

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C22C 29/00 C22C 19/07
C22C 1/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98808541.0

[45]授权公告日 2002 年 11 月 27 日 [11]授权公告号 CN 1094988C

[22]申请日 1998.8.20 [21]申请号 98808541.0
[30]优先权
[32]1997.8.27 [33]US [31]08/918,993
[86]国际申请 PCT/IB98/01298 1998.8.20
[87]国际公布 WO99/10549 英 1999.3.4
[85]进入国家阶段日期 2000.2.25
[73]专利权人 钴碳化钨硬质合金公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 H-W·海恩里克 M·沃尔夫
D·施米德特 U·施勒因克夫
[56]参考文献
WO97/21844A 1997.6.19 C22C26/00
审查员 王怀东

[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 段承恩

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 13 页

[54]发明名称 包含具有改善的塑性的粘结剂的金属陶
瓷及其制造方法和用途

[57]摘要
公开了具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷,以及所
述金属陶瓷的制造方法和用途。所述 Co-Ni-Fe 粘
结剂含有约 40-90 重量% 钴,余下部分为 Ni,Fe 和附带杂
质。所述粘结剂的特点是甚至在进行塑性变形时,其基
本上仍保持面心立方的晶体结构不变,并且避免应力和/
或应变诱发的相变发生。换言之,所述 Co-Ni-Fe 粘
结剂的加工硬化性较低。该金属陶瓷用作采矿业和建筑业
的工具,用作机加工材料的工具,以及用作螺旋冲头。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种金属陶瓷, 其包含: 至少一种硬质组元和一种 Co-Ni-Fe 粘结剂, 所述粘结剂含有约 40~90wt% 的钴, 所述粘结剂的余下部分由镍和铁以及任选的附带杂质组成, 其中, 镍至少为所述粘结剂的 4 重量%但不超过 36 重量%, 铁至少为所述粘结剂的 4 重量%但不超过 36 重量%, 所述粘结剂中的 Ni:Fe 比值为约 1.5:1~1:1.5; 其中, 所述至少一种硬质组元包含钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的一种或多种的每一种情形的碳化物, 氮化物, 碳氮化物, 它们的混合物以及它们的固溶体中的至少一种; 而且, 其中, 所述 Co-Ni-Fe 粘结剂基本上具有一种面心立方(fcc)结构, 并且不会发生应力或应变诱发的相变; 然而, 包含由 50 重量%钴, 25 重量%镍和 25 重量%铁组成的 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷除外。

2. 根据权利要求 1 的金属陶瓷, 其中所述 Co-Ni-Fe 粘结剂基本上是奥氏体型的。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的金属陶瓷, 其中所述粘结剂中的 Ni:Fe 比值约为 1:1。

4. 根据权利要求 1 或 2 的金属陶瓷, 其中所述粘结剂中的钴:镍:铁之比值约为 1.8:1:1。

5. 根据权利要求 1 的金属陶瓷, 其中所述粘结剂为所述金属陶瓷的 0.2-35 重量%。

6. 根据权利要求 5 的金属陶瓷, 其中所述粘结剂为所述金属陶瓷的 3-30 重量%。

7. 根据权利要求 1 的金属陶瓷, 其中, 至少一种所述碳化物是碳化钨(WC)。

8. 根据权利要求 7 的 WC-金属陶瓷, 其进一步包含至少一种碳化物, 所述碳化物为钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬和钼中的至少一种的碳化物。

9. 根据权利要求 7 或权利要求 8 的 WC-金属陶瓷, 其进一步包

含至少一种碳氮化物，所述碳氮化物为钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的至少一种的碳氮化物。

10. 根据权利要求 1 的金属陶瓷，其中，至少一种所述的碳氮化物是碳氮化钛(TiCN)。

11. 根据权利要求 10 的 TiCN-金属陶瓷，其进一步包含至少一种碳化物，所述碳化物为钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的至少一种的碳化物。

12. 根据权利要求 10 或权利要求 11 的 TiCN-金属陶瓷，其进一步包含至少一种碳氮化物，所述碳氮化物为钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的至少一种的碳氮化物。

13. 根据权利要求 1-12 中之任一项的金属陶瓷的制造方法，其包括的步骤为：

提供至少一种硬质组元；其包括钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的一种或多种的每一情形的碳化物，氮化物，碳氮化物，它们的混合物，以及它们的固溶体中的至少一种；

将粘结剂与所述至少一种硬质组元混合，以形成一种粉末混合物，所述粘结剂包含约 40-90 重量%钴，所述粘结剂的余下部分由镍和铁以及任选的附带杂质组成，其中，镍至少为所述粘结剂的 4 重量%但不超过 36 重量%，铁至少为所述粘结剂的 4 重量%但不超过 36 重量%，所述粘结剂中的 Ni:Fe 比值为约 1.5:1-1:1.5；但是，其组成为 50 重量%钴，25 重量%镍和 25 重量%铁的粘结剂除外；以及

对所述粉末混合物进行致密化处理，以获得所述金属陶瓷。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所述致密化处理包括真空烧结和压力烧结中的至少一种。

15. 根据权利要求 13 或权利要求 14 的方法，其中，所述的粘结剂包括钴、镍和铁的混合物。

16. 根据权利要求 13 或权利要求 14 的方法，其中，所述的粘结剂包括钴、镍和铁的合金。

17. 根据权利要求 1-9 中之任一项的金属陶瓷和包括含 50 重量

%钴、25重量%镍和25重量%铁的Co-Ni-Fe粘结剂的金属陶瓷作为采矿业和建筑业的挖掘型工具的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的5-27重量%。

18. 根据权利要求17的用途，其中，所述粘结剂约为金属陶瓷的5-19重量%。

19. 根据权利要求1-9中之任一项的金属陶瓷和包括含50重量%钴、25重量%镍和25重量%铁的Co-Ni-Fe粘结剂的金属陶瓷作为采矿业和建筑业的旋转工具的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的5-19重量%。

20. 根据权利要求19的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的5-15重量%。

21. 根据权利要求1-9中之任一项的金属陶瓷和包括含50重量%钴、25重量%镍和25重量%铁的Co-Ni-Fe粘结剂的金属陶瓷作为螺旋冲头的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的8-30重量%。

22. 根据权利要求21的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的10-25重量%。

23. 根据权利要求1-12中之任一项的金属陶瓷和包括含50重量%钴、25重量%镍和25重量%铁的Co-Ni-Fe粘结剂的金属陶瓷作为用于工件材料的有屑机加工的切削工具的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的2-19重量%。

24. 根据权利要求23的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的5-14重量%。

25. 根据权利要求1-12中之任一项的金属陶瓷和包括含50重量%钴、25重量%镍和25重量%铁的Co-Ni-Fe粘结剂的金属陶瓷作为机加工材料的狭长的旋转工具的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的0.2-19重量%。

26. 根据权利要求25的用途，其中，所述粘结剂约为所述金属陶瓷的5-16重量%。

包含具有改善的塑性的 粘结剂的金属陶瓷及其制造方法和用途

背景

金属陶瓷是包含硬质组元和粘结剂的复合材料，所述硬质组元可以是或者可以不是三维互连的，所述粘结剂将所述硬质组元连结一起或者粘合起来。传统金属陶瓷的一个实例是碳化钨（WC）金属陶瓷（WC - 金属陶瓷），也称为是钴结碳化钨硬质合金和 WC - Co。这里，比如对于钴 - 钨 - 碳合金而言，硬质组元是 WC，而粘结剂是钴（Co 粘结剂）。这种 Co 粘结剂含有约 98重量% 钴。

钴是金属陶瓷的主要粘结剂。例如，每年世界主要钴市场的约 15 % 用于制造包括 WC - 金属陶瓷在内的硬材料。每年世界主要钴市场的 26 % 用来制造为先进的航空汽轮发动机开发的超级合金 - 此为钴被看作是一种战略性材料的一个因素。高达约 45 % 的世界主要的钴产量来自于政治不稳定地区。这些因素不仅造成钴的价格很高，而且也是钴的价格波动飘忽不定的原因。因此，有必要减少用作金属陶瓷中的粘结剂的钴量。

Prakash 等在涉及 WC - 金属陶瓷的工作中，试图通过用一种富铁的铁 - 钴 - 镍粘结剂（Fe-Co-Ni 粘结剂）代替 Co 粘结剂来达到这一目的。（参见，例如，L. J. Prakash 的博士论文，kernforschungszentrum karlsruhe, Germany, Institute fuer Material-und Festkoeperforschung, 1980 和 L. J. Prakash 等在 1981 年第 14 卷, 第 255 - 268 页的 Mod. Dev. Powder Metal 上发表的文章 “The Influence of The Binder Composition on the Properties of WC - Fe/Co/Ni cemented carbides”）。根据 Prakash 等的工作，包含富铁的铁 - 钴 - 镍粘结剂的 WC - 金属陶瓷通过使所述 Fe - Co - Ni 粘结剂稳定处于体心立方（bcc）结构来进行强化。所述 bcc 结构通过马氏体转变获得。尽管 prakash 等的工作主要集中在富铁的马氏体粘结剂合金上，但是他们仅公开了一种组成为 50重量% 钴、

25重量%镍和 25重量%铁的 Co - Ni - Fe 粘结剂。

Guilemany 等研究了含有 Co 粘结剂的 WC - 金属陶瓷和含有高含量的其中的 Co 为富镍镍 - 铁所替换的 Co 粘结剂的耐腐蚀性强的 WC - 金属陶瓷的机械性能, 所述 WC - 金属陶瓷通过烧结, 之后再采用 HIP 处理获得。(参见, 例如, Guilemany 等的文章 “Mechanical - Property Relationships of Co/WC and Co - Ni - Fe/WC Hard Metal Alloys,” Int. J. of Refractory & Hard Materials (1993-1994) 12, 199-206)。

冶金上讲, 钴令人感兴趣的原因在于其具有同素异构性 - 即, 在高于约 417°C 的温度下, 纯钴的原子以面心立方(fcc)结构排列, 而在低于约 417°C 的温度下, 纯钴的原子以密排六方(hcp)结构排列。因此, 在约 417°C, 纯钴会发生同素异构转变, 即所述 fcc 结构变成 hcp 结构(fcc→hcp 转变)。合金化的钴可以通过使所述 fcc 结构稳定来暂时抑制所述 fcc→hcp 转变的发生。例如, 已知的是, 用钨和碳合金化的钴形成 Co - W - C 合金(Co 粘结剂)能暂时稳定所述 fcc 结构。(参见, 例如, W. Dawihl 等的文章, kobalt 22(1964) 16)。然而, 众所周知的是, 对 Co - W - C 合金(Co 粘结剂)进行应力和/或应变处理会诱发 fcc→hcp 转变。(参见, 例如, U. Schleinkofer 等的文章, Materials Science and Engineering A194(1995) 1 和 Materials Science and Engineering A194(1996) 103)。在含有 Co 粘结剂的 WC - 金属陶瓷中, 在致密化(例如, 真空烧结、压力烧结、热等静压……等)处理后进行的金属陶瓷冷却期间所产生的应力和/或应变会诱发 fcc→hcp 转变。此外, 众所周知的是, 对含有 Co 粘结剂的 WC - 金属陶瓷进行循环加载, 例如可导致亚临界裂纹扩展的循环加载, 会诱发 fcc→hcp 转变。本申请人已经确定, 在金属陶瓷的粘结剂中存在 hcp 结构有害, 因为这会造成粘结剂的脆化。因此, 有必要寻找一种粘结剂, 该粘结剂的价格不仅便宜并具有成本可预测性, 而且不会发生脆化如局部的 fcc→hcp 转变。

出于上述原因, 需要一种包含塑性高于所述 Co 粘结剂的并且能够廉价生产的粘结剂的金属陶瓷。

简述

本申请人已经确定, 金属陶瓷的粘结剂中存在 hcp 结构有害。所

述 hcp 结构会导致粘结剂的脆化。本申请人已确定了一种包括使用具有较高塑性的粘结剂的方法解决这一问题。本发明致力于获得一种包含具有改进的塑性（所述塑性粘结剂具有较低的加工硬化能力）的粘结剂，优选包含具有 fcc 结构的粘结剂的金属陶瓷，所述粘结剂甚至在高应力和/或应变条件下都稳定。本发明的金属陶瓷也能满足对低成本并且具有改善的价格预期性的金属陶瓷的需求，所述金属陶瓷包含硬质组元和具有能够改善所述金属陶瓷的抗裂性的较佳塑性的粘结剂。尽管相对于可比较的具有 Co 粘结剂的金属陶瓷而言，具有塑性粘结剂的金属陶瓷的硬度可能较低，但是，可以在不牺牲强度和/或韧性的前提下，通过改变硬质组元的晶粒尺寸分布和/或硬质组元的量来调整本发明金属陶瓷的总体硬度。优选地，增加硬质组元的量以便在不牺牲金属陶瓷的强度和/或韧性的前提下，提高金属陶瓷的硬度。本发明的金属陶瓷的优点之一是与可比较的具有 Co 粘结剂的金属陶瓷相比，其具有改善的抗裂性和可靠性，这能归因于粘结剂的塑性。本发明的金属陶瓷的另一个优点是相对于可比较的具有 Co 粘结剂的金属陶瓷而言，其具有改善的耐腐蚀性和/或抗氧化性。

