硬质合金生产中的质量控制

肖 鹏,张 波

(湖南涉外经济学院,湖南 长沙 410205)

摘 要:文章总结了硬质合金生产中可能造成脏化的因素,主要包括原辅材料的脏化、金属杂质的脏化,氧化物颗粒的脏化、成型剂的脏化和烧结工艺的脏化等。从理论和生产实际的角度分析了造成脏化的原因,并针对不同类型的脏化,提出了不同的解决方案。

关键词:硬质合金;脏化;混合料;质量控制;烧结工艺

中图分类号:TG135^{+}.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1003-5540(2009)03-0044-03

WC/Co类硬质合金的性能主要取决于WC的晶粒尺寸、Co含量和合金的组织结构,在实际生产中,前两个方面的可设计性较强,受整个生产过程的影响较小,而后者却受生产过程的影响较大,如在合金生产中经常遇到的脏化问题。硬质合金产品脏化孔洞的存在会显著降低合金的性能,严重影响合金产品的使用。作为硬质合金生产的最关键的工序之一就是混合料的制备,只有在保证了性能良好的混合料的基础上才能生产出高性能的硬质合金产品,如果硬质合金混合料在生产过程中已经产生了脏化,则在后续的生产过程中是无法改正,最终将会在烧结成品中留下脏化孔洞,降低硬质合金的性能,如果严重的话,将会直接导致成品成为废品。因此,对硬质合金混合料脏化的原因进行分析总结,以此指导硬质合金生产工艺的改进是非常有必要的。另外,正确与合理的烧结工艺是生产高质量硬质合金产品的基本保证,任何合金产品经过烧结之后就已成定局,如果再排出成型剂的过程中存在质量问题,尤其是存在孔洞则无法采用任何其它手段来加以纠正,因此烧结工艺的控制也是合金产品质量控制的一个关键点。现总结硬质合金生产过程中导致产品发生脏化的原因,并结合实际生产提出一些解决方案,以减少硬质合金产品脏化的现象,提高合金产品的质量和性能的稳定性。

作者简介:肖 鹏(1983-),男,助教,主要从事合金材料的研究工作。

1 原辅材料的脏化

保证硬质合金产品具有良好性能的前提条件是使用高质量的原料。YG类硬质合金生产主要用到的原料是WC粉和Co粉,另外还有一些如TaC、Cr_3C_2和W粉等添加剂,保证原料的纯度和粒度,严格杜绝原料中带来的任何形态的脏化。原料的脏化来源较广,有在制备WC过程中其原料APT的脏化,也有WC生产工艺上如还原、碳化、破碎等过程中的脏化,还有在运输和转移过程中产生的脏化,在WC粉中发现的石墨粒子如图1所示。因此,在混合料配料之前要对各种原料进行严格检验,规范管理。

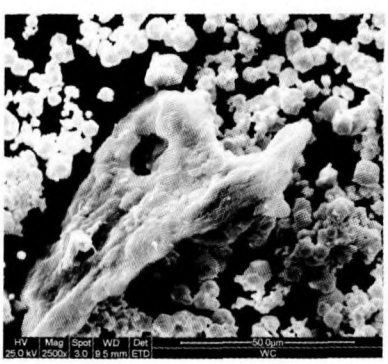

图1 WC原料中的脏化物

硬质合金混合料的生产过程中用到一些辅助材料,如湿磨介质如酒精,成型剂如石蜡、橡胶和溶剂汽油等,这些都是有可能会携带有杂质粒子使混合料产生脏化,因此在实际生产过程中,对混合料的湿磨卸料时要使料浆通过320目的筛网,这样就可以

把大于 40 μm 的脏化粒子过滤掉,甚至有些企业要求湿磨料浆通过 500 目的筛网来排出更小的脏化粒子。此外在制胶过程中也要使用过滤的方法过滤橡胶溶液,保证橡胶溶液中不带有大于 40 μm 的脏化粒子,并在这些过程中经常检查筛网,保证使用的筛网是完好无损的。

