

硬质合金的Sinter-HIP(低压烧结)处理

島津メクテム株式会社

1. 实验目的

就硬质合金的压力烧结 Sinter-HIP(以下称 SHIP)的效果进行试验。并对实验数据结果进行分析。同时,也对低压(1MPa)SHIP 的烧结效果进行了试验,以便掌握 1MPa 低压炉在硬质合金生产上,对提高质量、减少设备投资和降低运行成本能达到的效果。

2. 实验用材料

为了容易判断出烧结后的加压效果,选择在市场上销量大的 WC-Co 合金。试验材料的 Co 量各有差异,得到的烧结产品硬度基本相同。由于压制做成试样的材料是市场上销售的粉末,所以,含有少量的添加物。材料的性能和成分如表 1 所示。

Symbol	m. f. p ^{*1}	Content (Wt%)			WC Size
	nm	Co Wt% (Vol%)	添加物	WC	Mm
A	34.4	7 (11.6)	0.2	Bal.	1.6
B	26.4	10 (16.2)	0.5	Bal.	0.8
C	31.5	17 (25.9)	1.0	Bal.	0.6

表 1 材料的特性、成分等

* 1 m. f. p: Mean free path平均自由程

3. 实验方法

按照如下所示 3 种实验条件,对各种材料进行实验。

Condition (1) Dewaxing → Vacuum sintering

Condition (2) Dewaxing → Vacuum sintering → (continuous) 1 MPa HIP

Condition (3) Dewaxing → Vacuum sintering → (continuous) 6 MPa HIP

各个条件下的试样烧结,全部在島津メクテム公司制造的 S-HIP (HHS gr 40/40/60) 上进行。使用 Ar 做压气体。

实验目的是“去除孔洞,达到提高强度和性能稳定的效果”,因此,烧结效果的评价以抗弯强度为主。试样数为 15 件。由于试样的缺损造成测试值的结果异常时,会根据实验规则删除不计。对抗弯强度分别求出平均值、标准偏差值、变动系数。

在各种烧结条件下造成的过烧、炭含量变动等发生时,以 WC 粒子的成长等为目标抗弯强度试验结果就会受到干扰。因此,对磁性(矫顽磁力及钴磁)、硬度测试、孔隙度、金相组织进行确认,以便证明是否会发生本质上的差异。全部测试按照 CIS (日本硬质合金工具标准) 进行。

4. 结果

首先,对干扰因素检定结果进行分析。

(4-1) 各条件下的烧结制品的磁性能(矫顽磁力 Hc)

真空、1MPa、6MPa 下的各种材料的矫顽磁力的差,如图 1 所示,只有微小不同。

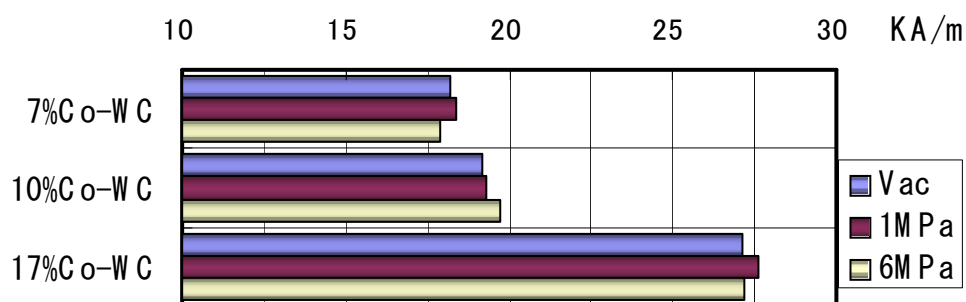


图1 各烧结条件的矫顽磁力的差

(4-2) 各烧结条件下的烧结品的磁特性 (钴磁 Co_m)

钴磁由于 Co 含量的不同, 用测试值/理论值(%)表示。加压烧结时, 有微少的脱碳倾向, 这可能是由于气体的流动带来的影响。但差值程度还不足以影响抗弯强度。(图2)

