

# 硬质合金混合料制备新工艺特征分析<sup>①</sup>

张立<sup>1</sup>, 陈述<sup>2</sup>, 张传福<sup>3</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083 2. 长沙矿冶研究院, 长沙 410012

3. 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 针对超细硬质合金混合料制备过程中出现的研磨与分散问题, 开发了一种混合料制备新工艺。采用扫描电镜、X射线能谱仪以及金相显微镜对分别采用传统工艺与新工艺制备的 WC-8% Co 硬质合金脱蜡压坯断面 WC 与 Co 的分布、合金烧结体表面粘结相与 WC 硬质相的分布以及合金的组织结构进行了对比研究, 揭示了硬质合金混合料制备新工艺具有较高的研磨与分散效率的特点。新工艺的研磨与分散机理是: 通过混合湿磨介质的表面活性剂效应, 促进湿磨介质在粉末颗粒缺陷处的渗透, 从而促进粉末颗粒的破碎与团聚体的分散; 通过表面活性剂稳定与高分子稳定的作用, 阻止湿磨过程中粉末的团聚。

**关键词:** 超细硬质合金; 研磨与分散; 表面活性剂效应; 高分子稳定效应; 球磨工艺

中图分类号: TF 125.3

文献标识码: A

## Characteristic analysis on new preparation technique of cemented carbide slurry

ZHANG Li<sup>1</sup>, CHEN Shu<sup>2</sup>, ZHANG Chuan-fu<sup>3</sup>, HUANG Baiyun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China

2. Changsha Mining and Metallurgy Research Institute,

Changsha 410012, China

3. School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract** Focused on the grinding and dispersion issues in the preparation of ultrafine-cemented carbide slurry, a new technique for the preparation of cemented carbide slurry was developed. The distribution of WC and cobalt / binder on the cross section of the de-waxed green compacts and the sinter skins, and the microstructures of WC-8% Co cemented carbide prepared by conventional and new techniques, respectively, were studied by SEM, EDXS and optical microscope to identify the character of the new technique. It is shown that the new technique can be characterized by high efficiency of grinding and dispersion, which is due to the surfactant effect of the multicomponent ballmilling medium and the particle-stabilization effects of the surfactant and macromolecule. The former facilitates the penetration of the milling medium through the defects of particles and thus facilitates the fragmentation of particles and aggregations, the latter can prevent the agglomeration of the cracked particles.

**Key words** ultrafine cemented carbide; grinding and dispersion; surfactant effect; macromolecule stabilization effect; ballmilling technique

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50323008); 湖南省自然科学基金资助项目 (04JJ3084); 中国博士后科学基金资助项目 (2004036428); 中南大学博士后科学基金资助项目

收稿日期: 2004-08-02 修订日期: 2004-11-05

作者简介: 张立 (1965-), 女, 高级工程师, 博士。

通讯作者: 张立, 高级工程师; 电话: 0731-8876424 E-mail: zhangli@mail.pmnworld.cn

原料、工艺与设备是超细硬质合金制备过程中的3个关键点,如果没有较好地解决硬质合金制备过程中的工艺问题,即使采用优质的原料和先进的设备也无法生产出性能优异的合金<sup>[1]</sup>。而长期以来我国的硬质合金生产企业普遍对这一问题没有引起足够的重视。在硬质合金制备的关键工序,即混合料制备工序,基本上仍采用几十年不变的单一的湿磨介质,如酒精、汽油,等。超细颗粒因具有巨大的表面积和较高的表面能,产生团聚与氧化的倾向都是很大的。因此,在制备超细硬质合金的湿磨过程中,若不采取适当的措施阻止原生粒子(一次颗粒)的再次团聚,混合料的研磨、分散与混合效率将大受影响。在湿磨过程中,只有完全破坏并分散这种团聚,才能保证粉末组元之间的有效混合。硬质合金中WC的晶粒长大机制主要有液相重结晶(溶解-析出)与聚集再结晶<sup>[2-3]</sup>。当原料WC的粒度降低至超细范围时,聚集再结晶对晶粒长大的贡献应该引起足够的重视。因此,提高超细硬质合金混合料制备过程中的研磨与分散效率,使超细硬质合金原料(含晶粒长大抑制剂)得到充分破碎与分散,是获得组织结构均匀的超细硬质合金的前提条件之一。随着原料WC粒度的进一步降低,湿磨过程中的研磨与分散问题将变得更加突出。针对这一问题,本文作者已开发了一种硬质合金混合料制备新工艺<sup>[4]</sup>。采用此新工艺,成功地制备了组织结构均匀的WC-20Co-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超细硬质合金和板状晶强化的双模结构硬质合金<sup>[5]</sup>。下面本文作者将从脱蜡压坯断面WC与Co的分布状态、合金烧结体表面粘结相与WC硬质相的分布以及合金的组织结构等3个方面对新工艺的研磨与分散效率进行综合考察,并对新工艺研磨与分散效率的改善机理进行分析。