2　金属杂质的脏化

金属杂质主要是由硬质合金生产中使用的设备或器皿引入的,比如混合料湿磨时球磨桶被擦削混入的金属粉屑,混合料过筛时使用的筛网破碎,以及设备由于腐蚀、老化等原因引入的铁屑等都可以造成硬质合金的脏化。大多数金属杂质如铁屑的熔点均低于硬质合金的烧结温度,且杂质和硬质合金主体收缩程度不同,并使粘结相 Co 相受到破坏,粘结性和润湿性变差,组织收缩不良,从而产生了孔洞。原料中的筛网屑、钻屑、湿磨机筒内壁磨损而掉入的铁屑经长时间研磨,不断延展和细化,卸料时筛网稍有破裂,便会带入到混合料中,造成脏化,此类脏化在烧结后的合金中主要留下的是针状孔洞,并且这种孔洞边缘整齐,没有残渣,具有金属光泽亮点。而在湿磨工序之后,因筛网破裂或装筛方法不当,以及在设备中没有清理干净或磨损掉入的筛网屑、焊屑和铁屑等造成的脏化在烧结后多呈圆孔或有棱角不规则的孔洞,如图 2 所示。

筛网破碎是最主要引入金属杂质的因素。因此平时应注意检查筛网的使用情况,注意规范装筛和卸料时的操作工艺,同时应经常检查设备的腐蚀、老化情况。

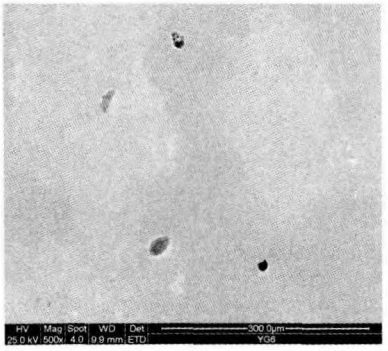

图 2　金属杂质造成的脏化孔洞

3　氧化颗粒的脏化

氧化颗粒主要是由于粉料在制备或贮运过程中吸水,在后续的干燥过程中氧化结块而成。干燥器没有清理干净,再生料带入混合料中的氧化物块也是造成此类脏化的原因之一。

氧化块料及氧化颗粒料造成脏化的原因是由于氧化块料及氧化颗粒料的密度及硬度较大,压制时难于破碎变形,其周围密度较疏松,在烧结过程中产生不同的收缩程度,因此造成合金内部出现孔洞。同时在高温条件下,硬质合金组织中的游离碳与氧化颗粒发生反应生成 CO,随着温度的升高,CO 将弥散在合金中而无法从体系内逸出,合金冷凝固化后也就形成了孔洞。此类孔洞通常较小,但数量一般较多,通常形成 A 类孔洞,如图 3 所示。另外,由于氧化块料及氧化颗粒在烧结过程中,必须从周围组织中夺碳还原,如果氧化块料及氧化颗粒数量较多,则会使周边组织脱碳,液相不能完全润湿,造成边缘颗粒不能相互拉拢,从而产生孔洞或孔隙。

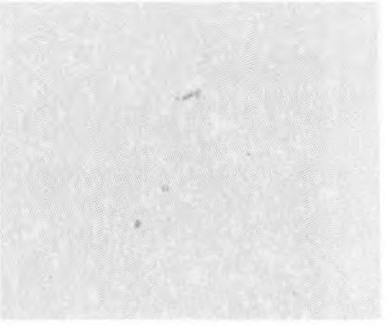

图 3　氧化颗粒造成的脏化孔洞

在生产中解决氧化颗粒的脏化可以从以下几个方面着手,降低湿磨介质的水分,减少粉末在球磨过程中的吸水;粉末干燥过程中尽量减少粉末与空气接触,并严格控制干燥温度和干燥时间;控制整个混合料生产过程中环境的温度和相对湿度;粉料的贮运过程注意密闭,及时清理干燥器壁和料桶壁残留的粉末料残渣,对再生料的处理要彻底,并在投入使用前加以过筛。

4　成型剂的脏化

硬质合金生产中使用的成型剂种类有很多,但最常用的主要是橡胶溶液成型剂和石蜡成型剂,这两种成型剂都有可能会对产品带来脏化。

4.1　橡胶成型剂的脏化

橡胶成型剂主要是丁钠橡胶和溶剂汽油按一定比例配制的溶液,其造成脏化原因主要有两方面:一

方面是橡胶溶解在汽油中由于溶解度较低形成的凝胶带来的脏化。凝胶分子通常较小，塑性较高，压制时所受压力不够，无法充分变形，烧结收缩后便形成了孔洞。凝胶分子是造成小于 10 μm 干净空孔洞的主要原因，如图 4 所示。

