RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235619**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408561**

(22) Data zgłoszenia: **16.06.2014**

(51) Int.Cl.
B22F 3/10 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/452 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania spieku węglika wolframu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.12.2015 BUP 26/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
21.09.2020 WUP 14/20

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
AGNIESZKA GUBERNAT, Zabierzów, PL
PAWEŁ RUTKOWSKI, Gołuchowice, PL
LUDOSŁAW STOBIERSKI, Kraków, PL
DARIUSZ ZIENTARA, Kraków, PL
GRZEGORZ GRABOWSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 235619 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania spieku węglika wolframu w postaci jednofazowych gęstych polikryształów drogą spiekania, znajdujący zastosowanie jako materiał konstrukcyjny pracujący w podwyższonych temperaturach oraz w silne erozyjnym i korozyjnym środowisku.

W opisie patentowym US 6 617 271 B1 ujawniono sposób otrzymywania na drodze spiekania z użyciem plazmy lub mikrofal polikrystalicznego węglika wolframu o porowatości mniejszej od 1,0%, rozmiarze ziaren w spiekach od 0,2 do 0,5 μm, twardości Vickersa 23–25 GPa i odporności na kruche pękanie od 8 do 10 $MPa \cdot m^{0,5}$ z czystego proszku WC lub zawierającego dodatek węglika chromu Cr_3C_2 lub węglika wanadu VC. Wytworzone polikryształy węglika wolframu są stosowane jako narzędzia skrawające oraz elementy służące do toczenia, mielenia, gładzenia i wiercenia szerokiej gamy materiałów: metalicznych, plastikowych, ceramicznych a nawet drewnianych.

W zgłoszeniu patentowym US 4 828 584 przedstawiono sposób wytwarzania narzędzi skrawających i elementów ciernych z węglika wolframu o udziale objętościowym fazy WC większym od 98,5%, o gęstości względnej większej od 95% i o średniej wielkości ziaren w spiekach mniejszej od 15 μm techniką spiekania pod ciśnieniem lub spiekania pod ciśnieniem izostatycznym. Polikryształy wykazują twardość Vickersa w granicach 14–17 GPa i odporność na kruche pękanie w granicach 6,87–7,21 $MPa \cdot m^{0,5}$. Przed spiekaniem proszek WC poddaje się przez okres 24 godzin intensywnemu mieleniu przy pomocy mielników ze spieków WC-Co. W celu kontroli wielkości ziaren do proszku można wprowadzić tlenki (Al_2O_3, ZrO_2), węgliki (SiC, TiC), borki (ZrB_2, TiB_2) lub azotki (ZrN, TiN, BN) w ilości mniejszej od 1% objętościowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania gęstych polikryształów węglika wolframu na drodze spiekania pod ciśnieniem, które powinny cechować się pożądanymi właściwościami mechanicznymi – wysoką twardością, wysoką odpornością na kruche pękanie i dobrą wytrzymałością na zginanie, cieplnymi – wysokim przewodnictwem cieplnym i chemicznymi – dobrą odpornością na utlenianie.

Sposób otrzymywania spieku węglika wolframu, według wynalazku, polega na tym, że do proszku węglika wolframu o powierzchni właściwej 13 m^2/g wprowadza się węgiel i/lub wolfram w ilości od 0,1 do 1,0% masowych, przy czym wolfram stosuje się w postaci proszku o uziarnieniu nie większym niż 50 μm i o minimalnej czystości chemicznej 99%. Zestawione surowce poddaje się homogenizacji w młynku kulowym w zawiesinie alkoholu etylowego, po czym ujednorodnioną mieszaninę poddaje się suszeniu, granulacji, a następnie granulat umieszcza się w matrycy prasy do spiekania pod ciśnieniem, przy czym spiekanie prowadzi się w temperaturze 1950 – 2050°C w atmosferze argonu, pod stałym ciśnieniem 25 MPa.

Węgiel i/lub wolfram wprowadza się do węglika wolframu w celu aktywacji spiekania, a głównym zadaniem węgla jest redukcja pasywacyjnych warstw tlenkowych obecnych na ziarnach węglika.

