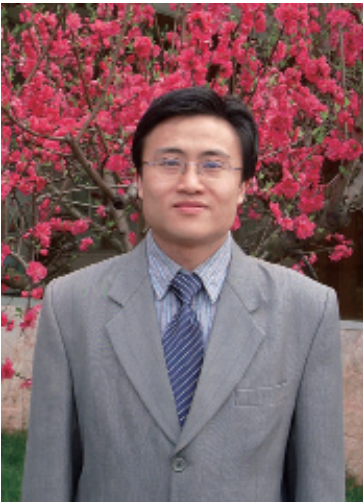


# 超细WC基硬质合金的研究进展

Development of Superfine WC Based Carbide Alloy

中国民航飞行学院航空工程学院 李 梦



李 梦

2008年在四川大学获材料学博士学位,现就职于中国民航飞行学院航空工程学院,主要从事航空领域金属功能材料的制备及性能表征研究工作。迄今在《Powder Metallurgy》、《Journal of Porous Materials》、《International Journal of Hydrogen Energy》、《稀有金属材料与工程》和《飞机设计》等刊物发表学术论文20余篇,申请国家专利4项。曾参与教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0873)、总装备部863项目、科技部863项目(2001AA324030)和四川省科技攻关项目(05GG009-020-01)的研究工作。2006年参研项目获国家科技进步二等奖,2004年参研项目获四川省科技进步一等奖。

超细WC基硬质合金具有细小的组织和很高的相间结合强度,并具有高强度、高硬度和高韧性的性能特点,所以在微型钻头、精密工模具、难加工材料刀具、高强硬耐磨零部件、整体孔加工刀具、特种工具和军工产品等航空制造领域的各个方面得到了广泛的应用。

晶粒尺寸在1 μm以下的超细WC基硬质合金(超细硬质合金)具有细小的组织和很高的相间结合强度,并具有高强度、高硬度和高韧性的性能特点,所以在微型钻头、精密工模具、难加工材料刀具、高强硬耐磨零部件、整体孔加工刀具、特种工具和军工产品等航空制造领域的各个方面得到了广泛的应用。由于超细硬质合金比常规硬质合金具有更高的综合性能,使得相关产品的需求量逐年递增。以超细硬质合金钻头为例,1997年全球用量为2.51亿支,约合1255t硬质合金棒材,市场价值为3.49亿美元;1999年全球用量上升到3.44亿支,约合1720t硬质合金棒材,市场价值4.43亿美元;2002年全球用量已达4.97亿支,约合2458t硬质合金棒材,市场价值为6.4亿美元。其中,仅日本的年消耗量就达到1.5亿支,中国年消耗量近

亿支。另外,超细硬质合金工具普遍具有很高的单品价格,国际市场上—支钻径φ0.5mm的普通硬质合金钻头目前的售价折合人民币约22元,而一支单品质量仅为5.5g的φ0.08mm超细硬质合金钻头的标价则约合人民币700元。显著的应用价值和巨大的商业利益使得超细晶粒结构的硬质合金成为各国竞相研究的热点。

## 概述

20世纪90年代以来,瑞典、美国、德国和日本等国的大型加工工具公司分别推出了各自的近纳米态(亦称亚微米态)超细硬质合金,其中尤以瑞典的Sandvik公司在1997年推出的T002合金粒度最细,其平均粒度小于200nm,硬度达HRA93.8,抗弯强度(TRS)达4300MPa。日本住友电气公司和东京钨有限公司用

WO<sub>3</sub> 与 C 粉在氢气气氛的回转炉内以直接连续还原 + 碳化的工艺生产超细 WC 粉,在此基础上添加钴粉和抑制剂烧结获得的 AF1 牌号 WC-12Co 合金硬度达 HRA93, TRS 高达 5000MPa 左右。美国 UM 公司和 DOW 化学公司分别研制出了平均粒度为 220nm, 硬度达 HRA94.4 的超细硬质合金零件。我国的株洲、自贡 2 家硬质生产公司也开展了超细硬质合金的研发工作,获得了晶粒尺寸小于 500nm 的超细硬质合金。武汉理工大学通过喷雾转化—连续还原碳化制备纳米复合粉末的工艺,

超细硬质合金的研究大多集中在纳米硬质合金粉体制备、烧结工艺优化和晶粒生长抑制剂 3 个方面。

### WC 及 WC-Co 粉体制备技术的研究现状

当前,国内外已成功研制开发出一系列生产超细 WC 和 WC-Co 复合粉末的方法,主要有喷雾干燥—流化床连续还原碳化法、机械合金化方法、喷雾转化工艺、共沉淀法、原位渗碳还原法和等离子体法。

美国 DOW 化学公司通过对碳热化学和专利反应器的设计,

昌硬质合金厂引进了该技术和相关设备,现已形成了年产 100 万支微型超细硬质合金钻头的规模。

美国 OMG 公司采用了快速碳热还原(1500 ~ 2000℃)的制粉工艺。该公司于 1997 年在美国密歇根州建成了全球迄今为止规模最大的生产 0.2 μm、0.4 μm 和 0.8 μm 三级 WC 粉的工厂,其年产量约 500t。采用 OMG 粉体制得晶粒尺寸为 0.22 μm、HRA 为 94.4、KIC 为 8.73 的超细 WC-6Co-0.6VC 硬质合金。

