

硬质合金译文

—— 粒度控制专辑 ——

1

株洲硬质合金厂技术情报室编

1973. 5.



毛主席语录

深挖洞，广积粮，不称霸。

洋为中用。

外国一切好的经验，好的科学技术，我们都要吸收过来，为我们所用。拒绝向外国学习是不对的。当然，迷信外国认为外国的东西都是好的，也是不对的。不论是迷信苏联，还是迷信西方，都不对。正确的态度应当是尊重科学，破除迷信。

目 录

细颗粒钨粉和碳化钨粉粒度的研究.....	(1)
从钨粉生成碳化钨粉过程的研究.....	(12)
关于硬质合金湿磨时WC粉末的粒度变化的研究.....	(18)
添加某些碳化物对WC—Co合金粒度的影响.....	(25)
硬质合金中的粒度分析.....	(30)
硬质合金的电子显微镜制样方法.....	(48)

细颗粒钨粉和碳化钨粉粒度的研究

一、绪 言

在 WO_3 的还原过程中,首先是在 WO_3 颗粒中生成无数个W核,且随时间的延长W核长大⁽¹⁾。即在初级阶段保留了 WO_3 形态。在其内部微细的W粒子互相粘附在一起而存在。在其他氧化物或金属盐类的还原和热分解中也发现了这种现象⁽²⁾。

可见在这种情况下,不能确切地给颗粒大小下一个定义。也就是说,至少必须考虑单独粒子(一次粒子)和聚集粒子(二次粒子)二种粒子形态^(3,4)。

作者们对如此复杂的粒子形态在硬质合金,特别是细颗粒硬质合金的制造过程中如何表现进行了研究。目前测定硬质合金用原料W、WC粉粒度的方法很多。本文用空气透过滤法,气体表面吸附法,表现和摇实密度法,研究了各种粉末粒度测定的方法与粉末颗粒形态的关系,W粉颗粒形态与其制造工艺的关系,在 $\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$ 反应中粒度长大的机理。

二、粒度测定的方法

1. X射线法

标准试样是用还原后在 900°C 下保温4小时,除去还原疵病的5微米的W粉。X射线法测定粒度可能范围是1微米以下,可是在 $1 \sim 0.1$ 微米间精确度非常不好,本文处理的粉末是一次粒子为0.1微米的粉末。因本文对粒度的绝对值并非重点,所以只是在比较单晶粒子大小时应用。

X射线强度的测定,以 0.2° 的盖革计数管直接读数为好,如果我们从工业实用角度出发,决定牺牲一点精密度,在下述条件下采用记录仪记录测定数值。X射线采用铜靶的 $K\alpha$ 线和 $2 \frac{1^\circ}{2} \times 2 \frac{1^\circ}{2}$ 的狭缝宽度,在扫描速度 $1^\circ/4$ 分,记录纸移动速度1厘米/分,时间常数4秒下进行。要想分离开 $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 线,得像图1所示那样进行。 β 的决定法也是用最简单的谢乐法,使用的衍射面是W的(3.2.1)面。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D: 粒度

K = 1

λ : Cu的 $K\alpha_1 = 1.54 \text{ \AA}$

θ : 衍射角

$\beta = B - b$

B: 试样的半波宽度

b: 标准试样的半波宽度

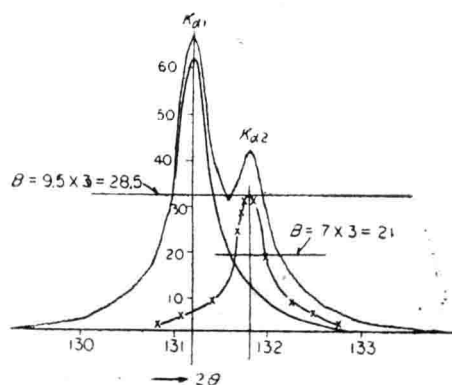


图1 X射线的半波宽度测定

2. 电子显微镜法

将分散在酒精中的粉末轻轻地玻璃片上展开，进行石墨衬影，然后再用 H_2O_2 将试样粉末溶解除去后，进行观察，用此法能看到二次粒子中的一次粒子形态。

3. 气体吸附法(Bet法)和空气透过法:

Bet法，空气透过法，费歇尔公司的超细筛法都是仿效已知的方法。以下用SSS法，SB法分别代表超细筛法和布郎法。

如图2所示，Bet法在原理上是粉末颗粒表面被 N_2 分子所复盖，因而 N_2 也能进入到和外部相通的内部孔隙中，所以能真实地反映出与 N_2 分子大小同级别的凹凸。所以，如果是点接触程度和聚集强度弱的二次粒子的粉末，则Bet法能示出一次粒子的大小(见图2a-2)。

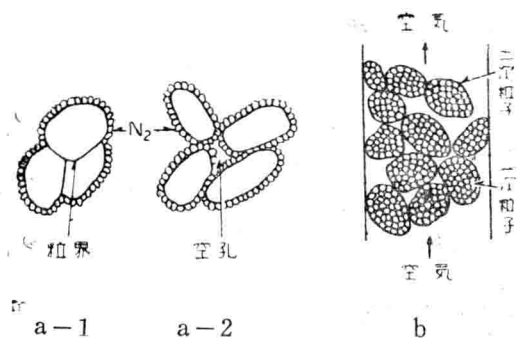


图2 空气透过法(SSS)，气体吸附法(Bet)测定粉末粒度模拟说明图。

在面接触且烧结而构成坚固的聚集颗粒的二次粒子的情况下，测定粒子大小介于一次和二次粒子之间(见图2a-1)。不言而喻，对分散为一次粒子的粉末来说，Bet法直接反映了一次粒子的大小。

