

第二次
国外硬质合金技术考察报告会
报告专集

中国有色金属加工工业协会硬质合金分会
中国有色金属工业总公司硬质合金情报网
中国钨业协会硬质合金分会

一九八七年

第二次

国外硬质合金技术考察报告会

报告专集

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国有色金属加工工业协会硬质合金分会
中国有色金属工业总公司硬质合金情报网
中国钨业协会硬质合金分会

一九八七年

第二次国外硬质合金技术考察报告会报告专集

(行业协会资料)

编辑出版: 中国有色金属加工工业协会硬质合金分会
中国有色金属工业总公司硬质合金情报网
中国钨业协会硬质合金分会

地 址: 湖南株洲硬质合金厂内

责任编辑: 唐普林、张国荣

审 核: 王云礼

※ ※ ※ ※

印 刷: 株洲硬质合金厂印刷厂

印 数: 001~1500册

前 言

“第二次国外硬质合金技术考察报告会”是在一九八六年五月十四日至十八日在广西南宁市召开的。这次会议是由中国有色金属加工工业协会硬质合金分会、中国有色金属工业总公司硬质合金情报网、中国钨业协会硬质合金分会三个单位负责组织的。有来自全国15个省市近100名代表参加了这次会议。会议邀请了八位同志作报告，其中有六位同志到会作了报告，另两位同志提供了书面报告，还有一位同志是一九八六年九月赴西德、美国考察，也向我们提供了一份报告。为了满足与会代表及广大同行的学习需要，现将上述九篇报告编辑成册，并分别简介如下：

1. 北京钢铁学院赖和怡教授的《由11届普兰西会议和国际P/M86会议看世界硬质合金当前的发展方向》一文，综合了最近国外召开的两次会议所发表的有关资料，从七个方面重点叙述了原材料的纯度、微量元素及微量杂质元素的影响、发展无钨和少钨的硬质材料、新的粘结相、涂层新技术及深度加工和采用新设备等方面的最新研究成果。

2. 株洲硬质合金厂张荆门总工程师的《瑞典山特维克公司硬质合金考察报告》，从山特维克集团概况、山特维克集团公司简介、山特维克硬质合金生产工艺与设备等方面，作了较为详细的介绍。

3. 自贡硬质合金厂陈楚轩总工程师的《美国力可公司硬质合金考察报告》，较为详细的介绍了该厂的生产流程和所采用的工艺与设备。

4. 南昌硬质合金厂副厂长兼总工程师郑国梁同志的《日本、美国硬质合金生产技术考察报告》，全文共分三个部份，即日本国硬质合金工业概况、印刷板电路用硬质合金微型钻和硬质合金打印针等都作了较为详细的介绍，内容十分丰富，而且颇为新颖。

5. 牡丹江工具厂史洪林副厂长的《瑞典山特维克公司硬质合金工具生产技术考察报告》，从工具制造这一侧面，介绍了硬质合金工具的品种、规格及其在制造过程中所采用的设备和制造方法。

6. 深圳金洲硬质合金有限公司徐韵科副总经理的《美国、英国、瑞典硬质合金考察报告》，是综合了十三个工厂（公司）在生产工艺和所采用的设备方面的特点，进行了较为详细的介绍，特别还介绍了各国的生产管理和为用户服务方面的一些做法。

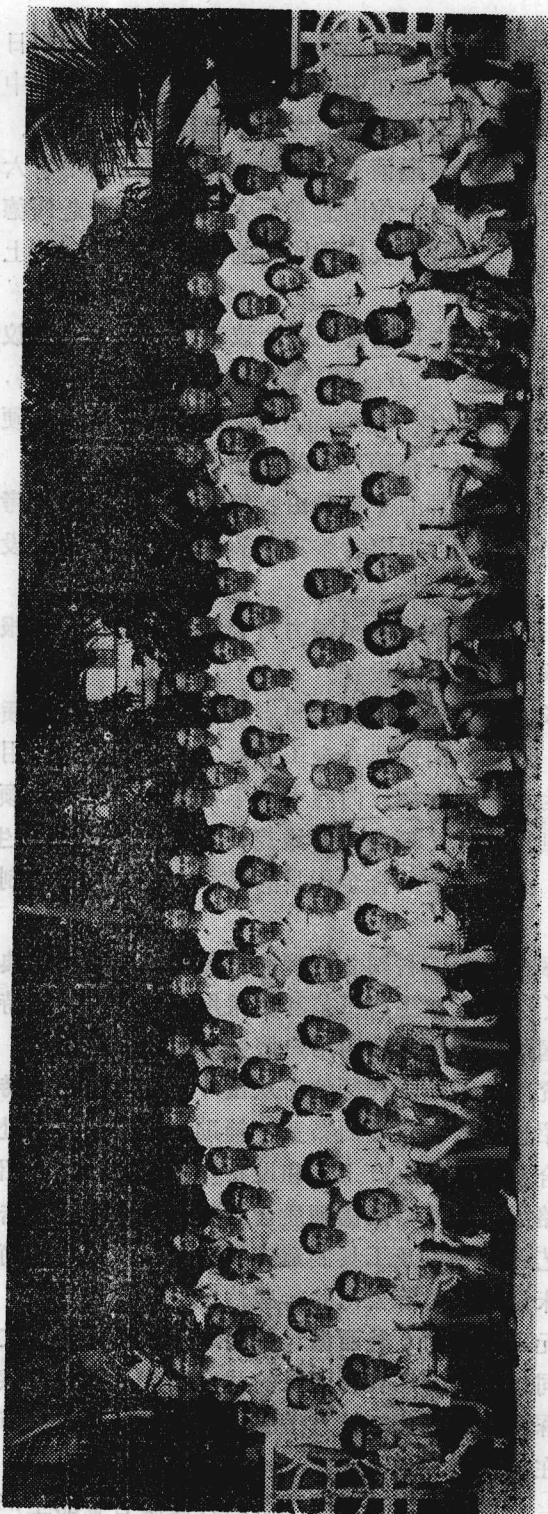
7. 长沙有色冶金设计研究院姜迺龙工程师的《从设计角度对瑞典山特维克公司可乐满厂的考察报告》，除了重点介绍该厂的设备平面布置，辅助设施中的污水处理、厂房设计等方面的内容外，还对该厂硬质合金牌号及生产工艺和设备作了一些补充介绍。

