



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1995427 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200710084138.4

审查员 张晓冬

(22) 申请日 2003.07.08

(30) 优先权数据

60/439,838 2003.01.13 US

60/449,305 2003.02.20 US

10/453,085 2003.06.02 US

(62) 分案原申请数据

03801022.4 2003.07.08

(73) 专利权人 全球战略股份有限公司

地址 中国香港九龙

(72) 发明人 刘效融

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 程金山

(51) Int. Cl.

G22C 29/00 (2006.01)

(56) 对比文件

FR 2350403 A, 1977.12.02, 第2页实施例1.

US 5462901 A, 1995.10.31, 权利要求1.

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 7 页

(54) 发明名称

硬质合金组合物

(57) 摘要

硬质合金组合物,每种组合物包括含第一种材料的硬颗粒,以及含第二种不同材料的粘合剂基体,该第二种材料包含铌或Ni基高温合金。可以使用两步烧结方法,在相对较低的烧结温度下在固相制备这种硬质合金,以制备出基本上完全密实的硬质合金。

1. 一种材料,其包括:

硬颗粒;和

含铈的粘合剂基体,所述铈的体积占材料总体积的 5%~40%,所述铈的量超过材料中的粘合剂基体总重量的 25%,其中所述硬颗粒以基本均匀分布的方式立体地分散在粘合剂基体中,

其中所述的硬颗粒包含下列中的至少一种:(1) 一种或多种碳化物,所述的碳化物包含 WC、TiC、TaC、HfC、NbC、Mo₂C、Cr₂C₃、VC、ZrC、B₄C 和 SiC 中的至少一种;(2) 一种或多种氮化物,所述的氮化物包含 TiN、ZrN、HfN、VN、NbN、TaN 和 BN 中的至少一种;(3) 一种或多种碳氮化物,所述的碳氮化物包含 Ti(C,N)、Ta(C,N)、Nb(C,N)、Hf(C,N)、Zr(C,N) 和 V(C,N) 中的至少一种;(4) 一种或多种硼化物,所述的硼化物包含 TiB₂、ZrB₂、HfB₂、TaB₂、VB₂、MoB₂、WB 和 W₂B 中的至少一种;和(5) 一种或多种硅化物,所述硅化物包含 TaSi₂、WSi₂、NbSi₂ 和 MoSi₂ 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 的材料,其中所述的粘合剂基体还包含下列中的至少一种:

钴(Co)、镍(Ni)、钼(Mo)、铁(Fe)、铬(Cr) 和 Ni-基高温合金。

3. 一种材料,其包含:

硬颗粒,所述的硬颗粒包含氮化物、硼化物、碳氮化物和硅化物中的至少一种;和

含铈的粘合剂基体,所述铈的体积占材料总体积的 5%~40%,所述铈的量超过材料中的粘合剂基体总重量的 25%,其中所述硬颗粒以基本均匀分布的方式立体地分散在粘合剂基体中。

4. 根据权利要求 3 的材料,其中所述的氮化物是元素周期表中第 VB 族和 VIB 族中的金属的氮化物之一。

5. 根据权利要求 3 的材料,其中所述硬颗粒还包含碳化物。

6. 一种材料,其包含:

硬颗粒,所述的硬颗粒包含金属的至少一种氮化物,所述金属选自:锆(Zr)、钽(Ta)、铌(Nb)、钒(V)、铬(Cr) 和钼(Mo),和

含铈的粘合剂基体,所述铈的体积占材料总体积的 5%~40%,所述铈的量超过材料中的粘合剂基体总重量的 25%,其中所述硬颗粒以基本均匀分布的方式立体地分散在粘合剂基体中。

7. 根据权利要求 6 的材料,其中所述的粘合剂基体还包含 Ni-基高温合金。

8. 根据权利要求 6 或 7 的材料,其中所述的粘合剂基体还包含含氮化物、硼化物、碳氮化物和硅化物中的至少一种的硬颗粒。

硬质合金组合物

[0001] 本专利申请是申请日为 2003 年 7 月 8 日、申请号为 03801022.4 且发明名称为“硬质合金组合物及其制备方法”的分案申请。

[0002] 本申请要求如下专利申请的优先权：2003 年 6 月 2 日提交的 U.S. 实用专利申请 10/453,085 和两个 U.S. 临时申请，2003 年 1 月 13 日提交的 60/439,838 和 2003 年 2 月 20 日提交的 60/449,305，题目同为“Hardmetal Compositions with Novel Binder Compositions”。

[0003] 发明背景

[0004] 本申请涉及硬质合金组合物，它们的制备方法，以及相关的应用。

[0005] 硬质合金包括多种复合材料，特指坚硬难熔材料，这些材料还表现出高耐磨性。广泛使用的硬质合金实例包括烧结的或渗碳的碳化物或碳氮化物，或者这些材料的组合物。一些称作金属陶瓷的硬质合金，在其组成中可以包括用粘合剂金属微粒粘结的加工过的金属陶瓷微粒（例如 TiC）。某些硬质合金组合物已经在技术文献中作了记录。例如，在 Brookes' World Dictionary and Handbook of Hardmetals, 第 6 版, International Carbide Data, United Kingdom (1996) 中出版了硬质合金组合物的综合汇编。

[0006] 可以在多种应用领域中使用硬质合金。代表性的应用方面包括切割金属、石头和其他硬材料的切削工具，拔丝模，刀具，切割煤块、各种矿石和岩石的采矿工具，以及石油钻井工具和其他钻孔应用。此外，还可以使用这种硬质合金来建造各种设备的外壳和外表面或外层，以满足设备操作或者设备操作环境条件的特殊需要。

[0007] 许多硬质合金可以通过如下方法形成：首先将坚硬难熔的碳化物或碳氮化物颗粒分散在粘合剂基体中，然后压制和烧结混合物。烧结过程使粘合剂基体粘合颗粒并压缩混合物以形成所得到的硬质合金。硬颗粒主要使所得到的硬质合金具有坚硬和难熔的性质。

[0008] 发明概述

[0009] 下面描述的硬质合金材料包括含硬颗粒和粘合剂基体的材料，其中硬颗粒含第一种材料，粘合剂基体含第二种不同的材料。硬颗粒以基本均匀的方式立体地分散在粘合剂基体中。硬颗粒的第一种材料可以包括，例如基于碳化钨的材料，基于碳化钛的材料，以及基于碳化钨和碳化钛混合物的材料。粘合剂基体的第二种材料可以包括，尤其是铌，铌和钴的混合物，镍基高温合金，镍基高温合金和铌的混合物，镍基高温合金、铌和钴的混合物，以及这些材料和其他材料的混合材料。镍基高温合金可以处于 $\gamma - \gamma'$ 冶金相。

[0010] 在各种执行方案中，例如第二种材料的体积可以占材料总体积的约 3% ~ 约 40%。对于某些实际应用，粘合剂基体所含的铌数量可以等于或大于材料中的粘合剂基体总重量的 25%。在其他的应用领域中，第二种材料可以包括 Ni 基高温合金。某些实际应用中 Ni 基高温合金可以包括 Ni 和诸如 Re 的其他元素。

[0011] 按照一种执行方案，可以用如下方法制备本申请的硬质合金材料：在真空条件下烧结材料混合物，并通过气体介质加压进行固相烧结。

[0012] 这些硬质合金材料和组合物方法的优点可以包括如下一个或多个方面：一般有更优良的硬度，高温下增强的硬度，以及改善的耐腐蚀和抗氧化性。

[0013] 现结合附图、发明详述和权利要求书来详细描述本发明的这些和其他特征、执行方案和优点。

[0014] 附图描述

[0015] 图 1 所示为根据一个执行方案中制备硬质合金的一个示例性制备流程。

[0016] 图 2 所示为制备固相硬质合金的示例性两步烧结方法。

[0017] 图 3、4、5、6、7 和 8 所示为所选示例性硬质合金的各种测量的性质。

[0018] 发明详述

[0019] 硬质合金组合物的重要性在于它们直接影响着硬质合金在其预定应用领域中的技术性能,以及在制备这种硬质合金过程中采用的加工条件和设备。硬质合金组合物还可以直接影响硬质合金原材料的成本,以及与制备方法有关的成本。考虑到这些原因和其他的原因,硬质合金行业已经进行了广泛的努力来开发技术上更优良和经济实用的硬质合金组合物。本申请描述的是,除了其他特征外,含选择的粘合剂基体材料的硬质合金材料组合物,它们一起产生性能优势。

[0020] 感兴趣的硬质合金的材料组合物包括:各种硬颗粒和各种粘合剂基体材料。一般而言,硬颗粒可以由元素周期表中 IVB 族金属碳化物(例如 TiC、ZrC、HfC)、VB 族金属碳化物(例如 VC、NbC、TaC)以及 VIB 族金属碳化物(例如 Cr_3C_2 、 Mo_2C 、WC)形成。此外,还可以使用由元素周期表 IVB 族金属元素形成的氮化物(例如 TiN、ZrN、HfN)和 VB 族金属元素形成的氮化物(例如 VN、NbN 和 TaN)。例如,一种在许多硬质合金中广泛使用的硬质合金颗粒材料组合物是碳化钨,如碳化一钨(WC)。各种氮化物可以和碳化物混合在一起形成硬颗粒。可以将上述的和其他的两种或多种碳化物和氮化物组合在一起形成 WC 基硬质合金或不含 WC 的硬质合金。不同碳化物的混合物实例包括但不限于:WC 和 TiC 的混合物,以及 WC、TiC 和 TaC 的混合物。

[0021] 粘合剂基体的材料组合物,除了提供用于将硬颗粒粘合到一起的基体外,可以显著地影响所得到的硬质合金的硬度和耐熔性质。一般而言,粘合剂基体可以包括元素周期表第 8 列中的一种或多种过渡金属,例如钴(Co)、镍(Ni)和铁(Fe),以及 6B 列的金属,例如钼(Mo)和铬(Cr)。可以将两种或多种这样的和其他的粘合剂金属混合在一起,形成用于粘合合适的硬颗粒所需要的粘合剂基体。例如,一些粘合剂基体使用了具有不同相对重量的 Co、Ni 和 Mo 的组合物。

[0022] 此处描述的硬质合金组合物有一部分是基于如下认识而开发出来的:可以对粘合剂基体材料组合物进行特殊的配置和定制,来得到满足各种应用领域中特殊需要的高性能硬质合金。具体而言,粘合剂基体材料组合物对所得到的硬质合金的其他材料性质,例如弹性,刚性以及强度参数(包括横断裂强度,抗拉强度和冲击强度)有明显的影响。因此,本发明人认识到:为了改善所得硬质合金的材料性质和性能,需要提供一种合适的粘合剂基体材料组合物,以更好地和硬颗粒材料组合物以及硬质合金的其他组分相匹配。

[0023] 更具体而言,这些硬质合金组合物使用的是这样的粘合剂基体,该粘合剂基体包括铼、镍基高温合金或者至少一种镍基高温合金和其他粘合剂材料的组合物。其他合适的粘合剂材料可以包括尤其是铼(Re)或钴。Ni 基高温合金在较高温度下表现出高材料强度。所得到的用这种粘合剂材料形成的硬质合金可以得益于铼和 Ni 高温合金在高温下的高材料强度,并在高温下显示增强的性能。此外, Ni 基高温合金还具有优良的耐腐蚀和抗氧化

性,因而当将这种 Ni 基高温合金用作粘合剂材料时,可以改善硬质合金相应的抵抗力。

[0024] 本申请描述的硬质合金组合物包含的粘合剂基体含量可以占硬质合金中材料总体积的约 3%~约 40%,所以相应的硬颗粒体积百分比为约 97%~约 60%。在上述体积百分比范围内,在某些具体执行方案中粘合剂基体材料的体积可以为硬质合金材料总体积的约 4%~约 35%。更优选地,一些硬质合金的粘合剂基体含量可以占硬质合金中材料总体积的约 5%~约 30%。粘合剂基体材料在所得到的硬质合金总重量中的重量百分比可以从硬质合金的具体组成中得到。

