(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103255331 B
(45)授权公告日 2015.05.20

(21)申请号 201310129456.3

(22)申请日 2008.06.02

(30)优先权数据
0701320-4 2007.06.01 SE
0701449-1 2007.06.15 SE

(62)分案原申请数据
200810109552.0 2008.06.02

(73)专利权人 山特维克知识产权股份有限公司
地址 瑞典桑德维肯

(72)发明人 苏珊·诺格伦
亚历山大·库索夫斯基
阿利斯泰尔·格雷亚尔森

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 蔡石蒙 车文

(51)Int.Cl.
C22C 29/08(2006.01)
C22C 1/05(2006.01)

(56)对比文件
EP 1043413 A2,2000.10.11,
CN 1480546 A,2004.03.10,
EP 1526189 A1,2005.04.27,全文.
CN 85102080 A,1986.09.17,
CN 1648273 A,2005.08.03,

审查员 连速

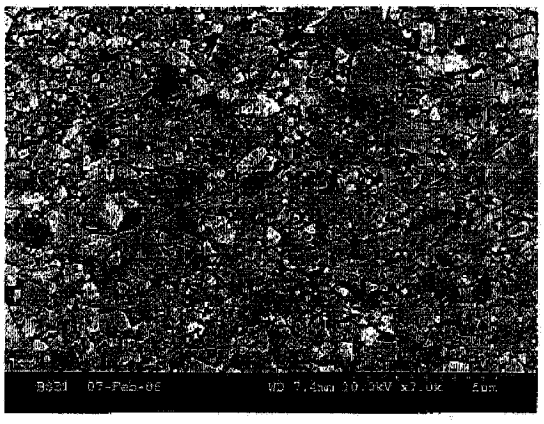
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

具有细化结构的细晶硬质合金

(57)摘要

本发明涉及一种具有细化结构的细晶硬质合金。通过单独添加或以组合的形式添加非常少量的Ti、V、Zr、Ta或Nb,获得具有较少的异常WC晶粒的细化晶粒的硬质合金结构。



CN 103255331 B

1.WC-Co 硬质合金，其特征在于，组分为 3-15wt-%的 Co，和 Cr，使得按重量计算 Cr/Co 比为 0.05-0.15，以及余量的 WC，并且晶粒尺寸为 0.1-2.0μm，以及除此之外的 ppm 水平的：

以下添加成分中的一种：V、Nb、Zr、Ta，

使得比率 Me/Co = (at-% Ti+at-% V+at-% Nb+at-% Zr+at-% Ta)/at-% Co 低于或等于 0.014 - (CW_Cr)*0.008 并高于 0.0005，且 CW_Cr 比为 0.79-0.95，

其中 CW_Cr = (magnetic-% Co+1.13*wt-% Cr)/wt-% Co

其中 magnetic-% Co 是磁性 Co 在硬质合金中的重量百分比，而 wt-% Co 是 Co 在硬质合金中的重量百分比。

2.如权利要求 1 所述的硬质合金，其特征在于，所述添加成分是 Zr。

3.如前述权利要求中任一项所述的硬质合金，其特征在于，所述硬质合金具有 0.01-0.10wt-% N 的 N 含量。

4.如权利要求 1 或 2 所述的硬质合金，其特征在于，所述 Me/Co 的比率高于 0.0007。

5.如权利要求 1 或 2 所述的硬质合金，其特征在于，所述 CW_Cr 比率为 0.80-0.92。

6.制造如权利要求 1 所述的 WC-Co 硬质合金的方法，包括以下步骤：混合和湿研磨 WC 与 Co 的粉末、挤压和烧结，其特征在于，使得硬质合金的组分为 3-15wt-%的 Co，和 Cr，使得按重量计算 Cr/Co 比为 0.05-0.15，以及余量的 WC，并且晶粒尺寸为 0.1-2.0μm，以及除此之外，添加以下 ppm 水平的粉末混合物：