研究表明,由于粉体生产流程中复合盐制备、流态化工等工艺步骤均存在很高的控制难度,且机械合金化方法、等离子体法等生产方法需要极高的技术成本,因此,通过上述方法大规模制备超细 WC 粉体的工艺措施还有待进一步发展和完善;而通过碳热还原技术则有望率先取得超细 WC 粉体产业化生产的突破。

### 超细 WC 基硬质合金烧结技术的研究现状

超细 WC 基硬质合金烧结的一个重要问题是抑制晶粒长大并达到材料的完全致密化,所以应当尽可能地降低烧结温度和缩短烧结时间。已经知道的烧结方法包括:真空烧结 + 热等静压处理(VS+HIP)、热压烧结(HPS)、微波烧结(MWS)、放电等离子烧结(SPS)、等离子体活化烧结(PAS)以及低压烧结(LPS)。

日本住友公司和东京钨公司采用真空烧结 + 热等静压处理工艺获得了 HRA 为 93、TRS 为 5000MPa 的 WC-Co 硬质合金,处于世界领先水平。Jianfei Sun 等研究了机械合金化纳米晶(25nm)WC-10Co 粉末的热压性能,获得了晶粒尺寸为 250nm, HRA 为 93.7, TRS 为 2746MPa 的超细硬质合金。K Rodiger 等用 2.45GHz 微波烧结 W 粉 + C 粉 + 6Co 粉,发现和普通烧结方法相比,微波烧结可以明显降

表1 国内研制的超细硬质合金的主要性能

厂家 + 合金牌号	抗弯强度 /MPa	硬度 HRA	WC 晶粒度 / μm
ZUM103- 自贡 WC-XMC-13Co	> 3700	> 92.0	< 0.6
YU08- 株洲 WC-1MC-8Co	4000	> 93.5	0.2 ~ 0.4
YF06- 株洲* WC-0.5MC-Co	> 3800	> 93.0	0.4 ~ 0.6
武汉理工大学 WC-0.5VC-8Co	> 3200	90.0 ~ 92.0	< 0.5
GU25UF- 厦门* WC-1.5MC-12Co	4000	93.0	0.4 ~ 0.5

\* 已实现批量生产。

结合低压烧结技术,成功制备出粒度为 350nm, 硬度为 HRA93.4, TRS 为 3800MPa 的超细硬质合金,建成了 3t/ 年的小型试验生产线,并申报了“碳化钨-钴纳米复合粉末”的国家发明专利,为我国在硬质合金高技术领域的进步作出了积极的探索。表 1 列举了国内近年来超细硬质合金的研究水平。

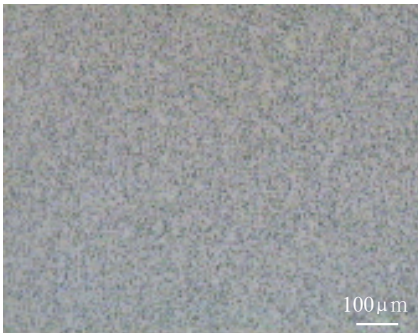
从材料的结构与性能看,目前世界上仅有少数国家能生产出兼具高硬度(HRA > 90)和高强度(TRS > 3200MPa)的超细硬质合金,而且尚未出现粒度达到 100nm 左右的纯纳米硬质合金制品。这主要是受烧结技术和设备的限制,当前的生产工艺还不能十分有效地控制烧结过程中纳米晶粒的长大。因此,人们对超

在无需研磨或分级的情况下,在 H<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub>=(90 ~ 99):(10 ~ 1) 的气氛中将钨的化合物加热至 575 ~ 850℃,得到了粒度为 50 ~ 200nm 的 WC 粉末,并据此申请了生产纳米粉末的专利。

德国斯塔克公司、维迪阿公司以及奥地利钨矿冶炼有限公司采用传统的钨氧化物氢还原、碳黑混合碳化(1300 ~ 1700℃)工艺制备出了粒度为 0.2 μm (最细可至 0.15 μm) 的 WC 粉,并由此制备出晶粒尺寸小于 0.5 μm 的超细硬质合金。

日本住友电气和东京钨公司采用回转炉直接还原碳化(1350 ~ 1650℃)的工艺制粉并将其用于制备晶粒尺寸小于 0.5 μm 的高强、高硬 AF1 牌号超细硬质合金。国内南

低孔隙率,有效抑制 WC 长大,并且比添加 VC 晶粒生长抑制剂所获得硬质合金的晶粒尺寸更为细小。韩国的 Seung I Cha 等人采用纳米复合 WC-10Co 粉进行了放电等离子烧结制备超细硬质合金材料的研究,微观结构和机械性能分析的结果表明,在烧结温度为 1000℃ 时,烧结体即可完全致密化,无需添加抑制剂并且合金中的晶粒尺寸小于 300nm,



