

硬质合金 生产原理和质量控制

Production Principle and Quality Control of
Cemented Carbide

周书助 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

硬质合金生产原理和质量控制

周书助 编著

北 京

冶金工业出版社

2014

内 容 提 要

全书共分 12 章, 主要包括: 硬质合金的发展与应用; 硬质合金原料粉末性能的表征; 硬质合金物理力学性能和组织结构的表征; 钨冶金工艺与质量控制; 金属钴粉和钨粉的制备与质量控制; 碳化物粉末的制备与质量控制; 混合料制备与质量控制; 模压成型与质量控制; 硬质合金其他成型方法; 硬质合金烧结基本理论; 硬质合金烧结设备和烧结工艺; 废硬质合金的回收利用。

本书既可供从事金属材料、非金属材料 and 粉末冶金专业的师生参考使用, 还可供从事相关专业的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

硬质合金生产原理和质量控制/周书助编著. —北京:
冶金工业出版社, 2014. 8

ISBN 978-7-5024-6621-3

I. ①硬… II. ①周… III. ①硬质合金—生产工艺
②硬质合金—质量控制 IV. ①TG135

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 170523 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6621-3

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2014 年 8 月第 1 版, 2014 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 19 印张; 459 千字; 287 页

39.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿邮箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy. tmall. com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

序

硬质合金是现代先进制造业不可缺少的重要材料,广泛作为刀具、钻具、耐磨零部件的涂层材料等,在军工、航空航天、机械加工、冶金、石油钻井、矿山工具、电子通讯和建筑等领域有着非常广泛的应用。国外先进硬质合金生产公司注重硬质合金材料的基础理论研究,从原材料粉末制取、混合料制备、压制成形、烧结、涂层技术、硬质合金刀具的设计及集成制造和产品应用开发等方面不断创新,涌现出先进的硬质合金生产装备和技术,极大地推动了硬质合金生产水平和产品质量的提高。我国是世界上钨资源最丰富的国家,是硬质合金生产大国,但还不是硬质合金生产强国,迫切需要加强硬质合金研发、生产人才培养与教育,不断提高自主研发能力、生产技术、装备水平和产品质量。

周书助博士 20 多年来一直耕耘在我国硬质合金科研、生产和教学一线,先后在株洲硬质合金厂、湖南工业大学和株洲钻石刀具股份有限公司从事硬质合金的相关工作,对当今硬质合金先进技术和发展趋势有较深的了解。周博士先后承担或参与了与硬质合金相关的国家“863”、国家支撑项目和国家科技重大专项等多项科研项目,并获得多项省市级科研成果奖励。

本书全面和系统地介绍了当前先进的硬质合金生产技术原理、产品质量控制方法、硬质合金性能表征方法和硬质合金生产装备。本书具有以下特点:

(1) 应用了材料学的基础理论,应用相图分析解决硬质合金生产中的问题和控制方法。

(2) 以配料计算为控制基础,应用了碳平衡修正系数、球磨因子、球磨时效因子、烧损系数、收缩修正系数等硬质合金生产和质量控制的新概念。

(3) 一些较新技术和较新生产装备的介绍。本书紧扣硬质合金生产的质量控制主题,内容系统丰富,是近 20 年来硬质合金生产技术方面较好的专业参

考书。本书对我国从事硬质合金科研和生产的相关人员有着较重要的参考价值，将有助于促进我国硬质合金的科研和生产水平的提高。

中国工程院院士



2014年5月

前 言

号称“工业牙齿”的硬质合金虽然产业不大，但要想成为制造业大国却离不开它，要想成为制造业强国更离不开它。因此，硬质合金被称为“世界工具，财富利器”。

自硬质合金诞生至今已有上百年的发展历史，我国硬质合金也经历了从无到有，从小到大的发展过程。我国是世界上钨资源最丰富的国家，其储量、产量和产品销售量均居世界之首。储量占世界总储量的 65%，年消耗金属钨约 9 万吨，硬质合金产量接近 3 万吨，世界钨工业所消耗的 80% 以上的钨资源都是来自中国。我国是硬质合金生产的大国，但还不是硬质合金生产的强国。

