

硬质合金技术专利及文献

(内部资料)

成都硬质合金工具厂
成都量具刃具总厂技术情报室
一九八八年二月

目 录

1. 现代硬质合金制造技术
 2. 高韧性硬质合金
 3. 超细颗粒硬质合金
 4. 目前改进刀具用硬质合金的方向
 5. 碳氮化钛基的硬质合金
 6. 进行PVD碳氮化钛、碳化钛涂层后硬质合金的主要机械性能
 7. 表面涂层碳化钨基硬质合金切削刀具
 8. 在含碳炉中矫正和控制WC—Co合金的碳含量
 9. TiC—WC—TiC—WC—TaC复式碳化物中总碳量的测定
 10. 光度法测定碳化物中的铁的研究
 11. 浅谈硬质合金成形技术对刀具的发展
 12. 重型切削硬质合金刀片CG35的研制
 13. 国内外硬质合金及其工具生产情况简介
- 附表1：国外主要硬质合金生产厂家
- 附表2：国外硬质合金刀具主要生产厂家的

现代硬质合金制造技术

作 者

NC · Dent和R · J · Hosking

在二十世纪初, Hensy Moissan已开始着手难熔碳化物和其它硬质合金的工业生产, 但是这位伟大的法国人未能使其发明商品化, 在硬质合金开发四分之一世纪后, 才找到了巨大的工业市场。

后来 Schroter 在导致现代硬质合金产品的发展过程中, 迈出了决定性的一步。他在1925年发表了一项以碳化钨(6.13%)为原料的工艺专利。这种碳化钨与10%以上的铁族金属元素混合, 然后将混合粉压型, 并在接近铁族粘结金属熔点的温度下烧结。专利的第二部分是, 将粘结金属的含量增加到20%, 根据需要, 用钴作粘结金属。这就是现代硬质合金制造技术的前身。

虽然硬质合金工业还较年轻, 大多数生产厂家还不到30年的发展史, 但大都已订立了良好的制造程序。现在的研究和开发大都着重于精密制订工艺、改进设备、降低成本、提高质量以增强其使用性能。确切地说, 近十五年前, 硬质合金生产厂家, 由于较为缺乏适用的设备, 在许多情况下都需要自己进行设计。

现在情况已在转变: 生产商不仅有大量的设备可供选择, 而且保证了各种产品的规格, 这就表明了巨大的发展。

烧结硬质合金生产, 由于采用粉末压制、成型和烧结技术, 因而是典型的粉末冶金生产过程。

在此过程中, 人们发现与规定的标准, 若有微小偏差就会导致最终产品质量大幅度下降, 这种状况使硬质合金厂家面临日益加剧的竞争和应用上愈加苛求的挑战。

技术在迅速发展, 10~15年前令人满意的技术现已不再适用了, 例如, 所规定的会影响烧结和产品使用性能的杂质标准是相当低的。表1列举了新旧三氧化钨的杂质标准比较。

表1 WO₃半成品中的杂质标准

杂质	Fe	C	S	Si	碱金属
旧	0.05	0.01	0.06	0.03	0.1
新*	0.002	ND	0.01	0.006	0.01

* 波尔特硬质合金有限公司的标准(C和S不是正常分析项目)

ND为没有检测到。

对生产者来说, 最终产品中碳含量控制是非常重要的。小到0.05%的偏差时, 都会大大改变产品的使用性能。

这些因素和其它因素, 使硬质合金生产达到现代标准成为一件复杂的事情, 要求高度的技巧和更加尖端的设备。

本文拟对某些新旧方法作些对比, 并从钨精矿中化学提取纯钨开始。

一、化学提取

钨矿可分成两大类：黑钨矿 ($\text{Fe} \cdot \text{Mn}) \text{WO}_4$ 和白钨矿 (CaWO_4)。它们都含有不同比例的杂质，例如铁、锰、钙、钼和二氧化硅、以及常见的微量元素，如铅、铜、钛、磷、砷、锑、铋和锡。

传统的工艺技术也可分成两类，如框图 1 所示。酸法是生产仲钨酸铵 (APT) 的最老一种工业方法，这种工艺是用含钼低和含钨高的天然或人造白钨矿作原料。目前广泛使用这种方法。

酸法和碱法比较，碱法工艺流程长，常包括钨酸形成前的人造白钨的制造工艺。

最近，随着高品位钨矿石价格的上涨和高品位钨矿石的减少，钨生产者被迫考虑使用钨含量较低和杂质较多的钨矿石，从而发展了溶剂提取法以解决这一问题。

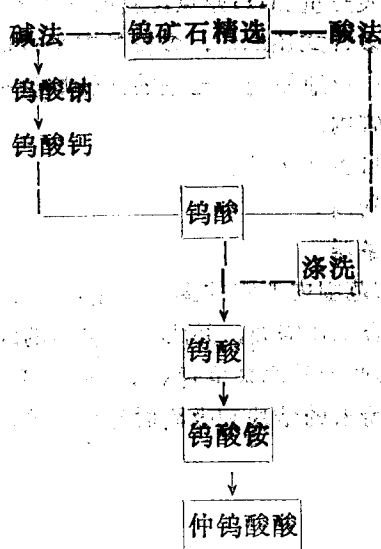


图 1 从选矿到提取 APT 的流程图

图 2 是用溶剂萃取法生产 APT 的框图。这种方法包括用含三硫脲硫酸盐的有机溶液处理纯净的钨酸盐水溶液。在这一过程中，钨离子与硫酸根离子交换流向有机相。含钨离子的有机溶液与氢氧化铵水溶液形成很纯的钨酸铵。自从使用阴离子交换法后，没有必要使用阳离子分离法。溶剂萃取法的另一优点是可使工厂实现完全自动化。

