

12th INTERNATIONAL
PLANSEE SEMINAR '89

第12届国际普兰西
学术会议译文选集

中国有色金属工业总公司硬质合金情报网

株 洲 硬 质 合 金 厂

《硬 质 合 金》 编 辑 部

出 版

编 辑

1 9 8 9

第12届国际普兰西学术会议译文选集

“第12届国际普兰西学术会议译文选集”编译组编译

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国有色金属工业总公司硬质合金情报网

株 洲 硬 质 合 金 厂

出版

《硬质合金》

编

辑

部

编辑

内 容 提 要

本书汇集编译了1989年5月8日至12日在奥地利召开的第12届国际普兰西学术会议上发表的有关硬质合金、涂层合金、陶瓷、金属陶瓷、复合材料方面的论文共44篇,其中原材料2篇,硬质合金13篇,涂层合金12篇,陶瓷、金属陶瓷、复合材料8篇,成形技术4篇,分析检测5篇。这些论文提供了上述各个方面的最新科研成果,反映了近几年来在上述各个方面的开发研究的新水平和新动向。

本书对从事硬质合金和硬质材料的科研、生产、教学人员具有较大的参考价值,亦可作为粉末冶金专业及有关专业的研究生、本科生的教学参考资料。

第12届国际普兰西学术会议译文选集

“第12届国际普兰西学术会议译文选集”编译组 编译

(内部交流)



责任编辑:周元杰



《硬质合金》编辑部 编辑

中国有色金属工业总公司硬质合金情报网

出版

株洲硬质合金厂

株洲市印刷装璜厂 印刷



开本:787×1092 1/16

字数:500千字

1991年10月第1版

印数0001-1000

内部资料性图书准印证号:湘株文准字(1991)第100号 工本费:12元

编 译 者 序

每隔四年在奥地利召开的国际普兰西学术会议是难熔金属、硬质合金和硬质材料科研、生产和应用方面的具有权威性的国际学术交流和研讨会议，其目的是促进各国科学家和工程师之间的密切合作，为在有关领域中工作的冶金学家和科学家以及工程师之间的个人接触创造机会，开展在不同国家中独立工作的科学团体之间的经验交流。每一届国际普兰西会议都较全面地交流了当时在难熔金属、硬质合金和硬质材料研究和开发方面所取得的新的科研成果，反映出了这个领域的新水平和新动向。因此，世界各国从事难熔金属、硬质合金和硬质材料科研、生产和应用的专家学者都对这个会议十分重视并表现出极大的兴趣和关注。

与历届国际普兰西学术会议相比，1989年5月8日至12日召开的第12届国际普兰西学术会议的规模是空前盛大的。来自33个国家的950名专家学者参加了此次会议。会议的中心议题是硬质材料、涂层技术和难熔金属，就此交流和发表的论文有190篇之多，由Huber Bildstein和Hugo M. ortner编辑成三卷论文集出版。第1卷为难熔金属及有关论题、超导体；第2卷为耐磨材料；第3卷为涂层技术、氧化物弥散强化合金、超纯难熔金属。

这次会议反映出的值得重视的新水平和新动向有如下几个方面：

1、硬质材料方面有碳氮化钛基硬质合金，微型钻头用超亚微硬质合金及其测试方法，双层结构硬质合金表面。

2、涂层技术方面有高级金刚石涂层，亚稳定材料的低温PVD沉积，涂层金属陶瓷。

3、难熔金属方面有难熔金属的氧化物弥散强化(ODS)材料，超高纯难熔金属及其化合物在电子工业中的应用。

我们编辑出版的这本译文选集汇集编译了这次会议的第2卷和第3卷论文集上发表的大部分比较新颖的和有较大参考价值的论文44篇。其目的是为我国从事硬质合金和硬质材料科研、生产、应用、教学的广大工程技术人员和学校师生提供参考资料，为推进我国硬质合金和硬质材料工业的科技进步作贡献。

参加本译文选集翻译工作的有周菊秋、高荣根、薛鉴、李沐山、刘光俊、覃启忠、杨国权、姚犁、邬荫芳、何仲春、卜福昌、纪朝路、李政、虞星波、余建芳、熊剑飞、李新华、贺洪、许英、周元杰等同志，参加校译工作的有李政、黄义章、周元杰等同志。本译文集的全部图片制作工作由孙石雅同志完成。

由于编者水平有限，时间又比较仓促，缺点错误一定不少，恳请广大读者批评指正。

《硬 质 合 金》 编 辑 部

“第12届国际普兰西会议译文选集”编译组

1991年10月

目 次

※ 原 材 料 ※

- 1、原始仲钨酸铵晶形对WC—6%Co硬质合金显微结构的影响 (1)
- 2、粗晶WC粉末 (7)

