



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104439248 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410729701. 9

(22) 申请日 2014. 12. 05

(71) 申请人 江西耀升钨业股份有限公司

地址 341321 江西省赣州市崇义县长龙镇

(72) 发明人 郭建锋 郭华彬 刘小平 赵迎九

邓传林 王贤标 黄腾 崔宇明

谢远海

(51) Int. Cl.

B22F 3/16(2006. 01)

B22F 7/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,首先制备具有钴含量梯度分布的硬质合金基体,然后在其上复合金刚石与立方碳化硼构成的过渡层和多晶金刚石层,得到硬质合金球齿,该球齿的内部钴含量高,具有较高的韧性,最外层为多晶金刚石层,具有较高的耐磨性;同时,采用立方碳化硼与金刚石的混合作为过渡层,确保粘接质量。本发明提供的金刚石硬质合金复合球齿,同时具有很高的耐磨性和韧性,能够大幅提升使用寿命,提高工作效率,降低操作成本。

1. 一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

1) 按重量计,将碳化钨 96-97 份、钴粉 3-4 份加入球磨机中,以酒精为介质,硬质合金球为研磨体进行研磨 18-22 小时后干燥物料,然后加入物料总重量 0.3% 的橡胶溶液混合均匀并烘干,再将物料填充到球齿模具中压制成型,在氮气或者氩气保护下于 1320-1350℃ 烧结 60-100min,最后将其温度降至 225-280℃ 均温 0.5-2h,冷却至室温得到钴含量梯度分布的硬质合金基体;

2) 将金刚石粉体与立方氮化硼按重量比 1:1 混合均匀,然后预压成与硬质合金基体上端配合的形状的过渡层,置于硬质合金基体的上方,再于硬质合金基体的上方预压多晶金刚石层,得到待复合的球齿,其中过渡层与多晶金刚石层的厚度为 1.5-2mm;

3) 将待复合的球齿进行超高压烧结,即在 5.2-5.5GPa、1350-1400℃ 保持 15-18min,得到具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿。

2. 根据权利要求 1 所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:所述的碳化钨为粒径大于 30 μm 的超粗晶碳化钨,其制备方法是将氧化钨在氢气条件下于 800-850℃ 进行还原,得到钨粉,然后进行球磨配碳,控制碳化钨中的化合碳含量大于 >6.1wt%、游离碳含量 ≤ 0.03wt%,最后将混合的物料在全自动高温四管还原炉中进行高温碳化得到碳化钨,其中碳化温度为 1250-1300℃,碳化气氛为真空。

3. 根据权利要求 1 所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:步骤 2) 中的所述的硬质合金基体在超高压烧结之前进行去油污和去表面氧化膜处理;即采用表面活性剂洗涤去除油污,采用盐酸浸泡并加热后清洗去除氧化膜,每次处理之后用蒸馏水清洗至中性。

4. 根据权利要求 1 所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:所述硬质合金基体的下方为圆柱体,上方为半球体,半球体的直径小于圆柱体的直径,且半球体与圆柱体一体成型。

5. 根据权利要求 1 所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:步骤 3) 得到的复合球齿在 800-900℃ 进行退火处理 10min,再空冷至常温。

6. 根据权利要求 1-5 之一所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:所述过渡层的厚度为 2mm,多晶金刚石层的厚度为 1.5mm。

7. 根据权利要求 1-5 之一所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:步骤 3) 中所述的烧结压力为 5.5GPa、温度为 1400℃,保持时间为 18min。

8. 根据权利要求 1-5 之一所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:所述碳化钨的氧含量小于 200ppm。

9. 根据权利要求 1-5 之一所述的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其特征在于:所述硬质合金基体的表层的钴含量小于整体钴含量。

