

磷对金刚石增强型硬质合金复合齿性能的影响

刘晓阳^{1,2}, 史晓亮³, 段隆臣¹, 汤凤林¹

(1. 中国地质大学<武汉> 工程学院勘察与基础工程系, 湖北 武汉 430074;
2. 核工业二四三大队, 内蒙古 赤峰 024006; 3. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

摘要:在金刚石增强型硬质合金复合齿基体中添加不同量红磷,可降低复合齿烧结温度,实现低温活化烧结。研究表明:添加0.3%(_{WB})P的复合齿基体性能最好,采用化学镀Ni—P合金添加P和球磨添加0.1%P的方式,复合齿超硬部分的磨耗比和复合齿的抗冲击功优于单纯通过球磨添加0.3%P的超硬复合齿。为了实现金刚石增强型硬质合金复合齿的低温活化烧结,磷元素最优的添加方式是化学镀结合球磨的添加方式。

关键词:磷;复合齿;化学镀;球磨
中图分类号:P634.4⁺1 **文献标识码:**A

1 概述

热压烧结是金刚石增强型硬质合金复合柱齿制造过程中最主要的工序,对复合柱齿的性能起着决定性作用。WC—Co类硬质合金的烧结温度通常是1 350~1 450 ℃,在此温度下对金刚石复合材料进行烧结,金刚石将会受到基体中金属元素的化学侵蚀作用和其本身的机械热应力作用,导致石墨化。

因此,要制成性能优良的金刚石增强型硬质合金复合柱齿,既要保持硬质合金固有的强韧性能,又要保证金刚石固有的极高的强度和硬度不受或减少

损伤,这二者是一对矛盾。采用Ni—P活化烧结WC—Co硬质合金的方法,使之在较低的烧结温度下出现液相,从而实现WC—Co硬质合金的低温活化烧结。Co—P合金的共晶温度为1 020 ℃,Ni—P合金的共晶温度为880 ℃,分别比Co元素的熔点(1 495 ℃)低475 ℃和615 ℃,比WC—Co的共晶温度1 340 ℃低460 ℃。这是因为在Ni—Co—P合金中,除了一部分P原子通过扩散以间隙固溶体的形式溶解到Ni、Co中形成晶粒外,另一部分P原子主要吸附和偏析在Ni、Co颗粒的表面,降低了Ni、Co颗粒的表面能,从而为低温活化烧结的实现提供了热力

收稿日期: 2003-07-18
基金项目: 国土资源部大调查项目部分内容(项目编号: 20002010005016)
作者简介: 刘晓阳(1967—),男,江苏泰兴人,核工业二四三大队副总工程师,高级工程师,在读博士生,从事钻探技术研究。

集团十矿进行了现场工业性试验,完成试验孔8个,孔深22 m;能力孔2个,孔深26 m,平均时效15 m/h。

5 结论

a. MKF—2型短钻孔瓦斯抽放钻机可达到如下主要技术性能指标:
钻孔深度: 20 m;给进速度: 0.11 m/s;
钻孔直径: 110 mm;给进行程: 1.3 m;
回转扭矩: 650 N·m;系统压力: 14 MPa;
回转转速: 80 r/min;电动机功率: 11 kW;
给进能力: 1.1 t;整机重量: 150 kg;

适用巷道条件: 小于高3 500 mm×宽4 300 mm。
b. 现场初步试验表明, MKF—2型钻机具有工艺适应性强,结构简单,易于搬迁解体,操作安全可靠,重量轻但回转扭矩大等突出特点,是一种适于煤矿采掘工作面通过螺旋钻进施工瓦斯抽放短钻孔的轻便强力高效钻机,它同时也适用于常规钻进方法在地面钻进较浅工程钻孔的施工。

参考文献

[1] 成大先. 机械设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1997.
[1] 李世忠. 钻探工艺学[M]. 北京: 地质出版社. 1989.

The design and analysis of the MKF—2 type drilling rig

TIAN Dong-zhuang, YAO Ke, LI Jian-chao, YAN Nan-fei, FENG Da-hui (Xi'an Branch, CCRRI, Xi'an 710054, China)
Abstract: This paper introduced the design principle and thought way of MKF-2 type drilling rig especially for gas extraction in underground coal mine. The rig's mechanical structure and hydraulic pressure system were introduced in details. The field test indicated that the developed drilling rig is appropriate for underground pre-drainage of coal seams.
Key words: drilling rig; design; analysis

学条件。

因此, 在 WC—Co 硬质合金中加入 Ni、P 元素以后, 在相对较低的温度下便可出现液相, 液相的提前出现, 使得固相颗粒的溶解与析出以及骨架的形成也提前发生, 烧结过程更为充分, 有效地提高了复合柱齿的致密化速度, 改善了复合柱齿的性能, 更重要的是, 整个烧结过程在较低的温度下便可顺利完成, 为金刚石增强型硬质合金复合齿的低温活化烧结提供了必要的基础。