[0025] 在各种执行方案中,粘合剂基体的组成可以主要由镍基高温合金,以及由镍基高温合金和诸如 Re、Co、Ni、Fe、Mo 和 Cr 的其他元素的各种组合形成。感兴趣的 Ni 基高温合金除了 Ni 外还可以包含:元素 Co、Cr、Al、Ti、Mo、W,以及其他元素例如 Ta、Nb、B、Zr 和 C。例如,Ni 基高温合金可以包括如下以高温合金总重量计的重量百分比的组成金属:约 30%~约 70%的 Ni,约 10%~约 30%的 Cr,约 0%~约 25%的 Co,总量约 4%~约 12%的 Al 和 Ti,约 0%~约 10%的 Mo,约 0%~约 10%的 W,约 0%~约 10%的 Ta,约 0%~约 5%的 Nb,以及约 0%~约 5%的 Hf。Ni 基高温合金还可以包括 Re 和 Hf 中的一种或两种,例如 0%~约 10%的 Re 和 0%~约 5%的 Hf。含 Re 的 Ni 基高温合金可用于高温应用领域。Ni 基高温合金还可以包括少量的其他元素,例如 B、Zr 和 C。

[0026] TaC 和 NbC 在一定程度上具有相似的性质,在某些具体执行方案的硬质合金组合物中可以用于部分或全部替代或者相互取代。HfC 和 NbC 中的任一个或两者也都可以用于取代或替代硬质合金设计中的部分或全部 TaC。WC、TiC、TaC 可以分别地或者混合在一起以固溶体形式被制备出来。当使用混合物时,可以选择至少一种如下的混合物:(1)WC、TiC 和 TaC 的混合物,(2)WC、TiC 和 NbC 的混合物,(3)WC、TiC,和 TaC 与 NbC 中至少一种的混合物,以及(4)WC、TiC,和 HfC 与 NbC 中至少一种的混合物。多种碳化物的固溶体可以具有比几种碳化物的混合物更好的性质和性能。因此,可以从如下固溶体中至少选择一种作为硬颗粒:(1)WC、TiC 和 TaC 的固溶体,(2)WC、TiC 和 NbC 固溶体,(3)WC、TiC,和 TaC 与 NbC 中至少一种的固溶体,以及(4)WC、TiC,和 HfC 与 NbC 中至少一种的固溶体。

[0027] 作为粘合剂材料的镍基高温合金可以处于 $\gamma-\gamma'$ 相,其中具有 FCC 结构的 γ' 相和 γ 相相混合。这种镍基高温合金的强度在一定程度上随温度升高而增加。这种镍基高温合金另一种所需的性质是其高抗氧化性和耐腐蚀性。可以用镍基高温合金部分或完全取代各种 Co 基粘合剂组合物中的 Co。正如本申请中公开的实施例所证实的,在硬质合金粘合剂基体中同时包含铼和镍基高温合金可以显著改善所得到的硬质合金的性能,这得益于 Re 的存在使硬质合金在高温下具有更优良的性能,同时还利用 Ni 基高温合金相对较低的烧结温度来保持合理的低烧结温度使制备容易进行。此外,这种粘合剂组合物中相对较低的 Re 含量可以降低粘合剂材料的成本,因而这种材料在经济上是可行的。

[0028] 基于粘合剂基体的具体组成,这种镍基高温合金在粘合剂基体所有材料组分中的重量百分比为几个百分点至 100%。典型的镍基高温合金可以主要包括镍和其他处于 $\gamma-\gamma'$ 相强化状态的金属组分,所以其显示强化强度随着温度的升高而加强。

[0029] 各种镍基高温合金的熔点可以低于普通的粘合剂材料钴的熔点,例如 Special Metals 的商品名为 Rene-95、Udimet-700、Udimet-720 的合金,这些合金主要含有与 Co、Cr、Al、Ti、Mo、Nb、W、B 及 Zr 结合的 Ni。因此,与使用含 Co 粘合剂的硬质合金相比,单独使用

这种镍基高温合金作为粘合剂材料可能不增加所得到的硬质合金的熔点。

[0030] 但是,在一个执行方案中,可以在粘合剂中使用镍基高温合金来提高材料强度,并在接近或超过 500℃ 的温度下改善所得硬质合金的材料硬度。对一些制备样品的测试已经证实:在低操作温度下,与粘合剂中不含 Ni 基高温合金的类似材料组合物相比,在粘合剂中含 Ni 基高温合金的硬质合金的材料硬度和强度可以显著地改善,例如至少 10%。下表显示了测量得到的粘合剂中含 Ni 基合金的样品 P65 和 P46A 与以纯 Co 作为粘合剂的样品 P49 和 P47A 相比较的硬度参数,其中样品的组成列于表 4 中。

[0031] 粘合剂中 Ni 基高温合金 (NS) 的作用

[0032]

样品编号	Co 或 NS 粘合剂	室温下的 Hv (Kg/mm ²)	室温下的 Ksc (× 10 ⁶ Pa. m ^{1/2})	比较
P49	Co :10 体积%	2186	6.5	
P65	NS :10 体积%	2532	6.7	Hv 比 P49 高约 16%
P47A	Co :15 体积%	2160	6.4	
P46A	NS :15 体积%	2364	6.4	Hv 比 P47A 高约 10%

[0033] 值得注意的是,在超过 500℃ 的高操作温度下,粘合剂中含 Ni 基高温合金的硬质合金样品与粘合剂中不含 Ni 基高温合金的类似硬质合金样品相比,可以表现出明显提高的材料硬度。此外,以 Ni 基高温合金作为粘合剂材料与使用常规的 Co 作为粘合剂的硬质合金或金属陶瓷相比,还可以改善所得到的硬质合金或金属陶瓷的耐腐蚀性。

[0034] 可以单独使用镍基高温合金或者与其他元素组合使用,来形成所需要的粘合剂基体。可以和镍基高温合金组合形成粘合剂基体的其他元素包括但不限于:另一种镍基高温合金,其他的非镍基合金,Re、Co、Ni、Fe、Mo 和 Cr。

[0035] 可以使用铼作为粘合剂材料使硬颗粒具有强结合力,特别是可以制备出高熔点的硬质合金材料。铼的熔点约为 3180℃,远高于通常使用作为粘合剂材料的钴的熔点 1495℃。铼的这种特性对增加含使用铼的粘合剂的硬质合金的性能有部分作用,例如,增加所得到的硬质合金在高温下的硬度和强度。Re 还具有作为粘合剂材料所需的其他性质。例如,粘合剂基体中含 Re 的硬质合金与粘合剂基体中不含 Re 的类似硬质合金相比,其硬度、横断裂强度、断裂韧度和熔点可以显著提高。在示例性的在粘合剂基体中含 Re 的 WC 基硬质合金中,其硬度 Hv 已经超过了 2600Kg/mm²。现已表明一些示例性的 WC 基硬质合金的熔点,即烧结温度,已经超过了 2200℃。作为对比,引用的 Brookes 表 2.1 中含 Co 的 WC 基硬质合金的烧结温度低于 1500℃。硬质合金的烧结温度高,则可以在低于烧结温度的高温下使用该材料进行操作。例如,基于这种含 Re 硬质合金材料的工具可以在高速下操作,以减

少处理时间和处理的总生产量。

[0036] 但是,在硬质合金中使用 Re 作为粘合剂材料在实际工作可能存在限制。例如,所需要的 Re 的高温性质一般导致制备时的高烧结温度。因此,常规烧结方法使用的烘炉或熔炉需要在高烧结温度或者该温度以上进行操作。能够在这样高的温度下,例如超过 2200℃ 下操作的烘炉或熔炉,可能非常昂贵而不能广泛用于商业用途。U. S. P5,476,531 公开了使用快速全向压制 (ROC) 法降低在制备 WC 基硬质合金中加工温度,该 WC 基硬质合金以纯 Re 作为粘合剂材料,其含量为每一种硬质合金总重量的 6%~18%。但是,这种 ROC 方法仍然昂贵,并且一般不适用于工业制备。

[0037] 此处所述的硬质合金组合物及其组合物方法的一个潜在优势在于:它们可以提供或允许一种更实用的制备方法,该方法用于在其粘合剂基体中制备含 Re 或 Re 与其他粘合剂材料混合物的硬质合金。具体而言,该两步法可以制备 Re 含量等于或超过所得到的硬质合金中的粘合剂基体总重量 25% 的硬质合金。这种 Re 含量等于或超过 25% 的硬质合金可以用于在高温下达到高的材料硬度和材料强度。

[0038] 使用纯 Re 作为硬质合金粘合剂材料的另一个限制在于:Re 在约 350℃ 或更高温度下在空气中剧烈氧化。这样差的抗氧化性可能严重减少在任何超过约 300℃ 的实际应用中的使用纯 Re 作为粘合剂。由于 Ni 基高温合金在 1000℃ 以下具有特别强的强度和抗氧化性,使用 Ni 基高温合金和在粘合剂中 Re 是主要材料的 Re 的混合物可以用于改善使用这种混合物作为粘合剂的硬质合金的强度和抗氧化性。另一方面,向主要含 Ni 基高温合金的粘合剂中加入 Re 可以增加所得到的硬质合金的熔化范围,并改善 Ni 基高温合金粘合剂的高温强度和蠕变阻力。

[0039] 一般而言,在硬质合金中,铼在粘合剂基体中的重量百分比应当占粘合剂基体总重量的几个百分点~几乎 100%。优选铼在粘合剂基体中的重量百分比应当等于或高于 5%。具体而言,铼在粘合剂基体中的重量百分比可以为粘合剂基体的 10% 或以上。在一些具体执行方案中,铼在粘合剂基体中的重量百分比可以为所得到的硬质合金中的粘合剂基体总重量的 25% 或更高。可以采用本申请所述的两步法在相对较低的温度下制备含这样高浓度 Re 的硬质合金。

[0040] 由于铼一般比硬质合金中使用的其他材料更昂贵,在设计含铼的粘合剂基体时必须考虑其成本。下面给出的一些实例反映了这方面的考虑。一般而言,依照一个执行方案,一种硬质合金组合物包括含第一种材料的分散硬颗粒和含第二种不同材料的粘合剂基体,第二种材料包括铼,其中硬颗粒以一种基本均匀的方式立体地分散于粘合剂基体中。粘合剂基体可以是 Re 和其他粘合剂材料的混合物,以减少 Re 的总含量,部分为了降低原材料的总成本,部分为了研究其他粘合剂材料的存在对增强粘合剂基体性能的影响。含 Re 和其他粘合剂材料混合物的粘合剂基体实例包括:Re 和至少一种 Ni 基高温合金的混合物,Re、Co 和至少一种 Ni 基高温合金的混合物,Re 和 Co 的混合物等。

[0041] 表 1 列出了一些感兴趣的硬质合金组合物实例。该表中,WC 基组合物被称作“硬质合金”,TiC 基组合物被称作“金属陶瓷”。传统意义上,通过 Ni 和 Mo 的混合物或者 Ni 和 Mo₂C 的混合物粘合的 TiC 颗粒是金属陶瓷。此处所述的金属陶瓷还包括由 TiC 和 TiN 混合物、TiC、TiN、WC、TaC 和 NbC 的混合物与粘合剂基体形成的硬颗粒,其中粘合剂基体是由 Ni 和 Mo 的混合物或 Ni 和 Mo₂C 的混合物制成的。对于每一种硬质合金组合物,所指定粘合剂

材料都分别列出三种不同的重量百分比范围。例如,粘合剂可以是 Ni 基高温合金和钴的混合物,硬颗粒可以是 WC、TiC、TaC 和 NbC 的混合物。在该组合物中,粘合剂可以占硬质合金总重量的约 2%~约 40%。在某些实际应用中,可以将该范围设置为约 3%~约 35%,在其他应用中还可以进一步缩小范围至约 4%~约 30%。

[0042] 表 1

[0043] (NS: Ni 基高温合金)

[0044]

	粘合剂 组合物	硬颗粒组合物	第一种粘合 剂 重量% 范围	第二种粘合 剂 重量% 范围	第三种粘合 剂 重量% 范围
硬质合 金	Re	WC	4~40	5~35	6~30
		WC-TiC-TaC-NbC	4~40	5~35	6~30
	NS	WC	2~30	3~25	4~20
		WC-TiC-TaC-NbC	2~30	3~25	4~20
	NS-Re	WC	2~40	3~35	4~30
		WC-TiC-TaC-NbC	2~40	3~35	4~30
	Re-Co	WC	2~40	3~35	4~30
		WC-TiC-TaC-NbC	2~40	3~35	4~30
	NS-Re-C o	WC	2~40	3~35	4~30
		WC-TiC-TaC-NbC	2~40	3~35	4~30
金属 陶瓷	NS	Mo ₂ C-TiC	5~40	6~35	8~40
		Mo ₂ C-TiC-TiN-WC -TaC-NbC	5~40	6~35	8~40
	Re	Mo ₂ C-TiC	10~55	12~50	15~45
		Mo ₂ C-TiC-TiN-WC -TaC-NbC	10~55	12~50	15~45
	NS-Re	Mo ₂ C-TiC	5~55	6~50	8~45
		Mo ₂ C-TiC-TiN-WC -TaC-NbC	5~55	6~50	8~45