另一方面是橡胶生产工艺中使用的无机盐类填料残留在成型剂体系中，从而引入了金属杂质，这也是橡胶成型剂脏化的原因。在利用 SEM 对合金进行检测时有时会发现合金中存在的含有 Ca 元素的孔洞。这类孔洞大多在 10 μm 以下，同时数量较多，这种脏化孔洞主要是丁钠橡胶中所含的 $CaCO_3$ 造成的。

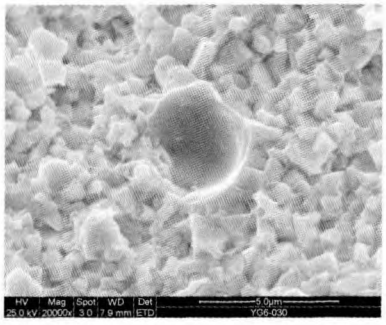

图 4 橡胶成型剂在合金中留下的脏化孔洞

解决方法是采用筛网过滤的方法，在橡胶成型剂使用前进行强制净化处理或采用高效物理过滤手段纯化橡胶溶液，如离心过滤。

4.2 石蜡成型剂的脏化

石蜡在烧结过程中可以完全挥发，同时残碳量低，因此使用十分广泛。但石蜡成型剂脏化现象也十分普遍，主要原因是一方面石蜡在球磨介质中溶解度不高，同时石蜡熔点较低，受外界温度影响大，因此在实际使用中，很容易出现石蜡从球磨介质中析出，形成乳浊液。乳浊液包覆硬质合金粉末的效果较差，烧结收缩后便形成了孔洞。此类孔洞一般较大，一旦形成将极大地影响硬质合金的产品性能。

另一方面，混合料在干燥制粒过程中，随着球磨介质的逐渐挥发，石蜡结晶颗粒将逐渐增大，最终也将聚集成团，形成大的石蜡结晶颗粒。在随后的压制过程中，石蜡结晶颗粒将无法压实，也不能均匀地包覆粉末颗粒的表面，且石蜡熔点很低，在烧结时极易挥发，挥发后便留下了大的孔洞。另外，在随后的生产中随着体系温度的降低，石蜡成型剂冷却后容易从器壁脱落，掉入混合料中也可能造成脏化，而且此类情况造成的孔洞一般都较大。

针对石蜡成型剂造成的脏化，首先应有效地加强对石蜡基的选择。国产石蜡由于生产工艺较为落后，石蜡中残存的机械杂质较多，石蜡乳浊液很容易在杂质周围聚集抱团，脏化现象十分严重，因此应首先保证选用石蜡的高纯度，如把石蜡熔融，然后过 325 目筛网。

其次，可以添加分散剂。由于硬质合金粉末比表面积大，表面能高，若不进行有效的表面修饰，很容易结成团聚体，不容易打破和分散，不但影响了球磨效率，也影响了石蜡成型剂的分散。另一方面，使用有机相对硬质合金粉末包覆后，可以改变粉末的表面性质，促进其整个体系的相容性。目前主要使用一些低分子有机物如脂肪酸、脂肪酸酯、不饱和脂肪酸、树酯酸和其他一些表面活性剂。如通过加入硬脂酸等助剂，使羧基有效地在硬质合金粉末上形成吸附，另一端的脂肪碳链则和石蜡、球磨介质有效相容，从而促进整个体系的相容性，减少石蜡料产生脏化的可能性。

5 烧结工艺的脏化

硬质合金内部孔洞的产生与烧结工艺的控制有着重要关系。通常使用的成型剂在 400 ~ 500 ℃就会从体系中裂解或挥发，虽然随着烧结温度的升高，粘结相 Co 相慢慢将处于熔融状态，但尚无法完全填充成型剂挥发留下的空隙，因此形成孔洞，采用氢气烧结后在合金中留下的脏化孔洞如图 5 所示，通过能谱分析的结果显示，在该空洞的内壁碳含量非常高，说明这种孔洞是成型剂裂解之后没有及时排出去而留下。另外，烧结中 Co 相和硬质合金粉体的收缩系数不一样，且 Co 相熔点低于硬质相。因此在冷却过程中，由于收缩程度的不同，各自最佳收缩温度不同，Co 相可能在收缩过程中聚集，结果在硬质合金骨架中出现孔洞。

