

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>



# [12] 发明专利说明书

C23C 8/68

C22C 29/08

C22C 1/04

[21] ZL 专利号 89102581.2

[45]授权公告日 1998年9月16日

[11] 授权公告号 CN 1039837C

[22]申请日 89.3.11 [24]颁证日 98.6.20

[21]申请号 89102581.2

[30]优先权

[32]88.3.11 [33]US[31]07/167,000

[32]88.6.29 [33]US[31]07/211,197

[32]89.3.6 [33]US[31]07/317,612

[73]专利权人 弗蒙特美洲公司

地址 美国肯塔基州

[72]发明人 唐纳德·西·彭宁顿

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所

代理人 王彦斌

审查员 46 07

权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 用硼处理过的硬质合金

[57]摘要

在有含硼材料例如氮化硼存在下烧结经过压制的碳化物粉末，制得硬质且脆性较低的烧结碳化物坯体。在烧结过程中，显著量的硼转移或扩散进入该坯体，并掺入遍及碳化物的显微组织，结果导致形成第三个四元相，它由钨、钴、硼和碳构成。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种烧结碳化物坯体,含有:  
碳化钨相;  
钴粘剂相;以及  
含有钴、钨、硼和碳的第三相,其重量含量所占比例分别为:钴 5—50%,钨 50—95%,硼 0.5—10%,碳 0.1—6.5%。
2. 权利要求 1 所述的烧结碳化物坯体,其中,第三相中钨与钴的重量比大于 1.0。
3. 权利要求 2 所述的烧结碳化物坯体,其中,第三相中硼与碳的重量比大于 1.0。
4. 权利要求 3 所述的烧结碳化物坯体,其中,第三相中硼与碳的重量比为 1.0—12.0。
5. 权利要求 1 所述的烧结碳化物坯体,其中碳化钨颗粒的形状一般是多角状和块状,但在第三相的区域内,碳化钨颗粒是圆形并且较小。
6. 权利要求 1 所述的烧结碳化物坯体,其中第三相的平均尺寸大于钴粘剂相的平均尺寸。
7. 权利要求 1 所述的烧结碳化物坯体,其中该坯体中的硼含量是百万分之 25—3000。

b) 在含硼物料存在下烧结上述成型材料,以使显著数量的硼从含硼物料转移到成型材料中,并在型料的整个显微组织上扩散到至少 3.175 寸深度,如果型料厚度小于 3.175 毫米则遍及整个型料。

9. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,烧结之后上述型料的显微组织用标准酸腐蚀剂腐蚀时,在遍及该坯体上呈现羽毛状的腐蚀相。

10. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的烧结是在氨分解的气氛中进行。

11. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的烧结是在氢的气氛中进行。

12. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的型料是在含硼物料存在下进行烧结的,该含硼物料选自下列组:硼粉、氮化硼、氧化硼、碳化硼、 $AlB_2$ 、 $AlB_{12}$ 、 $CrB$ 、 $CrB_2$ 、 $Cr_3B_5$ 、 $MoB$ 、 $NiB_6$ 、 $NbB$ 、 $B_3Si$ 、 $B_4Si$ 、 $B_6Si$ 、 $TaB$ 、 $TaB_2$ 、 $TiB_2$ 、 $WB$ 、 $W_2B_5$ 、 $W_2B$ 、 $VB_2$ 、以及  $ZrB_2$ 。

13. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的型料在烧结过程中埋入掺有含硼物料的烧结砂中,该含硼物料选自下列物组:氮化硼、硼、氧化硼以及碳化硼。

14. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的型料在烧结过程中埋入掺有含硼物料的烧结砂中,其中硼占

砂混合物的重量比为 0.003—50%。

15. 权利要求 8 所述的<sup>8)</sup>生产烧结碳化物坯体的方法,其中,所说的型料埋入掺有 0.003—50%(重量)硼的烧结介质中,硼以含硼物料的形式混入砂中,该含硼物料选自下列物组:BN、硼、氧化硼及碳化硼。

16. 权利要求 8 或 10 所述的生产烧结碳化物坯体的方法,其中上述型料在烧结过程中埋入掺有 0.05—2%(重量)氮化硼的烧结砂中。

17. 权利要求 8 所述的方法,其中所说的型料予先经过烧结,而本操作是上述预先烧结过的物体的再烧结。

18. 权利要求 8 所述的生产烧结碳化坯体的方法,其中所说的型料在烧结前用含硼涂料涂覆。

19. 权利要求 18 所述的生产烧结碳化坯体的方法,其中所说的型料与烧结前用含硼料涂覆过的表面相接触。

20. 一种烧结碳化物坯体,含有:

- a) 包括碳化物形成元素和碳的碳化物相;
- b) 主要由粘结剂元素构成的粘结剂相,以及
- c) 遍及整个坯体的含硼物料的扩散相,其中上述碳化物坯体的显微组织用 Murakami 试剂腐蚀时,遍及整个坯体呈现腐蚀相。

21. 权利要求 20 所述的烧结碳化物坯体,其中:

- a) 碳化物形成元素是下列物组中的成员: 钛、锆、铪、钒、铌、钽、铪、钨和钨;
- b) 粘结剂相选自下列物组: 锰、铁、钴、镍、铜、铝、硅、钨、和钨;

c) 该坯体中的硼含量为百万分之 25—3000。

22. 权利要求 20 所述的烧结碳化物坯体，其中的碳化物相是 WC，粘结剂相是钴。

23. 权利要求 20 所述的烧结碳化物坯体，其中所说的腐蚀相在被腐蚀之前含有一些碳化物形成元素、一些粘结剂元素、一些碳以及一些硼，并且在腐蚀相中碳化物形成元素与粘结剂元素的重量比大 1.0。

24. 权利要求 20 所述的烧结碳化物坯体，其中该坯体中的硼含量是百万分之 25—3000。

25. 权利要求 20 或 22 所述的烧结碳化物坯体，其中坯体中硼含量的分布具有控制的梯度变化，在表面具有较高的硼浓度和腐蚀相，而朝所述坯体的中心则具有较低的浓度。

26. 权利要求 20 所述的烧结碳化物坯体，其中腐蚀相含有的碳化物形成元素的重量百分数大于粘结剂相。

27. 一种烧结碳化物坯体，含有：

a) 碳化物相；

b) 含有小于 30% (重量) 的碳化物形成元素的粘结剂相；

c) 含有粘结剂材料的硼的第三相。

28. 权利要求 27 所述的烧结碳化物坯体，其中所说的第三相还含有至少 40% (重量) 的碳化物形成元素。

29. 权利要求 27 所述的烧结碳化物坯体，其中的碳化物形成元素是钨，所说的第三相含有大约 60% 重量的钨。

30. 生产烧结碳化物坯体的方法,包括下列步骤:

制备含碳化物物料和粘结剂物料的塑料;

将上述型料埋入掺有含硼物料的烧结砂中;

并且对所述型料在上述砂中进行烧结,以便在遍及上述型料中提供某种形式的含硼梯度,外面硼含量较大,而朝中心浓度逐步减小;

结果的所得烧结体的显微组织用酸腐蚀剂处理后呈现羽毛状腐蚀组织。

# 说 明 书

## 用硼处理过的硬质合金

本申请是美国专利申请No 07 / 2 1 1 1 9 7 ( 申请日 1 9 8 8 年 6 月 2 9 日 ) 的后续申请, 后者又是美国专利申请No. 07 / 1 6 7 0 0 0 ( 申请日 1 9 8 8 年 3 月 1 1 日 ) 的后续申请。

本发明涉及烧结碳化物坯体, 特别是用硼处理过的烧结碳化物坯体。

切削和钻削行业不断地对切削工具提出更高的要求, 要求切削工具保持锋利的刃口并具有更长的使用寿命。普通的镶有烧结碳化物刃口的切削工具是由碳化钨 ( W C ) 和钴 ( C o ) 的混合物构成的, 其中碳化钨是作为硬质合金相, 钴作为粘结相。W C 与 C o 的粉末被烧结形成 W C / C o 烧结碳化物坯体。在本技术领域已经知道, 对这种简单的 W C / C o 坯体已进行了许多改进以提高其适应各种用途的性能。通常, 在脆性和硬度之间存在一种对立的关系。如果选定一种较硬的合金以便更好地切削并保持锋利的刃口, 那么它就会更脆, 因而比不如它硬的材料更快地发生脆性断裂。

