

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2018.02.007

# 烧结工艺对破碎再生料硬质合金性能的影响

刘先柱, 沈志农, 龚 静, 吴炳辉, 高明凯, 孙文康

(湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 根据不同的烧结温度, 对 YG8 破碎再生料进行不同的对照试验。采用湿磨、干燥、压制以及不同烧结温度的粉末冶金方法, 得到不同烧结温度下的合金试样; 对试样分别进行各项物理性能测定和金相观察, 收集数据并进行分析。结果表明: 在一定范围内, 硬质合金破碎再生料的各项物理指标均随着烧结温度的升高而先升高后降低, 并在烧结温度为 1 410 °C 时综合性能达到最佳。

**关键词:** 烧结温度; 硬质合金; 破碎料

**中图分类号:** TF123.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2018)02-0038-05

## Effects of Sintering Process on the Properties of Broken Regenerated Cemented Carbide

LIU Xianzhu, SHEN Zhinong, GONG Jing, WU Binghui, GAO Mingkai, SUN Wenkang

(College of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** According to different sintering temperatures, different control tests have been carried out for YG8 crushing and regenerating materials. The alloy samples at different sintering temperatures can be obtained by wet milling, drying, pressing and sintering temperature, followed by the collection and analysis of the physical properties and metallographic observation of the samples. The results show that within a certain range, all physical indexes of cemented carbide broken recycled material increase first and then decrease with the sintering temperature, with the best comprehensive performance at 1 410 °C as the sintering temperature.

**Keywords:** sintering temperature; cemented carbide; crushing material

## 0 引言

硬质合金最先以工具材料的形式出现, 由于其具有较高的抗弯强度、良好的耐磨性、热膨胀系数小和抗冲击等特点, 至今仍是制造业比较重要的材料之一, 在交通运输业、建筑、采矿等重要领域都有应用。随着国内外经济的不断发展, 对于硬质合金的需求量

也随之加大。“十一五”期间, 我国硬质合金产量增长了 37.5%; 2010 年, 我国硬质合金的总产量达 2.2 万 t; 2013 年达 2.5 万 t, 约占全球总产量的 38%。近年来, 许多国家把硬质合金废料作为宝贵的第二资源, 以解决原料来源及降低硬质合金的生产成本, 因此非常重视硬质合金废料的回收及硬质合金的再生研究工作。

**收稿日期:** 2017-10-17

**基金项目:** 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湖工大教字[2015]5号-70)

**作者简介:** 刘先柱(1993-), 男, 湖南益阳人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为硬质合金工艺,

E-mail: 578773893@qq.com

**通信作者:** 沈志农(1964-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学高级工程师, 主要从事粉末冶金工艺研究,

E-mail: 775660841@qq.com

目前, 硬质合金的回收工艺应用比较广泛的有机械破碎法、锌熔法和电化学电解法。而机械破碎法是比较简单的方法之一, 它不改变硬质合金废料的化学组成, 也无须对钨和钴进行分离, 只需在对硬质合金废料作表面清洁处理后, 进行机械破碎和球磨, 即可得到与硬质合金的化学组成几乎相同的一种预合金粉末原料<sup>[1]</sup>。课题组使用这种硬质合金机械破碎再生料, 拟通过对烧结温度和时间的工艺控制制作出高品质的硬质合金。

## 1 实验

本课题研究烧结温度对硬质合金破碎再生料性能的影响, 采取控制变量法, 通过控制烧结温度分析温度对合金试样性能的影响, 通过配料、球磨、干燥、过筛、压制、烧结等工艺制造 A 类抗弯条。为了得到较为精准的数据, 每组先制取 20 根试样条, 最后每组取 5 根相对精准的试样条做结果分析。