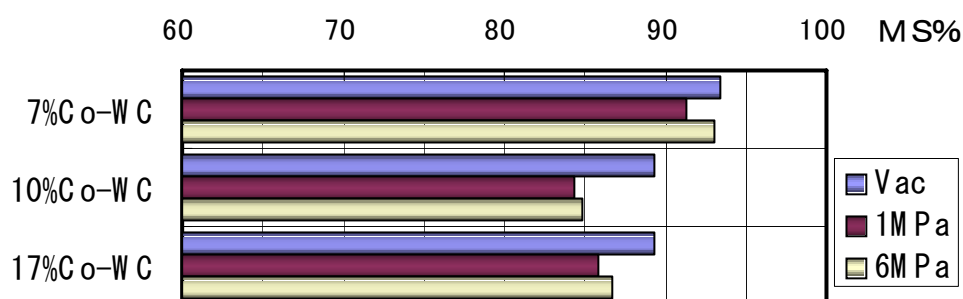


图2 各条件下的钴磁量差

(4-3) 各条件下烧结制品的硬度

各条件下的硬度在测定误差范围内。如开始设想的那样, 3 种材料的硬度基本相同。

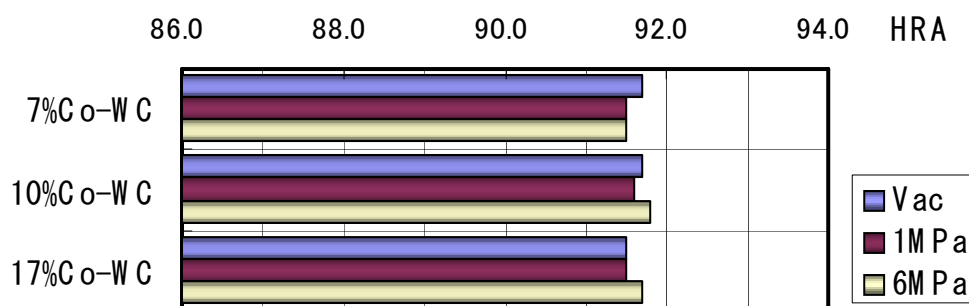


图3 各烧结条件下的硬度差

(4-4) 各个试样的孔隙度

表2 是各条件下的烧结试样的孔隙度。10 % Co材料, 真空烧结只有极少量的孔洞。得到的抗弯强度也在工艺水平的中心值附近, 可以说, 孔隙度对抗弯强度几乎没有影响。同种材料的S-HIP 处理, 不论 1MPa、6MPa都没有孔洞。

	7 % C o			1 0 % C o			1 7 % C o		
Porocity	A02	A02	A02	A02 (B02)	A02	A02	A02	A02	A02

