

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201991646 (13) A2

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.11.29

(51) Int. Cl. C22C 29/02 (2006.01)
C22C 29/14 (2006.01)
C22C 29/16 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2011.02.01

(54) ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(31) 2010900457; 2010904416

(32) 2010.02.05; 2010.10.01

(33) AU

(62) 201290755; 2011.02.01

(71) Заявитель:
УЭЙР МИНЕРАЛЗ ОСТРЭЙЛИА
ЛТД (AU)

(72) Изобретатель:
Долман Кевин (AU)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описаны твердосплавный материал и способ получения детали из твердосплавного материала. Твердосплавный материал содержит 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе. Способ включает образование суспензии 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в жидкой металлической основе, в инертной атмосфере, выливание суспензии в литейную форму и отливку детали.

A2

201991646

201991646

A2

ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ОПИСАНИЕ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится в общих чертах к твердосплавным материалам, содержащим частицы огнеупорного материала, какие описаны здесь, диспергированные в металлической основе или основе из металлического сплава.

Словарь по технологии материалов "ASM Materials Engineering Dictionary" определяет термин "твердый сплав" как собирательный термин для спеченных материалов с высокой твердостью, прочностью и износостойкостью.

Настоящее изобретение обеспечивает также детали, изготовленные из твердосплавных материалов. Настоящее изобретение относится, в частности, но никоим образом не исключительно, к большим деталям, весящим более 100 кг, типично более 1 тонны.

Настоящее изобретение обеспечивает также способ получения деталей из твердосплавных материалов.

В более частном смысле, хотя никоим образом не исключительно, настоящее изобретение относится к твердосплавным материалам, которые подходят для применений, требующих износостойкости.

Уровень техники

Известно о применении порошковой металлургии для производства небольших деталей из твердосплавных материалов, содержащих огнеупорные частицы, диспергированные в металлической основе (этот термин понимается здесь как включающий металлический сплав).

Процессы порошковой металлургии включают спекание смешанных механически огнеупорных порошков при повышенных температурах под давлением, обычно в инертной атмосфере.

"Спекание" включает соединение порошковых материалов, обычно под давлением, в результате твердотельных реакций при

температурах ниже, чем требуется для образования жидкой фазы. В процессе спекания при температурах ниже температуры плавления металлических связующих, порошки металлической связующей фазы и огнеупорные частицы спаиваются под действием давления и тепла. Спекание традиционно применяется для производства керамических деталей и нашло также применение в таких областях, как порошковая металлургия, для производства изделий, содержащих материалы с очень высокой температурой плавления.

Порошковая металлургия является подходящим способом получения относительно малых износостойких деталей простой формы, таких как вставные резцы из карбида вольфрама. Однако порошковая металлургия не применяется на практике для получения из твердосплавных материалов более крупных твердосплавных износостойких деталей сложной формы, таких как крыльчатки насосов и быстроизнашиваемые детали камнедробилок, весящие более 100 кг и типично более 1 тонны. Это является проблемой, в частности, в приложениях в промышленности добычи и переработки минералов, где часто требуются большие детали с высокой износостойкостью.

Известно о применении износостойких металлических сплавов, таких как высокохромистые белые чугуны, в производстве деталей, использующихся в области добывающей промышленности и промышленности переработки минералов, например, в приложениях, связанных с транспортировкой твердых материалов. Например, твердосплавные материалы наносят на поддоны самосвалов, которые перевозят добытую руду с места добычи на заводы по переработке минералов. В другом примере отливки из износостойких сплавов применяются для получения насосов для транспортировки частиц рудного шлама, суспендированных в воде, через стадии обработки в схемы флотации заводов по переработке минералов.

Требования к вязкости разрушения и коррозионной стойкости износостойкого сплава в каждом из примеров, приведенных выше, разные, и, соответственно, составы износостойких сплавов тоже разные. Однако их общим фактором является необходимость обеспечить износостойкость в дополнение к другим свойствам.

Вообще говоря, повышенная износостойкость может быть

достигнута путем контроля состава сплава, но за счет ухудшения других свойств.

Для любой конкретной ситуации, где важной характеристикой является износостойкость, желательно создать материалы с желательными свойствами и улучшенной износостойкостью при меньшем ухудшении баланса этих свойств.

Отметим, что описание включает рекомендации относительно весовой процентной доли (вес.%) и объемной процентной доли (об.%). В контексте ссылок на NbC в описании, поскольку NbC имеет плотность, близкую к металлической основе, эти термины взаимозаменяемы.

Сущность изобретения

Авторы заявки в ходе широких исследований и опытно-конструкторских работ обнаружили, что жидкая металлическая основа, содержащая дисперсию, типично дисперсию 5-50 об.% мелких частиц огнеупорного материала, которые не растворимы в металлической основе и описываются здесь как суспензия в жидком металле, имеют очень хорошую текучесть при разливе в литейном производстве, и суспензия легко течет, заполняя песчаные литейные формы, чтобы получать здоровые отливки твердосплавного материала.

Под термином "нерастворимый" здесь следует понимать, что огнеупорный материал фактически не растворяется в металлической основе. Может иметься ограниченная растворимость. Однако огнеупорные частицы существенно отличаются от металлической основы, так что имеется ничтожное выделение переходных металлов из частиц огнеупорного материала в металлическую основу.

Заявители обнаружили также, что перемешивание и диспергирование нерастворимых огнеупорных частиц в металлической основе может эффективно проводиться в жидком состоянии в инертной атмосфере, например, в вакуумной печи, чтобы свести к минимуму окисление реакционноспособных элементов в частицах огнеупорного материала.

Настоящее изобретение отклоняется от стандартной литейной практики, известной заявителям, включающей полное расплавление всех легирующих добавок, содержащихся в литье, чтобы образовать

однофазную жидкость, обеспечивая максимальную текучесть при разливке в литейную форму.

Авторы заявки обнаружили также, что текучесть суспензий в жидком металле, когда литье проводится в пределах технологических параметров, согласно настоящему изобретению, достаточна, чтобы получить семейство здоровых отливок из твердосплавного материала, варьирующихся от малых до крупных отливок, обладающих особыми износостойкостью, вязкостью разрушения и коррозионной стойкостью, которые подходят для широкого диапазона рабочих условий при эксплуатации.

Технологические параметры могут включать любое одно или более из размера частиц, реакционной способности, теплового расширения или контракции, плотности и растворимости огнеупорного материала, как подробнее обсуждается ниже.

В широком смысле настоящее изобретение обеспечивает твердосплавный материал, содержащий 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

В контексте настоящего изобретения термин "твердосплавный материал" понимается как содержащий частицы высокоплавких карбидов и/или нитридов, и/или боридов любого одного или более из девяти переходных металлов: титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден и вольфрам, диспергированных в вязкой металлической основе, которая действует как связующая фаза. Типично, металлическая основа является сплавом на основе железа. Каждая из этих частиц является частицей огнеупорного материала и обозначается здесь как "огнеупорный материал".

