

含稀土的 0.2 微米级超细晶硬质合金烧结行为研究

吴高潮

(厦门金鹭特种合金有限公司 福建厦门 361006)

摘 要:近 10 年来,晶粒度都在 0.3~0.6 微米超细晶硬质合金已经获得了充分的工业化应用。无论是基于新的应用领域的使用要求还是继续提高现有 PCB 刀具的使用寿命,人们都在持续不断地研究 0.2 微米级乃至纳米晶硬质合金。本研究是在传统硬质合金生产工艺的基础上,通过优化合金成份来进一步控制合金的晶粒度。借助于我国硬质合金界在稀土硬质合金方面近 20 年的研究成果,从含稀土的 0.2 微米的超细晶硬质合金的烧结行为研究入手,探索 0.2 微米级的稀土超细晶硬质合金制造方法。试验发现,在传统的硬质合金生产工艺条件下、纳米稀土氧化物 Y_2O_3 对 WC 晶粒长大的抑制作用不明显。

关键词:烧结行为、稀土硬质合金、超细晶硬质合金

1 前 言

近 10 年来,亚微细硬质合金和超细硬质合金都获得了充分的工业化应用。在金属切削加工行业,以 0.8 微米晶粒度的 10%Co 含量的亚微细硬质合金为代表;在 PCB 加工行业,无论是板料裁切还是微孔加工,刀具材料的晶粒度都在 0.3~0.6 微米范围内,合金的钴含量在 6~8 wt%。基于绝大多数材料工作者对荷尔-佩奇关系无限外推的美好预期,人们一直在努力开发出晶粒度更细的超细晶硬质合金。目前,传统的超细晶硬质合金生产方法已经可以满足 0.4 微米晶粒度的超细合金的生产。因此,研究更细晶粒度的超细合金的生产方法就成为硬质合金界的一个重要研究领域。超细合金的开发主要集中在两个方向,一是通过成份优化来控制合金的晶粒度,另一个方向就是开发新的固结技术。两相比较,前者固定投入较低,工业化过程相对容易实现。

从“六五”攻关开始,在随后的近 20 年时间里,北京有色金属研究总院、原东北工学院、原株洲硬质合金厂和原自贡硬质合金厂等单位对含稀土的硬质合金进行了系统的研究。结果表明^[1-2]:稀土硬质合金具有良好的抗冲击性和耐磨性、能明显降低刀具的摩擦系数、细化硬质相和净化 WC/Co 相界面等。本研究旨在将稀土引入 0.2 微米级的超细晶硬质合金中,重点探索含稀土的 0.2 微米级超细晶硬质合金的烧结行为。

2 试验方法

选用金鹭公司生产的 0.2 微米 WC 粉末,采用传统的酒精石蜡真空烧结工艺、纳米

稀土氧化物 Y_2O_3 直接球磨添加的方法，研究 WC - 8.5% Co 的超细稀土硬质合金的烧结行为。合金成份见表 1，WC 粉末指标见表 2。

合金试样经过抛光，用 10% 氢氧化钠和铁氰化钾溶液进行侵蚀。然后在环境电子扫描显微镜 (FEI Quanta 200 FEG) 上，进行观察。WC 颗粒的尺寸是先测量颗粒横截面积，然后换算成等效圆直径。为了保证测量的准确度，每个样品分析的 WC 颗粒数不少于 1000 个。

表 1 合金化学成份 (wt%)

成份 试样编号	WC	Co	VC + Cr ₂ C ₃	Y ₂ O ₃
107	余量	8.5	1.0	—
108	余量	8.5	1.0	0.8

表 2 WC 原料粉末性能

性能 牌批号	BET m ² /g	T.C %	F.C %	O %	VC + Cr ₂ C ₃ %
GWC002 - N06 - 08 - 283	2.42	6.09	0.11	0.54	—