Sposób przedstawiony w wynalazku pozwala na wytworzenie gęstych, jednofazowych polikryształów WC o pożądanych właściwościach fizykochemicznych, bez stosowania aktywatorów metalicznych, takich jak: kobalt, nikiel lub żelazo, które są powszechnie stosowane do wytwarzania węglików spiekanych. Polikryształy te przeznaczone są na materiały konstrukcyjne do stosowania w wysokich temperaturach, w silnie erozyjnym i korozyjnym środowisku, a także na narzędzia skrawające.

P r z y k ł a d I

Do odważonej porcji proszku węglika wolframu w ilości 100 gramów firmy ABCR GmbH & Co. KG, nr katalogowy AB17307, o powierzchni właściwej 13 m^2/g i zanieczyszczeniu tlenem w ilości 0,2–0,4% masowych dodano proszek żywicy fenolowo-formaldehydowej typu Nowolak, zawierającej 0,43% masowych węgla, którego ilość obliczono na postawie średniego stężenia tlenu w proszku węglika wolframu i na podstawie reakcji karbotermicznej redukcji tlenków wolframu (VI) i (IV): $WO_3+4C=WC+3CO$ i $WO_2+3C=2CO$. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów termograwimetrycznych przyjęto, że po pirolizie 50% masowych żywicy fenolowo-formaldehydowej pozostało w formie amorficznego węgla, dlatego do proszku WC wprowadzono 0,86% masowych żywicy. Zestawione surowce homogenizowano w młynku kulowym w zawiesinie alkoholu etylowego, a po ujednorodnieniu mieszaninę poddano suszeniu, granulowaniu, a następnie umieszczono ją w matrycy grafitowej, którą usytuowano w prasie do spiekania pod ciśnieniem. Spiekanie prowadzono w temperaturze 1950°C w atmosferze argonu, pod stałym ciśnieniem wynoszącym 25 MPa, przy czym w końcowej temperaturze mieszaninę przetrzymywano przez 0,5 godziny. Próbkę po ostudzeniu poddano oczyszczeniu i oznaczono gęstość pozorną metodą Archimedesa, która wyniosła 15,47±0,01 g/cm^3. Następnie wykonano analizę składu fazowego

próbki metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD, a wynik wykazał, że próbka składa się wyłącznie z węglika wolframu, zaś obliczona gęstość względna wynosi 97,9%. Następnie fragmenty próbki poddano szlifowaniu i polerowaniu na traczach oraz suknach polerskich o uziarnieniu diamentowym, po czym na zgładach metalograficznych wykonano: analizę mikrostruktury (mikroskop optyczny i skaningowy) oraz pomiar twardości Vickersa pod obciążeniem 3 kg, co odpowiada sile 29,43 N. Na podstawie analizy mikrostruktury stwierdzono, że ziarna w spieku są izometryczne o wielkości 2–6 μm, a twardość Vickersa wynosi 17,17±1,87 GPa. Ze spieku przy pomocy pilarki diamentowej wycięto kształtki do pomiarów: wytrzymałości na zginanie metodą trójpunktowego zginania, odporności na kruche pękanie metodą SENB, modułu Younga metodą ultradźwiękową i współczynnika przewodzenia ciepła w zakresie temperatur 20–800°C metodą LFA, przy czym wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli. Uzyskane parametry pozwalają na zastosowanie uzyskanego spieku węglika wolframu WC w wysokich temperaturach, w silnie korozyjnym i erozyjnym środowisku lub jako narzędzie skrawające.

P r z y k ł a d II

Do odważonej porcji proszku węglika wolframu w ilości 100 gramów firmy ABCR GmbH & Co. KG, nr kat. AB173079, o powierzchni właściwej 13 m^2/g i zanieczyszczeniu tlenem w ilości 0,2–0,4% masowych dodano proszek żywicy fenolowo-formaldehydowej typu Nowolak, zawierającej węgiel w ilości obliczonej jak w przykładzie I i odważoną porcję proszku wolframu o czystości chemicznej nie mniejszej niż 99% i uziarnieniu nie większym niż 50 μm w ilości 0,5% masowych. Dalszy sposób otrzymywania spieku oraz oznaczanie gęstości pozornej, składu fazowego, obliczanie gęstości pozornej jest identyczny jak w przykładzie I, które przedstawiają się następująco:

gęstość pozorna – 15,24±0,05 g/cm^3,

spiek składa się tylko z węglika wolframu WC,

gęstość względna – 96,5%.