Частицы огнеупорного материала могут представлять собой карбиды и/или бориды, и/или нитриды одного переходного металла, такого как NbC.

Частицы огнеупорного материала могут быть карбидами и/или боридами, и/или нитридами более одного переходного металла, тогда частицы являются химической смесью (в отличие от физической смеси) карбидов и/или боридов, и/или нитридов переходных металлов. Другими словами, в случае карбидов частицы

огнеупорного материала могут быть частицами типа, описываемого формулой $(M_1, M_2)C$, где "М" есть переходный металл. Одним, осуждаемым здесь далее примером является $(Nb, Ti)C$.

Твердосплавный материал может включать 5-40 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

Твердосплавный материал может включать более 10 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

Твердосплавный материал может включать более 15 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

Твердосплавный материал может включать менее 30 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

Твердосплавный материал может включать менее 25 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

Металлическая основа может быть сплавом на основе железа (таким как сталь или чугун), нержавеющей сталью, аустенитной марганцовистой сталью, такой как сталь Гадфильда, или суперсплавом на основе железа, или на основе никеля, или на основе кобальта.

Настоящее изобретение обеспечивает также способ получения твердосплавного материала, включающий:

(а) образование, например, в инертной атмосфере, суспензии твердосплавного материала, содержащей 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в жидкой металлической основе, и

(b) отверждение суспензии с образованием отвердевшего твердосплавного материала.

Настоящее изобретение обеспечивает также способ получения детали из твердосплавного материала, включающий:

(а) образование, в инертной атмосфере, суспензии твердосплавного материала, содержащей 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в жидкой металлической

основе, и

(b) выливание суспензии в литейную форму и получение отливки детали в инертной атмосфере.

Способ может включать образование суспензии и после этого формование отливки детали в камере в условиях вакуума, когда удаляют воздух из камеры и подают туда инертный газ, такой как аргон. Например, способ может проводиться в вакуумной плавильной печи.

Способ может включать выбор технологических параметров для получения суспензии на этапе (a), которая имеет требуемую текучесть для обработки на этапе (b). В любой конкретной ситуации специалист сможет определить требуемую текучесть для этапа (b) технологической обработки, принимая во внимание стандартные соображения в практике литейного дела, такие как размер и форма детали, которую нужно получить, и требуемую дисперсию (однородную или сегрегированную), чтобы обеспечить требуемую микроструктуру детали.

Технологические параметры могут включать любое одно или более из размера частиц, реакционной способности, плотности и растворимости огнеупорных материалов, как подробнее обсуждается ниже.

Размер частиц огнеупорного материала

Огнеупорный материал может иметь малый размер частиц. Малый размер частиц огнеупорного материала может требоваться для обеспечения гомогенной дисперсии в металлической основе. Температуры плавления большинства огнеупорных материалов на основе переходного металла превышают 1800°C , и огнеупорные материалы обычно нерастворимы в жидкой металлической основе. Авторы заявки обнаружили, что огнеупорные порошки с размером частиц меньше 500 микрон, типично меньше 150 микрон в диаметре, обеспечивают оптимальные реологические свойства суспензиям жидкого металла и дают желательную однородную дисперсию огнеупорных частиц в микроструктурах отливок из твердых сплавов.

Размер частиц огнеупорного материала может быть меньше 400 микрон.

Размер частиц огнеупорного материала может быть меньше 200 микрон.

Размер частиц огнеупорного материала может быть меньше 150 микрон.

Огнеупорный материал может добавляться в жидкую металлическую основу следующим образом.

(а) Как мелкий порошок с выбранным распределением частиц по размерам. Например, 15 вес.% частиц огнеупорного материала в форме карбида ниобия (NbC) (менее 50 микрон в диаметре), добавляемых в жидкую металлическую основу в форме высокохромистого белого чугуна. NbC имеет твердость по Виккерсу 24 ГПа, температуру плавления 3600°C и очень низкую растворимость в жидкой металлической основе при температуре отливки примерно 1500°C. Суспензия в жидком металле содержит суспензию нерастворимых частиц NbC (менее 50 микрон в диаметре) в жидкой металлической основе. По отверждении микроструктура обнаруживает дисперсию 15 об.% мелких частиц NbC (менее 50 микрон в диаметре) в матрице высокохромистого белого чугуна, содержащей ничтожное количество (менее 0,3 вес.%) ниобия, растворенного в матрице.

(б) Упомянутые выше переходные металлы или ферросплавы этих же переходных металлов могут добавляться в широкий спектр металлических основ, содержащих все комбинации и перестановки элементов: углерод, бор и азот.

Например, как более подробно описывается ниже, авторы заявки нашли, что Fe-Nb легко растворяется в жидкой металлической основе при 1500°C, и ниобий немедленно соединяется с углеродом из жидкой металлической основы, образуя карбиды ниобия *in situ* с размером частиц менее 50 микрон в диаметре.

Реакционноспособные огнеупорные материалы

Большинство описанных выше огнеупорных материалов на основе переходного металла классифицируются как "реакционноспособные элементы", т.е. отдельные металлические элементы и/или их карбидные, нитридные или боридные соединения легко вступают в реакцию с воздухом при температурах разливки

металла примерно 1500°C , образуя нежелательные оксиды металлов и/или большие количества газов, таких как CO_2 , которые могут привести к значительной пористости в отливках. Проблемы окисления и пористости в отливках из твердых металлов, полученных из суспензии жидкого металла, связанные с химическими реакциями активных огнеупорных материалов на воздухе при повышенных температурах, преодолеваются плавкой и разливкой суспензии жидкого металла в инертной атмосфере.

Выбор частиц огнеупорного материала, имеющих меньшее тепловое расширение или контракцию, чем металлическая основа

В литературе в разное время сообщалось о плохой связи между огнеупорными частицами и металлической основой в твердосплавных материалах. Авторы заявки не нашли доказательств плохой связи между огнеупорными частицами и широким спектром металлических основ, оцениваемых заявителями. Не желая быть связанными последующим комментарием, заявители полагают, что наблюдаемая отличная связь объясняется в значительной степени использованием инертной атмосферы при литье твердосплавных материалов и тем, что тепловая контракция огнеупорных частиц переходного металла намного, типично примерно на 50% ниже, чем тепловая контракция металлических основ при охлаждении от солидуса до температуры окружающей среды, что создает сжимающие усилия, действующий на частицы огнеупорного материала, прочно удерживающие частицы в металлической основе при отверждении. Было найдено, что все огнеупорные частицы в отливках из твердосплавного материала, полученных заявителями в инертной атмосфере, находились под сжимающей нагрузкой, обеспечивающей тесный контакт и хорошее соединение с металлическими основами.

