 3% do 10% wagowych kobaltu.

Korzystnie powierzchnia podłoża, na której jest osadzona warstwa pośrednia, jest nasycona dyfuzyjnie pierwiastkiem wybranym z grupy obejmującej bor, krzem lub glin.

Korzystnie warstwa pośrednia zawiera pierwszą warstwę węgla tytanu osadzoną na powierzchni podłoża nasyconej borem, oraz drugą warstwę azotku tytanu, nałożoną na warstwę węgla tytanu.

Korzystnie w rozwiązaniu alternatywnym warstwa pośrednia zawiera pierwszą warstwę węgla tytanu osadzoną na powierzchni podłoża nasyconej borem, oraz drugą warstwę, nałożoną na warstwę węgla tytanu, stanowiącą mieszaninę węgla tytanu i azotku tytanu.

Określenie spiek węglkowy używany w opisie, oznacza węgliki przejściowe metali z grup IVb, Vb i VIb okresowego układu pierwiastków, ze spoiwem wybranym z grupy obejmującej żelazo, nikiel i kobalt. Typowym węglikiem spiekany jest WC ze spoiwem kobaltowym lub TiC ze spoiwem niklowym.

Przy wytwarzaniu narzędzi do urabiania węgla lub świdrów do wiercenia skał konieczne jest zapewnienie twardej powłoki, która silnie przylega do podłoża z węglków spiekanych i jednocześnie umożliwia przylutowanie narzędzia do stalowego uchwytu. Powłoki zawierające borki, takie jak borek tytanu (TiB₂) są twardsze niż powłoki zawierające węgliki lub azotki, takie jak TiC i TiN, i dlatego też powłoki zawierające borki znajdują większe zastosowanie do wytwarzania elementów narażonych na zużycie ściernie. Aby uniknąć łuszczenia się powłoki koniecznym jest, aby powłoka silnie przylegała do podłoża z węgla spiekane. Stosując proces opisany w niniejszym zgłoszeniu uzyskuje się silne przyleganie powłoki oraz zwiększenie odporności na zużycie ściernie narzędzia tnącego wykonanego z węglków poddanych odpowiedniej obróbce.

Zgodnie z wynalazkiem spieki węglkowe składają się z podłoża wykonanego z węglków spiekanych, którego powierzchnia została nasycona dyfuzyjnie borem, krzemem lub glinem, warstwy pośredniej osadzonej na podłożu, oraz powłoki zawierającej borki, osadzonej na warstwie pośredniej.

Warstwa pośrednia spieku węglkowego może mieć postać jednej lub kilku warstw wykonanych z węglków, azotków lub węglikoazotków pierwiastków z grup IVb i Vb okresowego układu pierwiastków, lub ich połączenia.

Grubość warstw pośrednich może być tak mała, jak grubość warstwy składającej się z pojedynczych atomów, aż do grubości kilku mikrometrów.

Dolna granica grubości warstwy pośredniej jest ograniczona koniecznością całkowitego pokrycia podłoża. Górną granicę grubości warstwy pośredniej wyznacza zależność, zgodnie z którą wzrost grubości warstwy pośredniej powoduje zmniejszenie wytrzymałości i ciągliwości wyrobu. Na warstwę pośrednią nakłada się powłoki zawierające borek tytanu, borek hafnu, borek cyrkonu, lub borek tantalu.

Wynalazek został opisany szczegółowo w załączonych przykładach.

Przykład I. Przygotowano wkładkę ze spieku węglkowego przeznaczoną na narzędzie do wiercenia skał, mającą powierzchnie robocze w postaci półkolistej kopuły o średnicy około 8 mm.

