



金刚石工具用 FeCoCu 预合金粉组成 对烧结特性的影响

谢德龙¹, 万 隆¹, 宋冬冬¹, 王 帅², 林 峰², 吕 智²,
方啸虎², 潘晓毅², 秦海青², 陈 超², 肖乐银²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;

2. 中国有色桂林矿产地质研究院 广西超硬材料重点实验室,
国家特种矿物材料工程技术研究中心, 桂林 541004)

摘 要: 通过共沉淀法制备不同 Fe-Cu 配比的 FeCoCu 预合金粉, 并对其微观结构进行表征与分析。同时, 对 3 种粉体进行不同温度下的烧结实验和对烧结试样块进行力学性能及磨损质量损失进行测试, 并对预合金粉与金刚石的界面结合情况进行探讨。结果表明: 预合金粉中形成了 Co_3Fe_7 、 $\text{CoFe}_{15.7}$ 、 FeCu_4 等中间相, 在一定程度上实现合金化。3 种预合金粉末的形状均为不规则状, 粉末颗粒较细, 且相互连接, 表面疏松, 有利于烧结。3 种预合金粉中单质相仍占有较大比例, 单质对比对烧结体性能有重要影响。Fe 含量增加时, 试样的理想烧结温度及烧结体力学性能均升高。Fe-Cu 配比会对微观结构产生重要影响, 胎体对金刚石以机械包镶为主, 结合 XRD 及 Raman 光谱可知, 与预合金粉烧结后的金刚石表面发生石墨化。

关键词: FeCoCu 预合金粉; Fe-Cu 配比; 微观结构; 烧结胎体; 力学性能

中图分类号: TG454

文献标志码: A

目前, 在大部分金刚石工具如锯片、钻头、绳锯等的生产过程中, 均使用了相当比例的预合金粉^[1]。预合金粉的最大优点在于每个粉末颗粒都包含了各种组元, 均匀性相当好, 因此在使用预合金粉时, 将从根本上避免成分偏析, 将显著提高金刚石工具胎体的多种优异性能。HAN 等^[2]指出由于预合金化降低了烧结过程中金属原子扩散所需的激活能, 将有效降低烧结温度和缩短烧结时间, 从而降低了金刚石工具的生产成本。

钴基预合金粉的研究应用最为广泛^[3-4], Co 不仅抗弯强度高, 而且对碳材料和碳化物的润湿性、粘结性都最好^[5-6], 但由于 Co 价格昂贵, 属于国家战略性物质, 不适合在金刚石工具中大量使用。铁与钴同处一族, 在很多性能上与钴接近, 但铁价格低廉, 不足钴的 1/50, 资源上的优势及显著的经济效益使铁取代钴成为金刚石工具行业上的一个热点^[7-8]。Cu 具有良好的成型性和压制性, 且其相对熔点较低, 易于和其

他元素形成合金^[9]。FeCoCu 预合金粉的研究一直是个热点。

在现有的 FeCoCu 预合金粉体系中, 钴的含量相对较高, 普遍在 20%以上, 不仅占用了大量钴资源, 而且提高了金刚石工具的生产成本, 因此, 开发出低钴甚至无钴预合金粉具有重要意义。另外, 在共沉淀过程中, Fe、Co、Cu 三元素间会形成固溶体及中间相化合物, Fe-Cu 不同配比会对预合金粉的微观结构及其烧结产生作用^[10], 但关于 Fe-Cu 对比对 FeCoCu 预合金粉的结构及烧结性能的影响鲜见报道。本文作者通过共沉淀法制备出 3 种低钴含量的 FeCoCu 预合金粉, 并进行了各自的烧结实验, 对 Fe-Cu 对比对预合金粉的结构、烧结、磨损质量损失及金刚石把持力进行了分析。并通过 XRD、Raman 光谱对预合金粉与金刚石的界面结构进行了探讨, 为低钴含量的预合金粉在金刚石工具中的应用及提供理论依据和实验基础。

基金项目: 广西自然科学基金面上项目(2013GXNSFAA019320); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 1348008-3); 中色集团科技开发项目(2013KJJH11); 桂林市科学研究与技术开发计划项目(20140104-4, 20150105-1); 广西区直科技型企业产业化项目(2013-1-20); 国家自然科学基金资助项目(51375157)

收稿日期: 2015-04-08; **修订日期:** 2015-10-22

通信作者: 万 隆, 教授, 博士; 电话: 0731-88823540; E-mail: wanlong1799@163.com

1 实验

1.1 FeCoCu 预合金粉的制备

实验采用常规共沉淀法制备预合金粉。按表 1 中的各元素质量配比称取相应的氯化物原材料, 分别溶于去离子水中, 形成 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等水化合物, 混合配制成浓度为 1.0 mol/L 的水溶液, 另外配制浓度为 1.0 mol/L 的草酸溶液。将金属盐溶液和草酸溶液通过加液釜以相同速率分别加入到反应釜中进行共沉淀反应, 反应温度为 50 °C, 充分搅拌后加入氨水溶液调整反应溶液的 pH 值, 使其保持在 2 左右, 反应 20 min 后再静置沉淀 2 h, 获得 FeCoCu 复合草酸盐沉淀物。沉淀物经过过滤、清洗、锻烧和还原, 得到所需要的预合金粉。

