

57-58,64

热压温度确定原则及低温活化烧结

TQ164.8

李晓苗

(地质矿产部勘探技术研究所·廊坊·065000)

评述了金刚石制品热压烧结温度判定的理论依据,介绍了添加微量元素降低YG合金烧结温度的机理;同时提及粉末细化、粉末预合金化、稀土合金等活化烧结工艺。

关键词 温度梯度, 催化石墨化, 活化烧结

热压温度 全用

随着我国经济的持续稳定发展,各类金刚石制品的应用也越来越广泛,制品生产厂家越来越多。但在生产技术上,许多生产者多凭经验或借鉴他人的经验来确定烧结工艺规程,由于对规程确定原理了解不够全面,使产品质量不够稳定,报废较多,增大了新产品开发的困难,从而影响到生产者的经济效益。本文旨在对金刚石制品热压烧结工艺规程中的温度确定原则及低温活化烧结工艺作一论述。

1 温度确定原则

常规生产过程中,生产者多依据红外线测温仪

表1* 直热式热压各阶段的温度参数及特征

压制阶段	1	2	3	4	5	6	7
模壁温度(℃)	室温	700~800	800~1100	1100~1280	1280~1340	1340~1150	1150~800
制品温度(℃)	室温	850~950	950~1250	1250~1430	1430~1450	1450~1300	1300~700
特征	压实混合料	略有收缩塑性流动开始	收缩较激烈	收缩较激烈	制品较致密	制品高度与密度达到要求	卸荷

* 表中各数据为普通YG合金的情况

壁温度有图1所示的关系,在最初几分钟内,由于感应电流的集肤效应,模壁温度比制品温度高,随着时间的延长,两者差别减少,当制品完全收缩后,模壁温度与制品温度基本一致,继续延长加热时间,由于模壁散热较快,从而使制品温度反而略高于模壁温

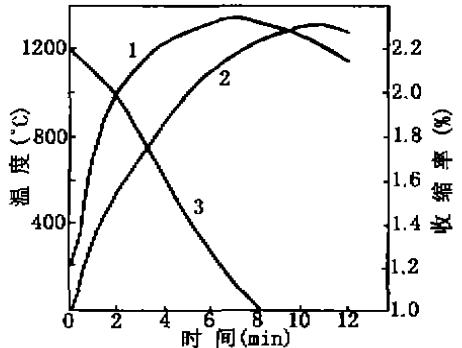


图1 感应加热温度、收缩率与时间的关系(YG合金)

1—模壁温度;2—制品温度;3—收缩率

间的延长,两者差别减少,当制品完全收缩后,模壁温度与制品温度基本一致,继续延长加热时间,由于模壁散热较快,从而使制品温度反而略高于模壁温

或热电偶测温计作为加热和测温的判断手段,红外测温仪所测的是模具表面的温度,热电偶测温计测的是与电偶接触点处的温度。实际上,在石墨模具内进行金刚石制品的热压烧结过程中,存在径向热梯度,即在垂直于受压方向的截面上,从其中心沿径向有温度差,热梯度大小视加热方式的不同而异。对于直热式电阻加热过程来说,制品的实际温度高于模具外壁的温度,而且对于不同尺寸的制品,其模具外壁与制品间温度的差值也不相同,一般外壁温度要偏低150℃左右,见表1。

对于中频感应的热压过程来说,制品温度与模

度。因此实际生产中,对制品温度的准确判断需考虑到上述因素,并依此确定合适的保温时间等烧结规程。从理论上说,制品的形成过程就是粘结相(Co、Ni、Cu等)对骨架材料(如WC)等的溶解及再结晶过程,金刚石以化学的和机械的作用力镶嵌其中。温度的确定就是保证粘结相的充分熔融,以便更好地溶解骨架材料并牢固包覆金刚石,温度稍有提高,会引起YG合金中WC晶粒的明显长大,从而降低制品的硬度等力学性能;另外温度过高会引起金刚石的石墨化,极大地影响金刚石制品的质量,还会增加能源消耗,提高生产成本。所以烧结温度的确定应以粘结相的熔点特别是粘结相与所配混的其它相的共晶温度为依据,并使之降到尽可能低。