世界硬质合金生产技术的发展具有以下特点：

- (1) 基础理论研究不断深化，材料性能与组织表征技术不断进步；
- (2) 应用领域不断扩大，如高速切削、高温合金等难加工材料、深海石油钻探、大功率机械化采掘等；
- (3) 新技术的出现，如配料计算、超细粉体的制备、新的涂层技术等；
- (4) 硬质合金生产装备的提升，如喷雾干燥、精密成型、低压烧结等。

近些年来，国内一直缺少一本全面介绍硬质合金生产新技术的教科书和参考资料，业内很多老专家也作了很大的努力，但这些材料还基本上是以以前苏联老工艺为基础，不能反映世界硬质合金生产技术、生产装备技术的最新发展。

本书全面和系统地介绍了最新的硬质合金生产技术原理、产品质量控制方法、产品应用和硬质合金生产装备。本书的主要内容有硬质合金的发展和应用、硬质合金原料粉末和合金性能与组织结构的表征、钨冶金工艺与质量控制、钨钴金属粉末和碳化物粉末的制备与质量控制、混合料的制备和质量控制、模压成型和质量控制、注射成型、挤压成型和冷等静压—割型等成型方法和质量控制、硬质合金烧结理论和烧结设备与工艺、废旧硬质合金的回收和利用等。

本书既可供金属材料、无机非金属材料、粉末冶金等相关专业的师生参考使用，还可作为相关企业员工的培训教材、专业技术人员参考书。

在本书的编写过程中得到了各方面领导和专家的大力支持和无私的帮助。广州有色研究院周克崧院士，株洲硬质合金集团的杨伯华董事长、原总工程师张荆门教授级高工、原副总工程师胡茂中、文映相教授级高工、萧玉麟教授级高工、张俊熙教授级高工、王社权教授级高工等，犹太大学房志刚教授，清华

大学潘伟教授，厦门钨业吴冲浒教授级高工，北京有色金属研究总院林晨光教授，北京工业大学宋晓艳教授，华南理工大学匡同春教授，中国矿业大学邓富铭教授，中南大学杜勇教授等，特别是来自生产一线的国内硬质合金生产和设备制造方面的高级专家姜文伟、颜练武、彭卫珍、欧阳亚非、陈响明、陈利、谢文、陈青林、樊国锋、张建明、吴向忠、卢国普、许云灿等，他们为本书提供了很多宝贵资料、意见和建议，在此深表感谢。我的研究生罗成、鄢玲利、兰登飞等为本书的文字输入和图片整理付出了辛勤劳动。

本书在编写过程中参考了大量的文献资料，由于编写的时间比较长，参考文献没有一一列出，在此也深表感谢。

加强硬质合金研发、生产人才培养与教育，放弃粗放型生产模式，走技术型内涵发展的道路，不断提高研发能力，生产技术，装备水平，产品质量。让我们为我国成为硬质合金制造强国而奋斗！

由于作者水平有限，加之时间仓促，书中不妥之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2014 年 5 月

目 录

1 硬质合金的发展与应用	1
1.1 硬质合金发展概述	1
1.1.1 硬质合金概述	1
1.1.2 硬质合金发展历程	1
1.2 硬质合金分类及用途	3
1.2.1 硬质合金分类	3
1.2.2 硬质合金用途	12
1.3 硬质合金工业的发展及市场	13
1.3.1 中国硬质合金工业发展简史	13
1.3.2 中国硬质合金发展存在的问题	13
1.3.3 世界硬质合金市场	14
1.4 硬质合金技术发展趋势及研究开发重点	15
1.4.1 高精度高性能硬质合金及配套刀具	15
1.4.2 超细和纳米硬质合金开发	15
1.4.3 功能梯度材料	16
1.4.4 发展新型工具材料	16
1.4.5 硬质合金净成型技术	16
1.4.6 硬质合金生产技术和工艺装备不断创新	16
1.4.7 硬质合金基础理论研究	17
1.4.8 CIMS 在硬质合金制造中的应用	17
2 硬质合金原料粉末性能及表征	18
2.1 粉末材料的特性及表征方法	18
2.1.1 粉末材料的特性及基本的概念	18
2.1.2 粉末的主要性能及表征方法	18
2.2 原料粉末化学成分的分析	20
2.2.1 滴定法	20
2.2.2 气体元素碳、氧分析法	21
2.2.3 气体杂质分析	23
2.2.4 分光光度法	24
2.2.5 原子吸收光谱法	24
2.2.6 原子发射光谱法	25