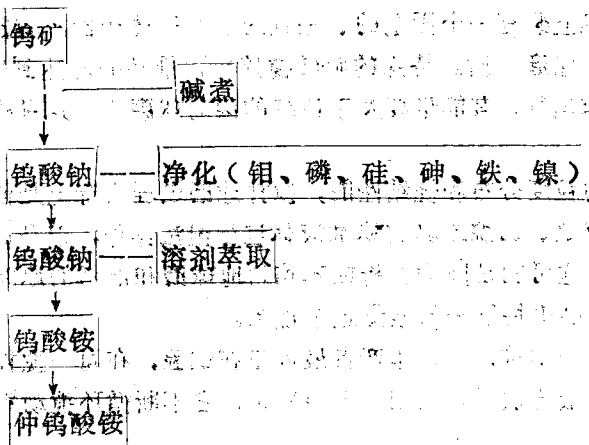


图 2 用溶剂萃取法生产钨

在现代化工厂里，这种从矿石中萃取钨的方法越来越普遍，因为这种方法的优点在于能有效地处理杂质含量高的低品位钨矿石，这样一来工厂设备维修费用低。比较起来，以上酸法或传统的APT流程具有成本低的优点。两种方法都可从适当的原料中提取高纯度的产品。

三、将APT转化成W金属

用仲钨酸铵可生产从黄色(WO_3)到棕色(WO_2)范围内的各种不同的氧化钨，从而再生产从0.5到10.0 μm 不同颗粒尺寸的金属钨。大多数情况下，是在电或气体加热的连续推进炉内，用氢气进行钨还原。粉末薄薄地敷在钨舟皿内，在800—1000 $^{\circ}\text{C}$ 温度下，将舟皿沿着与氢气流相反的方向推进炉子内，形成的水蒸汽聚集在洗涤器内，并且使纯氢不断循环使用。使用不同的原料、温度、装舟量和 H_2 露点，就能获得不同的颗粒尺寸。

现在人们一般采用回转炉和多管式还原炉，多管炉内平行地装有10~20根管子。回转炉很有价值，并很重要，它已得到广泛地使用，先进的回转炉包括有以下一些特征：

1. 由螺旋自动将粉末送入管内。
2. 具有五个以上独立温度自控加热带。
3. 自动把料卸到存储器或筛内。
4. 具有氢回收用的气体洗涤器。
5. 具有在-60 $^{\circ}\text{C}$ 至+12 $^{\circ}\text{C}$ 范围内严密的露点控制。

以上这些特征使炉子完全符合工业需要，并能得到更多的经济效益。一套典型回转炉系统，每年可生产240吨金属钨，其产量是原来单管炉的8~10倍。

以前，这种炉子内壁，由于粉末的结块和吸附而受到责难，后来在炉子外部装上锤击装置，就大大地减小了这一问题。

三、硬质合金粉末的制备

压制用的粉末制备系在1700 $^{\circ}\text{C}$ 温度下用碳加热，将金属W转化成WC，然后混合并磨细成含粘接剂的碳化物，并添加成型剂。最近出现的含蜡粉末所制成的粒子，具有良好的流动性。

混料和研磨技术随着时间推移，不断得到了改进，从由滚动球磨改为振动球磨明显地减少了球磨时间。

搅拌球磨机上装有一个固定的、竖直的、圆柱体容器，容器内有冷却介质和6~15mm直径的硬质合金球磨介质。特殊的旋转搅拌机，推动介质达到100%运动。用搅拌机搅动球磨介质引起快速运行，其能量要大于传统的滚动球磨机，这种作用产生的碰撞要比剪切猛烈得多。

按照产品的粒度分布和烧结性能，搅拌球磨过程实际上是使用具有挥发性的液体，如象丙酮、酒精、庚烷、己烷或其它原油液体进行湿法操作，但是已经发现，大的球磨机是不符合标准要求的，这可能是因为偏析或不均匀地球磨和混料的原因，这就造成较宽的粒度分布范围，在烧结制品中特别容易察觉这个现象。