为了避免在提高硬度的同时增加脆性, 有人提出了向碳化物坯体上施加一层薄的硼表面涂层或覆层。可以采用热喷涂、物理蒸汽沉积、化学蒸气沉积以及其它已知的方法来涂覆上述表面涂层或覆层。此外, 使硼扩散进入烧结碳化物坯体表面、形成一层薄而硬的覆层的方法也是已知的。

在 W C / C o 或其它碳化物坯体上形成硼化物涂层或覆层的所有方法所固有的一个主要问题是, 一旦这一薄层被磨损掉, 硬度和其它改进了的性能也就失去, 工具就不再能另人满意地使用了。如果先将

经过涂覆的锯齿钎接到锯条上，然后在原位上磨韧，那么覆层或表面涂层可能会由于初次磨韧而失去。而在随后的磨韧过程中，该涂层几乎肯定会失去。此外还有一些其它问题，这些问题是，该覆层的热膨胀及其它特性不同于基体，因此在使用过程中可能会与基体分离。此外，带有覆层或涂层的部件的钎接也是困难的。

本发明提供了一种烧结碳化物，它具有比现有技术更好的切削韧口并且更经久耐磨，同时不会发生上述以往技术中所遇到的涂层或覆层的问题或增加脆性的问题。

使人意想不到的是，本发明可以将硼施加到  $WC/C_0$  或其它烧结碳化物坯体中达到较大的深度而不增加脆性。

事实上，按本发明施加硼时，大部分标准量度例如硬度、矫顽力等几乎没有变化，使人以为，与一般的  $WC/C_0$  坯体相比，它们并未得到显著的改善。但是，按照本发明制造的  $WC/C_0$  或其它碳化物坯体的现场使用性能比普通的  $WC/C_0$  工具确有显著进步。这种进步据推测是由于几种因素产生的。

本发明的最近分析表明，硼引起第三相的生成。这种第三相似乎起到了另一粘结相的作用，它含有钴、少量的硼和碳、以及远比一般粘结相要多的钨。据推测，这第三相使材料获得改善主要是由于提高了材料的断裂韧性，从而使裂纹难以扩展贯穿整个材料造成断裂。抗腐蚀性看来也得到了改善。此外，得到改善的显微组织可以被磨成比现有技术更锐利的韧口。

因此，本发明的目的是提供一种适用于切削、钻孔、磨削等的改进了的硼强化的碳化物工具。

本发明的另一个目的是，提供一种将硼深深地加入到  $WC/C_0$

或其它烧结碳化物坯体结构中的方法。

本发明的第三个目的是，提供一种改进的烧结碳化物坯体，它可以被韧磨、再韧磨并重复使用而不丧失其原有性能。

本发明的第四个目的是，提供一种具有改善的抗蚀性的烧结碳化物坯体。

本发明的第五个目的是，提供一种具有改善的断裂韧性的烧结碳化物坯体。

本发明的第六个目的是，提供一种带有碳化物相、粘结相和第三相的烧结碳化物坯体，第三相含有粘结材料和硼。

本发明的第七个目的是，提供一种具有碳化物相、粘结相和第三相的烧结碳化物坯体，其中，碳化物相含有碳化物形成元素和碳，第三相含有粘结材料、硼和至少40%（重量）的碳化物形成元素。

本发明的第八个目的是，提供一种有碳化物相、粘结相以及提高硬度而不损害硬度的第三相的烧结碳化物坯体。

读了下面的说明会进一步理解这些改进以及其它的改进。

图1是未经处理的（作为对比物）超细颗粒（微粒）94.5% WC、5.5% C<sub>0</sub>坯体的抛光截面的200×显微照片，该坯体是在氨分解气氛中烧结的，其抛光面经过标准酸腐蚀剂处理。

图2是按本发明制备的超细颗粒94.5% WC、5.5% C<sub>0</sub>坯体的100×显微照片，该坯体是在被含2.5%（重量）氮化硼（BN）的烧结砂所包围的氨分解气氛中烧结的，其抛光面已经用酸腐蚀剂处理过。

图3是未经处理的中等颗粒87% WC、13% C<sub>0</sub>样品的200×显微照片，该样品是在氨分解气氛中烧结的，其抛光面用酸腐蚀剂

处理过。

图4是中等颗粒的87%WC、13%Co样品的100×显微照片，该样品是在含2.5%（重量）氮化硼的烧结砂所包围的氮分解气氛中烧结的，其抛光面用酸腐蚀剂处理过。

图5是中等颗粒87%WC、13%Co样品的1250×显微照片，该样品是在含0.5%氮化硼的烧结砂所包围的氮分解气氛中烧结的，其抛光面用酸腐蚀剂处理过。

图6是分别用未处理的锯条、带有硼熔合处理过的韧口的锯条和带有按照本发明处理的韧口的锯条以1.524米/分钟速度切割19.05毫米厚。中等密度粒子板的净瓦数对线性切割尺数的曲线图。

图7是两种牌号的材料的表观断裂韧性(Ka)对烧结砂中%BN的曲线图。

图8是Vermont American's 2M12牌号样品的涡流信号对烧结砂中%BN的曲线图。

图9是Vermont American's OM2牌号试样的涡流信号对烧结砂中%BN的曲线图。

图10是中等颗粒的91%WC、9%Co样品放大2040倍的照片，该样品是在含1%（重量）氮化硼的烧结砂中烧结的，其抛光面用酸腐蚀剂处理过。

图11是图10的样品未经腐蚀的抛光面的放大2040倍的照片。

本发明的烧结碳化物坯体在很多方面是按照这一技术领域中的一般方法制备的。通常，烧结碳化物坯体是按以下工艺制备的：将碳化物材料例如碳化钨(WC)和粘结材料例如钴(Co)碾磨至精心控

制的成分和颗粒度（称为“牌号”），然后进行干燥例如喷雾干燥。然后，在有润滑剂存在的情况下将经过干燥的碳化物和粘结材料（例如WC/C.O）压制成选定的形状。

如果在连续烧结炉中进行烧结，就将上述成型材料放入填充了 $Al_2O_3$ 颗粒或其它烧结砂的石墨舟中。成型材料被烧结砂所包围，通常是分层放入烧舟中。先在石墨烧舟的表面上放一层砂，再放一层成型材料，然后又一层砂，之后再一层成型材料，如此下去直至在石墨烧舟中安放了若干层。砂可以防止烧结件烧结到一起或者碎裂，当烧舟移动通过炉子进入有助于液相烧结的不同温度区域时，砂起到了绝热体的作用。在本发明的某些实施方案中，将含硼的粉末混合到砂里，然后再将成型材料埋入砂中。

作为含硼的粉末我使用过氮化硼、硼粉、碳化硼和氧化硼，并确信其它的含硼粉末也是可行的。优先选用氮化硼。当使用氮化硼（BN）作为烧结砂的添加剂时，氮化硼产品可从以下公司购买：Standard Oil Engineered Materials Company, Semiconductor Products Division, 2050 Cory Road, Special Fibers Building, Sanborn, NY 14132 U.S., 该产品是以COMBAT® 商标销售的。业已发现，氮化硼粉CAS No. 10043-11-5 是令人满意的。这是一种筛分粒度规格为-325目的BN粉末。确定所使用的BN的浓度时应考虑到这一粉末粒度。基本的化学和物理原理告诉我们，如果使用不同粒度的粉末从而所用粉末的表面积不同时，应当调整浓度以获得同样的有效表面积。可用于本发明的其它供选择的含硼材料有： $AlB_2$ 、 $AlB_{12}$ 、 $CrB$ 、 $CrB_2$ 、 $Cr_3B_5$ 、 $MoB$ 、 $NbB_6$ 、 $NbB_2$ 、 $B_8Si$ 、 $B_4Si$

$B_6Si$ 、 $TaB$ 、 $TaB_2$ 、 $TiB_2$ 、 $WB$ 、 $W_2B_5$ 、 $W_2B$ 、 $VB_2$  和  $ZrB_2$ 。由于硼有可能是利用气体输送到烧结碳化物中的，因此，其它的硼源可以是具有较低汽化温度的含硼有机金属化合物，例如  $B_9N_3H_6$ 、 $B_{10}H_{14}$ 、 $B_7H_7N$ 、 $B_{10}H_{10}C_2H_2$ 、 $B(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5BCl_2$ 、 $C_5H_5NBH_3$ 、 $B(C_2H_6)_3$  等。此外，使用其它有机化合物如  $CoB$ 、 $FeB$ 、 $MnB$ 、 $NiB$  以及硼与卤素的组合物也有希望获得成功，不过我们还没有试过。