2.2.7 X 荧光光谱法	27
2.2.8 耦合等离子体质谱分析法 (ICP-MS)	27
2.3 粉末粒度和粒度组成及颗粒形貌的表征	28
2.3.1 粉末粒度的测定	28
2.3.2 粉末粒度分布	31
2.3.3 粉末颗粒形貌	33
2.4 粉末工艺性能的表征	34
2.4.1 松装密度	34
2.4.2 流动性	35
2.4.3 综合热分析系统 (TG/DSC-QMS)	35
3 硬质合金物理力学性能和组织结构的表征	39
3.1 硬质合金物理性能的表征	39
3.1.1 密度的测定	39
3.1.2 钴磁的测定	39
3.1.3 矫顽磁力的测定	40
3.1.4 热膨胀	41
3.1.5 导热性	41
3.2 硬质合金力学性能的表征	42
3.2.1 硬度的测定	42
3.2.2 抗弯强度的测定	44
3.2.3 韧性的测定	45
3.2.4 疲劳性能	47
3.3 硬质合金组织结构的表征	47
3.3.1 显微镜及金相样品的制备	47
3.3.2 孔隙度的评价	48
3.3.3 组织晶粒度的评价	49
3.3.4 合金组织渗碳、脱碳的评价	52
3.3.5 合金金相组织的综合评价	54
3.4 硬质合金现代分析技术	55
3.4.1 X 射线衍射分析技术	55
3.4.2 电子显微镜分析技术	57
4 钨冶金工艺与质量控制	61
4.1 概述	61
4.2 钨冶金工艺与质量控制	62
4.2.1 钨精矿分解	63
4.2.2 纯钨溶液的制取	64
4.2.3 仲钨酸铵结晶	69

4.2.4 偏钨酸铵的制取	71
4.3 氧化钨的生产	71
4.3.1 三氧化钨的生产	71
4.3.2 蓝色氧化钨的生产	72
4.3.3 紫色氧化钨的生产	73
4.3.4 氧化钨产品质量的控制	73
5 金属钴粉和钨粉的制备与质量控制	75
5.1 钴粉制备	75
5.1.1 概述	75
5.1.2 钴粉生产方法	76
5.1.3 钴粉制取与质量控制	77
5.2 钨粉的制备	81
5.2.1 钨的化学性质	81
5.2.2 氢还原氧化钨制取钨粉的基本原理	82
5.2.3 粉末粒度长大机理	84
5.2.4 影响 W 粉粒度大小的因素	85
5.2.5 钨粉的制备工艺	88
5.2.6 钨粉的质量控制	91
5.2.7 三氧化钨的碳还原	91
5.2.8 掺杂钨	92
5.3 还原法制粉设备	92
5.3.1 半自动四管还原炉	92
5.3.2 半自动十四管还原炉	94
5.3.3 全自动十(四)五管还原炉	95
5.3.4 回转炉	97
5.3.5 辅助设备	98
6 碳化物粉末的制备与质量控制	99
6.1 碳化钨粉末的制备	99
6.1.1 钨粉碳化过程的基本原理	99
6.1.2 影响碳化钨粒度的因素	100
6.1.3 碳化钨粉的制备	100
6.2 复式碳化物粉末的制备	104
6.2.1 碳化钨钛固溶体(Ti, W)C	104
6.2.2 TiC-WC-TaC(NbC)多元复式碳化物的制取	109
6.3 其他碳化物粉末的制备	110
6.3.1 TaC、NbC 和 (Ta, Nb)C	110
6.3.2 TiC 与 Ti(C, N)	112