Плотность огнеупорных материалов

Плотность огнеупорного материала частиц, в сравнении с плотностью металлической основы в жидком состоянии, является параметром, который нужно учитывать в способе по настоящему изобретению для контроля распределения огнеупорных частиц в горячей металлической основе. В некоторых ситуациях может быть важным избегать сегрегации частиц огнеупорного материала в жидкой металлической основе. В других ситуациях сегрегация

может быть желательной. Например, номинальная плотность жидкого черного металла основы при 1400°C составляет $6,9 \text{ г/см}^3$. Когда в черный металл-основы добавляют частицы карбида вольфрама с плотностью $15,7 \text{ г/см}^3$, частицы WC будут опускаться на дно литейной формы до отверждения металла-основы. Когда в тот же черный металл-основы добавляют частицы карбида титана с плотностью $4,8 \text{ г/см}^3$, частицы TiC будут всплывать к верху ковша или литейной формы. Карбид ниобия плотностью $7,7 \text{ г/см}^3$ при 1400°C довольно близок по плотности к жидкой металлической основе с его плотностью $6,9 \text{ г/см}^3$ и менее склонен к сегрегации в жидкой металлической основе, чем TiC или WC. Однако авторы заявки обнаружили, что частицы NbC будут сегрегировать ко дну отливок большого сечения из белого чугуна в процессе по настоящему изобретению, если время отверждения составит порядка 30 минут или больше. Как подробнее описывается ниже, карбид ниобия и карбид титана имеют близкую кристаллическую структуру и являются изоморфными. Выбор требуемого отношения Nb/Ti в химическом соединении (Nb,Ti)C создает огнеупорный материал с любой необходимой плотностью в диапазоне $4,8\text{--}7,7 \text{ г/см}^3$ при температуре литья. Выравнивание плотности твердых огнеупорных частиц и жидкой металлической основы при температуре литья устраняет сегрегацию частиц в расплаве в процессе согласно настоящему изобретению.

Растворимость огнеупорных материалов

Добавление частиц огнеупорного материала, которые фактически нерастворимы, т.е. имеют минимальную растворимость в твердом состоянии в жидкой металлической основе, чтобы получить отливку, в соответствии со способом по настоящему изобретению, обеспечивает твердосплавный материал, который проявляет физические и химические свойства, очень близкие к свойствам металлической основы при значительно улучшенной износостойкости благодаря наличию контролируемого распределения высокой объемной доли твердых частиц огнеупорного материала в микроструктуре.

Например, растворимость огнеупорного материала в форме (Nb,Ti)C в жидких металлических основах в форме (а) жидкой

стали Гадфильда, (b) жидкой нержавеющей стали 316 и (c) жидкого высокохромистого белого чугуна при повышенных температурах пренебрежимо мала ($<0,3$ вес.%). Добавление 15 вес.% (Nb,Ti)C с требуемой плотностью в эти три металлических сплава с последующей стандартной процедурой термообработки для каждой металлической основы дает микроструктуры, состоящие из однородной дисперсии 15 об.% первичных карбидов ниобия/титана в металлической основе, которые по существу не содержат ниобия и титана, т.е. имеется незначительное выделение переходных металлов из частиц суспензии огнеупорного материала в жидкую металлическую основу.

Следовательно, влияние частиц огнеупорных материалов на химический состав и реакцию на термообработку металлической основы является незначительным.

Три твердосплавных материала, получаемых способом по настоящему изобретению, демонстрируют известные физические и химические свойства (a) стали Гадфильда, (b) нержавеющей стали 316 и (c) высокохромистого белого чугуна, соответственно, с повышенной износостойкостью благодаря присутствию дисперсии 15 об.% первичных карбидов ниобия/титана в микроструктурах.

Помимо сказанного выше, заявители обнаружили, в частности, что придание твердосплавному материалу микроструктуры, которая включает частицы карбида ниобия и/или частицы химической (в противоположность физической) смеси карбида ниобия и карбида титана, распределенные в матрице металлической основы, значительно улучшает износостойкость твердосплавного материала, не вызывая отрицательного влияния на вклад, который вносят в свойства твердосплавного материала другие легирующие элементы.

Кроме того, заявители обнаружили, в частности, что можно в достаточной степени регулировать плотность частиц химической смеси карбида ниобия и карбида титана, в соответствии с плотностью металлической основы, которая образует матрицу твердосплавного материала, чтобы позволить избирательный контроль распределения частиц в матрице от однородной дисперсии до неоднородной дисперсии частиц. Эта возможность контроля плотности является важной находкой в связи с разливкой

твердосплавного материала. В частности, благодаря этим данным теперь можно получать отливки из материала с контролируемой сегрегацией частиц в частях отливки. Это важно для некоторых конечных применений отливок, например, где желательно иметь концентрацию частиц с очень высокой износостойкостью вблизи поверхности отливки твердосплавного материала. Равным образом, в других конечных применениях отливок желательно иметь однородное распределение частиц в матрице отливки.

Кроме того, заявители обнаружили, что получение твердосплавного материала и отливка материала с включением частиц карбида ниобия и/или частиц химической смеси карбида ниобия и карбида титана в интервале содержания от 10 до 25 вес.%, или даже до 33 вес.% или выше, диспергированных в металлической основе, которая образует матрицу твердосплавного материала, не оказывает существенного отрицательного влияния на коррозионную стойкость и вязкость сплава на основе железа металлической основы. Таким образом, настоящее изобретение дает возможность получить высокую износостойкость твердосплавного материала без потери других желательных свойств материала.

Соответственно, создан способ получения износостойкого твердосплавного материала, причем способ включает добавление (а) ниобия или (b) ниобия и титана в расплав, содержащий металлическую основу, в такой форме, чтобы получить частицы карбида ниобия и/или частицы химической смеси карбида ниобия и карбида титана в интервале содержаний от 10 до 40 вес.% от полного веса твердосплавного материала, и отверждение расплава с образованием отвержденного твердосплавного материала.

Выражения "химическая смесь карбида ниобия и карбида титана" и "карбиды ниобия/титана" понимаются ниже как синонимы. Кроме того, выражение "химическая смесь" понимается в этом контексте как означающее, что карбиды ниобия и карбиды титана не находятся в смеси как отдельные частицы, но присутствуют как частицы карбидов ниобия/титана.

Карбиды ниобия и карбиды титана - каждый имеет твердость по Виккерсу (HV) около 2500, что примерно на 1000 HV выше твердости карбидов хрома. Соответственно, твердосплавные

материалы, имеющие микроструктуру, содержащую от 10 до 40 вес.% частиц карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана, имеют отличную износостойкость. Однако существенная часть проделанной заявителями работы позволила установить, что карбиды ниобия и карбиды титана и карбиды ниобия/титана являются по существу химически инертными по отношению к другим компонентам твердосплавного материала, так что эти компоненты создают твердосплавный материал со свойствами, за которые они были выбраны. Например, хром, добавленный в чугуны сплавы, все еще образует карбиды хрома и обеспечивает коррозионную стойкость.