Wkładka ze spieku węglkowego miała następujące właściwości:

Skład: WC — 84%, Co — 16%

Twardość Rockwella (w skali A) — 86,0—87,5

Gęstość — 0,0139 kg/m³

Poprzeczne naprężenie zrywające — $2,76 \times 10^9$ Pa

Wytrzymałość na ścieranie — $3,68 \times 10^9$ Pa

Wytrzymałość na rozciąganie — $1,77 \times 10^9$ Pa

Moduł sprężystości podłużnej — 500×10^9 Pa

Granica proporcjonalności — $0,65 \times 10^9$ Pa

Plastyczność (% wydłużenia) — 0,4%

Udarność — 2,82 J/m²

Odporność na ścieranie — 3×10^6 m $\frac{1}{3}$

Przewodność właściwa (% miedzi — 9,2% przy 25° C)

Opór właściwy — $19,0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$

Tabela 1

Przewodność ciepła właściwa	
Temperatura (°C)	(W/m · K)
1	2
50	87,9
100	79,5
150	79,5
200	79,5
250	79,5
300	79,5
400	79,5
500	79,5

1	2
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	
Od temperatury pokojowej do °C	Rozszerzalność na °C $\times 10^{-6}$
200	1,7
400	1,8
600	1,9
820	2,1
980	2,2

Proces powlekania wkładki był prowadzony w następujący sposób: wkładkę nagrzewano do około 950°C i wygrzewano przez około 10 minut w strumieniu H₂. Następnie wkładkę wystawiono przez 5 minut na działanie gazu zawierającego H₂ — 1,5%, BCl₃, w celu nasycenia powierzchni borem. Wkładkę wygrzewano przez około 20 minut w temperaturze 950°C w strumieniu H₂, w celu nasycenia dyfuzyjnego powierzchni spieku węglkowego borem na głębokość około 15 mikrometrów.

Kolejny etap procesu polegał na wygrzewaniu wkładki przez około 20 minut w temperaturze około 1050°C w strumieniu gazu o składzie H₂ — 5%, CH₄ — 2%, TiCl₄, w celu utworzenia warstwy TiC, o grubości około 1,5 mikrometra, na podłożu ze spieku węglkowego nasyconym borem. Wkładkę wygrzewano przez około 15 minut w temperaturze około 1050°C, w strumieniu gazu o składzie H₂ — 33%, N₂ — 2%, TiCl₄, tworząc warstwę TiN o grubości około 1,5 mikrometra, na warstwie TiC. Następnie wkładkę wygrzewano przez około 90 minut w temperaturze około 800°C, w strumieniu gazu o składzie H₂ — 3,3%, BCl₃ — 2%, TiCl₄, tworząc warstwę TiB₂ o grubości około 10 mikrometrów. Powyższe operacje prowadzono pod ciśnieniem równym 1×10^5 Pa.

Wkładkę wykonaną w powyższy sposób, oraz niepowlekaną wkładkę kontrolną do obróbki bloku piaskowca o długości 380 mm oraz szerokości 100 mm, przy użyciu struganki. Obróbkę prowadzono przy prędkości skrawania 0,5 m/sekundę, przy posuwie 0,5 mm na przejście, i głębokości skrawania 2 mm. Wykonano cztery przejścia przez blok piaskowca. Rezultaty zestawiono w poniższej tabeli.

Tabela 2

Zmniejszenie ciężaru $\times 10^{-3}$ N	Współczynnik ulepszenia
Wkładka kontrolna 2,90	—
Wkładka powlekana 0,06	43

Na podstawie badania wielu wkładek wykonanych sposobem opisanych w przykładzie 1 ustalono parametry procesu. Stwierdzono, że nasycenie dyfuzyjne podłoża borem można uzyskać przez poddanie wkładki działaniu strumienia mieszaniny wodoru i od 0,1 do 5% objętościowych BCl₃, w czasie od 5 do 60 minut, w temperaturze od około 600°C do 1200°C. Warstwy pośrednie TiC i TiN nakłada się w temperaturach od 700 do 1300°C, korzystnie w temperaturach od 900 do 1100°C. Proces prowadzi się pod ciśnieniem od około $0,66 \times 10^5$ Pa do 1×10^5 Pa. Zawartość TiCl₄ w mieszaninach gazów wynosi od około 0,5% do 20%. Zawartość CH₄ wynosi od 0% do 20%. Zawartość N₂ wynosi od 1% do 95%. Przy nakładaniu powłoki TiB₂ stosuje się czas wygrzewania od kilku minut do kilku godzin, oraz temperaturę od około 600°C do 1200°C,

oraz zawartość BCl₃ w mieszaninie gazów od około 1% do 5%.

