

用磁性法测定两相 WC-Co 硬质合金的碳含量^①

刘寿荣

(天津硬质合金研究所, 天津 300222)

摘 要 论述了用 $4\pi\sigma$ 测定两相 WC-Co 硬质合金碳含量的方法和原理。结果表明, 用 $4\pi\sigma$ 鉴定 WC-Co 合金碳含量的两相区范围作为质量控制目的切实可行。由于影响 $4\pi\sigma$ 的因素较多, 精确测定 WC-Co 合金两相区内碳含量需要预先确定试样的结构状态, 并作出相应状态下的合金 $4\pi\sigma$ - X_C 校准曲线, 测定精度为万分之二。

关键词 WC-Co 硬质合金 碳含量 比饱和磁化强度 $4\pi\sigma$

同其他方法相比, 测定硬质合金的 $4\pi\sigma$ 以确定其碳含量是既方便又灵敏的非破坏性检验方法, 因而已为各主要硬质合金生产厂家采用。虽然 $4\pi\sigma$ 测定精度较高 (SM-8100 型仪为 0.5%, KRUPP 型仪为 1.0%), 但因所用测试仪器设计原理和测定方法不同, 各厂家的磁性数据间符合性差; 由于影响因素较多, WC-Co 硬质合金的 $4\pi\sigma$ 与碳含量间不存在单一性对应关系^[1-2], 只有在极其相似的条件下列样时才能得到高的测碳精度^[3-4], 因而受到了限制。

本工作在兼顾诸影响因素的前提下论述用 $4\pi\sigma$ 测定两相 WC-Co 合金碳含量的原理并讨论其实用性。

1 测定原理

WC-Co 硬质合金的磁饱和值取决于其中 γ 相的磁矩并主要受 γ 相含量和 γ 相成分制约, 但 γ 相分布 (WC 晶粒度及分布) 和 γ 相结构的影响不容忽视^[1-2]。两相区内 WC-Co 合金 γ 相成分取决于合金碳含量, 因此, 通过选用原料和控制混料及烧结工艺条件造成 γ 相含量、 γ 相分布和 γ 相结构组成基本相同时便可用 $4\pi\sigma$ 鉴定 WC-Co 合金的碳含量。

两相 WC-Co 合金碳含量 X_C 、标称钴含量

X_{Co} 、 γ 相含量 X_γ 、 γ 相中 W 和 C 的固溶度 x_W 和 x_C (wt.-%) 间有如下关系^[5]:

$$\begin{aligned} X_\gamma &= (X_C - 0.0613)/(x_C - 0.0613) \\ &= [x_C - 0.0653x_W + (1 - x_W - x_C)/X_{Co}]^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} X_C &= 0.0613 + (x_C - 0.0613)X_\gamma \\ &= 0.0613 + (x_C - 0.0613) \\ &\quad \div [x_C - 0.0653x_W \\ &\quad + (1 - x_W - x_C)/X_{Co}] \end{aligned} \quad (2)$$

在两相区高碳端 (H.C. 合金), 合金处于 Co-WC 截面上, 符合 WC 的理论碳含量且 γ 相中 W 和 C 的固溶度具有同样原子比且 $x_C = 0.005$ ^[6-7], 故有

$$\begin{aligned} X_{\gamma,H} &= X_{Co}/(1 - x_W - x_C) \\ &= 1.09X_{Co} \end{aligned} \quad (3)$$

$$X_{C,H} = 0.0613(1 - X_{Co}) \quad (4)$$

在两相区低碳端 (L.C. 合金) 则有

$$X_{\gamma,L} = X_{Co}/(0.865 + 0.007X_{Co}) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} X_{C,L} &= (1 - 1.28X_{Co} + 0.155X_{Co}^2) \\ &\quad \div (16.5 - 2.08X_{Co} - 0.0179X_{Co}^2) \end{aligned} \quad (6)$$

几种典型牌号 WC-Co 合金两相区高低碳端值如表 1。

两相 WC-Co 合金的磁饱和值

$$4\pi\sigma = 4\pi\sigma^* \cdot X_\gamma \quad (7)$$

① 收稿日期: 1993-07-05; 修回日期: 1993-10-05

表1 WC-Co 硬质合金两相区高低碳端
对应的碳含量(wt.-%)