3 试验结果及讨论

3.1 WC 颗粒的长大

图 1 是烧结温度对 WC 颗粒尺寸的影响。WC 的颗粒尺寸是在 SEM 下观测的横截面的等效圆直径。从图中可以看出，随着烧结温度的升高，WC 颗粒有一个明显的长大趋势。特别是在液相烧结阶段 (从 1280℃ 开始)，WC 颗粒长大趋势更为明显；但是固相烧结阶段颗粒的长大并不明显，这与所看到的文献的报道不太一致。对于添加稀土的 108 硬质合金，烧结温度从 1130℃ 到 1360℃，WC 颗粒尺寸从 0.230μm 增大到 0.294μm，增加了 28%；对于未添加稀土的 107 硬质合金，烧结温度从 1130℃ 到 1360℃，WC 颗粒尺寸从 0.228μm 增大到 0.287μm，增加了 26%。由此可见稀土的添加对抑制 WC 颗粒长大的效果并不十分明显。

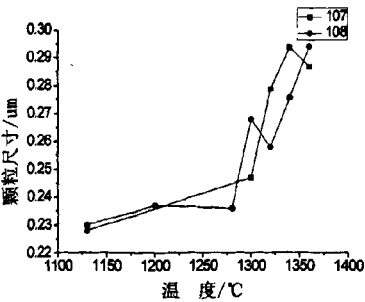
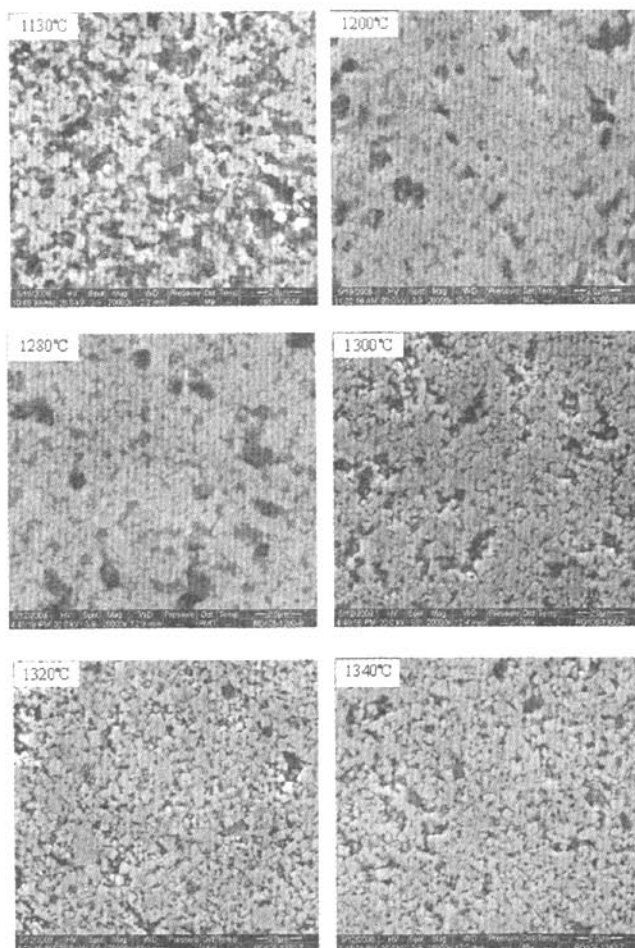


图 1 WC 颗粒尺与温度的关系

3.2 WC 颗粒形貌的变化

图 2 是较高放大倍数下, 添加稀土硬质合金烧结过程中的形貌变化。从图中可以看出 WC 的形貌从在 1130℃ 下的等轴形状, 到 1360℃ 逐渐转变成了各向异性的三角行或正方形。WC 颗粒的较低能量的表面是 $\{0001\}$ 和 $\{1100\}$, 变成规则形状后表面能降低。从 1130℃ 到 1360℃, 规则化的颗粒随着温度升高逐渐增多。