材料抵抗外力作用下发生变形或破坏的能力称为材料的“强度”, 根据外力的形式分为: 抗弯强度、抗压强度、抗拉强度等<sup>[2]</sup>, 硬质合金以抗弯强度为主要检测指标。影响抗弯强度的因素主要有 3 种: 一是材料的特征, 包括硬质相的种类和粒度、合金含碳量、黏结相含量、添加剂等; 二是温度; 三是缺陷的数量及位置。

材料抵抗变形和磨损的能力称为硬度, 其测定时对微量塑性变形阻力为基础, 塑性愈低, 硬度越高。本实验采用的是洛氏硬度 (HRA) 测试方法。影响硬度的主要因素有 WC 粒度、硬质相含量、黏结相厚度等。

硬质合金的矫顽磁力反映了合金中含有金属铁磁性黏结相的厚度情况, 而合金的黏结相分布情况对合金的强度、硬度等性能有影响。影响硬质合金矫顽磁力的因素有碳化钨晶粒度、碳平衡、钴含量和研磨时间。矫顽磁力也会随合金中钴相的分散度增大和碳化钨晶粒尺寸的变细而增大。如果适当地提高烧结温度, 可以降低合金矫顽磁力。

硬质合金其理论密度 (真实密度) 是表示理论上单位体积材料的质量, 合金的理论密度可根据加和法则计算得出<sup>[3]</sup>:

$$d=100/(x/d_A+y/d_B), \quad (1)$$

式中:  $d$ 、 $d_A$ 、 $d_B$  分别为合金的理论密度、组元 A、B 的理论密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

$x$ 、 $y$  分别为组元 A、B 的质量分数。

由式 (1) 可计算出本实验所使用 YG8 的密度, 为  $14.71 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

实验用模具尺寸为  $5.2 \text{ mm} \times 43.4 \text{ mm} \times 6.1 \text{ mm}$ 。收缩系数比取 1.18。据此计算得压坯的尺寸为  $5.2 \text{ mm} \times 36.8 \text{ mm} \times 5.17 \text{ mm}$ 。单个产品的质量为  $14.5 \text{ g}$ 。

### 1.1 实验原料

#### 1.1.1 破碎再生料

由株洲誉华硬质合金有限责任公司提供破碎再生料, 其主要成分如表 1。

表 1 破碎再生料的主要化学成分

Fig. 1 Main chemical components (mass fraction) of broken regenerated materials

成分	Co	Fe	C	WC
质量分数 / %	8.2	0.21	5.54	<86

#### 1.1.2 主要辅助材料

1) 研磨介质。本实验采用酒精作为研磨介质, 其优点是能很好地与粉末结合、毒性较小、挥发的温度不高。

2) 成型增塑剂。本实验选用聚乙二醇溶液 (polyethylene glycol, PEG)。

3) 辅料。选用石墨、填料等作为烧结时的辅料。

### 1.2 实验设备

行星球磨机, 长沙天创粉末有限公司; Y41-25 液压机, 山东锻压机床厂; 真空烧结一体炉, 株洲迪远硬质合金工业炉有限公司; 洛氏硬度计及抛光机, 山东莱州仪器公司; 8Vms-2000 型金相图像分析系统, 日本电子。

### 1.3 制备工艺

#### 1.3.1 湿磨

湿磨使 YG8 破碎再生料的粒度更加细化, 粒度分布均匀。湿磨一般分为 2 种: 滚动球磨和搅拌球磨。本实验采用滚动球磨, 而影响滚动球磨效果的工艺参数有: 磨筒转速、球料比、研磨介质、研磨时间等<sup>[4]</sup>。不同的工艺参数对性能的影响也不同, 具体研磨数据如表 2 所示。

表 2 湿磨工艺参数

Fig. 2 Wet grinding process parameters

牌号	湿磨机转速 /	硬质合金球		装料量 /	酒精加量 /	研磨时间 /
	( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\phi/\text{mm}$	质量 / g	g	L	h
YG8	36	12~18	1 000	200	0.06	36

