

文章编号:1673-9981(2009)02-0077-04

WC 粗晶硬质合金的研究进展

李 勇¹, 谢淑华²

(1. 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000; 2. 赣南师范学院科技学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:介绍了 WC 粗晶硬质合金的特点, 并对其增韧机理的研究现状进行了概述, 同时阐述了国内外对粗晶硬质合金的研究进展。

关键词:WC 粗晶; 硬质合金; 研究进展

中图分类号:TF125.3 **文献标识码:**A

粗晶碳化钨(WC)是由氧化钨通过新工艺生产出来的一种新型材料, 其为黑色六方结晶, 具有硬度高、不溶于水、导电率为金属的 40% 及化学性质稳定等特性, 可用炭黑与钨粉加热至高温制得^[1]。表 1 为德国粉末冶金协会制定的硬质合金 WC 晶粒的分级标准^[2]。粗晶 WC 粉具有与中、细晶 WC 粉不同的性能及用途, 尤其是在高温下其具有结构缺陷少、显微硬度高、微观应变小等一系列优点。粗晶

WC 粉被广泛地应用在地矿工具、冲压模具、生产人造金刚石用大顶锤、高速切削车刀、喷气发动机部件、电阻发热元件及窑炉结构材料、金属陶瓷材料、硬面材料中。WC 作为一种常用的耐磨、抗冲击及抗压材料, 具有较高的硬度和优异的耐磨损性能, 其硬度仅次于金刚石, 所以粗晶 WC 粉在各工业领域中越来越得到重视。

表 1 硬质合金 WC 晶粒度分级标准
Table 1 Grain size classification standard of WC

晶粒类别	纳米晶	超细晶	亚微晶	细晶	中晶	粗晶	特粗晶
WC 晶粒尺寸/ μm	<0.2	0.2~0.5	0.5~0.8	0.8~1.3	1.3~2.5	2.5~6.0	>6.0

1 粗晶硬质合金的特点

与普通的 WC 硬质合金相比, WC 粗晶硬质合金有以下的特点^[3-4]。(1)硬度高: WC 属于六方晶系的各向异性晶体, 根据其晶面取向或者是晶面指数的不同, 其物理、机械性能也不同。(2)韧性好: 在普通合金中微细裂纹是在最为薄弱的 WC/WC 晶界面或 WC/Co 晶界面处扩展的, 而在粗晶硬质合金中, 微细裂纹或是绕过 WC 粗晶晶粒, 呈“之”字形

扩展, 或是穿过 WC 晶粒进行扩展。如果是呈“之”字形扩展, 必须具有与断裂面积相匹配的能量, 如果是穿过坚韧的 WC 晶粒, 则必须具有相当大的断裂能。所以, 粗晶 WC 晶粒可以阻止微细裂纹的进一步扩展, 提高合金的韧性。(3)高温硬度高、蠕变变形小: 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下, 粗晶硬质合金的高温硬度比普通的硬质合金的硬度要高, 显示出良好的红硬性。(4)生产成本低: 由于采用常规的烧结工艺就可以制备各向异性的粗晶硬质合金, 不需要采取热压等其它方法, 从而降低了生产成本。(5)适用范围广:

收稿日期: 2008-06-12
作者简介: 李勇(1975-), 男, 山东临沂人, 博士生。

粗晶 WC 增韧强化技术适用于各种体系,如 WC-Co, WC-TaC-Co, WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Ni-Co 和各种成分及各种粒度的 WC 基硬质合金,同时也适用于制作涂层硬质合金基体。