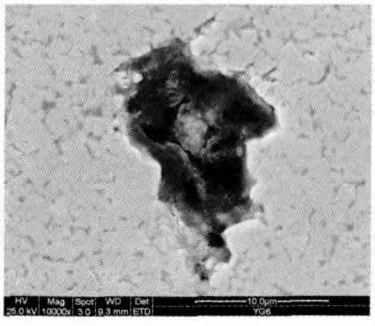

图 5 采用氢气烧结留下的脏化孔洞

（下转第 65 页）

The Determination of Iron Content in Cadmium Ingot by the Flame Atomic Absorption Spectrometric Method

LIU Ying-jing

(*Shaoguan Smelter*, *Shaoguan* 512024, *China*)

Abstract: The sample is dissolved in nitric acid and determinated directly by atomic absorption spectroscope. The returns – ratio of this method is between 96% and 102% and the coefficient of variation is smaller than 7%. The operation of this method is simple and fast, suitable for daily production analysis.

Key words: cadmium ingot; FAAS; returns-ratio; precision

(上接第 46 页)

针对此类脏化问题，主要可以从真空烧结工艺改进上入手。有条件的企业可以使用低压烧结炉，能够有效地解决此类问题。低压烧结将成型剂脱除、真空烧结和热等静压合并在同一设备中进行，在烧结过程中通入惰性气体如氩气，同时保证炉内气压高于外界大气压，硬质合金产品在低压环境中快速冷却，同时利用气压推动 Co 相在合金组织内流动，因为此时收缩发生在加压阶段，所以可以有效消除显微孔隙，弥合体系中的空隙，使烧结体完全致密。由于烧结和加压在同一设备中进行，不容易造成产品的氧化和脱碳，也可通过引入含碳气氛来调整产品中的碳含量。

另外，可以采用大小粒径不同的硬质合金粉末配比烧结，使基体结合更紧密，也可以使产生的孔洞更加分散和细小。

6　结　论

硬质合金生产工序较长，造成脏化的因素很多。从原辅材料、生产工艺、生产设备和环境等各个方面都有可能使混合料产生脏化，而且混合料的脏化对硬质合金产品质量和性能产生的影响是非常大的，因此对在混合料生产的过程中，对每一个工序都要严格遵守工艺规范和劳动纪律，并针对不同的脏化特征，迅速判断出发生脏化的原因，从而采用有效的方法予以克服，保证合金产品的质量，如金属杂质脏化应主要从设备上找原因，控制加工过程中的相对湿度能极大避免氧化颗粒脏化，根据成型剂的不同可以采用离心过滤或加入分散剂的方法有效地控制脏化。

参考文献：

[1] 吴恩熙，雷贻文．超细硬质合金晶粒生长抑制剂的作用[J]．硬质合金，2002，(3)：136 – 139.

[2] 陈楚轩．硬质生产过程中的质量控制[M]．株洲：中国有色金属加工协会硬质合金分会，1998.

[3] 黄培云．粉末冶金原理(2)[M]．北京：冶金工业出版社，1997.

[4] 潘俊新，邓凯，陈列湘．硬质合金混合料脏化分析[J]．硬质合金，1997，14(2)：83 – 85.

[5] 王茂青．气压烧结硬质合金性能的研究[J]．硬质合金，1998，15(4)：217 – 221.

收稿日期：2009 – 03 – 25

Quality Control of Sintered-carbide during Production Process

XIAO Peng, ZHANG Bo

(*Hunan International Economic University*, *Changsha* 410205, *China*)

Abstract: Different pollutants in Sintered – Carbide, including pollutants in raw materials, metallic impurities, oxide grains, binding and sintering processes, are summarized. The pollution is analyzed theoretically and practically. Different countermeasures are put forword against different kinds of pollution.

Key words: cemented carbide; pollution; mixture; quality control; sintering technology