YG 系列 WC 超细硬质合金块体的光学显微图

这是传统工艺远远无法达到的。彭金辉等采用等离子体活化烧结法烧结 WC-6Co 成分的粉体,在成形压力为 30.5MPa,烧结温度为 1625℃ 时,仅用 3 ~ 5min 就可以得到相对密度大于 99%、硬度高于 HRA91 的产品。黄建民等采用用低压烧结方法得到了硬度为 HRA92, TRS 为 3000MPa 的微细 WC-10Co 硬质合金产品,其中特别提到加压的时机必须选在液相 Co 出现之后方可获得完全致密的超细硬质合金。

### 晶粒生长抑制剂的研究现状

为有效抑制超细硬质合金粉体在烧结过程中发生的晶粒长大现象,除选择适宜的烧结技术外,通常还需要在合金粉体中添加一定量的晶粒生长抑制剂。实践表明,对超细 WC-Co 粉末的烧结而言,VC 的晶粒生长抑制效果最好,其次是 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、NbC 和 TaC 等碳化物。在抑制剂对合金性能的影响方面,当添加量适当时,VC 的加入可使合金硬度和耐磨性显著升高;Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 对提

高合金抗弯强度和抗氧化性最有效;NbC 和 TaC 对合金的硬度和抗弯强度影响不大,但能有效增大合金的抗压强度。抑制剂的添加方式主要包括:

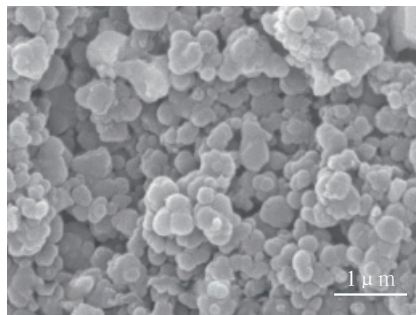
(1) 将抑制剂以盐的形式与初始原料配成可溶性盐的溶液,再经过喷雾干燥或热解—还原碳化工艺获得超细硬质合金粉体;

(2) 在 W 粉碳化阶段以氧化物的形式加入;

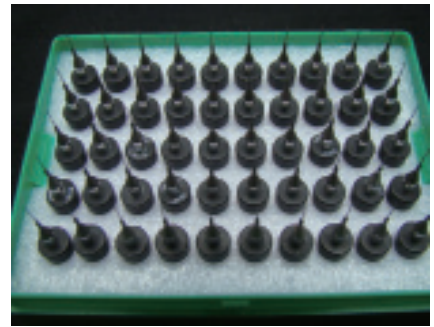
(3) 在球磨混合料时以碳化物的形式加入。

综合国外文献报道和国内的实践情况可知,前 2 种添加方式较好,其基本理由是越是早期的加入越有利于晶粒生长抑制剂的细化和在硬质合金粉体中的分散。值得一提的是, Sakangi 等人将抑制剂碳化物固溶到富 Co 的基体中,形成一种特殊的固溶体型抑制剂。这种抑制剂能使富 Co 基体的熔点降低到 1200℃ 左右,从而在液相 Co 中形成稳定的 W、V、Cr/C 原子团,阻碍 W 和 C 原子从一个晶粒向另一毗邻晶粒的液相迁移,从而有效减慢了 WC 晶粒的长大速度。

除此之外,稀土元素作为常用的抑制剂之一,也可抑制硬质合金烧结过程的晶粒长大,提高硬质合金的性能。稀土元素一般是 Ce、Y、La、Nd 中的一种或多种,以稀土金属、氧化物和盐等形式添加。稀土的加入可明显提高超细硬质合金的抗弯强度,耐磨性和冲击性能,降低切削力和摩擦系数,主要原因是稀土的加



WC 超细硬质合金粉体



WC 超细硬质合金印刷电路板用钻头

入提高了粘结相中 α-Co 的含量,而且稀土能与超细硬质合金粉体中的 S、O 等杂质形成化合物,从而对烧结以后合金的相界起到了净化作用。

### 结束语

根据现有的工艺水平,超细硬质合金、添加剂等原料粉体的一些特性不可避免地会遗留在最终的产品中,如果原料粉体的分散不均匀,或者粉体中存在一些比较粗大的颗粒,都将对产品的最终性能造成显著影响。为了最大程度地避免原料粉体的这种“遗传效应”,进而生产出高性能的超细硬质合金,原料粉体的处理技术(如游离 C、O 及杂质元素的控制技术,个别粗大粉末颗粒的消除方法等技术)是产品性能提升的关键措施。烧结是制备超细硬质合金块状材料的重要工艺,由于烧结过程中材料的致密化和晶粒长大是同时进行的,因此,必须严格控制烧结工艺。可从 2 个方面着手解决烧结过程中晶粒异常长大的问题:一是采用有别于常规粉末冶金技术的新型烧结方法,降低烧结温度、缩短烧结时间,即以超细原料粉末通过快速或加压烧结技术作为制备手段来获得细晶粒块体材料;二是添加高效的晶粒生长抑制剂。另外,超细硬质合金的性能对材料中的孔隙极为敏感,因此在抑制晶粒长大的同时,减少和消除孔隙以获得全致密的材料亦极为重要。

(责编 玉龙)