Przykład II. Wkładkę ze spieku węglkowego o właściwościach identycznych jak wkładka z przykładu I poddano obróbce w następujący sposób: wkładkę nagrzano do temperatury około 900°C i wygrzewano w czasie 15 minut w strumieniu H₂. Następnie wkładkę wygrzewano przez około 5 minut w temperaturze 900°C w strumieniu gazu o składzie H₂ — 7,9%, BCl₃, nasycając wkładkę borem.

Wkładkę wygrzewano przez około 20 minut w temperaturze około 900°C w strumieniu H₂, w celu nasycenia dyfuzyjnego powierzchni podłoża ze spieku węglkowego. Następnie wkładkę wygrzewano przez około 150 minut w temperaturze około 800°C w strumieniu gazu o składzie H₂ — 2%, TiCl₄, tworząc warstwę TiB₂ na podłożu nasyconym borem.

Wkładka powlekana w ten sposób miała powłokę TiB₂ o grubości od około 5 do 10 mikrometrów, zaś jej podłoże było nasyczone dyfuzyjnie borem na głębokość od około 5 do 20 mikrometrów. Przy obróbce piaskowca, w sposób opisany w przykładzie I, wkładki poddane powyższej obróbce wykazywały wytrzymałość na zużycie zwiększoną od 5 do 50 razy w stosunku do wkładek niepowlekaných i nie poddawanych obróbce opisanej powyżej. Po wykonaniu wkładki kontrolnej o właściwościach jak w przykładzie I, powleczoną warstwą TiB₂ bez warstw pośrednich, której powierzchnia nie była nasyczona borem, okazało się, że jej odporność na zużycie była tylko dwu lub trzykrotnie większa niż wkładki niepowleczonej, nie poddawanej obróbce opisanej powyżej. W przypadku nasycenia dyfuzyjnego podłoża borem bez zastosowania powłoki, odporność na zużycie uległa poprawie tylko dwu lub trzy razy w stosunku do wkładki niepowleczonej.

Prowadząc badania porównawcze, w celu wyznaczenia zakresu parametrów procesu, stwierdzono, że bor nasycza dyfuzyjnie powierzchnię podłoża, poddanego działaniu mieszaniny wodoru i około 0,1 do 5,0% BCl₃, w czasie od 5 do 60 minut, w temperaturze od około 600°C do około 1200°C. Proces prowadzi się pod ciśnieniem od około $0,66 \times 10^5$ Pa do 1×10^5 Pa. Powłokę TiB₂ nakłada się w czasie od kilku minut do kilku godzin w temperaturze od 600°C do 1200°C. Zawartość TiCl₄ w mieszaninie gazów wynosi od około 0,5% do 20%, zaś zawartość BCl₃ wynosi od około 1 do 5%.

Prowadząc dodatkowe badania stwierdzono, że przy nasyceniu powierzchni podłoża ze spieku węglkowego borem, gdy spiek węglkowy ma spoiwo kobaltowe, przy niewielkiej zawartości kobaltu, od 3 do 10% wagowych, konieczne jest zastosowanie warstwy pośredniej, zawierającej węgiel, azotek lub węglikoazotek, pomiędzy podłożem a powłoką borku tytanu, w celu zapewnienia dostatecznego przylegania powłoki do podłoża. Przy wyższej zawartości kobaltu, rzędu 15–20%, zastosowanie warstwy pośredniej nie jest konieczne.