为了解决这个困难，一位生产者最近正在试验，在同一搅拌球磨机中，安装三个同步高速搅拌器。而一般方法是，联用一台混浆泵，它不断循环搅动料浆，以保证有效的混合，此

外还采取了在惰性气体如氮气中球磨的措施，以减少粉末对氧的吸附作用。

1960年初，随着先进压制和成型技术的发展，在滚动容器中进行粉末混蜡的老方法已不使人满意，因为得到的粉末流动性不好。

许多新型制粒设备得到使用，例如，滚筒和回转制粒机。另外，还推广了在低压下压实粉末，然后再粉碎的斯托克办法。但最佳的方法是喷雾干燥，将球磨后含有石蜡、硬脂酸盐或聚乙（烯己）二醇等粘接剂的粉浆直接喷入一个热干燥容器中进行喷雾干燥。尽管这种工艺方法的详细过程非常保密，但从公布的文章中已为人所知。喷雾法干燥的粉末显示了优越的压制和烧结性能，减少了产品（尤其是低牌号）在压制中产生的裂纹，以及产品烧结时由于粘接剂分布不均匀而形成的裂纹和气泡等不良现象。

现代化工厂使用的都是全自动化，生产能力已达到约250kg/小时的设备，还带有回收溶剂（液体球磨介质）和生产时清洗塔内装置，以防各种牌号互相污染。

在喷雾干燥技术的形成过程中，已形成了一种优势。它的优越性，给硬质合金制造工业带来了巨大的冲击。一般大厂均拥有三或五台喷雾干燥塔。

四、压制和烧结

1. 压制 硬质合金生产的最后阶段是制品的压制、脱蜡和烧结。产品的尺寸和形状是随用途而变的，就是由具有硬度要求的金属切削、成形、采矿和其它用途来确定。

随着工具设计日趋复杂和尺寸公差日趋精确，硬质合金生产者面临着这些要求，同时还要降低成本。要达到这些目的理想途径，只有直接压制成形，这样可显著地降低成本。因而在粉末的制备、刀具的设计和生方面使压型取得了很大的进步。现代的自动化压机已用于快速生产复杂刀片。这种压机基本特征如下：

1. 机械化操作，压制速度快，达到了最经济地生产程度；
2. 通过模体的绝对撤压控制法进行压制；
3. 通过多种变化的上压制方法可获得非常均匀的密度；
4. 高的脱模功率以保证压坯完全脱模，甚至对高壁摩擦的毛坯也可获得同样效果。
5. 脱模时可给制品施加负荷；
6. 可快速和准确地调节各种压制行程；
7. 工具接头内滑块可减少因更换工具而停机的时间；
8. 采用了粉末自动进给的机构；
9. 具有大批量生产所需的机械手和压坯存储装置。

具有以上特点的压机正如硬质合金制造商所知，是3~100吨道斯特系列产品。

20~30年前的斯道特旧式压机没有密度控制装置及毛坯顶出时装料和工具接头中的滑块等等特点，因而只适用于压制方块状产品。

为了加快生产过程和使压制品尽量接近最终产品的形状，以减少粉末的损失，等静压制工艺不断得到完善。现在的设备是非常标准化的，现代压机图上装有预应力缸体（瑞典阿斯阿公司生产），在瑞典使用的是没有精密保护的普通缸体。现今所有的生产厂商提供的产品都具有自动关闭、缸体卸压和快速抽吸系统，其抽吸时间比老式型号少得多，例如比利时产品，都具有很高的安全因素。

现代模具装备,如浇注聚氨酯和淬硬钢模具,可以使复杂元件压制成形,例如喷砂嘴,还制造出了缸体内径1270mm、高3650mm(足够容纳最大毛坯)的产品。没有这种设备,生产大零件是不可能的。

2. 烧结

粉末压制后,为了得到完全致密的产品,必须在高温下烧结,这个过程必须在真空或某些控制气氛中进行。原来的烧结炉主要是推进式炉,并以 H_2 作为保护气体。

但这种炉子是有缺陷的,因为只限制于烧结小制品,而且需要精心照料,并且没有脱蜡装置。但另一方面,这种设备制造和维修方便,有具稳定的金相结果。因而,尽管它有局限性,但在工业上仍在使用。

真空烧结炉弥补了这一不足,它具有许多装置如脱蜡和预烧装置、精密的气氛和温度控制装置,并可通过微处理进行自动操作等等。CGA真空工业公司有这种用电阻加热的卧式炉,脱蜡时汽化蜡流向真空箱的冷却面,经过绝热硬毡、凝聚在炉箱的冷却壁上。冷却的蜡流向一个带开关阀,并定期清理收集在容器中,为了加快冷却速度,这种炉子有一个可以单独购置的由外部马达驱动的气体循环系统,它也可以当作电源控制的双向系统,与真空系统一起,以提高效率。

另外,硬质合金制品可在由石墨内衬和感应线圈组成的炉体中烧结。脱蜡时在炉衬外部保持正向压力,成型剂蒸汽借助真空系统通过炉衬底部阀门到达蜡冷凝室。炉内的压力差可防止蜡蒸汽沉积在冷却装置上,其作用是,通过作为载体的炉子,产生一种稳定的气流。在烧结时,关闭脱蜡阀,在主体中建立起真空状态。通过独立的循环系统,系统是由外部和鼓风机组成的两个热交换器进行快速冷却。