#### 1) 磨筒转速

临界转速  $n_{\text{临}}$ , 从能量守恒定律可推导出

$$n_{\text{临}} = \frac{42.4}{\sqrt{D}}, \quad (2)$$

式中:  $n_{\text{临}}$  的单位为  $\text{rad}/\text{min}$ ;

$D$  为滚动球磨筒的内径,  $\text{m}$ 。

已有经验表明: 当需要以冲击破碎物料时, 转

速选  $75\% n_{\text{临}}$  为宜；当需要以研磨方式加工物料时，转速选  $60\% n_{\text{临}}$  为宜。本实验选取  $75\% n_{\text{临}}$  的转速。

#### 2) 球料比

球料比是指装入球磨机研磨体的质量与粉料质量之比。一般情况下采用 (3~5): 1；本实验球料比采用 4:1。

#### 3) 研磨介质的用量

本实验采用湿磨，当选择无水酒精作为液体介质。经验表明，研磨介质的添加量以 1 kg 粉末加 0.3~1.0 L 为宜，

#### 4) 研磨时间

要使粒料具有一定的组织结构和性能，不同合金牌号需要的研磨时间是不同的。根据不同的 WC 晶粒度选择不同的球磨时间，本实验参照某国营大厂工艺，确定研磨时间为 36 h。

### 1.3.2 干燥

干燥的目的是将球磨后的混合料和研磨介质（酒精）分离；球磨静置后，抽取干净的酒精并回收。常见的料浆干燥工艺有：常压干燥、真空干燥、喷雾干燥和振动干燥等。由于条件有限，本实验采用鼓风干燥，设置干燥温度为  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，时间为 2~3 h。

### 1.3.3 过筛

混合料干燥后，大部分成块状，为了不影响压制结果，一般通过过筛使混合料变得松散，并且去除浆料在干燥时可能产生的少量氧化结块料，减少物料氧化。经过压碎、均匀化以及脱筛处理后，才能通过正常压制获得“不脏化”的压坯<sup>[5]</sup>。本实验采用 80 目筛，其孔径为 20 mm。称量过筛后的混合料质量，并记录数据。

### 1.3.4 掺胶

为了增加压制品的强度和改善混合料的压制成型性能，在压制前加入 PEG 溶液，搅拌均匀，经过干燥和过筛得到的粉末即可压制。本实验加入 PEG 溶液的量为 1 kg 加入 6~10 mL，在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度条件下干燥；用 80 目的分析筛过筛。

### 1.3.5 压制

为了使粉末成型并达到预期的性能，需要对一定量的粉末进行压制。而影响压制成型因素的工艺参数主要有：压缩比、收缩系数、压坯的孔隙度和压坯的单重稳定性等。本实验压制的 A 型试样为（宽）5 mm ×（高）5 mm ×（长）35 mm，每组 20 根实验条。

### 1.3.6 烧结

硬质合金的烧结，通常指硬质合金半成品（合格的压坯）经过一系列高温处理，得到所要求的化学成份、组织结构和性能等的过程。烧结的方法主要有氢

气烧结和真空烧结，本实验烧结设备采用真空烧结一体炉，其相对氢气烧结的优点有：一是炉内气氛稳定，能减小氢气烧结炉中杂质对合金的污染；二是可改善黏结相和硬质相的湿润性；三是烧结产品表面清洁，有利于烧结的后续处理（焊接、涂层）；四是提高原料 WC 总碳。

制定烧结工艺的步骤大致分为以下几个阶段。

#### 1) 真空脱胶预烧阶段（室温~ $1\ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）

此阶段温度逐步升高，第一步：室温~ $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，解吸阶段；第二步： $370\text{~}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，排除残留胶阶段；第三步： $400\text{~}1\ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，预烧阶段。

在排胶阶段，升温速度较慢并保温，避免产品出现裂纹；预烧时，压块中的氧化物被压块内的游离碳和 WC 中的碳还原，反应从  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始，随温度升高而加剧，使制品脱碳；从  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  到预烧温度要采用快速升温，升温速率约  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；至预烧温度后，在预烧温度下保温 30~40 min。