[0045] 可以用如下的方法制备在粘合剂基体中含 Re 或镍基高温合金的硬质合金。首先,制备含所需硬颗粒的粉末,例如一种或多种碳化物或碳氮化物。这种粉末可以包括不同碳化物的混合物或者碳化物和氮化物的混合物。将该粉末和合适的粘合剂基体材料混合在一起,粘合剂基体材料中包括 Re 或镍基高温合金。此外,可以向混合物中加入压制润滑剂,例

如蜡。

[0046] 在理想的时间内,例如几个小时,通过碾磨或磨碎法将硬颗粒、粘合剂基体材料和润滑剂的混合物碾磨或磨碎,以充分混合材料,使每个硬颗粒都涂有粘合剂基体材料,以便于在随后的处理中粘合这些硬颗粒。还应当硬颗粒上涂上润滑材料来润滑这些材料,以便于混合处理并减少或消除硬颗粒的氧化。接着,依次进行压制、预烧结、成形,最后烧结,将磨碎的混合物加工形成所得到的硬质合金。烧结方法是通过在低于硬颗粒熔化温度的温度下进行加热,来将粉末材料转化成连续物质的处理方法,并可以在通过压力预先压制之后进行烧结处理。在该方法中,粘合剂材料被压实成连续的粘合剂基体以在其中粘合硬颗粒。还可以在所得到的硬质合金表面上形成一层或多层附加涂层,以加强硬质合金的性能。图 1 是该制备方法执行方案的流程图。

[0047] 在一个执行方案中,烧结碳化物的制备方法包括在溶剂中湿磨、真空干燥、压制和在真空中进行液相烧结。液相烧结的温度介于粘合剂材料的熔点(例如 Co 为 1495℃)和硬质合金混合物的低共熔温度(例如 WC-Co 为 1320℃)之间。一般而言,渗碳碳化物的烧结温度为 1360 ~ 1480℃。对于在粘合剂合金中含低浓度 Re 或 Ni 基高温合金的新材料,其制备方法和常规的烧结碳化物的制备方法相同。真空液相烧结的原理在这里得到了应用。烧结温度略高于粘合剂合金和碳化物的低共熔温度。例如 P17(粘合剂合金中含 25 重量%的 Re)的烧结条件为在真空中 1700℃下烧结 1 小时。

[0048] 图 2 所示为基于固态相烧结来制备本申请所述的各种硬质合金的两步制备方法。可以用这种两步烧结法制备的硬质合金实例包括:在粘合剂基体中含高浓度 Re 的硬质合金,在其他方法中需要在高温下进行液相烧结。两步法可以在相对低的温度下,例如在 2200℃下进行,采用的是工业上切实可行的烘炉,并且以相当低的成本制备硬质合金。在这种两步法中排除了液相烧结步骤,原因在于液相烧结由于粘合剂合金和碳化物的低共熔温度一般很高而可能没有实用性。如上所述,在这样高的温度下烧结需要在高温下操作的烘炉,而这种烘炉可能在商业上是不切实际的。

[0049] 两步法的第一步是真空烧结,即将粘合剂基体和硬颗粒的混合材料在真空中烧结。最初与常规制备烧结碳化物的方法一样,对混合物进行例如湿磨、干燥和压制处理。烧结的第一步是在低于粘合剂基体和硬颗粒材料的低共熔温度下进行的,目的是除去或消除相互连接的多孔结构。第二步是在低于低共熔温度的温度下并在加压条件下进行固相烧结,以除去或消除第一步烧结后烧结混合物中留下的残存多孔结构和空隙。可以将高温等静压(HIP)法用作第二步烧结方法。在烧结过程同时向材料加热和加压,以降低处理温度,在不加压时处理温度会更高。可以使用诸如惰性气体的气体介质向材料施压和传递压力。压力可以为 1000 巴或以上。在 HIP 法中加压降低了所需要的处理温度,并可以使用常规的烘炉或熔炉。用于获得完全压实材料的固相烧结和 HIP 的温度一般明显低于液相烧结的温度。例如,使用纯 Re 作为粘合剂的样品 P62 可以通过如下方法被完全密实:在 2200℃下真空烧结 1 到 2 小时,然后在约 2000℃、30,000PSI 压力下,在诸如 Ar 的惰性气体中进行 HIP 约 1 小时。值得注意的是,使用颗粒直径小于 0.5 μm 的超细硬颗粒可以降低完全密实硬质合金(细颗粒的大小为几个微米)的烧结温度。例如,在制备样品 P62 和 P63 时,使用这种超细 WC 可以降低烧结温度,例如降低至约 2000℃。这种两步法比 ROC 法更经济,并且可以用于工业生产。

[0050] 如下部分描述了示例性的基于各种至少包含铼或镍基高温合金的粘合剂基体的硬质合金组合物及其性质。

[0051] 表 2 提供一些用于制备示例性硬质合金的组成材料的编号（批号）清单，其中 H1 表示铼，L1、L2 和 L3 表示三种示例性的镍基高温合金商品。表 3 还分别列出了上述三种示例性镍基高温合金：Udimet720 (U720)、Rene' 95 (R-95) 和 Udimet700 (U700) 的组成高温合金。表 4 列出了示例性硬质合金的组成，这些硬质合金的粘合剂基体中既可以包含铼或镍基高温合金，也可以不含这些组分。例如，P17 批的材料组合物主要包括作为粘合剂的 88 克 T32 (WC)、3 克 I32 (TiC)、3 克 A31 (TaC)、1.5 克 H1 (Re) 和 4.5 克 L2 (R-95)，以及 2 克作为润滑剂的蜡。批号 P58 表示不含 Re 而以镍基高温合金 L2 作为唯一的粘合剂材料的硬质合金。制备出这些硬质合金并进行测试，以说明铼或镍基高温合金的一种或两者作为粘合剂材料对所得到的硬质合金各种性质的影响。表 5-8 还提供了上述定义的不同批号样品组成和性质的总结信息。

[0052] 图 3～图 8 显示了本申请所选择样品的测量结果。图 3 和 4 显示了测量出的一些示例性硬质合金的钢切削级的刚度和硬度参数。图 5 和 6 为一些示例性硬质合金非铁切削级的刚度和硬度参数。测量是在固相烧结 HIP 处理之前和之后进行的，并且数据显示 HIP 处理同时显著改善了材料的刚度和硬度。图 7 显示了一些样品的硬度作为随温度的函数的测量结果。作为比较，图 7 和 8 还显示了商品 C2 和 C6 碳化物在相同测试条件下的测量结果，其中图 7 为硬度的测量结果，图 8 为从室温 (RT) 下硬度值变化情况的测量结果。显然，基于此处所述组合物的硬质合金样品在高温时的硬度方面胜过工业级的材料。这些结果证明以 Re 和（或）镍基高温合金为粘合剂材料的粘合剂基体与 Co 基粘合剂基体材料相比性能更优越。

[0053] 表 2

[0054]

编码	粉末组合物	注解
T32	WC	颗粒大小 1.5 μm ，来自 Alldyne
T35	WC	颗粒大小 15 μm ，来自 Alldyne
Y20	Mo	颗粒大小 1.7-2.2 μm ，来自 Alldyne
L3	U-700	-325 目, Special Metal, Udimet700
L1	U-720	-325 目, Special Metal, Udimet720
L2	Re-95	-325 目, Special Metal, Rene95
H1	Re	-325 目, Rhenium Alloy Inc.
I32	TiC	来自 AEE, Ti-302

编码	粉末组合物	注解
I21	TiB ₂	来自 AEE, Ti-201, 1-5 μ m
A31	TaC	来自 AEE, TA-301
Y31	Mo ₂ C	来自 AEE, MO-301
D31	VC	来自 AEE, VA-301
B1	Co	来自 AEE, CO-101
K1	Ni	来自 AEE, Ni-101
K2	Ni	来自 AEE, Ni-102
I13	TiN	来自 Cerac, T-1153
C21	ZrB ₂	来自 Cerac, Z-1031
Y6	Mo	来自 AEE Mo+100, 1-2 μ m
L6	Al	来自 AEEA1-100, 1-5 μ m
R31	B4C	来自 AEE Bo-301, 3 μ m
T3. 8	WC	颗粒大小 0. 8 μ m, Alldyne
T3. 4	WC	颗粒大小 0. 4 μ m, OMG
T3. 2	WC	颗粒大小 0. 2 μ m, OMG

[0055] 表 3

[0056]

	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	Nb	W	Zr	B	C	V
R95	61.982	8.04	13.16	3.54	2.53	3.55	3.55	3.54	0.049		0.059	
U700	54.331	17.34	15.35	4.04	3.65	5.17	0.028	0.008	0.04	0.019	0.019	0.005
U720	56.334	15.32	16.38	3.06	5.04	3.06	0.01	1.30	0.035	0.015	0.012	0.004

[0057] 表 4
[0058]

编号	组成 (以克为单位)
P17	$H1 = 1.5, L2 = 4.5, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P18	$H1 = 3, L2 = 3, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P19	$H1 = 1.5, L3 = 4.5, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P20	$H1 = 3, L3 = 3, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P25	$H1 = 3.75, L2 = 2.25, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P25A	$H1 = 3.75, L2 = 2.25, I32 = 3, A31 = 3, T32 = 88, \text{蜡} = 2$
P31	$H1 = 3.44, B1 = 44, T32 = 92.16, \text{蜡} = 2$
P32	$H1 = 6.75, B1 = 2.88, T32 = 90.37, \text{蜡} = 2$
P33	$H1 = 9.93, B1 = 141, T32 = 88.66, \text{蜡} = 2$
P34	$L2 = 14.47, I32 = 69.44, Y31 = 16.09$
P35	$H1 = 8.77, L2 = 10.27, I32 = 65.73, Y31 = 15.23$
P36	$H1 = 16.66, L2 = 6.50, I32 = 62.4, Y31 = 14.56$
P37	$H1 = 23.80, L2 = 3.09, I32 = 59.38, Y31 = 13.76$
P38	$K1 = 15.51, I32 = 68.60, Y31 = 15.89$
P39	$K2 = 15.51, I32 = 68.60, Y31 = 15.89$
P40	$H1 = 7.57, L2 = 2.96, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T32 = 78.92, \text{蜡} = 2$
P40A	$H1 = 7.57, L2 = 2.96, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T32 = 78.92, \text{蜡} = 2$
P41	$H1 = 11.1, L2 = 1.45, I32 = 5.20, A31 = 5.11, T32 = 77.14, \text{蜡} = 2$
P41A	$H1 = 11.1, L2 = 1.45, I32 = 5.20, A31 = 5.11, T32 = 77.14, \text{蜡} = 2$
P42	$H1 = 9.32, L2 = 3.64, I32 = 6.55, A31 = 6.44, I21 = 0.40, R31 = 4.25, T32 = 69.4, \text{蜡} = 2$
P43	$H1 = 9.04, L2 = 3.53, I32 = 6.35, A31 = 6.24, I21 = 7.39, R31 = 0.22, T32 = 67.2, \text{蜡} = 2$
P44	$H1 = 8.96, L2 = 3.50, I32 = 14.69, A31 = 6.19, T32 = 66.67, \text{蜡} = 2$
P45	$H1 = 9.37, L2 = 3.66, I32 = 15.37, A31 = 6.47, Y31 = 6.51, T32 = 58.61, \text{蜡} = 2$