8. 株洲硬质合金厂纪朝路工程师的《西德硬质合金生产技术考察报告》，系统地介绍了克虏伯、维迪阿厂的生产工艺和装备以及工具制造方面的情况，同时还简单地介绍了西德道斯特压机制造公司、万特磨床制造公司等公司的一些情况。

9. 株洲硬质合金厂林超元工程师的《赴西德、美国进行硬质合金加工技术考察纪实》，是他在一九八六年九月，随同以王君笃厂长为团长的代表团，从国外考察回厂后写的，文章对国外硬质合金工具配套与深度加工工艺，技术装备以及工具配套的特点等方面，作了较详细的介绍，这次也一起收集在“报告专集”中。

总之，这本“报告专集”，对于广大读者要了解国外硬质合金的生产情况，是一份较好的较全面的参考资料。

言 簡



影合表代全



图2 第二次国外硬质合金技术考察报告会会场

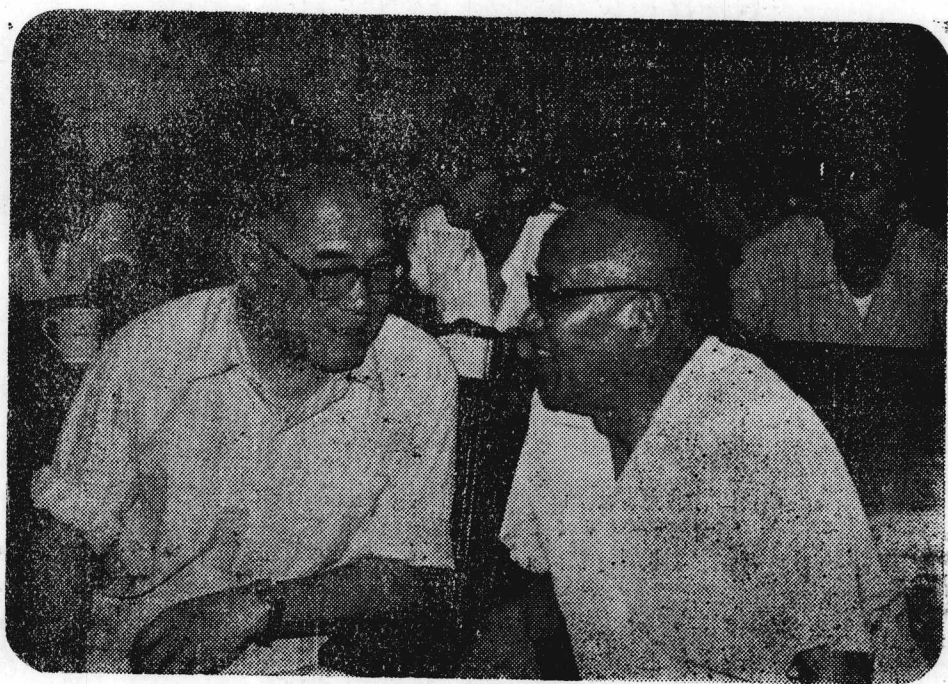


图3、中国有色金属加工工业协会顾问与咨询委员会主任贾立俊同志与硬质合金分会理事长并中国钨业协会硬质合金分会主任王云礼同志在会场上。

目 录

前言

由11届普兰西会议和国际P/M86会议看世界硬质合金当前的发展方向

.....赖和怡 (1)

瑞典山特维克公司硬质合金考察报告.....张荆门 (21)

美国力可公司硬质合金考察报告.....陈楚轩 (34)

日本、美国硬质合金生产技术考察报告.....郑国梁 (43)

瑞典山特维克公司硬质合金工具生产技术考察报告.....史洪林 (75)