空气透过法是利用根据空气透过难易程度的卡拉曼公式来测定粒度，哪里有宽大的空路，空气就优先在那里通过，因二次粒子之间的间隙比一次粒子之间的间隙大，空气就优先通过二次粒子之间的间隙。因此，在构成二次粒子的粉末时，与其说空气透过法表示一次粒子的大小，不如说是表示二次粒子的大小(图2b)

三、钨粉的粒度

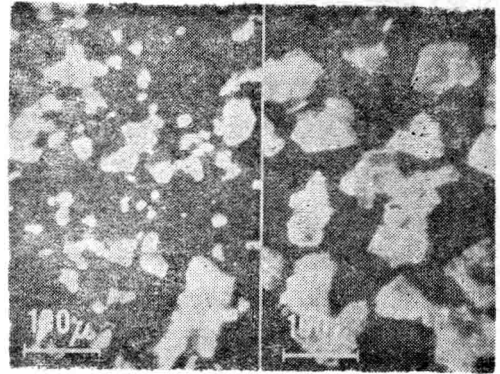
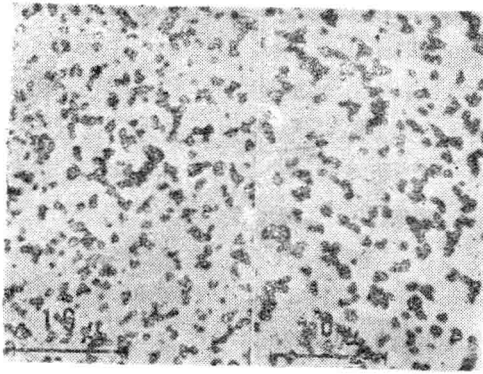
1. 实验法

实验采用下列几种钨粉：(A)— H_2WO_4 ；(B)—细颗粒 WO_3 ；(C)—粗颗粒 WO_3 ；(D)仲钨酸铵— $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 。在同一条件下还原，测量上述钨粉各自的粒度。

还原条件：在 $\phi 50$ 毫米钢管上绕以Ni—Cr丝，在 35×350 毫米不锈钢板上摆上换算为7.3克钨的各种还原试样，通入 H_2 ，流速25升/分， H_2 露点 $-5^\circ F$ ， $900^\circ C$ 下还原40分钟，表1示出各种原料的性质，图3是用电子显微镜观察到的结果。表中TV为表观容积，FV为摇实容积。

表1 还原前原料钨粉的粒度

原料	A	B	C	D
测定方法	细颗粒钨酸	细颗粒 WO_3	粗颗粒 WO_3	粗颗粒仲钨酸铵
FV厘米 ³ /100克	200	44	20	25
TV厘米 ³ /100克	60	20	15	20
Bet 米 ² /克	17.8	12.5	2.90	0.35



A. 细颗粒 H_2WO_4 粉末

B. 细颗粒 WO_3 粉末

C. 粗颗粒 WO_3 粉末

D. 粗颗粒仲钨酸铵

图 3 钨原始粉末的显微镜照片。

2. 测定结果

表 2 列出了用空气透过法(SSS法和普通的SB法), Bet法, 表观容积和摇实容积法测定的四种不同原料还原的钨粉粒度的结果。

表 2 W粉颗粒形态和粒度测定方法之关系

		A	B	C	D
钨粉粒度	FVcc/100克	12.0	8.0	3.5	3.5
	TVcc/100克	6.0	3.5	2.5	2.5
	SB微米	0.27	0.49	1.04	2.08
	SSS微米	0.27	0.55	1.44	2.68
	Bet微米	0.07	0.15	0.10	0.08
	X微米	0.11	(粗)	0.22	0.08
	SSS/Bet	3.9	3.7	14.4	26.8
	粉末颜色	黑 ← — — — — — → 灰色			
	粉末流动性	坏 ← — — — — — → 好			

如表 2 所示,原料只有(A)、(B)、(C)、(D)之不同,可是由于粒度测定方法的不同,测得的粒度大小的顺序是相反的,看不出粒度测定方法之间的关系。例如,显然Bet法测定(B)W粉粒度=0.15微米,(C)W粉粒度=0.10微米,(D)W粉粒度=0.08微米,而用SSS法测定(B)=0.55微米,(C)=1.44微米,(D)=2.68微米,但松装体积、摇实体积和SSS法等粒度测定方法是受原料粒度所支配的粒度测定方法。图 4 是(A)、(B)、(C)、(D)四种钨粉形态的电子显微镜照片,(A)、(B)粉末的分散性好,观察到(C)粉末是由很多小的一次粒子互相聚集而成的二次粒子,(D)粉末聚集体开始溃散,(C)粉末也是在制样时在玻璃片上强烈摩擦用电子显微镜观察的,二次粒子已溃散,因而推想(D)和(C)一样,是形成二次粒子,只是在制作电子显微镜样品时,由于其聚集程度弱而溃散了。将电子显微镜观察的结果和表 2 所列粒度测定结果比较时就可理解到SSS法之类的空气透过法,或者松装体积和摇实体积法是测定二次粒子大小的,而Bet法,X射线法则近似测定一次粒子的大小。