P44	$H1 = 8.96, L2 = 3.50, I32 = 14.69, A31 = 6.19, T32 = 66.67, \text{蜡} = 2$
P46	$H1 = 11.40, L2 = 4.45, I32 = 5.34, A31 = 5.25, T32 = 73.55, \text{蜡} = 2$
P46A	$H1 = 11.40, L2 = 4.45, I32 = 5.34, A31 = 5.25, T32 = 73.55, \text{蜡} = 2$
P47	$H1 = 11.35, B1 = 4.88, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T32 = 73.22, \text{蜡} = 2$
P47A	$H1 = 11.35, B1 = 4.88, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T32 = 73.22, \text{蜡} = 2$
P48	$H13.75, L2 = 2.25, I32 = 5, A3 = 15, T32 = 84, \text{蜡} = 2$
P49	$H1 = 7.55, B1 = 3.25, I32 = 5.31, A31 = 5.21, T32 = 78.68, \text{蜡} = 2$
P50	$H1 = 4.83, L2 = 1.89, I32 = 5.31, A31 = 5.22, T32 = 82.75, \text{蜡} = 2$
P51	$H1 = 7.15, L2 = 0.93, I32 = 5.23, A31 = 5.14, T32 = 81.55, \text{蜡} = 2$
P52	$B1 = 8, D31 = 0.6, T3.8 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P53	$B1 = 8, D31 = 0.6, T3.4 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P54	$B1 = 8, D31 = 0.6, T3.2 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P55	$H1 = 1.8, B1 = 7.2, D31 = 0.6, T3.4 = 90.4, \text{蜡} = 2$
P56	$H1 = 1.8, B1 = 7.2, D31 = 0.6, T3.2 = 90.4, \text{蜡} = 2$
P56A	$H1 = 1.8, B1 = 7.2, D31 = 0.6, T3.2 = 90.4, \text{蜡} = 2$
P57	$H1 = 1.8, B1 = 7.2, T3.2 = 91, \text{蜡} = 2$
P58	$L2 = 7.5, D31 = 0.6, T3.2 = 91.9, \text{蜡} = 2$
P59	$H1 = 0.4, B1 = 3, L2 = 4.5, D31 = 0.6, T3.2 = 91.5, \text{蜡} = 2$
P62	$H1 = 14.48, I32 = 5.09, A31 = 5.00, T3.2 = 75.43, \text{蜡} = 2$
P62A	$H1 = 14.48, I32 = 5.09, A31 = 5.00, T3.2 = 75.43, \text{蜡} = 2$
P63	$H1 = 12.47, L2 = 0.86, I32 = 5.16, A31 = 5.07, T3.2 = 76.45, \text{蜡} = 2$
P65	$H1 = 7.57, L2 = 2.96, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T3.2 = 78.92, \text{蜡} = 2$
P65A	$H1 = 7.57, L2 = 2.96, I32 = 5.32, A31 = 5.23, T3.2 = 78.92, \text{蜡} = 2$

P44	$H1 = 8.96, L2 = 3.50, I32 = 14.69, A31 = 6.19, T32 = 66.67, \text{蜡} = 2$
P66	$H1 = 27.92, I32 = 4.91, A31 = 4.82, T3.2 = 62.35, \text{蜡} = 2$
P67	$H1 = 24.37, L3 = 1.62, I32 = 5.04, A31 = 4.95, T32 = 32.01, T33 = 32.01, \text{蜡} = 2$
P69	$L2 = 7.5, D31 = 0.4, T3.2 = 92.1, \text{蜡} = 2$
P70	$L1 = 7.4, D31 = 0.3, T3.2 = 92.3, \text{蜡} = 2$
P71	$L3 = 7.2, D31 = 0.3, T3.2 = 92.5, \text{蜡} = 2$

[0059]

P72	$H1 = 1.8, B1 = 7.2, D31 = 0.3, T3.2 = 90.7, \text{蜡} = 2$
P73	$H1 = 1.8, B1 = 4.8, L2 = 2.7, D31 = 0.3, T3.2 = 90.4, \text{蜡} = 2$
P74	$H1 = 1.8, B1 = 3, L2 = 4.5, D31 = 0.3, T3.2 = 90.4, \text{蜡} = 2$
P75	$H1 = 0.8, B1 = 3, L2 = 4.5, D31 = 0.3, T3.2 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P76	$H1 = 0.8, B1 = 3, L1 = 4.5, D31 = 0.3, T3.2 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P77	$H1 = 0.8, B1 = 3, L3 = 4.5, D31 = 0.3, T3.2 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P78	$H1 = 0.8, B1 = 4.5, L1 = 3, D31 = 0.3, T3.2 = 91.4, \text{蜡} = 2$
P79	$H1 = 0.8, B1 = 4.5, L3 = 3.1, D31 = 0.3, T3.2 = 91.3, \text{蜡} = 2$

[0060] 下面描述的几个示例性硬质合金种类是为了说明上述各种硬质合金组合物的一般设计思路,这些硬质合金组合物包含 Re 和镍基高温合金中的任一种,或者两者都包含。示例性硬质合金组合物种类是根据所得到的硬质合金或金属陶瓷的粘合剂基体组成而定的。第一类使用含纯 Re 的粘合剂基体,第二类使用的是含 Re-Co 合金的粘合剂基体,第三类使用含 Ni 基高温合金的粘合剂基体,第四类使用的是含如下合金的粘合剂基体,所述的合金含有与含 Co 或者不含 Co 的 Re 结合的含 Ni 基高温合金。

[0061] 一般而言,感兴趣的用于硬质合金的坚硬且难熔颗粒可以包括,但不限于:碳化物、氮化物、碳氮化物、硼化物和硅化物。碳化物的一些实例包括 WC、TiC、TaC、HfC、NbC、 Mo_2C 、 Cr_2C_3 、VC、ZrC、 B_4C 和 SiC。氮化物的实例包括 TiN、ZrN、HfN、VN、NbN、TaN 和 BN。碳氮化物实例包括 Ti(C, N)、Ta(C, N)、Nb(C, N)、Hf(C, N)、Zr(C, N) 和 V(C, N)。硼化物实例包括 TiB_2 、 ZrB_2 、 HfB_2 、 TaB_2 、 VB_2 、 MoB_2 、WB 和 W_2B 。此外,硅化物实例为 TaSi_2 、 WSi_2 、 NbSi_2 和 MoSi_2 。上面确定的四类硬质合金或金属陶瓷还可以使用这些和其他的坚硬且难熔颗粒。

[0062] 在第一类基于纯 Re 合金粘合剂基体的硬质合金中,Re 可以约占硬质合金或金属陶瓷所用材料组合物总体积的 5%~40%。例如,表 4 中编号 P62 的样品含 10 体积%纯

Re, 70 体积% WC, 15 体积% TiC 和 5 体积% 的 TaC。该组成约对应于如下重量百分含量: 14.48% 的 Re, 75.43% WC, 5.09% TiC 和 5.0% 的 TaC。在制备过程中, 将试样 P62-4 在 2100°C 下真空烧约 1 小时, 在 2158°C 下真空烧约 1 小时。该材料的密度为约 14.51g/cc, 而计算出的密度为 14.50g/cc。于室温, 负载为 10Kg 下测量 10 次获得的平均硬度 Hv 为 $2627 \pm 35 \text{ Kg/mm}^2$ 。通过在 10Kg 负载下 Palmvist 裂缝长度估测出的表面断裂韧度 K_{sc} 约 $7.4 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

[0063] 该类型的另一个实例为表 4 中的 P66。该样品的体积百分比组成如下: 约 20% 的 Re、60% 的 WC、15% 的 TiC 和 5% 的 TaC。该样品以重量百分比表示为: 约 27.92% 的 Re、62.35% 的 WC、4.91% 的 TiC 和 4.82% 的 TaC。试样 P66-4 是用如下方法加工的: 首先在约 2200°C 下真空烧结处理 1 小时, 然后用 HIP 法在固相烧结, 以除去多孔结构和空隙。所得到的硬质合金的密度为约 14.40g/cc, 而计算出的密度为 15.04g/cc。于室温, 负载 10Kg 下测量 7 次获得的平均硬度 Hv 约 $2402 \pm 44 \text{ Kg/mm}^2$ 。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $8.1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。样品 P66 和此处所述的其他组合物含有重量百分比超过 25% 的高浓度 Re, 作为单独的粘合剂材料, 或者在粘合剂中含一种由两种或多种不同的粘合剂材料, 这些组合物可用于各种在高操作温度下的应用领域, 并可以采用基于固相烧结的两步法来制备。

[0064] Re 粘合的多种类坚硬且难熔颗粒, 例如碳化物, 氮化物, 碳氮化物, 硅化物和硼化物 (borides), 他们具有的微观结构和性质可以给 Re 粘合 WC 材料提供如下优点。例如, Re 粘合的 WC-TiC-TaC 在钢切割中比 Re 粘合的 WC 材料具有更好的耐成坑性。另一个实例是由在 Re 粘合剂中粘合的 Mo_2C 和 TiC 的难熔颗粒而形成的材料。

[0065] 至于第二类以 Re-Co 合金作为粘合剂基体的硬质合金, Re-Co 合金可以约占组合物中所用材料组合物总体积的 5 ~ 40 体积%。在某些执行方案中, 粘合剂中的 Re- 与 -Co 的比例可以在约 0.01 ~ 0.99 之间变化。与 Co 粘合的硬质合金相比, 包含 Re 的硬质合金可以改善, 特别是在高温下, 所得到的硬质合金的机械性质, 例如硬度、强度和刚度。对于大多数使用这种粘合剂基体的材料而言, Re 含量越高, 高温性质越好。

[0066] 表 4 中样品 P31 是该类型的一个实例, 其体积百分比为 2.5% 的 Re、7.5% 的 Co 和 90% 的 WC, 且重量百分比为: 3.44% 的 Re、4.40% 的 Co 和 92.12% 的 WC。在制备时, 将试样 P31-1 在 1725°C 下真空烧约 1 小时。烧结时稍微产生一些多孔和空隙。所得到的硬质合金的密度约为 15.16g/cc (计算出的密度为 15.27g/cc)。于室温, 10Kg 负载下的平均硬度 Hv 约为 $1889 \pm 18 \text{ Kg/mm}^2$, 表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $7.7 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。此外, 在烧结后, 用热等静压 (HIP) 法在约 1600°C /15Ksi 下处理试样 P31-1 约 1 小时。HIP 减少或基本消除化合物中的多孔结构和空隙, 增加了材料密度。HIP 之后, 测量的密度约为 15.25g/cc (计算出的密度为 15.27g/cc)。于室温, 10Kg 下测量的硬度 Hv 约为 $1887 \pm 12 \text{ Kg/mm}^2$ 。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $7.6 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

[0067] 该类型的另一个实例是表 4 中的 P32, 其体积百分比为 5.0% 的 Re、5.0% 的 Co 和 90% 的 WC (重量百分比为: 6.75% 的 Re、2.88% 的 Co 和 90.38% 的 WC)。将试样 P32-4 在 1800°C 下真空烧约 1 小时。测量的密度约为 15.58g/cc, 而计算出的密度为 15.57g/cc。于室温, 10Kg 下测量的硬度 Hv 约为 2065 Kg/mm^2 。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $5.9 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。同样在烧结后将试样 P32-4 在 1600°C /15Ksi 下 HIP 处理约 1 小时。测量密度约为 15.57g/cc (计算出的密度为 15.57g/cc)。于室温, 10Kg 下测量的平均硬度 Hv 约为 $2010 \pm 12 \text{ Kg/mm}^2$ 。

mm²。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $5.8 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

[0068] 第三个实例是表 4 中的 P33, 该样品的体积百分比组成为: 7.5% 的 Re、2.5% 的 Co 和 90% 的 WC, 重量百分比为: 9.93% 的 Re、1.41% 的 Co 和 88.66% 的 WC。在制备时将试样 P33-7 在 1950℃ 下真空烧约 1 小时, 烧结后 (样品) 具有一些多孔结构和空隙。测量密度约 15.38g/cc (计算出的密度为 15.87g/cc)。于室温, 10Kg 压力下测量的硬度 Hv 约为 2081Kg/mm²。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $5.6 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。烧结后将试样 P33-7 在 1600℃ / 15Ksi 下 HIP 处理约 1 小时。测量的密度约为 15.82g/cc (计算出的密度为 15.87g/cc)。于室温, 10Kg 下测量的平均硬度 Hv 约为 $2039 \pm 18 \text{Kg/mm}^2$ 。表面断裂韧度 K_{sc} 约为 $6.5 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