2 活化烧结

2.1 目的

研究表明,当金刚石晶体表面存在Fe、Co、Ni等

元素时,会加速金刚石的石墨化过程,而且石墨化温度也降低,对于 Fe、Co、Ni 3 种金属,催化金刚石石墨化所需的阈值温度如表 2 所示。

表 2 由 Fe、Co、Ni 催化金刚石成石墨态所需阈值温度及激活能(XPS 测量结果)

金属	平均激活能 (kJ/mol)	阈值温度 (K)
Fe	323 ± 50	948 ± 17
Co	325 ± 80	948 ± 26
Ni	480 ± 63	901 ± 13

在各类金刚石制品中,Fe、Co、Ni 作为粘结相成分一般总是存在的,因此金刚石的催化石墨化现象显得很突出,充分降低烧结温度更显必要。

2.2 机理

活化烧结在这指通过添加某些其它成分使粘结相的熔点降低,粉体提前得到溶解,从而达到降低烧结温度的目的。生产中,多数制品仍以 Co 作为粘结相,Co 的熔点是 1480℃,当以 WC 作为骨架材料时,已知 WC 的熔点是 2720℃,而 WC-Co 的共晶温度是 1340℃,此时相应的 Co 含量为 10%~35%,当 Co 含量少于该数值时,随 Co 相的减少,合金烧结时出现液相的温度亦随之增高。金刚石制品若在此共晶温度下烧成,会大大损伤金刚石,从而降低制品质量。对 Co 基合金研究表明,Co 与某些元素具有较低的共晶温度,如 Co-P 的共晶温度低至 1022℃,比 Co 元素的熔点降低了 458℃(图 2)。可见 P 元素能有效降低粘结相 Co 的熔点。因此添加 P 元素于 WC-Co 系制品中,可使烧结时出现液相的温度降低,这就为制品的低温活化烧结提供了条件。

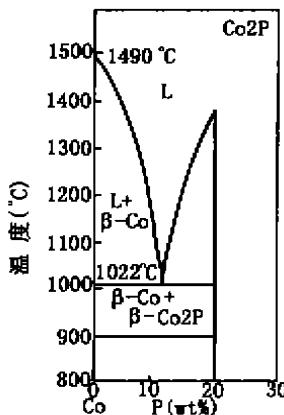


图 2 Co-P 二元合金状态图

表 3 是某配方 YG 合金的试验结果。数据表明,YG 合金中未添加 P 元素时,在相同烧结条件下硬度和抗弯强度均甚低,说明未烧透。添加 P 元素后,在一定的添加量范围内能获得较好的硬度和强度。对试样的断口分析表明,未添加 P 的试片断口

呈黑色、粗糙、无金属光泽,呈现严重的欠烧特征;而添加 P 元素的试片断口呈银灰色,细粒致密,有贝壳状纹路,这些特征表明,添加 P 元素可起到好的活化烧结作用。以试片断口处的电镜图像(图 3)可看出,WC 颗粒已形成均匀的连续骨架。

表 3 P 添加量与机械性能关系

P (wt%)	硬度 (HRA)	抗弯强度 (kg/mm²)	烧结温度 (℃)
X ₁	91.6	54.45	
X ₂	91.6	50.60	
X ₃	92.0	31.60	
0	70	19.50	1060

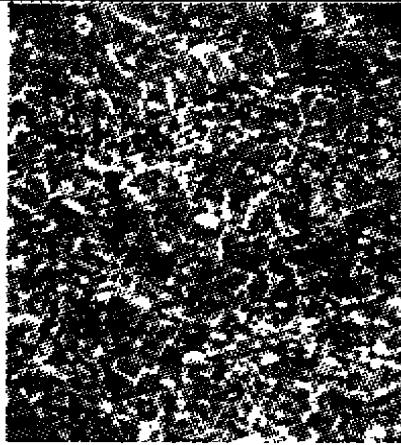


图 3 含 P 的 YG 合金电镜图像

对 Co-P 合金的结构成分分析认为:除了一部分 P 原子通过扩散以间隙固溶体的形式溶解到 Co 中形成晶粒外,另一部分 P 原子主要吸附和偏聚在 Co 颗粒的表面,从而降低了 Co 颗粒的表面能,为制品的低温活化烧结提供了条件。