表 1 预合金粉中各元素名义成分

Table 1 Nominal mass fraction of per-alloyed powers

Sample No.	Mass fraction/%		
	Fe	Cu	Co
A	25	60	15
B	45	40	15
C	65	20	15

1.2 预合金粉的热压烧结

根据每种预合金粉的理论密度和石墨模具的体积, 计算出理论投料量, 经装料、冷压成型后, 将试样置于国产真空热压烧结炉内烧结, 真空度为 0.1 Pa, 压力为 25 MPa, 烧结温度分别为 700、750、800、850、900 °C, 烧结保温保压时间为 6 min, 烧结试样的尺寸规格为 30 mm×12 mm×6 mm。

1.3 力学性能测试及结构表征

采用 TH300 型洛氏硬度计和 CMT4304 型液压万能材料试验机分别测试胎体试样的硬度和三点抗弯强度; 用日本 D/max-rA10 型 X 射线衍射仪对预合金粉末进行物相分析, 确定粉末的相结构及组成; 用日本 JSM-6700F 型扫描电镜观察预合金粉及烧结试样断口的形貌; 用德国 STA-449C 型热分析仪对预合金粉进行差热分析检测(条件: 采用空气气氛, 升温速率 10 °C/min; 升温至 1200 °C 结束); 分别测定空白胎体与含 30%(体积分数)金刚石颗粒的胎体试样的三点抗弯强度, 从而间接计算金刚石结合剂对金刚石的包镶强度, 用强度损失率 σ 来表示, 其计算公式如下:

$$\eta = \frac{\sigma_B - \sigma_D}{\sigma_B} \times 100\% \quad (1)$$

式中: 所用金刚石的粒度为 0.39 μm , σ_B 为不含金刚石的胎体的三点抗弯强度; σ_D 为含 30%(体积分数)金刚石的胎体的三点抗弯强度。

采用排水法测量胎体试样的密度, 并通过排水法测定的密度与理论密度的比值求得相对致密度, 它是试样烧结致密程度的重要指标。

采用 DHM-1 型砂轮磨耗试验机测试胎体的磨损质量损失。磨损质量损失是指在相同的测试条件下, 与相同的 SiC 砂轮对磨, 然后测定被磨试样的质量损失。在统一的测试条件下, 在相同的时间内, 与相同的砂轮对磨的胎体磨损量越少, 则胎体的耐磨性则越好; 反之, 则胎体的耐磨性越差。本实验选用 30 mm×12 mm×6 mm 不含金刚石的空白烧结胎体试样与标准 SiC 砂轮对磨来计算磨损质量损失。砂轮的线速度为 25 m/s, 测试时间为 60 s, 测定 5 个试样然后取平均值。磨损质量损失的计算公式如下:

$$m = m_1 - m_2 \quad (2)$$

式中: m 即为磨损质量损失; m_1 为试样在对磨前的质量; m_2 为试样与砂轮对磨后的质量。

以试样 C 为例, 研究 FeCoCu 预合金粉与金刚石的界面生成物。将含 30% 金刚石颗粒的胎体试样放入浓盐酸中浸泡 72 h, 完全溶去 FeCoCu 预合金粉, 将酸浸泡出的金刚石用蒸馏水反复洗涤, 最后放置于超声波中, 振荡 3 min 后得到所需要的金刚石试样。用日本 D/max-rA10 型 X 射线衍射仪对纯金刚石及烧结后的金刚石进行物相分析, 用 LABRAM-010 型激光拉曼光谱仪测试两种金刚石的 Raman 谱。

2 结果与讨论

2.1 预合金粉 XRD 分析

图 1 所示为 3 种不同配比的预合金粉的 XRD 谱。由图 1 可知, 不同配比的预合金粉不仅有 Fe 和 Cu 单质相, 而且都形成了 Co_3Fe_7 、 $\text{CoFe}_{15.7}$ 、 FeCu_4 金属间化合物。在预合金粉中, 随着 Cu 含量的降低和 Fe 含量的升高, 单质 Cu 及 Fe-Cu 中间相的含量明显降低, 当 Cu 含量降低为 20%(质量分数)时, 从 C 曲线上可以观察到 Cu 及 FeCu_4 的衍射峰强度非常微弱, 说明 Fe-Cu 的配比变化对其形成的中间相的含量有直接影响。Fe-Cu 的配比及中间相生成物含量会对预合金粉的性能造成较大影响^[1]。Co 的含量为 15%(质量分数),

但单相在图上没有显示, 原因为 Co 和 Fe 为同族元素, 在共沉淀过程中易于和 Fe 形成中间相, 导致晶格畸变, 晶格常数发生变化, 因此在图谱上得到的是 Co 和 Fe 的合金相。

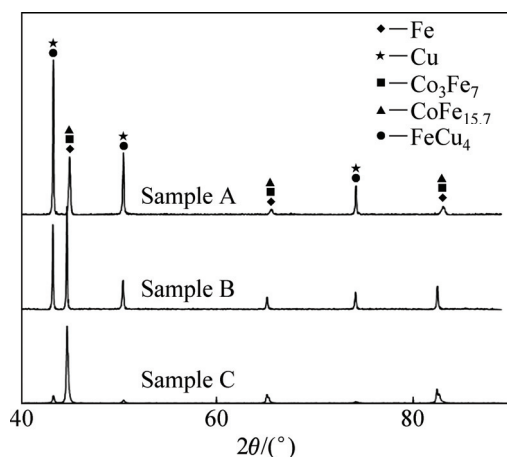


图 1 预合金粉 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of pre-alloyed powders