然后，装有砂和成型材料的石墨烧舟进入烧结炉，被加热或予烧结以驱除润滑剂，随后加热至烧结温度。

如果烧结在真空炉中进行，则将成型材料放置于盘上。为了防止成型材料粘结到盘上以及防止碳在石墨盘与成型材料之间迁移，通常在放置成型材料之前予先在盘上涂覆某种涂料。随后使该涂层干燥，干燥最好是在真空干燥箱中进行。在本发明中，上述涂料中加入了某种形式的硼。将氮化硼粉末与水和/或乙醇混合至涂料稠度，并将这样制成的涂料喷涂到盘上，这一试验取得了中等程度的乃至完全的成功。在这些试验中，硼进入了成型材料，但是不如使用砂的情况那么均匀。如果喷涂整个成型材料的话，硼的分布可能会更均匀一些。使用其它形式的含硼粉末和其它的溶剂或载体也是可以的。随后，将盘放入炉中，升温至予烧结温度以驱除润滑剂，然后升温至烧结温度。

已进行过烧结的坯体还可以在有含硼的砂或涂料存在的条件下进行复烧，硼将以同样的方式分散深入坯体。当然，在这种情况下就不需要予烧结了，因为不需要驱除润滑剂。

成型材料在掺硼的砂或涂料中烧结时，某种形式的硼就扩散或迁移进入成型材料或坯体，均匀地分散于烧结体的显微组织中，深度至少达到 3.175 毫米。对某些较厚（厚度 12.7 毫米基体的初步试验

表明，硼的存在是有一定梯度的，表层的浓度高于心部。有理由相信，通过控制周围环境中含硼材料的量以及烧结（或者还有复烧）工艺的时间和温度，可以得到具有比较均匀分布的硼或所要求的各式各样梯度的坯体。按照本发明处理过的坯体还可以在沒有含硼材料存在的控制气氛中进行复烧以获得所需要的梯度或均匀性。但是，在任何情况下在本发明之后都不需要继之以形成表面覆层或涂层。用各种已知的涂覆方法形成的表面覆层，其厚度大约为 0.0254 毫米，因此，该涂层的厚度与本发明中基本上均匀分布的硼的深度相差至少两个数量级。

使人意想不到的，与沒有硼存在的条件下烧结的同样的烧结体相比，本发明所得到的烧结体其特性似乎沒有很大的改变。它们的硬度、横向抗断强度、矫顽力等基本上是一样的。断裂韧性值比无硼时的同样坯体提高了。抗蚀性似乎也得到改善。下面将要叙述的试验结果表明，带有按本发明制造的韧口的锯条其工作性能比无硼的同样锯条要好得多。

在观察按本发明制造的碳化物坯体的显微组织时，有几个特征是很有意义的：

第一。硼的存在似乎除去了游离碳。将一批予先经过无硼烧结的坯体按照本发明重新烧结时，由于游离碳而产生的孔隙大大地减少乃至完全消失。

第二。按照本发明烧结的坯体用 Murakami 试剂腐蚀时，显示出一种快速腐蚀相，这种相以类似于所谓“ $\eta$ 相”缺陷的方式发生腐蚀，但比类似的“ $\eta$ 相”结构细得多，并且是以旋涡或羽毛形式均匀分布于整个坯体中。与带有“ $\eta$ 相”的坯体不同之处在于，与沒有这种快速腐蚀相的坯体相比，本发明的坯体脆性并没有增加。该碳化物坯体

的分析(下文中将详述)表明,硼是以羽毛状结构存在的。

第三。图10和图11的照片放大倍数高于其它照片,这两张照片表明,上述旋涡或羽毛实际上是第三相,其平均尺寸大于一般的粘结相的平均尺寸。这第三相象粘结剂那样填充了碳化钨颗粒之间的空隙。在图11中可以看到,碳化钨颗粒一般是直边,呈立方形、盒形或多角形。但在第三相区域中,碳化钨颗粒比较圆,其中有一些尺寸缩小而且变圆了。看来,碳化钨颗粒以某种方式进行了反应,结果这些颗粒中的部分材料被失去,成为第三相的一部分。这些样品的分析表明,第三相中确有大量的钨。此外,分析表明,象钴和碳一样在第三相中存在有硼。

第四。在有些情况下(下文中将叙述),腐蚀后的显微组织显现出白点,其成分尚不清楚。

按照本发明以几种不同的条件对几种不同的碳化物坯体进行了试验。图1—5和10—11显示了部分试验得到的显微组织。

为了观察图1—5中的显微组织,按标准方法制备了试样。试样被镶在热固性环氧树脂中。使用水冷却剂在嵌有200目金刚砂的砂轮上粗磨该烧结试样,再用水冷却剂在嵌有45微米金刚砂的砂轮上细磨。接下来,上述试样先在硬平面布轮(例如尼龙或丝绸)然后在纸基轮上粗抛光。可以在布轮上涂上15或30微米的金刚石研磨膏进行抛光。抛光时,根据金刚砂载体的溶解度情况,可以用油或水润滑该布轮也可以不加润滑。然后试样在肥皂水溶液中超声波清洗。接下来,用6或9微米金刚石研磨膏按以上所述在硬平面布轮或纸基布轮上对试样进行中等程度的抛光,随后再在肥皂水溶液中超声波清洗该试样。最后,试样在短绒布轮(例如人造纤维)或纸基轮上进行精

细抛光。在布轮上涂1或3微米的金刚石研磨膏，再使用润滑剂，然后试样在进行处理之前在肥皂水溶液超声清洗。也可以用涂有0.25至1微米金刚石研磨膏的短绒布再进行一次抛光。抛光到没有划痕、象镜面一样光洁为止。试样在肥皂水溶液中超声清洗、用水清洗、用乙醇清洗，然后干燥。

为了观察羽毛状组织，需要施用腐蚀剂。已经知道有二种化学试剂可以显示出该组织。施用Murakami试剂（10%KOH、10% $K_3Fe(CN)_6$ 和80% $H_2O$ ），静置2分钟，用水清洗再用乙醇清洗，然后干燥。Murakami试剂迅速地浸蚀按本发明处理过的碳化物的各组成部分，通常需要2—4秒钟。将30ml $H_2O$ 、10mlHCl和10ml $HNO_3$ 混合制成另一种供选用的酸腐蚀剂。将其涂于抛光表面上直至完成延迟的起泡反应。先用水、再用乙醇清洗试样，然后干燥。这种酸腐蚀剂一般不如Murakami试剂腐蚀性强，但它可以提供更细微的显微组织结构。

按如下如述制备本发明的另一类试样：将试样嵌入树脂中；充分抛光试样直至试样有点抛光过度，这样较硬部分比较软部分略微凸起一些，在树脂中放入一种导电材料。这类试样可以利用电子光学进行分析。图11所示为按这种方式制备的试样的照片，放大倍数约2000倍。图10和图11所示用扫描电子显微镜拍摄的经过抛光的、腐蚀和未腐蚀的坯体放大2000倍的照片表明，羽毛状结构实际上是第三相，它可以认为是起到附加粘结相的作用。这第三相的分析将在下文中叙述。

根据一般规律，粘结相与碳化物粒子的数量比越大，材料就越软、越韧。但是，在本发明中发生的情况却似乎是，这一附加相提高了韧

性而未损害硬度。

下面的实施例详细地描述了所做的具体试样：

### 实施例 1

将中等粒度的 91% WC、9% Co 样品用含高度饱和碳和 1% 氮化硼的刚玉砂包围、在分解氨气氛中和 1450°C 温度下在连续烧结炉中烧结一小时。在高放大倍数下 (5200X) 发现了具有创造性的第三相。对该样品进行了分析，分析结果如下：

相	W	Co	C	B	O
第三相	71	24	0.6	4.0	—
碳化物相	94.5	0.4	5 <sup>(1)</sup>	—	—
粘结相	14 <sup>(2)</sup>	85	0.8	—	0.3