为了表示形状的演变, 图 3 表示了不同温度下球形度的分布。球形度定义为 $4\pi A/L^2$, A 表示颗粒的面积, L 是颗粒的周长。图 3 表明随着温度的升高, 规则化形状的颗粒逐渐增多; 球形度分布的峰值逐渐向规则化的方向移动。球形度的平均值随温度的变化, 将其与图 1 比较可以发现, WC 颗粒长大最快的温度区间在 1280℃ ~ 1340℃, 而规则化最剧烈的温度区间也是在 1280℃ ~ 1340℃, 这表明 WC 颗粒的长大与 WC 的规则化同时进行。未添加稀土硬质合金烧结过程中的形貌变化与此类似。



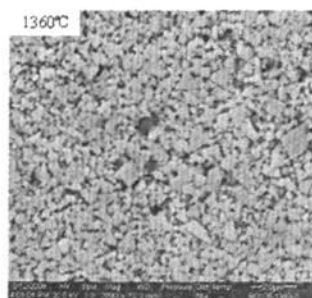


图2 添加稀土硬质合金的微观组织形貌

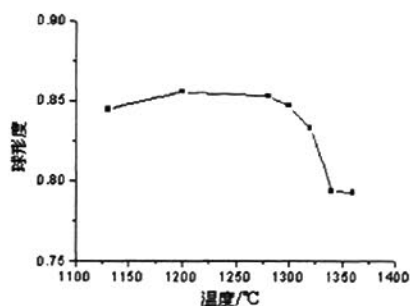
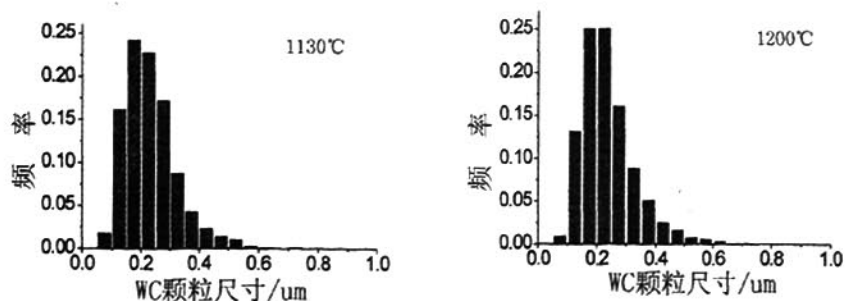


图3 随着温度的升高球形度的变化

在图4中给出了不同温度下添加稀土硬质合金 WC 颗粒的粒度分布。从粒度分布图中,可以看出不同温度下粒度分布的峰值基本上都在 0.2 μm 左右,变化不大,区别在于随着烧结温度的升高,0.4 μm 左右的 WC 颗粒明显增多。图4(A)是粒径大于 0.3 μm 的 WC 颗粒所占的总颗粒数的分数,它随烧结温度的升高逐渐增多,且其增加的趋势与图1中晶粒长大的趋势出奇的一致。这表明烧结过程中 WC 颗粒不均匀长大,尺寸较大的颗粒增多。