Przykład III. Przygotowano kilka wkładek ze spieku węglkowego. Każda wkładka ze spieku węglkowego miała natępując ogólnie właściwości:

Skład: WC — 94%, Co — 6,0%	
Twardość Rockwella (w skali A) — 91,7–92,2	
Gęstość — 0,015 kg/m ³	
Poprzeczne naprężenia zrywające — $1,90 \times 10^9$ Pa	
Wytrzymałość na ściskanie — $5,19 \times 10^9$ Pa	
Wytrzymałość na rozciąganie — $1,38 \times 10^9$ Pa	
Moduł sprężystości podłużnej — $6,17 \times 10^9$ Pa	
Granica proporcjonalności — $1,84 \times 10^9$ Pa	
Plastyczność (% wydłużenia) — 0,2%	
Udarność — 1,35 J/m ²	
Odporność na ścieranie — 35×10^5 1/m ³	
Przewodność właściwa (% miedzi — 10,2% przy 25°C)	
Opór właściwy — $17,0 \times 10^{-8}$ Ω·m	

Tabela 3

Przewodność cieplna właściwa	
Temperatura (°C)	(W/m · K)
50	100
100	100
150	100
200	100

Tabela 4

Współczynnik rozszerzalności cieplnej	
Od temperatury pokojowej do °C	Rozszerzalność na °C × 10 ⁻⁶
200	1,4
400	1,5
600	1,6
820	1,7
980	1,7

Wkładki poddano obróbce w następujący sposób: Wkładki nagrzano do temperatury około 1050°C i wygrzewano około 15 minut w strumieniu wodoru.

Wkładki wygrzewano następnie przez około 10 minut w temperaturze około 1050°C, przy ciśnieniu 1×10^5 Pa, w strumieniu gazu o składzie H₂ — 2,5%, TiCl₄, tworząc cienką warstwę TiC o grubości mniejszej od 1 mikrometra.

Wkładki nagrzewano następnie do temperatury około 800°C, przy ciśnieniu 1×10^5 Pa, w czasie od 30 minut do 90 minut, w strumieniu gazu o składzie H₂ — 25%, TiCl₄ — 3%, BCl₃, tworząc powłoki TiB₂ o grubości od około 2,3 do 7,5 mikronów.

Wkładki wykonane w powyższy sposób używano do obróbki bloku piaskowca o długości 390 mm i szerokości 100 mm, przy użyciu strugarki. Obróbkę prowadzono z prędkością 0,5 metrów/sekundy przy posuwie 1,3 mm na przejście, przy głębokości 1,0 mm. Wykonano osiem wycięć na powierzchni czołowej bloku piaskowca oraz zmierzono zmniejszenie ciężaru wkładki ze spieku węgli-

kowego spowodowane zużyciem wkładki, które potraktowano jako miernik zużycia przy ścieraniu. Dla porównania tej samej próbie poddano wkładkę ze spieku węglkowego pozbawioną warstwy pośredniej. Wyniki prób zostały zestawione w poniższej tablicy.

Tabela 5

Przejście	Grubość powłoki TiB ₂ (mikrometry)	Zmniejszenie ciężaru × 10 ⁻³ N	
Kontrolne	0	0,1420	—
A	4,5 (nakładanie powłoki w ciągu 30 minut)	0,037	3,8
B	2,3	0,0343	4,1
C	7,5 (nakładanie powłoki w ciągu 90 minut)	0,0215	6,6

Przeprowadzono dodatkowe próby w celu określenia dopuszczalnych parametrów procesu. Stwierdzono, że przy formowaniu warstwy TiC stosuje się temperaturę od 700 do 1300°C, korzystnie od 900 do 1100°C. Przy tworzeniu warstwy TiC oraz powłoki TiB₂ stosuje się ciśnienia od około $0,66 \times 10^5$ Pa do 1×10^5 Pa. Zawartość TiCl₄ w mieszaninie gazów wynosi od około 0,5% do 20%.