(1) 估计过低

(2) 可以估计过高

预计，只要有足够的碳和硼以形成第三相所需要的比例存在，随着钨和钴在宽的成分范围内反应就会形成这一第三相。第三相的存在可以有一个成分范围，钨在 50—95% (重量) 范围内变动；钴的范围在 5—50% (重量) 之间；碳是 0.1—6.5% (重量)；硼是 0.5—10.0% (重量)。预计，在第三相中钨与钴的重量比总是大于 1.0，硼与碳的重量比也总是大于 1.0。

### 实施例 2

按 94.5% WC、5.5% Co 的比例将超细颗粒碳化钨粉末样品与钴混合，再与润滑剂混合，然后压制成型。用混合有 2.5%

(重量) BN粉末的  $Al_2O_3$  颗粒包围该成型材料, 然后放入石墨舟中, 在连续烧结炉中进行予烧结和烧结。烧结温度为  $1410^{\circ}C$ , 保持该温度约 70 分钟。烧结过程中, 使氮分解气体(氮和氢)流过炉子。

结果得到的显微组织(用前面所述的酸腐蚀剂制备和腐蚀)示于图 2 中。把图 2 中经过处理的显微组织与图 1 中除了烧结砂中无氮化硼外按同样方法制备的显微组织进行比较, 就会发现, 用硼处理过的试样显现出不寻常的羽毛状或花边状的被腐蚀部分。被腐蚀部分均匀分布于整个试样中。羽毛或分枝的尖端比受腐蚀部分的其它部位更黑、更厚。下文中将要叙述的分析表明, 该羽毛状结构中存在有某种形式的硼。

### 实施例 3

将中等粒度的 WC 粉末的样品, 以  $87\%WC / 13\%Co$  的比例混合, 再与润滑剂混合, 然后模压成型, 并且如例 2 所述, 在含  $2.5\%$  (重量) BN 的砂中烧结。

按照前面所述的方法将该样品抛光并用酸腐蚀剂腐蚀, 其显微结构示于图 4。此外, 当我们把图 4 的显微结构与图 3 所示不用 BN 烧结的同样材料的显微结构相比较时, 图 4 的显微结构呈现出分枝的腐蚀组分。另外, 分枝的尖端比其余部分较粗并且较暗。

### 实施例 4

如同例 1 制备  $87\%WC / 13\%Co$  的中等粒度的试样, 不同之处是向砂中加入  $0.5\%$  (重量) 的 BN。此时也观察到了分枝效应, 经用较高放大倍数看到的白点如箭头所示。

之所以强调这种不寻常的显微结构, 是由于它是赖以识别本发明的最重要的方面, 并且它还是说明硼确实已经转移进入坯体的最容易

的方式。

### 实施例5

将中等颗粒的WC粉末与Co 粘结剂粉末以91%WC / 9%Co 的比例混合制成Vermont American's OM 1 级的样品, 然后与润滑剂一起按照Vermont American's C-3110-1型所规定的规格模压成锯齿。用与水混合的氮化硼(BN)制得的涂料涂覆该锯齿。在真空中干燥该锯齿以便只有BN保留在锯齿上, 然后将其置于用来真空烧结的标准石墨盘中, 在真空中先进行预烧结再进行烧结。烧结前先用惰性气体吹扫真空炉, 在预烧结和烧结过程中均用真空。该坯体在1410°C的烧结温度下保持60分钟, 然后冷却。该试样的洛氏硬度(A标度)为90.7, 矫顽力Hc 为80。当腐蚀该锯齿时, 同样地遍布其整个显微组织显示出前面所述的扇形或羽毛状的结构。

### 实施例6

按实施例5 制备锯齿坯料(91%WC / 9%Co, 中等粒度), 不同之处是在连续烧结炉内对涂覆过的坯料进行预烧结和烧结。先将被涂覆的样品在真空中干燥, 然后用氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 包围并置于石墨舟中, 砂中没有混入硼。在1410°C的烧结温度下保持约70分钟, 在此期间使分解的氨流过该烧结炉。

在涂覆过的试样被烧结的同时, 未涂覆过的试样也被烧结, 试验结果如下:

	比 重	洛氏硬度A	(Hc)
未处理的锯齿	14.68	90.5	142
处理过的锯齿	14.51	90.9	138

此外，在涂覆过的试样上的硼的转移遍及整个试样，所得的试样在其整个组织上呈现出如前所述的羽毛状易腐蚀相，而未经涂覆的试样则没有。结果得到的是没有表面涂层或覆层的均匀烧结体。值得注意的是，比重、硬度和矫顽力没有表现出显著的变化。

#### 实施例 7

按照 Vermont American's C—3170—1 的型式，由 91% 中等粉末的 WC 和 9% Co 粉末在无硼的情况下烧结成锯齿，然后再在石墨盘中于氧化铝砂和 0.5% (重量) 的 BN 粉末的混合物包围下放入连续烧结炉中再烧结。烧结时间、温度和气流与实施例 2 相同。结果也显示出独特的羽毛状显微组织。

所得到的锯齿被钎焊到 10 吋、40 齿的锯条上。钎焊接口部位的强度用落锤冲击试验测试，并且与使用标准 WC 锯齿时的钎焊接口相比较。经硼处理的锯齿与一般的 WC 锯齿相比，其落锤冲击试验结果是 166 英寸—盎司比 136 英寸—盎司，即提高了 22%。

这些锯条被用于切割 3/4 英寸中等密度的颗粒板，每直线切割 50 英尺之后记录所测量的动力消耗。这些锯条还与另外两种锯条进行了对比试验，后两种锯条基本是与之相同的锯条，不同之处仅在于它们的锯齿或是未经处理的，或是经过“硼溶合”方法处理过，该方法是在表面上沉积一层硼化物，试验结果示于图 6 的曲线中，它表明焊有按照本发明制得的锯齿的锯条在试验的所有阶段所需要的动力消耗大大小于其它锯条。动力消耗直接与韧口的锋利度相关，所以这些试验证明了本发明的锯条比其它锯条具有较高的起始韧口锋利度以及较高的韧口保持力。

#### 实施例 8

WC / Co 坯体在氧化铝砂中于连续烧结炉内被烧结，烧结温度 1410°C，保持时间大约 70 分钟。试样由各种 WC / Co 的等级构成，其等级有含 6% Co、微粒尺寸，也有含 13% Co、中等颗粒，此外还有含 6.5% Co、超粗等级。氧化铝中 BN 的量由 0% 至 2.5% 变化，每个试样的增量为 0.5%。对每个试样试验了比重、洛氏硬度、横向抗断强度、矫顽力、收缩系数和重量损失百分比。试验结果表明，砂中氮化硼的数量对这些性能的影响不大于在通常生产中其变化的程度。在砂中有 BN 存在的所有试样的显微组织中都显示出特有的羽毛状组织。

#### 实施例 9

由 91% WC、9% Co 的中等颗粒粉末制成的、尺寸为 0.2 吋 × 0.25 吋 × 0.75 吋的碳化物试验柱塞，在没有任何硼存在的氧化铝砂中被烧结。继而，将这些试验柱塞置于混有不同类型含硼粉末的氧化铝砂中再次烧结，再烧结是在管式连续烧结炉中于 1410°C 下和氨分解的气氛中进行，时间大约 70 分钟。在每种情况下，显微组织都显示出同样的独特腐蚀图象，它表明硼扩散到碳化物结构中。硼的来源、硬度 (RWA) 和矫顽力 (Hc) 的结果如下：

硼来源的类型	在砂中的含量 (重量%)	RWA	Hc
碳化硼	0.1	90.3	156
硼粉	0.1	90.5	162
氧化硼	0.5	90.8	158
氧化硼	1.0	90.7	157

#### 实施例 10

A. 还对许多等级的多元碳化物进行了试验。在含 1.0 BN 的氧化铝砂中对 Vermont American's 170 H 280 型、MC 115 牌号 (中等颗粒尺寸, 由 77.1% WC、11.4% Co、4% TiC、5.25% TaC、2.25% NbC 构成) 的金属切割锯齿进行了再烧结。上述特有的显微组织同样存在, 它表明硼已扩散遍及整个结构。

B. 对由 72.0% WC、8.15% Co、8% TiC、11.5% TaC 中等颗粒构成的 MC 85 牌号的同类锯齿也在含 1.0% BN 的砂中进行再烧结, 再次呈现出上述特有的羽毛状显微组织。

可以预料, 其它的碳化物形成元素也可使用, 例如 IV B、V B 和 VI B 元素如钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼、钨, 以及它们的组合。粘结剂金属可以是锰、铁、钴、镍、铜、铝、硅、钨、钽, 它们可单独使用, 也可以相互结合使用, 或者以相互组合并和作为碳化物形成元素的上列任何 IV B, V B 和 VI B 元素组合使用。