本发明的金属陶瓷包含至少一种硬质组元和一种钴-镍-铁粘结剂（Co-Ni-Fe 粘结剂）。所述 Co-Ni-Fe 粘结剂含有约 40~90 重量%的钴，所述粘结剂的余下部分为镍和铁以及任选的附带杂质，其中，镍含量至少为所述粘结剂的 4 重量%但不高于 36 重量%，铁含量至少为所述粘结剂的 4 重量%，但不高于 36 重量%，所述粘结剂中，Ni:Fe 之比值为约 1.5:1 - 1:1.5；然而，包含由 50 重量%钴，25 重量%镍和 25 重量%铁组成的 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷不包括在内。优选地，所述 Co-Ni-Fe 粘结剂基本为面心立方(fcc)晶体结构并且在进行塑性变形时，不会发生应力或应变诱发的相变。优选地，所述 Co-Ni-Fe 粘结剂的组织基本是奥氏体。这种具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷可以在比具有 Co 粘结剂的金属陶瓷更低和波动更小的价格下进行生产。具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷的优点在于相对于可比较的具有 Co 粘结剂的金属陶瓷而言，其具有改善的抗裂性和可靠性，以及改善的耐腐蚀性和/或抗氧化性。

本发明的塑性粘结剂是独一无二的，原因是甚至在进行塑性变形

时, 所述粘结剂仍保持其 fcc 晶体结构不变, 能避免发生应力和/或应变诱发的转变。本申请人已对具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷的强度和疲劳性能进行了测量, 其弯曲强度高达约 2400 兆帕斯卡 (MPa), 循环疲劳强度高达约 1550MPa (约室温下弯曲 200, 000 个循环)。本申请人认为, 应力和/或应变高达上述水平时, 在所述 Co-Ni-Fe 粘结剂中基本不会出现应力和/或应变诱发的相变, 表明其具有较佳的性能。

附图

参照下面的介绍、随后的权利要求以及附图, 可对本发明的这些以及其它的特点, 方面和优点加以更好地了解, 其中, 所述附图中:

图 1 是通过在约 1550℃ 下真空烧结获得的现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷的显微组织的光学显微照片;

图 1a 是图 1 的黑白图像, 可用于对在约 1550℃ 下真空烧结获得的现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷的显微组织进行面积分数分析;

图 2 (用于与图 1 进行比较) 是在约 1550℃ 下真空烧结获得的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷的显微组织的光学显微照片;

图 2a (用于与图 1a 进行比较) 是图 2 的黑白图像, 可用于对在约 1550℃ 下真空烧结获得的本发明的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷的显微组织进行面积分数分析;

图 3 是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷的显微组织的背散射电子图像 (BEI);

图 4 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的钨 (W) 的能量分散谱 (EDS) 的元素分布图;

图 5 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的碳 (C) 的 EDS 元素分布图;

图 6 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的氧 (O) 的 EDS 元素分布图;

图 7 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的钴 (Co) 的 EDS 元素分布图;

图 8 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的镍(Ni)的 EDS 元素分布图;

图 9 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的铁(Fe)的 EDS 元素分布图;

图 10 是与图 3 的 WC-金属陶瓷的显微组织相对应的钛(Ti)的 EDS 元素分布图;

图 11 是通过约 1535℃ 下真空烧结获得的现有技术的具有钴粘结剂的 WC-金属陶瓷中的粘结剂池(binder pool)的透射电子显微术(TEM)的显微照片,表明在所述的现有技术的 WC-金属陶瓷中存在高浓度的堆垛层错;

图 12 是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的现有技术的具有钴粘结剂的 WC-金属陶瓷中的另一个粘结剂池的 TEM 显微照片,表明在所述现有技术的 WC-金属陶瓷的整个范围内均存在高浓度的堆垛层错;

图 13 是一对照性的 TEM 显微照片,其展示的是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的包括含 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷的本发明的金属陶瓷中的粘结剂池,表明无堆垛层错存在;

图 14, 14a 和 14b 分别是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷的粘结剂池的对照性的 TEM 显微照片,和采用 TEM 沿着所述粘结剂池的晶带轴[03T]的选区衍射(SAD)的结果以及采用 TEM 沿着所述粘结剂池的晶带轴[101]进行 SAD 的结果。

图 15 和 15a 分别是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷中的粘结剂池的 TEM 显微照片,表明存在由高密度的堆垛层错引起的开裂机制。

图 16 和 16a 分别是用于进行比较的一种 WC-金属陶瓷中的粘结剂池的 TEM 显微照片,所述 WC-金属陶瓷是通过在约 1535℃ 下真空烧结获得的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂 WC-金属陶瓷,表明在本发明的 WC-金属陶瓷中,存在塑性变形和高密度的不受约束的位错,而不是象在现有技术的 WC-金属陶瓷中那样,存在由堆垛层错引起的开裂机制;

图 17 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）的横向断裂强度（TRS）的 Weibull 分布曲线图，所述两种 WC-金属陶瓷均在约 1535℃ 下采用真空烧结获得；

图 18 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）的 TRS 的 Weibull 分布曲线图，所述两种 WC-金属陶瓷均在约 1550℃ 下采用真空烧结获得；

图 19 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）的 TRS 的 Weibull 分布曲线图，所述两种 WC-金属陶瓷均采用在约 1550℃ 下的压力烧结获得；

图 20 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）在空气中，约室温下的弯曲疲劳性能数据 - 应力幅度(σ_{max})与直至失效时的循环次数间的关系，所述两种 WC-金属陶瓷均采用在约 1550℃ 下的真空烧结获得；

图 21 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）在空气中，约 700℃ 下测试的弯曲疲劳性能数据 - 应力幅度 (σ_{max}) 与直至失效时的循环次数间的关系，所述两种 WC-金属陶瓷均采用在约 1550℃ 下的真空烧结获得。

图 22 是现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用空心圈“O”和-----线表示）和作为对照的本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷（用圆点“●”和———线表示）在空气中，约室

温下测得的低周拉伸-压缩疲劳性能数据-应力幅度($\sigma_{\max}$)与直至失效时的循环次数间的关系,所述两种 WC-金属陶瓷均采用在约 1550℃下的真空烧结获得。

描述

本发明的包含具有改善的塑性的粘结剂(塑性粘结剂具有降低的加工硬化性能)的金属陶瓷包含至少一种硬质组元和一种粘结剂,所述粘结剂在与所述至少一种硬质组元相结合时具有改善的性能,所述性能包括,例如,循环疲劳时改善的亚临界裂纹扩展抗力,改善的强度,以及,任选地,改善的抗氧化性和/或改善的耐腐蚀性。

任选地,本发明的金属陶瓷可以在一定环境(例如,固态,液态,气态环境,或者上述三种物态之任意组合)下展示出耐腐蚀性和/或抗氧化性,其原因在于:(1)所述金属陶瓷具有化学惰性,或者(2)在所述金属陶瓷上形成一保护屏障层,从而阻止所述环境与所述金属陶瓷间发生相互作用;或者(3)上述两方面因素的共同作用。

所述 Co-Ni-Fe 粘结剂的一个更优选的化学组成包含 Ni:Fe 的比值约为 1:1。所述 Co-Ni-Fe 粘结剂的一个甚至更优选的化学组成包括钴:镍:铁之比值约为 1.8:1:1。

本领域的技术人员将会意识到的是,Co-Ni-Fe 粘结剂可以任选地包含源自于原材料,粉末冶金,研磨和/或者烧结过程以及环境影响的附带杂质。

本领域的技术人员将会意识到的是,本发明的金属陶瓷中的粘结剂含量取决于诸如硬质组元的化学组成和/或几何形状,金属陶瓷的用途,以及粘结剂的化学组成等因素。例如,当本发明的金属陶瓷包括具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷时,粘结剂的含量可为约 0.2~35 重量%(优选 3~30 重量%),而当本发明的金属陶瓷包括具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 TiCN-金属陶瓷时,粘结剂的含量可为约 0.3~25 重量%(优选 3~20 重量%)。作为又一个实例,当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷用作采矿业和建筑业的挖掘工具时,粘结剂含量可为约 5~27 重量%(优选约 5~19 重量%);当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷用作采矿业和建筑业的旋转工具时,粘结剂含量

可为约 5~19重量% (优选 5~15重量%); 当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷用作螺旋冲头(screw head punch)时, 粘结剂含量可为约 8~30重量% (优选约为 10~25重量%); 当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷用作进行工件材料的有切屑机加工的切削刀具时, 粘结剂含量可为约 2~19重量% (优选约 5~14重量%); 当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷用作材料机加工的细长旋转工具时, 粘结剂含量可为约 0.2~19重量% (优选约 5~16重量%)。

硬质组元可包含下述各种物质中之至少一种, 所述各种物质包括: 硼化物, 碳化物, 氮化物, 碳氮化物, 氧化物, 硅化物, 它们的混和物, 它们的固溶体或者上述各物质的组合。所述硼化物、碳化物、氮化物、氧化物, 或者硅化物中的至少一种中的金属可以包括一种或多种选自国际纯和应用化学联合会(IUPAC)规定的第 2, 3, (包括镧系, 锕系), 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 和 14 族中的金属元素。优选地, 所述至少一种硬质组元可包括碳化物、氮化物、碳氮化物、它们的混合物、它们的固溶体、或者上述各物质的任意组合。所述碳化物、氮化物和碳氮化物中的金属可以包括一种或多种 IUPAC 的 3 族, 包括镧系和锕系, 4, 5, 和 6 族中的金属元素; 并且更优选包括钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼和钨中的一种或多种。

在这里, 本发明的金属陶瓷可以依据构成所述硬质组元的大部分的化学组成来称谓。例如, 如果所述硬质组元的大部分是碳化物, 则所述金属陶瓷可被称作碳化物-金属陶瓷。如果所述硬质组元的大部分是碳化钨(WC), 则所述金属陶瓷可被称为碳化钨金属陶瓷或者 WC-金属陶瓷。类似地, 金属陶瓷可以称为, 例如, 硼化物金属陶瓷, 氮化物金属陶瓷, 氧化物金属陶瓷, 硅化物金属陶瓷, 碳氮化物金属陶瓷, 氧氮化物金属陶瓷。例如, 如果所述硬质组元的大部分是碳氮化钛(TiCN), 则所述金属陶瓷可被称作碳氮化钛金属陶瓷或者 TiCN-金属陶瓷。这种命名法不应受上述实例所限, 相反, 它构成的是能为本领域的技术人员共同理解的基础。

在尺寸方面, 具有高塑性粘结剂的金属陶瓷的硬质组元的晶粒尺寸范围为从亚微米级到约 100 微米(μm)或以上。亚微米包括具有结构特征

从约 1 纳米到约 100 纳米($0.1\mu\text{m}$)或者 100 纳米以上的纳米结构的材料。本领域的技术人员将意识到的是,本发明的金属陶瓷中的硬质组元的晶粒尺寸取决于诸如硬组元的化学组成和/或几何形状,金属陶瓷的用途,以及粘结剂的化学组成等因素。例如,本申请人认为,当本发明的金属陶瓷是具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $0.1\text{-}40\mu\text{m}$,当本发明的金属陶瓷是具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 TiCN-金属陶瓷时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $0.5\text{-}6\mu\text{m}$ 。作为进一步的实例,本申请者相信,当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷用作采矿业和建筑业的挖掘工具或旋转工具时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $1\text{-}30\mu\text{m}$ (优选约为 $1\text{-}25\mu\text{m}$);当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷用作螺旋冲头时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $1\text{-}25\mu\text{m}$ (优选约 $1\text{-}15\mu\text{m}$);当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷用作进行工件材料的有切屑机加工的切削刀具时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $0.1\text{-}40\mu\text{m}$ (优选约为 $0.5\text{-}10\mu\text{m}$);当本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的金属陶瓷用作进行材料机加工的细长的旋转工具时,所述硬质组元的晶粒尺寸可为约 $0.1\text{-}12\mu\text{m}$ (优选小于或等于 $8\mu\text{m}$)。

本申请者的意图是,此处所公开的,例如,粘结剂含量、粘结剂化学组成、Ni:Fe 比值、硬质组元的晶粒尺寸、硬质组元含量,等的范围中两终点间的每个增量均包括在本发明中,就仿佛对所述每个增量进行了专门指定一样。例如,约 0.2-35 重量%的粘结剂含量范围包括约 1 重量%的增量,因此,其具体应包含约 0.2 重量%, 1 重量%, 2 重量%, 3 重量%, ... 33 重量%, 34 重量% 和 35 重量%的粘结剂。而例如对于粘结剂的化学组成而言,约 40 - 90 重量%的钴含量范围包括约 1 重量%的增量,因此,其具体包含 40 重量%, 41 重量%, 42 重量%, ... 88 重量%, 89 重量% 和 90 重量%, 而约 4 - 36 重量%的镍和铁的含量范围均包括约 1 重量%的增量,因此,其具体应包含 4 重量%, 5 重量%, 6 重量%, ... 34 重量%, 35 重量% 和 36 重量%。另外,例如,约 1.5:1-1:1.5 的 Ni:Fe 比值范围包括约 0.1 的增量,因此,其包含的具体比值为 1.5:1, 1.4:1, ..., 1:1, ... 1:1.4, 和 1:1.5。再者,例如,约 $0.1\text{-}40\mu\text{m}$ 的硬质组元晶粒尺寸包括约 $1\mu\text{m}$ 的增量,因此,其包含的具体尺寸为约 $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, ...