2.2 预合金粉 SEM 分析

图 2 所示为 3 种预合金粉末形貌。由图 2 可以看出, 3 种预合金粉末的形状均为不规则状, 粉末颗粒较细, 且相互连接, 表面疏松。由于粉末比表面积大, 故活性高, 可降低烧结温度。3 种预合金粉末中, 试样 A 预合金粉的颗粒最粗, 其费氏粒度约为 $9.2\ \mu\text{m}$; 试样 C 预合金粉的颗粒最细, 其费氏粒度约为 $5.2\ \mu\text{m}$; 而试样 B 预合金粉末的颗粒粒度居中, 其费氏粒度约为 $8.7\ \mu\text{m}$ 。粉末粒度的差异是由于在相同条件下, 还原前驱体制备预合金粉末时, 含 Cu 量高的预合金粉末前驱体比含 Cu 量低的预合金粉末前驱体更易于被还原, 且含 Cu 量高的预合金粉末比含 Cu 量低的预合金粉末的再结晶温度更低^[12], 粉末颗粒之间出现再结晶以及晶粒长大的作用更强, 所以含 Cu 量越高, 其粒度就越粗。

2.3 DTA 差热分析

图 3 所示为 3 种配比的预合金粉的 DTA 差热曲线图。由图 3 可知, 不同配比预合金粉在 $980\ ^\circ\text{C}$ 之前比较稳定, 曲线上没有出现明显的热量变化, 说明在此温度前预合金粉没有发生太大变化。在 $980\ ^\circ\text{C}$ 和 $1110\ ^\circ\text{C}$ 时有两个明显的吸热峰。结合三者间的二元相图可知, $980\ ^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-Fe}$ 向 $(\alpha\text{-Co}, \gamma\text{-Fe})$ 的转变; 在 $1096\ ^\circ\text{C}$ 时, 发生的是 FeCu 的包晶反应; 在 $1112\ ^\circ\text{C}$ 时, 发生了 CoCu 的包晶反应, 因此, 在 $1110\ ^\circ\text{C}$ 时发生了明显的吸热峰。试样 A 由于铁的含量较低, 所以铁的

相转变较弱, 在图 3 上表现为无峰值出现。试样 B 由于铁、铜的比例接近, 因此, 不仅有 Fe 的相变吸热峰, 也有明显的 Cu 的包晶反应峰。试样 C 由于铁含量增加, 因此, 铁的峰值很强。铜含量下降导致 Cu 的吸热峰

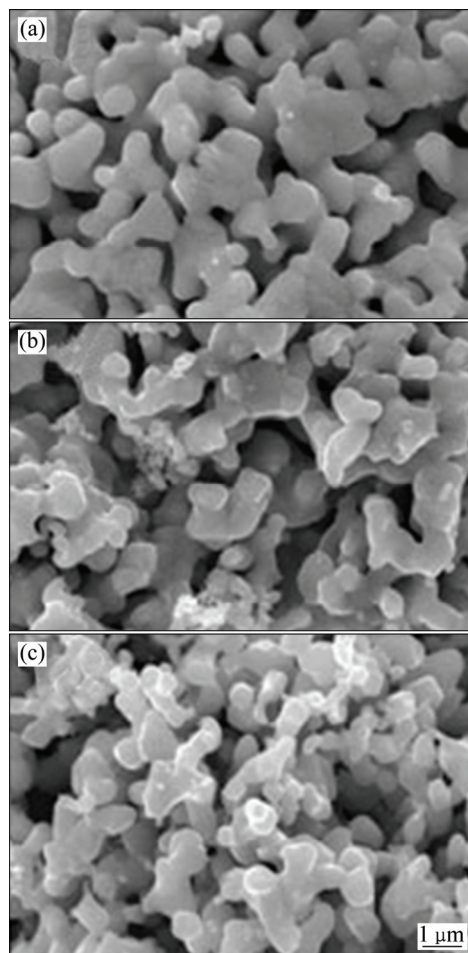


图 2 预合金粉 SEM 像

Fig. 2 SEM images of pre-alloyed powders: (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

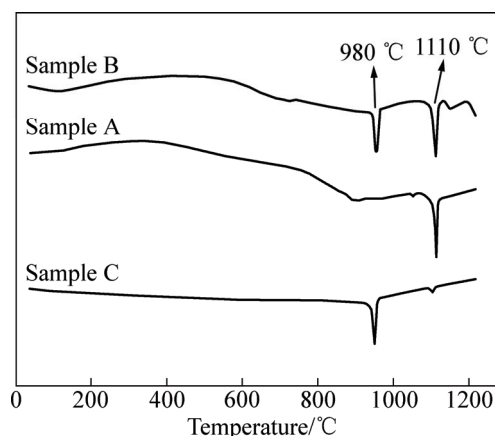


图 3 预合金粉 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of pre-alloyed powders

几乎消失。结合图 1 中的 XRD 可以说明：虽然 3 种配比的预合金粉都形成了金属间化合物，但单质相还是占有一定比例的。预合金粉的烧结性能与其单质配比有重要关系。形成的合金相虽然对预合金粉的性能有重要影响，但主要还是由 Fe、Cu 配比决定的。

2.4 烧结胎体力学性能分析

不同配比的预合金粉在不同烧结温度下的性能如表 2 所列。

图 4 所示为 3 种预合金粉末不同烧结温度下的力学性能曲线图。从表 2 和图 4 中的相对密度数据可以看出，三者的相对密度均随烧结温度的升高而小幅度增加，但是在达到一定值后变化很小。据粉末冶金烧

