



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101724760 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200910127618. 3

US 4820482 , 1989. 04. 11, 说明书第 1 栏第 45-55 行 .

(22) 申请日 2009. 03. 13

US 5283030 A, 1994. 02. 01, 说明书第 4 栏第 34-40 行、第 8 栏实施例 5、图 2.

(30) 优先权数据

12/259, 685 2008. 10. 28 US

审查员 王涛

(73) 专利权人 犹他大学研究基金会

地址 美国犹他州盐湖市尔瑞平大道 615 号
310 套房技术商业化办公室

(72) 发明人 房志刚 范鹏 郭军

(74) 专利代理机构 上海翼胜专利商标事务所
(普通合伙) 31218

代理人 翟羽

(51) Int. Cl.

C22C 1/04 (2006. 01)

C22C 29/08 (2006. 01)

C22C 32/00 (2006. 01)

C22C 30/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5283030 A, 1994. 02. 01, 说明书第 4 栏第 34-40 行、第 8 栏实施例 5、图 2.

US 4743515 , 1988. 05. 10, 全文 .

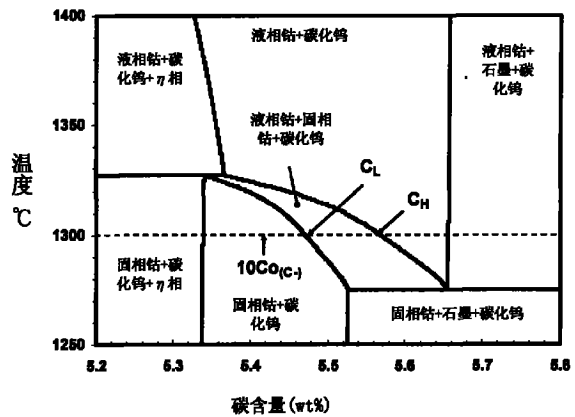
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法, 其中该硬质合金具有一钴含量较少的硬化表面层与一钨化核心以取得一结合硬化、耐磨性及韧性的最佳机械性能。该制备方法通过现有液相烧结处理以及通过一渗碳热处理以制备出不含有 η 相的梯度硬质合金及梯度硬质合金的硬化表面层。



1. 一种硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,包括下列步骤:

制备碳化钨-钴(WC-Co)粉末;

压制该碳化钨-钴粉末;

烧结该碳化钨-钴粉末,该已烧结的碳化钨-钴粉末不存在游离碳;以及

在具有渗碳气氛的炉中以 1250°C 及 1300°C 之间的温度范围以及从 15 分钟到 180 分钟间的时间范围进行热处理该已烧结的碳化钨-钴粉末以形成硬质合金,且该渗碳气氛是一种由 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比范围从 1000 到 10 间的氢 (H_2) 及甲烷 (CH_4) 构成的渗碳气体混合物,其特征在于:热处理步骤后的硬质合金具有一表面层,表面层的钴含量低于硬质合金的一块体的名义成分值的钴含量,以及前述热处理步骤的温度范围是一个固相碳化钨、液相钴及固相钴三相共存的温度范围,且发展出没有游离石墨的钴梯度结构,以及该碳化钨-钴粉末在烧结处理及/或热处理过程中或之后的任何时间及任何温度下不包含 η 相。

2. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该碳化钨-钴粉末具有亚化学计量的碳含量。

3. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该碳化钨-钴粉末具有的亚化学计量的碳含量是高到足以使该碳化钨-钴粉末在前述烧结步骤或热处理步骤中或之后的任何时间及任何温度下都不会导致 η 相。

4. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该烧结步骤及热处理步骤皆在同一炉的热循环中施行,且在该烧结步骤后无需从该炉中移走此该已烧结的碳化钨-钴粉末。

5. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该烧结步骤及热处理步骤是在两个分开的炉中施行,所以有两个分开的热循环。

6. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该碳化钨-钴粉末包含钛、钽、铬、钼、铌、钒元素及/或钛、钽、铬、钼、铌、钒各元素的碳化物的其中之一或组合。

7. 如权利要求 1 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金的制备方法,其特征在于:该碳化钨-钴粉末包含镍(Ni)及/或铁(Fe)以取代部份或全部的钴。

8. 一种硬化表面的功能梯度硬质合金,通过一制备方法制成,该制备方法下列步骤:制备碳化钨-钴(WC-Co)粉末、压制该碳化钨-钴粉末、烧结该碳化钨-钴粉末且该已烧结的碳化钨-钴粉末不存在游离碳、以及在具有渗碳气氛的炉中以 1250°C 及 1300°C 之间的温度范围以及从 15 分钟到 180 分钟间的时间范围进行热处理该已烧结的碳化钨-钴粉末以形成硬质合金,且该渗碳气氛是一种由 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比范围从 1000 到 10 间的氢 (H_2) 及甲烷 (CH_4) 构成的渗碳气体混合物,该硬质合金的特征在于:

热处理后的硬质合金形成一表面层,且表面层的钴含量低于硬质合金的一块体的名义成分值的钴含量,以及在热处理的一温度范围中,形成硬质合金的该已烧结的碳化钨-钴粉末具有固相碳化钨、液相钴及固相钴三相共存,且硬质合金发展出没有游离石墨的钴梯度结构,以及该碳化钨-钴粉末在烧结处理及/或热处理过程中或之后的任何时间及任何温度下不包含 η 相。

9. 如权利要求 8 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金,其特征在于:该硬质合金具有一硬化表面层与一硬化核心,其中通过 10 到 50 公斤力负荷下的标准维氏硬度试验方法测

定出该硬化表面层的硬度是高于材料内部中心的硬度至少 30 维氏硬度值。

10. 如权利要求 9 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金,其特征在於:该硬质合金的表面层的钴含量低于名义平均成分值的钴含量的 90%。