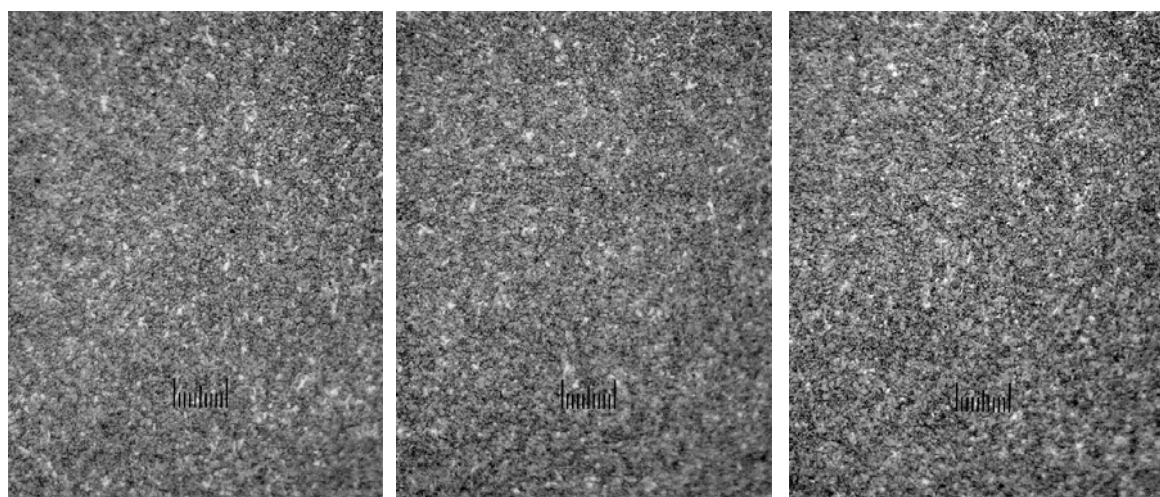
表2 各试样的孔隙度

(4-5) 金相组织

对每个试样都进行了金相分析。观察 Co 的分布、WC 粒子径、 η 相和游离炭素、其他异常相的及孔洞的有无。用腐蚀液进行表面腐蚀，用 1000 倍光学显微镜进行观察。

对于同一成分、不同烧结工艺的试样，没有观察到材料的异常和明显的差异。以 17% Co-WC 为例，图 4 为金相组织。

金相例 17%Co-WC



Vac

同 1 MPa

同 6 MPa

图 4 17% Co-WC 的金相组织(10 μ m)

(4-6) 干扰因素的检证结论

(4-1) 到(4-5)所述内容, 归纳结论如下:

- Vac、1 MPa S-HIP、6 MPa S-HIP 的各种烧结条件下，“矫顽磁力”、“硬度” 的差异都不足以造成影响，过烧也不会造成 WC 晶粒长大。
- 同样，三种条件下，“钴磁” 不会因炭量变动而产生负面影响。
- 在三种条件下的孔隙度、金相观察，也看不到差异。

对于下面要叙述的本实验的主要课题“不同烧结时加压条件对抗弯强度的影响”，从上面的结果可以得出：抗弯强度过烧和炭量变动等无关，而是与“烧结时的加压条件”密切相关。

(4-7) 烧结时的加压条件与抗弯强度之间关系的实验

3 材质×3 条件的抗弯强度的测定结果, 累计度数分布、平均值、标准偏差值、变动系数如图 5, 另外, 平均抗弯强度的提高 (图 6) 和标准偏差减少的状况见表 3。

(a) 7%Co-WC 的结果

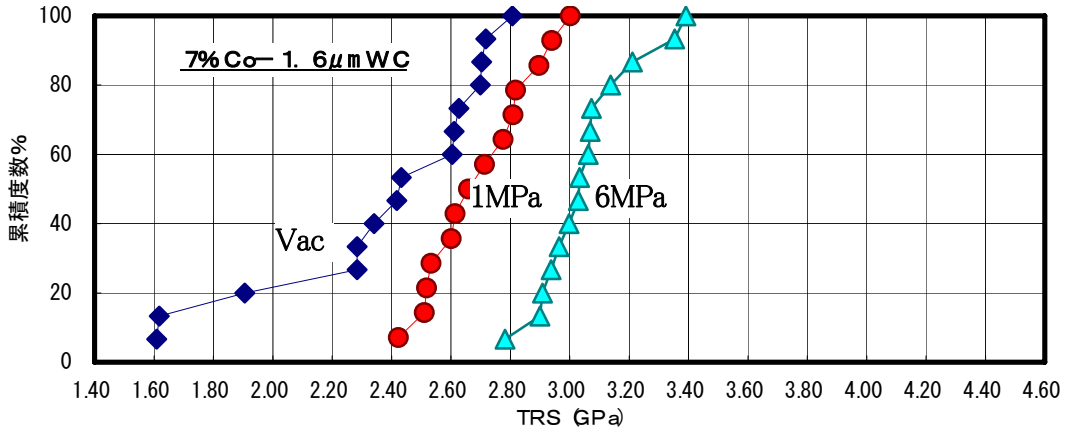


图 5 抗弯强度的累计度数分布 (7%Co-WC)