Расплав может находиться в форме сварочной ванны в процессе наплавки твердым сплавом. В этих случаях ниобий и/или титан могут добавляться в сварочную ванну в сплав для проволоки, чтобы дозировать добавление ниобия и/или титана.

Расплав может находиться в форме расплава для формования отливок.

Ниобий и титан могут добавляться в расплав в любой подходящей форме, не забывая о необходимости образования частиц карбидов ниобия и/или карбидов ниобия/титана в отвердевшем твердосплавном материале.

Например, способ может включать добавление ниобия в расплав в форме феррониобия, например, частиц феррониобия. В такой ситуации феррониобий растворяется в расплаве, и полученные в результате свободный ниобий и углерод образуют в расплаве карбиды ниобия.

Способ может также включать добавление ниобия в расплав в виде элементарного ниобия.

Способ может также включать добавление ниобия и титана в расплав в виде феррониобия/титана.

Способ может также включать добавление ниобия в расплав в форме частиц карбида ниобия. Способ может также включать добавление ниобия и титана в расплав в форме частиц карбидов ниобия/титана. В обоих случаях отвердевший металлический сплав может быть образован из суспензии частиц карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана, суспендированных в расплаве. Можно ожидать, что если весовая доля этих карбидов в суспензии в

расплаве слишком высока, реологические свойства суспензии могут ухудшиться, что приведет в результате к получению непрочных отливок из расплава. Тем не менее, отливка суспензии контрастирует со стандартным технологическим процессом в литейном производстве, который включает отливку чистых (однофазных) расплавов, т.е. где плавка находится выше температуры ликвидуса самого тугоплавкого компонента плавки.

Частицы карбидов ниобия/титана могут представлять собой любую подходящую химическую смесь общей формулы $(\text{Nb}_x, \text{Ti}_y)\text{C}$. Например, карбиды ниобия/титана могут быть карбидами $(\text{Nb}_{0,5}, \text{Ti}_{0,5})\text{C}$ или $(\text{Nb}_{0,25}, \text{Ti}_{0,75})\text{C}$, или $(\text{Nb}_{0,75}, \text{Ti}_{0,25})\text{C}$.

Ниобий и/или титан могут добавляться в расплав, чтобы получить частицы карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана, в количестве, лежащем в интервале от 12 вес.% до 33 вес.% карбидов ниобия и карбидов ниобия/титана от полного веса затвердевшего твердосплавного материала.

Ниобий и/или титан могут добавляться в расплав, чтобы получить частицы карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана, в количестве в интервале от 12 вес.% до 25 вес.% карбидов ниобия и карбидов ниобия/титана, от полного веса затвердевшего твердосплавного материала.

Количество частиц карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана в микроструктуре затвердевшего твердосплавного материала может зависеть от системы.

Заявители занимаются, в частности, отвердевшими твердосплавными материалами, которые включают металлические основы в форме сплавов на основе железа, таких как сплавы на основе железа, описанные как высокохромистые белые чугуны, нержавеющие стали и аустенитные марганцовистые стали (такие как стали Гадфильда). Для сплавов на основе железа количество частиц карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана в конечной микроструктуре может лежать в интервале от 10 до 33 вес.% или в интервале от 12 до 25 вес.% от полного веса затвердевшего твердосплавного материала.

Размер частиц карбида ниобия и/или карбида ниобия/титана может варьироваться в интервале от 1 до 150 мкм в диаметре.

Способ может включать перемешивание расплава инертным газом или магнитной индукцией, или любым другим подходящим способом, чтобы диспергировать частицы карбида ниобия и/или карбидов ниобия/титана в расплаве.

Способ может включать добавление частиц карбида ниобия и/или частиц карбидов ниобия/титана в расплав в инертных условиях, таких как защитная среда аргона, чтобы снизить степень окисления ниобия и/или титана при их добавлении в расплав.

Способ может включать добавление частиц феррониобия и/или ферротитана, и/или феррониобия/титана в расплав в инертных условиях, таких как защитная среда аргона, чтобы снизить степень окисления ниобия и/или титана при их добавлении в расплав.

В ситуации, когда частицы карбидов ниобия/титана необходимы в застывшем твердосплавном материале, способ может включать предварительное плавление феррониобия и ферротитана и/или феррониобия/титана в инертных условиях и образование жидкой фазы, являющейся гомогенной химической смесью железа, ниобия и титана, и отверждение этой химической смеси. При необходимости химическую смесь можно затем обработать, например, дроблением до требуемого размера частиц, и затем добавить в расплав (содержащий углерод) в инертных условиях. Железо, ниобий и титан растворяются в расплаве, и ниобий, титан и углерод в расплаве образуют карбиды ниобия/титана.

Способ может включать формование затвердевшего твердосплавного материала путем отливки расплава в литое изделие, такое как крыльчатка насоса или упорная горловина насоса.

Отлитое изделие можно затем подвергать термообработке для корректировки микроструктуры, чтобы достичь желаемых свойств сплава.

Создан также твердосплавный материал, образованный описанным выше способом.

Создан также способ отливки вышеописанного твердосплавного материала с дисперсией частиц химической смеси карбидов ниобия

и карбидов титана в металлической основе, которая образует матрицу в отливке, включающий выбор плотности частиц ниобия/титана в соответствии с плотностью материала матрицы и, таким образом, избирательный контроль распределения частиц ниобия/титана в матрице, варьирующегося от однородной дисперсии до неоднородной дисперсии.

Создана также отливка из вышеописанного твердосплавного материала, полученная вышеописанным способом.

Отливка может содержать однородную дисперсию частиц карбида ниобия/титана в матрице. Например, отливка может быть крыльчаткой насоса.

Отливка может содержать неоднородную дисперсию частиц карбида ниобия/титана в матрице. Например, отливка может быть упорной горловиной насоса.

Металлическая основа может быть сплавом на основе железа, таким как высокохромистый белый чугун, нержавеющая сталь или аустенитная марганцовистая сталь (например, сталь Гадфильда).

Краткое описание фигур

Далее, исключительно как пример, будут описаны варианты осуществления изобретения с обращением к приложенным чертежам, на которых:

фигура 1 является микроснимком сплава на основе высокохромистого белого чугуна, включающего 27 вес.% хрома и 15 вес.% карбидов ниобия.

фигура 2 является микроснимком мартенситной нержавеющей стали (марка 420С), содержащей 15 вес.% карбидов ниобия.