结理论，随着烧结温度的升高，烧结的过程会进行的更加充分，使得孔隙尺寸和孔隙总数逐渐减少，因而，烧结体的密度和相对密度逐渐增大。当烧结达到一个相对平衡状态时，孔隙由于变小从而变得相对较稳定，因此，相对密度趋向于一个稳定值而变化不大^[13]。由图 4 还可以看出，试样 A、B、C 随着 Cu 含量的降低相对密度也较小，这是由于 Cu 的熔点较低(为 1083.4 ℃)，在预合金粉末中 Cu 的含量越高，就越能降低烧结温度，促进烧结致密化。

由图 4 中的抗弯强度曲线可知，试样 C 的强度最大，试样 A 的强度最小，这是由 Fe 和 Cu 的配比关系决定的。试样 A 中 Cu 的含量最高，而 Cu 是一种软质材料，发生塑性变形需要的应力较小，所以抗弯强度低。当铜的含量下降时，情形正好相反。另外，3

表 2 不同预合金粉不同烧结温度下的力学性能

Table 2 Mechanical properties of powders sintered at different sintering temperatures

Sample No.	Relative density/%					Three point bending strength/MPa					Hardness/HRB				
	700 ℃	750 ℃	800 ℃	850 ℃	900 ℃	700 ℃	750 ℃	800 ℃	850 ℃	900 ℃	700 ℃	750 ℃	800 ℃	850 ℃	900 ℃
A	98	98.25	98.43	98.51	98.55	1150	1220	1190	1080	1017	92	95	91	89	85
B	97.22	97.41	97.66	97.7	97.76	1289	1413	1487	1349	1220	101	103	106	97	96
C	97.02	97.34	97.43	97.48	97.50	1338	1536	1657	1716	1422	97	104	107	111	99

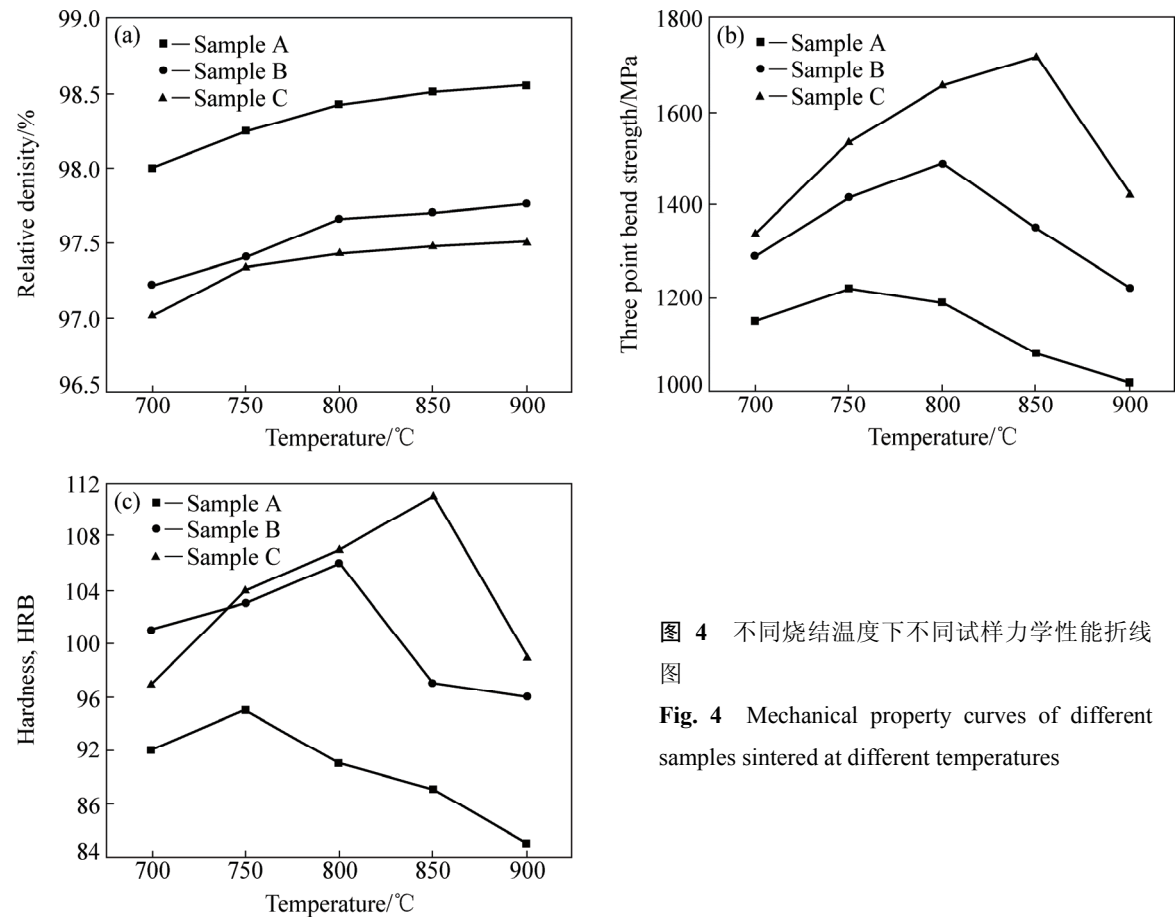


图 4 不同烧结温度下不同试样力学性能折线图

Fig. 4 Mechanical property curves of different samples sintered at different temperatures