两种型号的炉子在工业上实践证明是很可靠的,主要的不同点是从热区除掉成型剂的方法不同。然而,普弗埃弗公司的炉子优越性在于能适用于不同成型剂的场合。

烧结是硬质合金生产过程中最后一道工序,以后的工艺视产品的用途而定,一般包括磨光喷砂、清洗和按标准精磨等工序,本文对此不再详述。

五、结论

硬质合金工业为近十年来所取得的辉煌成果感到自豪。许多生产商已建立了高标准,并继续努力改进其产品,另一方面,还致力于改进工艺经济性。

硬质合金工业竞争日趋激烈,但在考虑经济性时,硬质合金生产不能忽视的是产品质量标准和工业原料的紧张状况。当前,原料和成本对生产工艺都有重大影响,因而促进了采用辅助工艺。例如,用锌处理法回收烧结后的废刀片和利用热等静压生产高质量的刀具等措施。

参考文献

略

译自《粉末冶金》 英文版 1984 Vo(2).No1

鄢立辉译 马光弟 陈超生校

高韧性硬质合金

(日)公开专利公报

昭和61—195651 (1998年)

本专利系以碳化钨为主要成分，作为硬质相，以含0.2~0.8%重量的碳化钒及碳化锆为结合相，含4~20%重量的钴组成的硬质合金。其碳化钨的粒度在 0.5μ 以下，硬度在洛氏硬度HRA91以上，而且抗弯强度在 350Kg/mm^2 以上。具有以上特征即为高韧性硬质合金。

1. 专利说明:

(a) 使用范围:

本专利主要使用于印刷电路板打孔用的微型钻头、切削刀具、矿山工具、耐磨产品等方面。

2. 前期技术概述

以WC-Co为主要成分合成的硬质合金工具，广泛地运用于机械加工中。而且，有关该合金的组成及其特性、使用形态、用途等，早在昭和51年(1976)9月10日硬质刀具协会发行的《硬质刀具手册》上作过说明。在WC-Co系硬质合金中，作为粘结金属相的Co越多，抗弯强度也越高，因而能提高韧性，可是硬度却要下降，耐磨性也随之降低。于是，作为硬质相，须要加入TiC、TaC、NbC等来进行改善。即使这样，市场销售的硬质合金，抗弯强度也只能在 $300\sim 320\text{Kg/mm}^2$ 之间，硬度在HRA80~85之间。(上述硬质刀具手册中的第11页表1.6所示)，即出现抗弯强度越高，硬度就越低，而硬度一提高，抗弯强度就出现降低的现象。

有关高硬度高韧性的硬质合金，美国专利3,480,410中曾阐述过，WC-CrC-Co系比普通的WC基硬质合金更富有韧性，同时比含大量Co的普通硬质合金具有更高的硬度。

这是一种只含碳化铬0.1~0.2%，Co含量为9~20%的0.2 μ 的超细颗粒硬质合金。这种硬质合金在实例1中合金硬度为HRA91.7，抗弯强度为 315Kg/mm^2 ，在实例2中，合金硬度为HRA90.5，抗弯强度为 353Kg/mm^2 。

近来，在电子仪器用的印刷电路板的精密穿孔工艺上，越来越要求加工孔径小、且深的微型钻头，于是，便迫切地希望得到比以前的硬度更高、韧性更强的硬质合金。由于微型钻头直径与长度之比很大，而使用0.05~0.5mm的小钻头，也因钻孔速度高而常出现破损，为提高机床的开动率，对钻头的耐磨性提出了一定要求。

3. 解决以上问题的办法

本专利为了满足上述要求，经研讨的结果是：继续保持以前硬质合金的高硬度，进一步提高韧性和耐磨性。其合金组成为Co含量4~20%的粘结金属相的WC基合金；硬质相除WC外，还含有碳化钒(VC)及氮化锆(ZrN)0.2~0.8%，作为合金组织，WC与WC-VC颗粒在0.6 μ 以下。洛氏硬度HRA在91.5以上，抗弯强度在 350Kg/mm^2 以上，在以上范围内的合金便可得到性能优良的微型钻头。

要获得本专利合金的重要条件：作为合金组织，要使硬质相WC的粒度，比以前0.6

~3 μ 更细微，达到0.6 μ 以下。于是，在原料WC中掺入0.4~1.2%的Cr，运用直接碳化法制成均匀微粒，此法效果良好。由于使用WC微粒，便发现共存的VC呈很细的分散状。ZrN也有相同的效果。硬质相细微分散的效果，在含有0.2~0.8%的VC及ZrN内更显著。如洫过多，将会析离出粗粒硬质相，降低抗弯强度。金属粘结相，如果在4%重量以下，抗弯强度就很低，如果在20%重量以上，硬度又会明显下降。比较适当的是10~15%重量。

合金制造法：将上述微粒WC、VC及Co按研定比例混合，粉碎，并按0.5~2T/cm²压制成型，在真空中以1300~1450℃左右的温度烧结1小时。如果只是一般的烧结都可得到抗弯强度在350Kg/mm²、硬度在HRA91以上的硬质合金。若再在1200~1350℃、1000Kg/cm²下进行热等静压（HIP）处理，就可得到高硬度、高韧性的合金。一般经过HIP处理，在提高硬度、抗弯强度上，能取得很好的效果。

