

中国超细晶硬质合金及原料制备技术进展

吴冲浒¹, 聂洪波^{1,2}, 肖满斗¹

(1. 国家钨材料工程技术研究中心 厦门钨业股份有限公司技术中心, 福建 厦门 361009)

(2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)



吴冲浒

摘要: 超细晶硬质合金是 WC 晶粒度 $\leq 0.5\ \mu\text{m}$ 的硬质合金, 这类合金具有高强度和高硬度的优异性能。目前由超细晶硬质合金制备的高效刀具已经广泛用于航空航天、核能、汽车、发电设备、新能源和电子通讯等现代制造业。主要对中国超细晶硬质合金原料(例如超细碳化钨粉、钴粉、复合粉)和超细晶硬质合金制备技术、性能及表征方法作了系统的阐述。最后对超细晶硬质合金制备技术进行了展望。

关键词: 超细晶; 硬质合金; 碳化钨; 钴粉; 球形度

中图分类号: TG146.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0039-08

Development on Preparation Technology of Ultrafine-Grained Cemented Carbides and Their Raw Materials in China

WU Chongxu¹, NIE Hongbo^{1,2}, XIAO Mandou¹

(1. National R&D Center for Tungsten Technology, Technology Center, Xiamen Tungsten Co., Ltd., Xiamen 361009, China)

(2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The sintered WC-Co with ultrafine grain sizes ($< 0.5\ \mu\text{m}$) is called ultrafine cemented carbide, which possesses optimized properties such as hardness and strength. Efficient tools prepared by ultrafine cemented carbides have been used in aerospace, nuclear energy, automotive, generating equipment, new energy and other fields of electronic communications. The development of ultrafine cemented carbides and raw materials was systematically introduced and reviewed, mainly in aspects of the preparation, property and characterization of ultrafine tungsten carbide powder, ultrafine cobalt powder, WC-Co composite powder and ultrafine cemented carbides in China. Prospects on technology of the ultrafine cemented carbide were discussed finally.

Key words: ultrafine crystal; cemented carbide; tungsten carbide; cobalt powder; sphericity

1 前言

超细晶硬质合金是 WC 晶粒度 $\leq 0.5\ \mu\text{m}$ 的硬质合金, 这类合金因具有高强度和高硬度等优异性能而成为高效精密刀具的理想材质^[1]。国外于 20 世纪 80 年代进入钨的超细晶产品领域, Sandvik 公司和住友电气公司是该领域的领头羊。目前国外 0.2 μm 晶粒度硬质合金产品的强度大于 4 000 MPa, 硬度大于 93.5HRA; 微钻直径可达 10 μm , 微铣直径可达 30 μm ^[2]。

我国在上世纪 90 年代中期才进入该领域, 但国内

优质超细晶硬质合金及原料已为中国高效刀具生产技术进步提供了强有力的推动。以往我国的航空航天、核能、汽车、发电设备、新能源和电子通讯等现代制造业所使用的刀具, 几乎被国外企业或外资企业所垄断。而近年来国内高效刀具研究和生产取得了突破性的进展, 国产高效刀具已经成功用于飞机、卫星、动力设备等的铝合金、钛合金、镍合金和碳纤维复合材料加工, 部份性能接近或超越了国外先进水平, 逐步取代了进口, 目前已占据这个市场近 20% 的份额^[3], 这个比例正在加速提高。国内能够大规模生产优质超细晶硬质合金和原料的企业主要是厦门钨业股份有限公司下属的金鹭特种合金有限公司(简称厦门金鹭公司, GESAC)。厦门金鹭公司采用自主发明的紫钨原位还原技术, 已经成为世界超细晶硬质合金和原料的最大生产企业, 并建立了以

收稿日期: 2011-10-20

基金项目: 国家科技重大专项(2009ZX04012-032); 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE05B02)

通信作者: 吴冲浒, 男, 1945 年生, 教授

精密刀具为主体的切削工具工业园。株洲硬质合金集团有限公司也采用复合粉法生产部份超细晶硬质合金和原料。除了上述 2 家企业之外,中南大学、北京科技大学、武汉理工大学、北京工业大学以及北京有色金属研究总院也进行了许多创造性的研究,共同推动了我国超细晶硬质合金和原料制备技术的快速发展。

2 超细晶硬质合金原料

我国由于缺乏粒度分布均匀、物相纯净、结晶完整的超细碳化钨粉末原料,虽然赞叹超细晶硬质合金的优异性能,但在很长一段时间内不能自行生产。而在 1997 年,由于紫钨原位还原法技术在厦门诞生,从此开创了中国生产纳米、超细钨粉、碳化钨粉的先河。自此不断开拓进展,至今,中国已经成为世界纳米、超细钨原料和超细晶硬质合金的最大生产国。

2.1 超细钨粉和碳化钨粉

超细碳化钨粉是由超细钨粉碳化而成,其最大难题是超细钨粉的制造。此前,由于氢还原氧化钨造成的“化学气相迁移”导致晶粒长大,无法有效制备超细钨粉。为了避免“化学气相迁移”的影响,各国生产超细钨粉时多采用碳还原的方法来解决,如日本东京钨(改名为日本联合材料)和住友电气公司的 WO_3 直接还原/碳化法制备超细 WC 粉末工艺^[4-5]、美国陶氏化学的连续直接碳化工艺^[6]以及其它的复合粉法、溶胶-凝胶法。用微米级碳化钨粉机械破碎的产品无工业应用价值,不在此论述。