2.3 小结

以上是通过添加 P 元素降低粘结相 Co 的熔点从而达到活化烧结目的。目前,粉末超细化技术正日益受到重视,用于金刚石制品的烧结工艺中,已可通过原始粉料进行超细粉碎,以增加其表面能、细化晶粒,从而进一步降低烧结温度到 1000℃以下。另外,添加稀土元素、粉末预合金化等也能达到活化烧结、改善合金性能的目的,这些都已引起人们越来越重视。

参考文献

- 1 王国栋.硬质合金生产原理.北京:冶金工业出版社,1988
- 2 郝兆印,等.人工合成金刚石.长春:吉林大学出版社,1996
- 3 丁华东,等.薄壁金刚石钻头感应加热机理探讨.探矿工程,1995(5):34~35
- 4 许崇海,等.稀土硬质合金刀具材料研究进展.机械工程材料,1997(6):1~3
- 5 R.PORAT 等.纳米晶体粉末硬质合金烧结机理的研究.国外难熔金属与硬质合金,1997(6):1~5

{下接第 64 页}

成立了质量管理 QC 小组,由主任工程师任组长,现

表 3 张拉与锁定荷载分级及观测时间表

观测时间(min)	张拉荷载分级(t)
2	2.1
2	4.2
2	6.4
8	8.5
锁定荷载	8.5

项目经理、现场技术负责为小组成员,向所有的施工人员贯彻施工方案,做好水泥、钢绞线等原材料的检验工作。

1)本次施工建立了严格的技术管理制度,各种原始记录齐全可靠;

2)对隐蔽工程全部进行检查验收;

3)各种材质、化验资料齐全可靠;

4)试块试压结果全部满足设计要求;

5)经监理方前期、后期验收,质量全部合格;

6)建议对支护结构进行长期监测,以便掌握应力、应变规律。

THE SLOPE BOLT ANCHOR CONSTRUCTION OF THE HAIHE BANKPROTECTION ENGINEERING, TIANJIN

Zhang You

The designing parameters of the slope anchor construction of the Haihe bank reinforcing engineering in Tianjin, the equipment, technology and measures taken to guarantee construction quality are described. The key construction technique and acceptance of the engineering quality are emphasized.

Key words slope anchor, designing axial force, lock-in loading, pore-creating with water, permanent roofbolt

第一作者简介:

张有男,1965年生。1988年毕业于中国地质大学探工系。现任北京矿务局综合地质工程公司工程经营部部长。

通讯地址:北京市门头沟区门头沟路24号 北京矿务局综合地质工程公司 邮政编码:102300

(上接第 58 页)

THE PRINCIPLE OF DETERMINING HEAT PRESSING TEMPERATURE AND ACTIVATED SINTERING AT LOW TEMPERATURE

Li Xiaomiao

The theoretical basis of checking and determining the sintering temperature of diamond products is reviewed, and the activated sintering technologies, such as powder fining, powder allow in advance and REE alloying, are also discussed.

Key words temperature gradient, catalytical graphitization, activated sintering

第一作者简介:

李晓苗,男,1963年生,1987年毕业于武汉地质学院探工系。从事工程机械及金刚石制品的科研开发工作。现为中国地质大学(北京)96级硕士研究生。

通讯地址:河北省廊坊市 地质矿产部勘探技术研究所 邮政编码:065000

(上接第 61 页)

RETAINING AND UNDERGROUND WATER CONTROL DURING PIT EXCAVATION IN SAND GROUND NEAR RIVER

Hou Weisheng

The first project of Yunhong city is near the Ming River. Upon the practice of the pit excavation in this project, presents the solution of retaining and underground water control during pit excavation in sand ground near river.

Key words sand ground, near river, mixed-in-place cement soil piles, retaining of deep excavation, control of underground water

第一作者简介:

侯伟生,男,1956年生。1982年毕业于河海大学。现任福建省建筑科学研究院副院长,高级工程师,兼任福建省土建学会地基基础委员会副主任,是国务院政府特殊津贴,建设部科技进步二等奖获得者。主要致力于岩土工程领域的开发研究,从事地基处理、基坑支护、建筑纠倾、顶升、地基托换工作。

通讯地址:福州市扬桥中路162号 福建省建筑科学研究院 邮政编码:350002