※ 硬 质 合 金 ※

- 3、微型钻头用超细硬质合金 (12)
- 4、粗WC晶粒对细晶粒硬质合金抗弯强度的影响 (21)
- 5、具有织构表面的WC—Co硬质合金制品 (28)
- 6、硬质合金中杂质相的形成 (31)
- 7、硬质材料显微结构、性能和相变对其磨蚀的影响 (42)
- 8、(WC—TiC)—Fe—Co—Ni粘结剂系统搅拌球磨的研究 (49)
- 9、硬质合金烧结时与 γ 相形成有关的不良现象 (55)
- 10、在钴角和镍角中Co—Cr—W—C和Ni—Cr—W—C系的组成 (62)
- 11、通过表面区形成改善韧性的含氮硬质合金 (64)
- 12、具有改善塑性行为的硬质合金 (74)
- 13、关于某些WC—Co硬质合金结构的考虑 (78)
- 14、提高烧结温度和VC含量对WC—Co硬质合金物理性能和微观结构的影响 (81)
- 15、用回收粉末制取的硬质合金产品及其特性 (89)

※ 涂 层 合 金 ※

- 16、物理气相沉积PVD涂层硬质合金刀片的改进 (94)
- 17、高比重合金的碳化钨涂层 (99)
- 18、超硬涂层的探索 (105)
- 19、PVD涂层硬质合金刀片铣削不锈钢时的对比评价 (112)
- 20、硬质合金基体中铁族金属在化学气相沉积耐磨涂层生长中的作用 (120)
- 21、PVD法TiN涂层的TiCN金属陶瓷的机械性能和切削性能 (123)
- 22、超硬涂层的低压合成 (130)
- 23、化学气相沉积氧化铝涂层的微观结构的研究 (148)
- 24、高温涂层材料 (157)
- 25、硬质合金的低温涂层 (160)
- 26、硬质合金刀具上防磨涂层的等离子辅助化学气相沉积 (165)
- 27、钒基PVD涂层的性能 (174)

※ 陶瓷·金属陶瓷·复合材料 ※

- 28、氮化硅基切削工具的气体压力烧结法 (182)
- 29、 α ss/ β ss氮化硅切削工具的无压烧结 (189)
- 30、过渡金属难熔氮化物领域的最新进展 (194)
- 31、一种高温耐磨材料——氮化硅 (204)
- 32、采用最佳设计优化三元系TiB₂—TiC—SiC的机械性能 (206)
- 33、烧结时间对Si₃N₄—Y₂O₃—Al₂O₃陶瓷显微结构和强度的影响 (218)
- 34、TiC和Ti(C, N)金属陶瓷的显微结构 (227)
- 35、山特维克可诺耐特——用于立铣刀的新型复合材料 (241)

※ 成形技术 ※

- 36、金属注射成形在钨粉活化烧结中的应用 (245)
- 37、硬质合金的注射成形 (252)
- 38、新材料加工用的烧结——热等静压技术 (256)
- 39、钢结碳化钛复合材料的热等静压 (262)

※ 分析检测 ※

- 40、原子探针分析法在TiC—Ni基硬质合金中的应用 (268)
- 41、用极化电阻测定合金化粘结剂粘结的硬质合金的腐蚀率 (274)
- 42、用俄歇电子能谱仪研究硬质合金及其基体粉末中微量元素的偏析 (284)
- 43、采用二次离子质谱仪分析钨粉和WC粉的超微量特性以及直接测定硬质合金中的CaS相 (298)
- 44、试样的机械试验以及微量元素对硬质合金性能的影响 (312)

※ 合金制备 ※

原始仲钨酸铵晶形对WC—6%Co 硬质合金微观结构的影响

晶粒 T9/K·布拉克特

(南非波特研究中心)

提要 在WC—Co硬质合金领域中，许多研究工作者们认为：假使合金中粘结相分布是均匀的，假使碳化钨粒度范围及其粒度分布是狭窄的，那么这些材料就能够得到优良的机械性能。绝大多数工业牌号硬质合金中碳化钨晶粒度分布范围广，有人指出仲钨酸铵到碳化钨的工艺能够影响晶粒度的分布。

本文详细研究了仲钨酸铵晶形和仲钨酸铵晶形对中间粉末粒度和WC—6%Co硬质合金的影响。当采用不同的工艺条件时，生产的仲钨酸铵的晶形和粒度大小的差异在由仲钨酸铵生产的氧化钨、钨粉和碳化钨粉中仍明显可见。然而不同工艺生产的碳化钨粉末在球磨和烧结以后对WC—6%Co硬质合金显微结构很少或不产生影响。

本文主要结论是WC—6%Co硬质合金中碳化钨晶粒度在所采用的工艺条件下不受原始仲钨酸铵晶形和粒度的影响。

仲钨酸铵晶形 T9A

仲钨酸铵晶形	O ₂ H	序 言	O ₂ (CH ₃)	仲钨酸铵晶形
1.01	1.01	1.01	1.01	1.01

在WC—Co硬质合金领域中许多研究工作者们认为假使粘结相分布是均匀的，碳化钨粒度范围及分布是狭窄的话，那么能得到机械性能优良的合金。Exner [1] 指出，除平均粒度外，钨含量和其粒度分布也对硬质合金强度产生影响，比如就具有相同成分和平均粒度的WC—Co硬质合金而言，粒度分布狭窄的与宽广的相比，前者的合金抗弯强度明显地增加。Suzuki [2] 发现只要准确控制碳含量，合金矫顽磁力取决于粒度和粘结相中的钨含量。然而Suzuki和Yamamoto、Hayashi [3] 发现在磁饱和测定中粒度不起作用。因为大多数工业用牌号合金具有较宽的粒度分布，因此决定通过控制原始仲钨酸铵晶形和晶粒度来观察它们是否能影响粒度分布。