### 实施例 11

下表示出了向氧化铝烧结砂中加入不同百分率的氮化硼材料对烧结体抗腐蚀性的影响。在此表中所分析的所有试样都是由中等颗粒的 91% WC、9% Co 粉末制备的, 并在相同条件下 (氨分解气氛, 烧结温度 1410°C, 时间 1 小时), 在由掺有不同量含硼料 (BN) 的  $Al_2O_3$  烧结砂包围的石墨舟中被烧结。在它们处理过程中的唯一不同之处是加入到  $Al_2O_3$  烧结砂中的含硼料 (BN) 的重量百分数不同。

为了检验耐腐蚀性, 先对每个试样称重, 再在室温下置于 HCl 中一小时, 然后再次称重, 以便确定由于腐蚀而引起的重量损失百分数。

在掺入的 BN 为 0.9% 时腐蚀量最小。

BN / 烧结介质的比例 (%)	重量损失 (%)
0	00.057
0.1	00.113
0.5	00.056
0.9	00.012
2.0	00.0215
25.0	00.0357
50.0	00.0494
75.0	00.0580
100.0	00.0781

为了查明要获得羽毛状的组织在砂中需要多少 BN，进行了补充试验，结果发现，加入烧结砂中的 BN 少至 0.006%、多至用 BN 完全取代烧结砂的情况下将硼引入 WC / Co 碳化物坯体时本发明是成功的。对于 WC / Co 碳化物坯体，本发明的操作范围可以认为是在烧结砂中使用 0.1—5.5% 的氮化硼材料。在氧化铝砂中掺入大约 0.9% BN 时得到的抗腐蚀性最佳。由下述其它试验将会看出，其它最佳性能似乎也在大致同样的掺入量时出现。

#### 实施例 12

对按本发明制得的各种类型试样进行了断裂韧性和涡流试验。第一组试样是用 Vermont American's 2M12 级即粗颗粒的 89.5% WC、10.5% Co 制得的。向氧化铝中加入数量不等的氮化硼。第二组试样是用佛罗蒙州美国 OM2 级即细颗粒的 94%

W C、6% C<sub>0</sub> 制得的。在氧化铝砂中混入数量不等的氮化硼。在连续烧结炉中于氮分解气氛下进行烧结，烧结温度1410℃，时间约70分钟。

下表列出了烧结体的分析结果。

砂中 BN 的重量 (%)	使用 O M 2 试样时的 含硼量 (PPm)	使用 2 M 1 2 试样 时含硼量 (PPm)
0.5	336.6 ± 2.4	377.5 ± 2.6
1.0	383.4 ± 3.1	408.9 ± 2.9
1.5	376.3 ± 2.3	537.4 ± 3.8
2.0	543.0 ± 3.8	806.9 ± 4.8
2.5	501.4 ± 4.0	730.8 ± 3.6

为了测定断裂韧性，将试样做成直径12.7毫米高19.05毫米的短圆柱形棒，然后按照在此引作参考的 International Journal of Fracture, Vol. 15, No. 6 Dec. 1979, P P 515—536中所述的步骤在该棒上切割出切缝。

图6示出了表观断裂韧性 ( $K_{Ic}$ ) 与氧化铝砂中氮化硼重量百分数之间关系的曲线图。这些表观断裂韧性表明，向砂中加入BN使每一种合金得到显著的改善。它表明砂中有0.5—2% (重量) 的BN时可得到最佳的断裂韧性。这相当于砂中有0.2—0.9% (重量) 的硼。

图7和图8是对同样试样进行涡流试验所获结果的图表。对于OM2牌号，无论是断裂韧性还是涡流试验，其峰值都出现在砂中含

1.5% BN时，而对于2M12牌号，两种试验的峰值均出现在砂中含1.0% BN时。这些看来是最佳的BN掺入量。

对这些试样的补充分析表明，这些试棒中硼的浓度朝外面较大，而朝中心则逐渐减小至较低的浓度。业已证明，已观察到硼的浓度由表面向芯部变化的大试样，经过在1410℃的高温下持续大约70分钟的后处理扩散过程后，在大试样中将产生比较均匀分布的腐蚀图形。当进行这种扩散过程时，第三相的形态由羽毛状变成圆形簇状物，所以可能会出现硼遍及整个物体分布却没有羽毛状腐蚀相存在的情况。

为查明硼在试样中的分布，还对这些试样进行了其它的分析，结果发现硼是呈羊齿型图案分布的，该羊齿型图案实际上与用酸或村上（Murakami）浸蚀液腐蚀时在被处理金属中呈现的图象是相同的。由于硼的分布与用酸腐蚀前述被处理的金属试样时所显示的图象相同，所以可以得出结论：硼是以当被处理的金属试样被腐蚀时呈现出的羊齿型图案存在的。

### 实施例13

对下列两种锯床用锯条进行了对比试验，第一种是标准的焊有WC/Co锯齿的锯条，第二种锯条与第一种相同，它们焊有由颗粒的94% WC/6% Co构成并经标准工艺烧结、再经过在混有1%（重量）BN的氧化铝砂中于连续烧结炉中再烧结的锯齿。上述标准锯条持续工作40小时，而焊有按本发明处理过的再烧结锯齿的锯条则持续工作462小时，并且在为了检测而将其卸下时仍然能很好地切割。

### 实施例14

使用焊有碳化物锯齿的园锯锯条进行试验，对标准的94% WC

1/6% C<sub>0</sub> 细颗粒制成的锯齿与相同的、但经过在混有1% B<sub>2</sub>N的氧化铝砂中再烧结的锯齿进行比较。两种锯条都用于切割铜管。标准锯条切割了5408根铜管，而经处理过的锯条则切割22743根。处理过的锯条经过重新磨锐又切割了16000根。

#### 实施例 15

进行这一试验是为了比较处理过的和未处理过的锯条切割玻璃纤维的情况。锯齿是由细颗粒的95.5% WC和4.5% C<sub>0</sub>制成的，其中有些锯齿在掺有1% B<sub>2</sub>N的氧化铝中进行了再烧结。将锯齿钎焊到孔锯(hole saw)上。镶有正常的未处理过的碳化物锯齿的孔锯切割了16—18组玻璃纤维，镶有经过处理的锯齿的孔锯切割了24组玻璃纤维。

#### 实施例 16

为了查明未烧结的碳化物坯体在纯硼粉末中烧结后会产生什么情况，进行了实验。将锯齿置于真空炉内的盘中。在正式烧结温度下充以氩气，而在中间过渡温度下充以分解的氨。坯体(未烧结的)用硼粉包围并烧结。结果得到的是具有表面层的变形柱塞。因而，在100%硼粉中烧结不能达到本发明的目的。

然而，在此试验过程中置于同一炉中的其它碳化物坯体没有用硼粉包围，并且远离硼粉，这些远离硼粉的坯体中有一些呈现出羽毛状的显微组织，这表明硼已经进入了它们的显微组织。这说明硼以气相形式进入了该坯体，同时产生了这样一种可能性，即所期望的在坯体中均匀的硼扩散，可以通过在烧结期间于炉内通过某些类型的含硼气体而实现。据认为，可以通过含硼的无机化合物或金属有机化合物来提供硼，这些化合物应具有便于将它们的蒸气或气相含硼分解物引入

处理区的气化温度。

### 实施例 17

为查明烧结炉内的气氛是否影响试样中的含硼量而进行了试验。在这些试验中，所用试样是含 91%WC 和 9%CO 的 OM1 牌号。它们在连续烧结炉内的含 1%BN 的砂中被烧结，烧结温度 1400°C，时间 1 小时。烧结后进行整体分析以确定试样中的含硼量。结果发现氨气氛比氮气气氛使更多的硼进入显微组织，而纯氢气氛则允许还要多的硼进入显微组织。在气氛为 N<sub>2</sub> 或干燥 N<sub>2</sub> 的情况下，烧结过的试样含大约百分之三十 (PPm) 的硼。在 NH<sub>3</sub> 气氛中，试样含大约 430 PPm 硼，干燥的 NH<sub>3</sub> 气氛下产出的试样含硼 365 PPm。而纯的干燥氢气氛下产出的试样含硼 1376 PPm。