11. 如权利要求 9 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金,其特征在於:该硬质合金中增加的钴含量如同是增加表面层的深度,所以钴含量的增加达到或甚至是优于硬质合金的名义平均成分值的钴含量。

12. 如权利要求 9 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金,其特征在於:该硬质合金的表面层的一个厚度大于 10 微米。

13. 如权利要求 9 所述的硬化表面的功能梯度硬质合金,其特征在於:该硬质合金的表面层的一个厚度小于该材料整个厚度的 10%。

表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明是有关于一种表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法,特别是有关于一种结合耐磨性及韧性的功能梯度硬质合金。

【背景技术】

[0002] 功能梯度硬质合金 (Functionally graded cemented tungsten carbide, FGMWC-Co) 材料又可简称为碳化钨-钴 (WC-Co) 复合材料,这些碳化钨-钴 (WC-Co) 复合材料可以用来作成金属切削刀具、石油勘探或采矿或建设的凿岩钎具、道路工程工具、其它许多金属加工工具、金属成形工具及其它的应用。有关现有技术的介绍,可参考美国专利公开第 2005/0276717 号。此美国专利已公开述明,构成硬质合金的材料需要包含若干数量的钴,所以这类材料被称为碳化钨-钴 (WC-Co) 复合材料。还有,构成硬质合金的材料要能兼具韧性及耐磨性。

[0003] 硬质合金 (或称烧结碳化钨-钴 (WC-Co) 复合材料),是由钴基材料中数个碳化钨 (WC) 颗粒的大体积分数 (Volume fraction) 所组成,是金属加工、金属成形、采矿、石油与天然气钻探及所有其它应用中最被广泛使用的工业工具材料之一。相较于传统的硬质合金材料,功能梯度硬质合金 (Functionally graded cemented tungsten carbide, FGM WC-Co) 的钴梯度是从烧结部位的外表面扩展到内部,所以可以将许多机械性能作良好的结合。例如,具有低钴含量表面区域的功能梯度硬质合金 (FGM WC-Co) 结合了硬化表面及韧化核心来表现出较佳的耐磨性。虽然可以很轻易了解到功能梯度硬质合金 (FGM WC-Co) 的许多潜在优点,然而功能梯度硬质合金 (FGM WC-Co) 的制备是极为困难的挑战。

[0004] 典型的硬质合金是通过真空液相烧结 (Vacuum liquid phase sintering, LPS) 处理来进行烧结。不幸的是,当具有最初钴梯度的硬质合金在进行真空液相烧结处理时,会产生液相钴的相迁移,反而轻易消除了钴的梯度。

【发明内容】

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法,其中该功能梯度硬质合金形成一硬质且耐磨的表面层与一韧化核心以获得一结合耐磨性及韧性的最佳机械性质。

[0006] 本发明的其它目的和优点可以从本发明所揭露的技术特征中得到进一步的了解。

[0007] 为达到上述的目的或是其它目的,本发明采用如下技术方案:一种表面硬化的功能梯度硬质合金的制备方法,包括:制备碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末、压制该碳化钨-钴粉末、烧结该碳化钨-钴粉末、以及在具有渗碳气氛的炉中热处理该已烧结的碳化钨-钴粉末以形成硬质合金,其中热处理步骤后的硬质合金具有一表面层,表面层的钴含量低于硬质合金的一块体的钴含量的名义成分值,以及前述热处理步骤的温度范围是一个固相碳化钨、液相钴及固相钴三相共存的温度范围。以及通过前述制备方法制成一种表面硬化的功能梯度硬质合金,包括:热处理后的硬质合金形成一表面层,且表面层的钴含量低于硬质合金的

一块体的钴含量的名义成分值,以及在热处理的一温度范围中,形成硬质合金的已烧结的碳化钨-钴材料具有固相碳化钨、液相钴及固相钴三相共存。

[0008] 根据本发明一实施例,该功能梯度硬质合金的硬化表面层与韧化核心在 10 到 50 公斤力的负荷下透过标准维氏硬度试验方法可以测定出表面硬度高于其内部中心至少 30 维氏硬度 (Vickers Hardness) 值。

[0009] 根据本发明一实施例,该功能梯度硬质合金复合材料的硬质且耐磨的表面层包含了具有梯度钴含量的碳化钨-钴 (WC-Co),在该表面层的钴含量远低于块体的名义成分中的钴含量。增加钴含量如同是增加表面层的深度,所以钴含量的增加可以达到或甚至是优于复合块体的一特定深度中的名义成分。表面层后方的复合材料内部是材料的块体,具有钴的名义成份。制备此种功能梯度硬质合金复合材料的方法包括在富含碳的气体中热处理已烧结的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料。为了完成热处理,可以在同样的烧结过程中增加一个标准烧结热循环的步骤或在烧结过程完成后分开进行热循环。因为该热处理必须在一段温度范围内进行,所以碳化钨 (WC) 会与液相钴共存,就像与固相钴共存一样。该功能梯度硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料在热处理前透过亚化学计量可以量测出碳的名义含量,但因为该功能梯度硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料的碳含量够高,所以该功能梯度硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料在热处理过程及烧结过程之中或之后的任何时间里的任何温度下都不会出现 η 相。

[0010] 根据本发明一实施例,功能梯度硬质合金的制备方法包括:制备碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末、压制该碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末、烧结该碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末,以及在一段特定的温度范围内,利用具有渗碳气氛的渗碳炉热处理该烧结碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末,其中热处理后的硬质合金的表面层的钴含量低于材料块体中钴的名义成份值。

[0011] 根据本发明一实施例,硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料在烧结之前具有亚化学计量的碳含量。