然而Lake和Ott [4] 发现仲钨酸铵的原始晶貌破损消失，因而不影响钨的晶粒度。Basu和Sale [5] 发现在钨粉生产中仲钨酸铵的粒度和形貌特别重要。他们认为生产的金属钨粉可能具有原始仲钨酸铵颗粒的伪(假)晶形，因此应特别注意仲钨酸铵的粒度和晶形。Kiss、Bartha、Neugebauer 和 Nemeth [6] 在他们的报告中提出原料(材料)和

工艺能够导致钨粉颗粒的不同的形状和大小，然而原始仲钨酸铵对于硬质合金的显微结构和机械性能的最终影响没有提到。这些发现引起人们去详细研究仲钨酸铵晶形及其对中间粉末特性和烧结WC—6%Co硬质合金的影响。

选择二批完全不同晶形和晶粒大小的仲钨酸铵在 Boart 硬质合金有限公司利用他们工厂的常规设备和标准工艺条件生产出碳化钨粉，最后用两批碳化钨生产两批 WC—6%Co 的硬质合金，各种材料的特性通过采用扫描电镜、化学分析，采用金相测定、粒度分析和测量合金的物理和机械性能。

一、试验方法—APT 结晶

1. 钨酸铵溶液的制备

粗钨酸溶解于氨液中，在过滤前先沉清浆液，滤液中三氧化钨保持在100克/升左右。

2. 从钨酸铵溶液制备仲钨酸铵晶体

按以下方式制取两批性能显著不同的仲钨酸铵：

一批在室温下结晶，而另一批是在热溶液中结晶。高温结晶是目前工业上最普遍采用的方法，在下文中这两批将以“室温”和“热溶液”来表示。

二、APT 晶体试验结果

1. 化学分析

化学分析结果列于表1。

表1 APT 试样的化学分析

晶体试样	(NH ₄) ₂ O	WO ₃	H ₂ O	灼烧损失%
室 温	5 分子	12 分子	11 分子	10.4
热 溶 液	5 分子	12 分子	5 分子	8.6

用这种方式生产的室温和热溶液APT的晶体分别用化学式5(NH₄)₂O·12WO₃·11H₂O和5(NH₄)₂O·12WO₃·5H₂O来表示。

2. 采用扫描电镜来研究 APT 试样

采用扫描电镜SEM来研究APT试样，得出下列观察结果：

2.1 室温 APT (图1)

这些晶体具有柱状或针状晶形，它们是从50到500微米范围的极大晶体。

2.2 热溶液 APT 晶体 (图2)

热溶液晶体小于上述的晶体，绝大多数为30~40微米，相当一部分晶体大小是70~80微米，这些晶体具有立方或块状晶形。

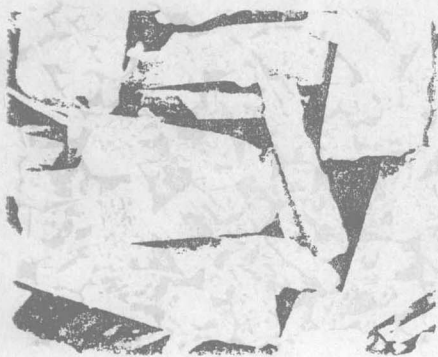


图1 室温 APT 试样 $\times 320$



图2 热溶液 APT 试样 $\times 320$

三、仲钨酸铵到三氧化钨的试验方法

1. APT 试样煅烧

两批APT试样首先在200℃干燥,然后在55℃煅烧,所有的试样于同一天在同一台炉中操作,因此保持尽可能相同的条件。

四、三氧化钨试验结果

煅烧后,采用X荧光分析仪进行的化学分析发现,杂质的分析结果是在可接受的技术标准之内。

表2 三氧化钨粉的化学分析

元 素	室 温 APT	热 溶 液 APT
Si	$< 0.003\%$	0.003%
P	$< 0.003\%$	$< 0.003\%$
Cl	$< 0.005\%$	$< 0.005\%$
Fe	$< 0.003\%$	$< 0.003\%$
Mo	$< 0.005\%$	$< 0.005\%$
Cu	$< 0.001\%$	$< 0.001\%$
Ca	0.002%	0.007%
Al	0.002%	$< 0.001\%$
Mn	$< 0.001\%$	$< 0.001\%$
Na	0.002%	$< 0.001\%$
Sn	$< 0.001\%$	$< 0.001\%$
Ni	$< 0.001\%$	$< 0.001\%$
燃烧损失	0.092%	0.062%