6.3.3 Mo_2C 、 Cr_3C_2 、 V_8C_7 的制备	114
6.4 碳化物粉末的技术条件	116
6.4.1 WC 的技术条件	116
6.4.2 TiC 、 TiCN 和 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$	118
6.4.3 TaC 、 NbC 和 $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{C}$	119
6.5 碳化生产设备	119
6.5.1 高温连续钼丝炉	120
6.5.2 碳管炉	121
6.5.3 连续高温碳化炉	122
6.5.4 中频碳化炉	122
6.5.5 辅助设备	123
7 混合料制备与质量控制	124
7.1 概述	124
7.1.1 原辅材料的准备	124
7.1.2 混合料两种生产工艺对比	126
7.2 配料与湿磨	126
7.2.1 湿磨的作用	126
7.2.2 可倾斜球磨机	127
7.2.3 影响球磨效率的基本因素	129
7.2.4 配料计算	131
7.3 喷雾干燥	133
7.3.1 喷雾干燥的技术发展和特点	133
7.3.2 喷雾干燥设备	133
7.3.3 喷雾干燥工艺控制	138
7.4 混合料传统干燥工艺	138
7.4.1 振动干燥器	138
7.4.2 真空干燥	139
7.4.3 制粒机	142
7.5 混合料生产的质量控制	142
7.5.1 混合料鉴定	143
7.5.2 混合料生产中总碳控制	143
7.5.3 混合料生产中粒度控制	145
7.5.4 混合料工艺性能的质量控制	147
7.6 成型剂的种类与性能	149
7.6.1 成型剂的作用和要求	149
7.6.2 橡胶类成型剂	149
7.6.3 石蜡类成型剂	151
7.6.4 水溶性聚合物类成型剂	153

7.6.5 三大类成型剂性能的比较	153
7.7 高能球磨	154
7.7.1 搅拌球磨	154
7.7.2 行星球磨	156
8 模压成型与质量控制	158
8.1 压制原理和基本概念	158
8.1.1 压制压力	158
8.1.2 压坯的密度分布	159
8.1.3 弹性后效	159
8.1.4 收缩系数	160
8.1.5 压坯单重	161
8.1.6 压制尺寸(高度)	161
8.2 模压成型方式及成型设备	161
8.2.1 压力机的选型依据	161
8.2.2 手动油压和简单自动油压设备	162
8.2.3 自动模压成型方式的分类及特点	164
8.2.4 精密自动模压成型设备	165
8.2.5 脱模方式分类及其特点	172
8.2.6 单向和双向压制方式的比较	173
8.3 精密自动模压成型过程	173
8.3.1 精密自动模压成型基本概念	173
8.3.2 精密模压成型工艺	175
8.4 压模设计和选择	176
8.4.1 压模质量要求	176
8.4.2 精密模具压制工艺的设计原则	177
8.4.3 精密模具的基本组成	179
8.4.4 模具制作基本工艺流程	180
8.4.5 典型制品的压模实例	180
8.5 压制品质量控制及压制废品	183
8.5.1 压制品质量标准	183
8.5.2 几个参数对毛坯质量的影响	184
8.5.3 产品压制工艺技术分析	185
8.5.4 主要压坯缺陷分析	186
8.5.5 压坯废料的处理	187
8.6 精密压制与传统普通压制的差异	188
8.6.1 压制成型设备的对比分析	188
8.6.2 压制模具的对比分析	188
8.6.3 压制混合料的对比	189