美国、英国、瑞典硬质合金考察报告.....徐韵科 (89)

从设计角度,对瑞典山特维克公司可乐满厂的考察报告.....姜回龙 (102)

西德硬质合金生产技术考察报告.....纪朝路 (118)

赴西德、美国进行硬质合金深度加工技术考察纪实.....林超元 (131)

第二次国外硬质合金技术考察报告会纪要..... (146)



由11届普兰西会议和国际 P/M86 会议 看世界硬质合金当前的发展方向

北京钢铁学院教授 赖和怡

1985年5月20~24日在奥地利罗依特(Reutte)市普兰西金属加工厂召开了11届普兰西(Plansee)会议。这是难熔金属和硬质合金的学术会议。参加这次会议的有来自31个国家和地区的650多名代表。三本论文集共收集到论文156篇,其中有关难熔金属77篇编号为RM,硬质合金50篇编号为HM,表面喷涂和涂层21篇编号为C,其他8篇论文中有6篇是有关受控热核反应装置(TOKAMAK)内衬防护材料。这是本届普兰西会议最新颖的一个领域。这种防护材料主要是钨、钼和石墨复合材料。

1986年7月7~11日在西德都塞尔多夫(Düsseldorf)市召开了1986年国际粉末冶金会议(简称P/M86)。这是一次综合性的粉末冶金会议,两本论文集共收到268篇论文,其中属粉末生产的有41篇,新材料52篇(其中有9篇难熔金属,6篇为陶瓷材料)表面喷涂焊6篇,切削刀具15篇,半成品材料11篇,辅助工序15篇,生产工艺进展14篇,动力学性能9篇,粉末冶金的应用27篇,零件新成型方法7篇,热等静压和连接11篇,质量控制22篇,烧

结理论16篇，致密化22篇。参加会议的代表来自35个国家和地区，共计1000多人。这次会议除举行学术报告会外，还举办粉末冶金工艺设备、产品，检验仪器等的贸易展览会，精心设计的展台共有137个，来自15个国家，是最大的一次贸易展览会。参观展品的同时就可以进行贸易谈判。将学术交流，展览会和贸易三者结合为一，被称之为三合一（Threine）会。会期间还安排了独具特色的“学生日”和“用户日”。据统计会议期间参加上述各项活动的总人数达5478人。

本文不拟全面介绍这两次国际粉末冶金学术会议的全部情况。甚至也不可能介绍所有硬质合金论文的全部内容。在两次会议上发表的论文中与硬质合金和刀具有关的论文总计有100多篇。因此本文只能介绍作者认为与硬质合金发展方向有关的一些内容。

一、对原材料的纯度的要求在不断提高

关于原材料的纯度可由西德斯达克（H.C.Starck）公司的出厂检验标准中得知，该厂的仲钨酸铵的纯度从1976年以来一直在提高。详见表一。

表一 斯达克公司的仲钨酸铵(APT)出厂检验标准(μg/或PPm) [1]

杂质元素	AS	Ca	Cd	Co	Cr	Fe	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sn
1976	<50	<10	n.b	n.b	n.b	30	40	n.b	300	<10	<10	40	<10	17	25	n.b
1977	<56	<10	"	"	"	30	40	n.b	300	<10	10	40	<10	15	25	n.b
1978	<36	<5	"	"	"	20	40	n.b	300	<10	<10	30	<10	15	25	n.b
1979	<30	<5	"	"	"	20	30	n.b	300	<5	<10	30	<10	15	25	n.b
1980	<30	<5	<10	<10	<10	20	20	<10	250	<5	<5	30	<3	15	20	<10
1981	<30	<5	<10	<10	<10	20	20	<5	200	3	<5	30	<3	<10	20	<10
1982	<30	<5	<10	<10	<10	10	10	<5	120	<3	<5	<30	<3	<10	20	<3
1983	20	<5	<1	<10	<10	10	10	<3	<30	<3	<1	<30	<3	<10	20	<3
1984标准	10	<5	<1	<2	<1	<10	<10	<1	15	<3	<1	12	<3	<10	20	<3
1984特要求	<10	<3	<1	<2	<1	3	<3	<1	<3	1	<1	10	<1	<10	<20	<3 μg/g

n.b=未测定

由表一中可以看出，自1976年以来斯达克公司所生产的仲钨酸铵（APT）的出厂检验标准，几乎所有杂质元素的含量都在下降。在1976年仲钨酸铵中被检各杂质元素的总量为542PPm，1980年被检各杂质元素的总量为453PPm，到1984年杂质元素的总量下降到为107PPm，甚至为73PPm。相对于仲钨酸铵的纯度由1976年的99.9%提高到1984年的99.99%。

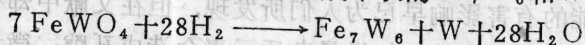
二、研究微量元素对钨粉生产工艺和钨粉性能的影响

工业生产钨粉，通常采用在推进式炉或回转炉中用氢来还原氧化钨。氧化钨中的杂质元素不但会影响钨粉的还原，而且影响以后的工序，如钨粉的碳化以及钨粉和碳化钨粉的烧结过程。