1. 扫描电镜观察

二种试样一直保留其原始的形貌和晶粒大小。除了晶体上显示一些裂纹外,事实上它们与各自前身的仲钨酸铵有相似的形貌和晶粒大小(图3和图4)。在室温晶体情形下裂纹

方向均匀，象干木头一样分布（见图3）。



图3 室温晶体煅烧的 WO_3 $\times 200$

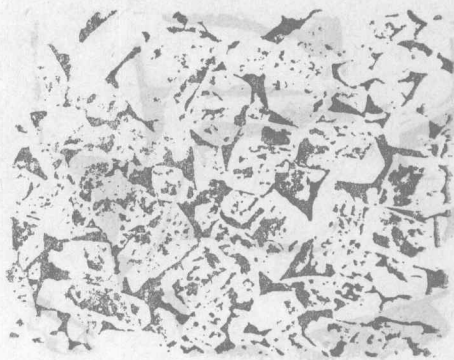


图4 热溶液晶体煅烧的 WO_3 $\times 200$

五、从三氧化钨到金属钨的试验方法

1. 三氧化钨还原成金属钨

两种三氧化钨试样采用标准的工厂的工艺条件和在通用的工厂设备中还原。所用的还原条件是：

还原温度 1020°C

装舟量 2.5kg

气体流量 212升/分

露点 $\pm 18^\circ\text{C}$

进料时间 每舟半小时

2. 钨粉的试验结果

(1) 扫描电镜观察

还原后的两批钨粉采用扫描电镜进行研究，发现在不同的长大阶段有钨雏晶形成。在一些情况下原料三氧化钨的形貌明显地保留下来，而在另一些情况下生长的钨晶体在原来的三氧化钨晶体上变形和在 WO_3 的晶界上发生破裂。两批试样中具有不同的钨晶粒分布（图5和图6）。

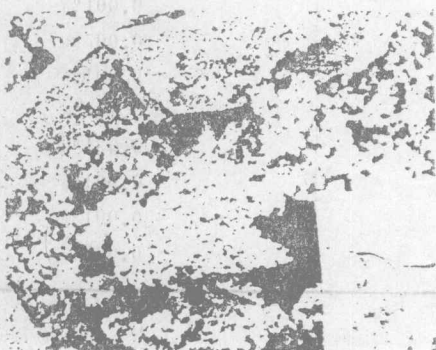


图5 从室温晶体中生产的金属钨 $\times 400$

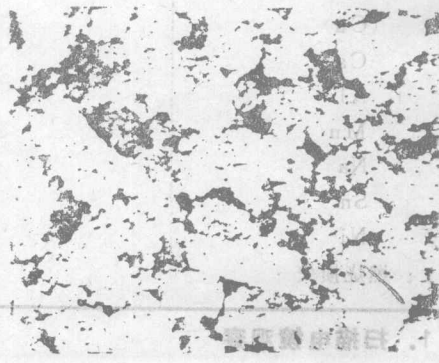


图6 从热溶液晶体中生产的金属钨 $\times 400$

(2) 金属钨的粒度分析

采用具有激光测量系统的微量粒度分析仪进行钨粉的粒度分析。室温试样钨粉的平均体积直径是 $6.36\mu\text{m}$ ，而热溶液试样制得钨粉的平均体积直径是仅仅是 $4.91\mu\text{m}$ 。

六、金属钨粉碳化的试验方法

1. 钨粉碳化制取碳化钨

两批钨粉的试样采用工厂的标准工艺条件和设备进行碳化，把试样连续地推进炉中。按化学式含碳量为 6.12% 计算好每批的碳黑，加入到钨粉中，装舟量是每舟 5公斤 ，推进到 1640°C 下碳化 1小时 ，流速分别为 10 和 19升/分 的干氢通入到箱式炉体和炉管中。

2. 碳化钨粉的扫描电镜观察

金属钨粉上观察得到的相同的影响，在碳化钨粉中仍然明显地存在，即：有些晶体比另外一些晶体生长得不那么完全。氧化钨粉末的晶界线在一些晶体中仍然明显地存在，然而另外一些晶体中有雏晶覆盖着晶面，进而破裂了原始晶形。这种现象在室温型粉末中要普遍一些（图7、8）。

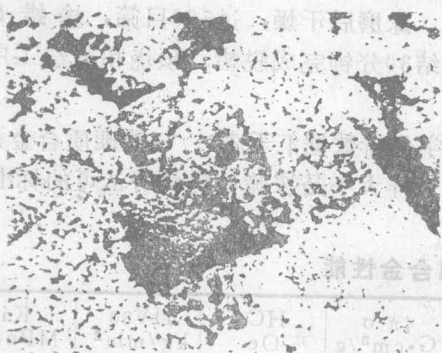


图7 从室温APT晶体制取的碳化钨 $\times 640$

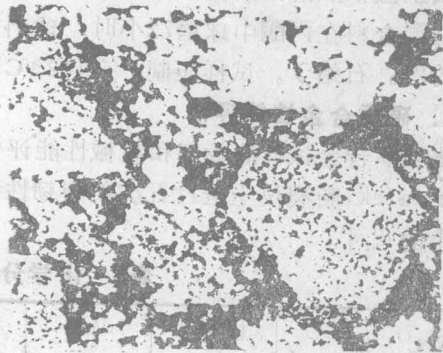


图8 从热溶液APT晶体制取的碳化钨 $\times 640$

3. 碳化钨粉的粒度分析

采用微量粒度分析仪分析粒度，结果表明室温型WC粉的平均体积直径为 $7.5\mu\text{m}$ ，热溶液型WC粉为 $7.76\mu\text{m}$ ，应该注意的是，粒度分析是预先把粉末进行轻度球磨解聚后进行测量的。 3克 粉末试样放置于 250ml 容器的不锈钢桶中，加入 50克 碳化钨棒（ $\pm 75\text{mm} \times 4\text{mm}$ ）。不锈钢筒放置于滚动机上球磨 15分钟 ，过筛后进行分析。

