

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0119- 08

热压金刚石工具材料及其致密化^①

邹庆化¹, 汤凤林², 杨凯华², 段隆臣², 胡国荣³, 孙立鹏⁴

(1. 武汉科技学院 机电系, 武汉 430073; 2. 中国地质大学 工程学院, 武汉 430074;

3. 中国地质大学 材料与化学工程学院, 武汉 430074; 4. 中国地质大学 机电工程学院, 武汉 430074)

[摘 要] 讨论了热压金刚石工具材料的包镶力和致密性。建立并运用热压金刚石工具材料热压烧结后期的密度及致密化方程, 分析了热压烧结各主要工艺参量及物理参量。对 Fe, Ni, Co 包镶金刚石, 以及主要粘结相 663Cu, Co, 复合 Fe 粉, 复合 Co 粉等胎体材料进行了差热分析实验, 验证了该密度及致密化方程的正确性, 并用于指导生产实际, 使生产出的热压金刚石工具材料的实际使用性能及其稳定性得到了有效的提高。

[关键词] 金刚石工具材料; 热压烧结; 致密化; 包镶力

[中图分类号] TF 124. 32

[文献标识码] A

金刚石工具材料是采用粉末冶金方法将细小颗粒金刚石与金属粉末热压烧结而成的复合材料烧结体, 分布在胎体中的金刚石由金属基体粘结而固定。当表层金刚石在磨削过程中逐渐磨耗的同时, 内层金刚石不断露出, 包镶金刚石的胎体材料既要牢固地粘结金刚石, 又要与被加工体协调磨损, 以保证金刚石颗粒的不断出刃和充分利用, 从而保证金刚石工具高的切削速度和质量, 这就要求包镶金刚石胎体材料的包镶力和致密性(如孔隙率等)都比较好。所以包镶金刚石颗粒的胎体材料就成为影响金刚石工具性能的关键因素之一。

为论述方便, 在其它成分不变的情况下, 本文作者将胎体成分中含 Fe35% (质量分数, 下同) 或 Co35% 的金刚石工具材料分别称为 Fe 基或 Co 基金刚石工具材料。本研究主要以传统热压烧结工艺生产的 Fe 基和 Co 基金刚石工具材料作为研究对象, 以添加稀土对材料改性作为重要研究手段进行研究。

在分析热压金刚石工具材料密度及致密化方程的基础之上, 通过对材料进行改性, 如改善材料热容、热膨胀系数等物理参量特性的方法来强化金刚石工具(胎体)材料的实际使用性能, 从而在热压烧结过程中提高胎体材料的致密性以及胎体对金刚石的粘结性和包镶力, 使金刚石工具(胎体)材料的孔隙率及抗弯强度等实际使用性能及其相关稳定性有较大的提高。

热压金刚石工具材料是由热压烧结工艺而生产

的, 文献[1, 2]在关于模压及烧结的致密化机理方面做了新的探索性的工作, 但完整的热压烧结理论(特别是热压烧结后期的致密化理论)直到现在, 仍没有重大突破^[3~6]。其中, 热压烧结后期致密化本构关系及相关本构关系分析是热压烧结理论的关键所在, 目前仍未见报道, 材料物理参量与热压烧结理论之间相关关系的研究报道也比较少, 这些因素都使得用热压烧结法生产的金刚石工具材料的实际使用性能难以得到有效提高, 其性能的稳定性也难以得到有效保证^[1, 5]。作者就这些问题做些探索性的工作。

1 实验

1.1 材料

材料使用 74~ 88 μm 的 663Cu 粉, 纯 Fe, Ni, Co 以及 WC 粉等。金刚石采用 295 μm 左右的 MBD₈ 人造金刚石。

胎体配方制备采用 663Cu 做液相粘结相, 同时配以 35%~ 40% 的纯 Fe(或纯 Co)和 15% WC 粉, 其余为 Ni, Mn 粉等。对此配方分别进行加稀土和不加稀土(RE= 0)的混料球磨, 稀土加入主要以掺杂、中间合金粉或共沉淀方式进行, 在混料机上球料质量比例为 1: 2, 混合 10~ 12 h, 将混合后的粉料装入石墨模。最后以 15~ 20 MPa, 800~ 900 $^{\circ}\text{C}$, 2~ 3 min 的工艺在 RJY-50 型热压机上将坯料热压

① [基金项目] 国土资源部九五重点科技项目《物化表面处理和稀土元素对提高金刚石工具性能的应用研究》

[收稿日期] 2001- 01- 08; [修订日期] 2001- 07- 09

[作者简介] 邹庆化(1955-), 男, 教授, 博士。

烧结成型。

1.2 性能测试

试样孔隙率的测定按 JB2870-81 标准进行。测试结果列于表 1。

试样的抗弯强度采用三点弯曲法测试，试样尺寸为8 mm×7 mm×40 mm，横向断裂强度计算公式为： $R_{tr}=3pL/2b^2h$ ，式中 p 为断裂载荷， b 和 h 分别为试样的宽和高， L 为支点间距，实测时两支承点间距取为 $L=24\text{ mm}$ ，测试结果见表 2。