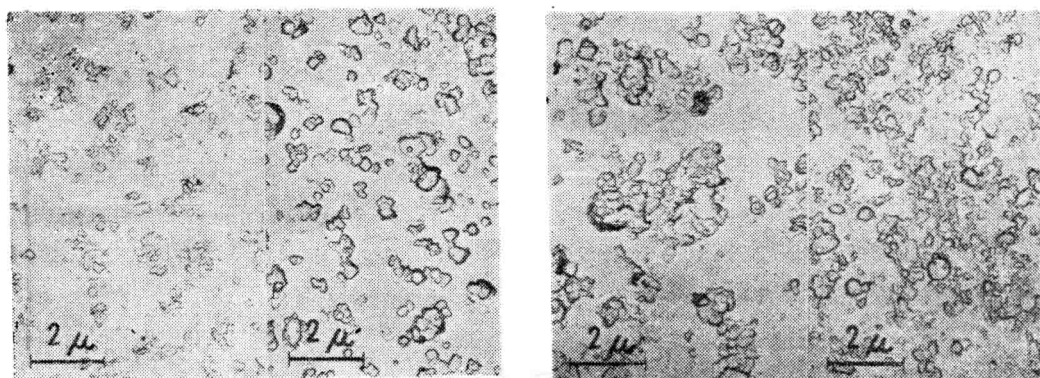


图 4 (A)、(B)、(C)、(D)原料粉末在900°C还原的W粉颗粒形态电子显微镜照片

四种钨粉的颜色是由(A)、(B)、(C)、(D)依次从黑色→灰色,且按同一次序,粉末逐级松散。

粉末的颜色和流动性显示出和松装体积,摇实体积法或SSS空气透过法测定粒度结果具有相同倾向性,也即是说,粉末颜色和流动性受二次粒子的大小所支配。

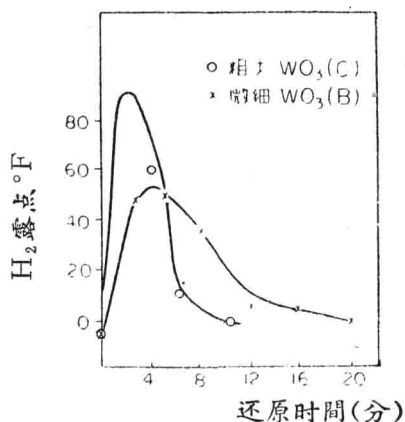


图 5 粗颗粒WO₃(C)和细颗粒WO₃(B)的还原速度

图 5 是细颗粒WO₃和粗颗粒WO₃的还原速度的比较结果,尽管一般认为粗颗粒WO₃(C)还原速度应该是缓慢的,可是结果表明还原速度快,就二次粒子比较,(C)应该比(B)大,但就一次粒子相比较,相反,(C)是细的。就W粉而言,由粗颗粒原料WO₃要比由细的WO₃(B)得到的粗些。相反,一次粒子是细的。以往认为由粗WO₃绝对制造不出来细颗粒的W粉,我们认为这个论点只适用于二次粒子,而对一次粒子来说,未必适合,其理由在后面的研究一节中详细叙述。

四、碳化钨的粒度

1. 以未“烧结”的易溃散的聚集钨粉作原料的情况

用Bet法、X射线法对细颗粒(E)钨粉进行测定, 用SSS法、松装体积法、摇实体积法对粗颗粒W粉(F)进行测定, 而用SSS法, 松装体积法, 摇实体积法, 对由细颗粒W粉(E)合成的WC粉粒度, 用Bet法, X射线法对由粗颗粒W粉制的WC的粒度变化进行研究。

将这些钨粉在球磨机中与炭混合, 于氢气流中 1200°C 、 1450°C 下加热碳化, 碳化时间一小时, 碳化后破碎, 测定WC粉末粒度, 而后把在 1450°C 碳化的WC在瓷研钵中添加10% Co, 用手混合, 在 1375°C 下进行真空烧结, 合金粒度用显微镜观察, 以资比较。

图6示出(E)、(F)

W粉的电子显微镜照片, 并将(F)钨粉在玻璃板上反复摩擦, 用电子显微镜观察的照片。在(F)粉末时二次粒子很大, 一次粒子小, 可是当在玻璃片上轻轻摩擦, 二次粒子则崩散。(E)粉是分散性好的一次粒子的W粉。(F)粉末的二次粒子在球磨机中与炭混合时, 由于球磨作用而分散成一次粒子。