10. 采用权利要求 1-9 之一所述的方法制备得到的梯度结构金刚石硬质合金复合球齿。

一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法

[0001] 技术领域

本发明涉及硬质合金技术领域,具体为一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法。

[0002] 背景技术

硬质合金具有很高的硬度、强度、耐磨性和耐腐蚀性,用于制造切削工具、刀具、钻具和耐磨零部件,广泛应用于军工、航天航空、机械加工、冶金、石油钻井、矿山工具、电子通讯、建筑等领域。

[0003] 硬质合金球齿在使用时,不仅受冲击载荷和扭转载荷的作用,还需要承受来自岩石的严重磨损,这就要求切削齿不仅需要足够的冲击韧性,还需要较高的耐磨性。但常见的硬质合金球齿多采用 WC-Co 硬质合金制成,其性能依赖于碳化钨和钴的含量和粒度,增加钴的含量和碳化钨的晶粒度,便可以提高硬质合金的抗弯强度和冲击韧性,但同时耐磨性下降;反之,便可提高耐磨性。可见,硬质合金球齿的耐磨性和抗冲击韧性是矛盾的,想要同时进行优化存在很大的难度。

[0004] 在深井施工中,大约 70% 的时间花费在钻进和起下钻的过程中,在硬质层地区,钻头费用占整个深井掘进费用的 50% 以上,可见,耐磨性不足是当前钻头寿命短,效率低的主要原因。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对以上问题,提供一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,其在硬质合金的基体上复合过渡层和多晶金刚石层,能够增加球齿表面硬度,提高其耐磨性能,同时能够使基体的中间层具有很好的强度和韧性,从而承受较高的载荷,尽量同时提高球齿的抗冲击韧性和耐磨性。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是,提供一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,具体步骤为:

1) 按重量计,将碳化钨 96-97 份、钴粉 3-4 份加入球磨机中,以酒精为介质,硬质合金球为研磨体进行研磨 18-22 小时后干燥物料,然后加入物料总重量 0.3% 的橡胶溶液混合均匀并烘干,再将物料填充到球齿模具中压制成型,在氮气或者氩气保护下于 1320-1350℃ 烧结 60-100min,最后将其温度降至 225-280℃ 均温 0.5-2h,冷却至室温得到钴含量梯度分布的硬质合金基体;

2) 将金刚石粉体与立方氮化硼按重量比 1:1 混合均匀,然后预压成与硬质合金基体上端配合的形状的过渡层,置于硬质合金基体的上方,再于硬质合金基体的上方预压多晶金刚石层,得到待复合的球齿,其中过渡层与多晶金刚石层的厚度为 1.5-2mm;

3) 将待复合的球齿在顶压机中进行超高压烧结,即在 5.2-5.5GPa、1350-1400℃ 保持 15-18min,得到具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿。

[0007] 金刚石是目前自然界已知的最坚硬、最耐磨的物质,可以考虑将其复合在硬质合金基体的表面,用以提高其耐磨性能。

[0008] 本发明首先制取具有梯度分布的硬质合金基体,使得基体的表面贫钴,增加其表面的强度和耐磨性,同时,中间层的钴含量相对升高,能够提高材料的强度和韧性。另外,多晶金刚石的耐磨性很高,通过将其复合到硬质合金基体上,将硬质合金基体作为衬底,能够一定程度的兼容,达到耐磨性和韧性的平衡。

[0009] 步骤 1) 中通过在 250℃ 均温进行均温,一方面有助于减小基体的应力;另外,可以促进钴的转移,呈现一定的梯度,即合金的最外层中中间层均为碳化钨和钴形成的两相组织,内层为 WC+Co+ η 三相显微组织。在硬质合金基体的最外层,其钴含量低于基体的名义平均钴含量,具有很高的硬度和耐磨性;在合金基体的中间层,其钴含量高于基体的名义平均钴含量,具有较好的韧性和强度。相比钴含量均质的硬质合金基体,其表面硬度提高 HV400 以上。