[0069] 表 5 Re-Co 合金粘合的硬质合金

[0070]		温度 °C		密度 g/cc		Hv	Ksc	颗粒
		烧结	HIP	计算值	测量值	Kg/mm ²	×10 ⁶ Pa·m ^{1/2}	大小
	P55-1	1350	1300	14.77	14.79	2047	8.6	超细
	P56-5	1360	1300	14.77	14.72	2133	8.6	超细
	P56A-4	1350	1300	14.77	14.71	2108	8.5	超细
	P57-1	1350	1300	14.91	14.93	1747	12.3	超细

[0071] 表 4 中的样品 P55、P56、P56A 和 P57 也是以 Re-Co 合金作为粘合剂基体类型硬质合金的实例。除 P57 不含 VC 外, 这些样品含有约 1.8% 的 Re、7.2% 的 Co、0.6% 的 VC, 且其余为 WC。制备这些不同的组合物是为了研究硬质合金颗粒大小对 Hv 和 K_{sc} 的影响。表 5 列出了试验结果。

[0072] 表 6 Ni 基高温合金、Ni、Re 和 Co 的性质

[0073]

	温度 °C	R-95	U-700	U720	镍	铈	钴
密度 (g/c.c.)	21	8.2	7.9	8.1	8.9	21	8.9
熔点(°C)		1255	1205	1210	1450	3180	1495
弹性模数 (Gpa)	21	30.3	32.4	32.2	207	460	211
极限抗张 强度 (Mpa)	21	1620	1410	1570	317	1069	234
	760	1170	1035	1455			
	800					620	
	870		690	1150			
	1200					414	
0.2% 屈服强度 (Mpa)	21	1310	965	1195	60		
	760	1100	825	1050			
	800						
	870		635				
	1200						
抗张伸展 率 (%)	21	15	17	13	30	>15	
	760	15	20	9			
	800					5	
	870		27				
	1200					2	
抗氧化性		优异	优异	优异	良好	差	良好

[0074] 第三类基于含 Ni 基高温合金的粘合剂基体, 其中 Ni 基高温合金占所得到的硬质合金总体积的 5 ~ 40%。Ni 基高温合金是 γ' 强化的高温合金族。使用三种不同强度合金: Rene' 95、Udimet720 和 Udimet700 作为实例来证明粘合剂强度对硬质合金机械性能的影响。Ni 基高温合金具有高强度, 特别是在升高的温度下。这些合金还具有良好的环境抵抗力, 例如在高温下耐腐蚀性和抗氧化性。因此, 与钴粘合的硬质合金相比, 可以使用 Ni 基高温合金来增加 Ni 基高温合金粘合的硬质合金的硬度。值得注意的是, Ni 基高温合金的抗张强度比表 6 所示的普通粘合剂材料钴要强很多。这进一步表明 Ni 基高温合金是良好的硬质合金的粘合剂材料。

[0075] 这种类型的一个实例是表 4 中的 P58, 该样品含 7.5 重量%的 Rene' 95、0.6 重量%的 VC 和 91.9 重量%的 WC, 与之比较的是表 4 中钴粘合的 P54 (8%的 Co、0.6%的 VC 和 91.4%的 WC)。如表 7 所示, P58 的硬度明显高于 P54 的硬度。

[0076] 表 7 P54 和 P58 的比较

	烧结	HIP	Hv, Kg/mm ²	Ksc ×10 ⁶ Pa·m ^{1/2}	
[0077]	P54-1	1350 °C/1小时	1305 °C 15KSI, Ar下 1小时	2094	8.8
	P54-2	1380 °C/1小时		2071	7.8
	P54-3	1420 °C/1小时		2107	8.5
	P58-1	1350、1380、1400、 1420、1450、1475, 每个温度下1小时		2322	7.0
	P58-3	1450 °C/1小时		2272	7.4
	P58-5	1500 °C/1小时		2259	7.2
	P58-7	1550 °C/1小时		2246	7.3

[0078] 第四类是以 Ni 基高温合金加 Re 作为粘合剂, 例如两者的体积约占所得到的硬质合金或金属陶瓷材料总体积的 5%~40%。因为 Re 的加入增加了 Ni 基高温合金加 Re 的粘合剂合金的熔点, 含 Ni 基高温合金加 Re 粘合剂的硬质合金的处理温度随着 Re 含量增加而升高。表 8 中列出了几种不同 Re 浓度的硬质合金。表 9 还显示了表 8 中的硬质合金测定的性能。

[0079] 表 8 含 Ni 基高温合金加 Re 粘合剂的硬质合金

[0080]

	组成, 重量%							Re和 粘合剂 比例	烧结温度 °C
	Re	Rene 95	U- 700	U- 720	WC	TiC	TaC		
P17	1.5	4.5			88	3	3	25%	1600~1750
P18	3	3.0			88	3	3	50%	1600~1775
P25	3.75	2.25			88	3	3	62.5%	1650~1825
P48	3.75	2.25			84	5	5	62.5%	1650~1825
P50	4.83	1.89			82.75	5.31	5.22	71.9%	1675~1850
P40	7.57	2.96			78.92	5.32	5.23	71.9%	1675~1850
P46	11.40	4.45			73.55	5.34	5.24	71.9%	1675~1850
P51	7.15	0.93			81.55	5.23	5.14	88.5%	1700~1900
P41	11.10	1.45			77.14	5.20	5.11	88.5%	1700~1900
P63	12.47	0.86			76.45	5.16	5.07	93.6%	1850~2100
P19	1.5		4.5		88	3	3	25%	1600~1750
P20	3		3		88	3	3	50%	1600~1775
P67	24.37		1.62		64.02	5.04	4.95	93.6%	1950~2300

[0081] 表 9 Ni 基高温合金和 Re 粘合的硬质合金性质

[0082]

	温度, °C		密度, g/cc		Hv	Ksc
	烧结	HIP	计算值	测量值	Kg/mm ²	×10 ⁶ Pa·m ^{1/2}
P17	1700		14.15	14.18	2120	6.8
P17	1700	1600	14.15	14.21	2092	7.2
P18	1700		14.38	14.47	2168	5.9
P18	1700	1600	14.38	14.42	2142	6.1
P25	1750		14.49	14.41	2271	6.1
P25	1750	1600	14.49	14.48	2193	6.5
P48	1800	1600	13.91	13.99	2208	6.3
P50	1800	1600	13.9	13.78	2321	6.5
P40	1800		13.86	13.82	2343	
P40	1800	1600	13.86	13.86	2321	6.3
P46	1800		13.81	13.88	2282	7.1
P46	1800	1725	13.81	13.82	2326	6.7
P51	1800	1600	14.11	13.97	2309	6.6
P41	1800	1600	14.18	14.63	2321	6.5
P63	2000		14.31	14.37	2557	7.9
P19	1700		14.11	14.11	2059	7.6
P19	1700	1600	14.11		2012	8.0
P20	1725		14.35	14.52	2221	6.4
P20	1725	1600	14.35	14.35	2151	7.0
P67	2200		14.65	14.21	2113	8.1
P67	2200	1725	14.65	14.34	2210	7.1

[0083] 第四类的另一个实例使用的是 Ni 基高温合金加 Re 和 Co 作为粘合剂, 也约占 5 ~ 40 体积%的硬质合金组合物。表 10 中列出了由 Ni 基高温合金加 Re 和 Co 粘合的硬质合金的示例性组合物。

[0084] 表 10 Ni 基高温合金加 Re 和 Co 粘合的硬质合金组合物

[0085]

组成, 重量%							
	Re	Co	Rene95	U-720	U-700	WC	VC
P73	1.8	4.8	2.7			90.4	0.3
P74	1.8	3	4.5			90.4	0.3
P75	0.8	3	4.5			91.4	0.3
P76	0.8	3		4.5		91.4	0.3
P77	0.8	3			4.5	91.4	0.3
P78	0.8	4.5		3		91.4	0.3
P79	0.8	4.5			3.1	91.3	0.3

[0086] 对所选样品进行测量来研究含 Ni 基高温合金的粘合剂基体的性能。一般而言, Ni 基高温合金不仅在高温下表现出优异的强度,还在高温下具有突出的抗氧化性和耐腐蚀性。Ni 基高温合金具有复杂的微观结构和强化机理。一般而言, Ni 基高温合金的强化主要归因于 $\gamma - \gamma'$ 的沉淀强化和固溶体强化。对所选样品的测量结果证明可以使用 Ni 基高温合金作为高性能的硬质合金粘合剂材料。

[0087] 表 11 列出了所选样品以它们的硬质合金总重量的重量百分比表示的组成。样品中的 WC 颗粒大小为 $0.2 \mu\text{m}$ 。表 12 列出了进行两步法和测量样品的密度、硬度参数以及刚度参数的条件。帕姆奎斯特 (Palmqvist) 断裂韧性 K_{SC} 是从 Vicker Indentor 产生的帕姆奎斯特裂缝总长度计算得到的: $K_{SC} = 0.087 * (Hv * W)^{1/2}$ 。参见,例如 Warren 和 H. Matzke, Proceedings Of the International Conference On the Science of Hard Materials, Jackson, Wyoming, 1981 年 8 月 23-28 日。硬度 Hv 和裂缝长度是 10Kg 的负载下测量 15 秒得到的。在每个测量过程中,对每个试样重复测量 8 次,使用平均值来计算所列的数据。

[0088] 表 11

[0089]

重量%							体积%
	Re	Co	R-95	WC	VC	粘合剂中的Re	粘合剂
P54	0	8	0	91.4	0.6	0	13.13
P58	0	0	7.5	91.9	0.6	0	13.25
P56	1.8	7.2	0	90.4	0.6	20	13.20
P72	1.8	7.2	0	90.7	0.3	20	13.18
P73	1.8	4.8	2.7	90.4	0.3	20	14.00
P74	1.8	3	4.5	90.4	0.3	20	14.24

[0090] 表 12

[0091]

样品编号	烧结条件	HIP条件	计算密度 g/c.c.	测量密度 g/c.c.	硬度, Hv Kg/mm ²	帕姆奎斯特 刚度, Ksc×10 ⁶ Pa·m ^{1/2}
P54-5	1360°C/1小时		14.63	14.58	2062±35	8.9±0.2
	1360°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.55	2090±22	8.5±0.2
P58-7	1550°C/1小时		14.50	14.40	2064±12	7.9±0.2
	1550°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.49	2246±23	7.3±0.1
P56-5	1360°C/1小时		14.77	14.71	2064±23	8.2±0.1
	1360°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.72	2133±34	8.6±0.2
P72-6	1475°C/1小时		14.83	14.77	2036±34	8.5±0.6
	1475°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.91	2041±30	9.1±0.4
P73-6	1475°C/1小时		14.73	14.70	2195±23	7.7±0.1
	1475°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.72	2217±25	8.1±0.2
P74-5	1500°C/1小时 和 1520°C/1小时		14.69	14.69	2173±30	7.4±0.3
	1500°C/1小时 和1520°C/1小时	1305°C/15KSI/ 1小时		14.74	2223±34	7.7±0.1

[0092] 所测试的样品中,样品 P54 使用常规的由 Co 组成的粘合剂。样品 P58 中使用 Ni 高温合金 R-95 取代样品 P54 中的 Co 作为粘合剂。其结果是 Hv 从 P54 的 2090 增加到 P58 的 2246。在样品 P56 中,使用 Re 和 Co 的混合物代替 Co 作为粘合剂,相应的 Hv 从 P54 的 2090 增加到 P56 的 2133。样品 P72、P73、P74 具有相同的 Re 含量,但是 Co 和 R95 数量不同。样品 P73 和 P74 中使用 Re、Co 和 R95 混合物取代样品 P72 中的 Re 和 Co 混合物作为粘合剂。硬度 Hv 从 2041 (P72) 增加到 2217 (P73) 和 2223 (P74)。

[0093] 表 13

[0094]

	重量%								体积 %
	Re	R-95	Co	TiC	TaC	WC (2 μ m)	WC (0.2 μ m)	粘合剂 中的Re	粘合剂
P17	1.5	4.5	0	3	3	88	0	25	8.78
P18	3	3	0	3	3	88	0	50	7.31
P25	3.75	2.25	0	3	3	88	0	62.5	6.57
P48	3.75	2.25	0	5	5	84	0	62.5	6.3
P50	4.83	1.89	0	5.31	5.22	82.75	0	71.9	6.4
P51	7.15	0.93	0	5.23	5.14	81.55	0	88.5	6.4
P49	7.55	0	3.25	5.31	5.21	78.68	0	69.9	10
P40A	7.57	2.96	0	5.32	5.23	78.92	0	71.9	10
P63	12.47	0.86	0	5.16	5.07	0	76.45	93.6	10
P62A	14.48	0	0	5.09	5.00	0	75.43	100	10
P66	27.92	0	0	4.91	4.82	0	62.35	100	20