Подробное описание

Авторы заявки провели широкую серию лабораторных испытаний плавок с добавлением от 10 до 30 вес.% частиц NbC и Nb/TiC в широкий спектр сплавов на основе железа, включая высокохромистые белые чугуны, аустенитные марганцовистые стали (включая стали Гадфильда), суперсплавы, нержавеющие стали (в том числе дуплексные, ферритные, аустенитные и мартенситные) и покрытия с наплавкой твердого сплава.

Авторы заявки провели, кроме того, дополнительную обширную работу по анализу данных, собранных непосредственно

заявителями, и из других источников, относительно карбидов, боридов и нитридов переходных металлов и химических комбинаций карбидов, боридов и нитридов этих металлов, и установили, что приводимые здесь данные лабораторных исследований равным образом применимы к этим карбидам, боридам и нитридам переходных металлов и комбинациям элементов в основах черных металлов.

Один пример микроструктуры сплава на основе высокохромистого белого чугуна, включающего 15 вес.% NbC, показан на фигуре 1. Сплав был получен отливкой слитка весом 50 г из плавки, полученной в электродуговой плавильной печи при парциальном давлении аргона в охлаждаемом водой медном тигле, т.е. слиток был отлит в кокиль. NbC добавляли в расплав в печи как дискретные частицы с размером в диапазоне диаметров от 2 до 20 мкм.

В следующих вариантах осуществления заявители изучали применение частиц NbC с другим диапазоном размеров, в том числе диаметром < 45 мкм, диаметром от 45 до 75 мкм, диаметром от 75 до 150 мкм и диаметром <100 мкм.

При высоком содержании хрома в сплавах на основе высокохромистого белого чугуна обычно рассчитывают получить значительный объем твердых карбидов хрома, которые обеспечивают отливкам высокую износостойкость. Кроме того, со сплавами на основе высокохромистого белого чугуна обычно рассчитывают на то, что некоторая часть хрома останется в матрице черного металла и даст сплавы с коррозионной стойкостью.

Микроструктура на фигуре 1 показывает матрицу на основе железа, содержащую тонкую дисперсию эвтектических карбидов M_7C_3 (примерно 30 об.%) и дисперсию 15 вес.% частиц NbC, которые видны на фигуре как фаза светлых сфероидов.

Микроструктура, показанная на фигуре 2, представляет собой форму мартенситной нержавеющей стали марки 420C, которая была получена тем же способом, какой описан выше для высокохромистого белого чугуна, показанного на фигуре 1.

Однако частицы NbC (которые выглядят светлыми на фигуре 2) не являются правильными сфероидами, как в высокохромистом белом

чугуне, а, скорее, имеют неправильную форму карбида NbC, которая, по-видимому, типична для разных марок нержавеющей стали, которые были сплавлены с NbC.

Упомянутые выше экспериментальные исследования и другая экспериментальная работа, проведенная заявителями, указывает, что сплавы, полученные с частицами карбида ниобия в диапазоне содержаний 10-30 вес.% NbC в черном металле основы, показывают очень обещающие микроструктуры, сварочные характеристики и литейные свойства. Критерии такие, что добавление в эти материалы NbC в высоком содержании существенно повышает износостойкость, не оказывая отрицательного влияния на стабильность, свариваемость, реакцию на термообработку и механические свойства исходных черных металлов.

Микроструктуры тестовых отливок на фигуре 1 и другие испытываемые отливки, полученные заявителями, показывают, что все частицы NbC, добавленные в сплавы на основе железа, являются первичными карбидами в суспензии в жидком металле. Аналогия в том, что все обычные отливки при температуре выше температуры ликвидуса (приблизительно 1300-1400°C) являются "чистыми жидкостями", т.е. однофазными жидкостями. Однако, когда добавляют частицы карбида ниобия, например, 20 вес.%, частицы остаются в суспензии, так что жидкий металл и частицы NbC приближаются к "суспензии" (2 фазы) с хорошей текучестью, что является обязательным требованием для получения качественных отливок. Экспериментальные исследования обнаружили похожий результат, когда в жидкую плавку добавляют частицы карбида ниобия/титана.

Следует принимать во внимание, однако, что карбиды ниобия могут не добавляться в расплав, а формироваться в расплаве как твердые частицы при добавлении в расплав феррониобия. В таких случаях расплав содержит углерод, и весовое содержание углерода выше, чем одна восьмая весового содержания ниобия. В случае добавления феррониобия железо и ниобий разделяются в расплаве. Ниобий, который имеет высокое сродство к углероду, химически соединяется с углеродом из жидкой плавки, образуя твердые частицы карбида ниобия, распределенные в жидкой плавке. При

отливке плавка отливается как "суспензия", состоящая из твердых частиц карбида ниобия, суспендированных в расплаве. После отверждения отливка будет иметь микроструктуру, которая включает карбиды ниобия, распределенные в матрице на основе железа. Похожая микроструктура получается с частицами карбида ниобия/титана.

Преимущества добавления 10–30 вес.% частиц NbC в черные металлы перечислены ниже.

(a) Твердость NbC составляет примерно 2500 HV, что сравнимо с твердостью 1500 HV для карбидов M_7C_3 , присутствующих в сплавах на основе высокохромистого белого чугуна.

(b) Ниобий является очень сильным карбидообразователем, его можно добавлять как феррониобий или порошок NbC в расплав черного металла.

(c) Температура плавления NbC составляет 3600°C , т.е. примерно на 2000°C выше температуры плавления железа в сталях, чугунах и покрытиях, полученных наплавкой твердого сплава. Кроме того, мелкие частицы NbC (например, диаметром 2–20 мкм) не увеличиваются в размере и не коалесцируют в расплаве в процессе отливки. Это важно для стабильности расплава и окончательной износостойкости отлитого изделия. Износостойкость отлитого изделия оптимальна, когда мелкие частицы NbC равномерно распределены по всей микроструктуре.

(d) Другие элементы, например, Cr, Mn и Fe, не растворяются при высокотемпературном плавлении частиц NbC. Соответственно, химический состав частицы NbC не изменяется, и они сохраняют свои физические свойства при приготовлении плавки и после отливки.

(e) Растворимость NbC в матрице черного металла пренебрежимо мала ($<0,3$ вес.%), что предполагает, что добавление NbC в черные металлы не приведет к видимому эффекту в ответ на термообработку или изменение свойств материала в матрице черного металла.

(f) Плотность NbC равна $7,82 \text{ г/см}^3$ при комнатной температуре. Это очень близко к плотностям черных металлов, равным приблизительно $7,5 \text{ г/см}^3$. Это означает, что частицы NbC

не будут сегрегировать в жидком расплаве путем оседания (в отличие, например, от карбида вольфрама, который имеет плотность $15,8 \text{ г/см}^3$) или всплывания (в отличие, например, от карбида титана, который имеет плотность $4,93 \text{ г/см}^3$).