种配比的预合金粉在不同烧结温度下的抗弯强度变化规律也基本相似,均随着烧结温度的升高而增大,在烧结温度超过一定值后,三者的抗弯强度又随烧结温度的升高而下降。其中试样 A 的抗弯强度最大值出现在 750 ℃,试样 B 出现在 800 ℃,试样 C 出现在 850 ℃。当烧结温度偏低时,烧结不充分,导致其抗弯强度值较低;但烧结温度过高时,又容易造成试样的晶粒尺寸的长大。据 Hall-Petch 公式可知

$$\sigma_y = \sigma_i + kd^{-1/2} \quad (3)$$

式中: σ_y 为试样的强度; σ_i 、 k 为常数; d 为晶粒尺寸,随着晶粒尺寸 d 的增大,硬度三点抗弯强度逐渐减小。在本实验中,随着烧结温度的升高,烧结试样的晶粒尺寸逐渐长大,因而其强度值下降。其中,试样 A 的最佳烧结温度较低,是由于 Cu 的含量较高,而铜的烧结温度又较低,所以降低了整个预合金粉的烧结温度。当铜的含量逐渐下降而铁的含量逐渐升高时,就出现了试样 B、C 预合金粉烧结温度升高的趋势。

由表 2 及图 4 还可以看出,硬度的变化基本上与 3 点强度变化规律相似,硬度由大到小依次为试样 C、试样 B、试样 A,这是由其铜铁的不同含量决定的。不同烧结温度下,试样的硬度值也呈现先增大趋势,当达到某一值后又下降,这与 3 点抗弯强度的原因是一样的,都是由于晶粒尺寸长大造成的。

2.5 磨损质量损失分析

表 3 所列为 3 种预合金粉烧结试样的磨损质量损失数据。其烧结在各自较理想工艺条件下进行。

表 3 不同预合金试样磨损质量损失

Table 3 Wear mass loss of per-alloyed powers

Sample No.	m_1/g	m_2/g	m/g
A	18.71	13.27	5.44
B	18.14	14.79	3.35
C	17.78	16.15	1.63

由表 3 可知,随着 Cu 含量的降低及 Fe 含量的增加,试样的磨损质量损失数值呈变小趋势,即试样的耐磨性变得更好。当与 SiC 砂轮对磨时, SiC 磨粒在与试样接触面上首先有一定的压入深度。当砂轮高速旋转时, SiC 磨粒吃入到试样中,对试样起到一种“犁削”作用。由于 Cu 塑性能力强,属于软质材料,当 Cu 含量较高时,这种压入深度及“犁削”作用会更加明显,因此,在相同测试条件下,试样会被 SiC 砂轮磨削掉更多质量。随着 Fe 含量的增加,试样的硬度及

强度上升,试样抵抗 SiC 磨粒压入及磨削能力提高,即试样的耐磨性变好。测试数据也表明对于 FeCoCu 预合金粉体系而言其耐磨性与力学性能有一定的对应关系。

2.6 烧结试样断口形貌分析

图 5 所示为 3 种不同配比的预合金粉的 SEM 像,其中试样 A 的烧结温度为 750 ℃,试样 B 的烧结温度为 800 ℃,试样 C 的烧结温度为 850 ℃,由于在选定的温度下 3 种试样都具有最理想的力学性能。由图 5 可知,试样 A 具有典型的韧窝状断裂特征,这是由于 Cu 含量过高而导致,在试样 A 中, Cu 的名义成分为

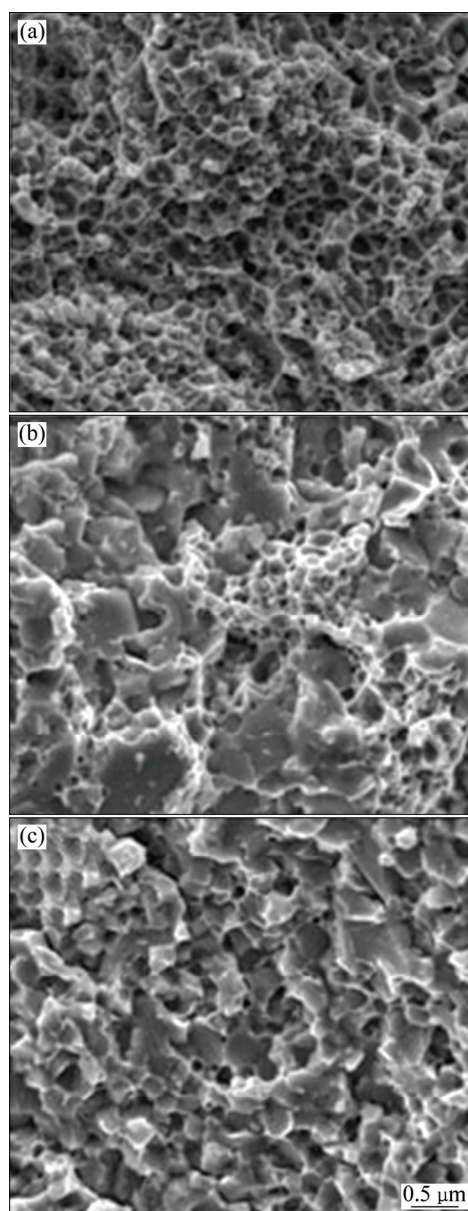


图 5 不同试样空白胎体断口形貌图

Fig. 5 Fracture morphologies of different powders blank matrix: (a) Powder A; (b) Powder B; (c) Powder C

60%, 是一种主体相。由于 Cu 的韧性很好, 塑性变形能力很强, 在受力时容易发生变形, 形成裂纹并扩展, 并通过相互连接及长大形成韧窝。试样 B 中能明显观察到两种断裂特征: 韧窝断裂和穿晶断裂。在试样 B 中, Fe 的含量增加, 导致试样的强度上升, 在受力时不容易形成裂纹并扩展成为韧窝, 当应力增加到一定程度时, 晶粒发生破裂并迅速在晶粒内部扩展导致发生穿晶断裂, Fe 含量越高, 此现象就越明显。试样 C 中穿晶断裂较多, 韧窝断裂较少, 和前面的原因是一样的。