## 1 实验

为了便于实验观察与分析,实验采用中颗粒WC作为原料。所考察的合金成分为WC-8%Co(质量分数),原料WC粉的费氏粒度为2.97 μm,Co粉的费氏粒度为0.93 μm。编号为H0的混合料采用本文作者开发的新工艺<sup>[4]</sup>制备,即采用混合湿磨介质,石蜡基成形剂在混合料湿磨过程中掺入;编号为G8的混合料采用传统工艺制备,即采用单一的酒精湿磨介质,石蜡成形剂在混合料干燥后掺入;两种工艺的其他工艺参数均相同。压坯尺寸为6.1 mm × 6.1 mm × 42.5 mm。压坯的脱蜡与烧结在

真空炉内进行,烧结温度为1440℃,保温时间为90 min。

采用扫描电镜和X射线能谱仪对脱蜡压坯的断面与合金烧结体表面进行观察与分析;采用金相显微镜对合金的组织结构进行观察。

## 2 实验结果

### 2.1 压坯断面的观察与分析

采用两种不同工艺制备的压坯其断面形貌(二次电子形貌像)与Co的面分布如图1~4所示。Co面分布图中的亮点分布状态反映了Co的分布状态,对照同一视场Co的面分布图与压坯断面形貌可以对压坯断面的WC颗粒与Co颗粒进行分辨。由图1~4可以看出:传统工艺制备的压坯中存在未完全破碎与分散的、较粗大的WC颗粒或团粒以