试样硬度测试在洛氏硬度仪上进行，采用 HRC 或 HRB 度量(见表 2)。

2 胎体对金刚石的包镶力与致密性

以 Fe 和 Co 为例，Fe 基金刚石工具材料的实际使用性能普遍不如 Co 基金刚石工具材料，其中

除了 Fe 基胎体中的 Fe 易对金刚石起侵蚀作用、韧性相对较差(如 FeO 在胎体材料界面起到破坏作用，以及 Fe₃C 等 Fe 的碳化物韧性差)等因素外，Fe 基胎体对金刚石的包镶力与致密性远不如 Co 基胎体也是其重要原因之一。研究证明，胎体对金刚石(未镀膜)的包镶主要以机械包镶为主^[6,7]，而机械包镶力的形成是胎体在热压烧结过程的后期冷却时所形成的收缩力所致。其数值的大小与胎体材料的线热膨胀系数和弹性模量有关，可根据式(1)计算^[7]：

$$F=\frac{9.8\Delta LAE}{D}$$

(1)

式中 F —金刚石承受的包镶力，N； ΔL —胎体的收缩量，mm； A —金刚石的断面积，mm²； E —胎体的弹性模量，MPa； D —金刚石的粒径，mm。

由式(1)可知，对于一定粒度的金刚石而言，胎体对金刚石的包镶力取决于胎体线热膨胀系数在高温和低温时的差值(ΔL 表示)，以及胎体的弹性

表 1 含 35% Fe(或 35% Co) 的加稀土和未加稀土金刚石工具材料的孔隙率均值 P

Table 1 Average porosity value P of diamond tools containing 35% Fe (or 35% Co) with rare earth and without rare earth

Group No.	Sample No.	m_1/g	m_2/g	m_3/g	m_4/g	$P/\%$
Without rare earth (I)	1	10.78135	10.9001	11.1293	9.7853	11.0445
	2	11.28985	11.4303	11.6585	10.2215	12.2071
	3	11.5825	11.6229	11.8521	10.4930	3.6927
	4	11.1995	11.2426	11.4718	10.0895	10.0911
	5	10.97895	11.0448	11.274	9.9645	6.2858
	6	10.10835	10.2773	10.5065	9.1783	15.9003
With rare earth (II)	7	10.44895	10.4518	10.681	9.4098	0.2785
	8	10.19115	10.1951	10.4243	9.1684	0.3931
	9	10.54385	10.5503	10.7795	9.5013	0.5046
	10	9.93165	9.9338	10.163	8.9492	0.2214

Note: samples 3, 4 contain 35% Co

表 2 含 35% Fe(或 35% Co) 的加稀土和不加稀土的金刚石工具材料抗弯强度和硬度(金刚石含量 46%)

Table 2 Flexural strength (average value) and hardness among contained matrix composites of 35% Fe (or 35% Co) for diamond tools with and without rare earth and (content of diamonds 46%)

No.	Categories	Average flexural strength/MPa	Average hardness(HRB)
1	RE= 0, contained 35% Fe with the diamond free of film coating	522.36	92.53
2	RE= 0, contained 35% Fe with the diamond film coated	529.61	92.72
3	La= 0.3%, contained 35% Fe with the diamond free of film coating	558.01	93.10
4	La= 0.3%, contained 35% Fe with the diamond film coated	582.04	94.06
5	Ce= 0.3%, contained 35% Fe with the diamond free of film coating	580.25	93.80
6	Ce= 0.3%, contained 35% Fe with the diamond film coated	596.87	96.21
7	RE= 0, contained 35% Co with the diamond film coated	590.83	94.58

模量 E (见表 3), Fe 与 Co 的线热膨胀系数见表 4, Co 在 800 °C 和 20 °C 的线热膨胀系数的差值为 $4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Fe 在 800 °C 和 20 °C 的线热膨胀系数的差值 $\Delta\alpha$ 为 $3.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\Delta\alpha$ 大意味着收缩量 ΔL 也大; 加之 Co 的弹性模量 E 比 Fe 的大, 所以 Fe 作为胎体金属对金刚石的包镶力不如钴, 张力环试验也验证了这一点, 张力环试验测得 Fe 基胎体对金刚石的包镶力为 75.4 MPa, Co 基胎体对金刚石的包镶力为 94.8 MPa。但经验公式 (1) 无法讨论胎体的密度和致密性, 作者将在后面有关密度及致密化问题的讨论中指出: 胎体材料的 $\Delta\alpha$ 及 ΔL 的增大也将使胎体材料的密度及致密性得到极大提高, 这将在后面本研究建立的密度及致密化方程及其有关实验中得到充分的验证。