2.7 含金刚石试样断口形貌及界面生成物分析

表 4 所列为 3 种试样在最佳烧结温度下的强度损失率。数据表明: 试样 C 对金刚石的包镶能力较强, 而试样 A 对金刚石包镶能力最弱。

表 4 金刚石包镶能力值

Table 4 Diamond holding strength data

Sample No.	Sintering temperature/ ℃	Strength of blank matrix/MPa	Strength of diamond contained matrix/MPa	Diamond intention/%
A	750	1220	830	31.97
B	800	1487	1180	20.65
C	850	1716	1450	15.5

图 6 所示为最佳烧结温度下 3 种含 30% 浓度金刚石的断口 SEM 像。由图 6 可知, 不同试样胎体在与金刚石接触时都有一定的间隙, 说明对金刚石的包镶主要以机械包镶为主。图 7 所示为与试样 C 预合金粉烧结前后的金刚石的 XRD 及 Raman 谱。由图 7 中的 XRD 图可知, 烧结前后的金刚石试样在 $2\theta \approx 44.2^\circ$ 位置处有明显的衍射峰, 其对应的是金刚石的(111)晶面^[14]。不同的是, 与预合金粉烧结后的金刚石在 $2\theta \approx 26.6^\circ$ 位置处也出现了一个明显的峰, 这是石墨对应的(002)面的衍射峰^[15]。由拉曼谱线可知, 未经烧结的金刚石只在 1332 cm^{-1} 处存在一尖锐的拉曼峰, 该峰对应为金刚石晶型特征峰^[16]。与预合金粉烧结后的试样不仅存在着 1332 cm^{-1} 处的金刚石晶型特征峰, 而且在 1580 cm^{-1} 处、 2700 cm^{-1} 处也出现了特征峰。 1580 cm^{-1} 处称为石墨的 G 峰, 是由 sp^2 碳原子间的拉伸振动引起的^[17]。 2700 cm^{-1} 处是由石墨碳原子中两个具有反向动量的声子双共振跃迁引起的^[18]。XRD 及 Raman 谱可以说明, 与预合金粉反应后的金刚石表面发生了石墨化。

结合图 6 和 7 可知, 金刚石包镶能力差异在于: 首先, 当含金刚石试样在受力时, 烧结致密度高、力学性能好的胎体不仅能为金刚石提供更好的支撑作用, 而且能更好地传递分散应力^[19], 所以能承受相对较大的应力而不断裂, 在宏观力学上表现为含金刚石试样的 3 点抗弯强度相对较高, 即胎体对金刚石有较好的包镶能力。其次, Fe 是石墨化元素, 随着 Fe 含量升高及烧结温度增加, 则金刚石表面更易于石墨化, 金刚石表面的粗糙不平导致与预合金粉结合比较紧密, 从而提升胎体对金刚石的包镶能力。这与图 6 中试样 A 中的金刚石表面比较光滑、试样 B 中的金刚石有明显的刻蚀, 试样 C 中金刚石表面基本上被预合金粉所包覆的情况相吻合。

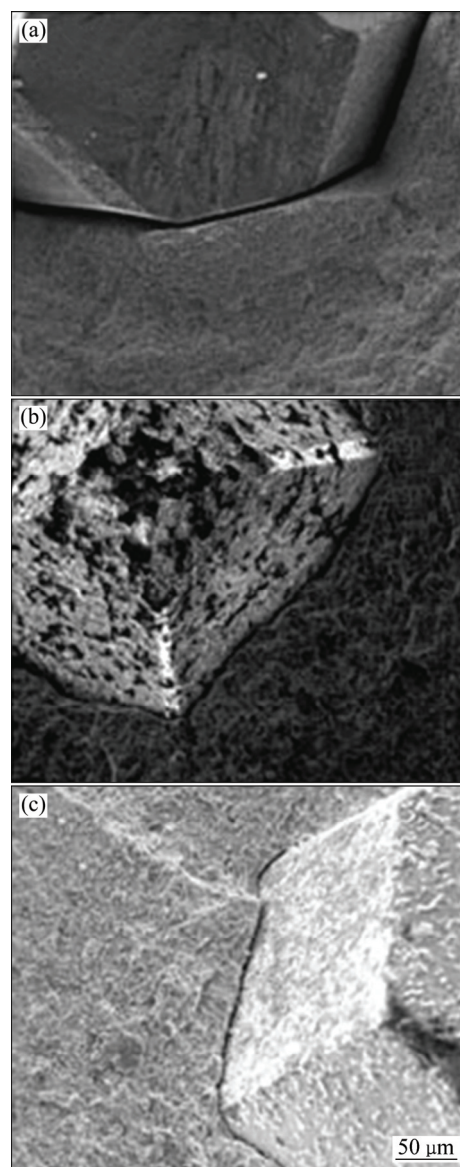


图 6 含金刚石试样断口 SEM 像

Fig. 6 SEM images of diamond contained matrix: (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