以下添加成分中的一种：V、Nb、Zr、Ta，以纯金属或以碳化物、氮化物和 / 或碳氮化物或它们的混合物的方式添加，

使得比率 Me/Co = (at-% Ti+at-% V+at-% Nb+at-% Zr+at-% Ta)/at-% Co 低于或等于 0.014 - (CW_Cr)*0.008 并高于 0.0005，且 CW_Cr 比为 0.79-0.95，

其中 CW_Cr = (magnetic-% Co+1.13*wt-% Cr)/wt-% Co

其中 magnetic-% Co 是磁性 Co 在硬质合金中的重量百分比，而 wt-% Co 是 Co 在硬质合金中的重量百分比。

具有细化结构的细晶硬质合金

[0001] 本申请是申请号为200810109552.0、申请日为2008年6月2日的同名中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含铬的细晶硬质合金。通过单独添加或以组合的形式添加少量但很好受控量的Ti、Nb、V、Zr或Ta，获得进一步细化晶粒的硬质合金结构，而不会使第二相脆化。

背景技术

[0003] 现今在对于韧性和耐磨性具有较高要求的应用中，具有细化晶粒结构的硬质合金切削工具在很大程度上用于钢铁、硬化钢、不锈钢和耐热合金的加工。另一重要的应用是用于加工印刷电路板的微型打孔中，即所谓的PCB打孔。在这些类型的应用中，已知缺陷的量和尺寸，例如异常的WC晶粒、脆化相的少量析出、多孔性、粘结相色淀(lake)对机械特性(例如断裂韧性和横向断裂强度(TRS))是重要的。

[0004] 普通的晶粒生长抑制剂包括钒、铬、铌、钽或包括这些元素的化合物。当通常作为碳化物并且以0.15-1.5wt-%的量添加时，它们在烧结过程中限制晶粒生长，但它们还具有不合需要的副作用，影响到沿不利方向的韧性性状。已知钒是最有效的晶粒生长抑制剂，但由于其对韧性性能的负面影响，所以钒也尤其有害。还已知正常水平的钒的添加导致在WC/Co晶粒边界中脆化相析出。

[0005] 对于具有0.04-0.06的Cr/Co比的硬质合金，为了获得精细的、如小于0.6μm的烧结晶粒尺寸，需要非常精细的WC原材料并且烧结通常在相对比较低的温度下进行、例如接近1360℃的温度并且通常通过热等静压烧结(sinterHIP)，或者之后进行热等静压，以便获得致密结构。这样的生产程序无疑增加生产成本，而且增加不均匀的粘结相分布的危险。此外，这些非常精细的WC原材料的使用给予粉末较差压实特性，导致了难于压实成复杂几何形状(例如切削刀片)的粉末。

[0006] 根据WO99/13120，如果选择硬质合金的含碳量接近 η 相形成的话，则能够减少晶粒生长抑制剂的量。

[0007] JP-A-11-152535披露了一种将钨碳氮化物用作原材料制造细晶钨碳氮化物钴硬质合金的工艺。JP-A-10-324942和JP-A-10-324943披露了通过添加如氮化物的晶粒生长抑制剂来生产细晶硬质合金的方法。为了避免通过氮化物的脱氮作用下的气孔形成，烧结通常在氮气氛中进行。

[0008] EP-A-1500713披露了一种制造细晶碳化钨-钴硬质合金的方法，包括以下步骤：混合、根据标准实践研磨，之后烧结。通过在脱蜡之后、但在气孔封闭之前，将压力高于0.5大气压的氮气引入烧结气氛中，能够获得包括减小的晶粒尺寸和较少的异常晶粒的晶粒细化结构。

[0009] WO2006/043421披露了硬质合金，所述硬质合金包括作为硬质相的、具有小

于 0.3μm 的平均颗粒直径的 WC 和作为粘结相的 5.5-15wt-% 的至少一种铁族金属成分，并且除以上硬质相和粘结相以外，还包括在重量比上相对于 0.04-0.2 的粘结相为 0.005-0.06wt-% 的 Ti、Cr。尤其地，以上硬质合金不包含 Ta。