2 粗晶硬质合金的增韧机理

粗晶硬质合金的增韧机理主要是,WC 晶粒的增大,对裂纹的偏转和分叉作用增强,从而使硬质合金韧性增加。文献[2]提出,提高 WC 晶粒结构的完整性,减少 WC 晶粒内缺陷,增强 WC 晶粒本身的强度,是提高硬质合金断裂韧性的的重要途径。马自省等人[5]指出,WC 晶粒内含有复杂的位错网络结构,WC 晶粒自身断裂的面积百分数随 WC 晶粒度变大而增加,最高可达 30% 以上,而断裂表面粘结相的面积所占百分比接近或大于任意截面上粘结相面积的百分比。有研究指出[6],高碳合金的抗裂性平均比低碳合金高 0.6~4.9 个单位。同时还指出,在裂纹扩展时碳化物会部分增加 WC-Co 合金的断裂能,对于低 Co 合金($w(\text{Co}) < 10.0\%$)来说,断裂能增加 40%~70%;对 $w(\text{Co}) = 15\%$ 的合金则下降至 15%~20%。郑锋[7]也指出,WC-Co 合金的碳含量为两相区上限时,合金具有最佳的使用性能;该文献同时还指出,如果 WC 晶粒尺寸在 1.2~6 μm 范围内,可以观察到 WC 晶粒的流动,WC 晶粒发生塑性变形。当 WC 晶粒尺寸大于 6 μm 时,则晶粒会发生脆性断裂,此时 WC 晶粒的临界强度小于 WC 晶粒的屈服极限。而文献[8]在系统地研究了 WC 晶粒度及粘结相含量与 WC-Co 硬质合金 TRS 之间关系的基础上指出,矿用工具所用硬质合金应当选择粗晶低 Co 的配比,这样方能达到最佳的 TRS 值。文献[9]和文献[10]指出,世界范围内的矿山工具几乎都采用粗晶 WC 合金,且 WC 晶粒度集中在 3.0~4.5 μm ,有些牌号的矿山合金的强度甚至达到了 3500 N/mm^2 。而文献[11]在对工艺进行研究时,虽没有把 WC 纳入研究范围,但却对 WC 提出了最佳标准,即结构完整、缺陷少、微观应变小,亚晶粗大均匀。文献[12]指出,利用粗、细晶不同的性能优势进行互补,生产兼具粗细晶优点的矿山工具。对于粗细搭配低 Co 硬质合金的烧结,文献[13]做了较为详细的研究,认为只要工艺得当,使用普通真空炉一样可烧出性能优异的矿山工具用的合金。

3 国内外粗晶硬质合金的研究现状

3.1 国外研究现状

国外对矿山用硬质合金,如对刀具材料一样重视,矿山工具用合金采用专门的合金牌号。

美国金属碳化物公司在 1931 年就着手研究矿山凿岩工具。1965 年美国 Kenneth 公司报导了利用一种粗晶硬质合金(WC 颗粒度为 1~5 μm)制得具有韧性好而又耐磨、适于作冲击钻头的刀片。1985 年美国还报导了含 W_2C 的适于作冲击凿岩钻头的镶嵌块,这种钻头与通常的 WC-Co 合金相比,其寿命提高四倍[13]。1991 年美国发明了一项专利,提出一种含 $w(\text{Co}) = 3\% \sim 20\%$ 的 WC-Co 硬质合金,该合金的特点是采取 WC 粉颗粒分级方法,达到合金组织均匀化。WC 粉颗粒粒度按费歇尔法测定,其中 WC 的平均粒度大于 20 μm ,不允许有粒度小于平均粒度 0.5 μm 的颗粒,也不允许有粒度为平均粒度 0.5~2 倍的颗粒[14]。

瑞典山德维克公司从 1942 年开始研制 WC 粗晶硬质合金,其研制的粗晶硬质合金目前已形成系列化产品。该公司在国际矿业研究会议的报告中指出[15]:在凿岩钎钢中使用的各种碳化物牌号合金,主要包含两个组分,即耐磨部分 WC 和韧性部分 Co。WC 颗粒的大小及 Co 的含量决定碳化物的性能,合金的耐磨性随着 WC 颗粒减小及 Co 含量降低而增强,其韧性随着 WC 颗粒的增大及 Co 含量增多而增强,为了得到可能的最佳性能,必须平衡 Co 的含量及 WC 颗粒的大小。