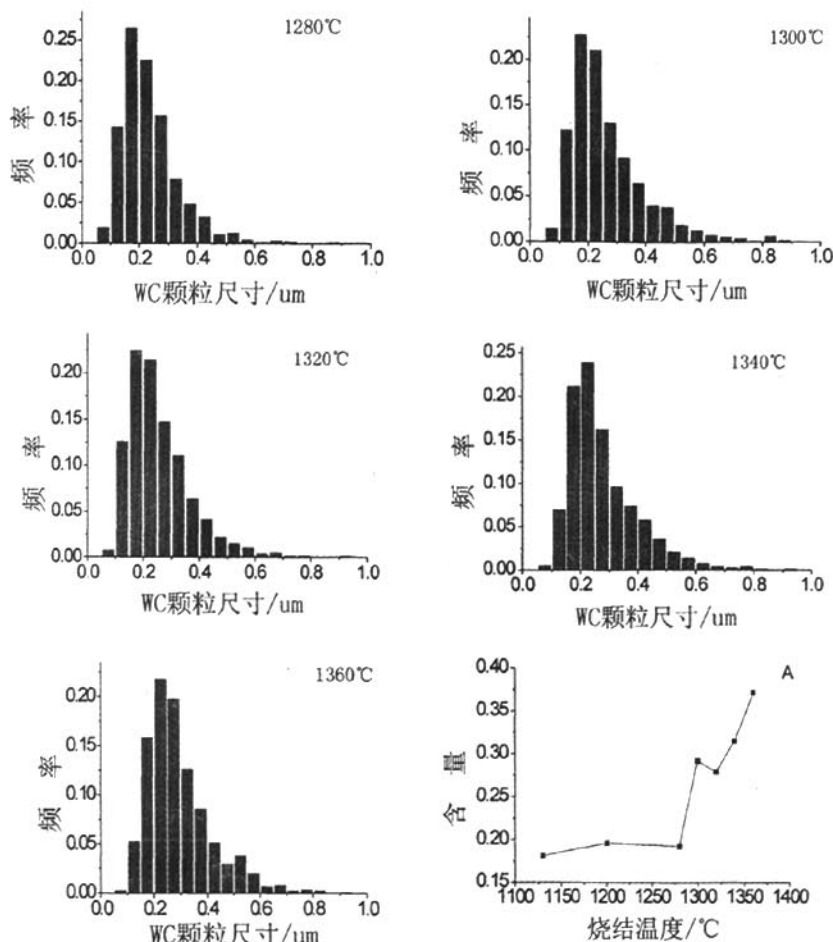


图4 不同温度 WC 颗粒的粒度分布

硬质合金在烧结过程中, WC 颗粒长大的机理主要有溶解析出长大和合并长大。为了研究此种亚微米的硬质合金的 WC 颗粒长大的机理, 在更高的放大倍数下进行了观察, 发现 WC 颗粒的长大主要是合并长大。图 5 是合并长大的例子。图中箭头所指的微孔, 即是合并长大的证据, 它是由于烧结时颗粒与颗粒之间的界面并没有完全消失。

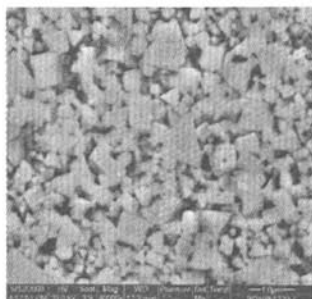


图5 WC 颗粒合并长大

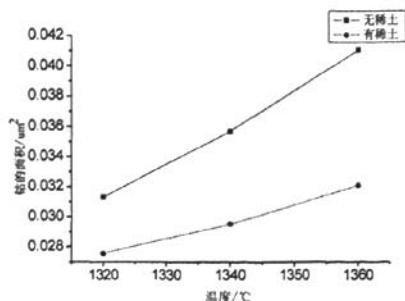


图6 稀土对钴相的影响

3.3 钴相的形貌

硬质合金烧结到 1320℃ 以上, 致密化基本完成, 照片中黑色的部分是钴。由于 WC 颗粒的嵌入, 导致钴相的形状不规则, 所以只对单个钴颗粒的面积进行了统计分析。图 6 是添加稀土与未添加稀土的硬质合金, 单个钴的平均面积随烧结温度的变化。从图中可以看出: 随着烧结温度的升高, 钴的平均面积逐渐增大。但添加稀土的合金, 其长大趋势得到抑制。这是因为, 在烧结过程中, 加入的稀土氧化物既不溶于 WC, 也不溶于液相 Co 相。在冷却过程中, 稀土氧化物始终处于 WC/Co 固液界面上, 起到了阻碍 Co 相自由结晶的作用。这在铸件细化组织的处理方法上称为变质处理^[3]。

