



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102071360 A

(43) 申请公布日 2011.05.25

(21) 申请号 201110008273.7

(22) 申请日 2011.01.14

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510641 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 李小强 赖燕根 陈志成 李元元
叶永权

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 盛佩珍

(51) Int. Cl.

C22C 38/16 (2006.01)

C22C 33/02 (2006.01)

C22C 32/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及塑性成形技术和粉末冶金技术,具体是指一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料及其制备方法。铁基粉末冶金材料具体配方按质量百分比计的组分及其含量如下:基体材料 85.0~90.0%,增强相碳化钨 10.0~15.0%;所述基体材料按质量百分比计的组分及其含量为铜 1.4~2.0%,镍 1.7~2.0%,钼 0.9~1.2%,碳 0.7~1.6%,余量为铁。本发明采用放电等离子快速烧结,所得材料具有近全致密、硬度高、室温抗弯强度好和高温力学性能优异等特点,可用作耐磨材料、刀具材料等,可减少我国刀具材料生产对钒、铬等贵金属的进口依赖。本发明性价比高,工业化生产前景好。

1. 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,它含有铁、铜、镍、钼和碳,其特征在于:它还含有增强相纳米级硬质颗粒碳化钨,具体配方按质量百分比计的组分及其含量如下:

基体材料 85.0 ~ 90.0%,增强相碳化钨 10.0 ~ 15.0%;

所述基体材料为铁、铜、镍、钼和碳的粉末,按质量百分比计的组分及其含量为铜 1.4 ~ 2.0%,镍 1.7 ~ 2.0%,钼 0.9 ~ 1.2%,碳 0.7 ~ 1.6%,余量为铁。

2. 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法,其特征在于:该方法包括如下步骤及其工艺条件:

步骤一:基体材料的成分设计

按下述质量百分比计的组分及其含量配比基体材料:铜 1.4 ~ 2.0%,镍 1.7 ~ 2.0%,钼 0.9 ~ 1.2%,碳 0.7 ~ 1.6%,余量为铁;

步骤二:高能球磨基体材料

将步骤一所述的基体材料置于高能球磨机中进行球磨,直至球磨粉末晶粒细化至纳米级;

步骤三:混粉

将基体材料与增强相按下述质量百分比计配比混合粉末:基体材料 85.0 ~ 90.0%,增强相碳化钨 10.0 ~ 15.0%,其余为不可避免的微量杂质;

将上述混合粉末置于球磨机中进行球磨,球磨速度为 85 ~ 100r/min,球磨时间为 2 ~ 5h,直至基体材料与增强相碳化钨颗粒混合均匀;

步骤四:放电等离子烧结

将步骤三混合均匀的粉末装入石墨模具内,采用放电等离子烧结设备烧结,烧结工艺条件如下:

烧结电流类型:直流脉冲电流

烧结压力:30 ~ 50MPa

烧结温度:750 ~ 1000°C

升温速率:50 ~ 75°C/min

烧结保温时间:0 ~ 5min

烧结真空度: ≤ 4 Pa

经快速烧结即可得到组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料。

3. 根据权利要求 2 所述的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法,其特征在于:所述铁、铜、镍、钼和碳,均以单质形式加入,其中,铁为纯度 $\geq 99.5\%$ 、粒度 45 ~ 149 μm 的水雾化铁粉;铜为纯度 $\geq 99.9\%$ 、粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$ 的电解铜粉;镍为纯度 $\geq 99.8\%$ 、粒度 3 ~ 5 μm 的羰基镍粉;钼为纯度 $\geq 99.7\%$ 、粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$ 的还原钼粉;碳为粒度 2 ~ 3 μm 的胶体石墨。

一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及塑性成形技术和粉末冶金技术,具体是指一种碳化钨(WC)颗粒增强的铁基粉末冶金材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 铁基材料因具有价格便宜、资源丰富、性能优越及易实现规模化生产等特点而获得了广泛使用,但随着现代工业和科学技术的发展,对其综合力学性能提出了更高的要求。现有的一种Fe-Cu-Ni-Mo-C粉末冶金材料属于高强热处理钢,主要由基体铁和合金元素组成,然而其抗摩擦磨损性能相对较低、高温下容易变形且热处理工艺较复杂,在一定程度上限制了该类材料的应用。