#### 2) 烧结阶段（ $1\ 150\text{~}1\ 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）

从预烧温度到烧结温度的升温速率不能过快，升温速率一般是  $150\text{~}250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，若升温太快容易导致产品变形。到达烧结温度后，为了保持炉膛加热区温度均匀，完成产品结构调整，需要保温，保温时间一般为 60~80 min。

#### 3) 冷却阶段（烧结温度~室温）

冷却速度会影响合金的结构和内应力等。在烧结保温结束后，应在抽真空下切断电源，使炉温降至  $1\ 000\text{~}1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在  $1\ 000\text{~}1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前，合金的结构、相成分和内应力已经定型。

设置对照试验组，在烧结阶段，其温度设置为  $1\ 390, 1\ 410, 1\ 430, 1\ 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；其余阶段设置的时间和温度都一样。

根据本实验要求所设计的烧结工艺曲线见图 1。

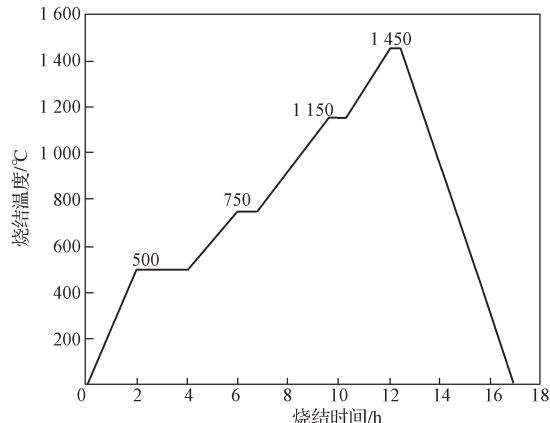


图 1 硬质合金真空烧结工艺曲线

Fig. 1 Curve diagram of cemented carbide vacuum sintering process



## 2 检测结果与分析

### 2.1 烧结温度对合金物理性能的影响

对4组烧结样品分别进行硬度、密度、抗弯强度等检测, 所得结果如表3所示。

表3 合金物理性能检测结果

Table 3 Test results of physical properties of alloys

试样编号	HRA	密度 / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	抗弯强度 / ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	孔隙度	矫顽磁力 / ( $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ )	烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$
a#	88.5	14.33	2 730	A02B01	13.9	1 390
b#	89.1	14.43	2 905	A02B00	14.9	1 410
c#	88.6	14.33	2 710	A02B00	14.0	1 430
d#	88.1	13.97	2 630	A02B02	13.0	1 450

分析表3中的数据可知: 随着烧结温度的升高, 试样的硬度、密度、抗弯强度先随之增大, 在1 410  $^{\circ}\text{C}$ 后则随之减小; 在钴含量相同的条件下, 随着烧结温度的升高, 矫顽磁力增加, 出现峰值后则开始变小, 其中矫顽磁力和抗弯强度变化较为明显, 硬度和孔隙度的变化不大。

根据铃木寿新强度理论<sup>[6]</sup>及赵万军等<sup>[7-8]</sup>的相关研究表明: 孔隙尺寸的大小、断裂源的分布情况和WC平均晶粒度及均匀性对合金的强度有很大的影响。

由于1 390  $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度偏低, 导致黏结相的流动性不够好, Co相分配不均匀, 不能很好地消除Co池、孔隙等缺陷, 导致a#试样的合金密度、抗弯强度值偏低。