[0010] 根据 US2006/029511，提供一种制造细晶碳化钨 - 钴硬质合金的方法，包括以下步骤：混合、根据标准实践研磨，之后烧结。通过在脱蜡之后、但在气孔封闭之前，将压力高于 0.5 大气压的氮气引入烧结气氛中，能够获得包括减小的晶粒尺寸和较少的异常晶粒的晶粒细化结构。

发明内容

[0011] 本发明的目的是避免或减轻现有技术的问题。

[0012] 本发明的另一目的是提供一种精细或亚微米的硬质合金切削工具，其具有改进的粘结相分布和减少量的异常 WC 晶粒，从而给予硬质合金工具改进的机械特性和切削特性。

[0013] 如今令人惊讶地发现，通过在含铬硬质合金中单独加入或以组合的形式加入 ppm 水平的 Ti、V、Nb、Zr 或 Ta，能够获得改进的粘结相分布和明显的晶粒细化效果。本发明提供一种材料，它能够在 1360℃或更高的温度下烧结，保持细晶粒尺寸和粘结相分布，而不管较高的 Cr/Co 比降低粘结剂的熔化温度，并且从而在晶粒生长迅速的烧结过程中给予呈液态的较长时间。本发明允许允许获得相同的晶粒尺寸，同时还允许适合于 CVD（化学气相沉积）涂层的较高碳余量。

附图说明

[0014] 图 1 示出根据现有技术的硬质合金的微观结构的背散射 SEM（扫描电镜）显微图像。

[0015] 图 2 示出根据本发明的硬质合金的微观结构的背散射 SEM 显微图像。

具体实施方式

[0016] 硬质合金体包括碳化钨，该碳化钨具有 0.1-2.0μm 晶粒尺寸、具有使得按重量计算 Cr/Co 比为 0.05-0.15 的 3-15wt-% 的 Co、和 Cr 以及余量的 WC。除此之外，还有 ppm 水平的：

[0017] 以下添加成分中的一种：V、Nb、Zr、Ta，或者

[0018] Ti、V、Nb、Zr、Ta 中的至少两种的混合物，于是 WC 的晶粒尺寸大于 0.3μm，

[0019] 使得比率

[0020] Me/Co = (at-%(原子百分比)Ti + at-%V + at-%Nb + at-%Zr + at-%Ta)/at-%Co 低于或等于 0.014 - (CW_Cr)*0.008 并高于 0.0005，CW_Cr 比为 0.79-0.95、优选地为 0.80-0.92，其中，

[0021] CW_Cr = (magnetic-%Co + 1.13*wt-%Cr)/wt-%Co，

[0022] 其中 magnetic-%Co 是磁性 Co 的重量百分比，而 wt-%Co 是 Co 在硬质合金中的重量百分比。CW_Cr 是 Co 粘结相中的 W 含量的函数。大约为 1 的 CW_Cr 对应于粘结相中非常低的 W 含量，而 0.75-0.8 的 CW_Cr 对应于粘结相中较高的 W 含量。

[0023] 烧结体也可包含少量的附加相或多种附加相，例如 η 相、MX 或 M_7X_3、M_3X_2 的相析

出，其中可允许 M = (V + Zr + Ti + Ta + Nb + Co + Cr + W) 和 X=C 或 N 达到最大为 0.5vol% 的体积比率，而不会有有害影响。

[0024] 在一个实施例中，添加成分是单独添加的或与前述添加成分中的一种相结合的 Zr。

[0025] 在另一实施例中，添加成分是 Zr 和 Ti。

[0026] 在另一实施例中，硬质合金包含 0.01-0.10wt-% 的 N。

[0027] 在又一实施例中，添加成分是 Ti 和 Ta 的混合物。

[0028] 在又一实施例中，添加成分是 Ti 和 Ta 的混合物，具有多于 0.02wt-%、优选地多于 0.03wt-% 但少于 0.1wt-% 的 N 含量。