[0003] 研究证实,颗粒增强金属基复合材料成本低廉、各向同性,能提高材料的弹性模量、硬度、耐磨性和高温性能。因而,通过向铁基体中添加第二相增强颗粒WC以提高铁基材料的综合力学性能是一种可行方法。如卡帕特(G. Kaptay)等,于1996年第205~207卷第2部分《非晶性固体杂志》(Journal of Non-Crystalline Solids)上发表的论文《陶瓷增强非晶态金属基复合材料反应过程的界面现象》(Interface phenomena in processing of ceramic reinforced amorphous metal composites)中研究了WC增强Fe₄₀Ni₄₀Si₁₄B₆基复合材料中WC颗粒与基体发生的界面反应。他们通过理论计算与试验都得出Fe₄₀Ni₄₀Si₁₄B₆能很好地润湿WC颗粒,从而显著提高该复合材料的抗摩擦磨损性能。宋延沛等,于2005年第36卷第10期《功能材料》上发表的论文“WC颗粒增强铁基复合材料的性能研究”中研究了WC颗粒对Fe-C复合材料力学性能的影响。研究结果表明:WC体积分数在65%~80%的WC/Fe-C复合材料中,WC颗粒以较大的颗粒尺寸(100um)和较高的体积分数(约80%)均匀分布在贝氏体与石墨基体上,高硬度的WC颗粒能有效阻止磨粒对基体的切削作用,减少基体的塑性变形和相对磨面的转移,从而可以大幅度提高该复合材料的耐磨性能。同时,因为WC颗粒的存在,使得复合材料表面和内部形成许多微裂纹,在热裂纹扩展过程中可转移裂纹尖端的部分应力,削弱其应力集中作用,且界面处的位错强化作用和较高的界面结合强度都倾向于把热应力转移到WC颗粒上去,结果造成了WC颗粒的开裂,从而减慢了裂纹的扩展速度、提高了材料的抗冷热疲劳性能。但是该研究中添加的WC颗粒体积百分数含量过高,不仅浪费了宝贵的钨资源,而且制备成本较高,不利于大规模生产。吴承建等,于2006年冶金工业出版社出版的《金属材料学》中指出,钨是高速钢获得热硬性的主要元素,在钢中以颗粒状碳化物的形式出现,淬火加热时大量未溶碳化物可阻碍奥氏体晶粒长大,改善钢的韧性。通常,钼系高速钢的抗弯强度和冲击韧性高于钨系,但是钼系钢在热处理时具有脱碳倾向。如果在钼系钢中加入适量的钨可提高其热塑性,综合力学性能得到提高。虽然有关研究已表明,将高刚度和高强度的颗粒增强体加入到铁基体中,可以提高其综合力学性能,但由于WC与含铁的粉末在高能球磨条件下,WC容易脱碳,并且易与铁形成固溶物,从而削弱了WC颗粒的增强作用,以至至今尚未见有关WC颗粒增强Fe-Cu-Ni-Mo-C粉末冶金材料的报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术中制备的 Fe-Cu-Ni-Mo-C 粉末冶金材料的不足之处,针对添加增强相碳化钨颗粒设计基体材料体系并优化烧结工艺,提供一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料及其制备方法,从而使铁基粉末冶金材料具有更优异的高温硬度、强度及抗蠕变、抗摩擦磨损等综合力学性能。

[0005] 通过如下措施实现本发明。

[0006] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,它含有铁、铜、镍、钼和碳,其特征在于:它还含有增强相纳米级硬质颗粒碳化钨,按质量百分比计的组分及其含量如下:

[0007] 基体材料 85.0 ~ 90.0%,增强相碳化钨 10.0 ~ 15.0%;

[0008] 所述基体材料为铁、铜、镍、钼和碳的粉末,具体配方按质量百分比计的组分及其含量为铜 1.4 ~ 2.0%,镍 1.7 ~ 2.0%,钼 0.9 ~ 1.2%,碳 0.7 ~ 1.6%,余量为铁。

[0009] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法,其特征在于:该方法包括如下步骤及其工艺条件:

[0010] 步骤一:基体材料的成分设计

[0011] 按下述质量百分比计的组分及其含量配比基体材料:铜 1.4 ~ 2.0%,镍 1.7 ~ 2.0%,钼 0.9 ~ 1.2%,碳 0.7 ~ 1.6%,余量为铁;