(g) Присутствие большой объемной доли частиц NbC в микроструктуре приведет к меньшему размеру зерен матрицы на основе железа при разливке и термообработке. Это улучшает механические свойства отливок.

(h) Ожидается, что добавление 20 вес.% NbC в существующее семейство износостойких сплавов на основе высокохромистого белого чугуна улучшит износостойкость этих материалов, в некоторых случаях, возможно, на порядок величины.

(i) В результате обследования полученных микроструктур можно считать, что добавление 10–25 вес.% NbC в разные нержавеющие стали, например, мартенситную, аустенитную, ферритную и дуплексную, существенно повысит износостойкость при незначительном снижении вязкости, коррозионной стойкости и механических свойств у разных марок.

(j) Добавление 20 вес.% NbC в сталь Гадфильда (которая обычно применяется в футеровках дробилок первичной породы, таких как щековая и конусная камнедробилки, где требуется высокая ударная вязкость, даст материал с намного более длительным сроком службы до износа, чем исходная сталь Гадфильда, без снижения исключительной вязкости и способности к деформационному упрочнению, присущих этой стали.

(k) Добавление 20 вес.% NbC в инструментальные стали значительно улучшит срок службы инструмента до износа при сохранении первоначальных свойств материала.

Карбид ниобия может добавляться в сплавы на основе железа, такие как высокохромистые белые чугуны, двумя разными способами следующим образом.

1. Как мелкие частицы карбида ниобия (диаметром 2–100 микрон) в расплав, согласно вышеупомянутому лабораторному исследованию.

2. Как тонкий феррониобиевый порошок (диаметр менее 1 мм) в присутствии необходимого стехиометрического количества

углерода, заранее растворенного в расплаве.

Плотность NbC равна $7,8 \text{ г/см}^3$ при комнатной температуре, и это близко к плотности высокохромистого белого чугуна ($7,5 \text{ г/см}^3$). Наличие фаз с близкими плотностями облегчает достижение однородного распределения частиц NbC в жидком металле в процессе отливки.

Однако лабораторное испытание, проведенное авторами заявки, показало, что сегрегация NbC возникала в сплаве высокохромистого белого чугуна с 5 вес.% NbC в виде осаждения мелких частиц NbC на дно слитка, когда расплав выстаивался в течение 15 минут при температуре примерно на 150°C ниже температуры ликвидуса металла-основы.

Разница плотностей между высокохромистым белым чугуном и NbC повышается с температурой. Коэффициент теплового расширения высокохромистого белого чугуна в два раза выше, чем у NbC. Кроме того, высокохромистый белый чугун постепенно увеличивается в объеме вблизи перехода от твердой в жидкую фазу примерно при 1260°C .

Как следствие, плотность высокохромистого белого чугуна в жидком состоянии при 1400°C составляет $6,9 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность NbC при 1400°C составляет примерно $7,7 \text{ г/см}^3$. Авторы заявки обнаружили, что эта разница плотностей достаточна, чтобы вызвать сегрегацию частиц NbC в жидком высокохромистом белом чугуне при температурах плавки 1300°C или выше.

Карбид титана по многим свойствам похож на NbC. Кристаллическая структура такая же, с группой номер 225. Постоянная решетки NbC равна $4,47 \text{ \AA}$, а постоянная решетки TiC равна $4,32 \text{ \AA}$. TiC и NbC являются изоморфными, т.е. атомы Ti будут легко замещать атомы Nb в NbC. Твердость TiC близка к твердости NbC. Температура плавления TiC равна 3160°C , что близко к температуре плавления NbC (3600°C).

Однако плотность TiC составляет $4,9 \text{ г/см}^3$ при комнатной температуре, и это меньше плотности NbC. Так как TiC и NbC являются изоморфными, для смешанного карбида можно получить любое значение плотности в диапазоне $4,9\text{--}7,8 \text{ г/см}^3$, выбирая соответствующий химический состав с общей формулой $(\text{Nb}_x\text{Ti}_y)\text{C}$.

Например, карбиды ниобия/титана могут иметь состав $(\text{Nb}_{0,5}, \text{Ti}_{0,5})\text{C}$ или $(\text{Nb}_{0,25}, \text{Ti}_{0,75})\text{C}$, или $(\text{Nb}_{0,75}, \text{Ti}_{0,25})\text{C}$. Эта разность плотностей является основой для экономически эффективного способа снижения сегрегации отвердевших твердых карбидов в жидком металле при обычных температурах в литейном производстве. В частности, можно избирательно подбирать плотность карбидов ниобия/титана в диапазоне 4,9–7,8 г/см³ и контролировать, образуют ли частицы однородную дисперсию или сегрегируют в отливке металлического сплава, такого, как высокохромистый белый чугун, который включает частицы. Этот выбор может быть желательным для некоторых отливок, где желательна однородная износостойкость во всей отливке, и для других отливок, где желательно иметь концентрацию износостойких частиц в одной части, например, на поверхности отливок.

Спецификация привязывает данные по микроструктурам твердосплавных материалов по настоящему изобретению к об.%, а не к вес.%, обычным для объемного химического состава. Таблица ниже приводится для объяснения причин выбора такой номенклатуры.

В первых двух случаях в таблице химический состав металлической основы идентичен и представляет собой в основном высокохромистый белый чугун следующего химического состава: Fe-27Cr-2,7C-2Mn-0,5Si. Интуитивно просто визуализировать микроструктуры этих двух твердосплавных материалов (а именно с 10 и 20 об.% NbC) в той же металлической основе. Однако объемный химический состав этих двух твердосплавных материалов (определенный обычным в литейном производстве методом спектрографического анализа) не позволяет четко выразить простую разницу между этими двумя твердосплавными материалами.

В третьем и четвертом случае в таблице опыт повторяется с 10 и 20 об.% NbC в стали Гадфильда. Химический состав металлической основы идентичен и по существу следующий: Fe-12Mn-1,2C-2Mn-0,5Si. Снова, объемный химический состав этих двух твердосплавных материалов очень разный и не описывает микроструктуры.