[0029] 根据本发明的用按照上述组分制造硬质合金的方法包括：根据标准实践混合、研磨、挤压和烧结亚微米的碳化钨 - 钴体。将 ppm（百万分之）水平的 Ti、V、Nb、Zr 或 Ta 或它们的混合物以纯金属或以碳化物、氮化物和 / 或碳氮化物或它们的混合物的方式添加，添加的量使得在烧结的硬质合金中达到上述 Me/Co 和 CW 值。

[0030] 示例 1

[0031] 制备在 wt-% 上具有根据表 1a 的组分并且 WC 作为剩余部分的硬质合金混合物 1A-1K。WC 粉末具有如来自于 H.C.Starck 公司的 0.8 μm 的 FSSS 粒径（费氏粒径）和来自 Umicore 公司的细晶 (0.5 μm) 钴和 H.C.Starck 的细晶 Cr_3C_2、TiC、VC、ZrC、TaC 和 NbC：

[0032] 表 1a

[0033]

变体	Co	Cr	Ti	V	Zr	Ta	Nb	
1A	7	0.8	-	-	-	-	-	对照
1B	7	0.8	0.023	-	0.01	-	-	本发明
1C	7	0.8	0.032	-	0.005	-	-	本发明
1D	7	0.8	-	0.024	0.01	0.014	-	本发明
1E	7	0.8	-	0.034	0.005	-	-	本发明
1F	7	1.0	0.023	0.012	0.005	-	-	本发明
1G	7	0.7	0.014	-	-	0.010	-	本发明
1H	7	0.9	-	-	0.020	0.01	-	本发明
1I	9.25	1.2	-	-	-	0.013	0.0072	本发明
1J	9	0.9	0.023	-	-	0.014	-	本发明
1H	9	0.36	-	-	-	-	-	参照

[0034] 在 Ar 的保护气氛中，在 40mbr 的压力下持续 1 小时，分别在 1360℃和 1410℃下

将这些混合物湿研磨、干燥、压实和烧结成体。在烧结之后，确定两个烧结温度的 CW_Cr 和 0.014 － (CW_Cr)*0.008，并将它们与 Me/Co 一起记录在表 1b 中。

[0035] 表 1b

[0036]

烧结温度℃		1410	1410	1360	1360
	Me/Co	CW_Cr	0.014－(CW_Cr)*0.008	CW_Cr	0.014－(CW_Cr)*0.008
1A	NA	0.94	NA	0.90	NA
1B	0.00491	0.96	0.00633	0.92	0.00663
1C	0.00609	0.94	0.00649	0.91	0.00671
1D	0.00546	0.90	0.00681	0.94	0.00647
1E	0.00600	0.89	0.00689	0.93	0.00655
1F	0.00645	0.88	0.00697	0.86	0.00709
1G	0.00258	0.85	0.00718	0.83	0.00736
1H	0.00228	0.76	0.00790	0.77	0.00786
1I	0.00094	0.95	0.00643	0.88	0.00697
1J	0.00228	0.85	0.00718	0.85	0.00718
1K	NA	0.90	NA	0.87	NA

[0037] NA ＝不适用

[0038] 在表 1c 中，对烧结温度 1410℃和 1360℃给出烧结晶粒尺寸。通过硬度 (Hv30) 和矫顽性测量确定烧结晶粒尺寸。

[0039] 表 1c

[0040] 以 1410℃烧结

[0041]

变体	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I	1J	1K
Dwc, μm	0.90	0.77	0.74	0.82	0.82	0.77	0.80	0.82	0.61	0.70	0.96

[0042] 以 1360℃烧结

[0043]