38 μm , 39 μm 和 40 μm 。

本发明的金属陶瓷可以依据金属陶瓷的用途, 经涂覆处理后使用或者未经涂覆处理直接使用。如果所述金属陶瓷经涂覆处理后使用, 则所述金属陶瓷上涂覆的涂层应具有适当的性能, 例如, 润滑性, 耐磨性, 令人满意的与金属陶瓷的粘着性, 在使用温度下对工件材料的化学惰性, 以及与金属陶瓷一致的热膨胀系数(即, 相当的热物理性能)。所述涂层可以采用 CVD 和/或 PVD 技术制备。

所述涂层材料可以包含一层或多层的一种或多种不同组元, 所述涂层材料的实例可从下面给出的材料中选择, 所给出材料并非穷举: 氧化铝、氧化锆、氧氮化铝, 氧氮化硅, SiALON, IUPAC 第 4, 5 和 6 族中的元素的硼化物, IUPAC 第 4, 5 和 6 族中的元素的碳氮化物, 包括碳氮化钛, IUPAC 第 4, 5 和 6 族中的元素的氮化物, 包括氮化钛, IUPAC 中第 4, 5 和 6 族中元素的碳化物, 包括碳化钛, 立方氮化硼, 氮化硅, 氮化碳, 氮化铝, 金刚石, 类金刚石碳以及氮化钛铝。

本发明的金属陶瓷可以由包含粉末状硬质组元和粉末状粘结剂的粉末混合物制备而成, 可以采用任何成形手段将所述粉末混合物加以密实, 所述手段包括, 例如, 在室温下的压制或者在高温下的压制(例如, 热压, 热等静压), 比如, 单轴压制, 双轴压制, 三轴压制, 静液压制, 或者湿包套压制(例如等静压制), 浇注; 注射模塑; 挤压; 流延; 料浆浇注; 泥浆浇注; 或者上述方法的任意组合。所述的部分方法在美国专利 4, 491, 559; 4, 249, 955, 3, 888, 662; 和 3,850, 368 中进行了讨论, 在本申请中, 其整体引入作为参考。

无论如何, 不管粉末混合物是否已密实化, 其固态几何形状可以是任何一种本领域的技术人员能够想象到的形状。为获得一种形状或者各种形状的组合, 粉末混合物的成形可以在致密化处理之前、该过程中和/或致密化之后进行。致密化处理之前的成形技术包括上述任何方法以及生坯机加工或者生坯的可塑成形或者所述方法的组合。致密化处理后的成形技术可包括任何机加工手段如磨削, 电火花加工, 电刷珩磨, 切削等等。

包含粉末混合物的生坯然后可以采用任何与制造本发明的金属陶瓷

相匹配的方法进行致密化处理。一个优选的方法是液相烧结。这种方法包括真空烧结、压力烧结(也称为烧结-HIP法),热等静压制(HIPping)等。实施所述方法的温度和/或压力应足以获得基本理论密度的孔隙率最小的部件。例如,对于具有Co-Ni-Fe粘结剂的WC-金属陶瓷,所述温度为约1300-1760℃(2373-3200°F),并且优选为约1400-1600℃(2552-2912°F)。致密化的压力为约0-206MPa(0-30ksi)。对于碳化物金属陶瓷,压力烧结(即烧结-HIP法)可在约1.7-13.8MPa(约250psi-2ksi)的压力下进行,实施温度为约1370-1600℃(2498-2912°F),而HIPping法可在约68-206MPa(10-30ksi)的压力以及1310-1760℃(2373-3200°F)的温度下进行。

致密化处理可在不存在任何气氛时,即真空中进行;或者在惰性气氛,例如,IUPAC第18族中的一种或多种气体中进行;在渗碳气氛中进行;在含氮的气氛,例如,氮气,合成气体(96%氮气,4%氢气),氨,等中进行;或者在还原性气体混合物,如H₂/H₂O,CO/CO₂,CO/H₂/CO₂/H₂O等中进行;或者在上述各种气体之任意组合的气氛中进行。

下面对本发明进行说明。下面的描述中对本发明的各个方面做了证实和阐明,但是,不应把所作的描述看成为对本发明的范围的限制。

表1中概括的内容包括:名义粘结剂含量重量%,Co:Ni:Fe-比值,金属陶瓷类型,第一种硬质组元的重量%,第一种硬质组元的尺寸(μm),第二种硬质组元的重量%,第二种硬质组元的尺寸(μm),第三种硬质组元的重量%,第三种硬质组元的尺寸(μm),研磨方法(其中,WBM=湿法球磨,AT=碾磨机研磨),研磨时间(小时),以及致密化(Densfctn*)方法(其中VS=真空烧结,HIP=热等静压,PS=压力烧结[也称作烧结-HIP法]),温度(Temp),时间(小时),所涉及的几种WC-金属陶瓷和TiCN-金属陶瓷均处于本发明的范围之内。所述这些材料均采用在下述文献中介绍的传统的粉末冶金技术进行生产,所述文献例如有:Kenneth J. A. Brookes 著的“World Directory and Handbook of HARDMETALS AND HARD MATERIALS”第六版,International carbide DATA(1996); George Schneider 著的“PRINCIPLES OF

TUNGSTEN CARBIDE ENGINEERING” 第二版, Society of Carbide and Tool Engineers (1989); “Cermet-Handbook”, Hertel AG, werkzeuge+Hartstoffe, Fuerth, Bavaria, Germany (1993); 以及 P. Schwarzkopf 和 R.Kieffer 著的 “CEMENTED CARBIDES”, The Macmillan Company (1960) - 在本专利申请中, 此处整体引入上述文献以供参考。

表1:WC-金属陶瓷和TiCN-金属陶瓷的实例						
材料 #	1	2	3	4	5	6
粘结剂含量 重量%	7	15	22	27	9.5	6
Co: Ni: Fe 之比值	1.9: 1: 1	1.9: 1: 1	1.8: 1: 1	2.1: 1: 1	1.8: 1: 1	2.6: 1: 1
金属陶瓷类型	WC	WC	WC	WC	WC	WC
重量% 第一种组元	93 WC	85 WC	78 WC	73 WC	90.5 WC	86.5 WC
第一种组元 的尺寸 (μm)	2.5	2.5	2.5	2.5	‡	8
重量% 第二种组元	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	5 Ta(Nb)C
第二种组元 的尺寸 (μm)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1.5
重量% 第三种组元	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	2.5 TiC
第三种组元 的尺寸 (μm)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1.2
研磨方法	AT	AT	AT	AT	AT	AT
研磨时间 (hr)	13	13	11	11	4.5	12
致密化方法 温度($^{\circ}\text{C}$) 时间(hr)	PS 1420 1.5	PS 1400 1.5	PS 1400 1.5	PS 1400 1.5	VS 1570 1.0	PS 1450 1.5

表1:WC-金属陶瓷和TiCN-金属陶瓷的实例(续)						
材料 #	7	8	9	10	11	12
粘结剂含量 重量%	18	9.5	9.3	9.6	9	9.4
Co: Ni: Fe 之比值	2.5: 1: 1	1.9: 1: 1.1	1.9: 1: 1.1	2: 1: 1.2	2: 1: 1.1	2: 1: 1.2
金属陶瓷类型	TiCN	WC	WC	WC	WC	WC
重量% 第一种组元	58 TiCN	90.5 WC	90.7 WC	90.4 WC	91 WC	90.6 WC
第一种组元 的尺寸 (μm)	1.3	‡	‡	‡	‡	‡
重量% 第二种组元	8 Ta(Nb)C	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
第二种组元 的尺寸 (μm)	1.5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
重量% 第三种组元	16 (WC+Mo ₂ C)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
第三种组元 的尺寸 (μm)	0.8/1.5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
研磨方法	AT	WBM	AT	AT	AT	WBM
研磨时间 (hr)	13	12	4.5	4.5	4.5	16
致密化方法 温度(°C) 时间(hr)	PS 1435 1.5	VS 1550 0.75	VS 1535 0.75	VS 1550 1.0	PS 1485 1.5	PS 1550 1.5

使用市售的组分制备所述这些金属陶瓷（例如，参阅“World Directory and Handbook of HARDMETALS AND HARD MATERIALS”第六版）。例如，材料 8，表 1 中的一种 WC - 金属陶瓷，由约 10 公斤(kg)的原始粉末批料制备而成，所述批料包含约 89.9 重量% WC(-80+400 目)[粒子尺寸介于约 38 μ m 和 180 μ m 之间]的粗晶碳化钨，来自：kennametal Inc. Fallon, Nevada[该碳化钨也是表 1 中的材料 5 和 8-12 的原始 WC]，约 4.5 重量% 的市售的超细钴粉末，约 2.5 重量% 的市售镍粉末（INCO Grade 255, INCO International, Canada），2.5 重量% 市售的铁粉末（产地：Carbonyl Iron Powder CN, BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey），以及约 0.6 重量% 的钨金属粉末（粒子尺寸约 1 μ m，来自 kennametal Inc. Fallon, Nevada）。这批料中需添加约 2.1 重量% 的石蜡和约 0.3 重量% 的表面活性剂，并与约 4.5 升的石脑油（“LACOLENE”牌的石油馏分，来自：Ashland Chemical Co., Columbus, OH）相混合，进行湿法球磨约 16 小时。所述研磨后的混合物在 sigma 叶片式干燥器中进行干燥，使用 Fritzmill 磨机进行干研磨，并且团球化，以产生 Scott 密度约 $25 \times 10^6 \text{kg/m}^3$ (63.4 克/英寸³) 的压制粉末。所述压制粉末在通过压制成形为方板形生坯（基于 SNG433 型刀片）的过程中具有良好的流动性能。

将所述生坯置于真空烧结炉中的专用炉具上进行致密化处理。在被排空至 0.9 千帕斯卡(KPa)[7 毛]的氢气氛中，将所述烧结炉及其炉内物质在真空条件下，用约 9/12 个小时由室温加热至约 180 $^{\circ}\text{C}$ (350 $^{\circ}\text{F}$)，并保持约 3/12 个小时；用约 9/12 个小时加热至 370 $^{\circ}\text{C}$ (700 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 4/12 个小时；用约 5/12 个小时加热至约 430 $^{\circ}\text{C}$ (800 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 4/12 个小时；用约 5/12 小时加热至约 540 $^{\circ}\text{C}$ (1000 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 2/12 小时；用约 4/12 小时加热至约 590 $^{\circ}\text{C}$ (1100 $^{\circ}\text{F}$)；然后，关掉氢气，在约 15 - 23 μ m 的真空下，用约 16/12 个小时加热至约 1120 $^{\circ}\text{C}$ (2050 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 4/12 个小时；用约 9/12 个小时加热至约 1370 $^{\circ}\text{C}$ (2500 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 4/12 个小时，同时通入氩气至气体压力达约 1.995KPa(15 毛)；在将氩气压力保持在约 1.995KPa(15 毛)的同时，用约 19/12 个小时加热至约 1550 $^{\circ}\text{C}$ (2825 $^{\circ}\text{F}$)并保持约 9/12 个小时；然后，关掉炉子电源，并且使炉子及炉内物质冷却