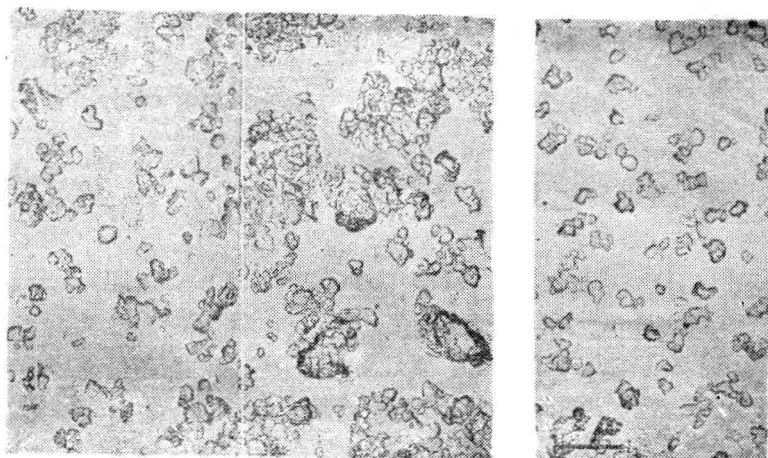


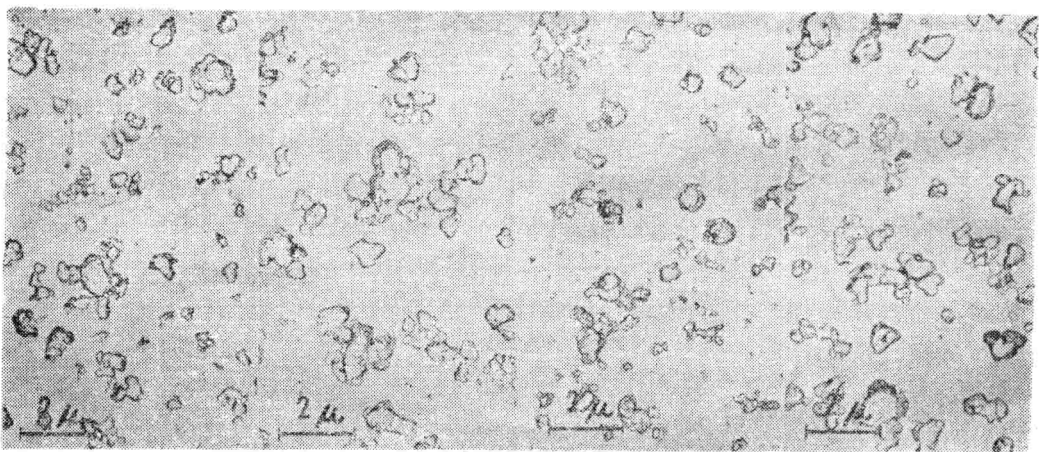
图6 (E)和(F)W粉的电子显微镜照片

表3 (E)(F)W粉和由(E)(F)W粉制造的WC粉的粒度

粒度测定法 碳化温度	松装体积法 FV	摇实体积法 TV	Bet		SSS	SSS/Bet	X 射 线
	cc/100克	cc/100克	米 ² /克	微 米	微 米	微 米	
W 粉 (E)	80	35	2.08	0.15	0.55	3.7	粗 大
(F)	35	25	3.12	0.10	1.44	14.4	0.22
W + C混合粉(E)	44	28	—	—	—	—	
(F)	44	26	—	—	—	—	
1200°C碳化(E)	50	19	2.00	0.09	0.74	3.9	
(F)	53	19	2.24	0.07	0.77	4.5	
1450°C碳化(E)	53	17	1.26	0.30	1.02	3.4	
(F)	53	18	1.46	0.26	0.93	3.6	

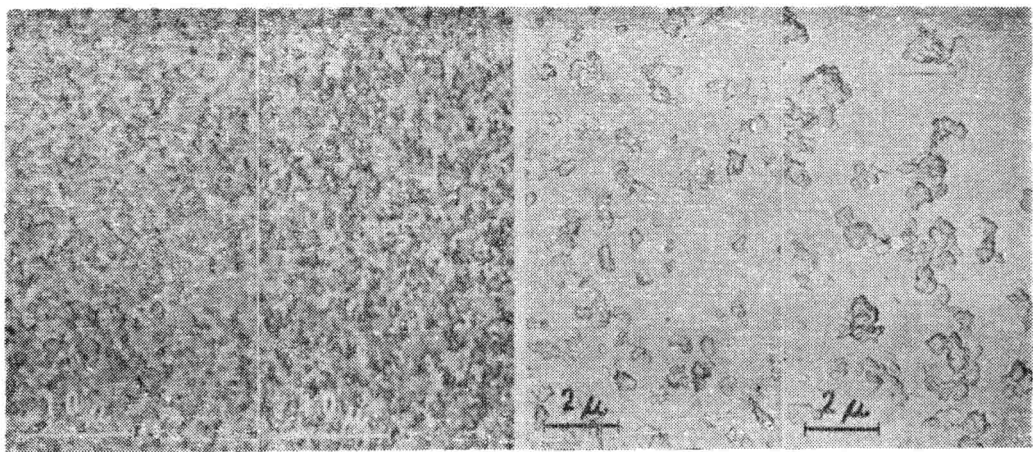
表3说明了由于炭化使粒度的变化, WC粒度的测定结果间有一定关系。WC粒度大小与用摇实体积法、松装体积法、SSS法测定的W粉粒度大小无联系。而和用Bet法、X射线