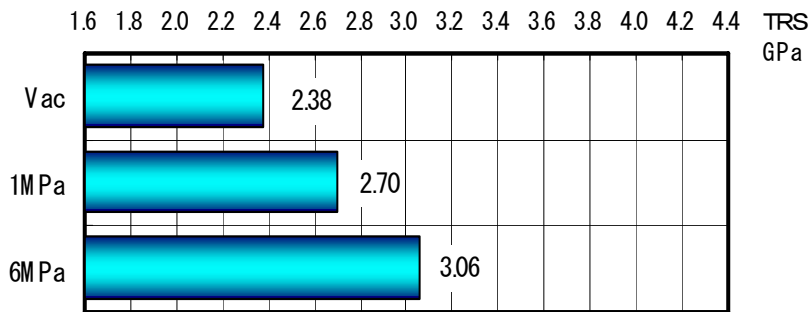


图 6 平均抗弯强度提高 (GPa) (7%Co-WC)

	标准偏差 (GPa)	变动系数 %
Vac	0.39	16.26
1MPa	0.18	6.67
6MPa	0.16	5.40

表 3 标准偏差、变动系数 (7%Co-WC)

试样成分 7%Co-1.6 μmWC (添加物 0.2 %) 的烧结, 抗弯强度的平均值与真空烧结相比, 1MPa SHIP、6MPa SHIP 分别高 113 %、128 %。而标准偏差分别为 0.39→0.18→0.16 (GPa), 大幅度减少。

如前所述, 硬度、磁性能等的差不存在。

(b) 10%Co-WC 的结果

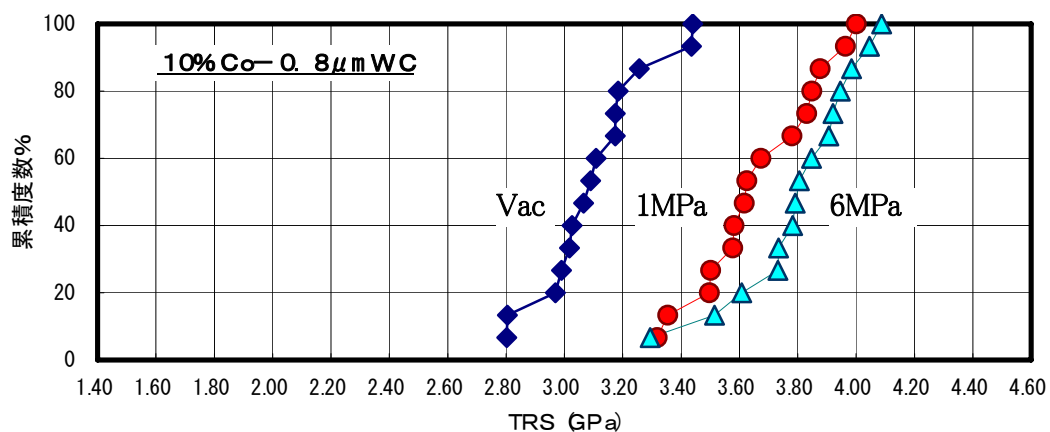


图7 抗弯强度的累计度数分布 (10%Co-WC)

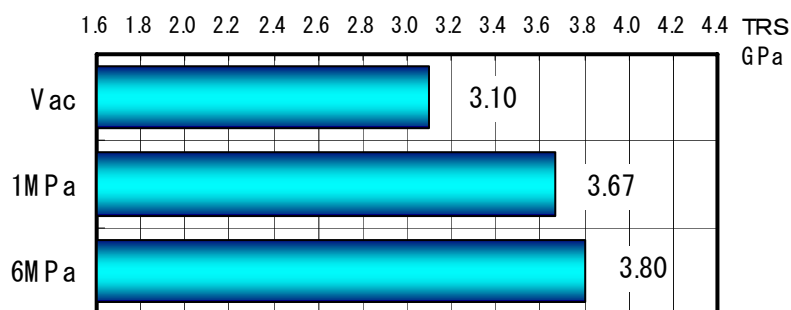


图8 平均抗弯强度提高 (GPa)
(10%Co-WC)