表 3 Fe 或 Co 的弹性模量

Alloy	Elasticity modulus/ GPa		
	Tension	Shear	Bulk
Fe	208.2	80.65	156.0
Co	211.0	82.60	183.0

表 4 Fe 与 Co 的线热膨胀系数

Table 4 Linear expansion coefficient α		
Temperature/ °C	$\alpha(\text{Co})/(10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\alpha(\text{Fe})/(10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1})$
20	12.2	12.3
100	13.1	12.7
300	14.5	14.6
400	15.9	15.4
700	16.4	15.5
800	16.9	15.7

3 材料的包镶力和致密性的进一步分析

3.1 材料的热分析实验

进行热分析实验的对比试样分别为: Fe、Ni、Co 粉分别包裹金刚石 (未镀膜) 的对比 (见图 1), 663Cu (加稀土) 和纯 663Cu 的对比 (见图 2), Fe (加稀土的 Fe 和纯 Fe) 和纯 Co 的对比 (见图 3), 35% Fe 基复合粉 (加稀土和未加稀土) 和 35% Co 基复合粉的对比 (见图 4)。

热分析设备采用 Perkin-Elmer 公司提供的 DTA-7 型差热分析仪。试样以粉末形态置入设备坩埚, 试样质量 (mg) 精确测定。分析及数据处理完全

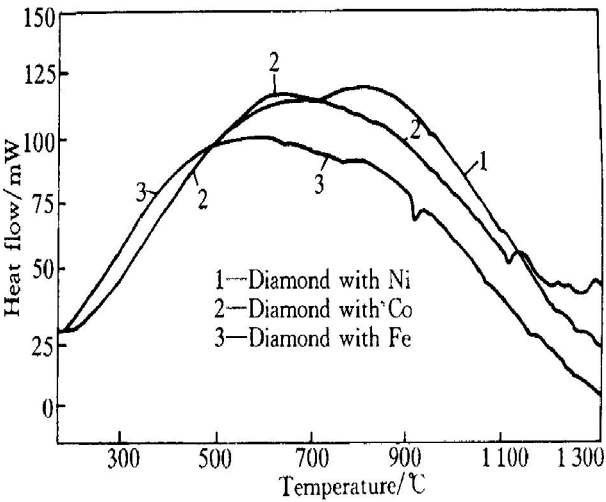


图 1 Fe, Ni, Co 包裹金刚石的 DTA-7 曲线
Fig. 1 DTA-7 curves of Fe, Ni, Co wrapped diamond

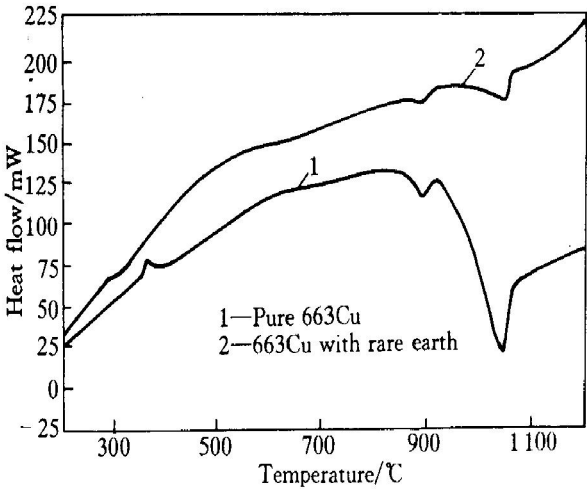


图 2 663Cu 的 DTA-7 曲线
Fig. 2 DTA-7 curves of 663Cu

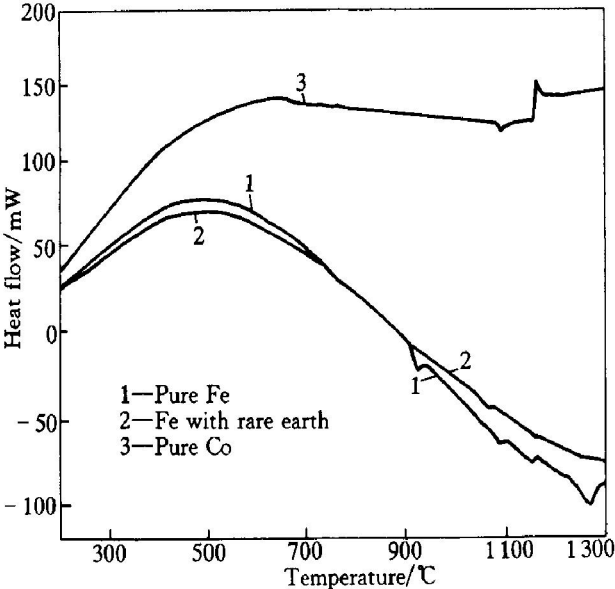


图 3 Fe 与 Co 的 DTA-7 曲线
Fig. 3 DTA-7 curves of Fe and Co

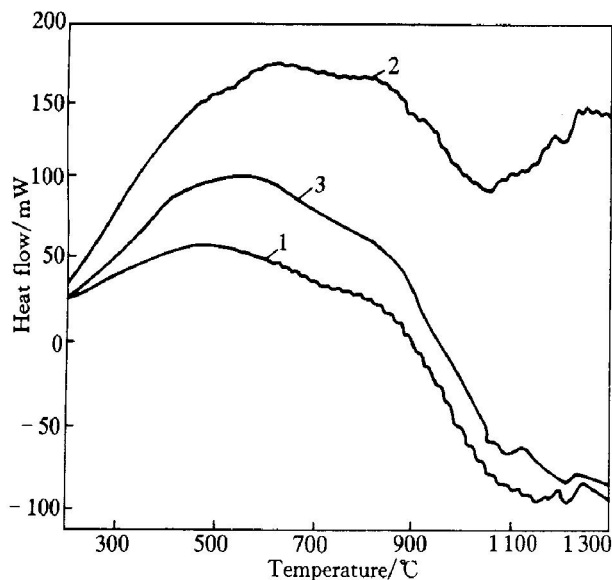


图4 含35% Fe复合粉和
含35% Co复合粉的DTA-7曲线

Fig. 4 DTA-7 curves of contained 35% Fe or
35% Co matrix composite powder

1—Contained 35% Fe matrix composite powder
without rare earth; 2—Contained 35% Fe matrix
composite powder with rare earth;
3—Contained 35% Co
matrix composite powder without rare earth