4. 粉末浸铜

为进一步研究粉末的形貌，每批碳化钨粉都浸铜，在放大 $25\times$ 倍下观察抛光的断面。浸铜是这样进行：一个碳模中间有一个直径 12.5毫米 深 50毫米 的孔，模的底部有一个插销。碳化钨粉装进孔中直至离顶部 2毫米 处为止。轻轻敲打粉末，插一根铁丝以帮助铜的浸渍。一个漏斗型的碳模放在碳模孔的上面且加入铜粉。两部分碳模放在炉中于 1150°C 进行完全浸渍。粗大骨架形粒度存在于室温型碳化钨粉中，而热溶液型碳化钨粉明显地细，见图9和10。

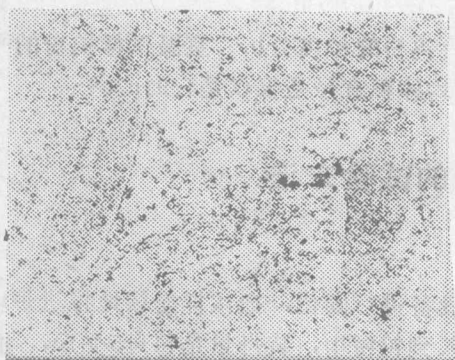


图9 室温碳化钨粉的浸铜 ×250

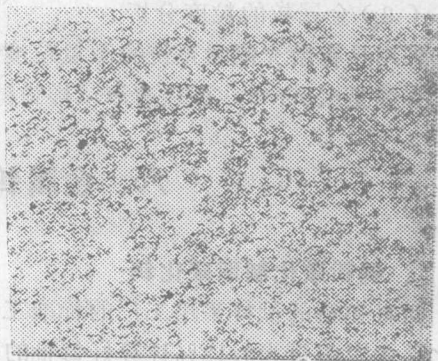


图10 热溶液碳化钨粉的浸铜 ×250

七、从两批碳化钨粉制取WC—6%Co硬质合金的金相分析（冶金分析）

1. WC—6%Co硬质合金的制取

由室温和热溶液两批碳化钨粉分别制取适用于采矿工具普通牌号WC—6%Co的硬质合金，混合料在丙酮中球磨72小时，球料比为3:1。球磨后干燥，过500目筛，掺蜡（溶于苯的2%石蜡）。试样压制，在1420℃真空中烧结30分钟完成脱蜡、预烧和烧结工序。

2. 硬质合金性能评估

烧结后合金试样的物理和机械性能评估连同化学分析数据汇于表3。每批硬质合金试样在Terratek断裂仪上进行五次断裂韧性的测量，试样大小是按脆性材料所认可的标准短棒大小的尺寸。

表3 化学分析和硬质合金性能

WC 粉	总 碳 %	钴 %	密 度 g/cm ³	$4\pi\sigma$ G·cm ³ /g	HC Oe	HV30 kg/mm ²	K _{ic} MPa√m
室温试样	5.79	5.84	15.05	111	115	1473	12.7
热溶液试样	5.77	5.88	15.01	112	115	1433	12.0