3.4 碳化铬的分布

为了研究碳化铬抑制 WC 颗粒长大的机理, 以及烧结完成后碳化铬存在的位置, 采用能谱进行了分析。图 7 (a) 是 WC 颗粒处的能谱, 图中只有一点钴的峰, 可能是由于背底的影响, 没有发现铬的峰, 表明碳化铬不溶于 WC; 图 7 (b) 是 Co 处的能谱, 其中含有铬的峰, 这说明铬溶解于钴中, 也就说碳化铬是通过降低 WC 在 Co 中的溶解度来抑制晶粒长大。通过能谱半定量计算得到铬在 Co 中的含量约为 6.5%, 基本等于室温下铬在钴中的溶解度。

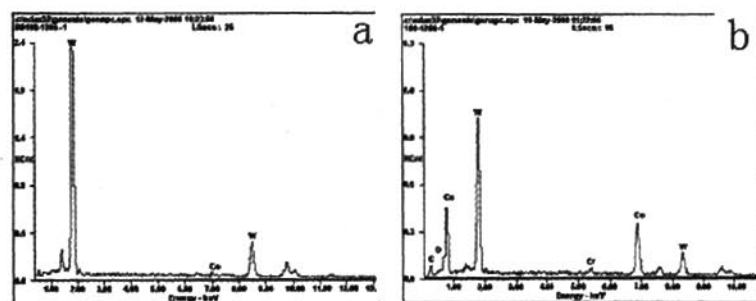


图 7 硬质合金能谱

3.5 硬质合金中稀土的分布

图 8 (a) 中 WC 颗粒之间的球状黑色颗粒是稀土, 从图中可以看出稀土均匀的分布在 WC 颗粒之间, 颗粒尺寸与 WC 基本相同。图 8 (b) 中 1 所指的是钴, 2 所指的是稀土。稀土与钴有较好的润湿性但稀土不溶于钴。

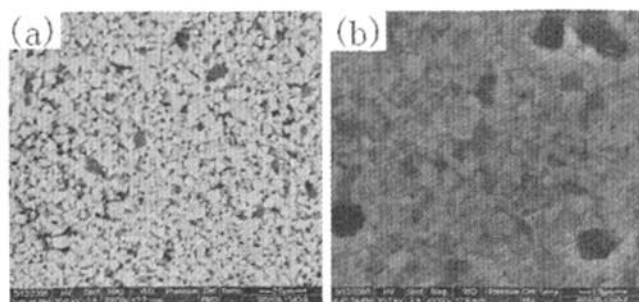


图 8 稀土硬质合金稀土的分布

4 结论

在采用传统的酒精石蜡真空烧结工艺、纳米稀土氧化物 Y_2O_3 直接球磨添加等工艺条件下, 得到一下结论:

1. 该硬质合金在温度高于 $1280^{\circ}C$ 时, WC 颗粒剧烈长大, 稀土对晶粒长大的抑制作用不明显。
2. 烧结过程中 WC 颗粒逐渐规则化, 表面能逐渐降低, 且规则化的过程与晶粒长大的过程同时进行。
3. 随着温度的升高 WC 颗粒的长大是以不均匀长大为主, 长大的主要机理是合并长大。
4. 随着温度的升高单个钴的面积逐渐增大, 添加稀土会影响烧结后期的钴相凝固抑制过程, 从而抑制单个钴区域的长大。
5. 碳化铬通过溶解在 Co 相来发挥其抑制晶粒长大的作用, 烧结后铬在钴中的溶解度约为 6.5%, 接近室温下铬在钴中的溶解度。
6. 稀土作为第三相在合金中均匀分布, 尺寸与 WC 颗粒相当。

参考文献:

- [1] 汪有明 等 中国含稀土元素的硬质合金研究 中国钨业 1999 年 11 月: 186 - 194
- [2] Chonghai Xu, Xing Ai, Chuanzhen Huang. Research and development of rare - earth cemented carbide [J]. Int. J of Refractory Metals & Hard Materials, 2001, 19 (2): 159 - 168.
- [3] 胡德林 主编《金属学及热处理》西北工业大学出版社 1995.8 : 65