

文章编号:1673-9981(2009)02-0127-04

硬质合金制备中增氧脏化反应的研究\*

唐  楷<sup>1</sup>, 颜  杰<sup>1</sup>, 黄  新<sup>1</sup>, 黄守兵<sup>2</sup>

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川  自贡  643000; 2. 自贡市建设工程质量检查中心, 四川  自贡  643000)

**摘  要:**针对硬质合金生产过程中出现的增氧脏化现象,对硬质合金粉末进行了自主设计的增氧实验,结果表明:对增氧脏化反应的影响因素从大到依次为:氧化温度,氧化介质的水分,氧化时间;随氧化温度、时间及介质水分的变化,合金组织中产生缺陷,导致脏化,从而影响合金的物理机械性能。  
**关键词:**硬质合金; 增氧反应; 脏化  
**中图分类号:**TG135.5      **文献标识码:**A

由于硬质合金生产工艺较长,难免引入外界的氧元素,无论是成形剂助剂引入的氧,还是其他方式引入的氧,在硬质合金烧结之前,需有效脱除氧<sup>[1-2]</sup>。已有研究结果表明<sup>[3-4]</sup>,在混合料球磨过程中成形剂中添加的助剂硬脂酸容易与钴粉发生化学反应,所生成的涉氧化合物烧结后残留在硬质合金组织中,而无法从体系中脱除,从而形成缺陷,导致脏化。因此,研究硬质合金生产过程中的增氧脏化,对于生产高品质且质量稳定的产品有着重要的意义。

本文对硬质合金粉末进行增氧处理,研究增氧脏化反应因素对合金组织及其物理机械性能的影响。

1  实验部分

1.1  原料与方法

原料:自贡硬质合金有限公司提供的 ZK-20 粉末喷雾干燥混合料,即 WC-6Co 混合料<sup>[5]</sup>。  
取硬质合金 ZK-20 混合料 500 g,将其分为 10 组,每组为 50 g。首先将混合料粉末置于坩埚内,再取不同量的蒸馏水放入烧杯中,一同将它们放入马弗炉内,通过蒸馏水的量来调节气氛中水分的多少,然后对混合粉末进行增氧处理,经增氧处理过的混

合粉末按自贡公司 ZK-20 工艺压制并烧结<sup>[6]</sup>,最后获得 WC 晶粒度为 1.2 μm、钴层厚度不大于 1 μm 的烧结合金试样。  
按 GB/T 3848 来测定烧结合金试样的磁力,样品单重小于 5 g;按 GB/T 3849(或 GB/T 7997)及采用和求的方法来测定合金试样的硬度,载荷为 60 kg;按 GB/T 3850 来测定合金试样的密度,试样总质量不少于 40 g。增氧实验的影响因素及条件列于表 1。

表 1  增氧实验的影响因素及条件  
Table 1  Influencing factors and experiments condition of forced oxidation experiment

试样	影响因素		
	氧化时间/h	氧化温度/℃	氧化水分 <sup>1)</sup>
1	4	150	多
2	4	200	中
3	4	250	少
4	6	150	中
5	6	200	少
6	6	250	多
7	8	150	少
8	8	200	多
9	8	250	中

注:1)多即蒸馏水量为 50 g,中即为 35 g,少即为 20 g。

收稿日期:2008-09-06  
\* 基金项目:四川省高校材料腐蚀与防护重点实验室 2007 年开放基金项目(200705)  
作者简介:唐楷(1981-)男,四川绵阳人,助教,硕士。

1.2 仪器

使用 LFD510 型磁力测试仪测定试样的磁力, 用钻石锥压入器测定试样的硬度, 用日本尼康 Epi-PHOTO300 型金相显微镜进行合金的金相分析。

2 结果与分析

2.1 金相分析

合金试样的金相分析结果列于表 2。

表 2 合金试样的金相分析结果  
Table 2 Results of metallurgical analysis of alloy samples

试样	孔隙度≤	非化合碳≤	孔洞数 <sup>3)</sup>			
			25~75 μm	75~125 μm	125~150 μm	>150 μm
1	A02/B02	C00	2	0	0	0
2	A02/B02	C00	2	0	0	0
3	A02/B02	C00	1	0	0	0
4	A02/B02	C00	0	0	0	0
5	A02/B02	C00	2	0	0	0
6	A02/B02	C02	2	1	0	0
7	A02/B02	C00	0	0	0	0
8	A02/B04	C04	3	0	0	0
9	A02/B04	C06	2	2	0	0
10 <sup>2)</sup>	A02/B02	C00	0	0	0	0