每烧结块在放大倍率1500下制作金相图，以比较烧结后的粒度和显微结构(图11、12)。

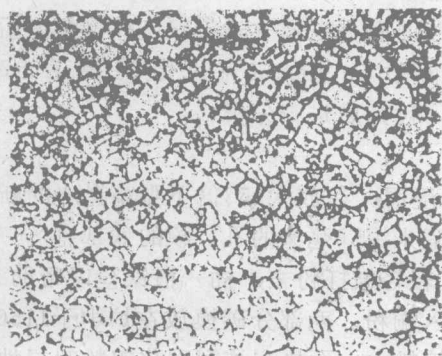


图11 从室温WC做的WC—6%Co
硬质合金微观结构

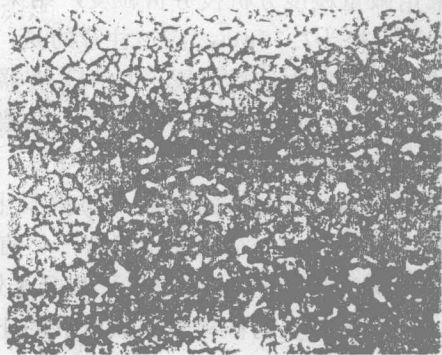


图12 从热溶液WC做的WC—6%Co
硬质合金微观结构

粗晶WC粉末

粉末颗粒的粒度和组织结构与粗晶

WC—Co硬质合金显微结构之间的关系

E·拉斯内尔和 B·F·基费尔

提要 本文讨论了影响烧结的粗晶WC—Co硬质合金组织结构的三个参数—WC的颗粒结构、粒度和硬质合金生产条件。

WC颗粒结构主要是考虑与硬质合金生产厂家的研磨条件相联系的影响烧结组织结构的单晶范围的粒度。单晶尺寸决定着研磨后活化面与非活化面的比率。除WC生产参数外,单晶尺寸将受微量元素的强烈影响。WC粒度限制了单晶尺寸。在硬质合金生产条件方面,研磨对烧结组织结构有强烈的影响。由于在不同的硬质合金生产厂家研磨条件不同的缘故,至今对粗碳化钨粉还不可能有使人满意的技术条件。为了将来改善这种情况,建议进行重现性试验。

3. 结果讨论

从烧结后的显微照片上未发现这两批试样有明显地差异。尽管前面的结构差异是明显的,但这些差异仍在这类合金牌号的技术条件的允许范围内。其物理和磁学性能的测量结果属WC—6%Co硬质合金的典型值,而且,这两批试样的性能是相同的。

八、结 论

1. 煅烧后的 WO_3 仍保持APT的原始晶形。
2. 在钨粉中仍明显看到APT晶体的伪晶形,室温粉末的粒度稍大些。
3. 碳化后,伪晶形仍然能看到,但粒度是相似的,浸铜照片上发现室温粉末具有明显的骨架结构,在热溶液的粉末中不存在。
4. 当按标准的生产工艺过程生产时,未发现原始APT晶形对烧结后合金的晶粒度有重大的影响。

薛 鉴 译
李 政 校

引言

WC粉的粒度(费氏值)对烧结硬质合金中WC晶粒度起决定作用的概念是错误的,这种概念目前仍然流行很广。与此相适应的分级规格也是以12、20、50 μm 的WC来划分的。

上述概念基本上只对细WC粉并继之以常规研磨之后才有效。当WC粉较粗时,例如像上述分级的规格那样,它就不直接有效了。也就是说平均粒度不同的两种WC试样(例如12和20 μm)在同样条件下生产出来的硬质合金有比较类似的烧结组织结构。但人们不可能用一种8 μm 的WC生产出一种主要是由20 μm WC晶粒组成的烧结组织结构。决定粗晶硬质合金的烧结组织结构主要有三组影响因素:即WC颗粒的组织结构、硬质合金的生产条件和WC颗粒的粒度。对此应作深入研究。

一、颗粒组织结构的影响

Hara和Miyake [1] 于1970年确证:“硬质合金中的WC晶粒的粒度是由多晶WC颗粒中的WC单晶的粒度决定的”。

但是该项工作得到的反响显然很小。这一结论直到1981年才首先由以史莱内尔及其同事 [2] 通过许多实例加以证实并指出在WC颗粒中的单晶粒度和硬质合金的组织结构受杂质含量的影响。E·拉斯内尔和B·基费尔 [3] 以及E·拉斯内尔 [4] 对WC颗粒组织结构和硬质合金烧结组织结构之间的关系做了进一步说明。下面仅讨论这种关系,对其原因至今只不过是现象上的描述而已。

WC粉在研磨WC—Co时被粉碎,同时达到了与研磨条件有关的某一粒度分布。该粒度分布一方面与WC粉有关而另一方面又与研磨的类型有关。在液相烧结时,依照Ostwald—Reifung定律,当粒度高于某一个值时一些颗粒开始长大(小的颗粒溶解并结晶成大的颗粒),A·瓦尔特 [5] 很详尽地报导了这种关系。

在理想的情况下只有研磨后的粒度分布对烧结组织结构有决定意义。这通常只是理论上的。事实上较大的WC颗粒常常不是单晶而是聚晶,就使得这种关系相当复杂化了(图1)。

由于这个缘故,在研磨之后会有两种不同形式的表面:

穿晶的断裂面

在烧结时它是活性的,也就是说,它会按其粒度的不同发生溶解或沉积。A·Walten [5] 确定证实:经长时间研磨的粉末在烧结时会表现出强烈的长大现象。

原有的颗粒表面或晶界面

它们在烧结时不活泼或活性很弱,因而与穿晶面相比通常是恒定的。细WC粉末(通

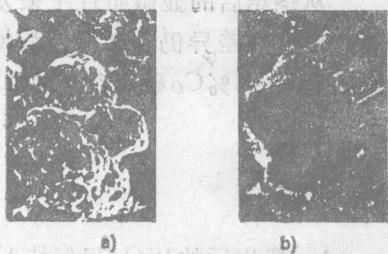


图1 用25 μm 的钙粉生产的粗WC
a) 扫描电镜表面 $\times 600$
b) 铜镀衬样: 显微组织 $\times 600$

过添加细钨粉细化，而不是通过研磨的）在烧结时基本上不长大的事实证明了这一点。不存在活性或降低的原因，应该归咎于杂质元素。因为它们在基体中不大溶解，因而富集在晶界或表面上。其浓度、种类和组合可决定阻碍活性的程度。