8.6.4 压制工艺的对比	189
9 硬质合金其他成型方法	191
9.1 挤压成型	192
9.1.1 概述	192
9.1.2 基本原理	192
9.1.3 挤压成型剂	194
9.1.4 挤压嘴	194
9.1.5 挤压坯的干燥	195
9.1.6 挤压机的类型	195
9.1.7 硬质合金双螺旋孔棒挤压机理	196
9.2 注射成型	197
9.2.1 概述	197
9.2.2 成型剂	198
9.2.3 可压料的混炼和制粒	200
9.2.4 注射模具	201
9.2.5 注射工艺	202
9.2.6 注射设备	204
9.2.7 成型剂脱除	204
9.3 冷等静压	206
9.3.1 冷等静压制的工作原理	206
9.3.2 压力介质	208
9.3.3 冷等静压特点	208
9.3.4 包套及模具的制作	209
9.3.5 模芯	211
9.3.6 压坯形状和尺寸的控制	211
9.3.7 装模和压制	211
9.3.8 冷等静压机	212
9.4 机械加工成型	213
9.4.1 概述	213
9.4.2 压坯的预处理和加工工艺	213
9.4.3 刀具及磨轮	214
10 硬质合金烧结基本理论	215
10.1 相图与合金的相组成	215
10.1.1 W-C-Co 三元状态图	215
10.1.2 WC-Co 伪二元相图	216
10.1.3 通过碳角的垂直切面	216
10.1.4 Ti-W-C 三元相图	217

10.1.5 WC-Ni、WC-Fe 合金	218
10.2 烧结过程及组织演变	219
10.2.1 脱蜡预烧阶段	219
10.2.2 固相烧结阶段	220
10.2.3 液相烧结阶段	220
10.2.4 冷却阶段	222
10.3 硬质合金烧结过程致密化	223
10.3.1 致密化机理	223
10.3.2 影响致密化过程的因素	224
10.4 黏结相的成分与结构	225
10.4.1 WC-Co 合金	225
10.4.2 WC-TiC-Co 合金	226
10.4.3 黏结相的结构与晶型转变	227
10.4.4 黏结相成分、结构对合金性能的影响	227
10.5 晶粒长大及其控制	228
10.5.1 WC-Co 合金	228
10.5.2 WC-TiC-Co 合金	229
10.5.3 硬质合金的晶粒度控制	230
10.5.4 晶粒生长抑制剂	232
10.6 硬质合金结构模型与强度理论	234
10.6.1 结构模型——界面结构, 连续与非连续的统一体	234
10.6.2 强度理论——界面强化理论	235
10.6.3 铃木寿的新强度理论及超细合金的发展	235
10.6.4 减少结构缺陷是提高合金强度的关键	236
11 硬质合金烧结设备和烧结工艺	238
11.1 氢气烧结	238
11.1.1 烧结工艺	238
11.1.2 氢气连续烧结炉	239
11.2 真空烧结	239
11.2.1 真空烧结的优越性	240
11.2.2 脱蜡炉	240
11.2.3 间歇式真空烧结炉	241
11.2.4 多气氛真空烧结一体炉	242
11.2.5 烧结曲线及过程控制	244
11.2.6 烧结炉控片	246
11.3 低压烧结	246
11.3.1 低压烧结的优越性	246
11.3.2 低压烧结炉	247

11.4 梯度硬质合金的制备	249
11.4.1 基本原理	249
11.4.2 两种主要梯度组织合金的组织特征及用途	249
11.5 热压	251
11.5.1 概述	251
11.5.2 压模材料及其设计原则	252
11.5.3 工艺	252
11.5.4 电阻加热热压机	253
11.6 热等静压	254
11.6.1 热等静压的工作原理	254
11.6.2 热等静压设备	254
11.6.3 热等静压工艺参数的选择	255
11.6.4 热等静压处理硬质合金	256
11.7 放电等离子烧结和微波烧结	256
11.7.1 放电等离子烧结	256
11.7.2 微波烧结	259
11.8 硬质合金烧结废品	263
11.8.1 起皮	263
11.8.2 变形与翘曲	263
11.8.3 孔洞	264
11.8.4 其他不符合产品质量标准的废品	264
11.9 硬质合金烧结后处理	264
11.9.1 研磨	264
11.9.2 刃口钝化	266
11.9.3 返烧	268
12 废硬质合金的回收利用	269
12.1 概述	269
12.1.1 硝石法	269
12.1.2 氯化法	270
12.1.3 氧化还原碳化法	270
12.1.4 硫酸钠熔融法	270
12.1.5 破碎法	271
12.2 锌熔法处理硬质合金	271
12.2.1 锌熔法的基本原理	271
12.2.2 锌熔法工艺流程	272
12.2.3 锌熔法的主要特点	274
12.2.4 锌熔技术的发展	274
12.3 电化学法	275