铁镍等微量元素可能来源于舟皿和炉体材料的污染。也可能来源于废高比重合金如钨镍铁合金等的氧化物，较高含量的铁和镍可能明显地影响钨粉的还原工序。奥地利维也纳工业大学和伯格拉〔Begla〕钨粉厂合作就铁镍等微量元素对钨粉还原过程的影响进行了研究〔2〕

铁和镍元素以硝酸盐溶液的形式有意地加入到纯的兰色氧化钨中，混匀而后干燥。在实验室推进式炉中还原，舟皿尺寸为 $150 \times 50 \times 35\text{mm}$ 。还原后，快速将舟皿推入到冷却端冷却。

实验中发现：铁含量低时（200PPm有利于形成粗大的钨单晶。较高的铁含量（1000PPm）反而得到细晶粒钨粉。当铁的含量高到10000PPm，铁将会形成粒状的 FeWO_4 。当 WO_2 被还原成W时， FeWO_4 将会还原成串状的 Fe_7W_6 和W晶体。其反应式如下：



镍一般是以 NiO 存在，氧化钨第一次还原或最初还原时 NiO 就会被还原成金属镍，第二次还原或以后的还原工序中镍含量将要下降，甚至当钨晶体出现后将会找不到镍。但是镍将会影响钨晶体的形貌。镍含量低（200至1000PPm）时会促使形成钨的晶须，当镍的加入量到10000PPm或更高时，会使还原钨粉发生活化烧结。

匈牙利工程物理研究所等单位，研究了还原钨粉的团粒与微量元素的关系〔3〕。用 H_2 还原的钨粉往往存在一些坚固的团粒。这种团粒甚至在通常所用的压力500MPa下压制仍能大部分地残留下来。团粒是钨粉颗粒在还原过程中相互粘结而成的。一方面是钨粉颗粒彼此相互粘结起来，另一方面就是外来杂质元素在颗粒表面形成了一层薄膜而使颗粒彼此粘结起来。钾就是这种杂质元素之一。钾的熔点低，而且是钨粉中的微量元素。

为了证明这一点，将还原的中颗粒钨粉M5用蒸馏水，10% HCl 溶液，10% HF 溶液，5% HF +5% HCl 溶液进行浸洗，浸洗的时间均为一小时。用 HF + HCl 溶液的浸洗是分别进行的，先用5% HF 浸洗，而后用5% HCl 。浸洗时间均为1小时。用 HCl ， HF 或 HF + HCl 浸洗后的钨粉，需重用蒸馏水清洗5次或6次。洗后在 120°C 烘烤5小时。各种试样中杂质元素的含量和钨粉的比表面 S ，临界压力 P_c 均列入表二中。临界压力 P_c 为使钨粉坯料得到0.01nm电阻率时的压力。

由表二中数据可知浸洗明显降低钨粉中K和Na的含量，而Ni，Fe只稍许降低。因为Na和K是在钨粉颗粒的外表面上，而Ni，Fe和Mo均可能溶解入钨的晶格点阵中。粉末颗粒表面污染通常会降低压坯的电阻率。当粉末外表面薄膜未破坏时，其导电率几乎可以接近零。只有通过压制将粉末表面薄膜压破，并使之发生金属表面接触时，压坯才具有电导性能。经过浸洗后的粉末，其 P_c 值均有所降低。

由表二中的比表面值可以发现，钨粉用 HCl 浸洗后，其比表面明显增加。这是由于在干燥时，在钨粉颗粒表面形成一些胶体状颗粒。用 HF 和 HF + HCl 浸洗后的钨粉，其比表面值几乎没有变化。说明这种浸洗并未使团粒粉碎。用水浸洗时比表面略有增加，这也许是由于表面浸蚀坑因浸洗而得到发展或扩大。

表二、中颗粒钨粉清洗后的杂质元素含量...比表面S和Pc临界压力

序号	比表面 (m ² /g)	杂质元素含量 (PPm)					Pc MPa
		Na	K	Fe	Nj	Mo	
M5	0.13	48	17	21	12	n_d.	0.2
M5a	0.2	15	10	20	11	n_d.	0.17
M5b	0.45	5	4	15	7	n_d.	0.12
M5c	0.15	5	4	17	8	n_d.	0.15
M5D	0.15	5	4	16	8	n_d.	0.07

注：a—蒸馏水清洗，b—HCl，c—HF，d—HF+HCl。

三、重视研究微量杂质元素对合金组织结构和性能的影响

微量元素对便质合金的性能的有害影响早已为人们所发现，但在文献中却很难找到。一般说来微量元素与合金的组织结构缺陷有关。如微量杂质元素会造成孔隙；微量元素会促使WC不均匀长大，因而形成粗大的WC晶粒；微量元素会形成夹杂和不希望的一些相，以及某些微量元素在相界面上的偏析，会降低相界面强度等。