[0012] 根据本发明一实施例,硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末的亚化学计量的碳含量是高于碳化钨-钴 (WC-Co) 材料在热处理过程及/或烧结过程之中或之后的任何时间里的任何温度下构成 η 相的碳含量。

[0013] 根据本发明一实施例,渗碳气氛是一种气体渗碳混合物,最好是以范围从 1000 到 10 的 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比的甲烷 (CH_4)-氢 (H_2) 混合物形成,但最好的范围是从 600 到 100 之间。

[0014] 根据本发明一实施例,烧结处理及热处理可以设计成皆在同一炉中实行,而无需在烧结步骤后从该炉中移走材料,且热处理步骤可以在温度 1300°C 中施行。

[0015] 根据本发明一实施例,热处理步骤可以在温度 1260°C 与 1300°C 之间施行。

[0016] 渗碳热处理的温度范围可以设计成能让固相碳化钨 (WC)、液相钴及固相钴三相共存的温度范围。

[0017] 根据本发明一实施例,烧结处理及热处理可以设计成在分开的两个炉中施行,也就是两个分开的热循环。

[0018] 根据本发明一实施例,功能梯度硬质合金可以设计成包括一硬化表面层及韧化核心。

[0019] 根据本发明一实施例,功能梯度硬质合金的表面层的钴含量可以设计成低于块体

内部的钴含量或功能梯度硬质合金中钴含量的名义平均成分值的 90%。

[0020] 根据本发明一实施例,增加功能梯度硬质合金的钴含量的作用就如同是增加表面深度,可以到达或大于该功能梯度硬质合金的钴含量的平均名义成分值,该功能梯度硬质合金的表面层厚度可以大于 10 微米。

[0021] 根据本发明一实施例,该功能梯度硬质合金的表面层厚度可以小于功能梯度硬质合金整体或有关尺寸的 10%。

[0022] 根据本发明一实施例,功能梯度硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末包含钛、钽、铬、钼、铌、钒元素及 / 或钛、钽、铬、钼、铌、钒各元素的碳化物的其中之一或组合。

[0023] 为了让本发明的上述内容能更明显易懂,下文特举较佳实施例,并配合所附图式,作详细说明如下:

【附图说明】

[0024] 图 1 是一个功能梯度硬质合金复合试样的钴含量量表,其中功能梯度硬质合金是在 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比 = 200 的气氛中以 60 分钟的时间及 1300°C 温度成形且成形时表面的钴含量是减少的。

[0025] 图 2 是钨-钴-碳 (WC-Co-C) 体系的三元相图的中间部位,其中形成 10% 的钴含量。

[0026] 图 3 是一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 的功能梯度硬质合金试样的钴分布结构图,其中显示该烧结 $10Co_{(C)}$ 试样进行渗碳气氛处理之前在处理温度 1400°C、1300°C 下的钴分布,及以 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 气体分压比 = 200、60 分钟处理时间及 1250°C 温度进行渗碳气氛处理后的钴分布。

[0027] 图 4a 是一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 的块体试样的剖面的扫描电镜图像,其中该试样还未进行渗碳气氛处理。

[0028] 图 4b 是一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 的块体试样的剖面的扫描电镜图像,其中显示该试样是以 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比 = 200、60 分钟处理时间及 1300°C 温度进行渗碳气氛处理,且图 4(b) 的左边显示该试样的表面。

[0029] 图 5 一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 的试样的钴分布结构图,其中显示该试样通过各种 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比且保持 60 分钟、1250°C 温度的渗碳气氛来进行热处理。

[0030] 图 6 是一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 试样的钴分布结构图,其中显示该 $10Co_{(C)}$ 试样已经通过 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比 = 200、且各保持 15、60、120 及 180 分钟的 1250°C 温度的渗碳气氛来进行热处理。

[0031] 图 7 是一架构图,其中显示经过 1300°C 的渗碳气氛处理下的碳含量分布与液相钴的体积分数分布。

【具体实施方式】

[0032] 下列各实施例的说明是参考附加的图式,用以例示本发明可用以实施的特定实施例。本发明所提到的方向用语,例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」等,仅是参考附加图式的方向或为便于说明及理解。因此,使用的方向用语是用以说明及理解本发明,而非用以限制本发明。

[0033] 本发明涉及一种表面硬化的功能梯度硬质合金及其制备方法,是利用液相烧结来制备硬质合金且该液相烧结可以是现有的标准方法,这些标准方法例如包括:制备碳化钨-钴(WC-Co)粉末且该粉末为碳化钨、钨、碳及钴等粉末的混合、以及将这些粉末压制在一起。在其它实施例中,这些粉末可以利用一些现有技术来压制,像是单轴冷压法。

[0034] 在粉末压制完后,可以利用一些标准的烧结工艺来烧结这粉末,如在真空中保持1400°C的温度。现有的烧结工艺可以制备出一均匀的硬质合金,也就是碳化钨(WC)基体中钴的数量是均匀分布在整个试样中。但是在本实施例中,除了通过前述标准的烧结工艺之外,可以多增加一个用于制备功能梯度硬质合金(Functionally graded cemented tungsten carbide, FGM WC-Co)的步骤,这步骤其实是一种热处理的步骤。这个热处理步骤可以在同一个烧结炉中施行,而无需从烧结炉中移走试样,或者是在另一个不同的烧结炉中施行一分开的热循环(Thermal cycle),也就是另一分开的热处理流程。藉此,利用本发明制备的功能梯度硬质合金可以形成高度硬化及高度耐磨的表面层与韧化的核心,其中通过10到50公斤力负荷下的标准维氏硬度试验方法测定出该硬化表面层的硬度是高于材料内部中心的硬度至少30维氏硬度(Vickers Hardness)值。