12.3.1 电解法原理	275
12.3.2 电解法的工艺流程	275
12.3.3 阳极钝化	276
12.3.4 影响电解过程的主要因素	277
12.3.5 影响电解产品 WC 质量的因素分析	278
12.3.6 回收碳化钨的性能	278
12.4 高温处理法	279
12.4.1 高温处理法原理	279
12.4.2 高温处理废旧硬质合金工艺	279
12.4.3 高温法特点和再生硬质合金性能	280
12.5 酸溶法	280
12.5.1 动态浸出法	280
12.5.2 废钨钛钴硬质合金中有价金属的回收	283
参考文献	286

1 硬质合金的发展与应用

1.1 硬质合金发展概述

1.1.1 硬质合金概述

硬质合金是由难熔金属硬质化合物和黏结金属或合金，用粉末冶金方法生产的复合材料；它是一种金属陶瓷。难熔金属硬质化合物通常是指元素周期表第Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ族中的过渡元素（钨、钛、钽、铌、铬、钒、钼、钨、钽、钨、钽）的碳化物、氮化物、硼化物和硅化物。硬质合金中广泛使用的是碳化钨、碳化钛、碳化钽和碳化铌。这些碳化物的共同特点是：熔点高、硬度高、化学稳定性好、热稳定性好。黏结金属最好的是钴，其次是镍和铁。硬质合金具有下列的优点和特点：

(1) 高硬度、高耐磨性及较高的高温硬度。硬质合金的室温硬度可以达到 HRA 94，高温硬度 600℃ 时超过高速钢的常温硬度，1000℃ 时超过碳钢的常温硬度。

(2) 高弹性模量，通常为 390~690GPa。

(3) 高抗压强度，可高达 6GPa。

(4) 某些硬质合金有很好的化学稳定性。耐酸、耐碱，甚至在 600~800℃ 下也不发生明显氧化。

(5) 较小的热膨胀系数；导热系数与铁及其合金接近。

(6) 冲击韧性比较低。

1.1.2 硬质合金发展历程

19 世纪末叶，人们为了寻找新的材料来取代高速钢，以进一步提高金属切削速度、降低加工成本和解决灯泡钨丝的拉拔等问题，开始了对硬质合金的研究。早期的工作主要是着眼于各种难熔化合物，特别是碳化钨的研究。从 1893 年以来，德国科学家就利用三氧化钨和糖在电炉中一起加热到高温的方法制取出碳化钨，并试图利用其高熔点、高硬度等特性来制取拉丝模等，以便取代金刚石材料，但由于碳化钨脆性大，易开裂和韧性低等原因，一直未能得到工业应用。

进入 20 世纪 20 年代，德国科学家施律太尔（Schröter）研究发现纯碳化钨不能适应拉拔过程中所形成的激烈的应力变化，只有把低熔点金属加入 WC 中才能在不降低硬度的条件下，使毛坯具有一定的韧性。经过一年时间的努力，施律太尔于 1923 年首先提出了用粉末冶金的方法，即将碳化钨与少量的铁族金属（铁、镍、钴）混合，然后压制成型并在高于 1300℃ 温度下于氢气中烧结来生产硬质合金的专利。他在专利中提出的工艺，实质上就是目前仍有厂家在采用的 WC-Co 硬质合金生产工艺。1923 年德国的 krupp 公司正式成批生产这种合金，并以 widia（类似金刚石）的商标在市场上销售。