对于所属技术领域的技术人员来说，显而易见的是：在不超出本发明范围的情况下，还可以对上述实施例做出改进。

# 说明书附图

---

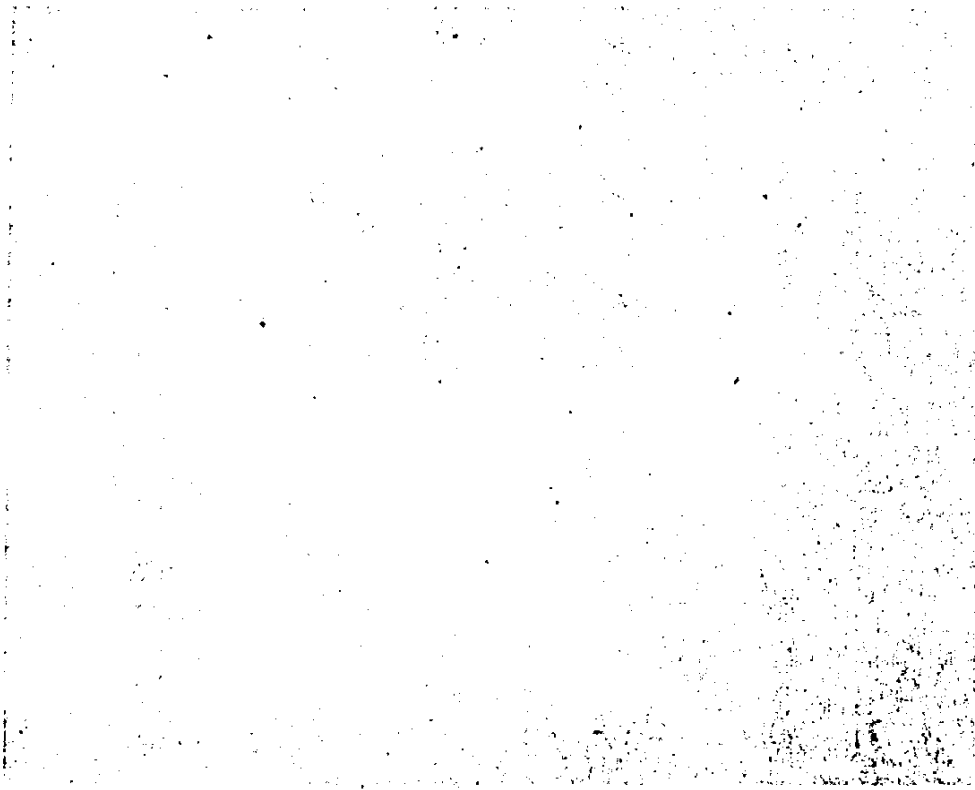
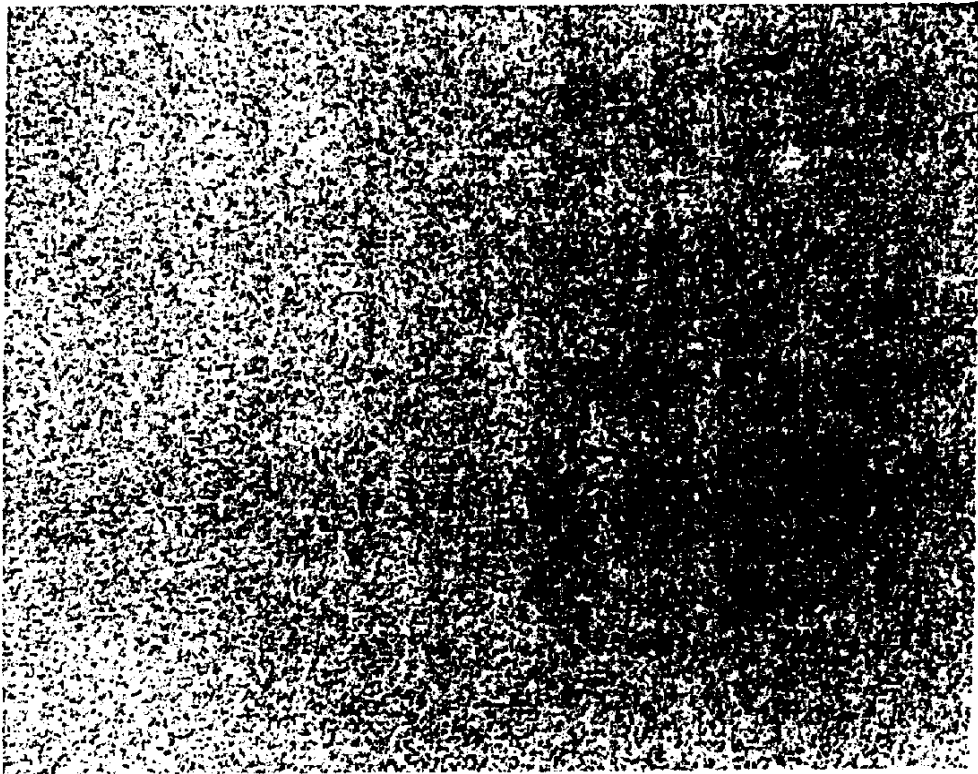