[0035] 在本实施例中,硬质合金的高度硬化及耐磨表面层包含了具有梯度钴含量的碳化钨-钴(WC-Co),且这表面层的钴含量远低于块体的名义成分(Nominal Composition)中的钴含量,这名义成分是指这材料的平均成分,而不论这成分是否均匀(Homogeneous)或有梯度。钴含量的增加如同是表面层深度的增加,所以钴含量的增加可以达到或甚至是优于复合块体的一特定深度中的名义值。在表面层后方的复合材料内部,也就是材料块体,具有钴含量的名义平均值。表面层的钴含量是少于钴含量的名义平均值的90%。表面层的深度是定义成从表面层到一特定深度之间的厚度,且在该特定深度中钴的组成梯度上升到等于块体内部的钴组成,表面层的厚度必须大于10微米(Microns)。

[0036] 为了制备前述材料,依据本发明之一实施例的功能梯度硬质合金的制备方法的各项步骤将在以下说明。

[0037] 本发明可以利用现有的标准制备流程来制备碳化钨-钴(WC-Co)粉末的混合物,其中该碳化钨-钴(WC-Co)粉末具有亚化学计量(Substoichiometric)的碳含量或者对于现有技术而言是属于亚化学计量中的贫碳(Carbon deficient),这碳化钨(WC)的亚化学计量的碳含量配比是重量的6.125%。在增加钴的数量后,碳的总含量可以视钴的含量作比例上的减少,所以碳化钨-钴(WC-Co)复合材料的亚化学计量的碳含量可以表示成 $C_{S-COMP} = 6.125 \times (1 - wt\% Co / 100)$ 。举例而言,如果该碳化钨-钴(WC-Co)复合材料的钴含量是10wt%,该碳化钨-钴(WC-Co)复合材料的亚化学计量的碳总含量(C_{S-COMP})是5.513wt%。但依据本发明制备的该功能梯度硬质合金的碳化钨-钴(WC-Co)的起始粉末混合物的碳含量必须小于此碳总含量(C_{S-COMP})。

[0038] 依据本发明一实施例,该起始粉末的碳含量是高到足以使该硬质合金的碳化钨-钴(WC-Co)复合材料在经过热处理过程及烧结过程中或之后的任何时间里的任何温度下都不会出现 η 相, η 相是一种不需要的钨及钴的脆性复合碳化物,具有典型的 Co_3W_3C 配比,这个 Co_3W_3C 配比在碳总含量过低的时候会形成。没有 η 相的硬质合金复合材料的最低碳总含量可以用 C_{η} 来表示,在钴含量增加时此最低碳总含量(C_{η})反而会随之降低。举例而言,如果该碳化钨-钴(WC-Co)复合材料的钴含量是10wt%,该碳化钨-钴(WC-Co)复

合材料的最低碳总含量 (C_{II}) 会是 5.390wt%。因此,对于钴含量 10wt% 的硬质合金,该碳化钨-钴 (WC-Co) 起始粉末混合物的碳总含量应该是在 5.390wt% 到 5.513wt% 之间的范围内。换句话说,依据本发明的碳化钨-钴 (WC-Co) 起始粉末混合物的碳总含量应该大于最低总碳含量 (C_{II}) 但小于亚化学计量的碳总含量 ($C_{\text{S-COMP}}$)。

[0039] 依据本发明一实施例,热处理必须在一特定的温度范围内执行,该特定温度范围是指一种三相共存温度范围可以使固相碳化钨 (WC) 与液相钴的共存如同与固相钴共存一样,这是一个确认有取得重要钴梯度的重要因素。一般而言,热处理的温度可以是 1250°C 到 1300°C 之间的温度范围内。当数种其它过渡元素如钒 (V)、铬 (Cr)、钽 (Ta)、铌、钛 (Ti) 及钼 (Mo) 的碳化物加入时,加热温度应该偏低,因为三相共存温度范围变低。因此,在其它实施例中,形成硬质合金的碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末可以包含钛、钽、铬、钼、铌、钒元素及 / 或钛、钽、铬、钼、铌、钒各元素的碳化物的其中之一或组合。

[0040] 依据另一发明精神的热处理必须在渗碳气氛 (Carburizing atmosphere) 中执行,且这渗碳气氛可以选用多种气体,该多种气体可以在高于 1 大气压力 (atm) 到低于 160 托 (torr) 之间的气压范围中混合。如果使用甲烷与氢气的混合物,该混合物的 $(P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4}$ 分压比值是与该混合物的渗碳能力成反比,且分压比值不能大于 1000。所以依据本发明的实施例,该渗碳气氛可以是一种由 $(P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4}$ 分压比范围从 1000 到 10 的氢 (H_2) 及甲烷 (CH_4) 构成的渗碳气体混合物,也可以是一种由 $(P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4}$ 分压比在范围 600 到 100 之间的氢 (H_2) 及甲烷 (CH_4) 构成的渗碳气体混合物。

[0041] 依据另一发明精神的热处理可以作为其中一新增步骤加入一标准烧结循环中,而无需从烧结炉中移走试样。换句话说,所需的功能梯度硬质合金 (FGM WC-Co) 复合材料可以利用粉末在单一热循环中生产出来,这是因为钴梯度形成的动力学速率 (Kinetic rate) 够快的缘故。如果需要的话,也可以分开使用两个热处理流程。