日本的 WO_3 直接还原/碳化法是国外典型的超细碳化钨粉制备技术,该技术首先均匀混合超细 WO_3 和炭黑成混合粉体,在高温 N_2 中用炭黑将 WO_3 还原成含有多种相成分的钨粉,然后在高温 H_2 中利用混合粉体中剩余的炭黑,将钨粉碳化得到超细碳化钨粉末。这种生产过程控制要求极为苛刻,产物易出现多物相混杂,特别是 W_2C 相偏高。

厦门金鹭公司吴冲浒发明的纳米针紫钨原位还原法制备超细钨粉、碳化钨粉的原理是:纳米针紫钨具有巨大的比表面积和锐利不稳定性,在高温氢气作用下,原位快速还原、生成串珠状的超细钨单晶(见图 1)。该法抑制或减弱了“化学气相迁移”,从而抑制超细钨粉晶粒的长大^[7];以单一物相超细钨粉和炭黑为原料,混合后进行高温碳化,利用碳化反应中的弱放热性,将原料同步碳化成超细碳化钨粉^[8]。该方法避免了 WO_3 直接还原/碳化超细钨粉工艺中产品物相不纯的缺点,与其它方法相比,该方法生产的产品也具有很大优越性,图 2 和图 3 分别是 3 种超细 WC 粉末的激光粒度分布和 SEM 照片比较,可以看出,前 2 种粉末的粒度分布曲线

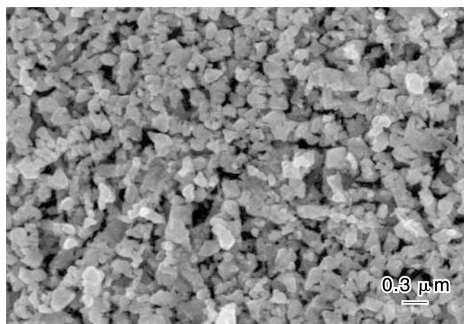


图 1 由纳米针紫钨氢还原制备的超细钨粉(钨粉呈串珠状排列)的 SEM 像

Fig. 1 SEM image of ultrafine tungsten powders prepared from the nano-needle violet tungsten oxide (particles ranked into a string beads)

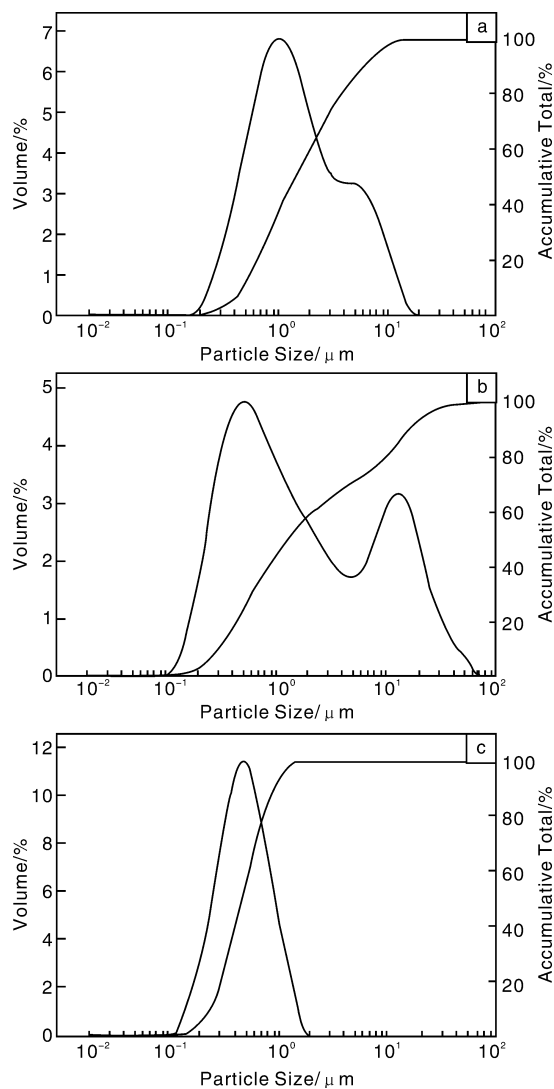


图 2 东京钨(a), 陶氏(b), 厦门金鹭公司(c)生产的超细 WC 粉末的激光粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution curves of ultrafine tungsten powders prepared by Joint Material Co., Ltd., Japan (a), Dow (b), and GESAC (c)

都呈现双峰，说明粉末中严重存在有超声波无法打散的粉末团聚；而第3种WC粉末为等轴形，粒度分布均匀，颗粒结晶形貌完整。图4是厦门金鹭公司生产的平均粒度为0.3 μm WC粉末的XRD图谱，从图4中可以