注: 2) 为未经增氧处理的合金试样; 3) 孔洞数为个/2 cm<sup>2</sup>。

表 3 增氧实验的正交分析结果  
Table 3 Orthogonal experimental analysis of forced oxidation experiment

试样	氧化时间/h	氧化温度/℃	氧化水分	分值
1	4	150	多	80
2	4	200	中	80
3	4	250	少	90
4	6	150	中	100
5	6	200	少	80
6	6	250	多	60
7	8	150	少	100
8	8	200	多	70
9	8	250	中	40
均值 1	83.333	93.333	70.000	
均值 2	80.000	76.667	73.333	
均值 3	70.000	63.333	90.000	
极差	13.333	30.000	20.000	

由表 2 可知, 从孔隙度及非化合碳的数据综合来看, 9 号样的氧化最为剧烈, 脏化情况也最为严重。

以孔洞数量为考核指标, 对增氧实验结果进行正交分析, 为了方便分析, 采用评分值的方法, 对无孔洞的试样记分 100 分, 出现一个孔径为 25~75 μm 的孔洞扣 10 分, 出现一个孔径为 75~125 μm 的孔洞扣 20 分。正交分析结果列于表 3。

由表 3 可知, 氧化因素的影响顺序由大到小依次为: 氧化温度, 氧化水分, 氧化时间。氧化温度对于粉末的氧化至关重要, 温度上升, 可以促使粉末活性增大, 更加容易吸附氧使氧化加剧, 所生成的 CoO 在烧结过程中发生夺碳现象, 从而在合金组织中形成孔洞, 导致脏化; 氧化水分的影响次之, 因为在较高温度下, 水分子极易与 Co 粉发生化学反应, 生成的复杂涉碳化合物残留在体系中并形成孔洞, 从而导致脏化; 随着氧化时间的延长, 粉末的氧化程度随之加深, 但氧化至一定程度时, 继续延长氧化时间对粉末的氧化程度影响不大。

2.2 金相表征

在金相分析基础上, 选取得分高、中、低三个合金试样, 即 4 号、5 号和 9 号试样, 图 1 为合金试样的金相图片。

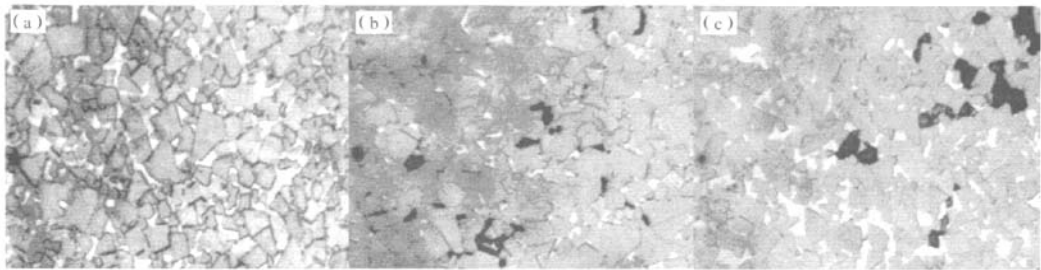


图 1 合金试样的金相图片  
(a)4 号试样;(b) 5 号试样;(c) 9 号试样  
Fig. 1 Metallographic photograph of alloy samples

从图 1(a)可见,合金组织中基本未发现较为明显的缺陷孔洞,合金组织正常.从图 1(b)可见,合金组织中有少量不规则孔洞出现.这是由于氧化温度的升高,从外界引入更多的水分,从而加速了粉末的氧化进程,氧化生成的涉氧化合物经烧结后,在合金组织中形成缺陷出现孔洞,导致脏化.从图 1(c)可见,合金组织中缺陷较为严重,有较大的不规则孔洞出现,已出现部分渗碳现象,脏化现象加剧.

2.3 物理机械性能分析

合金试样的物理机械性能测试结果列于表 4.