为什么要对硬度、抗弯强度作以上限定呢？因为在对WC粒度、VC含量，Co含量作出规定的合金上，按通常的物理手段不能进行检测，因此就有可能得不到上述的HRA在91以上、抗弯强度在350Kg/mm²以上的合金。为了满足印刷电路板用的微型硬质合金钻头质量要求，便用HRA在92以上，抗弯强度在400Kg/mm²以上的合金，性能是比较好的。

4. 应用实例。

(1)由细颗粒W与一定量的碳混合后，在碳化炉里直接制成0.5 μ 的WC，然后再加入0.2~0.6%重量的VC，10~14%重量的Co，在1T/cm²压力下挤压，在真空中1400℃的温度下烧结。而且，其中一部分再在1350℃的温度、1000个大气压下进行HIP处理1小时，最后制成硬质合金。将得到的合金，经磨削制成4mm×8mm×25mm的试料，由三支点弯曲法测量其抗弯强度写洛氏硬度。为了比较，也采取同样的方法测量了以前以传统方法制造的硬质合金，其结果如表1所示。

表1

试料		组 成		硬度 HRA	抗弯 强度 Kg/mm ²	备 考
本 发 明 合 金	1	WC-0.6%	VC-10%Co	92.4	401	HIP
	2	WC-0.4%	VC-13%Co	92.5	431	HIP
	3	WC-0.4%	VC-14%Co	92.5	440	HIP
	4	WC-0.2%	VC-13%Co	91.5	390	无HIP
传 统 合 金	A	WC-17%Co		90.5	390	"
	B	WC-5%Co		93.5	210	"
	C	WC-20%Co		93.0	330	"

(2)将实例(1)表1中的试样B写本发明的试料3都制成直径为 Φ 3mm、刃长为7mm的小钻头，在下列条件下作钻孔试验。

钻孔规范为：

切削送刀速度：1000mm/min(0.0125mm/转)

超细颗粒硬质合金

(田) 公开专利公报

昭和61-194148(1986年)

1. 专利适用范围

(1)由WC为主要成分的硬质相占75-90%、Co为主要成分的粘结相占10-15%所组成的超细颗粒硬质合金中,由超细颗粒(平均粒度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下的粉末)的Co来替换一部分或全部的常规细颗粒Co,超细颗粒/(超细颗粒+细颗粒)= $1/10\sim 1$ 。

(2)在专利请求范围的第一项的合金含量中,硬质相的0.5~5%由TaC、NbC其中的一种或两种来替换。

(3)专利请求范围第一项及第二项的合金中,WC的平均粒度在 $1\mu\text{m}$ 以下。

该发明系具有上述特征的超细颗粒硬质合金。

2. 发明详细说明书

(1)在工业上的应用范围

本发明的超细颗粒硬质合金适用于WC-Co基硬质合金的各种场合。

(2)前期技术概述

一般WC-Co基硬质合金,广泛用于切削刀具及耐磨工具。在制作钻头、立铣刀及某些旋转工具中,人们希望将WC颗粒进行细化及分散强化,以求得到强度更高的超细颗粒硬质合金。

在制作超细颗粒硬质合金中,要用各种方法来使WC粉末的颗粒细化,抑制颗粒的成长。

但是,在粘结相Co中,一般使用平均粒度为 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 的粉末,因为硬质合金是液相烧结,从WC与Co的浸润性上来看,不应考虑使用比 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 更细小的Co颗粒。

(3)本发明需要解决的问题

因为硬质合金的组织,要求在Co相中分散WC颗粒,因此,其强度实际上是由与分散强化型合金有关的Drowan式来表示:

$$\dot{\gamma}\gamma \sim 2Gb/L \dots \dots (1)$$

b: 柏尔格矢量

$\dot{\gamma}\gamma$: 抗张强度(拉伸强度)

L: 粒子间距离

G: 延伸率

粒度的细化即是让式(1)的L减小,来达到提高强度的目的。在实际运用中,Co相的厚度达到 $0.15\mu\text{m}$ 的程度,便可由此细化来提高Co合金的强度。

但是,在制造细颗粒合金时,是根据调整碳化物及合金粉末的制造条件来使细颗粒碳化物产生并进行烧结的;而根据液相烧结特有的溶解析离反应,将产生的微细粒子溶解在液相中,然后在粗大粉粒的周围产生再析离的现象,因此,不可避免地要产生粒子长大。这样明显地对WC粉末的细化不利。

为抑制这种溶解析离反应,可采取以下措施:(1)用Cr、V量的增加来抑制溶解;(2)增加W固溶量。

可是，因为溶解析离反应对烧结温度很敏感，因此，降低其烧结温度是最有效的。不过对 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 的Co来说，降低温度就不能使烧结完全，达不到分散目的。