样品在1 410  $^{\circ}\text{C}$ 烧结时, 温度升高, 液相增加, 黏结相向孔隙迁移的驱动力提高, 黏结相的流动性加强, Co相厚度均匀, 合金晶粒尺寸分布平均, Co池、孔隙的消减, 使压断时应力集中源减少, 从而提高了合金的抗弯强度。因此试样抗弯强度较大。在1 410  $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值, 为2 905  $\text{N}/\text{mm}^2$ 。合金试样的密度随着温度的提高先增大后减小, 与合金的抗弯强度变化趋势一致。当烧结温度从1 390  $^{\circ}\text{C}$ 提高到1 410  $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金试样的密度达最大值。

当烧结温度超过1 430  $^{\circ}\text{C}$ 时, 特别到1 450  $^{\circ}\text{C}$ , 过高的烧结温度使得Co烧损, 黏结相减少, 同时使WC晶粒通过溶解析出过程长大, 生成少数粗大晶粒, 因而导致合金试样的各项物理性能下降。

有研究表明<sup>[9-10]</sup>在WC-Co合金中, 矫顽磁力主要与Co含量及其分散度有关, 矫顽磁力与WC晶粒大小成反比, 当Co含量一定时, Co相的分散程度随着WC晶粒变细而提高, 矫顽力也随之增大; 因此矫顽力可以作为间接衡量WC晶粒大小的指标, 晶粒越细, 矫顽磁力越大。

由于1 390  $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度偏低, 黏结相的流动性较差, 导致Co相聚集严重, 分布不均, 因而导致矫顽

磁力较低。

在1 410  $^{\circ}\text{C}$ 烧结时, 样品的晶粒细化且均匀分布, 较好的黏结相流动性能使Co相的分散程度达最大化, 适宜的烧结温度, 也使WC的晶粒均匀, 没有粗大晶粒, 从而使矫顽磁力最大。

在1 450  $^{\circ}\text{C}$ 下烧结时, 较高的烧结温度, 造成液相的蒸发烧损、Co层厚度不均, 很易产生晶粒过分长大, 导致矫顽磁力降低。表3数据, 符合相关理论。

### 2.2 烧结温度对合金组织的影响

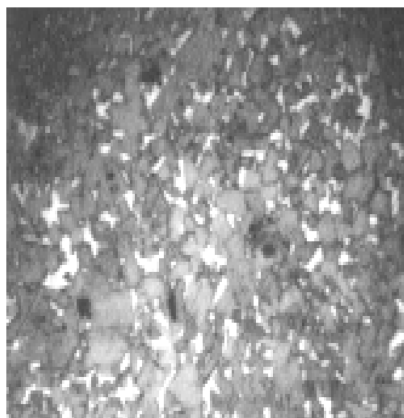
在4组合金试样金相图片中, 经观察a#、b#和d#试样最具有代表性, 其金相图如图2所示。



a) a#



b) b#



c) d#

图2 试样金相图

Fig. 2 Constitution diagram of specimens

如图2所示, a# 试样烧结温度为 1 390 °C, 温度相对偏低, 液相流动能力较差。由图 2a 可知, a# 合金试样中 Co 相聚集生成 Co 池, 且 Co 相分散程度非常不均匀, 存在大量孔隙, 合金没有完全致密化。

b# 试样在 1 410 °C 下烧结而成, 接近常规 YG8 硬质合金最佳烧结工艺温度。随着温度的升高, 到达最佳烧结温度时, 液相增加, 黏结相的流动性能较好, Co 分布均匀, 孔隙被 Co 的液相填充, 孔隙减小, 被 Co 溶解的 WC 越多, 同时伴随较细 WC 向较粗 WC 迁移的速度加快, 合金晶粒尺寸分布平均。图中可以看出该组织表面均匀, 没有明显缺陷, 没有产生粗大的晶粒现象。所以合金试样的各项指标都较好。

从图 2c 中 d# 试样可以看出, 样品组织存在缺陷, 有大量的空隙分布, 合金组织不均匀的趋势也在变大, 且部分晶粒尺寸较大。分析其原因, 烧结温度在 1 450 °C 时, 温度偏高产生过烧现象, Co 相蒸发烧损导致 Co 层厚度分布不均, 过高的烧结温度加剧了液相中碳化物的重新排列和溶解、析出, 导致合金晶粒长大, 也使原料中混有的 Si、Fe 等杂质在高温下生成还原气氛并产生孔隙。