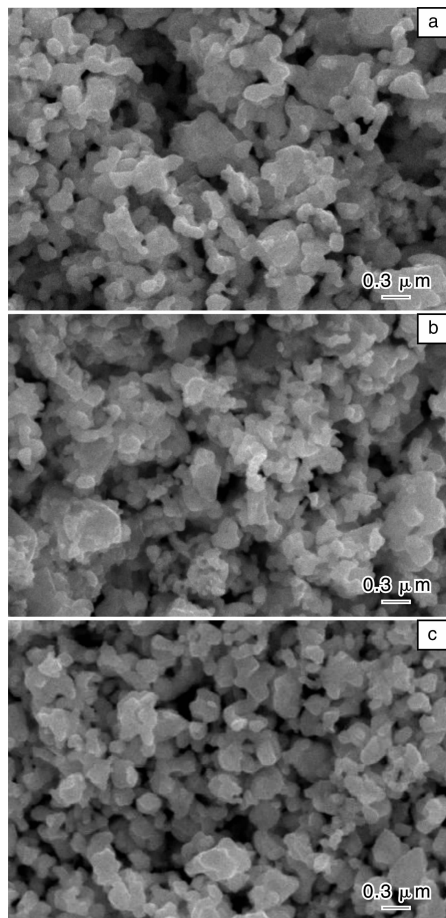


图3 东京钨(a)，陶氏(b)，厦门金鹭(c)生产的超细WC粉末的SEM像

Fig. 3 SEM images of ultrafine tungsten powders prepared by Joint Material Co., Ltd., Japan (a), Dow (b), and GESAC (c)

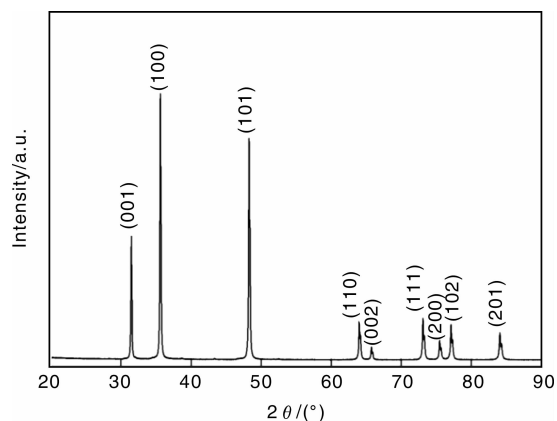


图4 0.3 μm WC粉末的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of 0.3 μm WC Powders

看出，WC衍射峰的峰宽很窄，说明WC结晶完整；谱线中没有 W_2C 的衍射峰，物相纯度高，这是其它方法所不具备的。这种粉末高温稳定性好，是制造超细晶硬质合金的优质原料，为世界高端企业所青睐。纳米针紫钨原位还原法确立了中国在超细晶硬质合金原料制造方面的领先地位。

2.2 超细Co粉

生产优质超细晶硬质合金，必须用分散性良好的球形或类球形超细Co粉做粘结相。金属Co有塑性较好的 α -Co相(fcc结构)和塑性较差的 ε -Co相(hcp结构)，但是球磨过程中在机械力的作用下，Co粉将全部转化为 ε -Co相^[9]，有利于自身的研磨破碎。不含硬团聚的Co粉在球磨过程中比较容易均匀混合到碳化钨粉周围。因而超细晶硬质合金的优质Co原料的标准，应该是粒度小于1 μm 、分散性和流动性良好的球形或类球形Co粉，在生产中刻意追求采用纳米粒径的Co粉意义不大。

国内一些企业采用草酸钴为原料 H_2 还原制备Co粉，这类Co粉化学纯度高，但微观形貌为珊瑚状，不利于球磨过程中研磨分散。许多企业用碳酸盐热分解法生产亚微米类球形Co粉，碳酸钴在热分解和 H_2 还原过程中Co的形核速率高于长大速率，所以如果采取快速 H_2 还原工艺，可以用碳酸钴获得品质良好的超细类球形Co粉^[10]，但此法的缺点是，由于生产工艺的原因，造成碳酸钴中往往含有较高的S元素，严重影响了超细晶硬质合金的韧性。厦门金鹭公司2005年发明了采用二水草酸钴为原料，利用连续沸腾床低温燃烧合成法高效地生产类球形超细Co粉^[11]，避免了草酸钴直接还原带来的缺点，完全符合高性能超细晶硬质合金对Co的要求，产能已达500 t/a。该方法的特点是高效、连续、可控，粉末产品的长径比大幅缩小，是目前国际上最为节能环保的简便方法，比起其它 H_2 还原方法，每t超细Co粉可节电4 500 kW·h、 H_2 气2 000 m^3 。图5是该产品的SEM照片。经XRD检测，产品全部为hcp相。

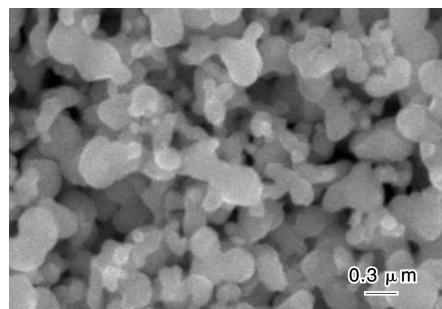


图5 厦门金鹭公司生产的类球形Co粉的SEM像

Fig. 5 SEM image of quasi-spherical ultrafine cobalt powders prepared by GESAC

2.3 混合料

在过去 10 年中,可倾式湿磨机和喷雾干燥塔,在硬质合金混合料的制备工艺中获得了大范围的推广使用,也有个别企业采用搅拌球磨机来提高混合料的生产效率。

混合料指标中的成形性能和烧结性能,成了超细晶硬质合金混合料制造的基本原则。多数企业现在都能够根据自己使用的原料性能,制定合理的球磨工艺(如球磨时间、转速、料球比、固液比等),并通过测定混合料粒度分布、合金磁性能或抗弯强度来监测和控制混合料球磨效果,建立并逐渐完善了球磨工艺参数库。在干燥制粒工艺中,生产效率较高的喷雾干燥工艺逐渐显示出自身优越性,产品 O 含量低,压制性能也比较适宜。在制备混合料过程中,超细晶硬质合金的晶粒抑制剂的类型、数量和加入方式等问题,都已经获得了解决并固定下来,只有在产品优化和新品开发时才做调整。