	标准偏差 (GPa)	变动系数 %
Vac	0.19	6.02
1MPa	0.21	5.69
6MPa	0.21	5.49

表4 标准偏差、变动系数
(10%Co-WC)

成分 10% Co-0.8 μ mWC (添加物 0.5%) 的烧结、抗弯强度的平均值与真空烧结相比、1MPa SHIP、6MPa SHIP 分别提高 118%、123%。

累计度数分布图所示那样, 1MPa SHIP 与 6MPa SHIP 的提高程度接近, 1MPa SHIP 下, 强度的提高已经接近饱和水平。

虽然没有提高标准偏差, 但 0.21 GPa 显示出的优异值, 说明这个成分系列含有可以稳定烧结的添加物。

(c) 17%Co-WC 的结果

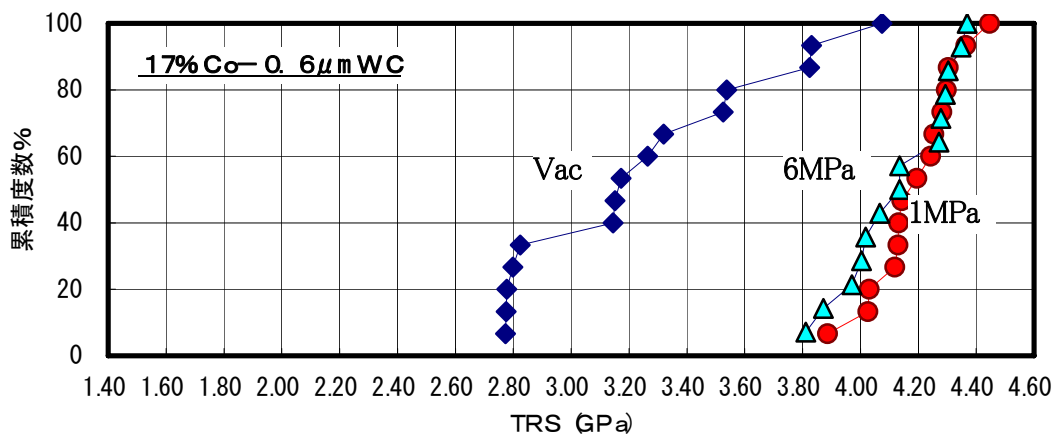


图9 抗弯强度的累计度数分布 (17%Co-WC)

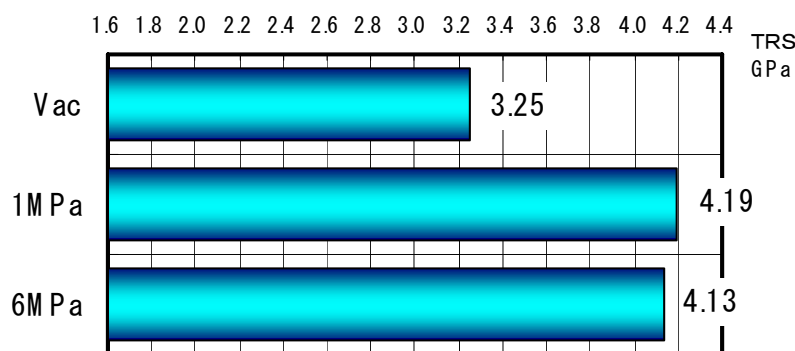


图10 平均抗弯强度提高 (GPa)
(17%Co-WC)