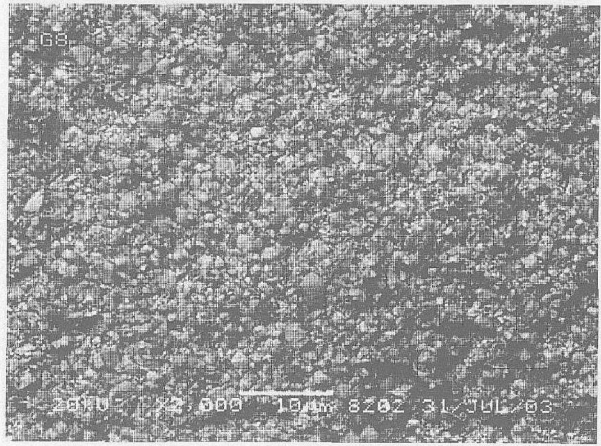


图1 传统工艺制备的压坯断面形貌

Fig 1 Cross section micrograph of green compact by conventional technique

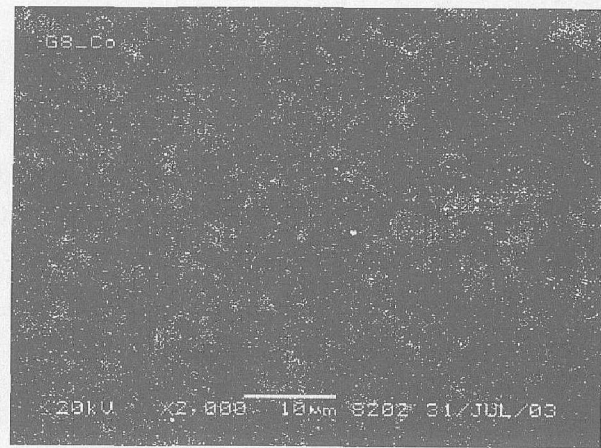


图2 图1所示区域中Co的面分布

Fig 2 Surface distribution of cobalt in area shown in Fig 1

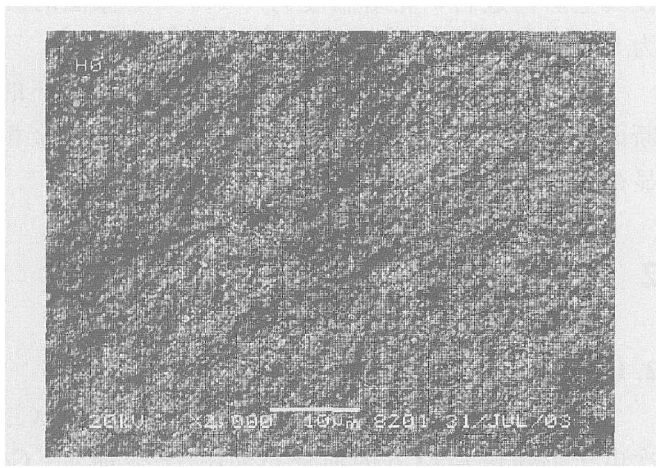


图 3 新工艺制备的压坯断面形貌  
**Fig 3** Cross section micrograph of green compact by new technique

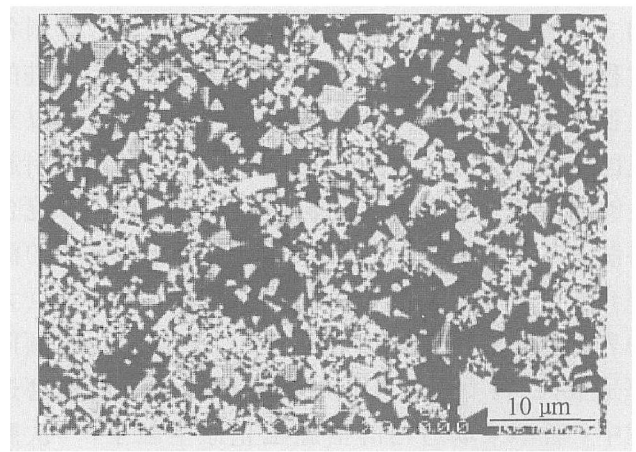


图 5 传统工艺制备的 WC-8% Co合金烧结体的表面形貌  
**Fig 5** Sinter skin micrograph of WC-8% Co alloy by conventional technique

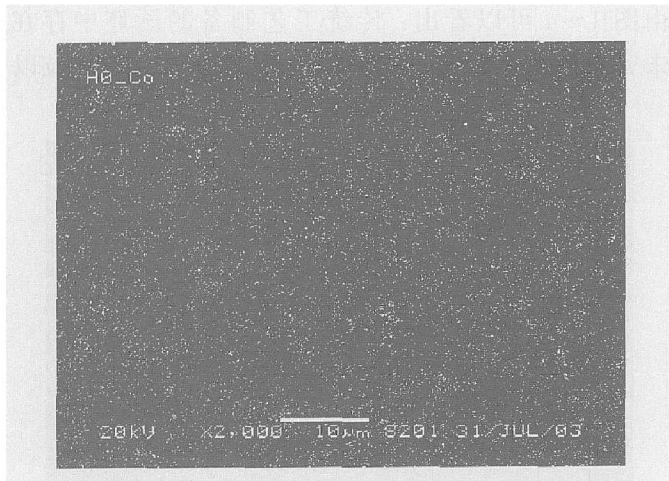


图 4 图 3所示区域中 Co的面分布  
**Fig 4** Surface distribution of cobalt in area shown in Fig 3