混合料中成形剂主要采用石蜡和聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG),有些企业也采用甲基或乙基纤维素做成形剂。由于丁钠橡胶在合金预烧结过程中容易有 C 残留,目前只有在特殊工艺中才被采用做成形剂。

球磨介质目前国内主要采用的是乙醇和正己烷。但二者属于易燃、易爆的有机物,使用过程中存在安全隐患,同时出于环境保护和能源节约考虑,利用纯水替代乙醇或正己烷已成趋势,部分研究成果已经获得了产业化^[12]。图 6 是厦门金鹭公司以纯水做球磨介质,喷雾干燥后获得的混合料粉体,球形度非常高,流动性很好,有很高的模压成形性能。

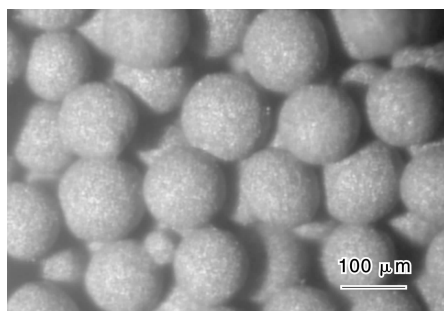


图 6 厦门金鹭公司以纯水做球磨介质制备的混合料 SEM 像

Fig. 6 SEM image of mixing powders prepared by pure water as the milling media in GESAC

在 2.1, 2.2 和 2.3 中所叙述的方法已经十分成熟,与经典的硬质合金原料制备方法相近。采用这些优质原料,已经制造出化学成分、晶粒度均匀的具有国际先进水平的硬质合金。图 7 是厦门金鹭公司生产的超细晶硬质合金的 SEM 照片,WC 晶粒度分别为 0.2 μm 和 0.4 μm 。从图 7 中可以看出,WC 晶粒尺寸小,粒度分

布窄,没有异常长大晶粒存在。厦门金鹭公司已成为超细晶硬质合金国际主要生产商,并从 2004 年开始,成为美国最大的超细晶硬质合金国际供应商。

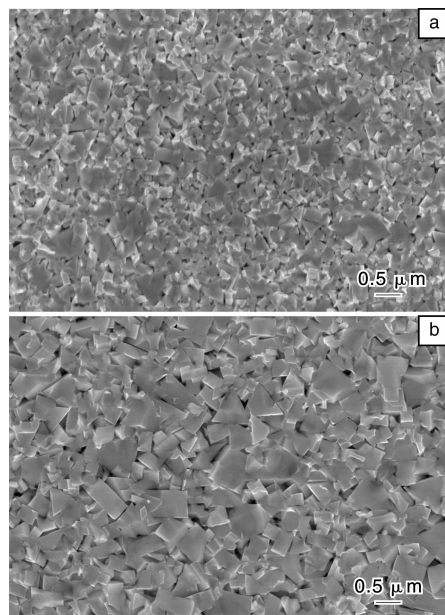


图 7 厦门金鹭公司生产的 0.2 μm 和 0.4 μm 超细晶硬质合金的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of ultrafine cemented carbides prepared by GESAC: (a) 0.2 μm and (b) 0.4 μm

2.4 超细复合粉

国内另一种制备硬质合金原料的制备方法是复合粉法。超细 WC-Co 复合粉是通过热化学合成、喷雾干燥或溶胶-凝胶等方法制备的两相复合粉末,含有超细 WC 和 Co 晶粒,这种粉末实现了 WC 和 Co 在微米尺度下的均匀分布,可以避免原料湿磨过程中混合不均匀的现象,有利于生产出成分均匀的硬质合金。美国 Rutgers 大学最先开展了这方面的研究^[13]。

国内株硬公司以钨盐和钴盐为原料,采用钨钴液相复合-喷雾干燥-流态化热化学转化工艺生产 WC-Co 复合粉,该工艺较好解决了 Co 相均匀分散的问题,已经应用于生产^[14]。目前国内有企业正从美国引进类似方法——水溶化学法制备纳米级 WC-Co 复合粉技术。

武汉理工大学利用直接还原碳化法制备 WC-Co 复合粉,粉末颗粒直径为 100–300 nm,但产物中含有 W_2C , $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等缺碳相^[15]。

以上方法生产的复合粉产品中 WC 在较低温度下($<1\,000\,^{\circ}\text{C}$)碳化生成,活性较高,粉末颗粒高温敏感性高,烧结时 WC 晶粒容易异常长大,金相结构和合金性能不甚完善,这是低温碳化制备 WC 原料工艺的一个通病。总之,超细复合粉易生产化学成分均匀,而难于

生产晶粒均匀的超细晶硬质合金，在合金烧结时需严格控制，防止 WC 晶粒异常长大。

3 超细晶硬质合金的发展

我国超细晶硬质合金生产从无到有经历了十多年跨越式的发展，而目前以国产优质超细 WC 粉末为原料，制造的超细晶硬质合金已成为硬质合金的主流。由于硬质合金烧结技术的限制，目前纳米晶硬质合金或其它方法超细粉末原料制备的超细晶硬质合金尚难有大规模工业应用。