牌号	WC-3Co	WC-6Co	WC-8Co	WC-10Co	WC-15Co	WC-20Co
X_{Co}	3	6	8	10	15	20
X_C	0.0595 0.0585	0.0576 0.0564	0.0564 0.0550	0.0552 0.0536	0.0521 0.0502	0.0490 0.0466
ΔX_C	0.0010	0.0012	0.0014	0.0016	0.0019	0.0024

其中 $4\pi\sigma^*$ 是当合金的碳含量为 X_C 、 γ 相成分为 x_w 和 x_c 和特定 γ 相分布状态及特定 γ 相结构状态(简称“组态”)下纯 γ 相的比饱和磁化强度,在一定组态下在两相区范围内,它随 X_C 或 x_w 、 x_c 的变化而改变。

按照 ISO4499-1978(E), WC-Co 硬质合金的 WC 晶粒度分为粗、中和细三级。在每级合金中由 WC 晶粒度引起的 γ 相分布的变化从而导致 $4\pi\sigma$ 的改变不大。同时, WC-Co 合金 γ 相中 β - γ 的比例一般为 70% ~ 100%^[8], 故可将 γ 相结构组成分为 β - γ 70% ~ 80%、80% ~ 90%、90% ~ 100% 三级,在每级内合金 $4\pi\sigma$ 的差异不大。如此,可将每种牌号 WC-Co 合金按照 WC 晶粒度和 γ 相结构组成分为九种组态。

由(2)和(7)可得:

$$X_\gamma = 4\pi\sigma / (4\pi\sigma^*)$$

$$X_C = 0.0613 + (x_c - 0.0613)$$

$$\times 4\pi\sigma / 4\pi\sigma^* \quad (8)$$

由(8)式根据实测 $4\pi\sigma$ 值求解两相合金的 X_C 时须预先求得相应组态下的 $4\pi\sigma^*$ 值和 x_c , 这是与三相合金不同的。由于 $4\pi\sigma^*$ 和 X_C 有关并且在两相区内合金的 $4\pi\sigma$ 同 X_C 不呈线性关系^[1], 欲求得 X_C 须采用实验方法(如化学分析定 X_C 对照测定 $4\pi\sigma$ 值)实测每种牌号合金相应于特定组态下的 $4\pi\sigma$ - X_C 校准曲线备用。

相应于两相区高低碳端合金 $4\pi\sigma$ 值为

$$4\pi\sigma_H = 4\pi\sigma_H^* \cdot X_{Co} / (1 - 16.3x_c) \\ = 1.09X_{Co} \cdot 4\pi\sigma_H^* \quad (9)$$

$$4\pi\sigma_L = 4\pi\sigma_L^* X_{Co} / (0.865 \\ + 0.007X_{Co}) \quad (10)$$

$$\text{故 } 4\pi\sigma_H^* = 0.919 \cdot 4\pi\sigma_H / X_{Co} \quad (11)$$

$$4\pi\sigma_L^* = (0.865 + 0.007X_{Co})$$

$$\times 4\pi\sigma_L / X_{Co} \quad (12)$$

取一定组态的某种牌号合金试样,测定相应的 $4\pi\sigma_H$ 和 $4\pi\sigma_L$, 由(11)、(12)式求得 $4\pi\sigma_H^*$ 和 $4\pi\sigma_L^*$, 作为相应于该种组态的所有牌号(不同 X_{Co}) 两相 WC-Co 高低碳合金纯 γ 相的 $4\pi\sigma$ 标定值待用。而相应于该种组态的各种牌号两相 WC-Co 高低碳合金的 $4\pi\sigma$ 标定值 $4\pi\sigma_H$ 和 $4\pi\sigma_L$ 都可分别由(9)和(10)式求出。

硬质合金的生产通常是按照原料来源和产品品种按一定周期组织的,因而在每一周期内,同种牌号合金制品的原料和制备工艺稳定,因而合金中 WC 晶粒度和 γ 相结构组成均处于同一组态内。同时,例行的金相分析和 X 射线结构分析只须测定个别试样即能确定该生产周期内合金的组态。如此,通过 $4\pi\sigma$ 测定即可方便地根据同相应组态和牌号的 $4\pi\sigma_H$ 和 $4\pi\sigma_L$ 标定值进行比较,判断被测制品材料是否处于两相区碳含量范围内或偏离程度。欲精确测定碳含量则须对照预先制得的相应牌号和相应组态下的 $4\pi\sigma$ - X_C 校准曲线。

