

「19」中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 29/08

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808877.0

[45]授权公告日 2002 年 7 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1088115C

[22] 申请日 1998.9.4

[21] 申请号 98808877.0

[30] 优先权

[32]1997.9.5 [33]SE [31]9703203 -1

[86] 国际申请 PCT/SE98/01573 1998.9.4

[87] 国际公布 W099/13120 英 1999.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.6

[73]专利权人 桑德维克公司

地址 瑞典桑德维肯

[72]发明人 阿利斯泰尔·格里尔森

约翰·奥科特

迈克尔·约翰·卡彭特

[56] 参考文献

W09218656A1

1992. 10. 29

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 林晓红

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备超细碳化钨钴合金的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备硬质合金的方法,该方法使用亚微粒度的 WC (通过碳热还原法制备)且含有 WC 和 6-24% (重量)的 Co,该 Co 采用有亚微型平均粒度的解聚的球形晶粒并具有窄的粒度分布的钴粉,其中为至少 80% 的颗粒具有在 $X \pm 0.2X$ 区间内的尺寸,假定该偏差的区间(即 $0.4X$)不小于 $0.1\mu\text{m}$ 。本发明的特征在于添加 $<1\%$ (重量)的晶粒长大抑制剂,比如 VC 和/或 Cr_2C_3 ,且选取的碳含量接近于 η 相形成。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种制备硬质合金的方法，该方法使用通过碳热还原法制造的亚微粒度的WC，且含有WC和6—24%（重量）的Co，使用的是具有亚微型平均粒度的解聚的球形晶粒并具有窄的粒度分布的钴粉，其中至少80%的颗粒的具有在 $X \pm 0.2X$ 区间内的尺寸，条件是该偏差的区间即 $0.4X$ 不小于 $0.1\mu\text{m}$ ，其特征在于添加 $<1\%$ （重量）的晶粒长大抑制剂VC和/或 Cr_3C_2 ，且选取接近于 η 相的形成的碳含量。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于添加的VC和 Cr_3C_2 的比例是以%（重量）表示的VC/ Cr_3C_2 之比在用于印刷线路板应用时在0.33-1.0之间，在用于金属切割时在0—0.5之间。

说明书

制备超细碳化钨钴合金的方法

本发明涉及一种制备超细WC-Co合金的方法，该合金由细微的且非聚集的WC和Co粉、优选的晶粒长大细化添加物和碳含量的良好分散混合物采用低温烧结/HIP烧结(sinter-HIP)条件制成。

众所周知，WC粒度的减小给硬质合金在许多领域例如PCB（印刷电路板）加工、木材加工、金属切割中带来性能上的优点。获得亚微型粒度的WC需要使用晶粒长大细化剂，比如VC、 Cr_3C_2 、TaC等，且WC晶粒越细，越有必要加入的所述细化剂。在比如金属切割的一些应用中，WC粒度的细化程度应当不会显著降低韧性，否则边缘寿命将受损失。晶粒细化剂如果使用过量会降低韧性。

在比如PCB加工的其它一些应用中，WC粒度的细化程度是极为重要的，而韧性要求为次要的。市场上可买到的超细硬质合金已经使用约为 $0.4\mu\text{m}$ 的粒度。但为将WC粒度降低到 $0.4\mu\text{m}$ 以下需要新的原材料及加工方法。

DE 40 00 223 (Mitsubishi)公开了一种基于WC和6—14%（重量）的粘结相的硬质合金，该粘结相含有钒和铬，其中 $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{V})$ 的比值为 <0.95 且 >0.50 。US 4,539,041公开了通过一种在多元醇的辅助下用于减少氧化物、氢氧化物或金属盐的工艺来制备金属粉末。尤其是当以氢氧化钴开始时，可以获得基本上球形的、非聚集的颗粒的金属钴粉末。这样的Co粉在这里称作多元醇钴。

在US 5,441,693中公开了一种制备具有极其均匀结构的硬质合金的方法，该硬质合金通过采用根据上述多元醇法制成的Co粉而具有亚微型的粒度。

本发明的目的之一是提供一种制备硬质合金的方法，其中WC的粒度小于 $0.8\mu\text{m}$ 且其中的晶粒细化剂的含量低。

根据本发明的方法，具有极细的微结构、平均粒度 $<0.8\mu\text{m}$ 、基本上没有晶粒大于 $1.5\mu\text{m}$ ，适于有韧性要求的加工操作的硬质合金组合物通过碾磨由碳热还原反应制成的解聚的(deagglomerated)亚微型WC粉与钴粉而制成，该钴粉有平均粒度约为 $0.4\mu\text{m}$ 的解聚的球形晶粒并具有窄的粒度分布，其中至少80%的颗粒的尺寸在 $X\pm 0.2X$ 的区间内，假定该偏差的区间（即 $0.4X$ ）不小于 $0.1\mu\text{m}$ 。优选的是该钴粉是多元醇钴。如果该将被烧结的粉状混合物的碳含量接近于形成 η 相，需要不加入或加入相对低数量的 $<1\%$ （重量百分比）的晶粒长大细化剂比如VC和 Cr_3C_2 。HIP烧结在相对低的温度下进行，也就是 $<1400^\circ\text{C}$ 。该烧结硬质合金的Co含量为70-85%，依据假定是纯钴的钴磁性测量。

在一个优选的方法中，WC平均粒度通过采用一最佳的VC+ Cr_3C_2 添加进一步减小到 $0.4\mu\text{m}$ 以下，其中以%（重量）表示的VC/ Cr_3C_2 之比对于PCB应用为0.33-1.0，优选0.5-0.9，最优选0.7-0.8，而对于金属切割为0—0.5，对于有色金属加工为0—0.2，对于黑色金属加工为0。烧结优选采用气体压力烧结，也称作HIP烧结。