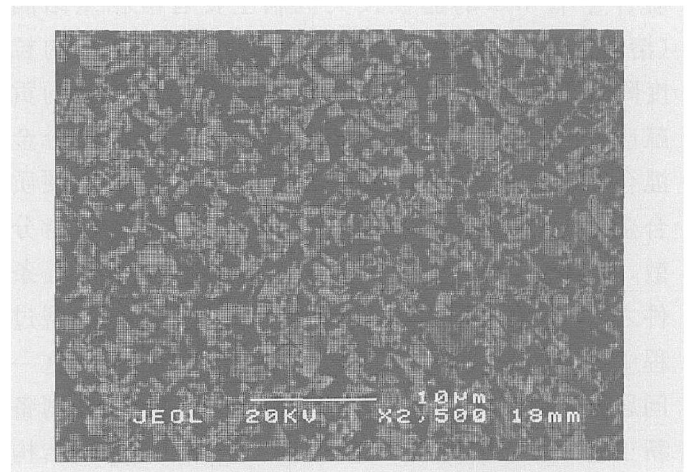


图 6 新工艺制备的 WC-8% Co合金烧结体的表面形貌  
**Fig 6** Sinter skin micrograph of WC-8% Co alloy by new technique

及较明显的 Co的团聚现象;而新工艺制备的压坯中 WC颗粒均匀细小,同时也不存在明显的 Co团聚现象。

## 2.2 合金烧结体的表面观察

合金烧结体表面观察分析法是一种同时观察硬质合金中粘结相与硬质相分布状态以及硬质相形貌的新方法<sup>[68]</sup>。采用两种不同工艺制备的 WC-8Co合金其烧结体表面的形貌(背散射电子成分像)分别如图 5和图 6所示。可以看出,传统工艺制备的合金其烧结体表面存在明显的粘结相(图中黑色相)与 WC硬质相(图中亮色相)的聚集现象,而新工艺制备的合金其烧结体表面粘结相与硬质相的分布比较均匀。

## 2.3 合金的组织结构观察

采用两种不同工艺制备的 WC-8% Co合金的组

织结构分别如图 7和图 8所示。可以看出,与传统工艺制备的合金相比,新工艺制备的合金其组织结构比较均匀,基本上无 WC晶粒夹粗与聚集现象。

## 3 讨论

如果在湿磨过程中 WC粉与 Co粉的原始聚集体没有得到较好地破碎与分散,容易造成烧结过程中 WC在 Co中的不均匀溶解与析出以及 WC的聚集长大,从而造成合金组织结构的不均匀。根据以上实验结果可以推断:与传统工艺比较,混合料制备新工艺可显著提高湿磨过程中的研磨与分散效率,使 WC颗粒得到充分破碎,使 WC和 Co的团聚体得到均匀分散,从而提高了合金中 WC硬质相与粘结相分布的均匀性。下面将对这一现象进行分析与讨论。