变体	1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I	1J	1K
Dwc, μm	0.82	0.70	0.70	0.79	0.78	0.75	0.76	0.77	0.59	0.64	0.88

[0044] 在两个不同的烧结温度下，清楚地表明低的立方碳化物形成物添加的惊人效果。

[0045] 示例 2

[0046] 制备具有在表 2a 中给出的组分的硬质合金混合物 2A、2B 和 2C。WC 粉末具有

0.9μm 的 FSSS 粒径，具有 0.04wt-% 的 N 含量和来自 Umicore 公司的细晶 (0.5μm) 钴和 H.C.Starck 的细晶 Cr_3C_2、ZrC 和 VC。

[0047] 表 2a 以 wt-% 给出的化学组分、8wt-% 的 Co，且剩余部分＝ WC。

[0048]

	Cr	V	Zr	N	CW_Cr	Me/Co	0.014-(CW_Cr)*0.008	
2A	0.51	-	0.025	0.032	0.76	0.0020	0.0079	本发明
2B	0.51	0.0266	-	0.032	0.78	0.0038	0.0078	本发明
2C	0.51	-	-	0.032	0.69	NA	NA	参照

[0049] NA= 不适用

[0050] 在球磨机中，通过研磨 8 小时混合粉末，其后在 Ar 的保护气氛中以 40mbr 的压力在 1410℃下挤压和烧结成体 1 小时。在烧结之后，测量 CW_Cr 和 Hc。确定 CW_Cr 和 0.014－(CW_Cr)*0.008，并还与 Me/Co 一起记录在表 2a 中。

[0051] 此外，切开烧结体并研磨切开截面，并且其后抛光。对应于表 2b 中给出的面积，对每个样品拍取放大率对晶粒尺寸合适的十幅显微照片。通过等圆方法 (equivalent circle method)，利用 Jefferies 平面 (planimetric) 方法测量晶粒尺寸。

[0052] 表 2b

[0053]

	晶粒数量	面积 μm^2	晶粒 / 面积	2r(μm)	
2A	5430	469.00	11.58	0.31	图 2
2B	6070	732.80	8.28	0.36	
2C	5980	1235.0	4.84	0.47	图 1

[0054] 添加 ppm 水平的 Zr 和 V 具有强烈的晶粒细化效果。

[0055] 示例 3

[0056] 制备具有根据表 3a 的组分的硬质合金混合物 3A、3B 和 3C。WC 粉末具有如来自于 H.C.Starck 公司的 0.9μm 的 FSSS 粒径和来自 Umicore 公司的细晶 (0.5μm) 钴和 H.C.Starck 的细晶 Cr_3C_2、TiC 和 ZrC。

[0057] 表 3a 以 wt-% 给出的化学组分

[0058]

变体	Co	Cr	Zr	Ti%	WC	
3A	10	0.43	-	-	剩余部分	参照
3B	10	1.0	0.012	0.014	剩余部分	本发明

3C	10	0.6	0.06	-	剩余部分	本发明

[0059] 在球磨机中，通过研磨 8 小时混合粉末，其后在 Ar 的保护气氛中以 40mbr 的压力在 1410℃下挤压和烧结成体 1 小时。在烧结之后，测量 CW_Cr 和 Hc。确定 CW_Cr 和 0.014 － (CW_Cr)*0.008，并还与 Me/Co 一起记录在表 3b 中。

[0060] 表 3b

[0061]

变体	CW_Cr	Me/Co	0.014 － (CW_Cr)*0.008	
3A	0.90	-	NA	参照
3B	0.92	0.0025	0.0066	本发明
3C	0.90	0.0039	0.0068	本发明

[0062] NA ＝不适用

[0063] 将每个变体的烧结体切割成两半，研磨并抛光，并且其后用 Murakami 的试剂蚀刻两分钟。通过光学显微术检查与每个变体的 $1cm^2$ 相对应的面积，并计算在任何方向上具有的最大长度大于或等于 5μm 的晶粒的数量。结果在表 3c 中给出：