[0095] 还对所选样品进行测量以进一步研究在粘合剂基体中含有 Re 的粘合剂基体的性能。表 13 列出了测试样品。使用的两种不同颗粒大小, 2 μ m 和 0.2 μ m 的 WC 颗粒。表 14 列出了进行两步法和测量所选样品的密度、硬度参数以及刚度参数的条件。

[0096] 表 14

[0097]

样品 编号	烧结条件	HIP 条件	计算 密度 g/c. c.	测量 密度 g/c. c.	硬度, Hv Kg/mm ²	帕姆奎斯 特刚度 **, K _{sc} MPa • m ^{1/2}
P17-5	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	14. 15	14. 21	2092±3	7. 2±0. 1
P18-3	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	14. 38	14. 59	2028±88	6. 8±0. 3
P25-3	1750°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	14. 49	14. 48	2193±8	6. 5±0. 1
P48-1	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	13. 91	13. 99	2208±12	6. 3±0. 4
P50-4	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	13. 9	13. 8	2294±20	6. 3±0. 1
P51-1	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	14. 11	13. 97	2309±6	6. 6±0. 1
P40A-1	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	13. 86	13. 86	2321±10	6. 3±0. 1

样品 编号	烧结条件	HIP 条件	计算 密度 g/c. c.	测量 密度 g/c. c.	硬度, Hv Kg/mm ²	帕姆奎斯 特刚度 **, K _{sc} MPa • m ^{1/2}
P49-1	1800°C /1 小时	1600°C /15KSI/1 小时	13. 91	13. 92	2186±29	6. 5±0. 2
P62A-6	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时	14. 5	14. 41	2688±22	6. 7±0. 1
P63-5	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时	14. 31	14. 37	2562±31	6. 7±0. 2
P66-4	2200°C /1 小时		15. 04	14. 40	2402±44	8. 2±0. 4
P66-4	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时	15. 04	14. 52		
P66-4	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时 +1950°C /30KSI/1 小 时	15. 04	14. 53	2438±47	6. 9±0. 2
P66-5	2200°C /1 小时		15. 04	14. 33	2092±23	7. 3±0. 3
P66-5	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时	15. 04	14. 63		
P66-5	2200°C /1 小时	1725°C /30KSI/1 小时 +1850°C /30KSI/1 小 时	15. 04	14. 66	2207±17	7. 1±0. 2

[0098] 表 15 还显示了在不同温度下测量的所选样品的硬度参数,其中努氏硬度 (Knoop hardness)H_k是在Nikon QM热硬度检测器上15秒的1Kg的负载下进行测量的,R是升高测试温度下的H_k与25°C下的H_k的比值。C2和C6碳化物的热硬度试样是用从MSC Co. (Melville, NY) 购买的镶嵌物 SNU434 制备的。

[0099] 表 15

[0100] (给定温度下,每个测量值都是3次不同测量的平均值)

批号		测量温度, °C							Hv@ 25°C
		25	400	500	600	700	800	900	
P17-5	Hk, Kg/mm ²	1880 ±10		1720 ±17	1653 ±25	1553 ±29	1527 ±6		2092 ±3
	R, %	100		91	88	83	81		
P18-3	Hk, Kg/mm ²	1773 ±32		1513 ±12	1467 ±21	1440 ±10	1340 ±16		2028 ±88
	R, %	100		85	83	81	76		
P25-3	Hk, Kg/mm ²	1968 ±45		1813 ±12		1710 ±0		1593 ±5	2193 ±8
	R, %	100		92		87		81	
P40A -1	Hk, Kg/mm ²	2000 ±35		1700 ±17	1663 ±12	1583 ±21	1540 ±35		2321 ±10
	R, %	100		85	83	79	77		
P48-1	Hk, Kg/mm ²	1925 ±25		1613 ±15	1533 ±29	1477 ±6	1377 ±15		2208 ±12
	R, %	100		84	80	77	72		
P49-1	Hk, Kg/mm ²	2023 ±32		1750 ±0	1633 ±6	1600 ±17			2186 ±29
	R, %	100		87	81	79			
P50-4	Hk, Kg/mm ²	2057 ±25		1857 ±15	1780 ±20	1713 ±6	1627 ±40		2294 ±20
	R, %	100		90	87	83	79		
P51-1	Hk, Kg/mm ²	2050 ±26		1797 ±6	1743 ±35	1693 ±15	1607 ±15		2309 ±6
	R, %	100		88	85	83	78		
P62A -6	Hk, Kg/mm ²	2228 ±29		2063 ±25		1960 ±76		1750 ±0	2688 ±22
	R, %	100		93		88		79	
P63-5	Hk, Kg/mm ²	1887 ±6		1707 ±35	1667 ±15	1633 ±6	1603 ±25		2562 ±31
	R, %	100							
C2 碳化物	Hk, Kg/mm ²	1503 ±38	988 ±9	711 ±0	584 ±27				1685 ±16
	R, %	100	66	47	39				
C6 碳化物	Hk, Kg/mm ²	1423 ±23		1127 ±25	1090 ±10	1033 ±23	928 ±18		1576 ±11
	R, %	100		79	77	73	65		

[0102] 在硬质合金的粘合剂基体中包含的 Re 增加了粘合剂合金的熔点, 这种粘合剂合金包括 Co-Re、Ni 高温合金-Re、Ni 高温合金-Re-Co。例如, 样品 P63 的熔点远高于用于进行固相烧结处理的温度 2200°C。这种粘合剂中含 Re 的硬质合金的热硬度值 (例如 P17 ~ P63) 远高于常规的 Co 粘合的硬质合金 (C2 和 C6 碳化物)。特别是上述测量结果表明增加

粘合剂中 Re 的浓度提高了高温下的硬度。在这些测试样品中,以纯 Re 作为粘合剂的样品 P62A 硬度最高。粘合剂组成为 94% Re 和 6% Ni 基高温合金 R95 的样品 P63 硬度次之。样品 P40A (71.9% Re-29.1% R95)、P49 (69.9% Re-30.1% R95)、P51 (88.5% Re-11.5% R95) 和 P50 (71.9% Re-28.1% R95) 的硬度属于下一级。这些测试样品中,粘合剂中含 62.5% 的 Re 和 37.5% 的 R95 的样品 P48 在高温下的硬度最低,部分原因在于其 Re 含量是最低的。

[0103] 另一类硬质合金中,硬质合金或金属陶瓷可以包括在含 Ni 和 Mo 或 Mo₂C 的粘合剂基体中粘合的 TiC 和 TiN。可以用如下组分完全或部分取代金属陶瓷中的粘合剂 Ni :Re、Re 加 Co、Ni 基高温合金、Re 加 Ni 基高温合金、以及 Re 加 Co 和 Ni 基高温合金。例如,P38 和 P39 是典型的 Ni 粘合的金属陶瓷。样品 P34 是 Rene95 粘合的金属陶瓷。P35、P36、P37 和 P45 是 Re 加 Rene95 粘合的金属陶瓷。表 16 列出了 P34、35、36、37、38、39、和 45 组合物。

[0104] 表 16 P34 ~ P39 组合物

	重量%							
	Re	Rene95	Ni 1	Ni 2	TiC	Mo ₂ C	WC	TaC
[0105]	P34	14.47			69.44	16.09		
	P35	8.77	10.27		65.37	15.23		
	P36	16.6	6.50		62.40	14.46		
	P37	23.8	3.09		59.38	13.76		
	P38			15.51	68.60	15.89		
	P39			15.51	68.60	15.89		
	P45	9.37	3.66		15.37	6.51	58.6	6.47

[0106] 上述硬质合金或金属陶瓷组合物可用于各种应用领域。例如,可以使用这种材料来制备工具的磨损部分,通过使用磨损部分切割、研磨或在目标物上钻孔,以除去目标物材料。这种工具可以包括由不同材料例如钢制成的载体部分。然后将磨损部分作为镶嵌物接合在载体部分上。可以把工具设计成包括结合在载体部分上的多个镶嵌物。例如,一些采矿钻孔机可以包括由硬质合金材料制成的多个扣位。这种工具的实例包括钻孔机,切割器,例如刀、锯、研磨机、钻孔机。备选地,可以使用此处描述的硬质合金来制备整个工具头,作为用于切割、钻孔或其他机械操作的磨损部分。还可以使用硬质合金颗粒制备用于抛光或研磨各种材料的磨料。此外,还可以使用这种硬质合金来建造各种设备的外壳和外表面或者外层,以满足设备操作或操作环境条件的特殊要求。

[0107] 更具体而言,可以使用此处描述的硬质合金来制备加工金属、复合材料、塑料和木材的切割工具。该切割工具可以包括用于车削、铣削、钻孔和钻井的可标记镶嵌物,钻孔机,端铣刀,扩孔钻,螺丝模,滚刀和铣刀。由于这种工具的切割刃在加工时温度可能高于 500℃,当在这种切割工具中使用硬质合金组合物时,在上述高温操作条件下可以具有特殊的优势,例如延长工具使用寿命并通过增加切割速度来提高这种工具的生产率。

[0108] 可以使用此处描述的硬质合金来制备用于拔丝、挤压、锻造和冷锻的工具。还可以作为用于粉末加工的模具和冲压机。此外,可以使用这种硬质合金作为用于岩石钻孔和开