[0042] 以下即是本发明原理的详细说明。图 2 是一种钨-钴-碳 (WC-Co-C) 体系的三元相图的中间部位,该钨-钴-碳 (WC-Co-C) 体系包含 10% 的钴含量且形成一碳化钨、液相钴及固相钴共存的三相区域。在形成三相相平衡 (Three-phase equilibrium) 的温度范围中,该液相钴的体积分数 (Volume fraction) 是碳含量的函数。例如在 1300°C 时, H 点的液相体积分数是 100%; 反之, L 点的液相体积分数接近零。因此,如果有一个碳化钨-钴 (WC-Co) 复合材料的碳含量梯度越过这两点 H 和 L 之间的范围,也会形成该液相体积分数的梯度,且此种液相体积分数的梯度会造成液相钴的相迁移。依据本发明,在一渗碳气氛中以热处理充分硬质合金 (WC-Co) 材料的试样,即可形成碳梯度,且如图 2 所示,此碳化钨-钴 (WC-Co) 材料应该具有一少于 C_{II} 且最好是少于 C_{I} 的起始碳含量。经由渗碳热处理,在接近碳化钨-钴 (WC-Co) 材料表面之处的碳含量会小幅度增加,致使该材料表面及其内部之间形成碳梯度,以及使接近碳化钨-钴 (WC-Co) 材料表面的液相钴体积分数显著的增加。材料表面的液相钴的增加将会破坏液相钴的分布平衡且会诱导钴元素从液相钴较多的表面区域迁移到液相钴较少的核心区域。因此,藉由渗碳热处理,材料表面的低钴含量将创造出连续的钴梯度。

[0043] 以下将以数个实施例说明本发明的技术方案,其中虽以钴含量占整体重量 10% (即 10wt%) 的碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末为例加以说明但不因此限定本发明的权利范围,本发明的技术方案仍可应用在其它具有不同钴含量的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料。例如,具

有 6% 到 25% 的钴的名义成分值范围的碳化钨-钴 (WC-Co) 材料仍可使用相同的梯度及流程。此外,可理解到的是,其中的钴元素可以部份或全部被其它过渡元素如镍 (Ni) 及 / 或 鐵 (Fe) 所取代。

[0044] 表一示范碳化钨-钴 (WC-Co) 粉末的成份,其中 $10\text{Co}_{(C)}$ 代表经由亚化学计量量出钴的总含量是 10wt%。事先将钨粉加入工业碳化钨 (WC) 及钴粉中以降低其碳总含量。接着通过磨碎机 (Attritor mill) 将这粉末混合物在庚烷 (Heptane) 中碾磨四小时后形成球状。将碾磨好的粉末置于旋转蒸发器 (Rotovap) 中以 80°C 干燥。然后通过冷压法以 200Mpa 的压力将粉末压制成数个具有 $2 \times 0.5 \times 0.7\text{cm}^3$ 大小的绿色致密试样。接着将这些绿色致密试样置于真空中以 1400°C 的温度烧结 1 小时。

[0045] 在混合了甲烷 (CH_4) 的氢 (H_2) 的渗碳气氛中,对已烧结的试样施行数次渗碳热处理,且这些渗碳热处理分别在 1400°C 、 1300°C 及 1250°C 三个不同温度下施行。为了在三相区域渗碳以得到前述所需的钴梯度,所以选择 1300°C 作为渗碳热处理的操作温度,但三相区域以外的其它区域则选用另两个温度 1400°C 及 1250°C 来作比较。在碳化钨-钴 (WC-Co) 试样的两相区域中, 1400°C 是典型的液相烧结温度,但在 1300°C 时,该碳化钨-钴 (WC-Co) 体系完全是固相态。在 1300°C 中保持 15 分钟至 180 分钟,可以发现时间会造成影响。为了了解渗碳气氛的影响,使用的气体混合物的氢 (H_2) 对甲烷 (CH_4) 配比变化是在 150 到 300 的 $(P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4}$ 分压比范围中。

[0046] 将数个处理后的试样与数个未经处理的试样作比较,可以测出渗碳气氛的影响。为了分析这些试样,通过抛光以及 Murakami 剂 10 秒腐蚀这些试样的截面,以判断是否有 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 的成分 (即 η 相) 出现。通过能谱仪 (Energydispersive spectroscopy, ESD) 技术可以量测出垂直于试样表面的数个钴浓度分布,其中扫描这些试样截面上一个 $10\mu\text{m} \times 140\mu\text{m}$ 的矩形区域来取得钴含量的每一数据点的平均值,这些数据的标准变化值会少于测得的钴含量的 10%。

[0047] 表一

[0048]

试样	起始的钴总含量 (wt%)	起始的碳总含量 (wt%)
$10\text{Co}_{(C)}$	10.0	5.425

[0049] (钴含量 10wt% 的碳化钨 (WC-10wt% Co) 的亚化学计量的碳含量是 5.513%)

[0050] 温度对钴梯度形成的影响

[0051] 前述烧结试样是分别在 1400°C 、 1300°C 及 1250°C 三个不同温度下施行渗碳热处理。图 3 是一个钴含量 10% ($10\text{Co}_{(C)}$) 的烧结试样的钴分布结构图,其中显示在一 $(P_{\text{H}_2})^2/P_{\text{CH}_4}$ 气体分压比为 200 的固定渗碳气氛中温度的影响,且该热处理温度的保持时间为 60 分钟。如图 3 所示,在温度 1300°C 下处理的试样会出现连续的钴梯度如同是表面层深度但未经处理的试样的钴含量分布是呈现扁平状的,其中在大约 $80\mu\text{m}$ 深度的钴含量从 4% 增加到 12%,再深入该试样内部,可以发现该钴含量是逐渐达到名义成分值的钴含量。

[0052] 在进行热处理之前,烧结试样的微观结构 (如图 4a 所示) 是不均匀的且它既非游离碳,也不是 η 相。在进行热处理后,从试样表面向内发展成梯度结构 (如图 4b 所示)。这烧结试样的表面区域的微观结构是比试样内部的结构明显且具有较少的钴含量。因为没