法测定之W粉大小有联系，即用Bet法，X射线法测定细W粉，在生成WC时也是微细的，而采用松装体积法、摇实体积法，空气透过法测定的细W粉未必一定得到微细的WC粉。这些WC粉末之电子显微镜照片示于图7。从图7可见，WC粉末中没有发现在图4中所见到的那种聚集颗粒。



(E)1200°C 碳化 (E)1450°C 碳化 (F)1200°C 碳化 (F)1450°C 碳化
图7 由(E)、(F)W粉制造的WC粉末

图8是在1450°C碳化，WC粒度并未长大，在稍低的1375°C10毫米汞柱真空下烧结的合金的光学显微镜照片，WC的粒度测定结果在合金中也表现出来了。



碳化—1450°C；烧结—1375°C

图8 由(E)、(F)W粉制的WC—Co合金 图9 (G)、(H)W粉末的电子显微镜照片

2.以强烈烧结的难于溃散的钨粉为原料的情况:

①试样和试验法:

由图9可以看到(G)钨粉是分散成单一粒子，而(H)钨粉构成聚集粒子而且在玻璃片上反复摩擦，也不能把聚集粒子分散开。其粒度测定结果列于表4。SSS法、松装体积法、摇实体积法测定结果，(H)钨粉粗二倍，用Bet测定(H)钨粉比(G)钨粉粗1.1倍。用球磨机破碎，

如表 4 所示, (H)W 粉的二次粒子 很难说比 (G) 容易破碎, 然而 X 射线分析法的结果相反, 表明 (G) 粉末是细 的。将 W 粉和 C 粉在 球磨机中混合, 于 700、1000、1200、1300、1400、1550°C 下, H₂ 气流中加热 1 小时 合成 WC。进行这些 WC 的粒度测定和电子显 显微镜观察, 以研究 W + C → WC 反应中的粒度变化。

表 4 (G)、(H)W 粉的粒度

W 粉 测定法	还 原 状 态						球 磨 200小时
	松装体积法 厘米 ³ /100克	摇实体积法 厘米 ³ /100克	SSS 微 米	Bet 微 米	X射线 微 米	SSS/Bet	Bet 微 米
G 粉 末	99	32	0.4	0.09	0.17	4.5	0.052
H 粉 末	57	35	0.8	0.10	0.09	8.0	0.002

WC 在研钵中研磨, 球磨粉碎的情况表明, 尽管使用各种测定方法, 粉末都是随球磨时间而细化, 且粉末大小的顺序没有变化(表 5), 粒度测定结果是将 WC 在研钵中研磨后通过 100 目筛后之测定的值。

表 5 (G)、(H) 钨粉碳化温度与 WC 粒度的关系:

I、在 WC—Co 合金制造的研钵中研磨

碳化温度 °C	Bet 法				SSS		SSS 微米	
	米 ² /克		微 米		微 米		Bet 微米	
W 粉 编 号	G	H	G	H	G	H	G	H
W 粉 末	3.18	2.96	0.09	0.10	0.4	0.8	4.5	8.0
W + C 混合粉	13.02	12.50	—	—	—	—	—	—
1000	3.10	2.62	0.12	0.15	0.57	0.67	4.75	4.5
1200	2.07	1.97	0.18	0.19	0.68	0.72	4.9	3.8
1300	1.57	1.77	0.24	0.21	0.89	0.83	3.7	4.0
1400	0.90	1.46	0.47	0.26	1.51	0.93	3.2	3.6
1550	0.58	1.00	0.65	0.38	2.71	1.32	4.2	3.5

II、球磨 24 小时后

碳化温度 °C	Bet 法			
	米 ² /克		微 米	
W 粉 编 号	E	F	E	F
1200	2.43	2.39	0.30	0.16
1400	1.59	1.87	0.24	0.20

②结果

表 5 是在各种不同碳化温度下得到 WC 粒度测定结果。空气透过法 (SSS) 和 Bet 法绝对值是不一样的, 但具有相同的变化倾向, 所以予想它与 W 粉情况不一样, WC 颗粒形态是由单独的粒子构成。在碳化温度达 1000°C 以上, 用 X 射线法已没有发现 W 相存在, 有少许 W_2C , 其余几乎完全是 WC 相。在 W + C 混合粉末时, (H) 粉的松装体积和摇实体积的数值小, Bet (米²/克) 数值也小, 而粒度粗, 所以 W 粉影响依然存在。即表明二次粒子未溃散。在 1000°C 、 1200°C 下碳化, 和 W 原始粒度一样, (H) WC 粉末粒度粗些, 而在 1300°C 以上碳化, (H) WC 粉末粒度细些。图 10 是这些 WC 的电子显微镜照片。W + C 混合粉末在 700°C 、 1000°C 、 1200°C 下, W 粉对 WC 粒度的影响依然存在, 所以认为 (H) WC 试样保持了 W 粉二次粒子的形态。在 1300°C 、 1550°C 下可认为 (H) WC 粉末是由分散的单独粒子构成, 即在 1300°C 聚集颗粒溃散了。