3.1 超细晶硬质合金的制备技术

磁性能(包括矫顽磁力和磁饱和度)的控制，成了超细晶硬质合金制备过程中关键控制因素。利用矫顽磁力来控制原料的湿磨效果，利用磁饱和来控制烧结技术，都已经普遍流行，这是我国硬质合金技术在上个世纪 90 年代以来的一个重大进步。

超细晶硬质合金的精密压制是一个难题。超细晶硬质合金采用的原料颗粒粒径小，颗粒间的内摩擦力大，必须采用比常规硬质合金更大的成形压力，才能获得与之相同的平均生坯密度。成形压力和内摩擦力大使得生坯密度分布更加不均匀，引起烧结过程中产品不均匀收缩。目前通过对压制压力、生坯内密度分布和烧结后产品的收缩系数的关系等研究，已经掌握了硬质合金产品精密压制技术。

采用挤压成形技术更适宜制备带孔的等径产品，产品性能也比模压产品性能优异，但制备带有双、三螺旋冷却内孔的超细晶硬质合金时，会遇到产品冷却内孔螺旋距不均匀问题。生坯沿着螺旋模芯旋转挤出时，遇到的阻力不稳定，造成生坯转速变化，从而引起产品冷却内孔螺旋距变化。产品成形中产生的缺陷通常不能在烧结过程中完全消除，但可以通过模具材质和制造技术的改进获得解决。

虽然国内有通过热压烧结、微波烧结和火花等离子体烧结制备超细晶硬质合金的报道^[16]，但这些新型烧结技术只有在无粘结相硬质合金制备中获得成功，目前超细晶硬质合金生产主要采用脱蜡-真空-低压热等静压烧结。超细晶硬质合金的强度高于常规硬质合金，要求超细晶硬质合金的缺陷尺寸要远小于常规硬质合金的。压力烧结可以有效减小缺陷尺寸和出现的几率，因而在制备超细晶硬质合金时，脱蜡-真空-低压热等静压烧结比脱蜡-真空一体烧结更具明显优势。在这一点上，目前国内的烧结制造技术和设备水平已和国际趋于一致。

图 8 是晶粒度为 $0.4\ \mu\text{m}$ 超细晶硬质合金 WC-6% Co (质量分数)的烧结致密化曲线和部份温度点烧结后合

金的显微形貌照片。研究表明：超细晶硬质合金的烧结致密化过程较为复杂，在 $800\ ^\circ\text{C}$ 时，硬质合金已经开始发生烧结收缩；从 $900\ ^\circ\text{C}$ ，Co 明显开始沿着 WC 颗粒表面扩散，形成聚团； $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时，显微形貌呈现聚团网络结构； $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 时，聚团网络中的连通孔隙闭合，在 $1\ 420\ ^\circ\text{C}$ 下最终烧结成为致密合金。不合适的烧结工艺会导致超细晶硬质合金的孔隙不能完全闭合，显微结构出现孔洞或 Co 相分布不均。文献^[17-18]也认为固相烧结初期存在 WC/Co 聚团，并且聚团内部首先收缩，在形成聚团网络结构之前，存在聚团间局部孔隙增大的现象。这个显微结构变化规律的发现，使我们进一步认识到低压热等静压烧结对超细晶硬质合金中孔洞或 Co 相分布不均消除的重要作用。

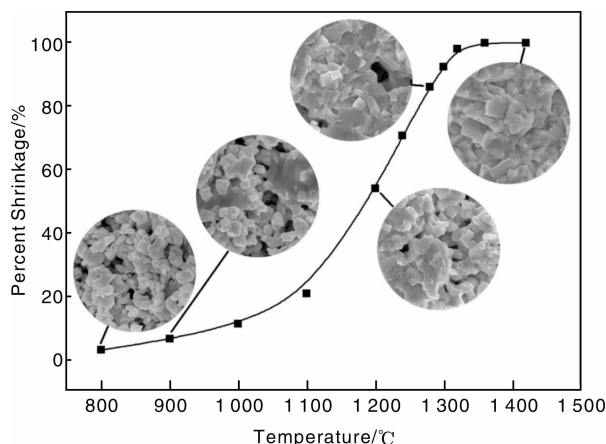


图 8 超细晶硬质合金的烧结致密化曲线

Fig. 8 Sinter densification curve of ultrafine cemented carbide

在超细晶硬质合金烧结过程中， $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时 WC/WC 颗粒开始发生固相烧结，部份 WC 晶粒会因合并而导致晶粒异常长大^[19]，所以，添加晶粒生长抑制剂抑制晶粒长大。电镜观察表明，晶粒抑制剂偏聚在 WC 晶界处，抑制 WC 晶界迁移和晶粒的不连续长大^[20]。VC 对烧结过程中 WC 晶粒生长抑制效果优于 Cr_3C_2 ^[2, 21]，但 VC 会导致硬质合金韧性下降；而 Cr_3C_2 可以阻止 $\alpha\text{-Co} \rightarrow \varepsilon\text{-Co}$ 相转变，提高硬质合金的韧性，因而， Cr_3C_2 的加入可以改善超细晶硬质合金的高温力学性能^[9]。目前我国超细晶硬质合金生产中，通常采用单独或协同加入 VC 和 Cr_3C_2 做晶粒抑制剂，都是有效的方法。除了上述两种传统晶粒抑制剂，以稀土元素 La, Lu 做晶粒抑制剂的研究也有突破，掺杂 Lu 元素的硬质合金还有自润滑功能^[22]。