图 1



图

2



图

3

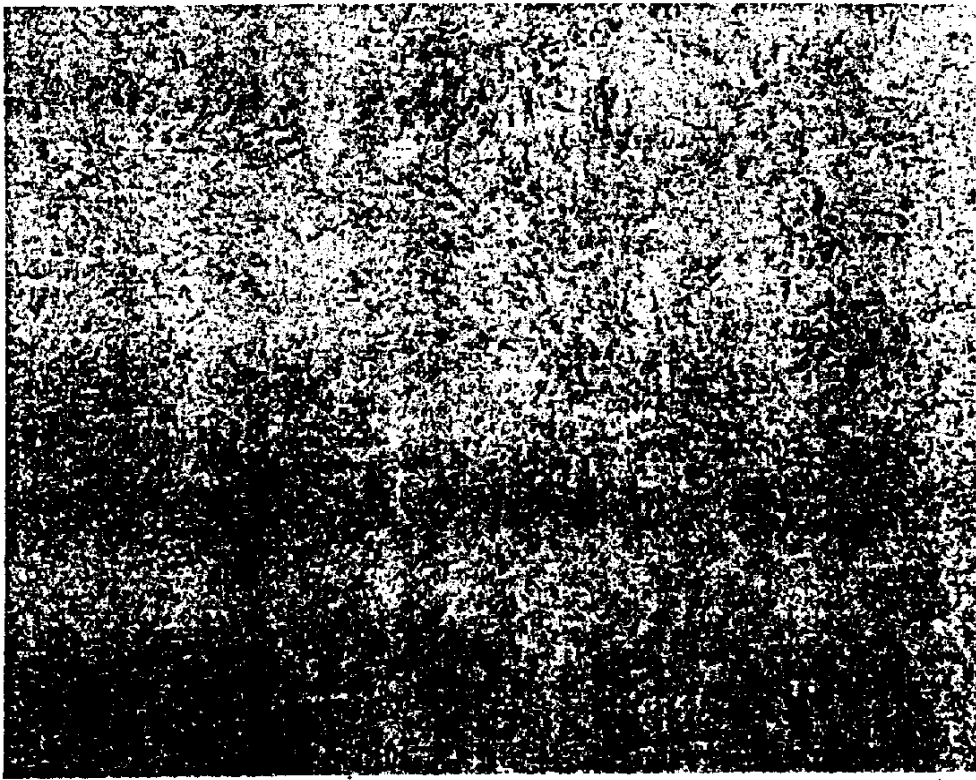


图 4

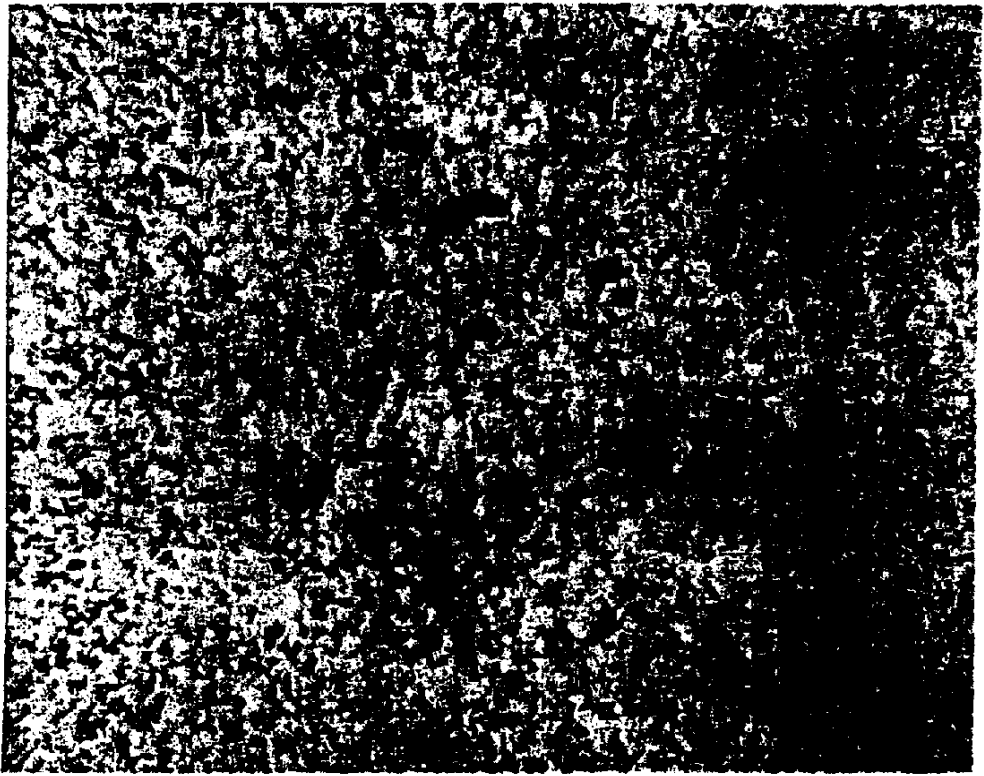


图 5

净瓦数——线性切割尺

19.05 毫米 粒子板,

(a) 5 尺/分

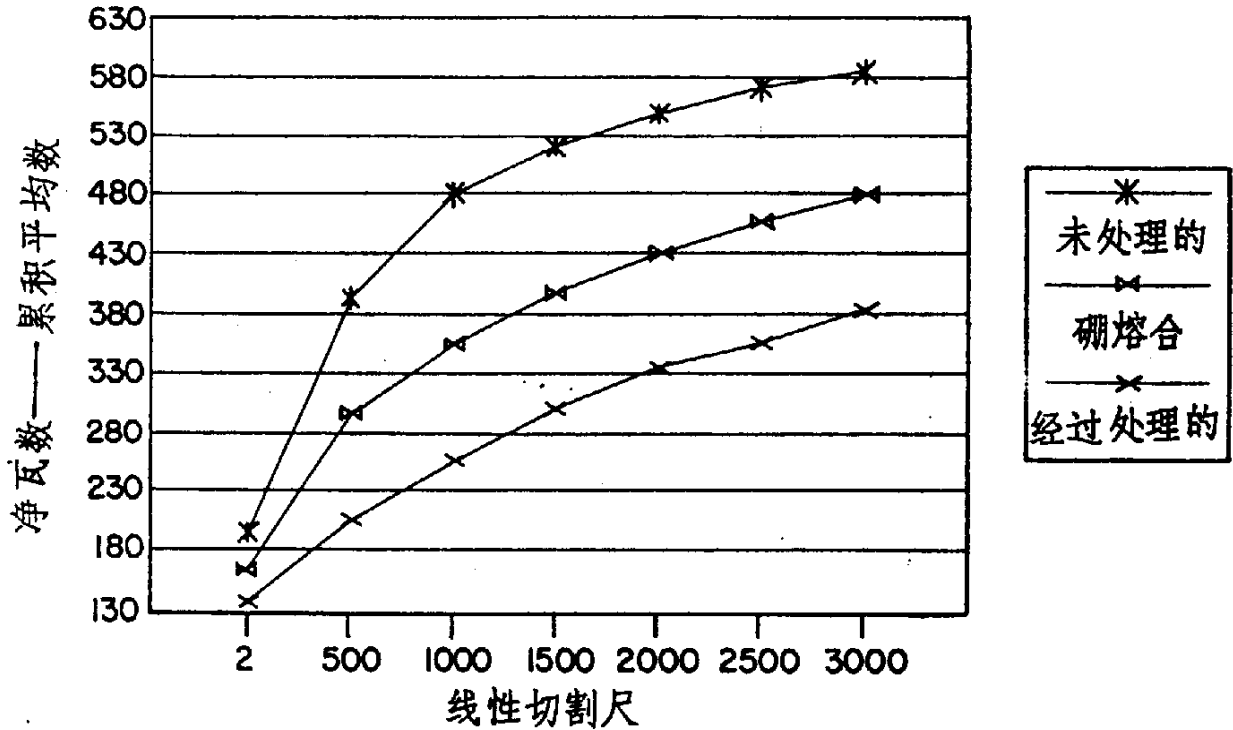


图 6

% B N 砂——断裂韧性 K (表现)

K(app)