混合有机溶液体系的表面张力既可以通过理论



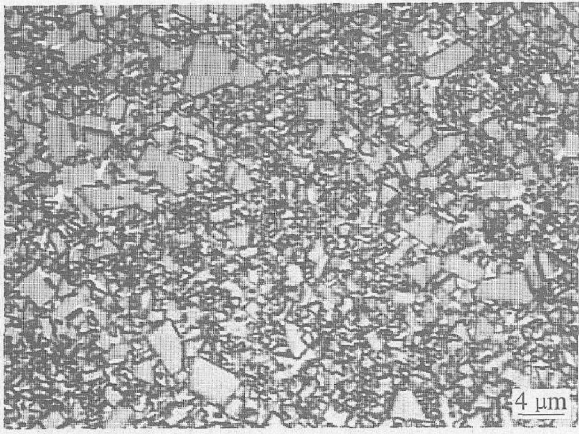


图 7 传统工艺制备的合金金相照片

Fig 7 Microstructure of WC-8% Co alloy by conventional technique

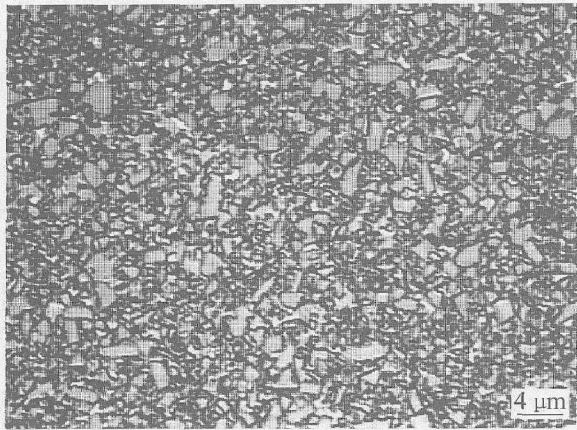


图 8 新工艺制备的合金金相照片

Fig 8 Microstructure of WC-8% Co alloy by new technique

计算获得<sup>[9]</sup>, 又可通过实际测量直接获得。采用毛细管法对本实验所选用的混合湿磨介质体系表面张力的测量结果表明, 通过调整体系成分, 可以使体系的表面张力较原始组员的表面张力降低 15% 以上, 产生较明显的表面活性剂效应。

表面张力与衡量液体对固体润湿度与  $\cos \theta$  之间的关系可由杨氏公式<sup>[10]</sup>表示:

$$\cos \theta = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg} \quad (1)$$

式中  $\sigma_{sg}$ 、 $\sigma_{sl}$ 、 $\sigma_{lg}$  分别为固气、固液与液气的表面张力;  $\theta$  为接触角。

由式 (1) 可知, 接触角  $\theta$  随液体介质表面张力的降低而降低。由于液体介质对固相的润湿性随接触角降低而改善, 因此湿磨液体介质表面张力的降低可以改善液体介质对固相的润湿性, 促进湿磨介质在粉末颗粒缺陷处的渗透, 提高湿磨过程的研磨破碎效率。

粉末颗粒在液体介质中的分散包括以下 3 个过程<sup>[11]</sup>: 1) 粉末颗粒在液体介质中的润湿; 2) 团聚体在机械力的作用下被分散成独立的原生粒子或较小的团聚体; 3) 将一次颗粒或较小的团聚体稳定, 阻止其再次发生团聚。

在一定的湿磨时间范围内, 随着湿磨时间的增加, 粉末颗粒不断被破碎, 粒度不断降低, 同时随着料粒粒度的降低, 体系中料粒的比表面积与表面能也不断增加, 料粒产生团聚的倾向也随之增大<sup>[12]</sup>。使原生粒子或较小的团聚体在悬浮液中稳定的手段主要有:

1) 离子稳定<sup>[13]</sup> 在液体中加入某些电解质, 这些电解质电解后产生的离子对原生粒子产生选择性吸附, 使粒子带正电荷或负电荷。两个带有同种电荷的粒子在布朗运动过程中会产生排斥作用, 阻止凝聚发生。

2) 表面活性剂稳定<sup>[14]</sup> 表面活性剂在粒子外围形成一薄壳层, 这一薄壳层增大了两粒子之间的距离, 减少了范德华引力的交互作用, 从而使分散体系得以稳定。在实践中, 通过选择适当的表面活性剂使粒子在悬浮液中稳定常常非常有效。

3) 高分子稳定<sup>[15]</sup> 高分子能够在粒子表面形成一吸附层, 减少范德华力的作用, 同时, 这种高分子聚合物在粒子表面吸附还会产生一种新的排斥力-空间位阻斥力。吸附了高分子的粒子在相互接近时会产生两种情况: ① 吸附层被压缩而不发生相互渗透; ② 吸附层能发生相互渗透与相互重叠。这两种情况都将导致体系能量升高, 自由能增大。第一种情况由于高分子失去结构熵而产生熵斥力位能; 第二种情况由于重叠区域浓度升高而产生渗透斥力位能和混合斥力位能。因此, 吸附高分子的原生粒子如果再发生团聚将非常困难。

从湿磨后混合料料浆的状态来看, G8 混合料料浆中酒精与粉末为混合状态, 而 H0 混合料料浆为胶体状态。由此可以判断, 混合湿磨介质组员之间以及混合湿磨介质与高分子石蜡基成形剂之间交互作用的结果产生了表面活性剂稳定与高分子稳定效应。