在尤其适于有色金属材料的精加工和常规加工的第一个实施方案中，该硬质合金由6—10%的Co，0.0-0.3的VC，0.3-0.75的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.8\mu\text{m}$ 的WC组成。

在尤其适于加工材料例如奥氏体不锈钢的粗加工的第二个实施方案中，该硬质合金由10—16%的Co，0.5-1.2的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.8\mu\text{m}$ 的WC组成。

在尤其适于非常坚韧的加工操作，或那些有非常低的切割速度例如拉削的第三个实施方案中，该硬质合金由16—20%的Co，0.8-1.8的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.8\mu\text{m}$ 的WC组成。

在尤其适于PCB和非金属特形铣(routing)和槽钻(slot drilling)的第四个实施方案中, 该硬质合金由5—8%的Co, 0.1-0.6的VC, 0.25-0.6的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.4\mu\text{m}$ 的WC组成。

在尤其适于PCB微型打孔(micro drilling)的第五个实施方案中, 该硬质合金由8—12%的Co, 0.2-0.9的VC, 0.4-0.9的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.4\mu\text{m}$ 的WC组成。

在尤其适于密实木材或纤维板木材加工的第六个实施方案中, 该硬质合金由2—5%的Co, 0.05-0.2%的VC, 0.1-0.25%的 Cr_3C_2 和余量的 $<0.4\mu\text{m}$ 的WC组成。

实施例1

PCB钻头坯料是由通过碳热还原反应制成的亚微型WC与碾磨解聚的具有平均粒径约为 $0.4\mu\text{m}$ 的特定解聚的晶粒且有一窄的粒度分布的钴粉和VC+ Cr_3C_2 制成。除WC之外, 该组合物含有下述成分:

A. 8% (重量) 的Co, 0.3% (重量) 的VC和0.4% (重量) 的 Cr_3C_2 , 采用本发明的碳含量。对比坯料采用相同的成分但按现有技术的碳含量。

B. 9% (重量) 的Co, 0.35% (重量) 的VC和0.45% (重量) 的 Cr_3C_2 , 采用本发明的碳含量。对比坯料采用与由A制成的相同组合物作为现有技术。

C. 7% (重量) 的Co, 0.26% (重量) 的VC和0.35% (重量) 的 Cr_3C_2 , 采用本发明的碳含量。对比坯料采用根据现有技术的 (以% (重量) 表示) 6.5的Co, 0.6的VC和0.32的 Cr_3C_2 的组合物。

该坯料在 1340°C 下进行HIP加压烧结。测量磁性钴粉含量、CoM、矫顽力、Hc并在微型打孔和特形铣测试中进行性能测试。

微型打孔测试在下述条件下进行:

钻头直径 0.3mm

速度 80000至120000转/分钟

进给量 15 μ m/转

以每500次冲击（hits）增加5 μ m/转直到失效

测试材料 三层重叠的覆铜FR4树脂PCB板

特形铣测试在下述条件下进行：

直径 2.4mm

在以30000至42000转/分钟的速度范围特形铣50m之后的磨损程度测量

（直径2.4mm齿8 μ m）

材料 三层重叠的覆铜FR4树脂PCB板

得到下述结果

性能：PCB微型打孔

实例：	CoM	Hc	本发明相对现有技术的工具寿命之比
-----	-----	----	------------------

A. 本发明	5.80	38.3	1.27
--------	------	------	------

现有技术	7.34	37.0	1
------	------	------	---

B. 本发明	7.33	40.5	1.59
--------	------	------	------

现有技术	7.34	37.0	1
------	------	------	---

性能：PCB特形铣

C. 本发明	6.04	40.7	1.1
--------	------	------	-----

现有技术	5.11	41.6	1
------	------	------	---

实施例2

端铣刀坯料是由通过碳热还原反应制成的亚微型WC与碾磨解聚的具有平均粒径约为0.4 μ m的特定不结块晶粒且有窄的粒度分布的钴粉和Cr₃C₂制成。除WC之外，下述组合物含有：

D. 10%（重量）的Co， 0.5%（重量）的 Cr_3C_2 ，采用本发明的碳含量。CoM为8.3，Hc为24kA/m。

E. 12%（重量）的Co， 0.6%（重量）的 Cr_3C_2 ，采用本发明的碳含量。CoM为10.6，Hc为21.5kA/m。

F.对比坯为10%的Co、0.5%的 Cr_3C_2 ，但碳含量按现有技术，粒径 $0.8\mu\text{m}$ 。

这些坯料在 1360°C 下加压烧结。测量磁性钴含量、CoM、矫顽力、Hc。这些坯料磨削成直径8mm的端铣刀，通过PVD覆有TiCN。在端铣和槽铣操作中进行性能测试。

铣边操作测试在下述条件下进行：

工件材料： 时效硬化的Inconel 718

速度 20m/min

进给量 0.021mm/齿

切割深度 8mm

径向切割深度： 4mm

冷却液冲刷

结果

D（本发明）达到的切割距离为0.9m的工具寿命，而参考例F达到0.42m的切割距离。

槽铣测试在下述条件下进行：

工件材料： 316奥氏体不锈钢

速度 50m/min

进给量 0.042mm/齿

切割深度 4mm

切割宽度： 8mm

冷却液冲刷

结果

E（本发明）达到的切割距离为8.5m的工具寿命，而参考例F达到5m的切割距离。