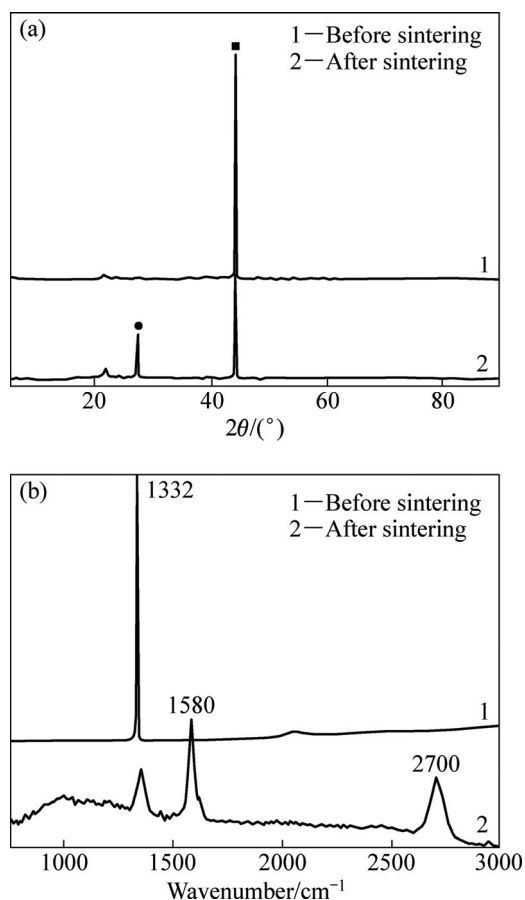


图7 纯金刚石烧结前后金刚石的XRD与Raman光谱图

Fig. 7 XRD and Raman spectra of diamond before and after sintering: (a) XRD; (b) Raman

3 结论

1) 共沉淀法生产的不同配比的FeCoCu预合金粉一定程度上实现了合金化, XRD表明预合金粉形成Co₃Fe₇、CoFe_{15.7}、FeCu₄等中间相。当Fe、Cu二元素配比不同时, 预合金粉的成分与微观结构会有很大的变化。SEM结果表明: Cu含量较低时, 粉末粒度更细一些。

2) DTA差热分析表明: 虽然3种配比的预合金粉都形成了合金相, 但单质相仍然占有一定比例。预合金粉的烧结性能与其单质配比有重要关系。

3) 由于Fe、Cu配比的不同, 预合金粉的最佳烧结温度会有一定的差异, 力学性能也相差很大; 当铁含量较高时, 其最佳烧结温度会相应提高, 而预合金粉的硬度、三点抗弯等力学性能值也最大。

4) 不同对比对预合金粉烧结体的显微组织有重

要影响。SEM结果表明: 当Cu含量较高时, 断口形貌以韧窝断裂为主; 当Fe含量较高时, 以穿晶断裂为主。

5) 随着铁含量的升高, 预合金粉胎体对金刚石的把持力提高, 强度损失率下降。SEM结果表明: 把持力以机械包镶为主, XRD及Raman光谱表明与预合金粉烧结后的金刚石表面存在着石墨化现象。

REFERENCES

- [1] 杨展. 预合金粉胎体钻头性能的研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(1): 71-75.
YANG Zhan. Performance of diamond bit matrix fabricated by pre-alloyed powder materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013, 34(1): 71-75.
- [2] HAN P, XIAO F R, ZOU W J, LIAO B. Influence of hot pressing temperature on the microstructure and mechanical properties of 75%Cu-25%Sn alloy[J]. Materials and Design, 2014, 53: 38-42.
- [3] LI W S, ZHANG J, WANG S C, DONG H F, LI Y, LIU Y. Characterizations and mechanical properties of impregnated diamond segment using Cu-Fe-Co metal matrix[J]. Rare Metals, 2012, 31(1): 81-87.
- [4] AN K. Pressure assisted master sintering surface of Co, Cu and Fe powder mixture[J]. Powder Technology, 2013, 234: 117-122.
- [5] 杨理清, 张延军, 罗文来. 元素Cu对Co基配方的性能影响[J]. 超硬材料工程, 2012, 24(4): 9-13.
YANG Li-qing, ZHANG Yan-jun, LUO Wen-lai. Influence of element Cu on the performances of Co-based formulation[J]. Superhard Material Engineering, 2012, 24(4): 9-13.
- [6] 黄艳华, 贺跃辉, 谢志刚, 向波. 金刚石工具用Ni-Co合金粉末的制备及表征[J]. 超硬材料工程, 2006, 18(5): 1-5.
HUANG Yan-hua, HE Yue-hui, XIE Zhi-gang, XIANG Bo. Preparation and characterization of Ni-Co alloyed powder used in diamond tools[J]. Superhard Material Engineering, 2006, 18(5): 1-5.
- [7] 肖长江, 赵延军, 尚秋元. 烧结工艺对铁基结合剂金刚石节块力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 1068-1071.
XIAO Chang-jiang, ZHAO Yan-jun, SHANG Qiu-yuan. Effect of sintering process on properties of Fe-matrix bonding diamond tool bits[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5): 1068-1071.
- [8] 韩娟, 姚炯彬, 葛启录, 刘一波. 碳含量对高铁基胎体金刚石工具性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2011, 16(4): 625-629.
HAN Juan, YAO Jiong-bin, GE Qi-lu, LIU Yi-bo. Effect of