由计算机控制,对样品状态全过程显示。维持两种模式的可互换性,即DTA(实量显示 ΔT 和温度或时间关系)和DSC(实量显示 dH/dt 与温度或时间关系)两种模式的互换。基线自动校正,任意时刻给出最优基线。测试时采用DSC(热流式)模式,氩气保护,升温速率 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 。为与一般的DTA曲线相区别,下面统一将这种DSC模式下的DTA曲线(DTA in DSC Mode)称为DTA-7曲线。DTA-7热分析曲线中的放热(或吸热)变化升高或温度升高时,相变处的曲线将纯化,峰面积将减小。DTA-7曲线纵坐标值表示材料样品热流功率(热流量)的大小,单位为 mW ($1\text{W}=1\text{J/s}$);横坐标值为温度大小,单位为 $^\circ\text{C}$ 。

3.2 热容和热膨胀系数对包镶力和致密性的影响

DTA-7曲线实质上测定了材料的定压热容 c_p ,相变临界点、过冷度和相变潜热等热物理特性, c_p 值可表示为^[10,11]:

$$c_p = c_{pe} \left[\frac{m_c}{m} \right] \left[\frac{dH/dt - dH_c/dt}{dH_c/dt - dH_e/dt} \right] \quad (2)$$

式中 dH/dt 为放热或吸热功率(mW),也是DTA-7热分析曲线中的纵坐标, m 为样品质量(mg),下标 c 代表参比物(Al_2O_3)的有关参量,下

标 e 代表空试样皿的有关参量。 c_{pe} 、 m 、 m_c 、 dH_c/dt 以及 dH_e/dt 均为已知常量。

特别要指出的是,材料的热容 c_p 与线热膨胀系数 α 成非线性的正比,并且对金属合金等大部分固体材料有^[8]:

$$E = \frac{\gamma c_p}{\alpha(1 + 3\alpha T \gamma)} \quad (3)$$

式中 γ 为Grüneisen参数, E 为弹性模量,这两个参量都是相对稳定的值。 α 为线热膨胀系数。其中 γ 相当稳定,受温度等因素影响小,常温下其数值约为2,例如: $\alpha\text{-Fe}$ 2.10; Ni 2.00; Cu 1.96; Co 1.95; Mn 2.42; W 1.62等。上述各式中,当用 $c_e = c_v$ 和 $c_o = c_p$ 替换时,各式所表达的关系同样成立。

由式(3)可知,当温度 T , γ 及 E 一定时, c_p 越大则 α 越大, c_p 越小则 α 越小。金刚石的线热膨胀系数 α 在常温下很小,但随温度升高时其 α 值却急剧上升。例如,金刚石在 20°C 时 α 值为 $(0.8 \pm 1) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $100 \sim 900^\circ\text{C}$ 时迅速上升到 $1.5 \sim 4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,如果包镶金刚石的胎体材料也具有这种高温 c_p (α)高,低温 c_p (α)低的特性,就会产生非常好的包镶粘结效果。例如这可使胎体与金刚石之间不产生过大的内应力,又可使胎体对金刚石的包镶能力提高而增大材料的整体强度。事实上,高温 c_p (α)高而低温 c_p (α)低时,也就是 $\Delta\alpha$ 值加大, $\Delta\alpha$ 加大也就是胎体收缩量 ΔL 加大,由式(1)可知,当胎体收缩量 ΔL 加大时,将导致胎体对金刚石的包镶力加大,胎体与金刚石之间的裂隙减少,胎体的组织细小而致密(这也可由相变驱动能 Δg 与 c_p 的关系等分析得到验证)、孔隙率大大降低,胎体与金刚石之间也不会产生过大的内应力。