3.2 超细晶硬质合金的结构与性能

随着原料品质的提高和精细球磨、无尘操作、喷雾干燥、精密压制、低压热等静压烧结以及均匀烧结等制

备技术的推广,目前国内个别企业已经可以成功制备出 WC 晶粒度分布均匀、结构缺陷少的超细晶硬质合金(见图 5),合金使用性能也获得大幅提高。

表 1 是厦门金鹭公司(GESAC)和国外两家公司生产的部份超细晶牌号硬质合金成分和性能。在表 1 中,所

有牌号硬质合金均具有优异的硬度和强度,尤其是强度均在 4 000 MPa 以上,远高于常规硬质合金的(2 000 ~ 3 000 MPa)。值得注意的是,厦门金鹭公司的超细晶硬质合金产品性能完全可以与国外高端产品的相媲美,而且在强度方面有明显优势。

表 1 部份超细晶牌号硬质合金成分和性能

Table 1 Grades and properties of some ultrafine cemented carbides

Trade-name	WC/ μm	$w_{\text{Co}}/\%$	D/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	HRA	HV/MPa	TRS/MPa	$K_{\text{IC}}/\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
GU092(GESAC)	0.2	9.0	14.50	94.5	2 010	4 860	—
GU25UF(GESAC)	0.4	12.0	14.10	92.8	1 740	5 200	9.8
GU15UF(GESAC)	0.4	9.0	14.50	93.5	1 845	4 980	9.6
GU10UF(GESAC)	0.4	6.0	14.80	95.0	2 100	4 820	9.5
KFC55(KONRAD)	0.2(Self-defining)	9.0	14.50	93.9	1 950	>4 000	9.3
AF209(Sumitomo)	0.2	9.0	14.50	93.5	1 845	4 000	8.4

但也应该指出,在表 1 中,当硬质合金中 WC 晶粒度由 0.4 μm 降低 0.2 μm 时,它们的强度和硬度却没有得到相应提高,这主要是由于 WC 粉末越细,其表面能越高、烧结活性越大,制备超细晶硬质合金时晶粒生长抑制剂的加入量越大;而晶粒生长抑制剂在 WC/Co 相界和 WC/WC 晶界处偏析会影响硬质合金的力学性能。所以文献^[23]认为,研究抑制剂界面偏析对界面结合强度的影响规律,探寻改善界面结合强度的方法,是实现对合

金晶粒生长有效抑制与合金强韧化同步目标的重要手段。此外,探索和开发适合晶粒更细小硬质合金的晶粒生长有效抑制剂,也是中国硬质合金行业值得关注的问题。

表 2 是厦门金鹭公司 GU10UF 和国外 6UF 两种材质制备的 4 种印刷线路板(Printed Circuit Board, PCB)立铣刀的切削参数和使用寿命。通过对比进口铣刀使用寿命可以发现,两种国产超细晶硬质合金铣刀使用寿命比国外公司的产品都提高了 30% 以上。

表 2 4 种印刷线路板立铣刀的切削参数和使用寿命

Table 2 Cutting parameters and service life of four helix end mills for printed circuit boards

Trade-name of cemented carbide	Type of cutter	Rotational speed/rpm	Amount of feed/ $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$	Cutting speed/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	Mean life/m
GU10UF(GESAC)	$\phi 0.8 \times 5.0$	38 000	0.3	240	12.2
6UF(Sandvik)	$\phi 0.8 \times 5.0$	38 000	0.3	240	8.7
GU10UF(GESAC)	$\phi 2.0 \times 10.5$	30 000	0.8	720	73.1
6UF(Sandvik)	$\phi 2.0 \times 10.5$	30 000	0.8	720	56.9

Note: Data from detection report of national cutter quality checking center

图 9 是两种 $\phi 0.25 \text{UC} \times 4.5 \text{PCB}$ 麻花钻的切削性能对比,材质分别是厦门金鹭公司 GU15UF 和进口 RTW2608 超细晶硬质合金。从连续钻相同数目孔后,麻花钻的刀刃磨损量和刀尖磨损量这两个指标看,国产刀具的磨损量均略小于进口刀具的。

文献^[24]也报道了成功开发出 WC 晶粒度为 0.2 μm 的超细晶硬质合金,所制备的 PCB 微钻使用效果优于同类进口产品,说明同类国产刀具产品可以取代进口应用于现代加工制造业。

4 品质控制

超细晶硬质合金性能对缺陷极为敏感,但对超细晶硬质合金产品和原料进行全检需要耗费大量时间和精

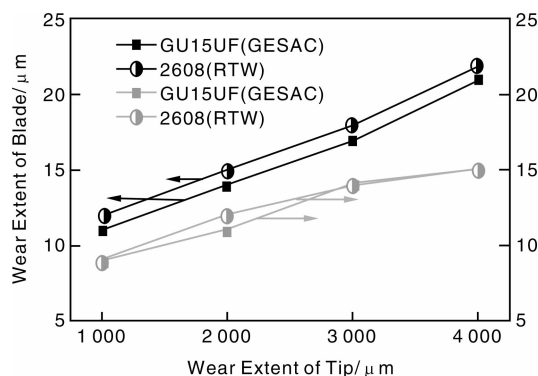


图 9 两种 PCB 麻花钻的刀刃磨损量和刀尖磨损量
Fig. 9 Wear extents of the blade and the tip of two twist drills for printed circuit boards