Микроструктура = 90 об.% белый чугун + 10 об.% NbC

Загрузка печи	Объем	Состав (вес.%)					
Обозначения	(%)	Cr	C	Mn	Si	Nb	Fe
NbC	10		11,4			88,6	0,00
Металлическая основа	90	27,0	2,7	2,0	0,5		67,80
Объемный хим. состав	100	24,3	3,57	1,80	0,45	8,86	61,02

Микроструктура = 80 об.% белый чугуn + 20 об.% NbC

Загрузка печи	Объем	Состав (вес.%)					
Обозначения	(%)	Cr	C	Mn	Si	Nb	Fe
NbC	20		11,4			88,6	0,00
Металлическая основа	80	27,0	2,7	2,0	0,5		67,80
Объемный хим. состав	100	21,6	4,44	1,60	0,40	17,72	54,24

Микроструктура = 90 об.% сталь Гадфильда + 10 об.% NbC

Загрузка печи	Объем	Состав (вес.%)					
Обозначения	(%)	Cr	C	Mn	Si	Nb	Fe
NbC	10		11,4			88,6	0,00
Металлическая основа	90		1,2	12,0	0,5		86,30
Объемный хим. состав	100		2,22	10,80	0,45	8,86	77,67

Микроструктура = 80 об.% сталь Гадфильда + 20 об.% NbC

Загрузка печи	Объем	Состав (вес.%)					
Обозначения	(%)	Cr	C	Mn	Si	Nb	Fe
NbC	20		11,4			88,6	0,00
Металлическая основа	80		1,2	12,0	0,5		86,30
Объемный хим. состав	100		3,24	9,60	0,40	17,72	69,04

Во всей работе, проведенной авторами заявки в связи с настоящим изобретением, авторы обнаружили, что объемный химический состав каждого твердосплавного материала является

сложной функцией выбранной микроструктуры, и реальный объемный состав не является полезным средством для описания требуемых свойств твердосплавных материалов. Требуемые свойства твердосплавного материала по настоящему изобретению определяются (а) химией металлической основы и (b) объемной долей выбранных огнеупорных частиц.

Отметим, что объемный химический состав еще более сложный, когда в твердосплавные материалы входят карбиды и/или нитриды, и/или бориды двух или более переходных металлов.

Отметим, что твердосплавный материал по настоящему изобретению может быть отлит как конечная форма изделия и может быть сформирован как твердый материал, который затем подвергают горячей обработке на дальнейших технологических операциях, чтобы получить конечную форму изделия. Например, твердосплавный материал по настоящему изобретению может быть сформирован как слиток и затем может подвергаться горячей обработке путем прокатки иликовки с получением такого конечного изделия, как пруток или лист.

В воплощения настоящего изобретения может быть внесено множество модификаций, не выходящих за сущность и объем настоящего изобретения.

Следует понимать, что термин "содержит" или его грамматические варианты, как они используются в данном описании и формуле, эквивалентны термину "включает" и не должны рассматриваться как исключающие присутствие других свойств или элементов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отливка твердосплавного материала, содержащая 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, имеющих размер частиц менее 300 мкм, диспергированных в металлической основе, причем огнеупорный материал состоит из частиц карбидов и/или нитридов, и/или боридов любого одного или более из титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома и молибдена, причем частицы не растворимы в металлической основе при температуре разливки.

2. Отливка твердосплавного материала по п. 1, в которой частицы огнеупорного материала состоят также из частиц карбидов и/или нитридов и/или боридов вольфрама.

3. Отливка твердосплавного материала по п.1 или 2, содержащая 5-40 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе, предпочтительно более 10 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе, предпочтительно более 15 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе, предпочтительно менее 30 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе, предпочтительно менее 25 об.% частиц огнеупорного материала, диспергированных в металлической основе.

4. Отливка твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов, в которой металлическая основа содержит сплав на основе железа (такой как сталь или чугун), нержавеющую сталь (такую как дуплексная, ферритная, аустенитная или мартенситная сталь), аустенитную марганцевую сталь (такую как сталь Гадфильда) или суперсплав на основе железа, или на основе никеля, или на основе кобальта.

5. Отливка твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов, содержащая частицы огнеупорного материала в интервале от 12 вес.% до 33 вес.% от общего веса материала.

6. Отливка твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов, содержащая частицы огнеупорного материала в интервале от 12 вес.% до 25 вес.% от общего веса материала.

7. Отливка твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов, в которой размер частиц огнеупорного

материала находится в интервале от 1 до менее 150 мкм в диаметре.

8. Отливка твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов, в которой распределение частиц огнеупорного материала в металлической основе является однородной дисперсией.

9. Отливка твердосплавного материала по любому из пунктов 1-7, в которой распределение частиц огнеупорного материала в металлической основе является неоднородной дисперсией.

10. Отливка крыльчатки насоса из твердосплавного материала по любому из предыдущих пунктов.

11. Отливка упорной горловины насоса из твердосплавного материала по любому из пунктов 1-9.

12. Литая футеровка дробилки первичной породы, такой как щековая дробилка и конусная дробилка, из отливки твердосплавного материала по любому из пунктов 1-9.

13. Способ получения детали из твердосплавного материала по любому из пунктов 1-9, содержащий:

(а) формирование суспензии твердосплавного материала, содержащей 5-50 об.% частиц огнеупорного материала, имеющих размер частиц менее 300 мкм, диспергированных в жидкой металлической основе, в инертной атмосфере, причем частицы огнеупорного материала состоят из частиц карбидов и/или нитридов, и/или боридов любого одного или более из титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома и молибдена, причем частицы не растворимы в металлической основе при температуре разливки, и

(b) выливание суспензии в литейную форму и формование отливки детали.

14. Способ по п. 13, в котором этап (b) выливания суспензии в литейную форму и формование отливки детали проводят в инертной атмосфере.

15. Способ по п. 13 или 14, в котором металлическая основа содержит сплав на основе железа (такой как сталь или чугун), нержавеющую сталь (такую как дуплексная, ферритная, аустенитная или мартенситная сталь), аустенитную марганцевую сталь (такую как сталь Гадфильда) или суперсплав на основе железа, или на

основе никеля, или на основе кобальта.

16. Способ по любому из п.п. 13 - 15, содержащий формирование суспензии и последующее формование отливки детали в камере в условиях вакуума, когда из камеры удаляют воздух и подают в камеру инертный газ, такой как аргон.

17. Способ по любому из п.п. 13 - 16, в котором огнеупорный материал имеет размер частиц менее 150 мкм.

18. Способ по любому из пунктов 13-17, содержащий выбор технологических параметров для образования суспензии на этапе (а) с требуемой текучестью для обработки на этапе (b).

19. Способ по п. 18, в котором технологические параметры включают одно или более из размера частиц, формы, реакционной способности, плотности и растворимости огнеупорных материалов.