由图1可知,金刚石加Fe在 500°C 以上的 c_p (α)(即纵坐标)比金刚石加Ni或加Co的 c_p (α)小,而在 500°C 以下时,三者的 c_p (α)较为接近,所以金刚石加Fe的相应高低温胎体收缩量 ΔL (α)较小,这说明纯Fe包镶金刚石的能力较Co和Ni差。

由图2可知,以某种添加形态、添加方式和添加量添加稀土,可使胎体材料的粘结相663Cu的 c_p (α)等热物理特性发生符合上述规律的有利变化,加稀土的663Cu在高温的 c_p (α)明显升高,低温的 c_p (α)相对较低,图3中纯Co的DTA-7曲线显示其高温 c_p (α)高、低温 c_p (α)相对较低,这些特点都与金刚石的 c_p (α)变化趋势相符合。这说明用加稀土的663Cu做粘结相和用纯Co做胎体包镶金刚石是非常符合金刚石的 c_p (α)变化规律的。由

图 3 还可看出, 对 Fe 加稀土后进行改性, 使其尽可能有高温时 $c_p(\alpha)$ 高, 而低温时相对较低的特点。

比较 35% Fe 基和 35% Co 基复合粉, 由图 4 可知, 未加稀土的 35% Co 基复合粉的高温 $c_p(\alpha)$ 大、低温 $c_p(\alpha)$ 小的趋势比未加稀土 35% Fe 基复合粉的好, 但加了稀土的 35% Fe 基复合粉高温 $c_p(\alpha)$ 大, 低温 $c_p(\alpha)$ 小的趋势在三者中是最好的。其它参量一定时, $c_p(\alpha)$ 的高低温差值大则说明胎体材料的收缩量 ΔL 也大, 由式(1)可知, 这将使胎体的包镶力加大, 胎体的组织致密、孔隙率降低, 胎体与金刚石之间裂纹及内应力均会减小。这些性质与扫描电镜的测试结果相符合(图 5~ 图 8)。图 5 所示为未加稀土胎体与未镀膜金刚石界面的结合情况, 图 6 所示为加稀土胎体与未镀膜金刚石界面的结合情况。比较图 5 和图 6 可发现, 在金刚石与胎体的界面处, 加稀土的胎体与金刚石(未镀膜)界面之间几乎没有裂隙, 并且界面处组织均匀致密, 熔合性好, 而未加稀土的胎体组织疏松, 与金刚石界面有 0.5~ 1 μm 的大裂隙存在, 互熔程度差, 可见大块 WC(亮区)的不均匀分布, 并且胎体上布满了黑色孔洞(孔隙率高)。而加稀土的胎体组织互熔性及致密性好, 黑色孔洞极少。由图 7 和图 8 可进一步比较胎体的背散射成分像。未加稀土的胎体中, 小黑斑点孔洞布满全图, WC 连成了大块整体存在, 且 WC 分布不均。而加稀土的胎体图中, 小黑斑点孔洞明显减少。WC 分布相对细小而均匀, 663Cu(明), Ni(浅暗)与 WC(亮)的熔合性好,



图 5 未加稀土胎体与未镀膜金刚石界面的 SEM 像
Fig. 5 SEM photograph of boundary between matrix without rare earth and diamond without film coating

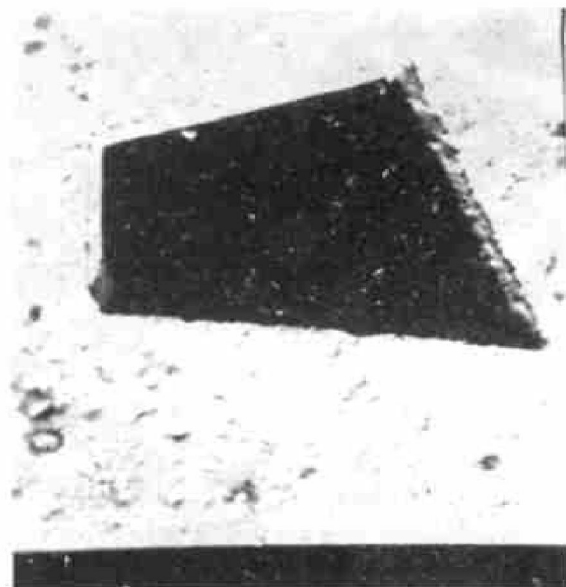


图 6 加稀土胎体与未镀膜金刚石界面的 SEM 像
Fig. 6 SEM photograph of boundary between matrix with rare earth and diamond without film coating