英国泽色生产研究公司用 Cu, Ni, Co 及 Fe 等金属作合金的粘结剂,研制了适于作旋转凿岩用的粗晶硬质合金钻头,其磨损性比没有用 Cu-Ni 添加剂的小 1/2[16]。在 1946 年之前德国就开始了研制镶有 WC 的凿岩钻头,至 1998 年研制出 G1, N68, G3 及 G2 等系列粗晶硬质合金钻探工具,WC 晶平均粒度为 4 μm [17]。意大利钻井工具公司研制的钻头,其成分为 $w(\text{W}) = 85\%$, $w(\text{Co}) = 10\%$, $w(\text{Fe}) = 5\%$,在极硬地层中钻速为 0.5 m/s 时,寿命为 80~150 h[18]。

此外,还有俄罗斯、加拿大、意大利、澳大利亚等国家都对矿山凿岩工具用粗晶硬质合金进行了试验研究。

3.2 国内研究现状

在国内,中南大学、株洲硬质合金有限责任公

司、自贡硬质合金有限责任公司等单位对 WC 粗晶研究的较多,但与国外生产的粗晶 WC 相比,质量仍有一定的差距,主要表现在 WC 粉末的聚集程度较高,粉末粒度不够粗大等。

陶正己^[19]除定性地阐述了粗钨粉生成 WC 粉的机理之外,还定量地阐明了碳化完全程度与碳化温度及钨粒度均匀性之间的关系。李玉玺等人^[20]打破了原有的生产 WC 粗粉及 WC 特粗粉的高温还原、高温碳化的传统工艺模式,通过在原料氧化钨中加入微量的添加剂,促进 W 粉在还原过程中的挥发-沉积长大,在低温还原的情况下,加入微量 Co 粉,再经高温碳化,制备出 WC 粒度(F_{ss}) $\geq 35\ \mu\text{m}$ 的特粗碳化钨粉。羊建高等人^[21]研究出,利用废残粗晶硬质合金生产超细 WC-Co 复合粉末的新方法,用这种粉末生产的超细硬质合金的强度及硬度均较高,综合性能好。

何宪峰等人^[22]采用二步碳化法制备出了优质 WC 粗晶粉末,在碳化过程中采用一次配碳量约为 4.5%、一次碳化温度 1900~2000 °C、二次碳化温度 1800~1900 °C、松装、不压舟的碳化工艺,生产出 WC 晶粒度为 35~45 μm 的粉末。该粉末为单一相,具有化合碳高、游离碳低、有害杂质含量少、晶粒均匀、晶内亚晶尺寸均匀、不含显微缺陷及较低的位错密度等特性,同时解决了 WC 炸裂问题,为用户提供了性能优异的硬质合金。

占志泽^[23]通过向原料中加入添加剂,在较低的温度下还原制取粗晶钨粉,碳化后获取粗晶碳化钨。该法操作方便、工艺简单、产品质量稳定及无添加剂残留,是一种生产粗碳化钨的可行方法。该法由于碳化工艺条件不尽合理,制备出的 WC 粉中有些粗大颗粒内含有 W_2C 内核,它的含量约为 2.4%,为此碳化工艺还需进一步完善。

由于粗晶 WC 粉末在生产过程中普遍存在粒度不均、结晶不完整、细颗粒比较多及粒度分布范围宽等问题。邹序枚^[24]采用旋风分选、流态化分级、淘洗及筛分等方法,对粗颗粒 WC 粉进行了分级试验,获得了化合碳含量高、游离碳含量低,基本上不含 W_2C ,而且 WC 粒度均匀的优质粗晶粒 WC 粉。

4 结 语

在国外,矿山工具用粗晶 WC 粉末经过几十年的开发研究,目前已达到了一个较高的水平,可以生

产出 $F_{ss}\geq 20\ \mu\text{m}$ 的 WC 粉末,且综合性能较好。在国内,虽然对粗晶 WC 粉末进行了很多的研究,但与国外仍有一定的差距。随着科学技术的进步,世界范围内对 WC 粉末的研究开发的热点将两极化,即细至纳米级 WC 粉的研发,粗至大颗粒 WC 粉的研发。对于粗晶 WC 粉末而言,其研究热点已从还原、碳化过程的动力学、微量元素的行为及粉末的形貌、粒度的研究,转变为现在的对新工艺及新的应用领域研究。

参考文献:

- [1] 李沐山. 八十年代世界硬质合金技术进展[M]. 株洲: 硬质合金编辑部, 1992.
- [2] HE Xian-feng, SHI Jian-hua. Study on technology for carburization of high quality coarse-grained WC[J]. Rare Metals Letters, 2005(10): 28-31.
- [3] 孙东平. 高质量低 Co 矿用合金的研制与生产[C]//第六次全国硬质合金学术会议论文集. 成都: 四川自贡硬质合金厂, 1996: 45-48.
- [4] 小林正树. 板状强化硬质合金的特性及其应用[J]. 国外难熔金属和硬质材料, 1998, 14(1): 26-31.
- [5] 马自省, 付练英. 微量 Fe、Co 元素对 WC 形貌和粒度的影响[J]. 硬质合金, 1999, 18(1): 24-26.
- [6] 占志泽, 谢海根. 添加剂活法制取粗晶 WC 的探讨[C]//第八次全国硬质合金学术会议论文集. 厦门: 厦门金鹭特种合金有限公司, 2000: 60-63.
- [7] 郑锋. 几种金属元素对 W 粉粒度的影响[J]. 硬质合金, 1993, 12(3): 56-59.
- [8] 彭少方. 钨冶金学[M]. 北京: 冶金出版社, 1989.
- [9] 付练英. 蓝钨中 Na 含量对 W 粉、WC 粉粒度影响的研究[J]. 硬质合金, 1993, 12(4): 42-46.
- [10] 孙宝琦, 陈一鸣. 三氧化钨还原时碱金属元素引起 W 粉超常粗化现象[C]//第七次全国硬质合金学术会议论文集. 北京: 钢铁研究总院, 1998: 50-52.
- [11] JAMES M. 粗晶 Al 热工艺揭示[J]. 国外难熔金属与硬质材料, 1992, 16(1): 24-27.
- [12] 李沐山. 由钨矿石或钨精矿直接制取 WC 的新方法—气体喷射法[J]. 硬质合金, 1989(4): 45-49.
- [13] 许雄亮. 非均匀结构硬质合金性能探讨[C]//第八次全国硬质合金学术会议论文集. 厦门: 厦门金鹭特种合金有限公司, 2000: 40-43.
- [14] REEDER, DAVID A, BURWICK. Uniform coarse tungsten carbide powder and cemented tungsten carbide article and process for producing same: US, 5071473 [P]. 1991-12-10.
- [15] 周建华, 卢伟民. 国内外硬质合金生产现状及近期发展

- 动向分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(1): 36-41.
- [16] HENRI P, EMMANUEL P. On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides[J]. Int J of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 15(8): 139-149.
- [17] 李沐山. 20 世纪 90 年代世界硬质合金材料技术进展[M]. 株洲: 硬质合金编辑部, 2004.
- [18] GUSTAFSON P. Thermodynamic evaluation of C-W system[J]. Mater Sci Tech, 1986, 15(5): 653-658.
- [19] 陶正已. 粗钨粉碳化过程研究[J]. 硬质合金, 1987(4): 23-25.
- [20] 李玉玺, 颜维. 特粗碳化钨粉的研制[J]. 四川有色金属, 2000(3): 16-20.
- [21] 羊建高, 黄伯云, 刘咏. 一种利用废残粗晶硬质合金生产超细 WC-Co 复合粉末的新方法[J]. 中国钨业, 2003, 18(2): 35-37.
- [22] 何宪峰, 石建华. 优质粗晶 WC 碳化工艺研究[J]. 稀有金属快报, 2005, 24(10): 28-35.
- [23] 占志泽. 优质碳化钨粉的研制[J]. 江西冶金, 1996, 16(3): 19-21.
- [24] 邹序牧. 粗晶碳化钨粉生产工艺进展及其工艺原理探讨[J]. 硬质合金, 1995, 12(1): 23-29.

Progress in research on the coarse grain cemented carbides

LI Yong¹, XIE Shu-hua²

(1. Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Technology Gannan Normal Institute, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The characteristics of coarse grain cemented carbides were introduced and the research situation of mechanism of tenacity-strengthen was summarized. The progress in research on coarse grain cemented carbides in domestic and overseas was reviewed as well.

Key words: WC coarse grain; cemented carbides; progress in research