- carbon content on performances of high iron-based matrix diamond tools[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2011, 16(4): 625–629.
- [9] 涂作腾, 任淑彬, 沈晓宇, 何新波, 曲选辉, 郭佳. 放电等离子烧结法制备金刚石/Cu 复合材料[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2010, 15(1): 59–63.
- GAN Zuo-teng, REN Shu-bin, SHEN Xiao-yu, HE Xin-bo, QU Xuan-hui, GUO Jia. Research on diamond/Cu composites fabricated by spark plasma sintering[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2010, 15(1): 59–63.
- [10] ANDERSON P B, GUEROLD S B, ANA D S, RENAN S G, MARCELLO F. Structure, microstructure and mechanical properties of PM Fe-Cu-Co alloys[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 522–526.
- [11] PALUMBO M, CURIOTTO S, BATTEZZATI L A. Thermodynamic analysis of the stable and metastable Co-Cu and Co-Cu-Fe phase diagrams[J]. *Calphad*, 2006, 30: 171–178.
- [12] 谢志刚, 秦海青, 刘心宇, 王进保, 蒋剑峰. 金刚石制品用 FeCoCu 预合金粉末的制备及应用研究[J]. *材料工程*, 2011(3): 1–5.
- XIE Zhi-gang, QIN Hai-qing, LIU Xin-yu, WANG Jin-bao, JIANG Jian-feng. Study on the preparation of the prealloyed powder and its application for diamond tools[J]. *Materials Engineering*, 2011(3): 1–5.
- [13] 刘兵, 彭超群, 王日初, 王小锋, 李婷婷, 王志勇. 烧结助剂 Y_2O_3 和 Pr_6O_{11} 对 Al_2O_3 陶瓷相对密度和热导率的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(8): 2302–2310.
- LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LI Ting-ting, WANG Zhi-yong. Effect of sintering aids Y_2O_3 and Pr_6O_{11} on relative density and thermal conductivity of Al_2O_3 ceramics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(8): 2302–2310.
- [14] 孙贵磊, 李晓杰, 闫鸿浩. 爆裂裂解可膨胀石墨制备石墨微粉[J]. *新型碳材料*, 2007, 22(3): 242–245.
- SUN Gui-lei, LI Xiao-jie, YAN Hong-hao. Detonation of expandable graphite to make micron-size powder[J]. *New Carbon Materials*, 2007, 22(3): 242–245.
- [15] 王永祯, 王艳, 韩非, 蔡晓岚. 还原热处理对石墨烯薄膜导电性的影响[J]. *新型碳材料*, 2012, 27(4): 266–270.
- WANG Yong-zhen, WANG Yan, HAN Fei, CAI Xiao-lan. The effect of heat treatment on the electrical conductivity of highly conducting grapheme films[J]. *New Carbon Materials*, 2012, 27(4): 266–270.
- [16] FERRARI A C, MEYER J C, SCARDACI V, SHULGA Y M. Raman spectrum of grapheme and grapheme layers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 187401.
- [17] GRAF D, MOLITOR F, ENSSLIN K. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer grapheme[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(2): 238–242.
- [18] 肖海河, 刘洪波, 何月德, 简志敏, 匡加才. 沥青炭包覆微晶石墨用作锂离子电池负极材料的研究[J]. *功能材料*, 2013, 19(4): 2759–2763.
- XIAO Hai-he, LIU Hong-bo, HE Yue-de, JIAN Zhi-min, KUANG Jia-cai. Study on coal-tar pitch carbon coated microcrystalline graphite used as lithium ion batteries anode[J]. *New Carbon Materials*, 2013, 19(4): 2759–2763.
- [19] 戴秋莲, 徐西鹏, 王永初. 金属结合剂对金刚石把持力的增强措施及增强机制评述[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(3): 465–468.
- DAI Qiu-lian, XU Xi-peng, WANG Yong-chu. Measures used to improved bonding of diamond to matrix and bonding mechanisms[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 20(3): 465–468.

Effect of composition of FeCoCu pre-alloyed powders on sintering characters used for diamond tools

XIE De-long¹, WAN Long¹, SONG Dong-dong¹, WANG Shuai², LIN Feng², LÜ Zhi²,
FANG Xiao-hu², PAN Xiao-yi², QIN Hai-qing², CHEN Chao², XIAO Le-yin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Superhard Materials, Chinese National Engineering Research Center for Special Mineral Materials, China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, China)

Abstract: The FeCoCu pre-alloyed powders were manufactured by co-precipitation method. The microstructure was characterized, the sintering experiments were carried out, the mechanical properties and wear loss were tested and the combination condition between diamond and the powders was analyzed. The results show that the mesophases, such as Co_3Fe_7 , $\text{CoFe}_{15.7}$ and FeCu_4 , are formulated in the three powders, and all the powders have irregular shapes, interconnected fine particles and large surface areas. Although the solid solutions are formed, the sintering, mechanical properties and mass loss of the three powders are based on the Fe-Cu ratios. With Fe content increasing, the ideal sintering temperatures, hardness and three point bend strength raise. The relative density decreases, the wear loss becomes better. Fe-Cu ratio has important influence on the powders microstructure. The mechanical retention is the main strength in the matrix and graphitization has occurred in the diamond surface after sintering with the FeCoCu pre-alloyed powders.

Key words: FeCoCu pre-alloyed powders; Fe-Cu ratio; microstructure; matrix; mechanical property

Foundation item: Project (2013GXNSFAA019320) supported by General Program of Natural Science Fund of Guangxi Province, China; Project (1348008-3) supported by Plan Program of Scientific Research and Technical Development of Guangxi Province, China; Project (2013KJJH11) supported by Program of Scientific Development of China Nonferrous Metal Mining(group) Co., Ltd.; Project (20140104-4, 20150105-1) supported by Plan Program of Scientific Research and Technical Development of Guilin, China; Project (2013-1-20) supported by Program of Technology Enterprise Industrialization of Guangxi Province, China; Project (51375157) supported by National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-04-08; **Accepted date:** 2015-10-22

Corresponding author: WAN Long; Tel: +86-731-888235540; E-mail: wanlong1799@163.com

(编辑 李艳红)