[0012] 步骤二:高能球磨基体材料

[0013] 将步骤一所述的基体材料置于高能球磨机中进行球磨,直至球磨粉末晶粒细化至纳米级;

[0014] 步骤三:混粉

[0015] 将基体材料与增强相按下述质量百分比计的配比混合粉末:基体材料 85.0 ~ 90.0%,增强相碳化钨 10.0 ~ 15.0%,其余为不可避免的微量杂质;

[0016] 将上述混合粉末置入球磨机中进行球磨,球磨速度为 85 ~ 100r/min,球磨时间为 2 ~ 5h,直至基体材料与增强相碳化钨颗粒混合均匀;

[0017] 步骤四:放电等离子烧结

[0018] 将步骤三混合均匀的粉末装入石墨模具内,采用放电等离子烧结设备烧结,烧结工艺条件如下:

[0019] 烧结电流类型:直流脉冲电流

[0020] 烧结压力:30 ~ 50MPa

[0021] 烧结温度:750 ~ 1000°C

[0022] 升温速率:50 ~ 75°C/min

[0023] 烧结保温时间:0 ~ 5min

[0024] 烧结真空度: \leq 4Pa

[0025] 经快速烧结即可得到组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料。

[0026] 所述铁、铜、镍、钼和碳,均以单质形式加入,其中,铁为纯度 \geq 99.5%、粒度 45 ~ 149 μ m 的水雾化铁粉;铜为纯度 \geq 99.9%、粒度 \leq 75 μ m 的电解铜粉;镍为纯度 \geq 99.8%、粒度 3 ~ 5 μ m 的羰基镍粉;钼为纯度 \geq 99.7%、粒度 \leq 75 μ m 的还原钼粉;碳为粒度 2 ~

3 μm 的胶体石墨。

[0027] 本发明与现有技术相比,具有以下优点:

[0028] 1、本发明以化合物的形式向基体材料体系中加入纳米级硬质颗粒增强相碳化钨,保留了碳化钨高硬度、高的弹性模量等性质,克服了碳化钨与含铁的粉末在高能球磨条件下容易脱碳、易与铁形成固溶物的问题,且设计的复合材料在较低的烧结温度下可以烧结成型致密。

[0029] 2、本发明利用放电等离子烧结成形与快速烧结一体化的方法,制备的纳米级碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料具有组分、粒度分布均匀以及近全致密等特点,可以显著提高材料的强度、抗摩擦磨损性能,尤其是高温硬度及抗蠕变性能。

[0030] 3、本发明减少了增强相碳化钨的添加量,节约了宝贵的钨资源,所制备的铁基粉末冶金材料有望以较高的性价比进行产业化生产,工业化生产前景好。

[0031] 4、本发明所制备的铁基粉末冶金材料用途广泛,可用作耐磨材料、刀具材料等,可减少我国刀具材料生产对钒、铬等贵金属的进口依赖。

具体实施方式

[0032] 通过如下实施例对本发明作进一步说明,但本发明的实施方式不仅限于此。

[0033] 实施例 1

[0034] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法包括如下步骤:

[0035] 步骤一:基体材料的成分设计

[0036] 将铁、铜、镍、钼和碳的粉末作为基体材料,按下述质量百分比用量进行配比:

[0037] 铁 94.4%,铜 2.0%,镍 1.7%,钼 1.2%,碳 0.7%,其余为不可避免的微量杂质;

[0038] 铁、铜、镍、钼和碳均以单质形式加入,其中,铁为水雾化铁粉,纯度 $\geq 99.5\%$,粒度 45 ~ 149 μm;铜为电解铜粉,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;镍为羰基镍粉,纯度 $\geq 99.8\%$,粒度 3 ~ 5 μm;钼为还原钼粉,纯度 $\geq 99.7\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;碳为胶体石墨,粒度 2 ~ 3 μm。

[0039] 步骤二:高能球磨基体材料

[0040] 将步骤一所述的基体材料置于行星式球磨机中进行高能球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 226r/min,并采用高纯氩气作为保护气氛,球磨时间为 40h。

[0041] 步骤三:混粉

[0042] 将基体材料与增强相按下述质量百分比计配比混合粉末:

[0043] 基体材料 90.0%

[0044] 碳化钨 10.0%

[0045] 其余为不可避免的微量杂质;