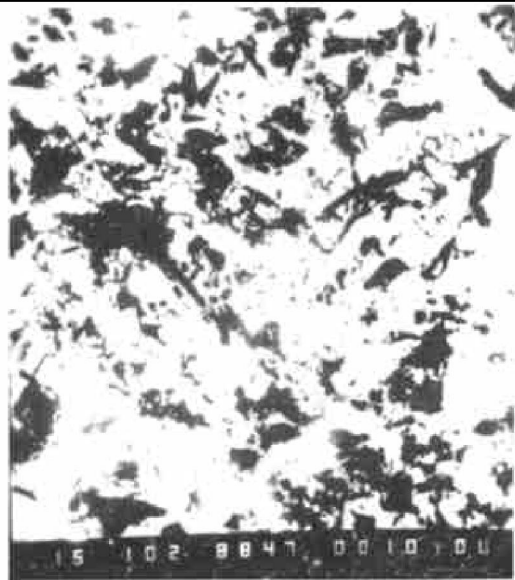


图 7 未加稀土胎体各金属合金元素的背散射像
Fig. 7 COMPO of various metal elements of matrix without rare earth

形成了 663Cu-Ni 和 663Cu-Ni-WC 合金, 组织致密细小。稀土化合物(最亮)呈小球粒弥散于图中, 并与部分 WC(亮)混熔在一起形成白亮色。较大块的 WC(亮)之间被小球粒稀土化合物隔开。而 Fe(暗), Ni(浅暗)组织也更致密、细小、均匀。

这些性质是稀土 Fe 基金刚石工具(胎体)材料的抗弯强度、硬度提高、孔隙率降低的物理本质之一; 也是在以 Fe 代 Co 基础上通过添加稀土达到胎体材料改性的主要作用机理之一; 因为致密化是

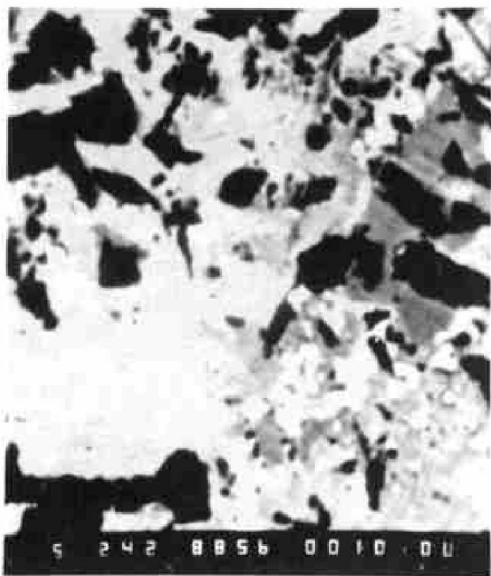


图8 加稀土胎体各金属合金元素的背散射像

Fig. 8 COMPO of various metal elements of matrix with rare earth

改善粉末冶金材料和制品使用性能的关键所在^[3~7], 所以作者在本研究建立了相应的密度及致密化方程, 结合因添加稀土改性而导致材料稳定性问题^[5], 结合差热分析实验, 对稀土添加方式、添加形态及添加量的优化关系做了大量实测检验, 在此基础上, 通过对密度及致密化方程中各物理参量及工艺参量的控制和调节。使热压金刚石工具材料实际使用性能的稳定性有了很大改善。

需要强调的是: 不同的稀土添加方式、添加形态及添加量等都将对胎体材料的重要热物理参量 c_p (α)、相变临界点及过冷度等产生重大影响, 这些影响与材料的致密性密切相关。

3.3 密度及致密化方程

热压烧结是高温低压状态的近似平衡过程, 属热加工, 可不考虑加工硬化, 当材料热压烧结到后期成为连续并考虑材料粘性时, 则在定温时有如下粘弹性本构关系^[3]:

$$\sigma + \tau_e \dot{\sigma} = E(\epsilon + \tau_e \dot{\epsilon}) \quad (4)$$

式中 $\dot{\sigma}$ 和 $\dot{\epsilon}$ 表示应力和应变随时间的变化率, τ_e 和 τ_σ 分别为定应变和定应力状态下的弛豫时间。 τ_e 和 τ_σ 分别为

$$\tau_e = \frac{L}{C}, \quad \tau_\sigma = \frac{L}{C} \left[\frac{E_\infty}{E} \right] \quad (5)$$

式中 C 是与材料性质有关的化学参量, 由实验确定, L 是线性唯象系数, 式(5)中 E_∞ 可写成^[8]:

$$E_\infty = \frac{9Ec_p \rho}{9c_p \rho - E \alpha^2 T} \quad (6)$$

式中 E_∞ 是变形速率无穷大时的弹性模量, E 是变形速率为零时的弹性模量, c_p 是定压热容, ρ 是密度, α 是线热膨胀系数, T 是温度。其中 c_p 与 c_v 的关系为

$$c_v = c_p + P \frac{\partial V}{\partial T} \quad (7)$$

考虑材料的热粘性, 取下列应力关系^[8,9]:

$$\sigma = E\epsilon - \gamma_c \dot{\epsilon} - \frac{\partial \gamma_c}{\partial \epsilon} \bigg|_0 \theta \epsilon + \eta \dot{\epsilon} \quad (8)$$