有从中发现游离碳,这代表在渗碳过程中没有过度渗碳。

[0053] 然而如图 3 所示,试样在 1400℃与 1250℃的两个处理温度中没有形成钴梯度。当试样的处理温度为 1400℃(即液相烧结温度)且处于与 1300℃热处理相同的渗碳气氛中时,试样表面会形成数量显著的游离碳但没有出现钴梯度。此外,当试样的处理温度为 1250℃(即液相烧结温度)且处于前述相同渗碳气氛中时,试样的微观结构会从起始状态起了小变化,它既不是钴梯度也不是游离碳相。这结果代表通过以液相钴及固相钴共存温度的渗碳热处理,将可发展出没有游离石墨或 η 相的钴梯度结构。为了显现出形成钴梯度的数种其它因素,可以选用 1300℃作为热处理温度。

[0054] 渗碳气氛的气体对比对钴梯度形成的影响

[0055] 因为试样表面到内部的碳含量梯度可以诱导液相迁移,渗碳气氛中碳的化学势相对于试样中碳的化学势在逻辑上是一个重要的因子。为分析碳化学势的影响,利用 300 到 150 的 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比范围来改变氢 (H_2) 与甲烷 (CH_4) 的配比,从而控制渗碳热处理的气氛,其中以 1300℃的温度持续 60 分钟热处理该烧结试样(如图 1)。

[0056] 图 5 是一个钴含量 10% ($10Co_{(C)}$) 的试样的钴分布结构图,其中该试样通过各种 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比且保持 60 分钟、1250℃温度的渗碳气氛来进行热处理。如图 5 所示。该试样在各种气氛条件下形成的钴梯度都显示出类似的走向,唯这些钴梯度的深度及幅度都不一样,其中需要注意的一点是,在这些通过渗碳气氛处理的试样上没有发现游离石墨。在每一个连续的钴浓度分布中,钴梯度的幅度是被定义成最高钴含量及最低钴含量之间的差值。通过增加混合气体中甲烷 (CH_4) 的体积分数 (Volume fraction),会在较深的表面深度中形成具较大幅度的钴梯度。通过 300 或 200 的 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比的渗碳气氛的处理,从试样的表面深度到核心的钴含量会稳定增加,直到钴含量接近一名义成分值 (Nominal value)。但是对于通过 175 及 150 的 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 气氛分压比处理的试样而言,钴含量会先逐步增加,从试样表面的最低钴含量到达一个峰值且该峰值明显的大于块体的名义成分值(如图 5 所示);接着,该钴含量会逐步减少降到名义钴含量。从中可以理解的是,碳扩散与液相迁移两过程并发下的动力学速率 (kinetic rate) 会限定在名义成分钴含量以上的钴含量的建立。根据上述结果可理解到,渗碳气氛的各种甲烷 (CH_4) 的氢 (H_2) 的气体配比会显著的影响钴梯度的形成。通过 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比为 150 的渗碳气氛处理,在试样的表面深度大约 350 微米 (Micros) 处的钴含量会从 4%变为 20%。

[0057] 保持时间对钴梯度形成的影响

[0058] 热处理时间对钴梯度形成的影响也是一个重要的层面。依据本发明的实施例,试样是通过 $(P_{H_2})^2/P_{CH_4}$ 分压比为 200 且保持在固定温度 1300℃的固定渗碳热处理,且保持时间从 15 分钟变成 180 分钟。图 6 绘出每一个处理过的试样的钴梯度。类似前述的走向,从试样的表面深度向内到核心的钴含量会稳定增加,直到钴含量接近名义值。其次,可以发现到钴梯度的深度及幅度两者随着热处理时间而增加。此结果清楚的说明,通过渗碳热处理已烧结的试样,可以创造出硬质合金的试样表面区域中的钴梯度。钴梯度的形成可能会受到下列两个处理过程的结果影响:(1) 由于碳含量梯度构成的碳扩散;以及(2) 如同碳含量的作用,液相钴的体积分布梯度诱导出液相钴的相迁移。有关钴梯度形成的机制可以参考图 7 所示。

[0059] 正如前述,依据本发明,通过渗碳热处理处理已烧结的试样,可以创造出硬质合金

的试样表面区域中的钴梯度。这结果类似于美国专利公告第 5, 453, 241 号、第 5, 549, 980 号及第 5, 856, 626 号介绍的双相结构 (Dual Phase, DP) 梯度硬质合金制备过程产生的结果。

[0060] 在现有双相结构 (Dual Phase, DP) 梯度硬质合金制备过程中需要 η 相的出现, η 相存在于渗碳热处理之前与之后, 经由 η 相与碳产生反应以形成碳化钨 (WC) 及钴 (Co), 这反应会释放很多液相钴, 造成局部区域中钴含量的瞬态增加, 瞬态增加的钴含量会迁移且形成一钴梯度层。如同之前的说明, 若碳化钨 - 钴 (WC-Co) 复合材料出现 η 相会导致脆性的问题, 特别是不利于成品。为了消除整个碳化钨 - 钴 (WC-Co) 复合材料的脆性问题, 表面层要作得够厚, 依次限制表面层结构的影响。利用现有双相结构梯度硬质合金制备过程的制备品具有一硬化表面及一较硬且较脆的核心。相反的, 依据本发明之制备的碳化钨 - 钴 (WC-Co) 复合材料具有一硬化表面及一个较软且较有韧性的核心。此外, 依据本发明之制备的硬质合金不需要将其表面层加到很厚。事实上, 为了获得耐磨性及韧性的最佳结合, 具有梯度钴成份的表面层厚度应该少于整个厚度或复合材料相关尺寸的 10%。

[0061] 此外, 依据本发明的起始粉末混合物的碳含量是高于最低碳总含量 (C_{η}) 且此碳化钨 - 钴 (WC-Co) 复合材料在烧结处理及 / 或热处理过程中或之后的任何时间及任何温度下不包含 η 相。