采的耐磨材料。

[0109] 本申请只公开了少数执行方案和实施例。但是,应当理解可以在不离开本发明精神的情况下进行变更和改善,这些都包括在后附权利要求中。

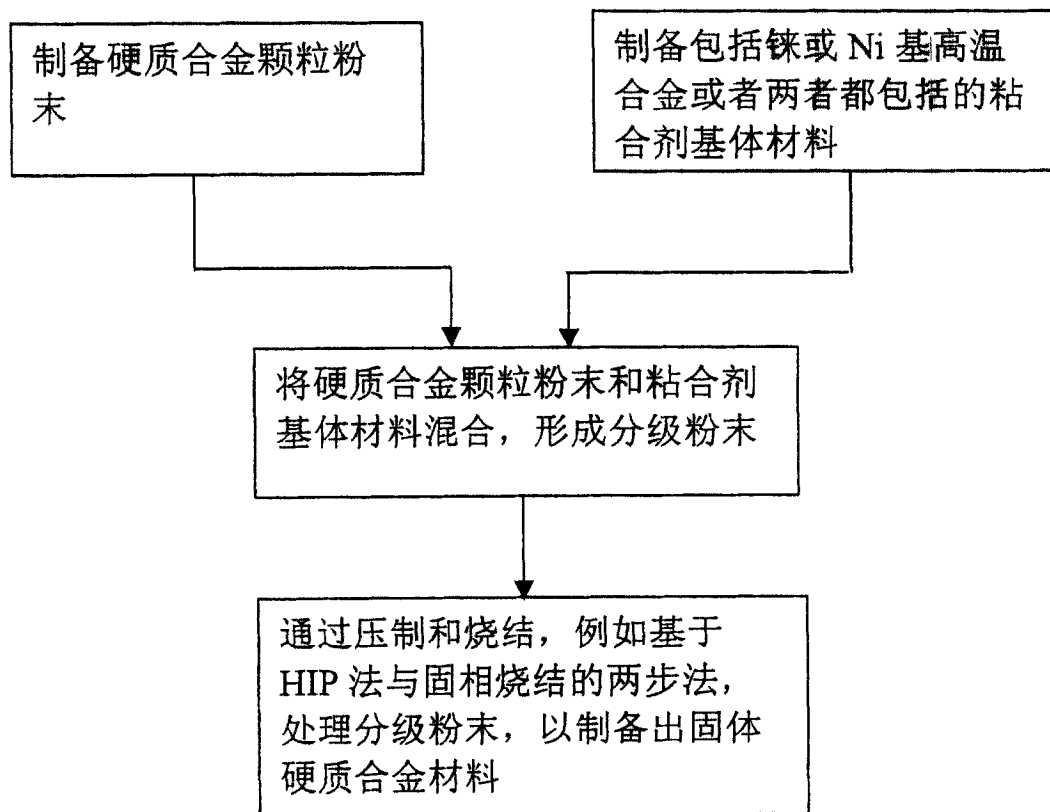


图 1

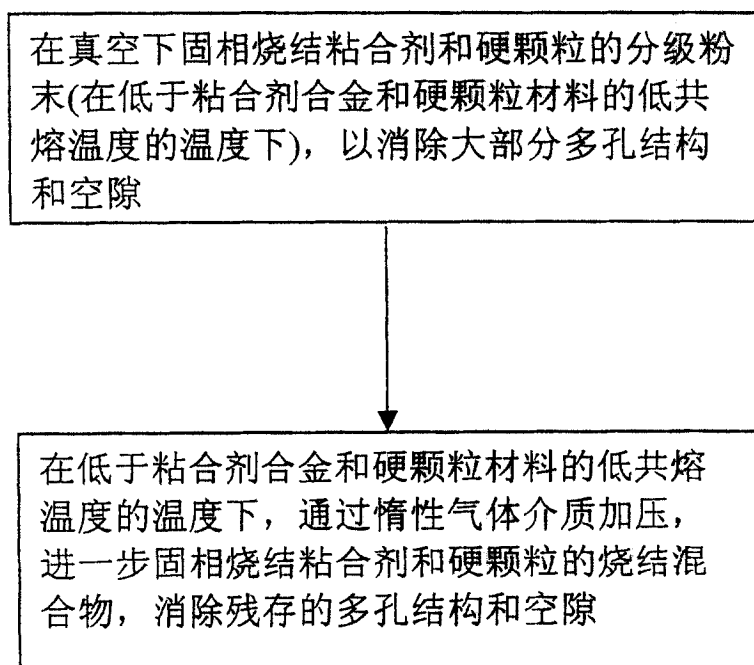


图 2

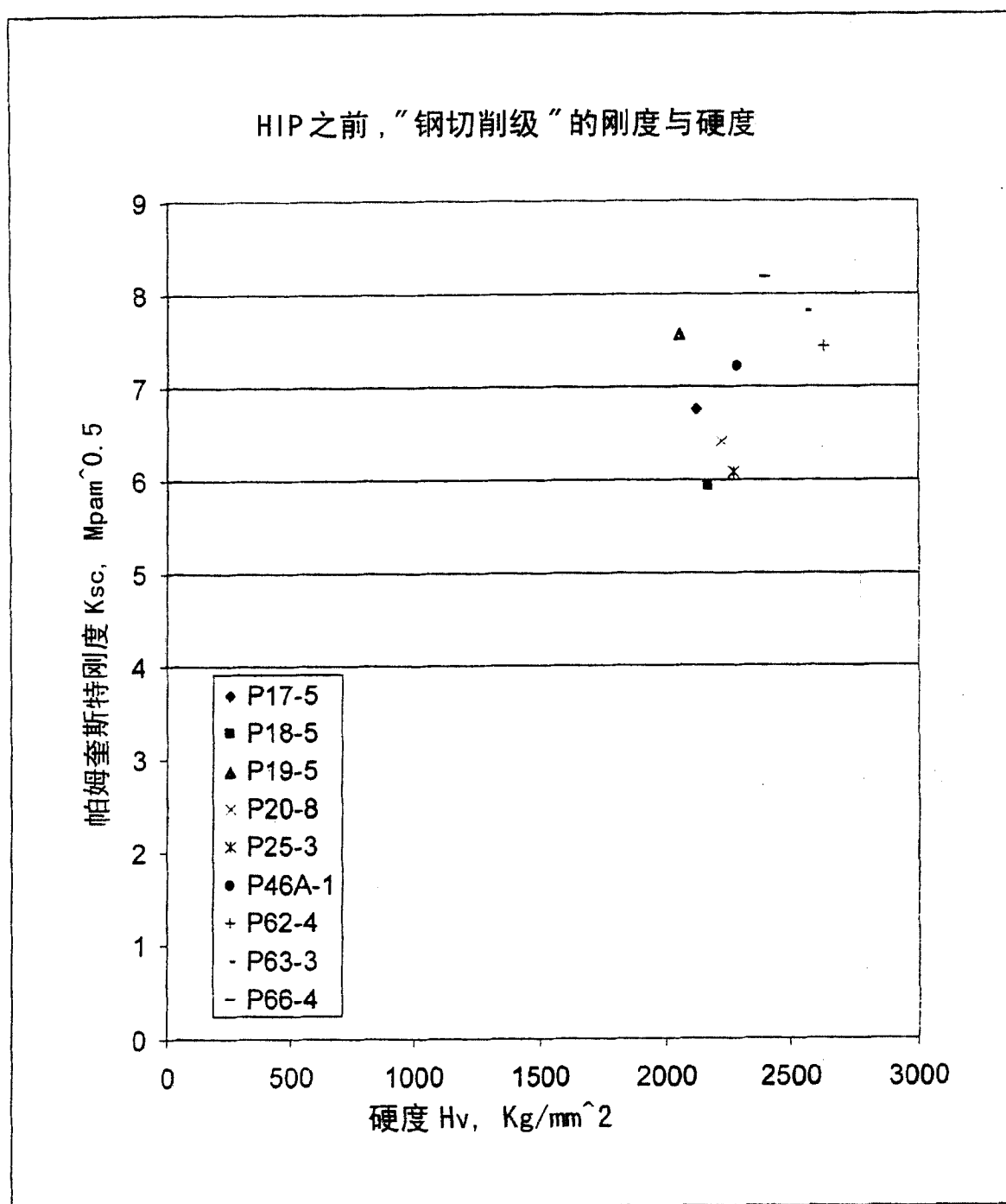


图 3