将式(5)~(7)一起代入式(4), 同时考虑到一些二阶偏导数和 $\frac{\partial c_p}{\partial \epsilon} \bigg|_0$, $\frac{\partial c_p}{\partial \epsilon} \bigg|_0$, $\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} \bigg|_0$ 等参量的实际物理意义后, 略去这些参量不计, 并设定 c_v , α , T , c_p 等参量不随时间变化, 可推得:

$$\rho = \left(\sigma + \gamma_c \dot{\epsilon} + \frac{\partial \gamma_c}{\partial \epsilon} \bigg|_0 \theta \epsilon - \eta \dot{\epsilon} \right)^2 \cdot \frac{\alpha^2 T \left(\frac{\sigma}{E} + \frac{L \dot{\sigma}}{EC} - \epsilon \right) \frac{C}{L \epsilon}}{\epsilon^2 \left[\frac{9c_p EC}{L \epsilon} \frac{\sigma}{E} + \frac{L \dot{\sigma}}{EC} - \epsilon \right] - 9Ec_p} \quad (9)$$

式中右边第一项为虎克应力, ϵ 为弹性应变, 第二、三项为热弹性应力, $\eta \dot{\epsilon}$ 为粘滞应力, 并且对各向同性固体材料, 有 $c_v = c_p$ ^[9,10]。

假定很小的 σ 下有较大 ϵ , 即取 $\sigma = 0$ 讨论, 例如热压烧结时的 663Cu, Fe, Ni, Mn, Co 等金属均可看成该情况, Ti, WC 等金属合金也可看成此种情况。式(9)中密度 ρ 对时间 t 求导, 可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho \left[\frac{9EC \left(\epsilon - \frac{\sigma}{E} \right) - 9EC \epsilon}{9EC \left(\frac{\sigma}{E} - \epsilon \right)} + \frac{\left(\sigma + \gamma_c \dot{\epsilon} + \frac{\partial \gamma_c}{\partial \epsilon} \bigg|_0 \theta \epsilon - \eta \dot{\epsilon} \right)^2 \alpha^2 T \left[C \epsilon + EC \left(\epsilon - \frac{\sigma}{E} \right) \right]}{\epsilon^2 [9c_p EC \left(\frac{\sigma}{E} - \epsilon \right) - 9EC_p L \epsilon]} \right] \quad (10)$$

式中 $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 表示致密化程度, 显然 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ 时, 致密化过程将停止。式(9)和式(10)即热压金刚石工具材料的密度及致密化方程。

3.4 密度及致密化方程结果分析

由式(9)可看出, 温度 T 越高, 总外载 σ 越大, 材料的密度 ρ 越大。这一方面增强了材料的致密性, 同时又加大了对金刚石的包镶力。在热压烧结工艺中, 提高烧结温度, 能促使原子振动加大, 并促进各种物理化学及冶金反应的进行, 也使得材料体积收缩加剧。同时随着压力加大, 材料系统的密度加大, 在极端情况下, 当压力很大时, 系统的密度有可能接近致密金属的密度。但常温下很难达到

这种程度, 不管何种温度, 致密化过程 $\partial\rho/\partial t$ 开始很大, 随后逐渐降低, 直到停止。对多数金属粉末, 压力达到 $10\sim 15\times 10^2$ MPa 时致密过程就几乎停止了^[9]。

由于金刚石工具(胎体)材料的 $c_p(\alpha)$ 值在高温时较大, 这将导致材料的致密化及高密度性能主要在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温状态下形成, 同时考虑石墨模的强度较低等因素, 实际热压烧结时, 应在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度范围内就使加压压力完全到位, 并且加压前要充分高温保温, 以充分排放各种反应气体和有关物理化学反应的充分进行。这样有利于整个热压压坯复合体工艺的完成, 从而使得整个热压烧结体复合材料的致密化程度得到极大改善, 其收缩量及相互包镶力加大, 胎体对金刚石的包镶力也加大。粉末之间及胎体与金刚石之间的裂隙减小, 孔隙率趋于 0(见表 1), 所得组织细小而致密。这与前面包镶力的经验公式 $F = \frac{\Delta LAE}{D}$ 的分析是一致的。显然式(9)和(10)对于密度及致密性的分析却是经验公式所没有的, 需要指出的是: 图 1~4 的 DTA-7 热分析测试的含稀土 Fe 基复合粉、含稀土 663Cu 粉、含稀土 Fe 及纯 Co 等均有高温 $c_p(\alpha)$ 高的特点, 其相应的实验测试结果与式(9)、(10)等的密度及致密化分析完全相吻合。

以 Co 的 c_p 为例, 对 Co 的 c_p 值进行的 DTA(DSC 模式)曲线测试证实: 纯 Co 的密度、致密性以及包镶力等物理特性是非常理想的, 其密度与致密化特点与式(9)、(10)等的分析结果是完全相吻合的, 与表 3 所示线热膨胀系数 α 的变化规律也相吻合。对 35% Fe 基复合粉通过添加稀土改性后也达到了上述效果。

