

· 专题论述 ·

稀土添加剂在硬质合金中的应用研究

魏庆丰 孙 景 李昌青

(天津大学材料学院 天津 300072)

摘 要:对国内含稀土元素的硬质合金 10 多年来的研制情况及稀土元素对硬质合金组织和性能的影响进行了概述。

关键词:稀土添加剂 硬质合金 性能

中图分类号: TG 135.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-0536(2002)02-0033-04

1 前 言

硬质合金是 20 世纪 20 年代问世并逐步得到广泛应用的,而稀土硬质合金的研究和应用国外始于 60 年代初,并取得了明显的效果。如日本的科技人员研究发现,在硬质合金中添加适量稀土元素 Gd、Pr 等,能提高刀片的抗月牙洼磨损、抗后面磨损和抗崩刃等性能。国内稀土硬质合金研究开始较晚。1982 年,东北工学院发表了《稀土元素对硬质合金性能影响的初步探讨》一文,标志着这项研究工作有了深入的进展。两年后,湖南冶金材料研究所与中南矿冶学院也报道了他们在这方面进行联合研究的情况。“七五”期间,“稀土在硬质合金中的应用”被列为国家重点科研攻关项目之一。其中,东北工学院、北京有色金属研究总院、北京科技大学、株洲硬质合金厂和自贡硬质合金厂等单位联合攻关,分别研制出 YG6R、YG8R、YT5R 和 YT15R 等性能优良的稀土硬质合金牌号^[1]。自此之后,众多的研究者分别从不同的角度对稀土硬质合金的显微结构、作用机理以及物理和力学性能、切削性能等作了大量的研究,成果显著。

稀土元素包括原子序数从 57 到 71 的 15 个镧系元素,以及与镧系元素化学性质相近的钪和钇。50 年代以前,稀土的生产和应用水平不高。60 年代以来,稀土的生产和应用水平迅速提高。现在已成为玻璃、陶瓷、激光、计算机、彩电、硬磁材料等许多

领域的重要材料。有关专家认为,稀土材料的研究开发,必将引起产业界不同程度的变革。目前世界上许多国家都对包括稀土新材料在内的高新技术投入了大量人力、资金,以迎接下一次技术革命。

60 年代开始,国外虽有一些关于含稀土硬质合金的专利报道,但国际市场上尚未见到商品,亦未能形成生产力,更未见到有直观科学证据的理论文章。因此,开发稀土新的应用领域并形成生产力,以及进行有直观科学证据的理论研究具有重大意义。

2 合金的研制

李规华等对合金中添加混合稀土(Nd、Ce、La 和 Y 等)进行过详细研究。指出加入稀土后,不论是 YG7、YT15、YT14 还是 813 合金其抗弯强度都有所提高,不同稀土元素对不同合金而言最佳添加量则有所不同^[2]。如加 La 0.4% 和加 Y 0.2% 时 YT14 合金强度最好,而对 YT15 合金,加入 Nd 1% 时,强度最好。罗重麟对 La、Ce、Pr、Nd、Gd、Y 和混合稀土对 WC-TiC-Co 合金性能和组织结构进行了系统研究,也指出各种稀土元素各有自己的最佳添加量,但范围一般在 0.4% ~ 1.2% 之间^[3]。但是直到 90 年代初,许多研究者对稀土添加方法仍然不够重视,他们大多是从市场中直接购买稀土添加剂进行研究的,因而导致合金性能不稳。1995 年后,对稀土添加有新的文献发表,龚润生等采用动态模拟技术研究了氧化物和非氧化物稀土添加形式对合金性能的

影响,结果表明,不同添加形式具有不同的效果^[4]。

3 稀土元素对硬质合金的影响

3.1 硬度

硬质合金的硬度主要取决于合金中硬质相的性质、数量以及颗粒大小,而合金工艺参数也会带来组织的差异(如孔隙)。但是,微量稀土的添加对合金中硬质相性质有无明显影响,是一个令人关注的问题。

陈兆盈等研究稀土金属钇对 WC-Ni 硬质合金硬度的影响时指出,钇可以提高合金硬度 1 HRA,国外专利也有类似的报道^[5]。贺从训等对 YG8、YT14、YT5、YG6 中添加稀土的统计研究结果表明,稀土可提高硬度 0.2~0.5 HRA^[6]。李规华对硬度作了系统研究,结果表明,添加稀土后对合金硬度的影响与稀土类型和合金牌号有关。如 YT15 加混合稀土达 1%时,硬度略有增加,而在 1%以上时则对硬度无明显影响。在 YG6 中加混合稀土达 1%时才有影响。对 YT14 合金,添加 La、Y 或 Dy,合金硬度不变或略有提高。而对 813 合金,加稀土后硬度可提高 0.3 HRA^[2]。DG 合金添加 0.2%的稀土,硬度可提高 0.2 HRA^[7]。然而还有许多文献报道表明,稀土对硬度无明显影响。从上述数据和稀土元素作用机理来分析,稀土对合金硬度的影响可能与硬质相变细和消除粗大孔隙有关,但影响不大。

3.2 抗弯强度

北京有色金属研究总院采用新型稀土添加剂,用常规设备和工艺生产的含稀土的 YG8R 合金,其抗弯强度较不含稀土的 YG8 合金提高 10%以上。未加稀土的 YG8 合金是典型的沿晶断裂,而加稀土的 YG8R 合金除沿晶断裂外,还存在由于 Co 的塑性变形而形成的韧窝组织以及穿晶解理断裂而形成的扇形解理花样^[8]。后来用此法生产的含稀土的 YG6R、YT15R、YT14R 和 YW1R 合金性能也明显提高。东北工学院研制的含稀土的 YG6R 比不含稀土的 YG6 抗弯强度提高 10%以上^[9]。文献 10 对 Z25 合金和文献 11 对 YS25 合金以及文献 12 对 YG8 合金添加稀土元素后抗弯强度都提高 10%以上。文献 7 表明,添加稀土的 DGR_{0.2}比不加稀土的 DG 抗弯强度提高 5.8%左右。张均等将三种不同含量的稀土元素加入到 TiC 钢结硬质合金中,作了抗弯强度的比较实验^[13](见附表)。从附表可知,添加了