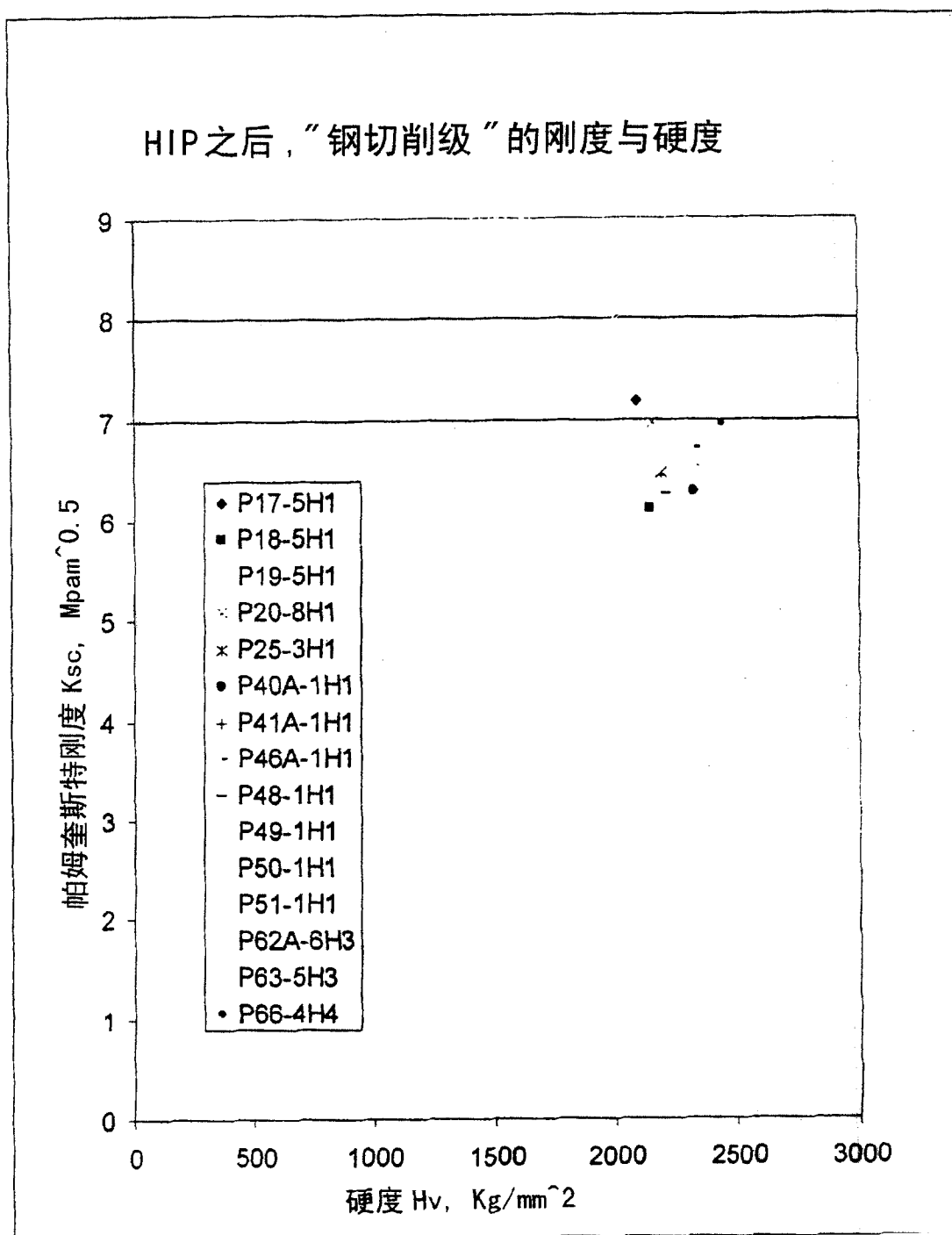


图 4

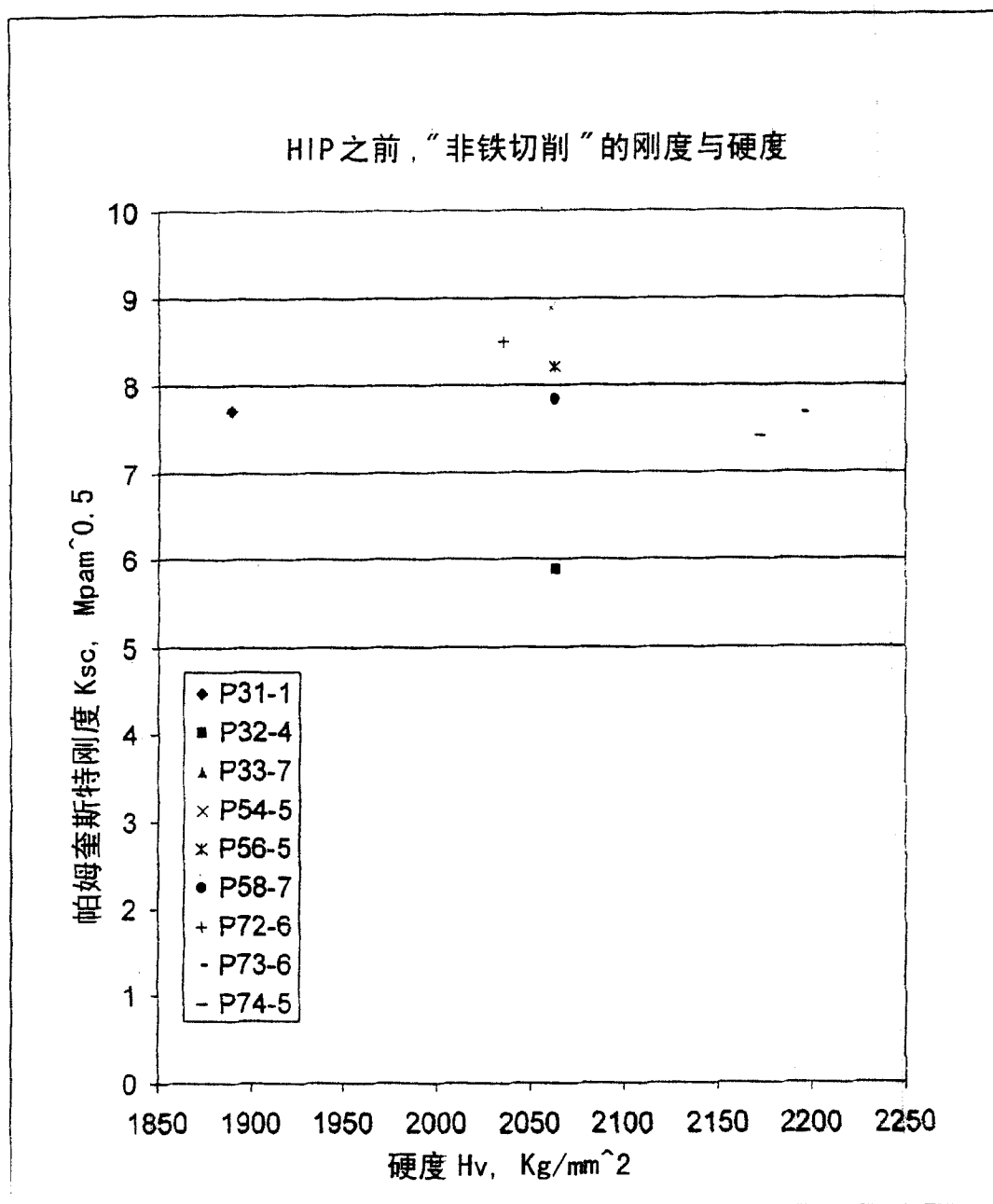


图 5

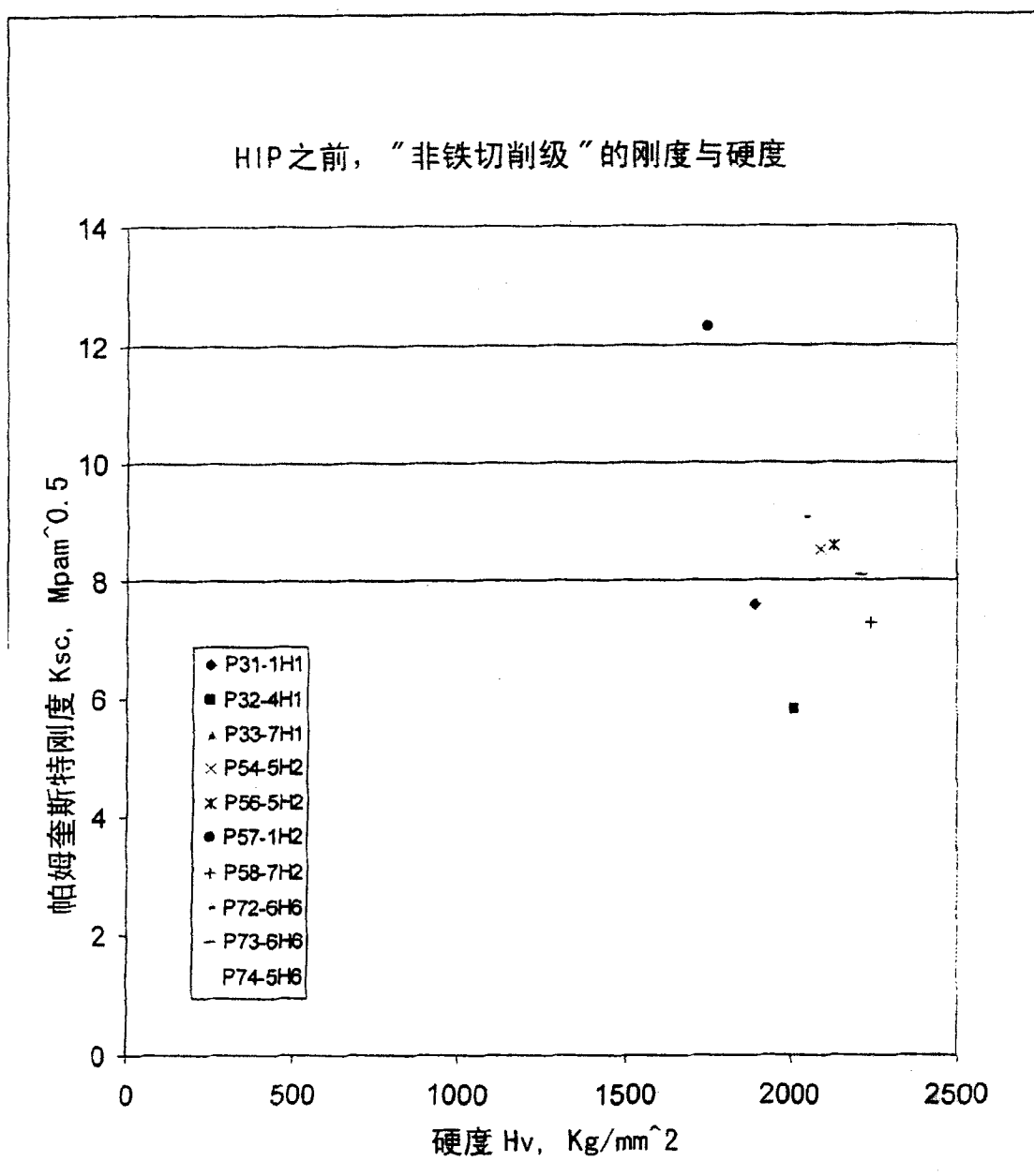


图 6

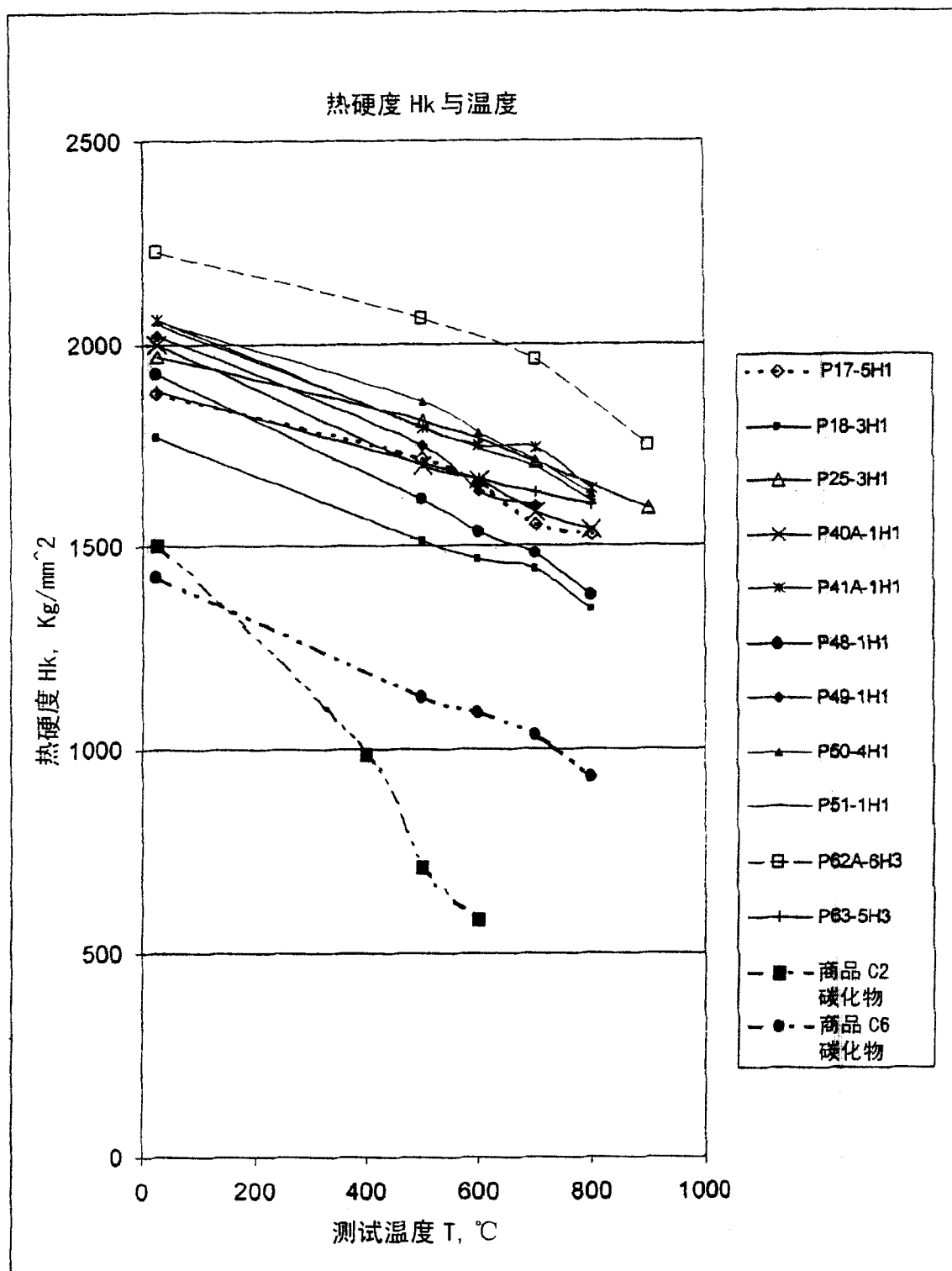


图 7

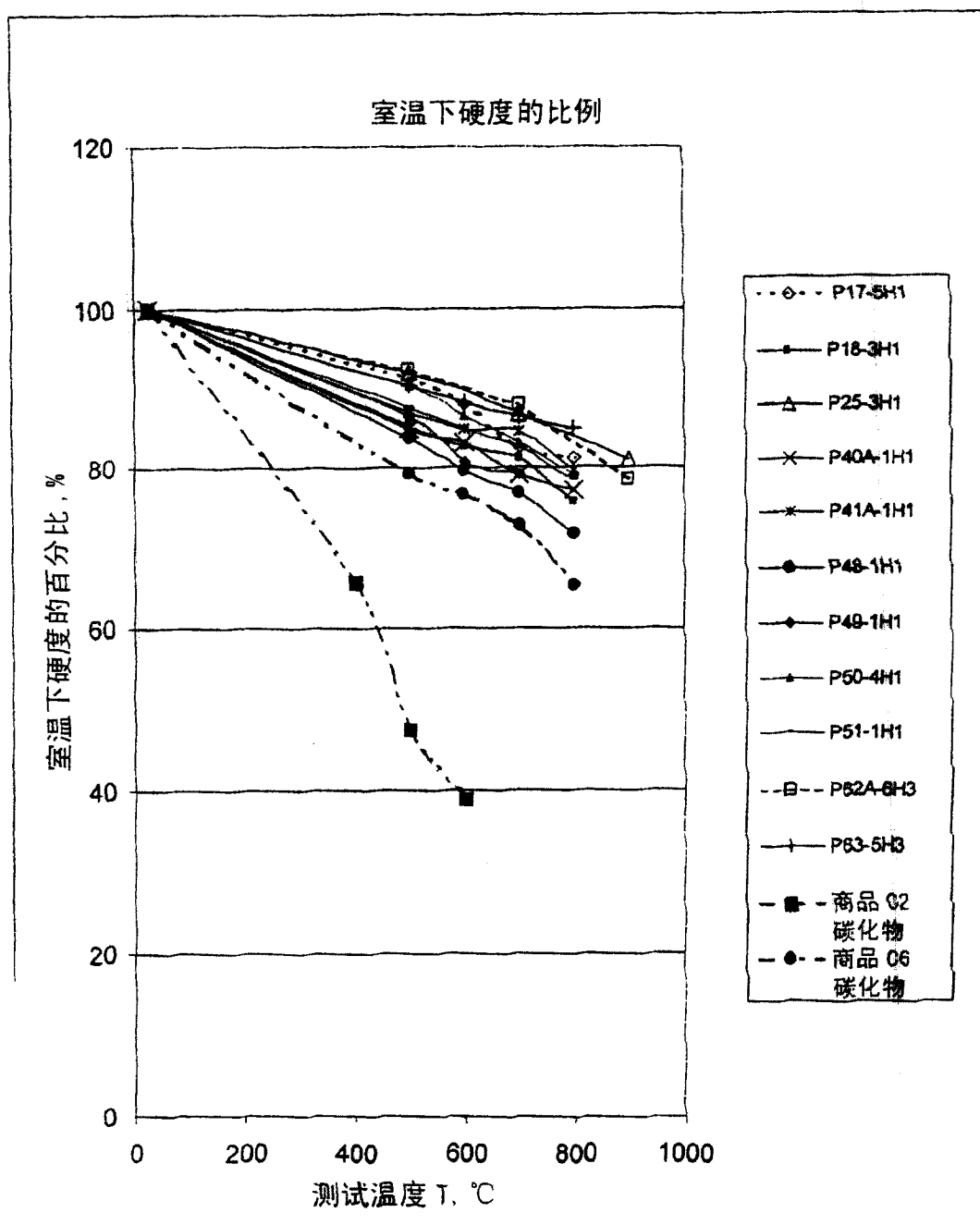


图 8