由于磷添加量很少, 在直接加入后的球磨混料等工艺过程中, 稀土在混料中的均匀弥散性难以保证, 这样就使得金刚石增强型硬质合金超硬复合材料使用性能的提高难以得到保证, 工艺的可重复性及其稳定性也难以得到保证。

采用掺杂、共沉积、化学镀的方式加入 P 元素, 可以保证其分散均匀; 由于 P 元素的大多数化学制品都有毒, 通过试验发现只有化学镀的方式可行, 即在镍粉上化学镀覆 Ni—P 合金。通过烧结试验表明, 加入化学镀 Ni—P 合金后的 Ni 粉的复合齿, 可以达到活化烧结的一定目的, 再球磨加入少量 P 粉, 效果更佳。

化学镀是一种无电镀覆镀层的新方法, 其本质是靠溶液中的还原剂使金属离子还原并沉积在零件表面的过程。化学镀区别于电镀的主要特点是: 形状复杂的工件可获得十分均匀的镀层; 镀层致密、孔隙少、硬度高; 可适用于金属、非金属、半导体等基体的镀覆; 设备和器具简单, 投资少。

2 化学镀镍磷

2.1 化学镀镍磷镀液组成及工艺条件

- 硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), g/L: 25;
- 次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), g/L: 20;
- 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), mg/L: 5;
- 乳酸($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 80%), mL/L: 25;
- 硼酸(H_3BO_3), g/L: 10;
- pH 值: 4~5;
- 温度, $^{\circ}\text{C}$: 88~92;
- 镀层含磷量, %: 8~9;
- 装载量, dm^2 /L: 1。

2.2 化学镀镍磷后镍粉中磷含量及测试

为了测试化学镀 Ni—P 合金后的镍粉中磷元素的含量及镍粉的表面形貌, 采用 X 射线荧光、扫描电镜及 X 射线衍射等测试手段进行了测试。通过 X 射线荧光光谱仪(西门子 SRS303)测得化学镀 Ni—P

表 1 化学镀 Ni—P 合金与未镀者镍粉中磷的质量分数

样品(200 目以细 Ni 粉)	含磷量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
化学镀 Ni—P 合金的镍粉	1 707
未镀 Ni—P 合金的镍粉	148

注: 激发条件: Rh 靶, 电压: 50 kV, 电流: 50 mA; 测试条件: 室温: 24.5 $^{\circ}\text{C}$, 湿度: 43%。

表 2 磷的添加量对复合齿基体性能的影响

样品编号	球磨添加 P(质量分数)	硬度(HRA)	抗弯强度/GPa
1	0	88.5	1. 011
2	Ni—P 合金+0.1	90	1. 977
3		87.9	1. 055
4		89.6	1. 753
5	0.4	88.4	1. 593
6	0.5	86.4	1. 301
7	1	89.4	0. 897
8	2	89.8	0. 774
9	3	89.1	0. 264
10	4	89.4	0. 088
YG8	—	86.4	1. 632



图 1 化学镀 Ni—P 合金后镍粉的形貌
合金后的镍粉中磷元素的含量见表 1, 由扫描电镜测得的化学镀 Ni—P 合金后镍粉的形貌见图 1。

3 磷添加方式及添加量对复合齿基体性能的影响

采用在 WC—10Co—5Ni 配方中添加微量 P 元素进行试验, 取得了预期效果。烧结在中频热压炉

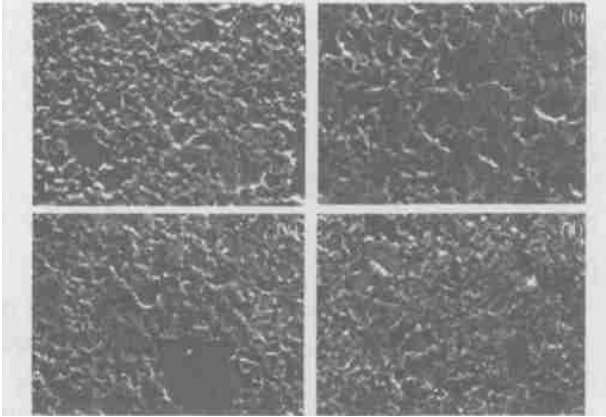


图 2 磷(P)的不同添加量及添加方式硬质合金基体金相图(3 000 \times)

- a——球磨添加 0.1% 磷的硬质合金;
- b——球磨添加 0.3% 磷的硬质合金;
- c——球磨添加 0.7% 磷的硬质合金;
- d——添加化学镀 Ni—P 合金镍粉+球磨 0.1%P 的硬质合金