本发明是以降低烧结温度来抑制粒子长大，达到提高强度的目的，以便使制造立铣刀、钻头等旋转工具的硬质合金提高耐用度，延长寿命。

(4) 解决问题的手段

在本发明的超细颗粒硬质合金中，以WC为主要成分的硬质相占 $75\sim 90\%$ ，以Co为主要成分的粘接相占 $10\sim 25\%$ ，由超细颗粒（平均粒度在 $0.1\mu\text{m}$ 以下）的Co来替换一部分或全部的Co，超细颗粒/（超细颗粒+细颗粒） $=1/10\sim 1$ 。

(5) 作用

按以上比例配制，其作用是，如使用平均粒度为 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的超细颗粒Co粉末，即使液相温度上升，也能完全烧结，与 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的粉末相比较，烧结温度可下降 $25\sim 70^\circ\text{C}$ 。

由于烧结温度的下降，可明显地抑制溶解析离反应型的粒子长大，即可得到超细组织。

并且，使用超细颗粒，即使在通常的烧结温度下，颗粒长大都很少，能得到超细组织。

在溶解析离反应中，粗大粒子周围将再析离，发生粒子长大，而在超细颗粒硬质合金的情况下，粗大粒子多为凝集粒子。但是，与以 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 的WC粉末来进行混合的相比，使用 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的超细颗粒的情况下，Co的分散良好、粒子与粒子间的接触减少，可更加均匀地混合。因此，就得到了前式(1)中让L减小的结果，提高了强度。

在本发明的硬质合金中，要限定超细颗粒Co量/（超细颗粒Co量+细颗粒Co量） $=1/10\sim 1$ 的理由是：如果不到 $1/10$ ，那么，降低烧结温度就不明显，不会产生任何效果。

另外，本发明的硬质相的其中一部分，可由TaC及NbC的其中一种或两种来替换，不会丧失本发明所具有的WC颗粒细化的特征；但是如果替换量超过了 5% ，就会降低强度，在实际运用中不会得到预期效果。

并且，如果碳化物的平均粒度超过了 $1\mu\text{m}$ ，那么超细颗粒硬质合金特有的耐磨性及强度就会降低，因此，碳化物的平均粒度要求在 $1\mu\text{m}$ 以下。

Co中形成固溶硬质相的元素是必然的，不是改变了本发明特征的现象。特别是由于超细颗粒硬质合金中的Cr、V的同时采用，有助于颗粒细化或抑制颗粒长大。

(6) 应用实例

以下将以实例，对本发明作更详细的说明。

〔实例1〕

将平均粒度为 $0.7\mu\text{m}$ 的WC粉末、平均粒度为 $1.2\mu\text{m}$ 的Ta(Nb)C粉末、平均粒度为 $1.1\mu\text{m}$ 的Co粉末、及平均粒度为 $0.04\mu\text{m}$ 的超细颗粒Co粉，按第一表所示进行配料，在球形研磨机内混合120小时后进行球磨，然后加进 2% 的石蜡挤压成形，最后在 $1290\sim 1350^\circ\text{C}$ 的烧结温度下进行真空烧结。

表 1

	No.	组 成 (重量%)				烧结温度 (°C)
		WC	Ta(Nb)C	Co	超细颗粒Co/(超细颗粒Co+细颗粒Co)	
本 发 明 合 金	1	8.5	1.0	14	1/10	1325
	2	"	"	"	2/10	1325
	3	"	"	"	4/10	1300
	4	"	"	"	5/10	1300
	5	"	"	"	10/10	1290
合金 比较	6	"	"	"	0/10	1350

该合金硬质相的平均粒度及粒度分布由图像分析仪测量后, 得出了表 2 的结果。

表 2

粒 度 分 布	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
$d < 0.1\mu\text{m}$	34	36	37	38	44	17
$0.1 < d \leq 0.5\mu\text{m}$	48	48	47	44	42	32
$0.5 < d \leq 2\mu\text{m}$	16	15	16	16	12	28
$2.0 < d \leq 5.0\mu\text{m}$	2	1	0	0	0	22
$d > 5.0\mu\text{m}$	0	0	0	0	0	1
平均粒度(μm)	0.34	0.33	0.31	0.29	0.28	0.4

由以上结果可知, 根据使用超细颗粒Co的多少, 可制造出颗粒细, 而且长大粒子少的硬质合金。

〔实例 2〕

用表 2 的 No.1~6 的合金, 制作 $\phi 8$ 双刃立铣刀, 按下列条件进行切削试验。并在表 3 中将其结果与性能值一同表示出。

切削速度: 36m/min
走刀量: 0.04mm/刃
切削深度: Ad = 8mm
切削宽度: Rd = 4mm

切削材料: S₄C(Hs30)
切削方式: 单面切削
切削液: 油性
切削长度: 10m

表3

	No.	硬·度 (HRA)	抗弯强度 (Kg/mm ²)	后隙面 磨 损 (mm)	切削刀缺 损 (%)
本 发 明 合 金	1	91.6	320	0.08	8.1
	2	91.6	315	0.08	7.4
	3	91.8	320	0.07	5.1
	4	91.8	310	0.07	3.6
	5	91.9	310	0.06	2.5
合比 金较	6	91.6	300	0.10	45.3