### 3 结论

烧结温度对硬质合金破碎再生料的影响主要包括密度、抗弯强度、硬度和矫顽磁力等性能。根据实验可得: 随着烧结温度的提高, 密度、矫顽磁力、硬度和抗弯强度均随着烧结温度的升高先上升后下降, 烧结温度在 1 410 °C 时出现最佳点。

在一定范围内, 硬质合金破碎再生料的硬度、抗弯强度和矫顽磁力均可通过对烧结温度的控制而达到最佳值, 并使其产品性能最佳化。本实验结果得到的最佳烧结温度为 1 410 °C。由此可见: 运用合理的烧结工艺, 可以利用硬质合金破碎再生料生产出质量较高的产品。

#### 参考文献:

- [1] 胡宇杰, 孙培梅, 李洪贵, 等. 废硬质合金的回收和再生方法及研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004, 32(5): 53-57.  
HU Yujie, SUN Peimei, LI Honggui, et al. Recovery and Latest Development for Cemented Carbide Scrap[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2004, 32(5): 53-57.
- [2] 周盛安. 硬质合金制造工艺[M]. 自贡: 自贡力通印刷厂印刷(内部发行), 2006: 156-170.
- [3] 陈楚轩. 硬质合金质量控制原理[M]. 自贡: 自贡力通印刷厂印刷(内部发行), 2007: 131.  
CHEN Chuxuan. Hardalloy Quality Control Principle[M]. Zigong: Zigong Force on Offset Presses (Internal), 2007: 131.
- [4] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 114-116.  
HUANG Peiyun. Powder Metallurgy Principle[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 114-116.
- [5] 李铭勳. YG8 硬质合金混料生产工艺研究[J]. 电子制作, 2014(6): 275-276.  
LI Mingxun. YG8 Cemented Carbide Mixture Production Technology Research[J]. Practical Electronics, 2014(6): 275-276.
- [6] 周书助. 硬质合金生产原理和质量控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 235-236.  
ZHOU Shuzhu. Production Principle and Quality Control of Cemented Carbide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 235-236.
- [7] 赵万军, 杨海林, 阮建明. 再生料制备的硬质合金组织与性能研究[J]. 硬质合金, 2008, 25(3): 169-174.  
ZHAO Wanjun, YANG Hailin, RUAN Jianming. Study on Microstructure and Properties of Cemented Carbide Produced by Recycled Materials[J]. Cemented Carbide, 2008, 25(3): 169-174.
- [8] 易勇, 熊继, 李懿, 等. 硬质合金抗弯强度及其分散性的研究[J]. 工具技术, 2002, 36(10): 16-19.  
YI Yong, XIONG Ji, LI Yi, et al. Carbide Bending Strength and Dispersion of the Research[J]. Tool Technology, 2002, 36(10): 16-19.
- [9] 范有明, 时章明, 陈祎. WC-Co 硬质合金矫顽磁力与最高烧结温度关系的研究[J]. 稀有金属与硬质合金 2007, 35(2): 18-19.  
FAN Youming, SHI Zhangming, CHEN Yi. Research on the Relationship Between the Coercive Force and Maximum Sintering Temperature of WC-Co Cemented Carbides[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2007, 35(2): 18-19.
- [10] 李宁, 龙坚战, 周永贵, 等. 超细 WC-Co 硬质合金的组织与性能特征[J]. 硬质合金, 2005, 22(2): 107-111.  
LI Ning, LONG Jianzhan, ZHOU Yonggui, et al. Superfine WC-Co Microstructure and Properties of Cementedcarbide[J]. Cemented Carbide, 2005, 22(2): 107-111.

(责任编辑: 申剑)