图 10 (G)、(H) W 粉制造的 WC 粉粒度的电子显微镜照片

图 11 示出碳化温度与 WC 粒度关系, WC 颗粒长大有如下关系: $\gamma \propto \exp(Q/RT)$

γ : 粒度半径 Q : 长大活化能
 T : 温度 ($^{\circ}\text{K}$) R : 气体常数

图 11 是以测量值作图而成。

发现1200~1300°C Q值不同,这刚好是图10中(H)的聚集粒子崩坏的温度。往1400°C碳化的WC中加入抑制碳化物粒度长大的碳化物,在球磨机中混合,于 10^{-1} 毫米汞柱真空下,于1450°C烧结成合金,图12是该合金的电子显微镜照片。(H)合金之某些WC晶粒细化。

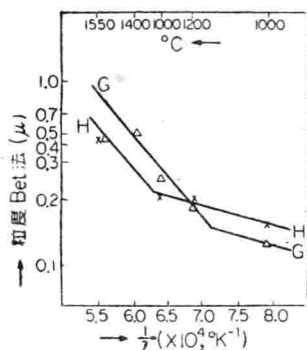


图11 (G)、(H)WC粒度和碳化温度之关系



图12 (G)、(H)WC粉制造的WC—Co合金电子显微镜照片

五、研 究

1. W粉粒度

(1) 一次粒子和二次粒子:

根据粉末粒度测定法原理,SSS法、SB法等空气透过法测定细粒粉末时是测定二次粒子大小,而不是测定一次粒子大小(见表2、图4)。反之,Bet法与其说是测定二次粒子大小,不如说是测定一次粒子大小。由(G)、(H)粉末的Bet法、X射线法测定粒度的结果可知,在二次粒子由接触点强烈烧结的一次粒子构成时,Bet法之测定数值是介于一次粒子和二次粒子的中间值(表4、图9)。

X射线法是显示出一次粒子(单晶)的大小。如取SSS值/X射线值,或近似的SSS值/Bet值之比表示组成二次粒子的一次粒子的大体数目。如表2中(A)3.9,(B)3.7,(C)14.4,(D)33.5,如果以聚集率(X)=SSS(微米)/Bet(微米),那么聚集率愈大,则组成二次粒子的一次粒子的数目就愈多。这种情况与从图4电子显微镜照片的观察结果,即(C),(D)是由二次粒子所组成的结论很一致。但(D)粉末中二次粒子结合度很弱,和图4看到的二次粒子崩溃相一致。

与(H)W粉相类似,在接触面强烈烧结的聚集粒子的情况下,SSS(微米)/X射线(微米)给出正确的数值,而SSS(微米)/Bet(微米)则表示出不正确的数值。

所以认为不仅W,而且还有WC在聚集率 $X=3.5\sim 4.5$ 时,粒度是以近乎单独的粒子的形态存在,将表2和图4,表3和图7,表4和图9比较一下即可理解。

(2) 钨粉粒度与原料之关系

在细钨粉时,二次粒子的大小受原料的粒度的支配,由粗原料制的(C)、(D)W粉二次粒子粗,而(A)、(B)W粉粒度细,这从上田等⁽¹⁾认为的在 WO_3 内部生成无数个W核及其长大、烧结的理论来充分说明。

研究一下 WO_3 粒度的影响,将还原粗 WO_3 得的(C)和还原细 WO_3 (B)得(B)W粉进行比较。在二次粒子时(C)非常大,而(B)非常小,但是在一次粒子时则相反,(B)很粗。

根据戈列曼理论,还原 WO_3 时,还原温度在950°C以下时,所生成的W核互相烧结的速

度非常缓慢。由于 WO_3 中氧的除去,孔隙仍然保留,还原速度没有随时间的延长而减慢⁽⁴⁾。而W粉在还原时的粒度随氢中 H_2O 浓度增高而愈加长大⁽⁵⁾。因此,对在 WO_3 粒度细而表观体积大的(B),与 WO_3 粒度粗而表观体积小的(C)这两种情况下,那一种 H_2O 易于逸出进行比较。其结果示于图5中,该图表明粗颗粒 WO_3 (C)的情况下 H_2O 易于逸出,可以认为其原因是按二次粒子来看(C)是粗的,而按一次粒子来看,则相反,(C)是细的。

可以认为(C)比(B)的水份易逸出的原因在于(B) WO_3 细,而松装体积值要比(C)大2.3倍。因此,结果是尽管 WO_3 粗,(C)中的 H_2O 容易除去。图13为其说明图。

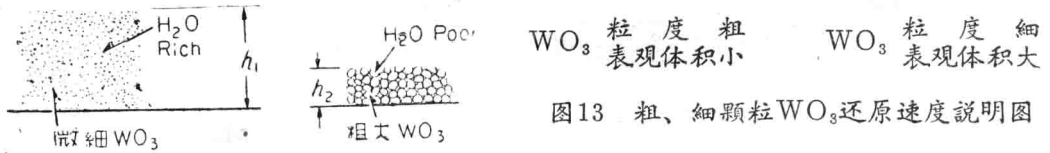


图13 粗、细颗粒 WO_3 还原速度说明图

(3) 钨粉的颜色

钨粉颜色愈黑,粉末愈细;愈接近灰白色,愈粗。这种说法在为超细钨粉时对二次粒子(聚集粒子)的大小适合,而对一次粒子(单独粒子)的大小是不适合的。从表2看出,粉末颜色依(A)、(B)、(C)、(D)的颜色的顺序由黑色→灰白色变化,这和用松装体积法,摇实体积法,SB法,SSS法测定粉末粒度值显示出的变大倾向一致,而和Bet法,X射线法测定数值无任何关系。可见光的波长范围是0.38~0.77微米,因为一次粒子大小是0.1微米左右,而二次粒子中之孔隙大小在0.1微米以下,这样小的孔隙对可见光的反射带来的影响不大。可认为粉末颜色与其说受一次粒子,不如说受二次粒子大小的支配。