[0010] 进一步的,所述的碳化钨为粒径大于 30 μm 的超粗晶碳化钨,其制备方法是将氧化钨在氢气条件下于 800-850℃ 进行还原,得到钨粉,然后进行球磨配碳,控制碳化钨中的化合碳含量大于 >6.1wt%、游离碳含量 $\leq 0.03\text{wt}\%$,最后将混合的物料在全自动高温四管还原炉中进行高温碳化得到碳化钨,其中碳化温度为 1250-1300℃,碳化气氛为真空。在碳化钨的制备中未使用添加剂,使得其生产过程更为简化,更重要的可以避免添加剂与器皿之间的氧化反应,能够提高成品率和回收率。该种基体具有较好的韧性和膨胀性。

[0011] 步骤 2) 中的所述的硬质合金基体在超高压烧结之前进行去油污和去表面氧化膜处理;即采用表面活性剂洗涤去除油污,采用盐酸浸泡并加热后清洗去除氧化膜避免硬质合金基体表面的油污及氧化物等杂质影响后续的烧结,同时,在烧结的过程中带入杂质,每次处理之后用蒸馏水进行清洗至中性,避免新的杂质出现,影响复合球齿的性能。进行该两种处理还可以防止表面钴向外扩散,使其向内部迁移而不是向表面富集,具有合适的韧性和热膨胀系数。

[0012] 所述硬质合金基体的下方为圆柱体,上方为半球体,半球体的直径小于圆柱体的直径,且半球体与圆柱体一体成型。由于半球体相对圆柱体设有内凹的结构,便于过渡层和多晶金刚石安装到位。

[0013] 步骤 3) 得到的复合球齿在 800-900℃ 进行退火处理 10min,再空冷至常温。该退火处理可以降低复合球齿的应力。

[0014] 所述过渡层的厚度为 2mm,多晶金刚石层的厚度为 1.5mm。过渡层与多晶金刚石层的厚度应配合硬质合金基体的大小,能够复合成一个光滑圆弧的球齿。

[0015] 步骤 3) 中所述的烧结压力为 5.5GPa、温度为 1400℃,保持时间为 18min。基体中的钴液向过渡区扩散,形成粘接剂,促进硬质合金基体与多晶金刚石层的粘接,提高两者的结合强度。

[0016] 所述碳化钨的氧含量小于 200ppm。

[0017] 所述硬质合金基体的表层的钴含量小于整体钴含量。

[0018] 本发明还涉及采用上述方法制备得到的具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿。既耐磨又抗冲击,可以代替常规的硬质合金球齿,能够解决原有球齿寿命短、效率低成本高的问题。

[0019] 本发明通过立方氮化硼与金刚石例子进行混合,由于立方氮化硼与金刚石粒子具有几乎相同的热膨胀系数,能够有效降低烧结热应力,另外还可防止金刚石粒子的异常生

长。

[0020] 本发明提供的具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿,具有基质层、过渡层和最外层的多晶金刚石层,其中基质层的钴含量由外到内逐渐增加,呈梯度分布,使得内层具有较高的韧性,外层具有较高的硬度,能够与多晶金刚石层配合,进一步增强其抗冲击能力。在基质的外层与多晶金刚石层之间设有过渡层,可以起到粘接的作用,有助于提高多晶金刚石的强度和热稳定性,并扩大金刚石表面烧结中介作用,与基体牢固粘接。

[0021] 本发明采用上述方法得到的复合球齿,能够满足中、小直径冲击-回转钻进的要求,其使用寿命为提高 40% 以上,节约成本,节省时间,能够大幅提升工作效率。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例来进一步说明本发明,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表述的范围。

[0023] 实施例 1:

一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,具体步骤为:

超粗晶碳化钨的制备:

将氧化钨在氢气条件下于 800-850℃ 进行还原,得到钨粉,然后进行球磨配碳,控制碳化钨中的化合碳含量大于 >6.1wt%、游离碳含量 ≤ 0.03wt%,最后将混合的物料在全自动高温四管还原炉中进行高温碳化得到碳化钨,其中碳化温度为 1250-1300℃,碳化气氛为真空。