虽然制造合金的原材料的纯度都是很高，但合金中的Fe, Ni, Al, Mo, Si, S, Cr等杂质元素的总量却可达到0.6%。这些元素并不均匀地分布在合金中，而是集中于粘结相钴的固溶体中。因而使之粘结相中杂质元素的含量是合金中的10倍甚至到15倍。详见下表三

表三、WC—6%Co硬质合金中杂质元素在粘结相中浓集〔4〕

元素	合金中的平均成份%	粘结相中的含量%	在粘结相中相对含量%
Fe	0.19	3.04	100
Ni	0.05	0.8	100
Al	0.017	0.3	100
Mo	0.152	0.5	接近 20
Sj	0.047	0.35	" " 50
S	0.0005	0.01	100
Cr	0.136	1.10	接近 50
总计	0.60	6.10	

表三中的杂质元素的来源是多方面的，有的是来自工艺流程中的污染，如Cr, Fe, Ni等。主要来源于不锈钢球磨桶和容器，搅拌球磨机等的表面污染。铬有时为了阻止晶粒长大和提高合金耐腐蚀能力而有意加入的。Ca, Al, Si, 等则可能是来源于原材料中的陶瓷夹杂。S, P杂质元素主要来源于原材料。S来源于碳黑。钨或碳化钨中的P的来源是多方面的。O, N和H主要来源于工艺过程中。

曾用二次离子质谱仪 (SIMS) 对抛光了合金试样表面进行了分析，发现表面有 Si, Ca, Al, Mg, K等元素存在。发现孔隙中的Ca, Mg, K等杂质元素的量明显升高，详见图1。为了再一次证实这一点，在WC—6%Co合金中有意加入碳和硅酸铝，烧结后发现形成了许多孔隙，几乎所有的孔隙中均填充了杂质元素。X—射线分析证明这些杂质元素是Ca, Al和S。但Si的含量较低，可能Si是以 SiS_2 化合物而蒸发掉。详见图2

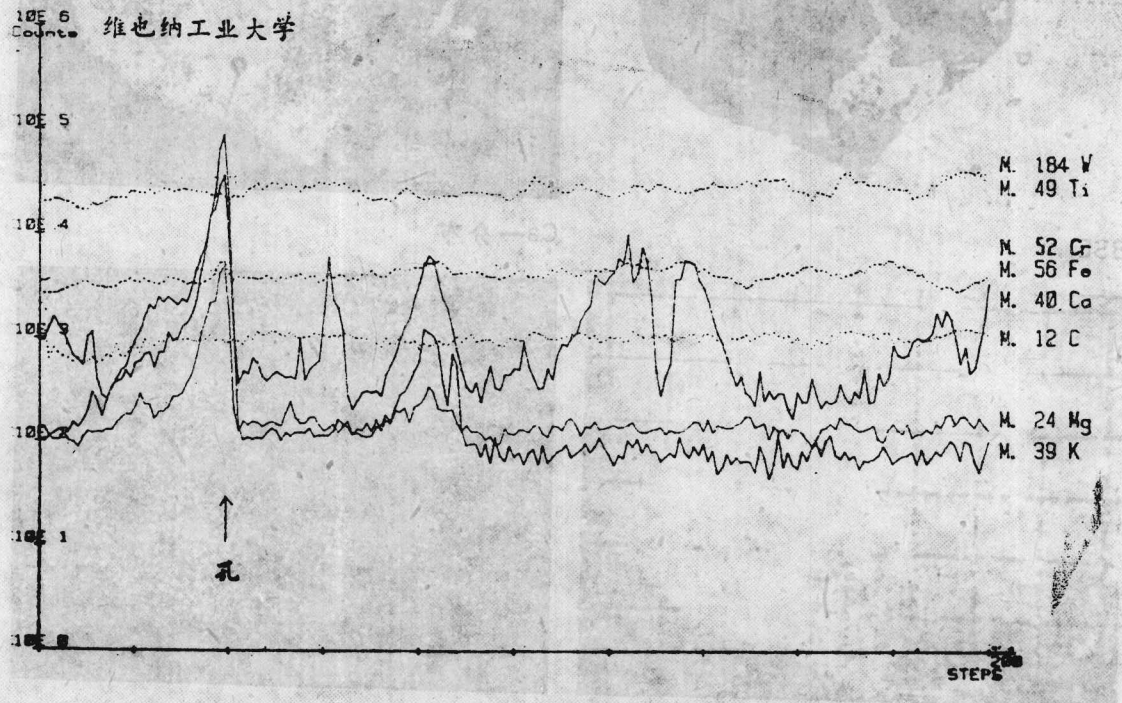


图1：经过热等静压的硬质合金试样的抛光表面二次离子质谱经过孔隙的示踪图
(该图选自难熔金属与硬质合金杂志Refractory and Hard metals, vol.4, no.2, 80页)

当硬质合金粉末中含有硅酸钙时，在烧结过程中就会形成 CaS , SiS_2 等化合物，并使之Si和S的含量下降，剩下的还会残存在粘结相中。Al这样的杂质元素也会溶解在粘结相中。合金中的碳氧反应会形成CO，部分会跑掉，而留下的会造成孔隙，同时会改变粘结相的润湿性，特别是靠近 CaS 杂质的地方。图3为烧结过程中的Ca和S的反应示意图。