至约室温。正如本领域的任何技术人员所了解的那样，表 1 中的材料 8 采用已知技术制备。在这一方面，利用已知技术，尤其是真空烧结技术的能力是本发明的一个优点，并且与本领域的有关教导相反。

与材料 8 类似，表 1 中的材料 1-7 和 9-12 均采用大体上标准的技术来加以成形、密实化和致密化。材料 1-4, 6, 7, 11 和 12 的致密化处理采用压力烧结法（也称为烧结-HIP 法）进行，其中，在如表 1 中所示的温度下，在最后的约 10 分钟的时间内，烧结炉中的气氛压力升至约 4MPa(40 巴)。此外，制备了作为对照的只含有 Co 粘结剂的现有技术的材料，以便与材料 2, 4-6 和 9-12 进行比较，同时也制备了作为对照的含有 Co-Ni 粘结剂(Co:Ni=2:1)的现有技术的材料，以便和材料 7 进行比较。

表 1 中的材料 1-8 以及作为对照的现有技术的材料的机械，物理和显微组织性能的结果分别在表 2 中列出。尤其是，表 2 列出的性能包括：密度(g/cm³)，磁饱和值(0.1μTm³/kg)，矫顽力(Oe，基本上依据国际标准 ISO 3326: Hardmetals-Determination of (the magnetization) Coercivity 加以测定，本申请中全部引入这一标准作为参考)，硬度(Hv30，基本上依据国际标准 ISO 3878: Hardmetals-Vickers 硬度试验加以测定，本申请中全部引入此标准作为参考)，横向断裂强度(MPa，基本依据国际标准 ISO 3327/B 型: Hardmetals-Determination of transverse rupture strength 加以测定，本申请中全部引入此标准作为参考)，以及孔隙率（基本上依据国际标准 ISO 4505: Hardmetals-Metallographic determination of porosity and Uncombined Carbon 加以测定，本申请中全部引入此标准作为参考）。

表2: 表1中的材料1-8以及作为对照的现有技术的
材料的机械, 物理和显微组织性能

	密度 (g/cm ³)	磁饱和值 (0.1μTm ³ /kg)	矫顽力 (Oe)	硬度 (HV30)	横向断裂 强度 (MPa)	孔隙率
材料1	14.74	132	118	1480	3393	<A02
现有技术的材料2	14.05	267	129	1170	3660	<A02
材料2	13.92	280	54	1090	3626	<A02
材料3	13.24	406	26	820	3227	<A02
现有技术的材料4	13.01	493	81	840	3314	<A02
材料4	12.88	474	16	700	3030	<A02
现有技术的材料5	14.44	173	54	960	1899	A06
材料5	14.35	178	18	970	2288	A04
现有技术的材料6	14.01	111	150	1460	2785	<A02
材料6	13.95	116	62	1420	2734	<A02
现有技术的材料7	6.66	113	116	1450	2500	<A02
材料7	6.37	250	84	1430	2595	<A02
材料8	14.39	184	22	N/A	N/A	A00 B00 C00

对材料 9-12 和作为对照的现有技术的材料进行了深入评价, 所获结果分别列于表 3, 4, 5 和 6 中。所获数据包括: 密度(g/cm^3), 磁饱和值(Tm^3/kg), 矫顽力(H_c , 奥斯特), 维氏硬度($HV30$), 洛氏硬度(HRA), 断裂韧性(K_{IC} , 兆帕斯卡 $\times$ 米的平方根 $[\text{MPam}^{1/2}]$), 测定所依据的 ASTM 的规定是: C1161-90 standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, philadelphia, 美国试验和材料学会 PA, 本申请中整体引入此规定作为参考), 粘结剂比值(重量% Co:重量% Ni:重量% Fe, 依据化学分析结果确定), 粘结剂含量(金属陶瓷的重量百分数), 横向断裂强度 (TRS, 兆帕斯卡(MPa), 其中, 表 4 基本采用 Schleinkofer 等介绍的方法确定, 所述方法参见 Materials Science and Engineering, A194 (1995), 1-8, 表 3, 5 和 6 中的结果依据 ISO 3327 加以确定, 本申请中将其整体引入作为参考), 热传导性(热导率, 卡/厘米 $\cdot$ 秒 $\cdot$ 摄氏度($\text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$)), 基本上采用脉冲激光技术确定), 20°C , 200°C , 400°C , 600°C , 和 800°C 时的热维氏硬度 ($Hv100/10$, 通过采用约 100 克的载荷压入某一温度下的金属陶瓷样品约 10 秒钟来测定), 以及粘结剂的化学分析结果(重量%, 采用 X 射线荧光技术测定[粘结剂中只有 Co, Ni 和 Fe; Ta, Ti, Nb 和 Cr 假定以碳化物形式存在, 因而是硬质组元的一部分; 100 重量% 含量中的余下部分为 WC 或 TiCN, 不同材料时的 WC 或 TiCN 含量在表 1 中分别给出, 如果存在, 还有附带杂质])。

表3.材料性能之比较-1535℃下真空烧结

	密度 g/cm ²	磁饱和值* Tm ³ /kg	矫顽力** Oe	HV30/15***	HRA****	K _{IC} MPa m ^{-1/2}	比值# 重量%	粘结剂## 重量%	孔隙率
现有技术的材料	14.44	14.2	60.5	1018	86.4	16.2 ± 0.7	1:0:0.02	9.15	A02-B00
材料 9	14.35	14.7	22.0	973	85.8	16.1 ± 2.1	1.90:1:1 .13	9.33	A02-B00

* 磁饱和值
** 矫顽力
*** 维氏硬度
**** 洛氏硬度
粘结剂比值 (Co:Ni:Fe)
材料中粘结剂总含量

	TRS ### MPa	导热率 ### 卡 / (cm sec. °C)	HV100/10 † 25°C	HV100/10 † 200°C	HV100/10 † 400°C	HV100/10 † 600°C	HV100/10 † 800°C
现有技术的材料	1949	-	-	-	-	-	-
材料 9	2050	-	-	-	-	-	-

横向断裂强度 (此值由Weibull分布结果确定)
† 导热性
‡ 热维氏硬度

化学分析结果(重量%)

	Co	Ni	Fe	Ta	Ti	Nb	Cr
现有技术的材料	8.94	0.02	0.19	0.16	0.1	0.05	0.03
材料 9	4.40	2.32	2.61	0.18	0.1	0.05	0.03

表4: 材料性能之比较-1550℃下的真空烧结

	密度 g/cm ²	磁饱和值* Tm ³ /kg	Hc ** Oe	HV30/15 ***	HRA****	KIc MPa m ^{-1/2}	比值# 重量%	粘结剂 ## 重量%	孔隙率
现有技术的材料	14.40	14.2	62.7	1046	86.7	-	1:0:0.02	9.62	A02-B00
材料10	14.34	14.85	23.7	987	86.0	-	1.98:1:1 .15	9.59	A02-B00

* 磁饱和值
** 矫顽力
*** 维氏硬度
**** 洛氏硬度
粘结剂比值 (Co:Ni:Fe)
材料中粘结剂总含量

	TRS ### MPa	导热率#### 卡/(cm sec. °C)	HV100/10 25°C	HV100/10 200°C	HV100/10 400°C	HV100/10 600°C	HV100/10 800°C
现有技术的材料	1942	-	1144	884	656	447	252
材料10	2089	-	1091	852	607	407	239

横向断裂强度 (此值由Weibull分布结果确定)
导热性
热维氏硬度

化学分析结果(重量%)

	Co	Ni	Fe	Ta	Ti	Nb	Cr
现有技术的材料	9.42	0.02	0.18	0.18	0.12	-	-
材料10	4.60	2.32	2.67	0.20	0.12	-	-

表5: 材料性能之比较-1485℃下的压力烧结

	密度 g/cm ²	磁饱和值* Tm ³ /kg	Hc ** Oe	HV30 ***	HRA****	K _{IC} MPa ^{1/2} m ⁻	比值 # 重量%	粘结剂 ## 重量%	孔隙率
现有技术的材料	14.46	14.75	57.5	1023	86.4	16.3	1:0:0 .02	9.17	A02-B00
材料11	14.36	14.65	21.5	975	85.8	16.7	1.98: 1:1.1 2	8.98	A02-B00

* 磁饱和值
** 矫顽力
*** 维氏硬度
**** 洛氏硬度
粘结剂比值 (Co:Ni:Fe)
材料中粘结剂总含量

	TRS ## MPa	导热率 ### 卡/(cm sec. °C)	HV100/10 25°C	HV100/10 200°C	HV100/10 400°C	HV100/10 600°C	HV100/10 800°C
现有技术的材料	2397	-	1097	860	656	438	251
材料11	2467	-	1060	816	633	414	218

横向断裂强度 (此值由Weibull分布结果确定)
导热性
热维氏硬度

化学分析结果 (重量%)

	Co	Ni	Fe	Ta	Ti	Nb	Cr
现有技术的材料	8.95	0.03	0.19	0.16	0.1	0.04	0.03
材料11	4.34	2.19	2.45	0.17	0.1	0.05	0.03

表6: 材料性能之比较-1550℃下的压力烧结

密度 g/cm ²	磁饱和值 * Tm ³ /kg	Hc ** Oe	HV30/15 ***	HRC****	K _{IC} MPa m ^{-1/2}	比值 # 重量%	粘结剂 # 重量%	孔隙率
现有技术的材料	14.47	14.1	58.0	1030	86.5	1:0:0 .01	9.56	A02-B00
材料12	14.36	15	20.0	935	85.3	2:1:1 .16	9.36	A00-B00

* 磁饱和值
** 矫顽力
*** 维氏硬度
**** 洛氏硬度
粘结剂比值 (Co:Ni:Fe)
材料中的粘结剂总量

TRS ###	导热率 ### 卡 / (cm sec. °C)	HV100/10 25°C	HV100/10 200°C	HV100/10 400°C	HV100/10 600°C	HV100/10 800°C
现有技术的材料	2070	0.245	1113	865	643	259
材料12	2085	0.227	1005	839	578	226

横断裂强度 (此值由Weibull分布结果确定)
导热性
热维氏硬度

化学分析结果(重量%)

Co	Ni	Fe	Ta	Ti	Nb	Cr
现有技术的材料	9.40	0.01	0.15	0.17	0.2	0.03
材料12	4.51	2.25	2.60	0.18	0.1	0.03

简言之,上述结果证实,与作为对照的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷的性能相比,具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷的性能至少与之相当,并且一般而言还更优一些。为了对本发明的具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷进行更确切地评价,使用了其它的显微组织观察手段,包括光学显微术、透射电子显微术以及扫描电子显微术。图 1 是现有技术的具有碳化钨硬质组元 4 和 Co 粘结剂 2 的 WC-金属陶瓷的显微组织的光学照片,所述金属陶瓷通过在约 1550℃ 下的真空烧结而成(现有技术的材料 10)。图 2 是具有碳化钨硬质组元 4 和 Co-Ni-Fe 粘结剂 6 的 WC-金属陶瓷的显微组织的光学照片,所述 WC-金属陶瓷也由在约 1550℃ 下的真空烧结而成(材料 10)。上述两种显微组织似乎基本相同。现有技术的材料 10 和材料 10 中的粘结剂的体积百分数(基本上通过测量黑区的面积百分数来加以确定)在约 1875×(6.4μm)下的测量结果分别为 12.8 和 11.9,如图 1a 和图 2a 所示。另外,在约 1200X(10μm)下测量的结果分别为约 13.4 和 14.0。在约 1200X(10μm)下测得的现有技术的材料 9 和材料 9 中的粘结剂的面积百分数分别为约 15.3 和 15.1。在约 1200X(10μm)下测得的现有技术的材料 11 和材料 11 中粘结剂的面积百分数分别为约 14.6 和 15.1。这些数据证实,当具有 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷和现有技术的具有 Co 粘结剂的 WC-金属陶瓷均由依据大体相同重量百分数的硬质组元和粘结剂配制的粉末批料制备而成时,这两种 WC-金属陶瓷的硬质组元和粘结剂的体积百分数基本相同。

图 3-10 将材料 9 样品中的元素分布(使用 JSM-6400 扫描电子显微镜(型号:ISM65-3;生产商:JEOL LTD, Tokyo, Japan),通过能量色散谱仪在扫描电子显微镜中进行确定,所用扫描电子显微镜配置有 LaB₆ 阴极电子枪系统和带有硅-锂探测的能量色散 X 射线系统(生产商:Oxford Instruments Inc., Analytical System Division, Microanalysis Group, Bucks, England)与其组织特征联系起来。图 3 是包含 Co-Ni-Fe 粘结剂 6, WC 硬质组元 4 和碳化钛硬质组元 10 的材料 9 的显微组织的背散射电子像(BEI)。图 4-10 分别是与图 3 中的显微组织相对应的钨(W), 碳(C), 氧(O), 钴(Co), 镍(Ni),