2 讨论

2.1 物理量选择

饱和磁化强度 M_s 和磁力线穿过试样中铁磁质的体积分数成正比,其值和试样的致密度 ρ 有关,因而 WC-Co 合金的 M_s -Co(wt.-%) 关系即使在相同组态下也不是线性的^[1]。但是 $4\pi\sigma = M_s / \rho$ 就消除了致密度的影响(WC-Co 合金的密度 ρ 同标称钴含量间不呈线性关系),它代表 γ 相的固有特性并决定于被外磁场磁化到饱和状态的试样单位质量的磁矩。 M_s 和 $4\pi\sigma$ 同两相 WC-Co 合金标称钴含量的关系如图 1 所示。其中 $4\pi\sigma$ - X_{Co} (wt.-%) 关系接近线性,因为严格讲只有在 γ 相组态一定的条件下 $4\pi\sigma$ - X_γ (wt.-%) 关系才呈线性,由于合金化,部分 WC 以单原子形式固溶于 γ 相中,因而两相合金中 X_γ (wt.-%) 稍高于 X_{Co} (wt.-%)。故用 $4\pi\sigma$ 比用 M_s 更能有效地表征 WC-Co 合金的磁

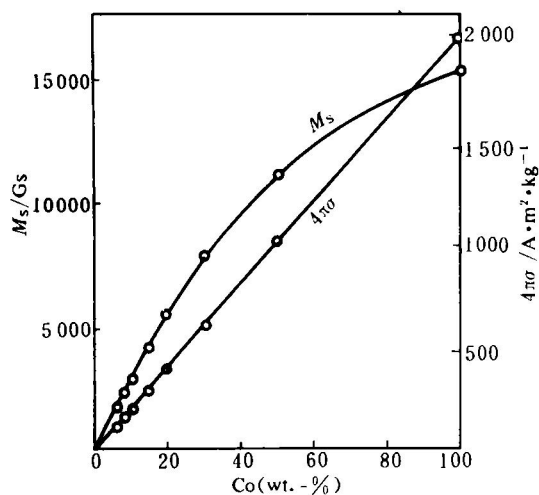


图1 M_s 和 $4\pi\sigma$ 作为 WC-Co 合金磁性量度之比较

性状态。

2.2 测量精度

SM-8100 型仪和 KRUPP 型仪可直接测得 $4\pi\sigma$, 精度分别为 0.5% 和 1.0%, 能进行方便迅速地非破坏性质量控制。也有在 CL₆₋₁ 型直流磁性测定仪上附加充磁线圈进行硬质合金 M_s 绝对值测定的, 由于对试样的几何尺寸和形状有严格限制, 需要加工试样, 因而达不到非破坏性检定目的, 且因测量尺寸和为求得 $4\pi\sigma$ 值而测定密度的操作中在原仪器设计误差的基础上又引入了附加误差。同时, 试样加工形变应力会造成部分 γ 相结构变化以及无法测定小样品和不规则样品 (SM-8100 型、KRUPP 型仪可测纯钴质量到 1mg, 也可方便地测定粉末样品), 因而该充磁线圈有待改进设计。

考虑到 WC-Co 合金两相区碳含量宽度很窄, 如 WC-20Co 合金为 0.0024, 为此要求测碳精度为万分之一。相当于 WC-20Co 合金两相区高低碳合金 $4\pi\sigma$ 变化量为 40 A·m²/kg, 即万分之一的碳含量变化可导致 1.67 A·m²/kg 的 $4\pi\sigma$ 改变量, 对于 1.0% 和 0.5% 的 $4\pi\sigma$ 测定精度而言 (WC-20Co 合金的 $4\pi\sigma$ 值为 370 A·m²/kg) 则测碳精度分别为 0.02% 和 0.01%, 因此能满足精度要求。

2.3 实用性

据上述, 为判断 WC-Co 合金碳含量是否处于两相区范围内或者偏离程度, 只须将实测 $4\pi\sigma$ 值与预先测得的相应牌号和相应组态的两相高低碳合金 $4\pi\sigma$ 标定值 $4\pi\sigma_H$ 和 $4\pi\sigma_L$ 比较即可。故用 $4\pi\sigma$ 作为合金碳含量的质量控制判据切实可行。欲精确测定两相 WC-Co 合金的碳含量则需要同预先制得的 $4\pi\sigma-X_c$ 校准曲线相对照。倘若随意送检制备工艺不详的 WC-Co 合金样品即使已知其合金牌号也由于合金组态未知而难以根据 $4\pi\sigma$ 值判断其碳含量。所以, 用 $4\pi\sigma$ 鉴定两相 WC-Co 合金碳含量只能是有条件和有限度地应用。