[0046] 碳化钨以化合物的形式加入,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 200 ~ 800nm。

[0047] 将上述混合粉末置于球磨机中进行球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 85r/min,球磨时间为 5h。

[0048] 步骤四:放电等离子烧结

[0049] 将步骤三混合均匀的 20g 粉末装入内径为 20mm 的石墨烧结模具中,在放电等离子烧结设备中进行烧结,其中烧结压力为 50MPa,烧结温度为 750℃,升温速率为 50℃/min,

保温时间 5min,真空度为 4Pa。快速烧结后获得组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,所得材料室温下的密度为 $7.76\text{g}/\text{cm}^3$ 、硬度为 45.7HRC、横向断裂强度为 2335MPa、磨损量为 $1.50 \times 10^{-3}\text{g}$ (对磨件为 $\Phi 10$ 的 GCr-15 钢球、试验载荷为 10N、振幅为 $100\ \mu\text{m}$ 、频率为 50Hz 和加载时间为 20min);经三次 500°C 保温 1h,随炉冷却至室温,其硬度为 44.9HRC。

[0050] 实施例 2

[0051] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法包括如下步骤:

[0052] 步骤一:基体材料的成分设计

[0053] 将铁、铜、镍、钼和碳的粉末作为基体材料,按下述质量百分比用量进行配比:

[0054] 铁 94.3%,铜 1.8%,镍 1.7%,钼 1.2%,碳 1.0%,其余为不可避免的微量杂质;

[0055] 铁、铜、镍、钼和碳均以单质形式加入。其中,铁为水雾化铁粉,纯度 $\geq 99.5\%$,粒度 $45 \sim 149\ \mu\text{m}$;铜为电解铜粉,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $\leq 75\ \mu\text{m}$;镍为羰基镍粉,纯度 $\geq 99.8\%$,粒度 $3 \sim 5\ \mu\text{m}$;钼为还原钼粉,纯度 $\geq 99.7\%$,粒度 $\leq 75\ \mu\text{m}$;碳为胶体石墨,粒度 $2 \sim 3\ \mu\text{m}$ 。

[0056] 步骤二:高能球磨基体

[0057] 将步骤一所述的基体材料置于行星式球磨机中进行高能球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 226r/min,并采用高纯氩气作为保护气氛,球磨时间为 40h。

[0058] 步骤三:混粉

[0059] 将基体材料与增强相按下述质量百分比计的组分及其含量配比混合粉末:

[0060] 基体材料 88.0%

[0061] 碳化钨 12.0%

[0062] 其余为不可避免的微量杂质;

[0063] 碳化钨以化合物的形式加入,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $200 \sim 800\text{nm}$ 。

[0064] 将上述成分配比的混合粉末置于球磨机中进行球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 96r/min,球磨时间为 2h。

[0065] 步骤四:放电等离子烧结

[0066] 将步骤三混合均匀的 20g 粉末装入内径为 20mm 的石墨烧结模具中,在放电等离子烧结设备中进行烧结,其中烧结压力为 30MPa,烧结温度为 1000°C ,升温速率为 $65^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 2min,真空度为 3Pa。快速烧结后获得组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,所得材料室温下的密度为 $7.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、硬度为 45.9HRC、横向断裂强度为 2637MPa、磨损量为 $1.29 \times 10^{-3}\text{g}$ (对磨件为 $\Phi 10$ 的 GCr-15 钢球、试验载荷为 10N、振幅为 $100\ \mu\text{m}$ 、频率为 50Hz 和加载时间为 20min);经三次 500°C 保温 1h,随炉冷却至室温,其硬度为 45.2HRC。

[0067] 实施例 3

[0068] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法包括如下步骤:

[0069] 步骤一:基体材料的成分设计

[0070] 将铁、铜、镍、钼和碳的粉末作为基体,按下述质量百分比用量进行配比:

[0071] 铁 94.6%,铜 1.4%,镍 2.0%,钼 1.0%,碳 1.0%,其余为不可避免的微量杂质;

[0072] 铁、铜、镍、钼和碳均以单质形式加入。其中,铁为水雾化铁粉,纯度 $\geq 99.5\%$,粒度

45 ~ 149 μm ;铜为电解铜粉,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;镍为羰基镍粉,纯度 $\geq 99.8\%$,粒度 3 ~ 5 μm ;钼为还原钼粉,纯度 $\geq 99.7\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;碳为胶体石墨,粒度 2 ~ 3 μm 。