铁 (Fe)，和钛 (Ti) 的元素分布图。Co, Ni 和 Fe 分布的一致性证实它们是作为粘结剂存在的。Co, Ni 和 Fe 与 W 的分布不一致证实 Co - Ni - Fe 粘结剂将碳化钨粘结一起。将图 10 中展示 Ti 存在的区域和图 3 中相同区域的 BEI 像联系起来，可认为有含钛的碳化物存在。

对现有技术材料 11 和材料 11 进行了透射电子显微 (TEM) 分析。所述两种材料的样品均基本上根据 Uwe Schleinkofer 的博士论文 “Fatigue of Hard Metals and Cermets Under Cyclically Varying Stress” 中介绍的方法进行制备，该博士论文在 1995 年被提交至德国的 the Erlangen-Nurnberg 大学工学部，它在本申请中整体引入作参考。使用 Phillips Electronics EM400T 扫描电子显微镜 (STEM) 进行了分析，所述 STEM 装备有带有硅锂探测器的能量色散 X 射线系统 (生产商: Oxford Instruments Inc. Analytical system Division, Microanalysis Group, Bucks, England)。图 11 示出的是现有技术材料 11 的 Co 粘结剂 2 的 TEM 像。面状堆垛层错 12 似乎遍及具有高浓度的堆垛层错区 14 的 Co 粘结剂 2 中。每个堆垛层错代表一薄层发生 fcc→hcp 转变的 Co 粘结剂。这些高浓度的堆垛层错区代表发生明显的 fcc→hcp 转变的 Co 粘结剂。出现面状堆垛层错的原因之一是 Co 粘结剂的堆垛层错能低。结果，应力和/或应变的作用导致其它的 fcc 结构转变成 hcp 结构，造成 Co 粘结剂的硬化。图 12 示出的是现有技术材料 11 中与碳化钨硬质组元 4 相邻的 Co 粘结剂 2 的另一个区域的 TEM 像。与图 11 相似，面状堆垛层错 12 似乎遍及具有高浓度的堆垛层错区 14 的 Co 粘结剂 2 中。

相反，图 13 示出的是材料 11 的 Co - Ni - Fe 粘结剂 2 的 TEM 像。除了碳化钨硬质组元 4 之外，图 13 中有位错 16 存在。与现有技术材料 11 不同，本申请人认为材料 11 的 Co - Ni - Fe 粘结剂的堆垛层错能高，从而抑制了面状堆垛层错的形成。另外，本申请人认为该堆垛层错能的值可使位错进行无约束的运动。图 14, 14a 和 14b 分别示出了作为比较的材料 11 的 Co - Ni - Fe 粘结剂的 TEM 显微照片，沿着所述粘结剂的 [03 $\bar{1}$] 晶带轴的选区衍射 (SAD) 结果以及沿着 [101] 晶带轴的 SAD 结果。图 14a 和 14b 的 SAD 结果具有 fcc 结构的特点，而没有 hcp 结构特征存在。因此，应力和/或应变对 Co - Ni - Fe 粘结剂的作用产生

的是非面状缺陷如位错 16。这一特点意味着 Co-Ni-Fe 粘结剂中存在比在 Co 粘结剂中程度更大的塑性变形。Co 粘结剂中的有限塑性变形的结果在图 15 和 15a 中显著地展现出来。这些 TEM 图像展示出 Co 粘结剂 4 中形成的裂纹 22, 裂纹的取向 22 和 20', 而且还可看出裂纹的取向与堆垛层错的取向 18 和 18' 一致。相反, Co-Ni-Fe 粘结剂的塑性的好处在图 16 和 16a 中体现出来。这些 TEM 图像表明存在单一的位错 38, 在 TEM 的薄断面表面上存在位错滑移标记 26 以及存在高密度的非面状无约束的位错, 所述高密度的位错表明 Co-Ni-Fe 粘结剂 6 的塑性变形 24 程度高。

采用 Weibull 统计方法对测得的现有技术的材料 9 以及材料 9 的横向断裂强度 (TRS) 进行了分析。图 17 是现有技术的具有 Co 粘结剂的材料 9 (用空心圆圈 "○" 表示) 和材料 9 (用圆点 "●" 代表) 的 TRS 的 Weibull 分布曲线图。现有技术的材料 9 的 Weibull 模量约 20.4, 平均 TRS (弯曲强度) 约 1949MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 20.422 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 154.7$ (用图中的-----线代表) 来确定。在该方程中, $F=(i-0.5)/N_i$, 其中, i 是样品数, N_i 是试验的样品的总数, σ 是测得的材料的弯曲强度。材料 9 的 Weibull 模量约 27.9, 平均 TRS (弯曲强度) 约 2050MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 27.915 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 212.87$ (用图中的-----代表) 来确定。

采用 Weibull 统计方法对测得的现有技术的材料 10 以及材料 10 的 TRS 进行了分析。图 18 是现有技术的具有 Co 粘结剂的材料 10 (用空心圆圈 "○" 表示) 和材料 10 (用圆点 "●" 代表) 的 TRS 的 Weibull 分布图。现有技术的材料 10 的 Weibull 模量约 32.4, 平均 TRS (弯曲强度) 约 1942MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 32.4189 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 254.46$ (在图中用-----线代表) 来确定。材料 10 的 Weibull 模量约 9.9, 平均 TRS (弯曲强度) 约 2089MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 9.9775 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 75.509$ (在图中用-----线代表) 来确定。

采用 Weibull 统计方法对测得的现有技术的材料 12 和材料 12 的

TRS 进行了分析。图 19 是现有技术的具有 Co 粘结剂的材料 12 (用空心圆圈“○”代表)和材料 12 (用圆点“●”代表)的横向断裂强度 (TRS) 的 Weibull 分布图。现有技术的材料 12 的 Weibull 模量约 35.1, 平均横向断裂强度 (弯曲强度) 约 2085MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 35.094 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 268.2$ (在图中用-----线代表) 来确定。材料 12 的 Weibull 模量约 17.2, 平均横断裂强度 (弯曲强度) 约 2110MPa, 上述二性能均由线性最小二乘拟合方程 $\ln(\ln(1/(1-F))) = 17.202 \cdot \ln(\sigma/\text{MPa}) - 131.67$ (在图中用-----线代表)。

对在空气中, 室温以及约 700℃下的现有技术的材料 10 和材料 10 的疲劳性能进行了评价 (所基本依据的测定方法的出处分别是: U. Schleinkofer, H. G. Sockel, P. Schlund, K. Görting, W. Heinrich, Mat. Sci. Eng. A194(1995)1; U. Schleinkofer, 博士论文, Erlangen-Nürnberg 大学, Erlange, 1995; U. Schleinkofer, H. G. Sockel, K. Görting, W. Heinrich, Mat. Sci. Eng. A209(1996) 313; U. Schleinkofer, H.G. Sockel, K. Görting, W. Heinrich, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997) 103, 本申请中引入上述文献作为参考), 并在氩气氛中, 约 700℃下, 对上述两种材料的疲劳性能进行了评价 (测定方法见: B. Roebuck, M. G. Gee, Mat. Sci. Eng. A209 (1996) 358, 本申请中引入此文献作为参考), 并且将所获结果分别在图 20, 21 和 22 中示出。尤其是, 图 20 示出的是现有技术的材料 10 (用空心圆圈“○”代表)和材料 10 (用圆点“●”代表)在空气中, 室温下的应力幅度($\sigma_{\max}$)与直至失效时的循环次数间的关系。图 21 示出的是现有技术的材料 10 (用空心圆圈“○”代表)和材料 10 (用圆点“●”代表)在空气中, 700℃下的应力幅度($\sigma_{\max}$)与试验至失效时的循环次数间的关系。图 22 示出的是现有技术的材料 10 (用空心圆圈“○”代表)和材料 10 (用圆点“●”代表)在氩气氛中, 700℃下的低周疲劳性能数据 (应力幅度[$\sigma_{\max}$]与试验至失效时的循环次数间的关系)。在全部三种试验中, 材料 10 的疲劳寿命至少与现有技术的材料 10 的疲劳寿命一样长, 而且一般而言, 还有所改善。由图 20 可看出, 材料 10 具有较优的疲劳寿命。尤其是, 三种试验均在达到被限定的无限寿命 - 200,000 个循环时停止 (图 20 中用“●→”表示)。

此外，图 22 清楚地证实，在高温下，对于同样的应力水平，材料 10 具有较优的疲劳寿命。

在本申请中指明的专利和其它文件整体引入本文作为参考。

从此处公开的本发明的说明书和实施过程的角度考虑，本发明的其它实施方案对于本领域的技术人员都是显而易见的。例如，本发明的金属陶瓷可用于进行材料的控制或去除，包括，例如，采矿业，建筑业，农业以及金属去除的应用场合。农业应用场合的几个实例包括播种开沟器，农业工具刀片，盘式叶片，树桩切割机或磨碎机，犁地工具和土地耕作工具。采矿业和建筑业的应用场合的一些实例包括切削或开凿工具，地钻，矿物或岩石钻具，建筑装备叶片，刀轮切削具，土地加工工具，粉碎机以及挖掘工具。材料去除应用场合的一些实例包括钻头、端铣刀、铰刀、翻新工具，材料切削或铣削刀片，具有切屑控制特性的材料切削或铣削刀片，以及包括涂层材料切削或铣削刀片，所述涂层采用化学气相沉积（CVD），压力气相沉积（PVD），转化涂覆等中任一技术进行涂覆。本发明的金属陶瓷的一个具体应用实例是将表 1 中的材料 3 用作螺旋冲头。用作螺纹冲头的金属陶瓷必须具有高的冲击韧性。材料 3 是含有约 22 重量% 的 Co-Ni-Fe 粘结剂的 WC-金属陶瓷，其与现有技术材料 4 进行对比试验，所述材料 4 含有约 27 重量% 的 Co 粘结剂。由材料 3 制成的螺旋冲头优于由现有技术材料 4 制成的螺旋冲头 - 所产生的旋进次数分别为 60,000-90,000 和 30,000-50,000。另外，也注意到，材料 3 比现有技术材料 4 更容易进行机加工（例如，形成切屑）。