Powlekany spiek węglkowy według wynalazku wykazuje zaskakujący wzrost odporności na zużycie. Wynalazek obejmuje trzy przykłady wykonania powlekanych spieków węglkowych. Zgodnie z pierwszym przykładem wykonania wkładka ze spieku węglkowego zawiera podłoże ze spieku węglkowego, którego powierzchnia została nasycona dyfuzyjnie borem oraz powłoką wykonaną z borków nałożoną na podłoże.

Zgodnie z drugim przykładem wykonania wynalazku pomiędzy podłożem nasyconym borem oraz powłoką z borków znajduje się warstwa pośrednia obejmująca jedną lub kilka warstw węglków, azotków lub węglikoazotków pierwiastków z grupy IV b i V b układu okresowego pierwiastków lub ich połączenia.

Zgodnie z kolejnym przykładem wykonania wynalazku na podłożu spieku węglkowego jest osadzona warstwa pośrednia, do której przylega powłoka z borków. Przy obróbce spieku węglkowego korzystnie stosuje się chemiczne odkładanie par, chociaż możliwe jest również prowadzenie fizycznego odkładania par, nasycania dyfuzyjnego, powlekania, odkładania w kąpeli solnej.

Podczas, gdy spieki węglkowe mające powierzchnię nasyconą borem bez zastosowania powłoki z borków lub mające powłokę z borków, bez nasycania borem powierzchni podłoża wykazują dwu lub trzykrotny wzrost odporności na zużycie w stosunku do niepowleczonych i nienasyconych spieków węglkowych, spieki węglkowe przygotowane zgodnie z wynalazkiem wykazują 20–50 krotny wzrost odporności na zużycie w stosunku do spieków węglkowych niepowleczonych i nienasyconych borem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Spiek węglkowy składający się z węglików przejściowych metali z grup IVb, Vb i VIb ze spoiwem wybranym z grupy obejmującej żelazo, nikiel, kobalt, **znamienny tym**, że składa się z podłoża ze spieku węglkowego, którego powierzchnia jest nasycona dyfuzyjnie pierwiastkiem wybranym z grupy obejmującej bor, krzem lub glin, oraz powłoki nałożonej na nasycone podłoże, zawierającej borek wybrany z grupy obejmującej borek tytanu, borek hafnu, borek cyrkonu lub borek tantal.

2. Spiek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże ze spieku węglkowego zawiera ponad 10% wagowych kobaltu.

3. Spiek według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że powierzchnia podłoża jest nasycona borem na określoną głębokość, zaś na podłożu jest nałożona powłoka z borku tytanu.

4. Spiek węglkowy składający się z węglików przejściowych metali z grup IVb, Vb i VIb ze spoiwem wybranym z grupy obejmującej żelazo, nikiel, kobalt, **znamienny tym**, że składa się z podłoża ze spieku węglkowego, warstwy pośredniej osadzonej na podłożu, mającej co najmniej jedną warstwę węglików, azotków lub węglikoazotków

pierwiastków z grup IVb i Vb okresowego układu pierwiastków, lub ich połączenie, oraz powłoki nałożonej na warstwę pośrednią, stanowiącą borek wybrany z grupy obejmującej borek tytanu, borek hafnu, borek cyrkonu i borek tantal.

5. Spiek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że podłoże ze spieku węglkowego zawiera od 3% do 10% wagowych kobaltu.

6. Spiek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że powierzchnia podłoża, na której jest osadzona warstwa pośrednia, jest nasycona dyfuzyjnie pierwiastkiem wybranym z grupy obejmującej bor, krzem lub glin.

7. Spiek według zastrz. 6, **znamienny tym**, że warstwa pośrednia zawiera pierwszą warstwę węgla tytanu osadzoną na powierzchni podłoża nasyconej borem, oraz drugą warstwę azotku tytanu, nałożoną na warstwę węgla tytanu.

8. Spiek według zastrz. 6, **znamienny tym**, że warstwa pośrednia zawiera pierwszą warstwę węgla tytanu osadzoną na powierzchni podłoża nasyconej borem, oraz drugą warstwę nałożoną na warstwę węgla tytanu, stanowiącą mieszaninę węgla tytanu i azotku tytanu.