	标准 偏差 (GPa)	变动 系数 %
Vac	0.43	13.25
1MPa	0.14	3.46
6MPa	0.18	4.39

表5 标准偏差、变动系数
(17%Co-WC)

17%Co-WC (添加物1%) 的抗弯强度实验结果, 1MPa SHIP、6MPa SHIP 的强度提高、偏差减少都是在同一水平。对于这个成分系, 1MPa SHIP 的加压已经达到饱和值。这一成分系Co量多, 所以, 烧结相对说不发生问题, 但由于WC粒子是超细粉末, 因此, 添加物也可以强有力的抑制晶粒长大。因此, 为了获得完全的烧结效果, 加压烧结不可欠缺。

5. 结论

本实验结果总结如下：

- ① 硬质合金烧结中，与真空烧结相比，SHIP对提高强度、减少偏差有明显的效果。
- ② 根据硬质合金的成分不同，以往有必要加6~10 MPa压力的合金，用1 MPa的SHIP也可以获得同等的效果（效果达到饱和状态），这个结果对工业生产非常有用。但原料粉末的成份和特性等由于厂家的不同而不同，具体工艺要根据各种条件进行调整。
- ③ 就真空烧结、压力烧结，对抗弯强度以外的性能（磁性能、孔隙度、金相等）也进行了实验分析，没有发现差异。

真空烧结后，加HIP处理的话，对于烧结/冷却时发生的溶解/析出造成的孔洞和包围孔洞而成的钴池、HIP处理时，被高温软化的Co塑性流动到孔洞中，使孔洞消失，但造成Co的偏析发生。硬质合金的破坏现象中，最大的有害因素是孔洞。过烧生成的粗大WC、Co的偏析等也是原因之一。通过SHIP处理，就不会发生凝固，顺利地使WC或Co移动，Co偏析会变得非常少。

有说明SHIP比HIP处理是更好的方法的实验(图11)。但要注意的是，这个数据是棒材试样的抗弯强度得出的，全体的数据偏高。但可以显示出SHIP和HIP处理对硬质合金性能影响的显著差别。

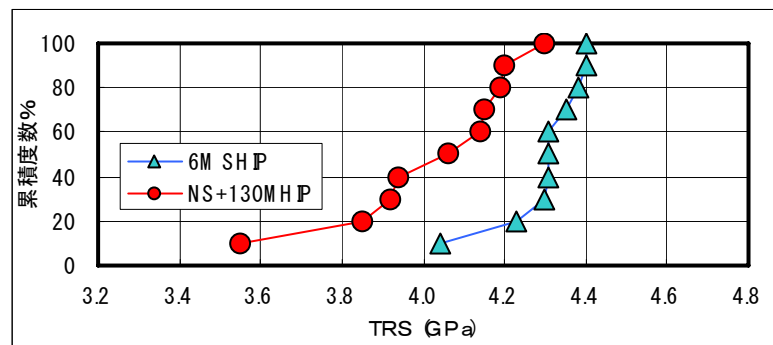


图11 130 MPa HIP和と6 MPa SHIP的抗弯强度

也就是说，相当于Co的液相烧结的硬质合金生产，SHIP是现在最合适的设备。硬质合金的质量是指高强度、且稳定、没有加工去除部分和变形，价格、交货期也可以满足客户的要求。本次实验是在一定范围内进行的，不能保证实际硬质合金生产的质量。只是可以显示出，与真空烧结相比，SHIP可以提高平均强度、减少偏差，因此，在生产上有可能获得优异性能的硬质合金产品。此外，根据成分的不同，低压(1MPa)也可以获得6 MPa的效果。通过对烧结温度、真空烧结时间、加压时的温度设定/时间等的进一步深入研究，还有提高硬质合金质量的可能。

通过对原料粉末和生产过程中的工艺严格管理，才有可能谈到获得优质的硬质合金。但作为最终处理的烧结工艺是极为重要的。