本说明书和实施例只具有说明性作用，本发明的真实范围和精神由附后的权利要求书确定。

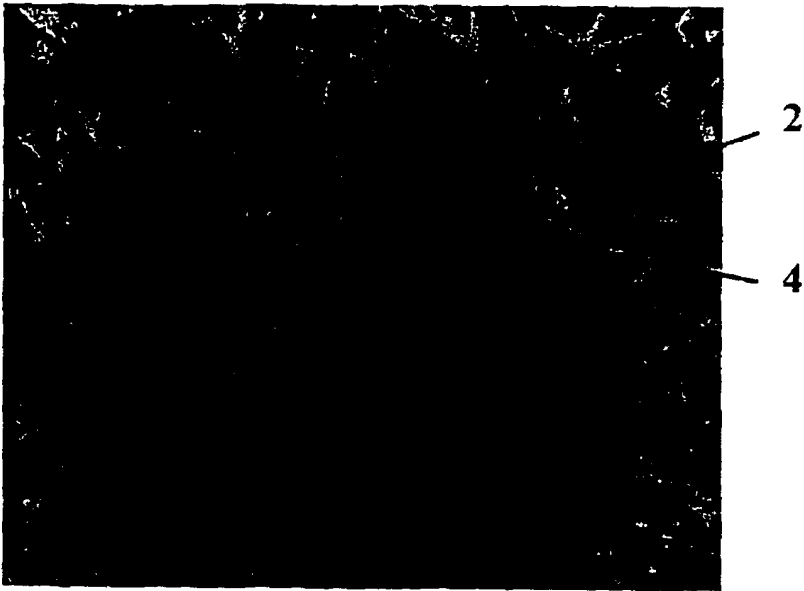


图 1

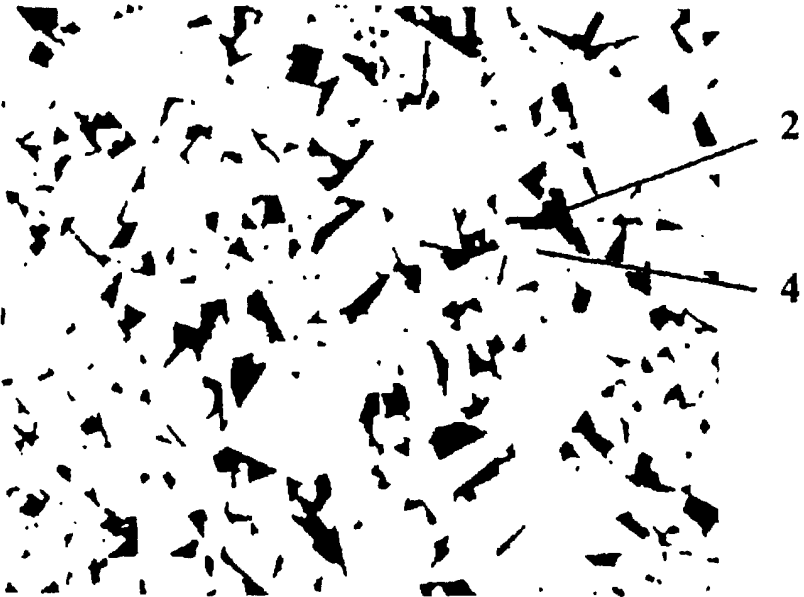


图 1a

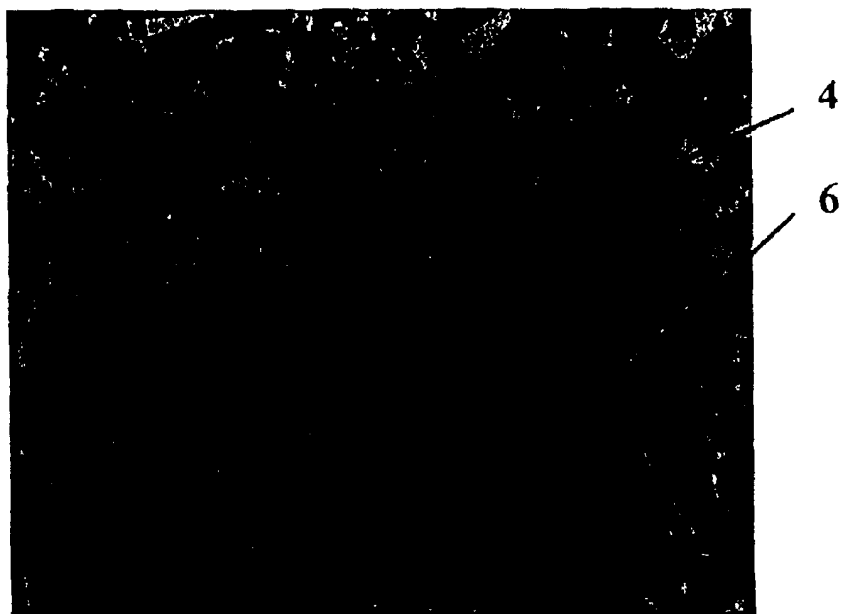


图 2

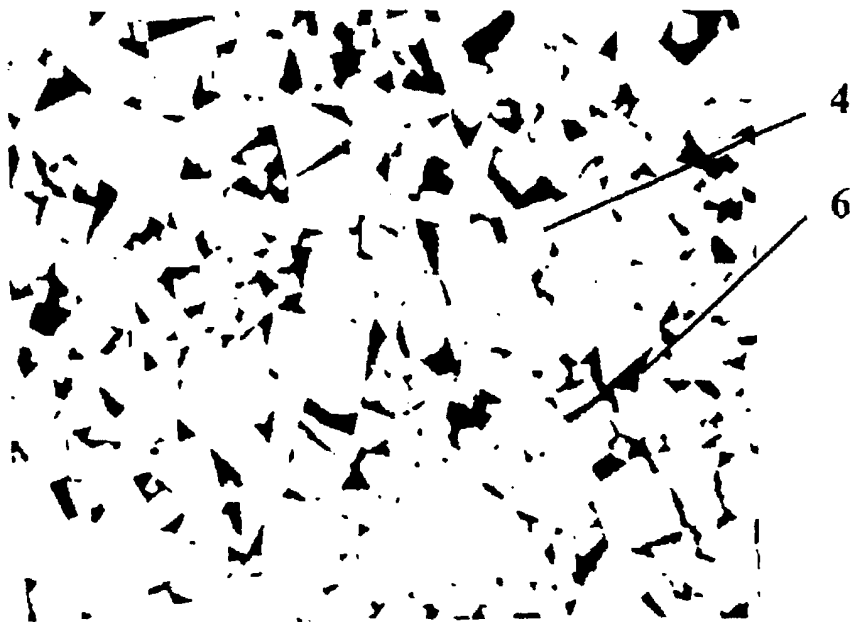


图 2a

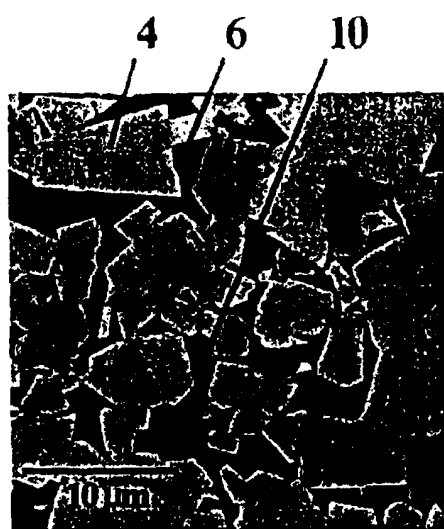


图 3



图 4

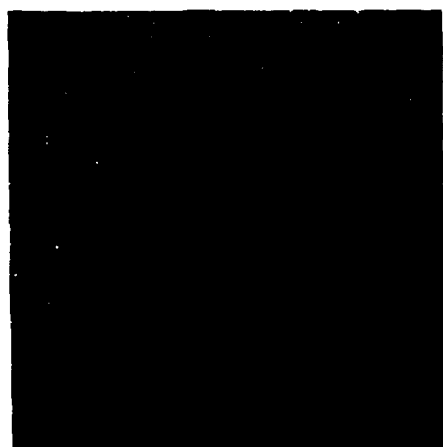


图 5



图 6

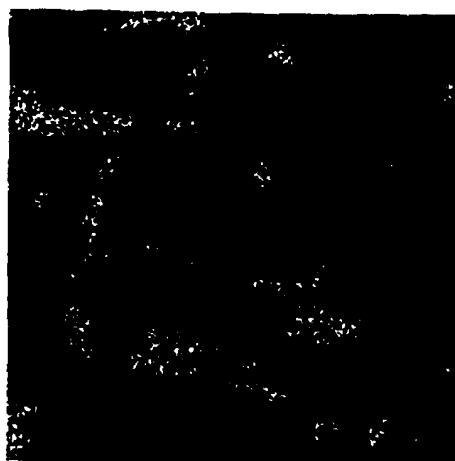


图 7



图 8



图 9

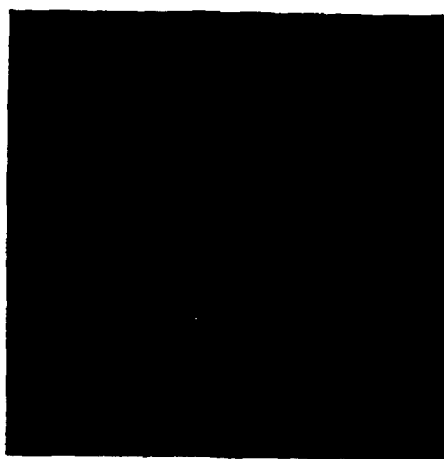


图 10

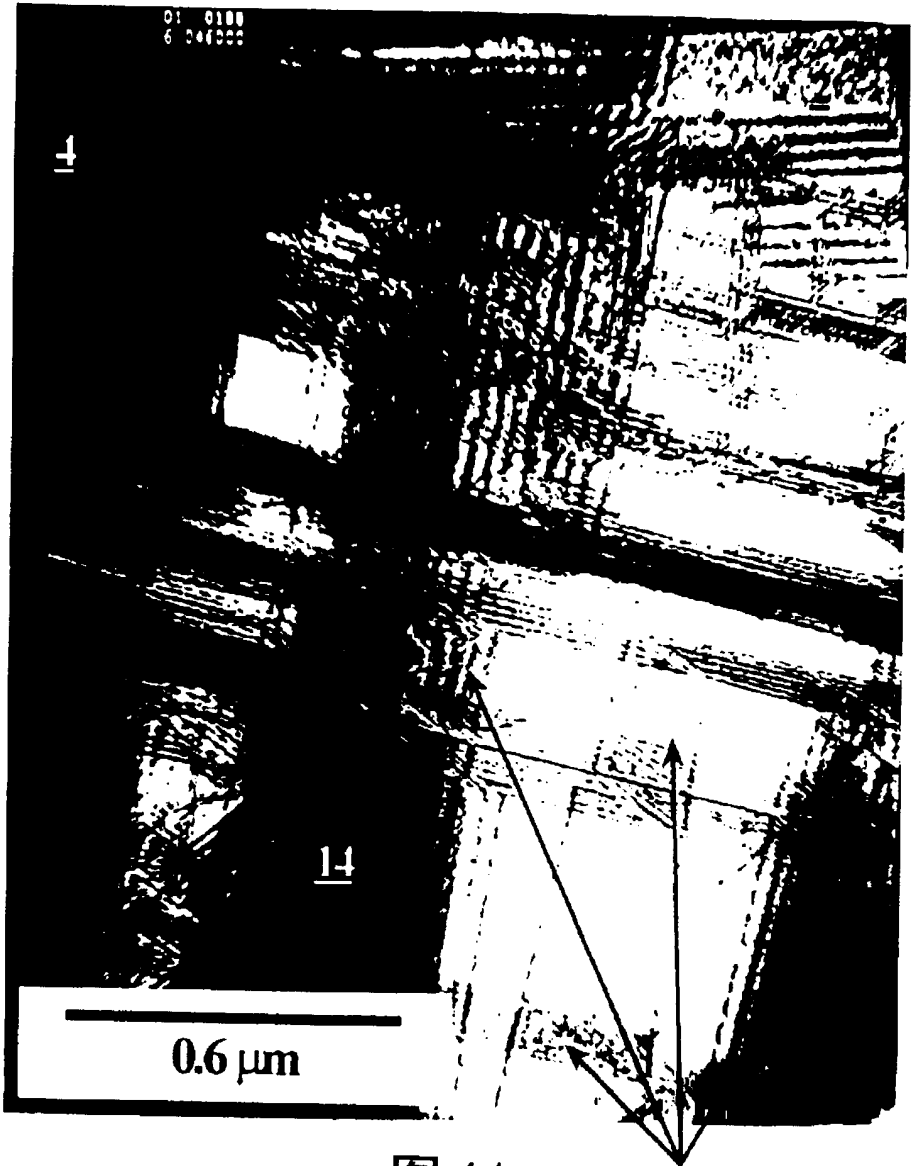


图 11



图 12

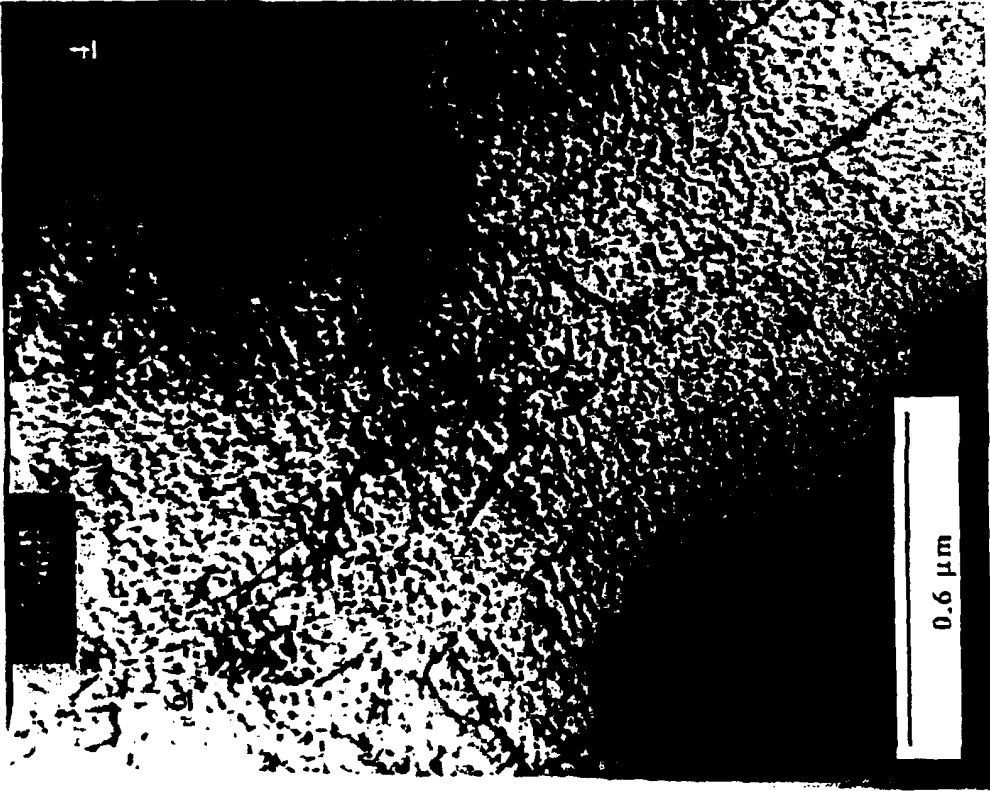
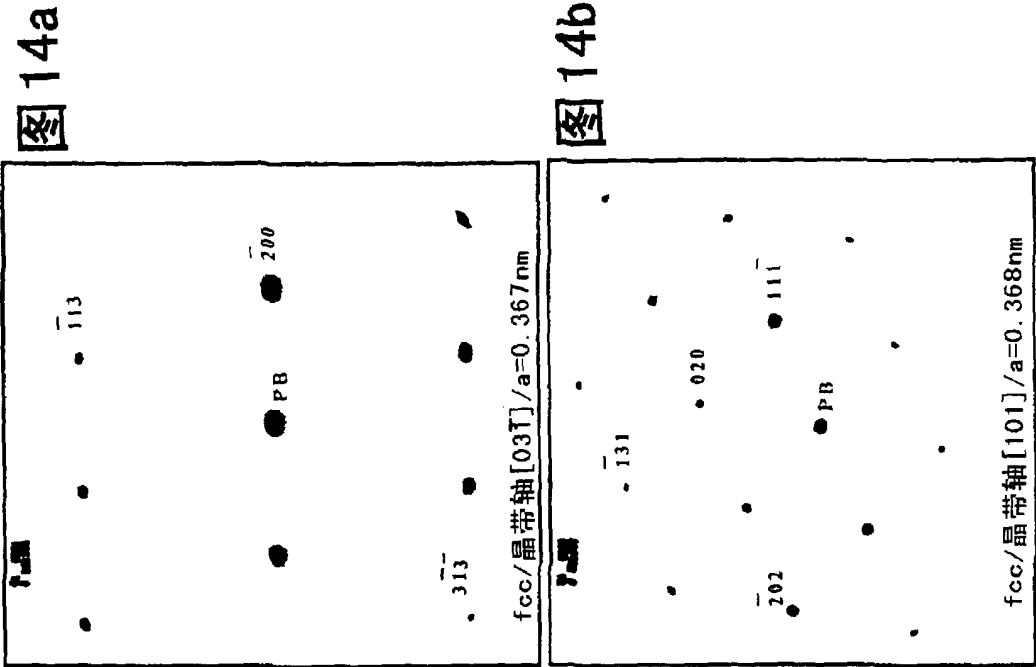