20. Способ по любому из пунктов 13-19, включающий выбор одного или более из одного из (а) огнеупорный материал имеет меньшую тепловую контракцию, чем металлическая основа,

(b) плотность огнеупорного материала в сравнении с плотностью металлической основы в жидком состоянии, чтобы контролировать диспергирование частиц огнеупорного материала в металлической основе,

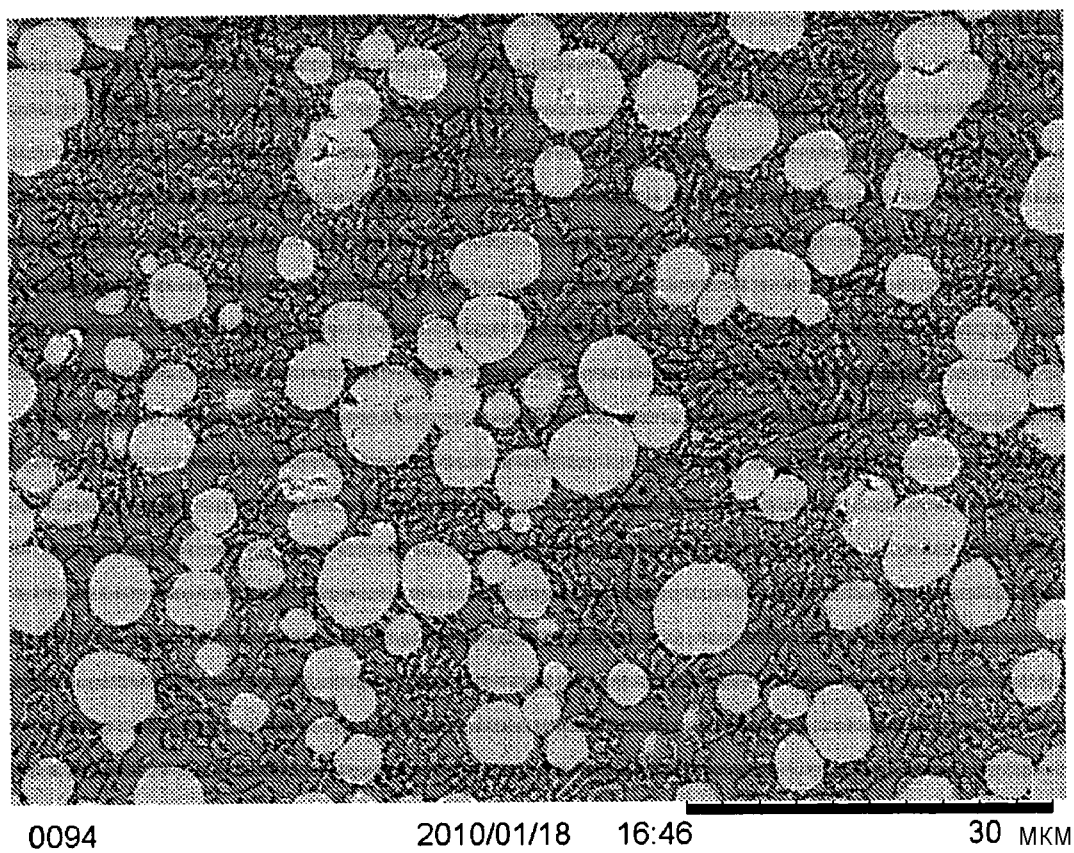
(с) огнеупорный материал имеет минимальную растворимость твердой фазы в жидкой металлической основе.

21. Способ отливки твердосплавного материала по любому из пунктов 1-9, содержащего дисперсию частиц с размером менее 300 мкм карбидов и/или нитридов, и/или боридов любого одного или более из девяти переходных металлов - титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама, причем частицы не растворимы в металлической основе при температуре разливки в металлической основе, которая образует матрицу твердосплавного материала, включающий выбор плотности частиц по отношению к плотности металлической основы и, таким образом, избирательный контроль диспергирования частиц в матрице, варьирующегося от однородной дисперсии до неоднородной дисперсии.

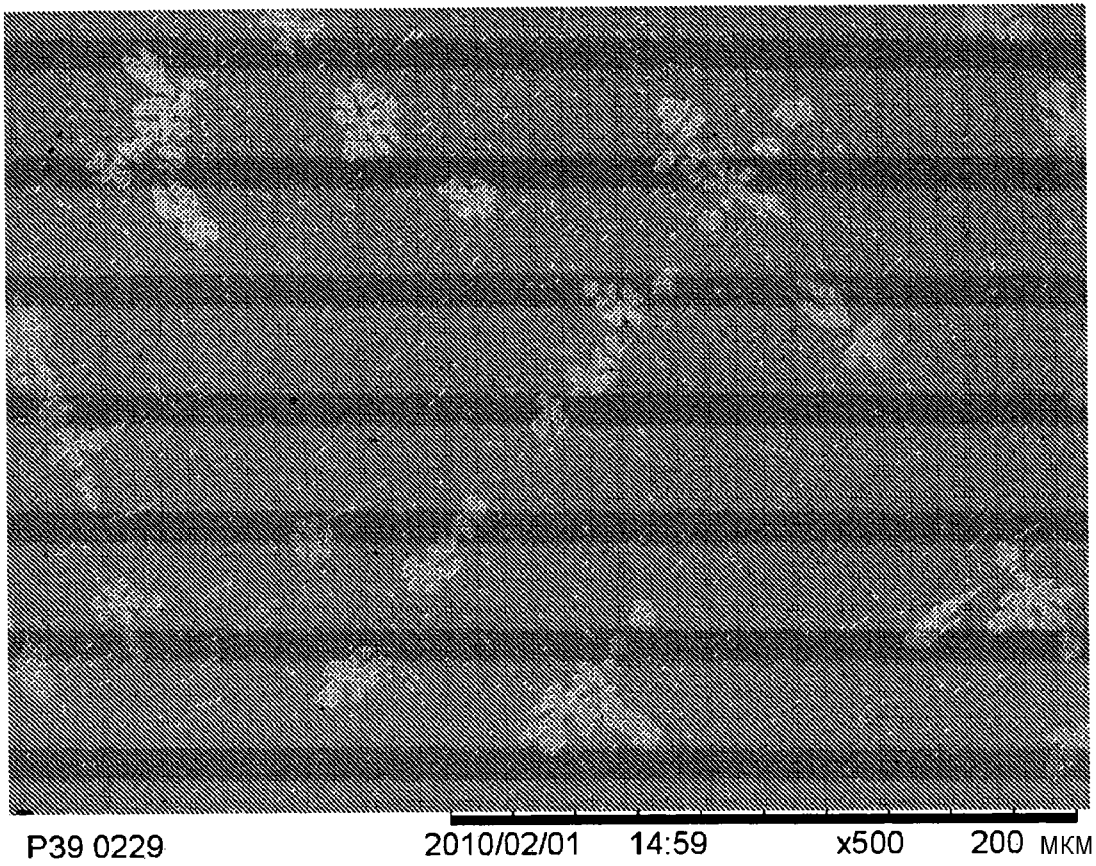
22. Способ по п. 21, в котором металлическая основа содержит сплав на основе железа (такой как сталь или чугун), нержавеющей сталь (такую как дуплексная, ферритная, аустенитная

или мартенситная сталь), аустенитную марганцевую сталь (такую как сталь Гадфильда) или суперсплав на основе железа, или на основе никеля, или на основе кобальта.

По доверенности



Фиг.1



Фиг.2