[0062] 此外, 依据本发明的硬质合金的碳化钨 - 钴 (WC-Co) 复合材料是在三相共存温度范围中施行渗碳热处理, 但现有双相结构 (Dual Phase, DP) 梯度硬质合金制备技术是依靠使用液相烧结温度的热处理, 其中液相烧结温度是一种二相共存温度范围。

[0063] 本发明已由上述相关实施例加以描述, 然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是, 已公开的实施例并未限制本发明的范围。在本发明权利要求书的基础上所做的任何的等效修改或变更均应该包括于本发明的范围内。

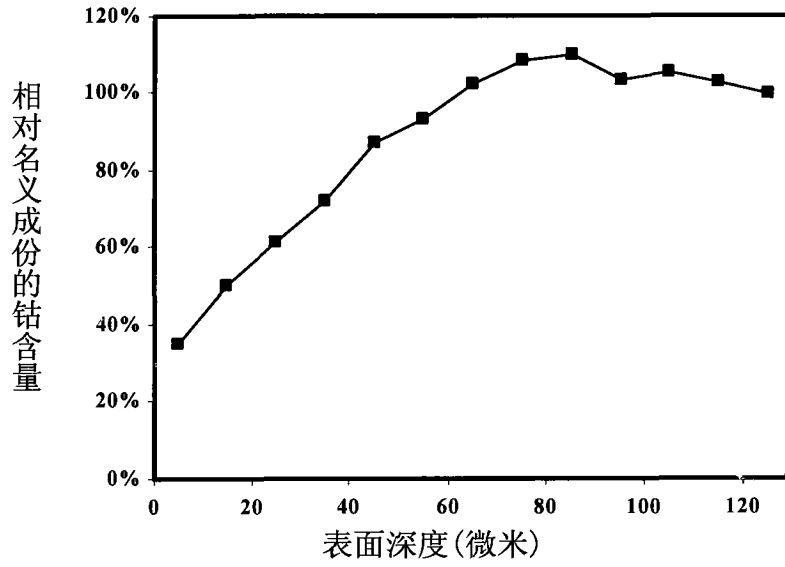