图 14

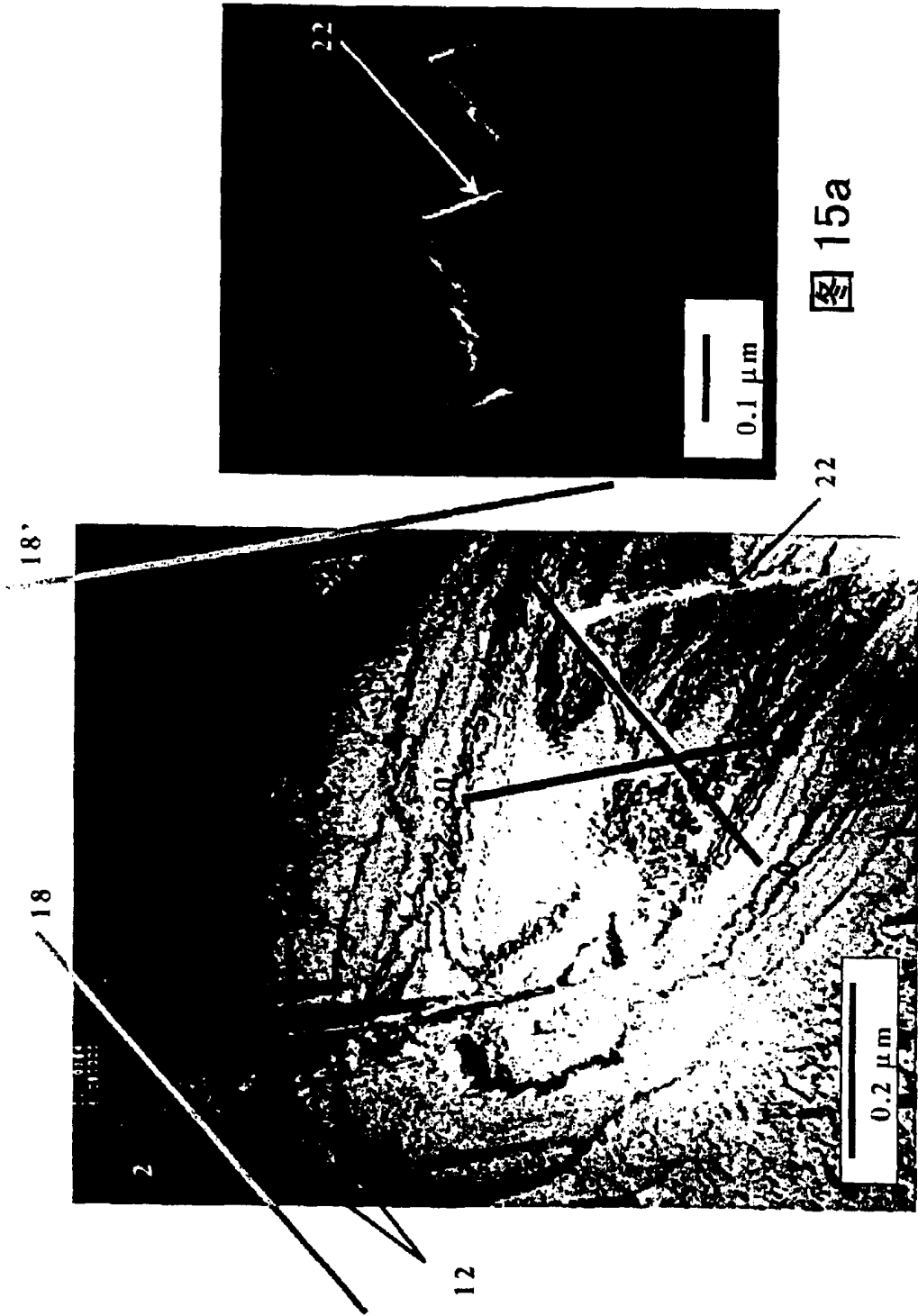


图 15

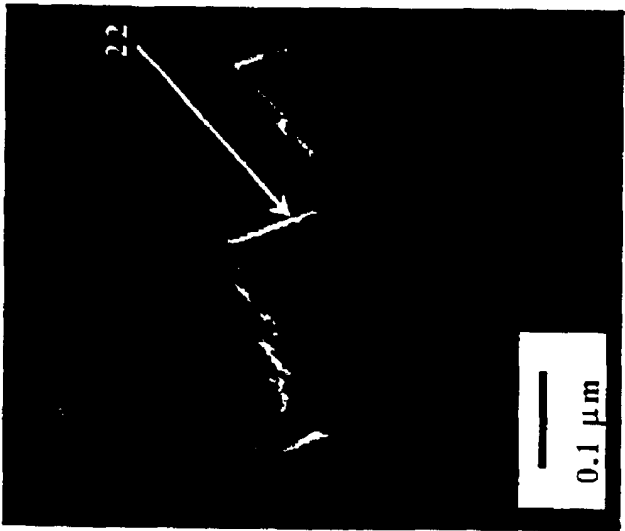


图 15a

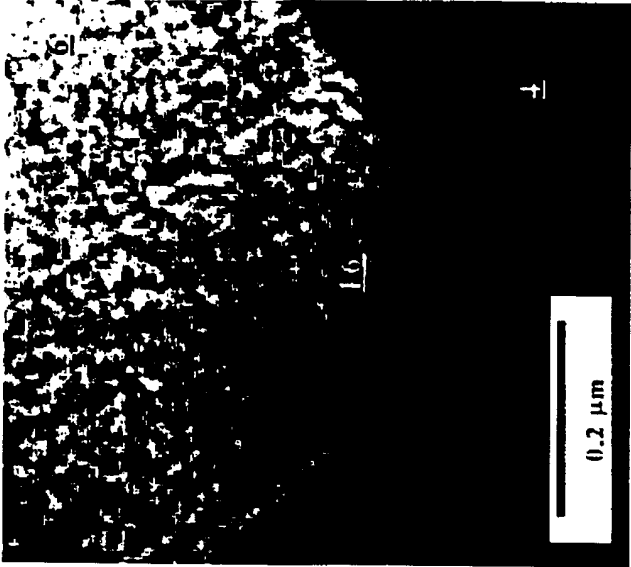


图 16a

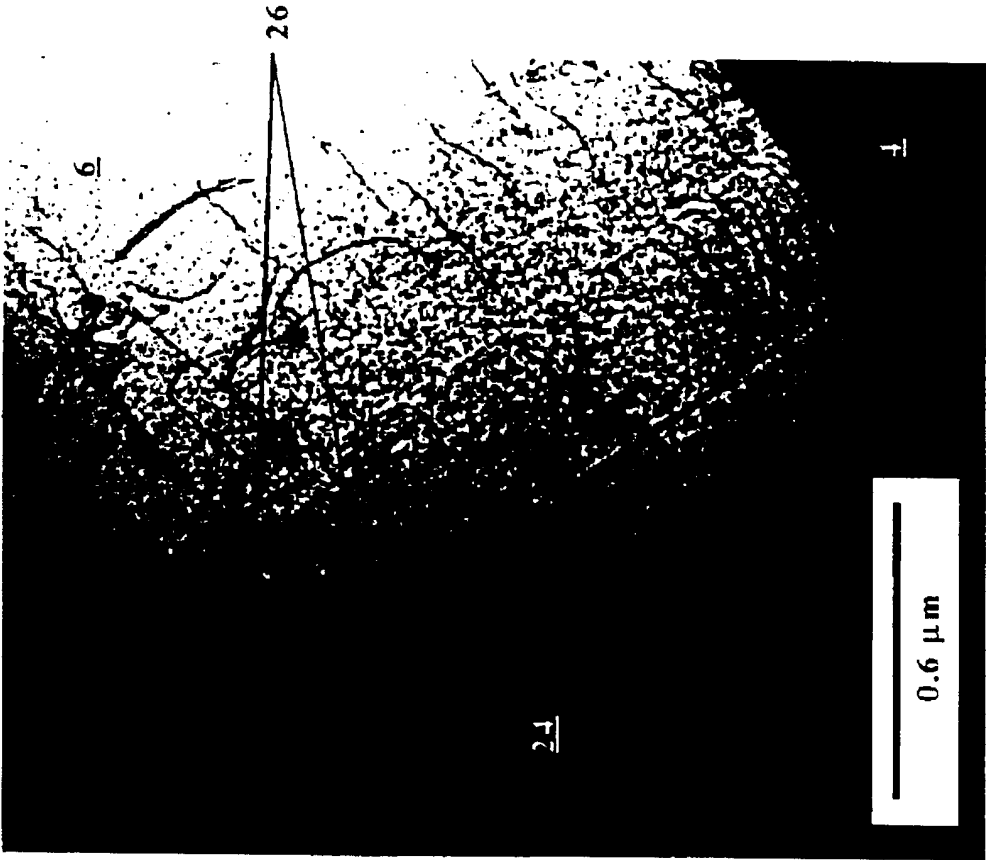


图 16

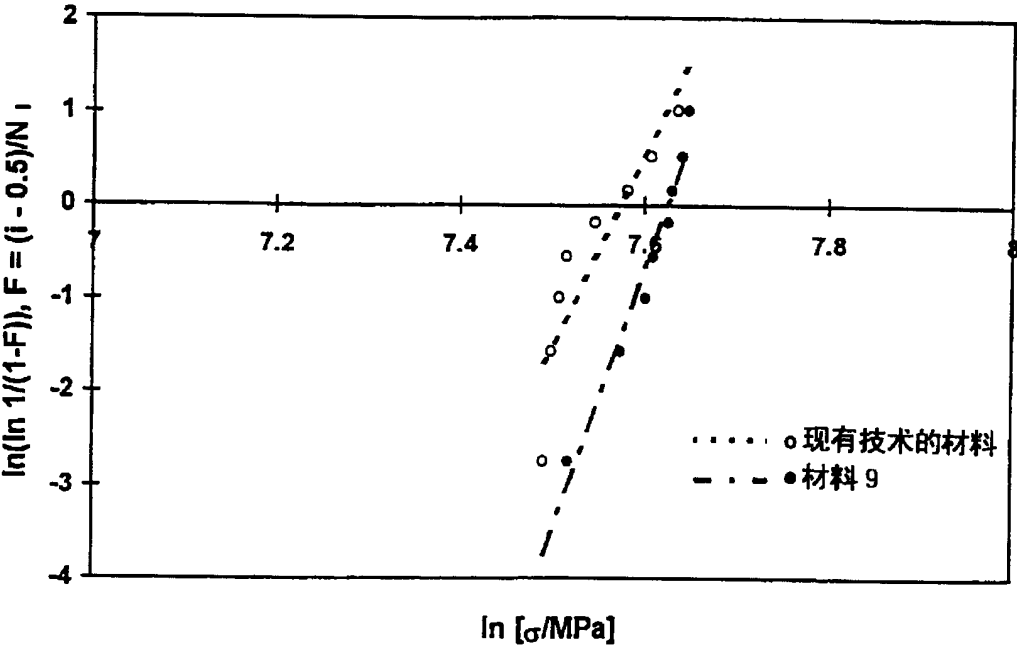