上进行,加热功率 40 kW,中频频率 1 000 Hz。烧结温度 1 060 ℃,压力 50 MPa,保温时间 4 min。试验结果如表 2 及图 2 所示。

复合齿配方为 YG15(WC85—Co10—Ni5);YG8 硬质合金为株洲硬质合金厂生产。

经过 20%铁氰化钾和 20%氢氧化钾水溶液的混合液,饱和的氯化高铁盐酸溶液的联合侵蚀,不同磷(P)质量分数硬质合金基体的金相如图 2 所示。

由表 2 表明,在这种烧结工艺条件下,球磨添加 0.3%磷的复合齿基体性能最优良,其金相图中粘结相分散均匀,骨架 WC 颗粒基本上未过分长大,但添加 0.7%磷的基体金相中,WC 颗粒明显长大,基体性能差。添加化学镀 Ni—P 合金和球磨 0.1%P(w_B)的基体力学性质最好,金相图中组织较球磨添加 0.3%磷的基体更为均匀。

4 磷添加方式及添加量对复合齿磨耗比的影响

采用球磨添加 0.3%磷、添加化学镀 Ni—P 合金后的镍粉+球磨 0.1%磷的配方烧结复合齿,复合齿配方如表 3 所示。

烧结工艺:烧结温度 1 060 ℃,烧结压力 50 MPa,保温保压时间 4 min,烧结模具为较合理烧结模具,复合齿的牌号为 YG15 硬质合金,型号为 Q1416。

2 ** 株洲硬质合金厂生产的牌号为 YG8 硬质合金,型号为 Q1422。

1 号配方中球磨添加 0.3 的磷(w_B),3 号配方中添加化学镀 Ni—P 合金镍粉和球磨添加 0.1 的磷(w_B)。

采用 BUEHLER® 公司生产的 PHOENIX4000 型研磨机、抛光机进行磨耗比测试,测出复合齿试样相对于硬质合金齿的相对耐磨系数,以研磨时间和所用碳化硅砂纸量为约束条件。

表 4 表明,添加化学镀 Ni—P 合金后的镍粉+球磨 0.1%磷的复合齿磨耗比,要远大于球磨添加 0.3%磷的复合齿磨耗比。

Effects of phosphorus on the performance of diamond enhanced carbide tungsten composite button

LIU Xiao-yang^{1,2}, SHI Xiao-liang³, DUAN Long-chen¹, TANG Feng-lin¹

(1. Engineering Faculty, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. The Team No. 243 of Nucleus Industry, Chifeng 024006, China; 3. Wuhan University of Techodgy, Wuhan 430070, China)

Abstract: Adding different qualities of phosphorus in the matrix of diamond enhanced carbide tungsten composite button can decrease its sinter temperature to keep low temperature activation sintering. Experimental results show the basis performance of adding 0.3 percent phosphorus is the best. Adopting the adding methods of combining adding nickel powder of the chemical coating nickel & phosphorus with ball-milling adding 0.1 percent phosphorus, the wear ratio of super hard layer and impact resistance of composite button are better than that of only ball-milling adding 0.3 percent phosphorus. It shows that the optimum adding method of phosphorus to implement low temperature activation sintering is adding the chemical coating nickel & phosphorus combined with adding phosphorus by ball-milling.

Key words: phosphorus; composite button; chemical coating; ball-milling

表 3 超硬复合齿配方

复合齿编号	w(WC)	w(Co)	w(Ni)
1	85	10	5
2 **	92	8	0
3	85	10	5(Ni—P)

表 4 超硬复合体的磨耗比测试结果

样品编号	样品原始重 /g	样品磨后重 /g	样品失重 /g	硬质合金失重 /样品失重
1	27.8461	27.8055	0.0406	20.45
2 **	40.9751	40.1450	0.8301	1
3	28.2260	28.1972	0.0288	28.82

注:磨料为 BUEHLER® 公司的碳化硅砂纸:规格 80(ANSI/CAMI (USA)), 188 μ m。

测试参数:磨盘转速 200 rpm;单个复合齿的给进力为 400 g 磨损时间 10 min。

5 结论

a. 在 WC—Co 硬质合金中加入 Ni、P 元素以后,在相对较低的温度下便可出现液相,液相的提前出现,使得固相颗粒的溶解与析出以及骨架的形成也提前发生,烧结过程更为充分,有效地提高了复合柱齿的致密化速度,改善了复合柱齿的性能。

b. 球磨方式添加 P 时,添加 0.3%(w_B)P 的复合齿基体性能最好。采用化学镀 Ni—P 合金添加 P 和球磨添加 0.1%P 相结合的方式,复合齿超硬部分的磨耗比和复合齿的抗冲击功优于单纯通过球磨添加 0.3%P 的复合齿。

参考文献

[1] 华中杰. 金刚石表面金属化[J]. 磨料磨具与磨削, 1991, (5): 33—36.

[2] 杨凯华, 段隆臣, 汤凤林等. 新型金刚石工具研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2001, 6.

[3] 臧建兵, 赵玉成等. 超硬材料表面镀覆技术及应用[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2000, (3): 8—12.

[4] 芮松春. 低温沉积金刚石—金属化学键合工艺研究[J]. 冶矿工程, 1994, (3): 56—59.

[5] 徐滨士, 朱绍华等编著. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[6] 曲敬信, 汪泓宏等编著. 表面工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.