(注)切削刀缺损率=缺损了的切削刀之和/全切削刀之长

根据表3, 其性能效果没有明显表现出来, 但在象立铣刀一类的切削刀锋利、容易卷刃的刀具上, 卷刃比磨损更先发生, 因此, 使用超细颗粒Co的效果将会更大。

〔实例3〕

以实例1第1表中所表示的本发明合金No.4为基本组成, 将WC的一部分由TaC或NbC来置换, 用与实例1相同的方法制造出表4所示的合金, 该合金即为No.7~12, 硬度、抗弯强度的测量结果由表6表示。另外, 由图像分析仪测出的粒度结果由表5表示。Ta(Nb)C粒子具有 $0.5\mu\text{m} \leq d \leq 2\mu\text{m}$ 的粒度分布, 因此, 随着Ta(Nb)C的增多, 有增粗的倾向。

用合金No.7~12, 制造 $\phi 8$ 双刃立铣刀, 在与实例2相同的条件下进行切削试验, 其结果由表6所示。

表4:

	No.	组 成 (重量%)				烧 结 温 度 (℃)
		WC	Ta(Nb)C	Co	超细颗粒Co/超细颗粒Co+细颗粒Co	
本 发 明 合 金	5	85	1.0	14	5/5	1300
	7	86	0	"	"	"
	8	85.5	0.5	"	"	"
	9	84.0	2.0	"	"	"
	10	83.0	3.0	"	"	"
	11	81.0	5.0	"	"	"
合比 金较	12	79.0	7.0	"	"	"

表 5

粒 度 分 布	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
$d < 0.1 \mu\text{m}$	41	41	43	42	39	34
$0.1 < d \leq 0.5 \mu\text{m}$	44	47	43	42	40	36
$0.5 < d \leq 2.0 \mu\text{m}$	15	12	14	16	21	30
$2.4 < d \leq 5.0 \mu\text{m}$	0	0	0	0	0	0
$d > 5 \mu\text{m}$	0	0	0	0	0	0
平均粒度 (μm)	0.29	0.27	0.29	0.33	0.34	0.49

表 6

	No.	硬 度 (HRA)	抗弯强度 (Kg/mm ²)	后隙面磨损 (mm)	切削刃缺损率 (%)
本 发 明 合 金	7	91.8	310	0.07	3.4
	8	91.7	320	0.07	2.2
	9	91.6	310	0.07	5.3
	10	91.5	300	0.08	10.1
	11	91.4		0.09	14.6
合比 金较	12	91.2	275	0.12	35.1

(注)：切削刃缺损率的运算方法与表 3 下的(注)相同

根据以上结果得知，随着Ta(Nb)C添加量的增加，切削刃的缺损率就将增高，这是因为粒度粗的缘故，另外，即使Ta(Nb)C的添加量为0，也可得到优良的性能。

(6) 本专利发明的效果

本发明的超细颗粒硬质合金，由于细颗粒Co的一部分或全部用超细颗粒Co来替代，其结果、可使烧结温度降低、由此可抑制粒子长大，增加强度，用于制造铣刀之类的切削工具上时，可防止卷刃并提高其耐磨性，增加使用寿命。

王倩 译 马光弟 校

目前改进刀具用硬质合金的方向

硬质合金作为一种刀具材料在金属加工中用得十分广泛和有效，只要看到使用硬质合金刀具切除的铁屑可增加70%就可以说明了。但是由于在金属加工中等现的质变（如性能特殊的难加工材料的出现；数控机床，多用机床及柔性生产系统出越来越广泛），因而提高了对硬质合金刀具工作性能和可靠性的要求。因此不仅需要研制一定性能的新硬质合金，而且还需改进最广泛使用的硬质合金的质量，同时也要考虑到在工业中一个最为重要的任务——节省稀缺的刀具材料。

为此必需：重新审查硬质合金生产过程，以及从准备原料到获得成品件的检验方法，采用成份、结构和制造工艺更为现代化的新硬质合金牌号代替旧的硬质合金牌号，研制性能得到改进的专用合金（例如只用于铣削钢、铸铁或难加工材料的合金）并应用于生产，改进可转位刀片的形状，其中包括涂覆耐磨层，研制新的，性能更为通用的无钴硬质合金，目的是扩大其合理的使用范围。

其提高对最广泛使用的硬质合金质量的要求，以及降低金属加工中硬质合金的单位消耗，都是改进硬质合金生产工艺过程的目标。为了稳定硬质合金的质量，改进了如下工艺过程：采用钨的高温再生产过程加工原料，从而获得钨的碳化物，将气体喷散混合料过程及高效磨粉应用于生产，以作硬质合金混合料的准备工艺，利用新的增塑剂制造刀片，用双向压机压制刀片和用真空炉进行烧结。

应用配有自动仪器的电磁法（无损检测）作硬质合金刀片的大批量检查。这种方法不仅能保证对刀片进行检查，并且在必要时还可使刀片按同一性能进行分类。

所有这些技术方法都可获得所需金相组织最小孔隙度，及所需粒度的硬质合金，使刀具的寿命平均提高40~50%。例如，由于对已知的BK6合金改进结果，而研制出了一种BK6-BQ合金，这种合金是用高温碳化钨制成的，其特点是有一定的相成分和均匀的碳化钨相粒度。在加工灰口铁和变形铸铁时，实际上全部工序都可用BK6-BQ合金成功地代替BK8和BK6合金，同时不仅能提高刀具的寿命，而且还能提高加工效率，因为切削是以高速进行的。