## 4 结论

1) 脱蜡压坯断面 WC 与 Co 的分布、合金烧结体表面粘结相与硬质相的分布以及合金组织结构的对比研究结果表明, 与传统工艺比较, 混合料制备新工艺可显著提高湿磨过程中的研磨与分散效率,

使 WC 颗粒得到充分破碎, 使 WC 和 Co 的团聚体得到均匀分散, 因而提高了合金中 WC 与粘结相分布的均匀性。

2) 新工艺的研磨与分散机理是: 通过混合湿磨介质的表面活性剂效应, 促进湿磨介质在粉末颗粒缺陷处的渗透, 从而促进粉末颗粒的破碎与团聚体的分散; 通过表面活性剂稳定与高分子稳定的作用, 阻止湿磨过程中粉末的团聚。

## REFERENCES

- [ 1 ] G ille G, Szesny B, Dreyer K, et al. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts[ J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20( 1): 3- 22
- [ 2 ] Yamamoto T, Ikuhara Y, Watanabe T. High resolution microscopy study in  $C_{13}C_2$ -doped WC-Co[ J]. Journal of Material Science, 2001, 36: 3885- 3890
- [ 3 ] Yamamoto T, Ikuhara Y, Sakuma T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC-Co compound[ J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2000, 1(2): 97- 104
- [ 4 ] 张立, Schubert W D, 黄伯云. 超细硬质合金混合料的制备与制粒技术[ J]. 硬质合金, 2003, 20(3): 129- 132  
ZHANG Li, Schubert W D, HUANG Baiyun. Technology of milling and granulation of ultrafine cemented carbide[ J]. Cemented Carbide, 2003, 20(3): 129- 132
- [ 5 ] ZHANG Li, CHEN Shu, Schubert W D, et al. Microstructure and properties of WC-20Co-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cemented carbide by hot-press and liquid phase sintering[ J]. Journal of Central South University of Technology( English Edition), 2004, 11(2): 119- 123
- [ 6 ] Schiesser R, Schubert W D, Lux B. Formation of WC platelet out of sub-stoichiometric WC-Co precursors[ A]. Proceedings of the International Conference DF PM 2002, Deformation and Fracture in Structural PM Materials[ C]. Slovak MR SAS Kóšice, 2002, 131- 136
- [ 7 ] 张立, Schubert W D, 黄伯云. 含稀土硬质合金的表面观察[ J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003, 34(5): 467- 471  
ZHANG Li, Schubert W D, HUANG Baiyun. Surface observation of rare earth doped cemented carbide[ J]. Journal of Central South University of Technology( Natural Science), 2003, 34(5): 467- 471
- [ 8 ] ZHANG Li, Schubert W D, CHEN Shu, et al. Rare earth enrichment phenomenon during sintering process of grainy hardmetal[ J]. Materials Science and Engineering A, 2004, A384(1- 2): 395- 401
- [ 9 ] Joel E, Ali M G. Surface tension prediction for liquid mixtures[ J]. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1998, 44( 10): 2324- 2332
- [ 10 ] 李世丰, 张永光. 表面化学[ M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991. 56- 57.  
LI Shi-fen, ZHANG Yong-guang. Surface Chemistry[ M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991. 56- 57.
- [ 11 ] Tadros T F. Industrial applications of dispersions[ J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1993, 46: 1- 47.
- [ 12 ] Watson M J, Chan H M. Effects of milling liquid on the reaction-bonded aluminum oxide process[ J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81( 8): 2050- 2060
- [ 13 ] James R O. Characterization of colloids in aqueous systems[ J]. Advances in Ceramics, 1987, 21: 349- 410
- [ 14 ] Johnson R E, Marrison W H. Ceramic powder dispersion in non-aqueous systems[ J]. Advances in Ceramics, 1987, 21: 323- 348
- [ 15 ] Napper D H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion[ M]. New York: Academic Press, Inc., 1983

(编辑 何学锋)