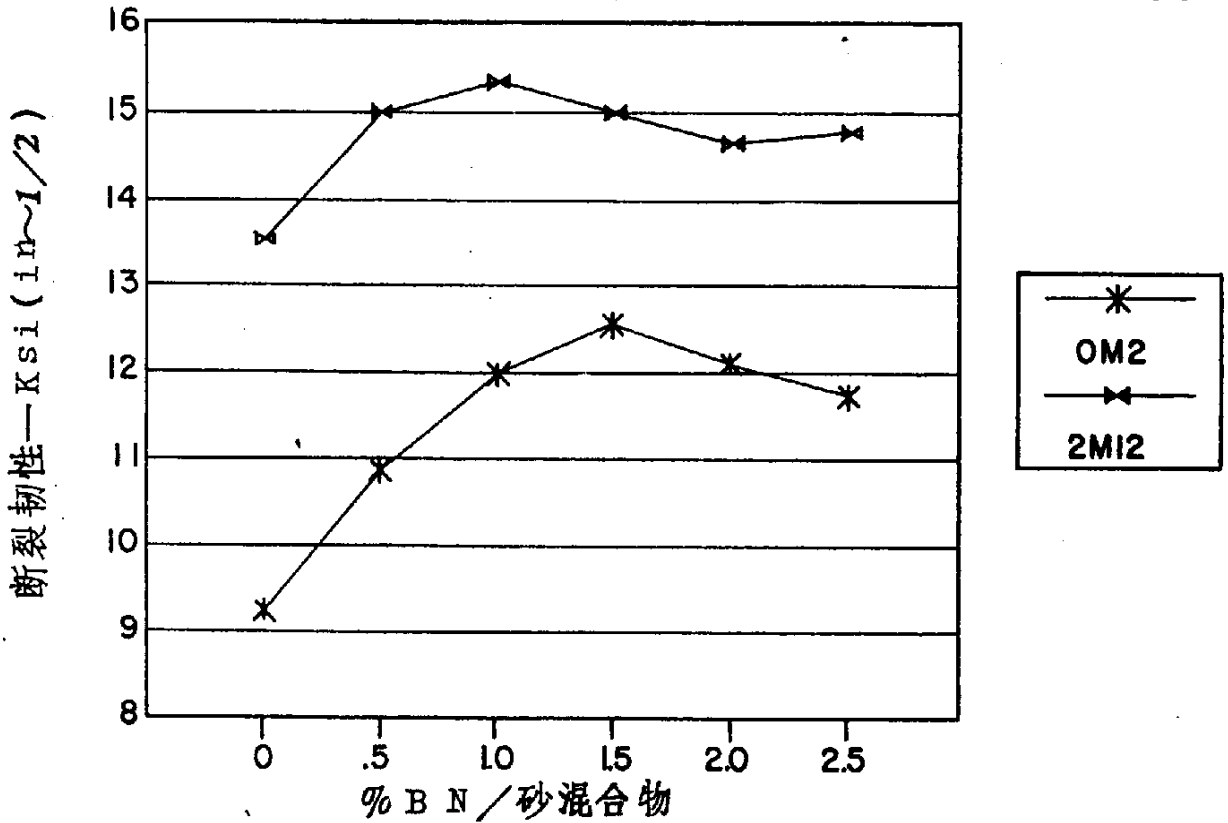


图 7

% B N / 砂——涡流

标度: 10 K H Z

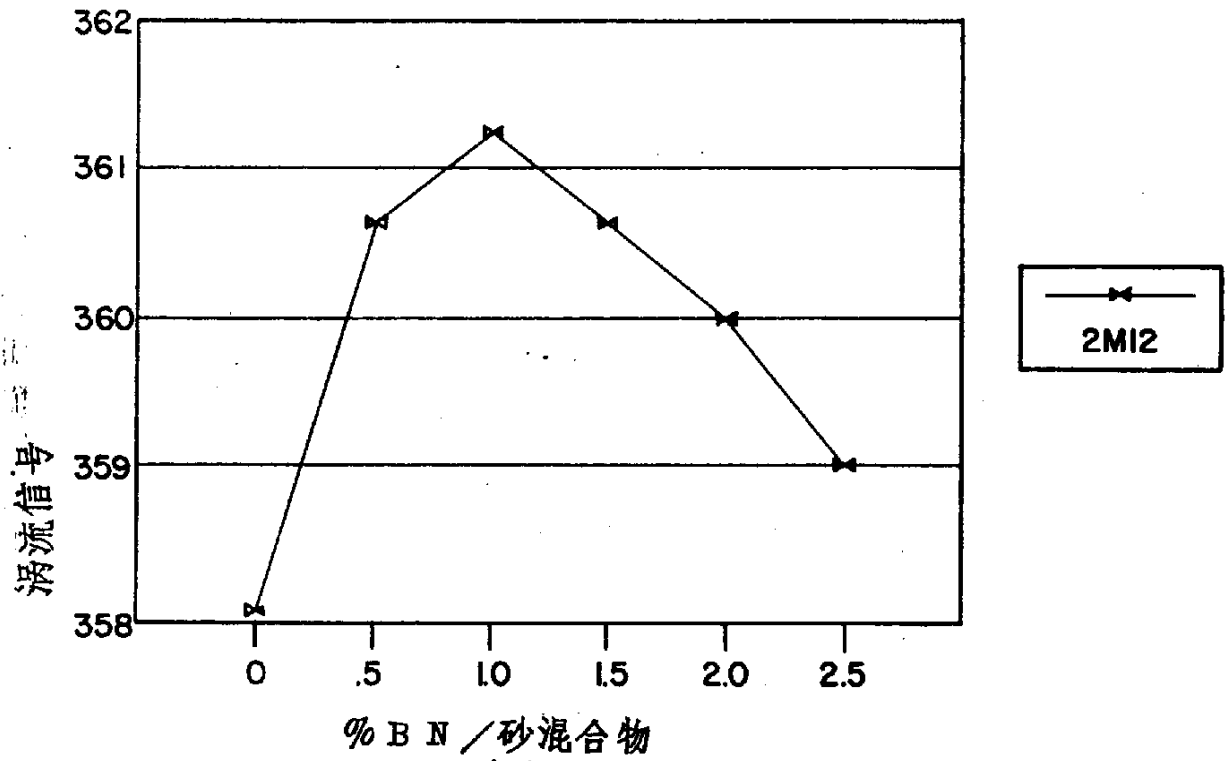


图 8

% B N / 砂——涡流

标度: 1 K H Z

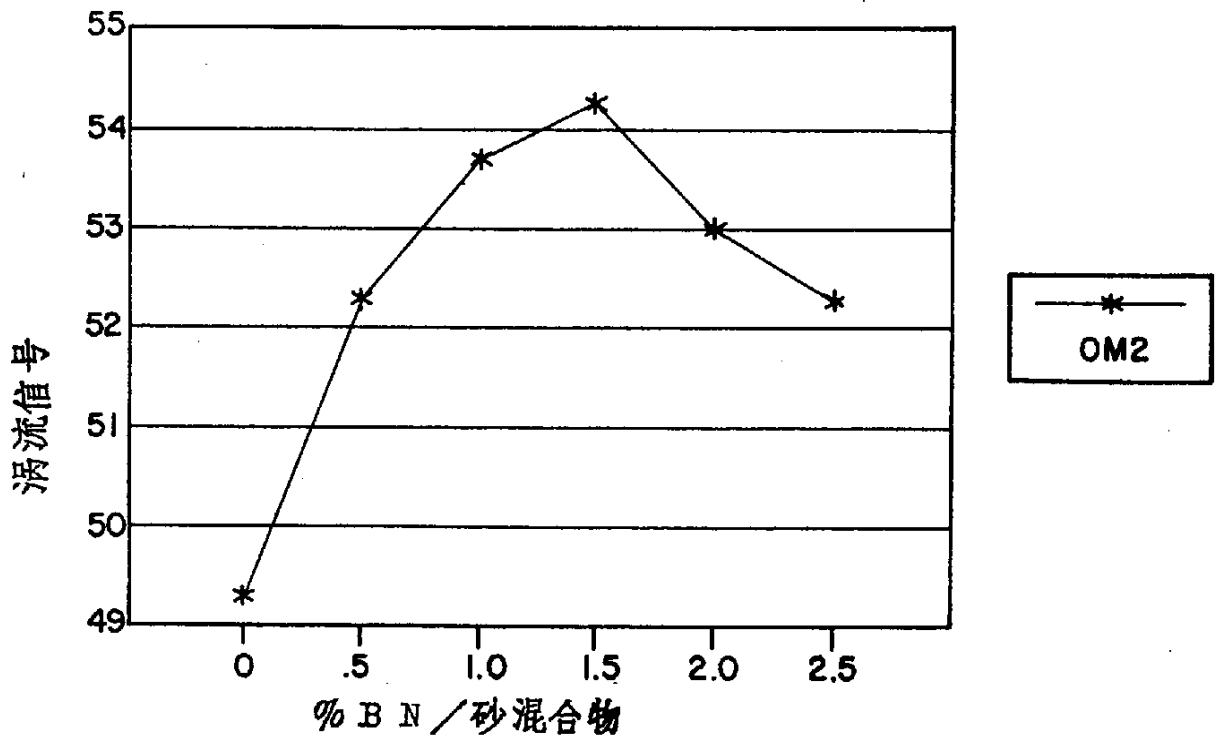


图 9

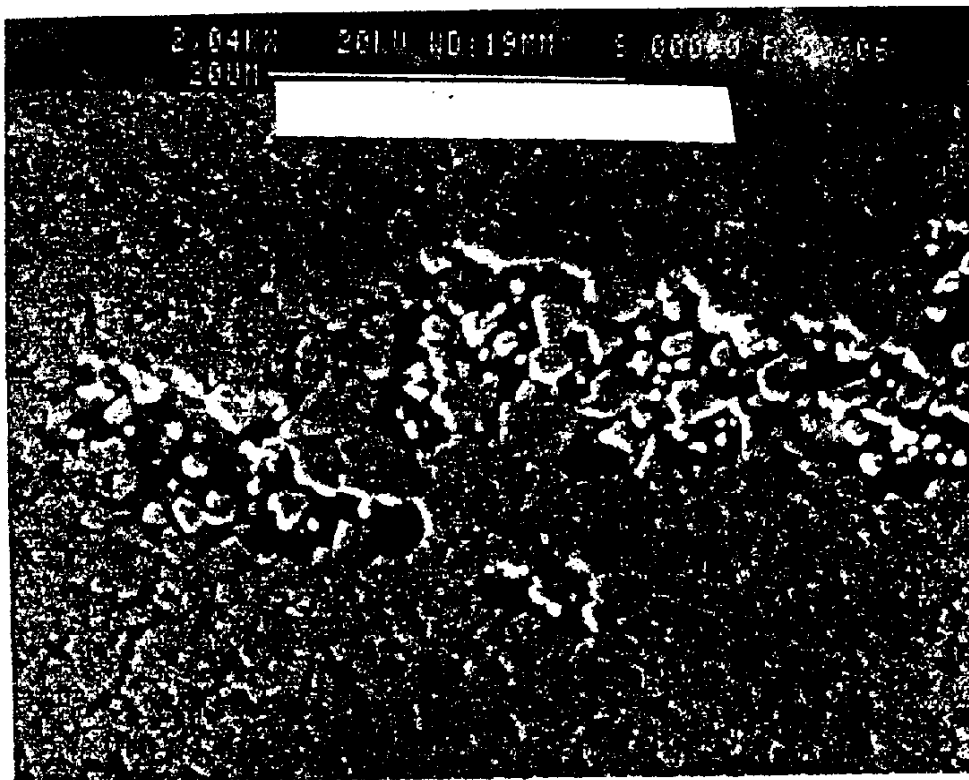


图 10



图 11