[0024] 1) 按重量计,将碳化钨 96 份、钴粉 4 份加入球磨机中,以酒精为介质,硬质合金球为研磨体进行研磨 18 小时后干燥物料,然后加入物料总重量 0.3% 的橡胶溶液混合均匀并烘干,再将物料填充到球齿模具中压制成型,在氮气或者氩气保护下于 1320-1350℃ 烧结 100min,最后将其温度降至 225-280℃ 均温 1h,冷却至室温得到钴含量梯度分布的硬质合金基体;

2) 将金刚石粉体与立方氮化硼按重量比 1:1 混合均匀,然后预压成与硬质合金基体上端配合的形状的过渡层,置于硬质合金基体的上方,再于硬质合金基体的上方预压多晶金刚石层,得到待复合的球齿,其中过渡层与多晶金刚石层的厚度均为 2mm;

3) 将待复合的球齿进行超高压烧结,即在 5.2-5.5GPa、1350-1400℃ 保持 16min,得到具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿。

[0025] 实施例 2:

一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,具体步骤为:

1) 按重量计,将碳化钨 97 份、钴粉 3 份加入球磨机中,以酒精为介质,硬质合金球为研磨体进行研磨 22 小时后干燥物料,然后加入物料总重量 0.3% 的橡胶溶液混合均匀并烘干,再将物料填充到球齿模具中压制成型,在氮气或者氩气保护下于 1320-1350℃ 烧结 70min,最后将其温度降至 225-280℃ 均温 2h,冷却至室温得到钴含量梯度分布的硬质合金基体;

2) 将金刚石粉体与立方氮化硼按重量比 1:1 混合均匀,然后预压成与硬质合金基体上端配合的形状的过渡层,置于硬质合金基体的上方,再于硬质合金基体的上方预压多晶金刚石层,得到待复合的球齿,其中过渡层与多晶金刚石层的厚度均为 1.5mm;硬质合金基体在超高压烧结之前进行去油污和去表面氧化膜处理;即采用表面活性剂洗涤去除油污,采

用盐酸浸泡并加热后清洗去除氧化膜,每次处理之后用蒸馏水清洗至中性;其中,硬质合金基体的下方为圆柱体,上方为半球体,半球体的直径小于圆柱体的直径,且半球体与圆柱体一体成型;

3) 将待复合的球齿进行超高压烧结,即在 5.2-5.5GPa、1350-1400℃保持 15min,得到具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿。

[0026] 实施例 3:

一种梯度结构金刚石硬质合金复合球齿的制备方法,具体步骤为:

1) 按重量计,将碳化钨 96.5 份、钴粉 3.5 份加入球磨机中,以酒精为介质,硬质合金球为研磨体进行研磨 20 小时后干燥物料,然后加入物料总重量 0.3% 的橡胶溶液混合均匀并烘干,再将物料填充到球齿模具中压制成型,在氮气或者氩气保护下于 1320-1350℃烧结 60min,最后将其温度降至 225-280℃均温 1.5h,冷却至室温得到钴含量梯度分布的硬质合金基体;

2) 将金刚石粉体与立方氮化硼按重量比 1:1 混合均匀,然后预压成与硬质合金基体上端配合的形状的过渡层,置于硬质合金基体的上方,再于硬质合金基体的上方预压多晶金刚石层,得到待复合的球齿,其中过渡层与多晶金刚石层的厚度均为 1.5mm;所述过渡层的厚度为 2mm,多晶金刚石层的厚度为 1.5mm;

3) 将待复合的球齿进行超高压烧结,即在 5.5GPa、1400℃,保持 18min;得到具有梯度结构的金刚石硬质合金复合球齿;步骤 3) 得到的复合球齿在 800-900℃进行退火处理 10min,再空冷至常温。

[0027] 超高压烧结中所用的设备为二面顶压机或者六面顶压机。