[0073] 步骤二:高能球磨基体

[0074] 将步骤一所述的基体材料置于行星式球磨机中进行高能球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 226r/min,并采用高纯氩气作为保护气氛,球磨时间为 40h。

[0075] 步骤三:混粉

[0076] 将基体与增强相按下述质量百分比计的组分及其含量配比混合粉末:

[0077] 基体材料 90.0%

[0078] 碳化钨 10.0%

[0079] 其余为不可避免的微量杂质;

[0080] 碳化钨以化合物的形式加入,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 200 ~ 800nm。

[0081] 将上述成分配比的混合粉末置于球磨机中进行球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 96r/min,球磨时间为 3h。

[0082] 步骤四:放电等离子烧结

[0083] 将步骤三混合均匀的 20g 粉末装入内径为 20mm 的石墨烧结模具中,在放电等离子烧结设备中进行烧结,其中烧结压力为 50MPa,烧结温度为 850 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 75 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间 0min,真空度为 3Pa。快速烧结后获得组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,所得材料室温下的密度为 8.09g/cm³、硬度为 49.5HRC、横向断裂强度为 2781MPa、磨损量为 0.84 $\times 10^{-3}$ g(对磨件为 $\Phi 10$ 的 GCr-15 钢球、试验载荷为 10N、振幅为 100 μm 、频率为 50Hz 和加载时间为 20min);经三次 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1h,随炉冷却至室温,其硬度为 48.3HRC。

[0084] 实施例 4

[0085] 一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料的制备方法包括如下步骤:

[0086] 步骤一:基体材料的成分设计

[0087] 将铁、铜、镍、钼和碳的粉末作为基体,按下述质量百分比用量进行配比:

[0088] 铁 93.8%,铜 2.0%,镍 1.7%,钼 0.9%,碳 1.6%,其余为不可避免的微量杂质;

[0089] 铁、铜、镍、钼和碳均以单质形式加入。其中,铁为水雾化铁粉,纯度 $\geq 99.5\%$,粒度 45 ~ 149 μm ;铜为电解铜粉,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;镍为羰基镍粉,纯度 $\geq 99.8\%$,粒度 3 ~ 5 μm ;钼为还原钼粉,纯度 $\geq 99.7\%$,粒度 $\leq 75 \mu\text{m}$;碳为胶体石墨,粒度 2 ~ 3 μm 。

[0090] 步骤二:高能球磨基体

[0091] 将步骤一所述的基体材料置于行星式球磨机中进行高能球磨,其球料比为 10 : 1,球磨速度为 226r/min,并采用高纯氩气作为保护气氛,球磨时间为 40h。

[0092] 步骤三:混粉

[0093] 将基体与增强相按下述质量百分比计的组分及其含量配比混合粉末:

[0094] 基体材料 85.0%

[0095] 碳化钨 15.0%

[0096] 其余为不可避免的微量杂质;

[0097] 碳化钨以化合物的形式加入,纯度 $\geq 99.9\%$,粒度 $200 \sim 800\text{nm}$ 。

[0098] 将上述成分配比的混合粉末置于球磨机中进行球磨,其球料比为 $10 : 1$,球磨速度为 $100\text{r}/\text{min}$,球磨时间为 2h 。

[0099] 步骤四:放电等离子烧结

[0100] 将步骤三混合均匀的 20g 粉末装入内径为 20mm 的石墨烧结模具中,在放电等离子烧结设备中进行烧结,其中烧结压力为 40MPa ,烧结温度为 1000°C ,升温速率为 $50^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 1min ,真空度为 1Pa 。快速烧结后获得组织细小、均匀的一种碳化钨颗粒增强的铁基粉末冶金材料,所得材料室温下的密度为 $8.42\text{g}/\text{cm}^3$ 、硬度为 50.6HRC 、横向断裂强度为 2622MPa 、磨损量为 $1.08 \times 10^{-3}\text{g}$ (对磨件为 $\Phi 10$ 的GCr-15钢球、试验载荷为 10N 、振幅为 $100\ \mu\text{m}$ 、频率为 50Hz 和加载时间为 20min);经三次 500°C 保温 1h ,随炉冷却至室温,其硬度为 49.3HRC 。