耐蚀高强度钢，镍钴基耐热合金以及钛合金在各种技术部门得到越来越广泛的应用。这些材料在高温下具有高强度，很强的抗蠕变性和硬度。此外，它们还具有加工硬化和与刀具材料粘结的趋向。加工这些材料时，在工具与毛坯分界处产生高温和应力，并产生粘结和随即产生硬质合金粒子脱落。这在加工时会形成很大的困难。

切削难加工材料时对硬质合金刀具磨损机理的研究可以确定细颗粒钴合金具有更高的寿命，对这种合金的改进有两个方向：碳化相粉碎制作合金和提高粘结相的耐热度。用碳化钛制作的M类细颗粒合金和OM类特细颗粒合金已成为首批专用硬质合金，用以切削难加工材料。OM类合金的进一步发展就是以氧化铬代替碳化钛的XOM类合金。

现已确定，在烧结钨钴合金时，碳化铬可控制碳化钨粒度的增长，并可促进特细颗粒均匀结构的形成，这样就能提高合金的耐磨性。同时补加碳化铬，对钴含量不同的XOM类合金强度的影响并不相同。首先含6%钴的合金弯曲时会降低强度极限，第二不会改变含10%钴的合金的强度，第三可提高含15%钴的合金的强度极限。因此，生产碳化铬合金限于两种牌号：BK10-XOM和BK15-XOM，其主要特征列示于下：

硬质合金牌号	BK10-XOM	BK15-XOM
碳化钨晶粒尺寸 μm	1 以下	1 以下
密度 g/cm^3	14.3	13.8
硬度HRA	89	87.5
弯曲强度极限 Mpa	1500—1700	1600—1800

用于精切削和半精切削难加工的镍基和钛基材料的XFM类超细颗粒的复杂合金比之XOM类合金具有还要高的切削性能。

由于这种用途的合金的第三改进方向的发展，研制出了BPK15耐热钴铬粘结相合金，这种合金在粗加工耐热合金材料，包括钨基合金和钼基合金时可成功地代替BK8合金。

在研究硬质合金破坏机理时已确定，在一定的条件下，初次塑性变形对硬质合金抗破坏性的影响比弯曲和挤压时的强度要大。无论是增大碳化钨粒度尺寸，还是在制取钨粉及其碳化物时使用高温都可提高硬质合金的塑性。改变磨碎混和料的制取方法，就可获得粒度尺寸为2—2.5微米，塑性较高的中颗粒合金。这种合金用以代替标准合金T5K10、T5K12及TT7K12作钢的断续粗加工，能以比标准合金大的进刀量（有时是切削速度）进行工作，从而可提高加工效率。例如用T4K8合金代替T5K10合金时效率可增加1.5—2倍。

为了铣削不同材料，已研制出一些专用硬质合金，这些合金对热疲劳和周期负荷的敏感性小。加工铸铁和钢时，镶专用合金刀片的铣刀的寿命要比镶标准合金BK6和T14K8刀片的铣刀的寿命约高2倍，因为刀齿的切削刃上不会产生缺口、裂纹和崩刃。含碳化钛的TT20K9的专用合金用于铣削碳素钢及合金钢。目前这种合金已通过降低游离碳的数量和减小碳化物相晶粒尺寸的方法得到改进。此外，还研制出了一种碳化钛含量较少的TT21K9合金。为铣削铸铁还研制出了一种含碳化钛添加剂的T8K7合金。在半精加工和精加工工序上大批生产的条件下，这种合金在使用性能上并不比国外最好的类似合金差。用于各种金属加工的硬质合金名目繁多，这就大大促进了现代高精度可转位刀片生产速度的发展，也是刀具生产中一个最先进的方向。特别注意了铣刀、钻头、切断刀和切槽刀等产品用的刀片的生产。

在可转位刀片上涂复耐磨层，可大大提高其寿命，已研制出难溶化合物与硬质合金基体相互作用的物理及化学涂层法，生产硬质合金可转位刀片时，最广泛使用的是化学（气相）涂层法。

对一个牌号的硬质合金涂层和不涂层刀片的试验证明，涂层刀片的寿命比不涂层刀片的寿命平均高2—8倍。而在寿命不变的情况下，涂层刀片在切削时的切削速度可提高25—30%。涂层硬质合金刀片在车削结构钢和合金钢及灰口铁时特别有效。铣削时效果略差。

在标准牌号的硬质合金刀片上涂复碳化钛涂层已成为其改进道路上的第一步，目前已掌握了专用合金刀片多层涂复的工业生产，例如BП1255合金刀片（有一定的相成分，有碳、氮化物及氮化钛三层涂层的含钨合金）。使用这种刀片作各种类型的钢加工可以使刀具的寿