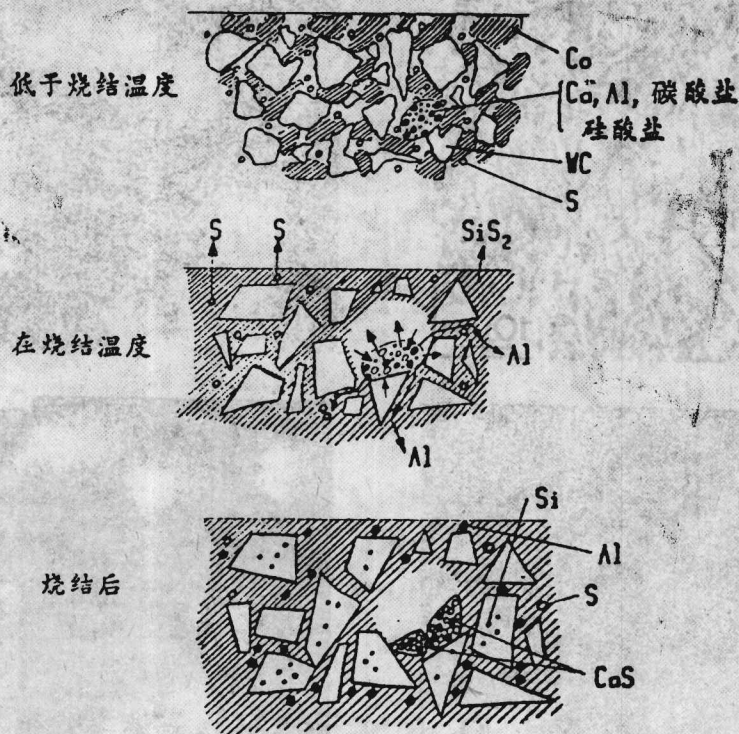


图 3 在烧结过程中 WC—Co 系统中 Ca 和 S 的反应示意图

杂质元素钙的含量严重影响 WC—Co 合金的矫顽力，表四为杂质元素钙的含量对 WC—6%Co 合金的矫顽力的影响 [1]

表四、WC—6%Co 合金中的钙含量对其矫顽力的影响

Ca (PPm)	矫顽力(KA.m ⁻¹)
4 6	13.2
8 0	15.1
1 4 5	16.4
2 4 8	18.1

瑞典山特维克研究了气氛和杂质元素在烧结过程中的行为 [5]。用显微探针研究了 Ca, Si, Al, S 和 O 在硬质合金表面的分布，发现了这些元素在合金表面的偏析，见图 4，这些图象表明在合金表面上形成了以 CaS 为核心，周围包裹了一层硅酸铝和硅酸钙的沉淀物。