力,导致生产成本升高;特别是对原料进行全检是不现实的。

由于超细晶硬质合金原料的粒径小,比表面积大,分散非常困难,通过激光粒度测试仪很难准确判定其平均粒径,可以通过 BET 和 SEM 法获得更为精确的测量结果。原料中的硬团聚体会对合金性能带来不良影响,有文献尝试采用素坯单向压缩法定量评估超细 WC 粉体中“团聚体”的结合强度^[25]。

磁学检测仪器性能获得了提升,可以测试微小样品的磁饱和和矫顽磁力,并以此判定单个产品的相成分和整炉产品的均匀性。显微组织缺陷,如粗大 WC 颗粒和 Co 池,也随着粉末原材料和烧结工艺的进步而改善,国内企业的硬质合金显微结构检测标准均得到了提高,并建立了更完善的品质保证体系,使得抽检更加精确和有效。

5 结 语

虽然 2010 年我国硬质合金产量已达 22 000 t,但具有高附加值的超细晶硬质合金产量却不足 2 000 t^[26-27],说明除了产品质量稳定性有待提高外,有关超细晶硬质合金的制备技术和基础研究也需进一步加强。

(1) 采用超细 WC 粉末和 Co 粉球磨制备混合料时,由于表面能高,粉末团聚严重,存在两种粉末不能在微米尺度上到达充分均匀混合现象,应通过球磨和烧结工艺的共同完善解决该问题,继续提高超细晶硬质合金的使用性能。

(2) 晶粒的进一步细化可以使硬质合金获得更优异的性能,但目前还不能大规模生产真正意义上的纳米晶 WC-Co 硬质合金,瓶颈是烧结过程中 WC 晶粒过度长大,而 VC 和 Cr₃C₂ 不能有效抑制纳米 WC 粉末的烧结长大,应开发适应于纳米晶硬质合金烧结的新型晶粒生长抑制剂并对抑制机理进行系统研究。

(3) 通过控制硬质合金中 C 浓度梯度,已经有多种方法制备出常规晶粒度的梯度硬质合金,但超细晶梯度硬质合金制备技术仍是软肋,可以在已有常规晶粒梯度的基础上深化研究,建立应用于制备超细晶梯度硬质合金的先进工艺。

参考文献 References

- [1] Gille G, Szesny B, Dreyer K, et al. Submicron and Ultrafine Grained Hardmetals for Microdrills and Metal Cutting Inserts[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2002, 20(1): 3-22.
- [2] Kai E, Shigeyuki H, Sho T, et al. Fabrication and Cutting Performance of Cemented Tungsten Carbide Micro-cutting Tools[J]. *Precision Engineering*, 2011, 35(4): 547-553.
- [3] Shen Zhuangxing(沈壮行). 工具行业“十二五”发展规划建议草案(切削刀具部份)(一)[J]. *Tool Review*(工具展望), 2011(2): 2-9.
- [4] Miyake M, Hara A, Sho T. Direct Production of WC from WO₃ by Using Two Rotary Carburization Furnaces[J]. *Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1979, 26(3): 90-95.
- [5] Asada N, Yamamoto Y, Shimatani K, et al. Particle Size of Fine Grain WC by the Continuous Direct Carburizing Process[J]. *Metal Powder Report*, 1990, 45(1): 60-64.
- [6] Conner C L. Dow Finds Cost Effective Route to Fine WC Powders[J]. *Metal Powder Report*, 1997, 52(12): 27-31.
- [7] Wu Chonghu. Preparation of Ultrafine Tungsten Powders by In-Situ Reduction of Nano-Needle Violet Tungsten Oxide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, 29(6): 686-691.
- [8] Wu Chonghu(吴冲浒). 钨粉碳化过程中反应物装舟量对碳化速率和能耗的影响[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程). 2010, 15(6): 597-600.
- [9] Upadhyaya G S. The Materials Science of Cemented Carbides——an Overview[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 483-489.
- [10] Zhang Taiquan(张太全). 分解还原制备超细球形钴粉的过程机理[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2010, 15(6): 593-596.
- [11] Wu Chonghu. Preparation of Ultrafine Co₃O₄ Powders by Continuous and Controllable Combustion Synthesis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(3): 679-684.
- [12] Yang Jangao(羊建高), Dai Yu(戴煜), Chen Hao(陈颢). 从中国制造走向中国创造——中国硬质合金装备制造技术进步与发展 60 年[J]. *China Tungsten Industry*(中国钨业), 2009, 24(5): 125-129.
- [13] McCandlish L E, Kear B H, Kim B K. Processing and Properties of Nanostructured WC-Co[J]. *Nanostructured Materials*, 1992, 1(2): 119-124.
- [14] Ouyang Yafei(欧阳亚非), Wu Yinfang(邬荫芳), Peng Zehui(彭泽辉). WC-Co 复合粉末的流态化合成及其应用[J]. *China Tungsten Industry*(中国钨业), 1999, 14(5-6): 210-215.
- [15] Yi Z, Shao G, Duan X. Preparation of WC-Co Powder by Direct Reduction and Carbonization[J]. *China Particuology*, 2005, 3(5): 286-288.
- [16] Jia C, Sun L, Tang H, et al. Hot Pressing of Nanometer WC-Co Powder[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25(1): 53-56.
- [17] da Silva A G P, Schubert W D, Lux B. The Role of the Binder