聚晶颗粒的组织结构越细，研磨后，总表面中不活泼的面的成分就越大。下面的计算实例可对其作简要的说明。

理想情况

一个边长为 $20\mu\text{m}$ 的大立方体代表一个单晶WC颗粒。在粉碎到边长为 $1\mu\text{m}$ 的立方体后，总表面为 $48000\mu\text{m}^2$ ，其中 $2400\mu\text{m}^2$ （即5%）是非活性面（大立方体的原表面）。

实际情况

上述大立方体是由真正的小的边长为 $4\mu\text{m}$ 的小立方体所组成并代表一个聚晶WC颗粒。这里的非活性面部分（原来表面+晶界面）在粉碎到 $1\mu\text{m}$ 后为24.5%。

当大立方体是由 $2\mu\text{m}$ 小立方体组成，则这个值则提高到50%。

李健纯〔6〕在一个公开发表的短文中证实，当研磨WC—Co时确实发生了 $20\mu\text{m}$ WC被粉碎到 0.5 至 $2\mu\text{m}$ 的范围。因而上述实例是符合这些参数关系的，而且也一再看到只是被粉碎到一种粒度，而不是像在实践中的情况那样，被粉碎到一个粒度分布范围。

这就查明了为什么在使用粗颗粒WC时，对原始WC粒度对硬质合金的组织结构的影响无法得出结论的原因。因为在聚晶中的单晶尺寸才决定研磨后活性与非活性表面比率。该比率的非活性表面成分越大对Ostwald—Reifung定律的偏离也就越大。其成分越小则越接近理想的Ostwald—Reifung系统。

人们早就认识到，在研磨时可将不同的粗WC粉研磨到同样的粒度，而在续后的烧结中粗的WC产生粗的烧结组织结构，反之亦然。人们将这称为“物质的记忆性”。该记忆性不是别的，即是研磨后粒度分布的共同作用和活性与非活性表面的比率。

下面的实例就是对此的证明：

用同一批 $12\mu\text{m}$ 的钨粉生产碳黑牌号（很纯和不纯）不同的两种WC试样。图2和图6示出了WC颗粒的组织结构。用纯碳黑生产的WC显示出很粗的单晶范围，相反地，用不纯的碳黑生产的WC则是由小得多的WC单晶颗粒组成的。在图2中的对比示出了WC颗粒的组织结构及其各自所属的WC—10%Co硬质合金的显微组织结构。由纯碳黑生产的WC产生了一个均匀的粗的组织结构，相反，由不纯的碳黑生产的WC则是含细颗粒很多的不均匀的组织结构。后者很难形成完整的晶粒表面。人们认识到这种表面的大部分不会长大。

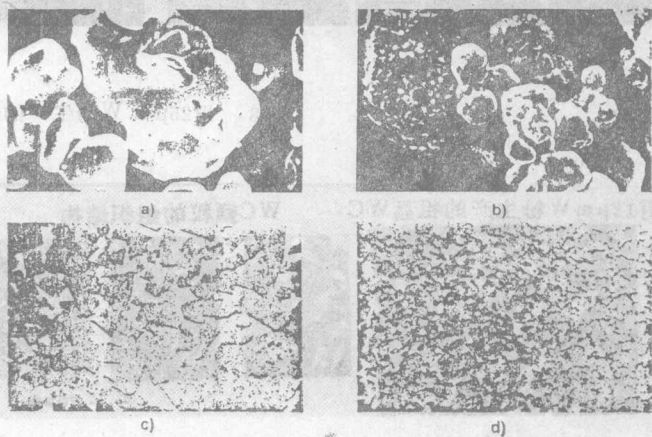


图2 碳黑杂质的影响

WC 颗粒：扫描电镜 $\times 2000$

WC—10%Co 硬质合金显微组织 $\times 1500$

a) 纯的碳黑

b) 不纯的碳黑

c) WC a)

d) WC b)

与纯碳黑的WC相比，在这种WC中非活性表面的比率很大。

二、硬质合金生产条件的影响

这里首先是研磨和烧结对烧结组织结构的影响。主要的影响来源于研磨和在此基础上的续后加工。

研磨采用球磨和搅拌球磨，除此之外厂家与厂家的研磨条件也不同。这种不同才是真正的原因，在准确认识WC性能（如上节中所叙述的那样）之前不可能预言烧结组织结构。一些实例示于图3~5中。