4 结论

1) 以 Fe 基和 Co 基金刚石工具材料作为研究对象, 以添加稀土作为材料改性的手段, 对金刚石工具材料进行了 DTA(DSC 模式)差热分析实验, 比较和分析了其定压热容 c_p 和线热膨胀系数 α 的变化特点, 分析验证了胎体材料对金刚石包镶力的经验公式的部分正确性, 也找到了使材料致密性与包镶力有效提高并保持稳定的实验检测手段。

2) 推导和建立了金刚石工具材料热压烧结后期的密度及致密化方程, 用 DTA(DSC 模式)差热分析实验中的热容、线热膨胀系数等参量的变化特点, 分析和验证了本研究方程的正确性, 经验方程

也同样验证了本研究方程的正确性, 但本文方程涵盖的各种物理、化学、力学参量却比经验公式要广泛和深刻的多, 例如本文方程重点分析了定压热容 c_p 变化导致材料密度及致密性有效提高并保持高度稳定性的物理实质, 同时也揭示了通过添加稀土对材料进行改性而使材料充分展现其物理性质的改性机理。

3) 以建立的热压金刚石工具材料密度及致密化方程为理论基础, 分析了各主要工艺参量及物理参量(如温度、压力、弹性模量等)对材料密度和致密化的影响, 运用这些分析研究来指导实际热压金刚石工具材料的生产工艺, 并用稀土 Fe 基胎体来取代 Co 基胎体, 获得了包镶力大、致密性好、孔隙率小, 且抗弯强度、硬度及冲击韧性都比传统工艺质量要高得多的热压稀土 Fe 基金刚石工具材料。由于有全新的密度及致密化方程及相关实验做支撑, 所以稀土 Fe 基金刚石工具材料实际使用性能的稳定性也得到了有效保证与提高。

[REFERENCES]

- [1] SUN Xuekun(孙雪坤), MIAO Yuyang(苗雨阳), WANG Guodong(王国栋). 金属粉末的模压致密化特性[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl.): 239-241.
- [2] FAN Jinlian(范景莲), HUANG Boryun(黄伯云), QU Xuanhui(曲选辉), et al. 液相烧结高比重合金早期周相烧结阶段的致密化机理[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl.): 36-40.
- [3] HUANG Peirwin(黄培云). Pressing and Forming Problem of Powder Metallurgy (粉末冶金压型问题)[M]. Changsha: Central-south University of Technology Press, 1980. 88-93.
- [4] Ramqvist L. Hot pressed sintered technology and densification[J]. Powder Met, 1966, 9(7): 1-25.
- [5] GONG Runsheng(龚润生), YANG Jiangao(羊建高), CHEN Jun(陈军), et al. 稀土硬质合金性能稳定性的研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1995, 5(2): 120.
- [6] WU Yikun(吴贻琨), YU Qin(于清). 粉末冶金铁基金刚石胎体材料的表面分析[J]. Functional Materials (功能材料), 1994, 25(4): 370-375.
- [7] LIU Guangzhi(刘广志). Handbook of Diamond Drilling and Prospecting (金刚石钻探手册)[M]. Beijing: Geological Press, 1991. 98-118.
- [8] National Physical Laboratory. Notes on Applied Science

- [M]. Florida: Orlando, 1964. 30.
- [9] Bottani C E. Thermoacoustic instabilities in strained

solids: a synergetic approach [A]. Proc Int Sch Phys
[C]. Course LXXXII, "E. Fermi", 1981.

Hot pressed sintered matrix composites for diamond tools and its densification

ZOU Qing-hua¹, TANG Feng-lin², YANG Kai-hua²,
DUAN Long-chen², HU Guo-rong³, SUN Li-peng⁴

- (1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Science and Technology,
Wuhan 430073, P. R. China;
2. College of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China;
3. College of Material and Chemical Engineering, China University of Geosciences,
Wuhan 430074, P. R. China;
4. College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Geosciences,
Wuhan 430074, P. R. China)

[Abstract] The wrapped force and the densification of the hot pressed sintered matrix composites for the diamond tools (HPSM-CDT) were discussed, the density and densification equation group for the hot pressed sintered later stage of HPSMCDT were established and applied, the various technological and physical parameters with the equation group were thoroughly analyzed. The test of the differential thermal analyses (DTA) with the composites of Fe, Ni, Co wrapped up the diamonds, the principle adhesive phase as 663Cu powder, composite as Fe composites and Co composites was carried out. The correctness of the density and densification equation group established was verified. These researches were used in the actual hot pressed sintered technology for the diamond tool composites, the actual performance index and the related stability of the HPSMCDT were radically improved.

[Key words] diamond tool composite; hot pressed sintered; wrapped force; densification

(编辑 龙怀中)