图 17

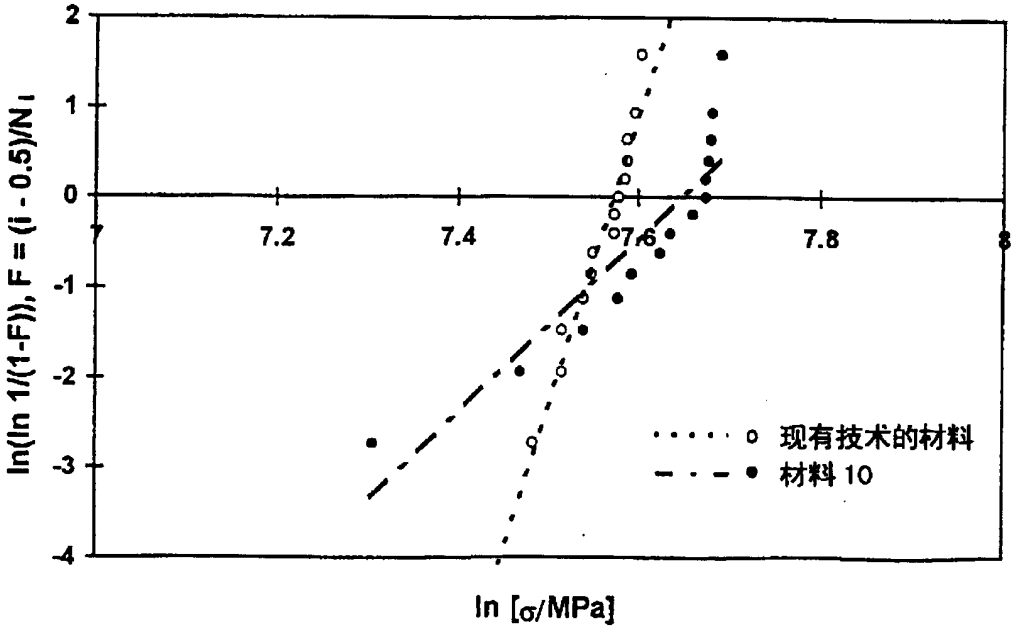


图 18

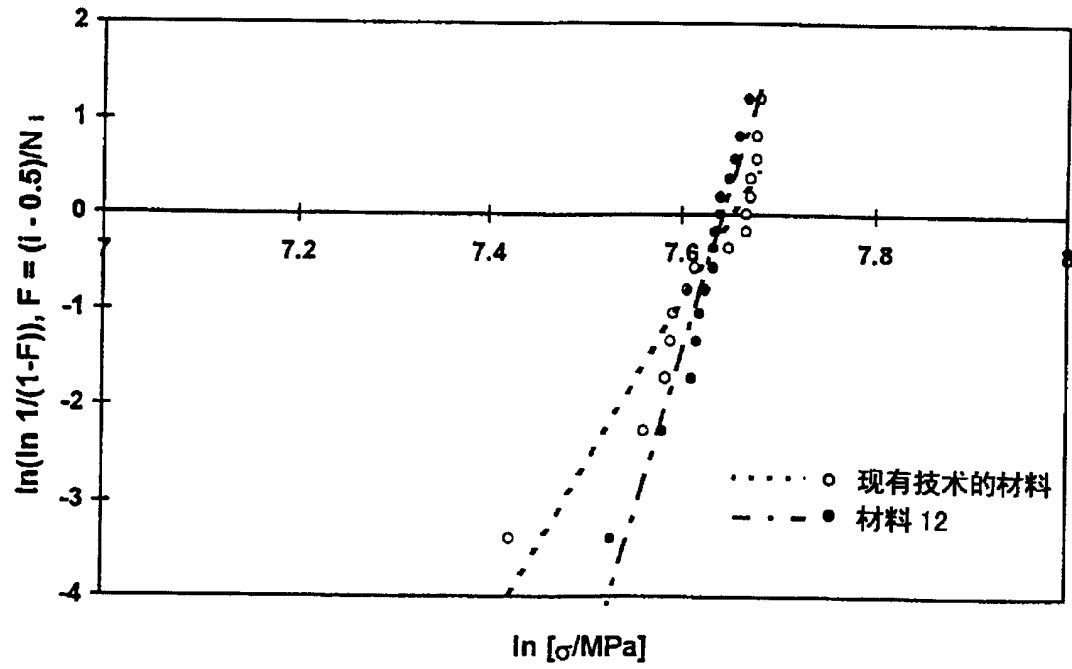


图 19

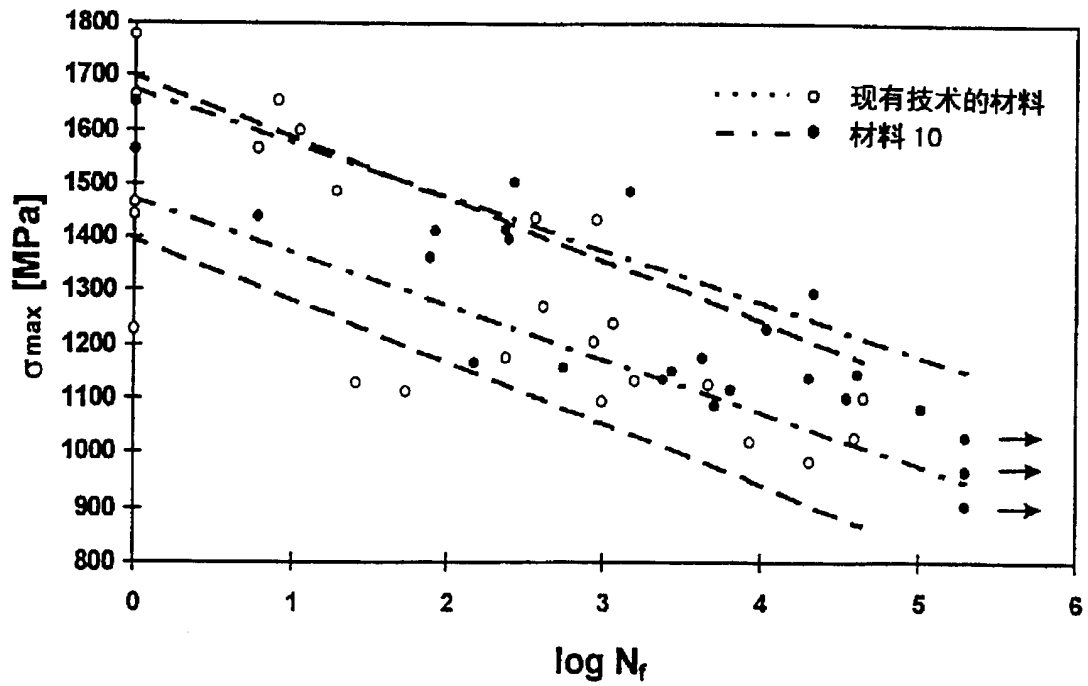


图 20

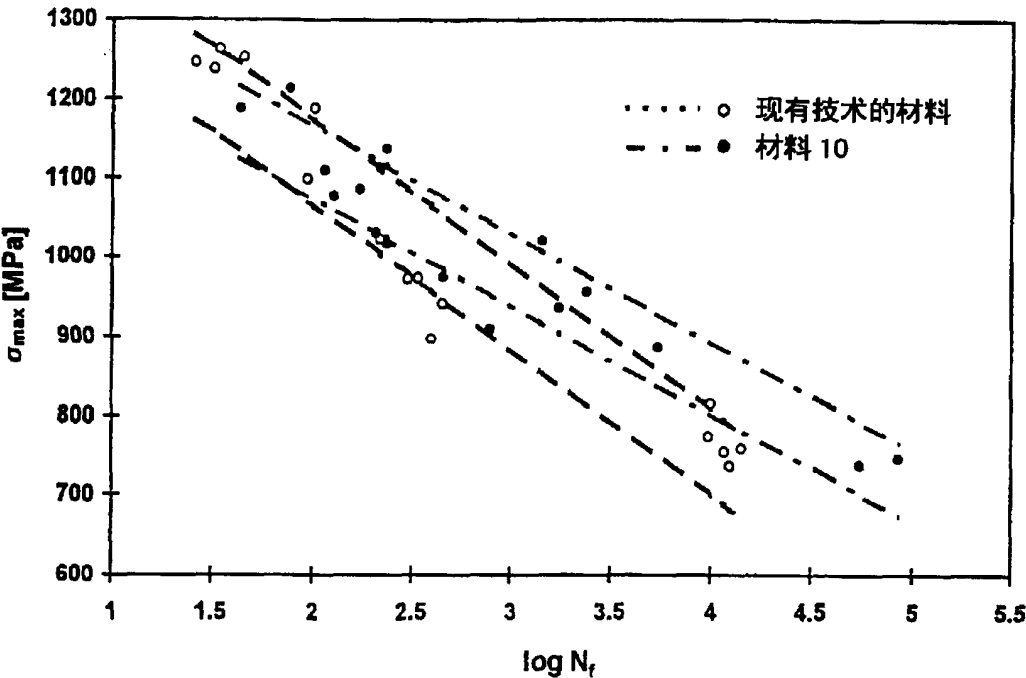


图 21

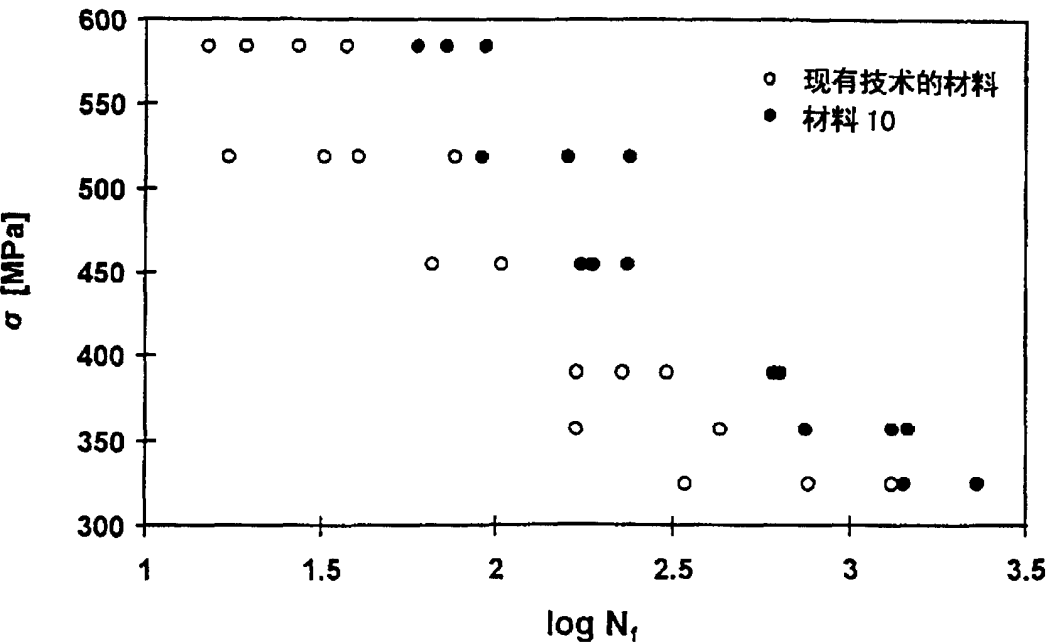


图 22