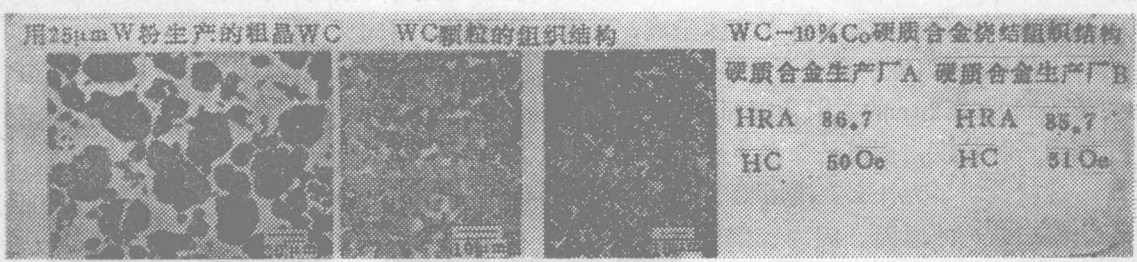


图3 用25μm W粉生产的粗晶 WC

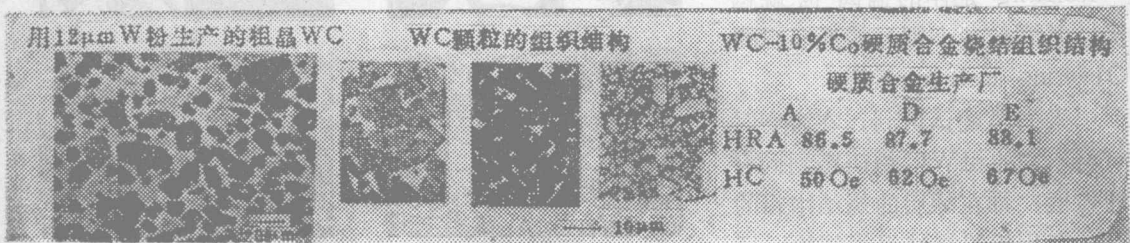


图4 用12μm W粉生产的粗晶 WC

图5示出了25μm WC 粉的显微组织结构和两种用它生产的WC—10%Co硬质合金的显微结构。在原始WC粉末中单晶范围（20~40μm）的比率是很大的。烧结组织和由其决定的性能有较大的区别。生产厂A获得了一个均匀的组织结构，平均WC晶粒度为9μm。生产厂B则相反，生产出一个完全不均匀的组织结构，20~25μm的粗晶是晶粒组成的绝大多数。研磨和烧结条件是不清楚的，因为生产厂毫无例外地都将它们看作是工厂的秘密。

图4示出了由粒度分布很窄的12μm WC 粉的一个近似的对比。在与图3中WC粉的对比中，这里的单晶范围平均要小些。将这种WC粉在三个不同的厂家生产硬质合金作了试验。图中示出了相应的显微组织结构以及硬度和矫顽磁力值。其差别是很大的。尽管两种原始粉末的单晶尺寸差别很大。生产厂A在两个图中列出的两种组织结构的对比中几乎没有有什么区别，这主要是由于正确的强力研磨条件决定的。生产厂D示出了一个较细的均匀

的组织结构，而生产厂E除粗晶之外还具有很好的细晶成分。

图5是两个生产厂之间良好可比性的一个实例。



图5 用25μm W粉生产的粗晶WC

三、颗粒度的影响

在引言中已经指明，当WC粉末粗大时颗粒度不直接影响烧结组织结构。即使有一点影响也是以其颗粒决定最大的单晶尺寸的形式出现。例如，若是希望在硬质合金组织结构中有一定量的20至30μm的粗WC晶粒，则WC粉中就必须有这个尺寸范围的单晶而且只能用一种至少有一定数量的2~30μm的粉末来实现。

W或WC粉的粒度分布当然也影响烧结硬质合金中WC相的粒度分布。这个影响随研磨时间的增加而变小。

四、对粗WC粉特性的建议

上一节已示出了一种粗WC粉末的显微组织结构的特性，目前，通过其他测定参数来指导硬质合金的生产是不可能的。如果不把研磨标准化的话，单是测量WC颗粒中的单晶尺寸也是不能达到目的的。

众所周知，测定平均粒度的ASTM规程处在“除结块”状态（试验室研磨），此时WC粉末承受了一次精确定义的磨碎。

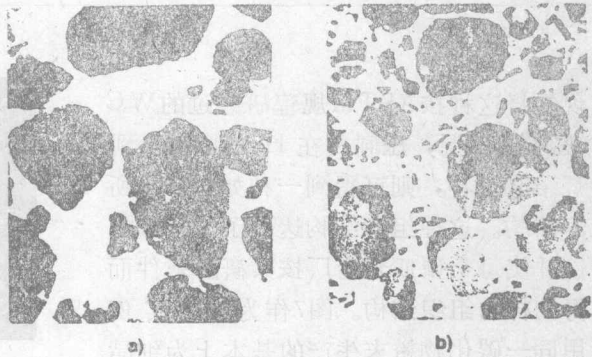


图6 40~60μm WC铜镶衬样 ×600
a) 供货态 b) 按 ASTM 除结块态

当WC粉粗大时，不仅测供货态，而且测除结块态的费氏粒度都是不准确的。这可通过图6中两个扫描电镜图得以证实。图中示出了一种4~6μm的WC的粉末（过筛的）在供货态时的费氏粒度值为31μm，而同样的粉末在按ASTM除结块后的费氏粒度值为8.7μm。显然在这种研磨时只有一部分颗粒被粉碎。根据我们的经验，这种研磨大约相当于WC—10%Co在球磨机中研磨4小时。