- Phase in the WC-Co Sintering[J]. *Material Research*, 2001, 4(2): 59–62.
- [18] Petersson A, Ågren J. Materialia A, *et al.* Rearrangement and Pore Size Evolution during WC-Co Sintering Below the Eutectic Temperature[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(6): 1 673–1 683.
- [19] Fang Z, Maheshwari P, Wang X, *et al.* An Experimental Study of the Sintering of Nanocrystalline WC-Co powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23(4/6): 249–57.
- [20] Shi Xiaoliang(史晓亮), Shao Gangqin(邵刚勤), Duan Xinglong(段兴龙), *et al.* 超细硬质合金晶粒生长抑制剂[J]. *Cemented Carbide(硬质合金)*, 2004, 23(4): 193–197.
- [21] Fang Z, Wang X, Ryu T. Synthesis, Sintering and Mechanical Properties of Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide—A Review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(2): 288–299.
- [22] Wu Houping(吴厚平), Zhang Li(张立), Yu Xianwang(余贤旺), *et al.* 硬质合金刀片切削过程中自润滑功能稀土氧化物的原位形成[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2009, 19(4): 670–676.
- [23] Zhang Li(张立), Wu Chonghu(吴冲浒), Chen Xu(陈述), *et al.* 晶粒生长抑制剂在硬质合金中的微观行为[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*, 2010, 15(6): 665–673.
- [24] Xie Haiwei(谢海唯), Zhang Shouquan(张守全), Wu Chonghu(吴冲浒), *et al.* 0.2 μm 级硬质合金的制备及其应用性能[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*, 2010, 15(6): 640–643.
- [25] Chao Ruijun(曹瑞军), Lin Chenguang(林晨光), Jia Chengchang(贾成厂). 超细 WC 粉体中“团聚体”结合强度的表征[J]. *Cemented Carbide(硬质合金)*, 2009, 26(1): 1–6.
- [26] Kong Zhaoqing(孔昭庆). 我国硬质合金产业概况与展望[J]. *China Metal Bulletin(中国金属通报)*, 2011, (19): 20–21.
- [27] Fan P, Fang Z. Numerical Simulation of Kinetics of the Cobalt Gradient Change in WC-Co during Liquid Phase Sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(1): 37–42.

美国海军将采用搅拌摩擦焊接技术制造全钛舰艇

美国海军将采用创新的搅拌摩擦焊接技术制造全钛舰艇,这是美国海军研究局基金资助的项目。

该项目承包商最近完成了工业上最长的钛合金板的搅拌摩擦焊接,计划今年(2012年)夏天完成全钛船体的制造。舰艇甲板用的钛合金厚板的搅拌摩擦焊焊缝长达 17 英尺(5.1 m)以上。

研究局项目负责人表示,这种快速有效的搅拌摩擦焊接技术是钛结构件的低成本制造技术。钛及其合金由于高强度、轻量和耐腐蚀而成为船体和其它结构体的理想材料。海军舰艇如果用钛建造,那它在同等体积下质量更轻、载重更多,且无腐蚀运行。然而,钛的成本很高,是钢的 9 倍以上,技术难度大,造价昂贵,制造工业一般避用它。不过,这种情况也许不会持续太久。

美国新奥尔良大学造船工程学院与德事隆海陆系统公司的研究员正在验证制造全钛船体的可行性。他们利用低成本海洋级钛和搅拌摩擦焊接技术建造一个 20 英尺(6 m)长由 6 块钛厚板构成的主甲板,作为海军实验艇技术研究的一部分。

搅拌摩擦焊是利用一个旋转的圆柱体工具产生的摩擦热把 2 块金属件压焊在一起。高速旋转的工具产生的摩擦热把 2 块金属件的连接部分加热到“热塑化”状态,但未熔化。当圆柱体工具往下压制接缝时,2 块金属件的“热塑化”部分,沿着旋转工具的移动轨迹揉合在一起,形成焊接接头。

搅拌摩擦焊接技术适用于大多数铝合金的焊接,但钛的焊接难于采用这种技术,因为它需要很高的温度,并且圆柱体工具材料的腐蚀和与钛的反应,削弱焊缝结合强度。研究人员采用弗罗里达州基斯顿协同企业有限公司(Keystone Synergistic Enterprises Inc.)为钛开发的新搅拌摩擦焊接技术解决了这个问题。这项新技术的开发由美国海军和空军共同资助,扩大实验后转让给国家先进制造中心(NCAM)。现时建造的船体结构,焊缝长度已达 70 英尺(21 m)以上,这是迄今为止已知钛搅拌摩擦焊的最长焊缝。这一成果表明,搅拌摩擦焊接技术已有重大改进,焊速高、制造时间短,焊点穿透深、结合牢固,焊缝无歪扭。

专家们把这一成果归因于圆柱体工具和工艺参数的有效设计:工具寿命长,工艺稳定。美国海军研究局为合作项目提供资金,包括船舶新材料研制,钛搅拌摩擦焊工艺改进,特别是经济上的可承受性。为保持海军和海军陆战队技术优势,该局为其提供所需要的科学技术。

(来源:U. S. Navy News)