[0064] 表 3c 具有最大长度 >=5μm 的晶粒数量

[0065]

变体	晶粒数量	
3A	76	参照
3B	5	本发明
3C	17	本发明

[0066] Zr 和 Zr ＋ Ti 的 ppm 水平减少了多于 50% 的异常晶粒的量。

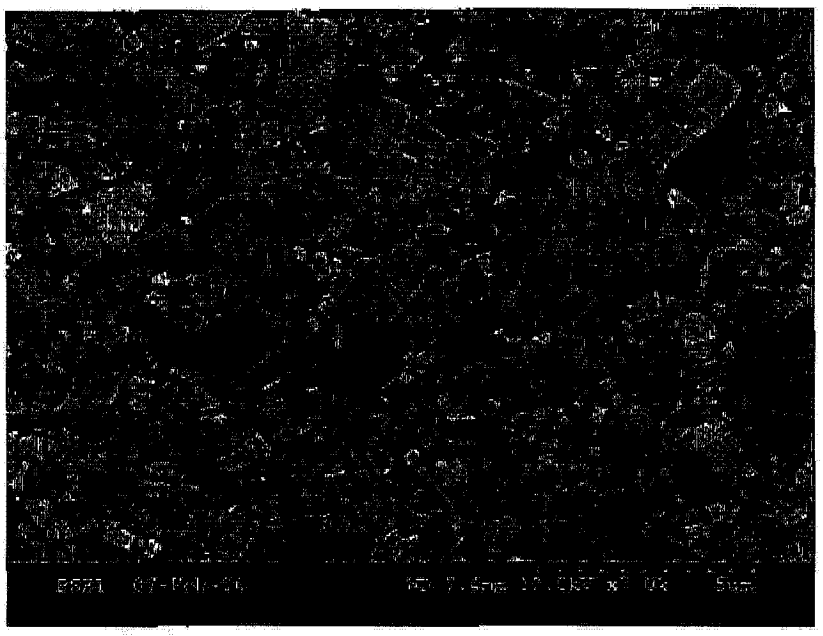


图 1

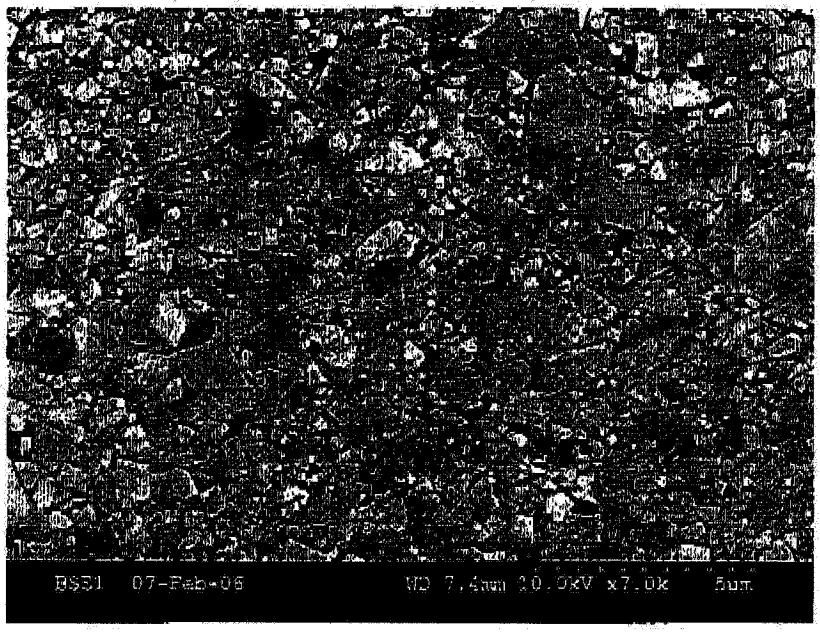


图 2