表 4 合金试样的物理机械性能  
Table 4 Physical mechanical properties of alloy samples

试样	磁力 /(kA · m <sup>-1</sup> )	硬度 HRA	密度 /(g · cm <sup>-3</sup> )
1	15.8	91.2	14.99
2	15.9	91.2	14.99
3	15.7	91.2	14.99
4	15.2	91.2	15.00
5	15.6	91.0	15.00
6	15.7	90.8	14.99
7	15.4	91.2	15.00
8	15.7	90.4	15.00
9	15.9	90.2	15.00
10	15.6	91.2	15.00

2.3.1 硬度分析

由表 4 可知,氧化时间、温度及水分的变化,均会对合金的硬度造成影响,且呈不规则线性关系.这

是由于氧化温度的升高,使 Co 粉在高温下极易与 O<sub>2</sub> 发生氧化反应,在 300 ℃ 下甚至可能产生燃烧,反应生成的氧化物无法脱除,从而形成类似渗碳的缺陷,导致合金的硬度降低.空气中的水分若吸附在粉末表面,在高温烧结过程中粉末与水分子极易与 Co 粉发生化学反应<sup>[7]</sup>,生成复杂的碳系化合物,而该化合物在烧结过程中无法脱除而残留在体系中,从而形成缺陷<sup>[8]</sup>,造成合金硬度下降.延长氧化时间,可以使 Co 粉充分与氧反应生成 CoO,在烧结过程中 CoO 容易与游离态的碳反应生成 CO 气体,CO 气体溢出时在合金组织中形成孔洞,从而降低了合金的硬度.

2.3.2 其他物理机械性能的分析

由表 4 可知,硬质合金粉末氧化后,合金坯块密度变化很小.这是因为坯块密度主要与粉末的密度相关,本文的增氧实验只是将粉末引入少量氧,没有使合金的元素成分发生变化,因此合金密度变化不大.

由表 4 还可知,合金的磁力变化不规则.这是因为硬质合金的矫顽磁力不仅与合金粘结相的分布有关,还与相的成分(即钨和碳的固溶度)有关.单纯引入高温水气氛,对合金的磁力影响不具有系统性.

总的来讲,引入的 O 元素在烧结过程中,容易与 Co 及 C 等生成复杂含碳化合物.本文此次实验主要研究其宏观影响,对合金微观影响与具体反应机理还待后续实验分析验证.

3 结 论

(1)通过自主设计的粉末增氧实验结果发现:增氧脏化影响因素由大到小依次为:氧化温度,氧化水

分,氧化时间;随着粉末氧化温度的提高、氧化时间的延长及氧化介质水分的增加,合金组织内部发生缺陷甚至出现孔洞,导致脏化。

(2)随着氧化时间、温度及水分的变化,对合金试样的硬度有影响,但呈不规则变化;合金坯块的密度变化很小,合金的磁力呈不规则变化。

#### 参考文献:

- [1] 颜杰,唐楷. 硬质合金的脏化原因和解决方法[J]. 粉末冶金工业,2006,16(5):29-33.
- [2] 颜杰,唐楷,黄新,等. 硬质合金生产中的增氧反应及其影响[J]. 硬质合金,2006,23(4):218-221.
- [3] 颜杰,唐楷,黄新. 硬质合金模压工艺成型剂的研究[J]. 四川理工学院学报:自然科学版,2006,19(3):30-33.
- [4] 唐楷,颜杰,黄新,等. 新型石蜡基成形剂的应用性实验研究[J]. 硬质合金,2008,25(1):28-31.
- [5] 唐楷,颜杰,黄新. 表面活性剂在硬质合金生产中的应用研究进展[J]. 粉末冶金工业,2007,17(5):46-49.
- [6] 唐楷,颜杰,黄新. 表面活性剂在硬质合金球磨工艺中的应用研究[J]. 中国钨业,2007,22(4):33-35.
- [7] IAN T H. Compendium of organic synthetic methods [M]. New York, John Wiley & Sons, 2006.
- [8] MICHAEL S, SCHUBERT W D, ERICH Z, et al. On the formation of very large WC crystals during sintering of ultrafine WC-Co alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20(1): 41-50.

## Study on oxygen increased reaction in manufacture of cemented carbides

TANG Kai<sup>1</sup>, YAN Jie<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>1</sup>, HUANG Shou-bin<sup>2</sup>

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Quality detection center of construction project, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Aiming at oxygen increased reaction in manufacture of cemented carbides, cemented carbides powders were oxidized by original oxygen increasing experiments. The results showed that factors of effecting oxygen increasing reaction in descending order was temperature, water content of oxidation medium, and time; with changes of temperature, water content of oxidation medium, and time, defects occurred in structure of alloy, thus resulted in porous character and affected physical mechanical properties.

**Key words:** cemented carbides; oxygen increased reaction; porous character