2. WC粉的粒度

WC粒度表明用SSS法、Bet法,X射线法、松装体积法,摇实体积法测定数值之间存在良好的关系。而且前述试验表明,W粉一次粒子大小能影响到WC粒度大小。如在W粉一次粒子的结合弱的情况下,当在球磨机中与炭混合时,W的二次粒子就崩散了。即使是在一次粒子间是强烈烧结的情况下,由于配炭球磨,也有若干二次粒子崩散,而这种影响保留到低温碳化时的WC粉末。但在某一一定温度以上碳化的情况下,即使W粉的二次粒子结合很牢固,仍然是以一次粒子细的粉末为原料时,得到细的WC。此温度是W颗粒内生成的WC核长大并超过W粉的一次粒子的碳化温度,在高于这个温度时,二次粒子已经溃散,以WC核为基础的WC开始长大并超过原来的W粉的一次粒子。

表5是在1000、1200°C碳化,由于钨粉的牢固的二次粒子之影响,使(H)比(G)WC粗,可是在1300°C以上碳化时,一次粒子细的(H)变成细WC。而这个温度就是图11中的曲折点。这个曲折点是WC晶粒长大在外表上也能表现出来的温度。也就是说,在这个温度下,WC核是在W颗粒内,而只在W颗粒内长大,可是高于这一温度时,首先WC晶核已开始长大到大于W的一次粒子,并开始了以原W粉的一次粒子为基础的晶粒的长大。所以,在这个温度以上时,二次粒子粗的而一次粒子细的W粉仍可以变成微细的WC。

可认为(H)W粉是由强烈烧结的二次粒子构成的钨粉,据Bet测定结果(H)比(G)粉末粗,而按X射线测定,(H)粉末比(G)细,即一次粒子(H)比(G)要细。在低于1300°C碳化的(H)比(G)要粗,而高于1300°C碳化,(H)比(G)要细。二次粒子粗,一次粒子细的W粉也可得到细的WC。在低于1300°C时,因WC的化合C量不足,所以完全变成W,高于1300°C,所以认为WC是在W粉末的一次粒子基础上长大的。

3. 硬质合金的粒度

如果能抑制烧结过程中晶粒长大,那么在相同的烧结条件下,硬质合金的粒度主要是受WC粉末的单晶粒子大小的支配。WC粒度无论是Bet法、SSS法测定的,都具有相同的倾向,而且都是测定一次粒子,因而粒子大小倾向照样在硬质合金中表现出来。作者之一发现以前用沉降法测定的WC平均粒度与硬质合金的晶粒度之间有相同的关系⁽⁶⁾。所以认为作为粉末粒度测定法Bet法,SSS法以及沉降法都可以,但是由于WC粉末的一次粒子受W粉的一次粒子所支配,在评价硬质合金用的原料W粉粒度时,使用能测定一次粒子的粒度的方法,即Bet、X射线等方法是比较理想的。

六、总 结

1. 细颗粒W粉粒度可使用Bet、X射线,空气透过法等种种,但因粉末形态不一,因此各种测定结果间未显示有相互关系;

2. 细颗粒W粉的一次粒子大小是受原料粒度支配的;

3. 细颗粒W粉的一次粒子大小不一定受 WO_3 粒度的支配,其理由是细颗粒 WO_3 松装体积大, H_2O 难以逸出,还原速度比 WO_3 粗松装体积小小时还慢,前者的一次粒子变粗。

4. 空气透过法(布郎法,超细筛法)是显示二次粒子的大小,不是显示一次粒子的大小。

5. Bet法通常显示细颗粒W粉的一次粒子大小,当二次粒子是强烈烧结(接触面、烧结)的一次粒子的聚集体时,则Bet法显示一次粒子和二次粒子之间的中间值。

6. 不论W粉是二次粒子集聚粒子,还是强烈烧结的集聚粒子,WC粉末的粒度都是受钨粉末的一次粒子大小的支配。这是因为WC粉末粒子是在W粉末的一次粒子基础上成长起来的。

7. 关于WC粉末粒度,通常,SSS法和Bet法的测定结果有比较好的相关性(诚然,绝对值不一)。

8. 在易崩溃的集聚W粉情况下,通常是以聚集率 $X = SSS/Bet$ (微米/微米)表示构成二次粒子的一次粒子聚集程度。由一次粒子构成分散性好的W粉,其聚集率=3.0~4.5之间。

9. 硬质合金粒度是受WC粒度(SSS法和Bet法测定结果有良好相关性)控制,WC粉末的粒度是由W粉末的一次粒子大小支配的,所以细颗粒硬质合金原料W粉的粒度测定采用能测定一次粒子的Bet法,X射线法是理想的。