应用实例: 在某生产周期内, WC-20Co 合金试样的组态为

$$d_{WC} = 1.31 \mu m, \beta-Co = 100\%,$$

$$4\pi\sigma_H^* = 1804 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}, 4\pi\sigma_L^* = 1525 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg},$$

$$\text{因而有 } 4\pi\sigma_H = 393 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg} (X_c = 0.0490), 4\pi\sigma_L = 352 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg} (X_c = 0.0466)。$$

若某样品 $4\pi\sigma = 370 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 则说明其碳含量在两相区范围内且 $X_c = 0.0476$, 接近化学分析结果的 0.0474。

3 结 论

在原料和制备工艺基本稳定的情况下, 用 $4\pi\sigma$ 鉴定 WC-Co 硬质合金的碳含量范围作为质量控制目的是方便有效的, 为此须预先测定相应于一定 γ 相分布和 γ 相结构状态下两相高低碳合金纯 γ 相的 $4\pi\sigma$ 标定值 $4\pi\sigma^*$ 。要想精确测定两相 WC-Co 合金的碳含量首先要预先测定不同牌号合金于相应 γ 相结构和分布状态下 $4\pi\sigma-X_c$ 校准曲线。用本方法测定两相 WC-Co 合金碳含量精度可达万分之二。用 $4\pi\sigma$ 不能有效地直接测定任意送检的制备工艺不详的硬质合金样品的碳含量。

(下转 92 页)

mm×2500mm的方铸锭和 d 405mm以下的圆铸锭,其方铸锭的单个重量可达2吨。并且摸索了某含锂铝合金一套完整的铸造工艺制度如表1和表2所示。

表1 某含锂铝合金方铸锭铸造工艺

200 mm×1 200 mm×2 500 mm

铸造温度 /℃	铸造速度 /mm·min ⁻¹	总水压 /MPa	二次水压 /MPa	铺底	回火
680~ 690	60~ 65	0.04~ 0.045	0.020~ 0.025	+	+

表2 某含锂铝合金圆铸锭铸造工艺

规格 /mm	铸造速度 /mm·min ⁻¹	水压 /MPa	铺底	回火
d 270	30~35	0.020~0.025	+	+
d 360	20~25	0.015~0.020 二次水<0.008	+	+
d 405	15~20	0.018~0.020 二次水<0.010	+	+

* 铸造温度: 730~740℃

采用氩气保护铸造生产的含锂铝合金铸锭经低倍组织分析与检查,未发现气孔、疏松等冶金缺陷,其铸锭的内部质量良好。用氩气保

护铸造生产的含锂铝合金铸锭分别经压延、挤压、锻造等加工工艺试制的各种板材、棒材、型材、锻件等制品,通过用户对各种制品的性能检验,均达到国外同类产品的技术指标。

3 结论

(1) 含锂铝合金熔炼时采用46%LiCl和54%KCl配制的熔剂具有良好的保护效果,能降低锂的烧损,提高锂的实收率,其锂的烧损率可控制在每小时0.04%左右

(2) 含锂铝合金在铸造时采用氩气保护铸造有良好的保护效果,可生产无气孔、疏松等冶金缺陷的方、圆铸锭,提高铸锭的内部质量,其方铸锭的单个重可达2t。

(3) 用氩气保护铸造生产的含锂铝合金铸锭经不同加工工艺试制的板材、棒材、型材、锻件等制品的性能均可达到国外同类合金产品的技术指标。

(上接81页)

参考文献

- 1 Liu Shourong. Rare Metals, 1993, 12(4): 305-307.
- 2 Liu Shourong. Hard Metals & Hard Materials, 1994, 2(1): 22-25.
- 3 Lardner E, Wood G A. Metal Powder Report, 1980, 35: 287.
- 4 肯尼思 J A, 布罗克斯(著). 株洲硬质合金厂情报科(译), 世界硬质合金指南与手册. 株洲: 1982. 59.
- 5 刘寿荣, 郝建民. 稀有金属材料与工程, 1991, 20(2): 62.
- 6 株洲硬质合金厂. 硬质合金的生产. 北京: 冶金工业出版社, 1974. 277.
- 7 株洲硬质合金厂. 国外硬质合金. 北京: 冶金工业出版社, 1976. 513.
- 8 Liu Shourong. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1993, 3(2): 51-57.