Następnie na wykonanych zgładach metalograficznych wykonano obserwacje mikrostruktury i przeprowadzono pomiary twardości Vickersa pod obciążeniem 3 kg, która wynosi 15,19÷0,58 GPa, a uzyskana wielkość i kształt ziaren w spieku jest identyczna jak w przykładzie I. Ze spieku za pomocą pilarki diamentowej wycięto kształtki do pomiarów właściwości takich jak podano w przykładzie I, których zmierzone wartości podano w tabeli. Również i w tym przypadku określone parametry pretendują otrzymany spiek do stosowania w wysokich temperaturach, w silnie korozyjnym i erozyjnym środowisku lub jako narzędzie skrawające.

P r z y k ł a d III

Do odważonej porcji proszku węglika wolframu w ilości 100 gramów firmy ABCR GmbH & Co. KG, nr kat. AB17307, o powierzchni właściwej 13 m^2/g i zanieczyszczeniach tlenem w ilości 0,2–0,4% masowych dodano odważoną porcję proszku wolframu o czystości chemicznej nie mniejszej od 99% i uziarnieniu nie większym od 50 μm w ilości 0,5% masowych. Zestawione surowce homogenizowano w młynku kulowym w zawiesinie alkoholu etylowego, a po ujednorodnieniu mieszaninę poddano suszeniu, granulowaniu, a następnie umieszczono ją w matrycy grafitowej, którą usytuowano w prasie do spiekania pod ciśnieniem. Spiekanie prowadzono w temperaturze 2050°C w atmosferze argonu, pod stałym ciśnieniem wynoszącym 25 MPa, przy czym w końcowej temperaturze mieszaninę przetrzymywano przez 0,5 godziny. Próbkę po ostudzeniu poddano oczyszczeniu i oznaczono gęstość pozorną i skład fazowy oraz obliczono gęstość pozorną w identyczny sposób jak w przykładzie I, a wyniki przedstawiają się następująco:

gęstość pozorna – 15,62±0,11 g/cm^3,

spiek składa się z węglików wolframu: WC w ilości 94,6% masowych oraz W_2C w ilości 5,4% masowych,

gęstość względna – 98,4%.

Następnie na wykonanych zgładach metalograficznych wykonano obserwacje mikrostruktury i przeprowadzono pomiary twardości Vickersa pod obciążeniem 3 kg, która wynosi 24,84±0,54 GPa, a ziarna w spieku są bardzo drobne o wielkości mniejszej od 1 μm. Ze spieku za pomocą pilarki diamentowej wycięto kształtki do pomiarów właściwości takich, jak podano w przykładzie I, których zmierzone wartości podano w tabeli. Również i w tym przypadku określone parametry pretendują otrzymany spiek do stosowania w wysokich temperaturach, w silnie korozyjnym i erozyjnym środowisku lub jako narzędzie skrawające.

Tabela

Przykład	Twardość Vickersa [GPa]	Odporność na kruche pękanie [MPa·m^{0,5}]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/m·deg]		Moduł Younga [GPa]
				20°C	800°C	
III	24,84±0,54	7,42±1,12	795,00±65,51	110,34 ±0,24	53,42 ±0,23	692,49±9,09
II	15,19±0,58	9,54±0,20	825,00±71,90	201,23 ±5,09	64,98 ±0,47	699,24±6,02
I	17,17±1,87	7,49±0,77	836,67±51,54	189,97 ±3,31	62,32 ±0,68	699,11±6,29

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania spieku węglika wolframu na drodze prasowania na gorąco, **znamienny tym**, że do proszku węglika wolframu o powierzchni właściwej 13 m^2/g wprowadzono węgiel i/lub wolfram w ilości od 0,1 do 1,0% masowych, przy czym wolfram stosowano w postaci proszku o uziarnieniu nie większym niż 50 μm i o minimalnej czystości chemicznej 99%, a zestawione surowce poddano homogenizacji w młynku kulowym w zawiesinie alkoholu etylowego, po czym ujednorodnioną mieszaninę poddano suszeniu, granulowaniu, a następnie granulat umieszczono w matrycy prasy do spiekania pod ciśnieniem, przy czym spiekanie prowadzono w temperaturze 1950–2050°C w atmosferze argonu, pod stałym ciśnieniem 25 MPa.