参考文献见原文

译自《住友的电气》1964.7,85,73—81(日)。

从钨粉生成碳化钨粉过程的研究

一、前 言

硬质合金的特性在颇大程度上受WC粒度所支配⁽¹⁾。由WO₃生成钨粉的过程有相当多的研究^(2, 3)。可是对从钨生成碳化钨的过程只使用钨丝进行过研究⁽⁴⁾，而对钨粉碳化过程几乎没有详细的报导。关于从钨粉到合金的粒度变化，Burden⁽⁵⁾和Kreimer⁽⁶⁾等人的研究进行了部分的探讨，可是对钨粉粒度和碳化钨粒度之关系尚不明确。就细钨粉而言，据三好等人⁽⁷⁾的报导，WC粒度受W的一次粒子所支配，而对粗钨粉没有报导。在本文中用显微镜观察了粗粒钨粉变成WC粉进行的过程，研究了粗粒钨粉的碳化过程和生成的WC的粒度。基于这些研究，又研究了作为硬质合金原料使用的WC粉末的生成过程和粒度。

二、试样和实验方法

为了能在显微镜上观察钨粉的碳化过程，使用了在1100°C氢还原WO₃制取的粗粒钨粉。其平均粒度是15.0微米(费歇尔超细筛测定)。在用显微镜观察时发现，其具有粗粒是20—25微米、细粒是5微米以下的粒度分布，而且各颗粒几乎都形成二次粒子(多晶体)。同时对市销的作为硬质合金原料使用的粒度为3.6微米的钨粉加以研究。所使用的钨粉的氢还原减量分别为0.02%，0.03%。其光谱分析结果示于表1。

表1 所使用钨粉的光谱分析(PPM)

	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	Sn
15.0微米	3	1	16	3	64	< 1	3	20	13	< 10	< 5
3.6微米	1	2	22	1	62	< 1	2	< 10	7	< 10	7

将钨粉和炭黑在球磨机中混合10小时后，将混合料用1吨/厘米²压力压成25.5×28.5×9毫米的坯块，将压块装入石墨盒中，而后装入保持从1000到1900°C所规定的温度范围的氢气塔曼炉中。试样在数分钟内达到预定温度以后进行20分钟碳化。温度是用光学高温计测定石墨盒的温度而确定的。氢气的露点是-34°C。碳化处理后试样在乳钵中用手工粉碎，并过100目筛子。用燃烧法测定总碳和游离碳量，从其差数计算化合碳量。X射线分析使用Cu靶、电压30KV、电流15mA。为了观察所生成的碳化物的断面，将试样同酚醛树脂粉混合，在金属压模中用1公斤/厘米²压力，加温140°C后使之凝固。试样的研磨是在自动研磨机上进行，使用300号和900号金刚石研磨膏，腐蚀剂是赤血盐溶液。观察碳化物表面状态是在水—酒精(1:1)溶液中用超声波洗涤机除去炭黑后用电子显微镜进行。

三、试验结果和考察

1. 碳化过程

粗粒钨粉在1000℃到1900℃温度下碳化20分钟时的化合碳含量示于表2。这种粒度的钨粉从1000℃开始渗碳,化合碳含量达到理论量是在1600℃。在1400℃前化合碳含量的增加很迅速。随着温度由1400℃升到1600℃其速度降低。

表2 化合碳量与碳化温度间之关系

温 度	总 碳	游 离 碳	化 合 碳
1000	6.21%	6.13 %	0.08 %
1200	6.04	4.78	1.26
1300	6.22	2.98	3.38
1400	6.24	1.10	5.14
1450	6.29	0.47	5.82
1500	6.24	0.31	5.93
1550	6.25	0.15	6.10
1600	6.25	0.13	6.12
1650	6.26	0.13	6.13
1900	6.33	0.21	6.12

(测量误差是±0.02%)

图1是X射线衍射法测定的以峰值高表示的W、WC、W₂C的X-射线强度的变化, W的峰值是从(2,0,0)面、WC是从(0,0,2)面、而W₂C是从(0,0,2)面的测定值。这种X-射线衍射强度,由于X-射线没有透过到试样内部,因此主要是表示粉末表面层的状态。据图1, W₂C的衍射线只有在化合碳含量少、温度在1000℃左右才能看到,在化合碳量达5.8%,温度在1450℃左右便看不到。W的衍射线在化合碳达到5.1%以上、温度在1400℃左右就看不到了。WC的衍射线在1200℃化合碳在1%以上时便开始出现。并且随着化合碳含量的增加强度变强。在研究化合碳含量的变化和X-射线峰值的变化之同时,还观察了埋入树脂中的粉末之断面。试样的研磨面在稀释的赤血盐溶液中浸蚀,以区别出W、W₂C和WC三个相。

图2(a)~(c)是轻微浸蚀的碳化初期的照片。图2(a)是在1000℃下的断面,表面上很难发现W₂C相,对W颗粒来说都是二次粒子(多晶体),在1200℃的状态下

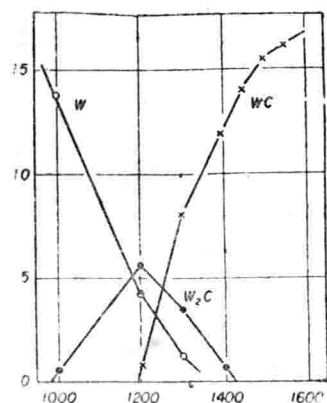


图1 X-射线衍射强度的变化