图 1

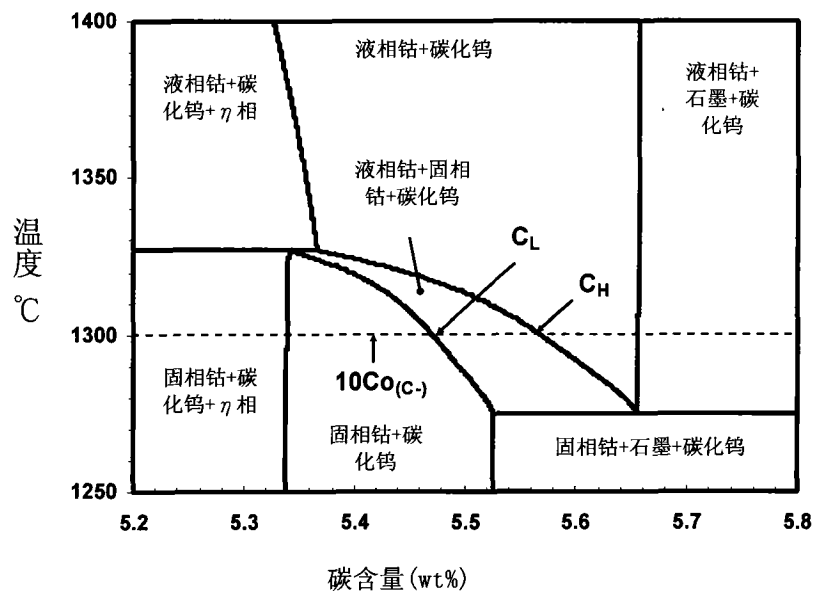


图 2

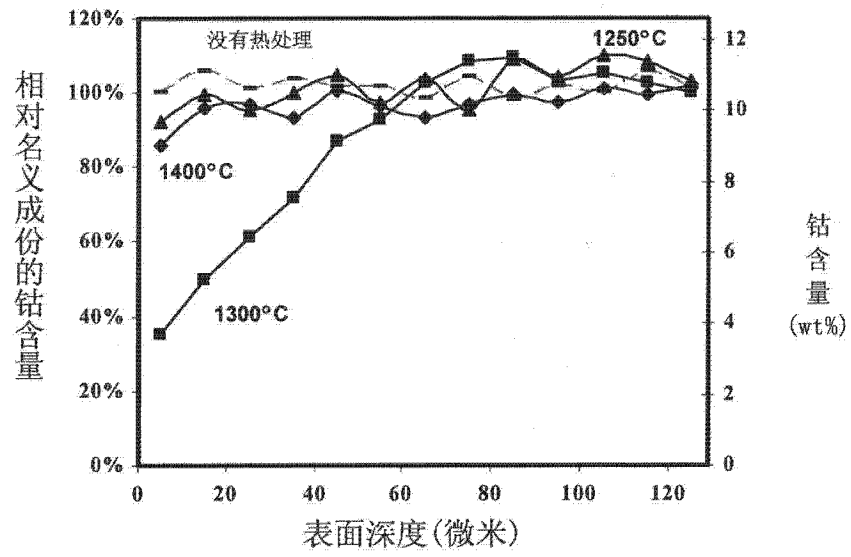


图 3

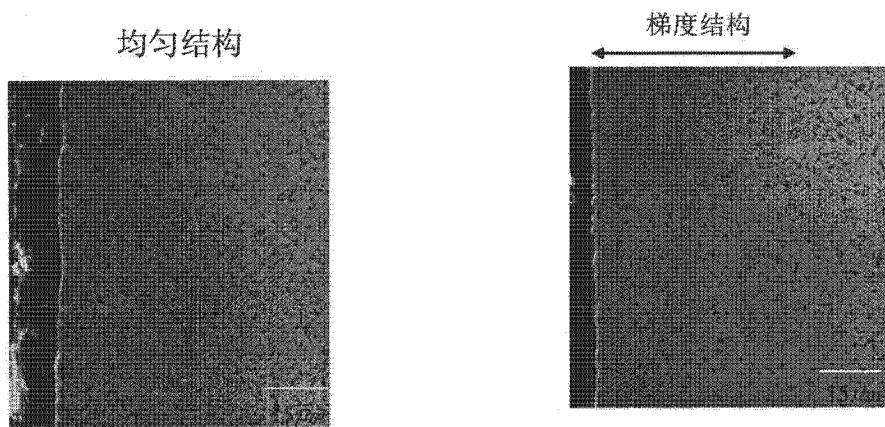


图 4a

图 4b

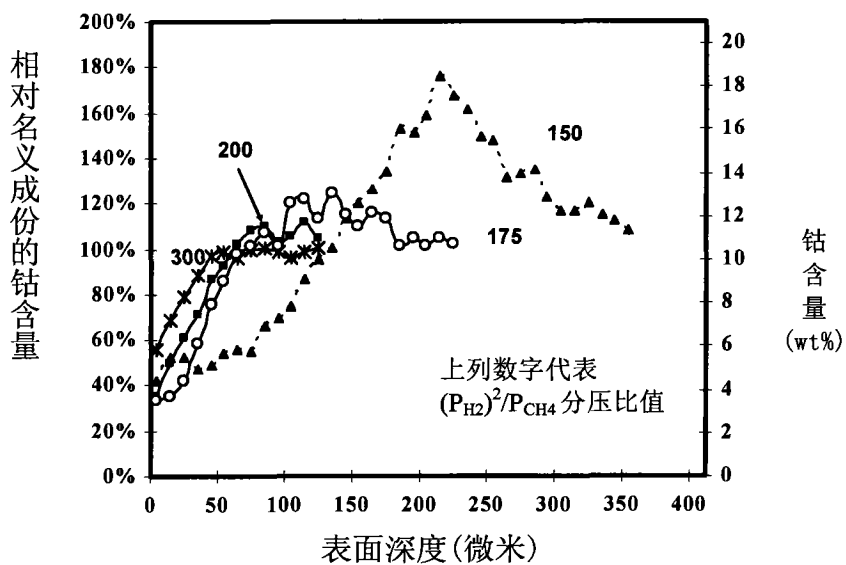


图 5

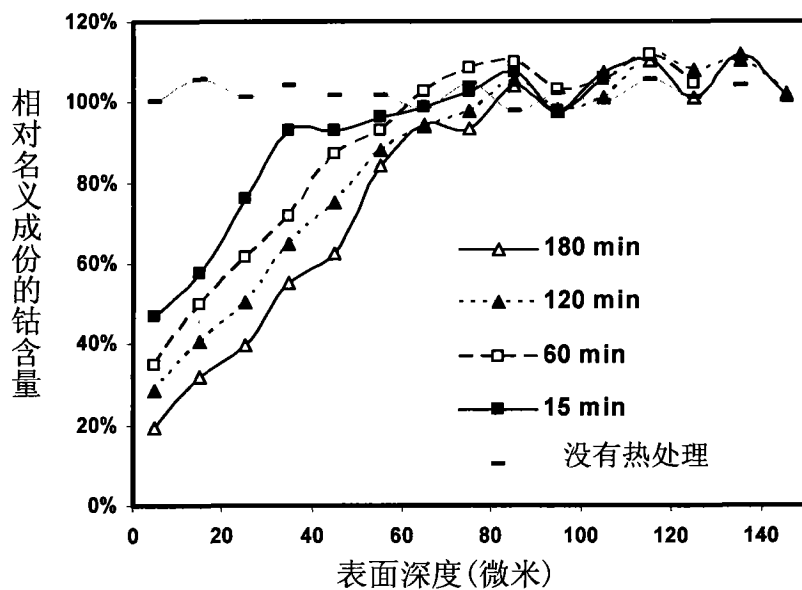


图 6

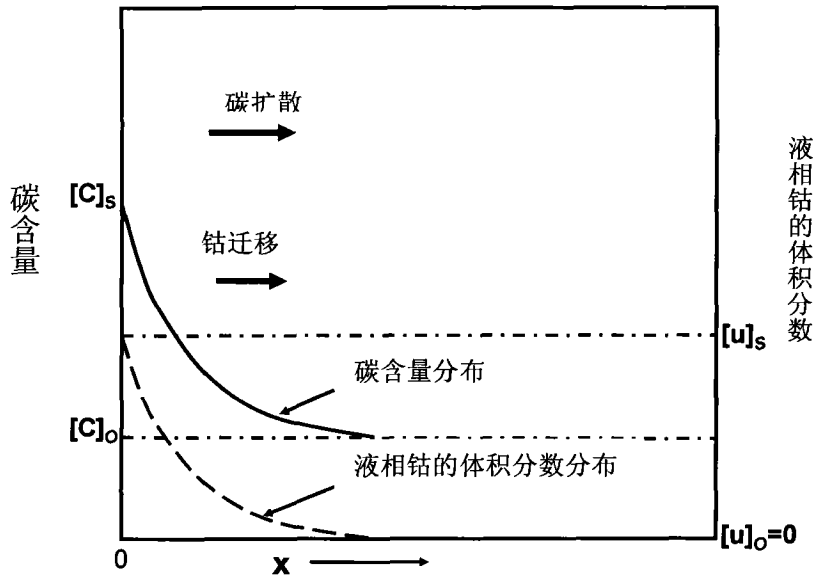


图 7