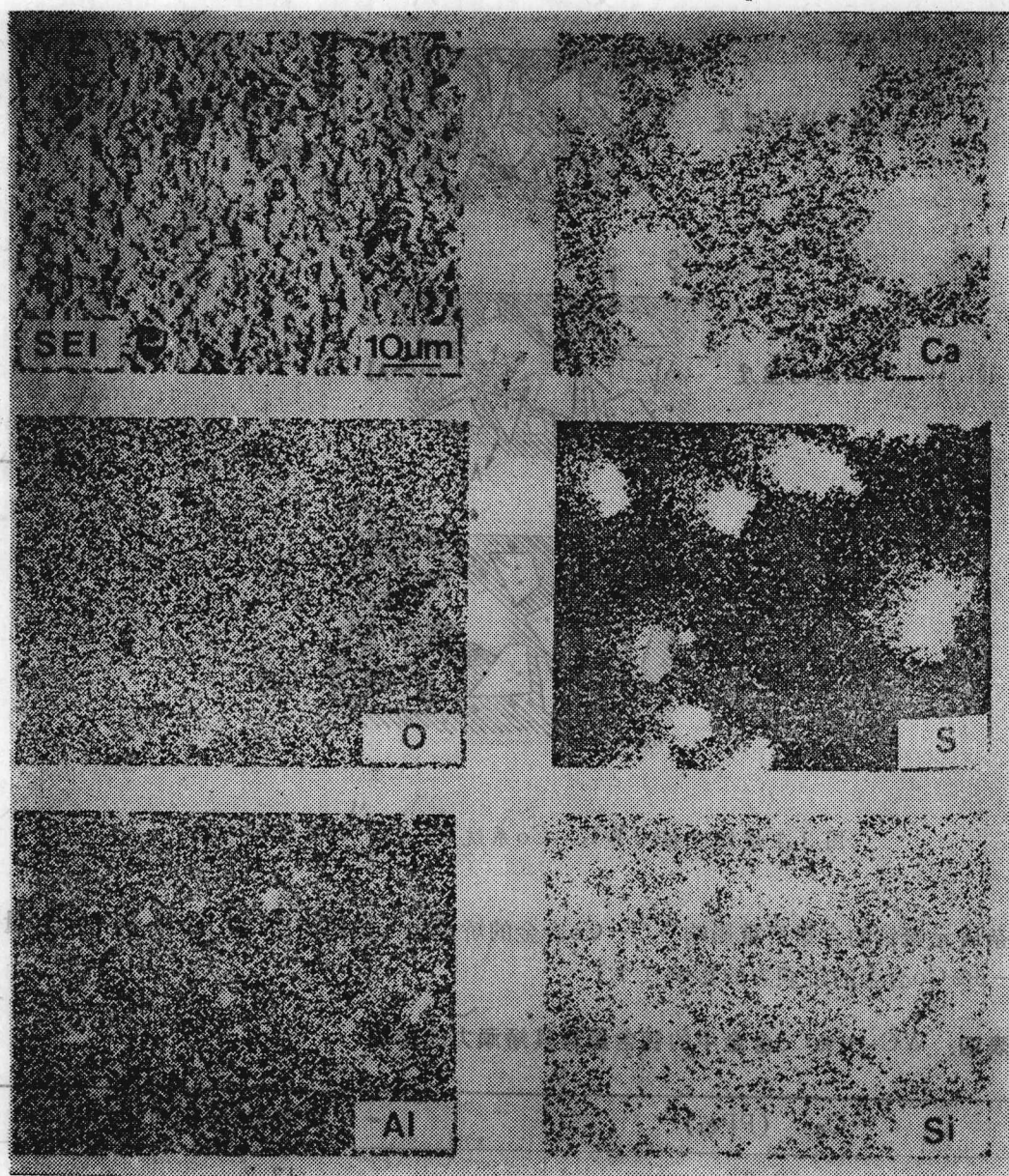


图4.显微探针X—射线图 象，显示Ca，Si，O，Al和S在硬质合金表面的分布。

(来自普兰西会议论文集Vol1.784页)

曾用计算机分别对Ca—O—S系，Ca—Al—S—O系，Ca—Si—S—C—O系 和Ca—Si—Al—S—O—(C)系，在1400℃时各个相区的分布与S和O的化学位，或S和O的分压对数值 $\log p_{S_2}$ 和 $\log p_{O_2}$ 之间的关系。图5即为Ca—Al—Si—S—O—(C)系在1400℃时各个相区的分布。该图是根据实际硬质合金中一般杂质元素的含量进行计算的。即假定在WC—6%Co合金中含有Ca，Al和Si杂质元素，其含量均为100PPm。这些杂质元素均可能浓集在钴相中，因而在钴相中的Ca，Al和Si的含量分别可达到0.15%。

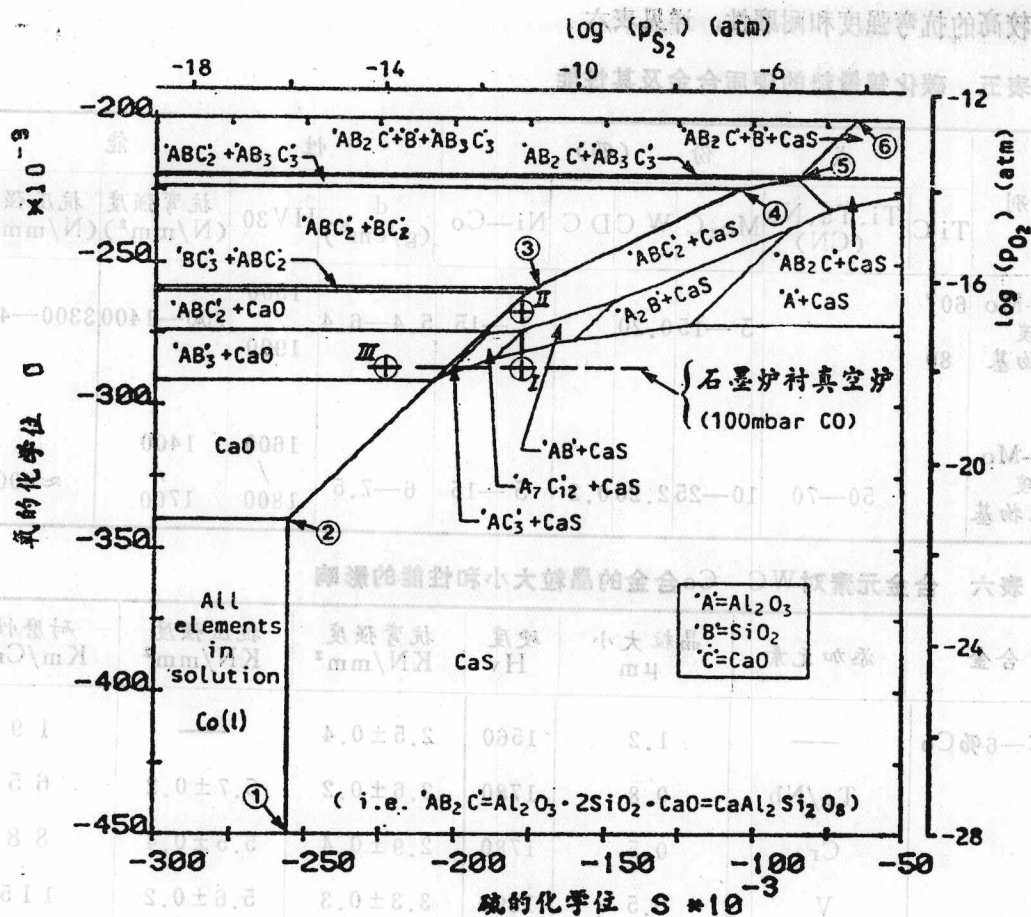


图5. Ca—Al—Si—S—O—(C)系在1400℃时主要相区分布图, 计算时曾假定在WC—6%Co合金中Ca, Al和Si的含量均为100PPm, 其活度分别为:
 $a_{Ca}=2 \times 10^{-4}$, $a_{Al}=4 \times 10^{-6}$ 和 $a_S=2.5 \times 10^{-6}$ 。图中①至⑥为线的交点, 表示形成CaS时硫的临界化学位。
 (选自普兰西会议论文集, Vol.1.795页)

当硫的化学位高于图5中线交点①至⑥的数值时, 则CaS就会沉淀析出。反之若硫和氧的化学位均较低时, 杂质元素无论是在碳化物中或者在液体钴相中都会是稳定的。

进行图5的相图计算时, 忽略了WC相在1400℃向液体钴中溶解的影响。

四、重视发展无钨或少钨的硬质材料和细晶粒硬质合金

关于发展无钨或少钨的硬质材料, 在1987年第10届普兰西会议的论文中就可以发现[6]因为钨是十分重要的资源, 钨资源比较缺乏的国家都很重视节约钨的研究工作。目前除发展TiC基外, 在西德Widia还研制成TiC—Mo₂C基合金, 其成份和性能见表五。研制细晶粒的硬质合金仍然是当前一个很主要的方向。在11届普兰西会议上和国际P/M86会议上均可发现有这方面的报导。[1,7]在WC—6%Co合金中添加Ta、Nb、Cr和V等元素, 可以明显地抑制或阻止WC晶粒长大, 因而可细化合金中的WC晶粒, 并且使合金

具有较高的抗弯强度和耐磨性，详见表六

表五 碳化钨量势的硬质合金及其性能

类别	成 份 (%)						性 能		
	Ti C	Ti, Ta, Nb (CN)	Mo ₂ C	W C D C	Ni—Co	^d (g/cm ³)	HV30	抗弯强度 (N/mm ²)	抗压强度 (N/mm ²)
Ti—Mo 碳化物基	60/ 80		5—15	0.20	7—15	5.4—6.4	1500 / 1900	700—1400	3300—4500
Ti—Mo 氮化物基		50—70	10—25	2.20	0.2	5—15	1600 / 1800	1400 / 1700	≈4000

表六 合金元素对WC—Co合金的晶粒大小和性能的影响

合金	添加元素	晶粒大小 μm	硬度 Hv	抗弯强度 KN/mm ²	抗压强度 KN/mm ²	耐磨性 Km/Cm ³
WC—6%Co	—	1.2	1560	2.5±0.4	—	1 9
	Ta/Nb	0.8	1780	2.6±0.2	5.7±0.2	6 5
	Cr	0.5	1780	2.9±0.4	5.5±0.4	8 8
	V	0.5	1890	3.3±0.3	5.6±0.2	115

相同成份的合金其WC晶粒较细的具有较高的硬度，抗弯强度，抗压强度和断裂韧性。西德克虏伯维迪阿公司研究了两种合金。一种是THM合金，其成份为WC—6%Co；另一种为THR合金。其细晶粒牌号相应为THM—F和THR—F。THM和THM—F合金中WC晶粒大小的比较见图6，THM和THR与THM—F和THR—F性能的比较见表七。

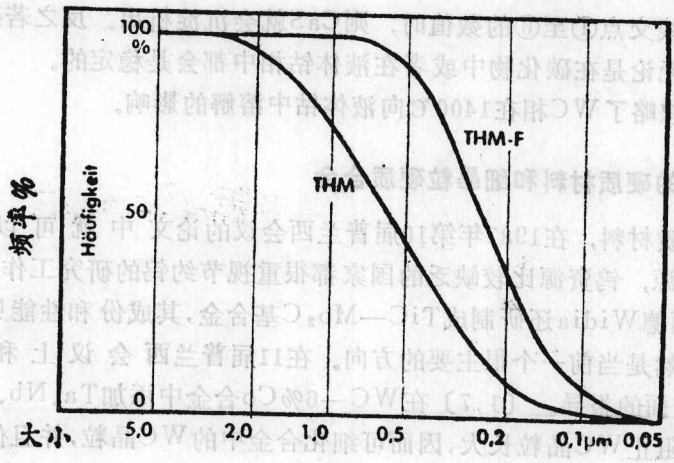


图6 THM合金与THM—F合金中WC晶粒大小的比较