稀土元素的 TiC 钢结硬质合金,抗弯强度提高 300 MPa 以上,约提高 18%。但是,含量在 0.03%~0.12%范围内,合金的性能变化不大。羊建高等在 WC-Co 硬质合金中添加适量稀土,制成 5.25×6.5×20 mm 的标准横向断裂强度试样和金相检验试样,测得试样的横向断裂强度由不加稀土的 1 696 MPa 增至 2 122 MPa,增幅达到 25%^[14]。因此,稀土添加剂使硬质合金抗弯强度明显提高应成定论。

附表 稀土含量对 TML 钢结硬质合金
抗弯强度的影响

合金编号	TML 1	TML 2	TML 2-1	TML 2-2
稀土含量/%	0	0.03	0.06	0.12
抗弯强度/MPa	<1 800	2 135	2 133	2 137

3.3 断裂韧性和冲击韧性

抗裂纹扩展性能和抗冲击性能是衡量材料使用寿命的重要指标。贺从训等测试结果表明,添加稀土的 TG8R 合金断裂韧性 K_{IC} 值由 12.76 MPa^m^{1/2} 提高到 15.48 MPa^m^{1/2},提高了 21.3%^[6]。熊继等对加稀土的 YG8 合金冲击韧性测试结果表明冲击韧性由 30.8 kJ/m² 提高到 34.4 kJ/m²。柳春林等对矿用 Z25 合金测定结果表明,添加稀土后冲击韧性由 48 kJ/m² 提高到 69 kJ/m²。李斌书将稀土添加到 YS25 合金中,使冲击韧性由 33.15 kJ/m² 提高到 41.09 kJ/m²,提高幅度为 24%^[11]。柳春林对 YW2 和 Z25 两种合金的强韧性进行了研究,指出在 1 000℃以下稀土能提高合金的热塑性和高温强韧性^[15]。以上研究结果说明添加稀土明显改善了合金断裂韧性和冲击韧性。

3.4 切削力和摩擦因素

大量的数据表明,在相同切削条件下,加稀土的 YT14R 合金的切削力有一定降低,其摩擦因素(前刀面-切削面)显著减小。贺从训等对 YW1 合金进行了切削磨损研究,测试后的计算结果表明,YW1R 合金刀片主切削力比 YW1 合金约小 5%~10%,而 YW1R 刀片和切屑间的摩擦因数为 0.68,明显小于 YW1 刀片的 0.82^[16]。摩擦因数减小的事实进一步被扫描电镜对刀具前刀面月牙洼磨损及切削表面的型貌观察和成分分析所证明。由于摩擦因数减小,含稀土的合金刀片前刀面的月牙洼减小,磨损减轻,切削表面光滑、平整,刀片与切屑间的合金元素相互

扩散减少。文献[17]对 YT15R 合金切削 55# 钢的试验也证明了上述结果。在走刀量和切削深度相同的条件下, YT15R 耐用度高于 YT15 合金 85% 左右, 摩擦因数由 YT15 的 0.527 降低到 0.499, 切削工件的表面粗糙度也明显降低。文献[18]计算出用 YW2R 切削钢材的摩擦因数也由 YW2 的 0.130 降低到 0.068。

上述文献数据一致表明, 添加稀土后将降低合金与工件的摩擦因数, 减少刀片切削力, 提高合金的耐用度和工件的表面质量。

3.5 夹杂物

在硬质合金中, S、O、Ca、Mg 等杂质元素在相界富集是合金韧性降低的主要原因。稀土元素对 S、O 等有很大的亲和力, 易与界面上的这些杂质元素形成复合化合物^[19]。孙景等在研究 DGR_{0.2} 合金时发现析出物中 La 的含量要高于基体 20 倍左右, 是稀土的富集区。析出物中 Ca、O、Al 的含量较高, 也有一定的 S、Mg 杂质^[7]。上述研究表明, 稀土对杂质元素有较强的吸附作用, 改善了夹杂物的存在形式, 净化了相界, 使粘结相在 WC 上的润湿性得到改善。

3.6 孔隙度

普通硬质合金的强度受组织中存在的显微孔隙、粗大 WC、钴池等的影响很大。在这三种缺陷中, 孔隙成为断裂源的几率最大。因此降低孔隙度特别是减少大孔隙的数量, 是提高硬质合金强度的重要途径。羊建高等在 WC-Co 硬质合金中添加适量稀土, 并进行了孔隙度检测。结果证明, 合金中的总孔隙度降低, 较大的 B 类孔隙基本消失^[14]。作者在分析孔隙度降低的原因时指出, 稀土添加剂使合金的共晶温度降低, 试样提前进入液相烧结阶段, 由于液相烧结引起的物质迁移量大, 促进了合金中的空隙填充, 稀土具有强烈的化学活性, 在烧结过程中, 与合金中的气体杂质结合形成难熔的二元或多元化合物, 就可不析出或少析出气体, 减少空隙的产生。稀土添加剂降低合金孔隙度的另一个原因, 可能与润湿性的改善有关。由于稀土金属极为活泼, 能够与界面上的杂质结合, 起到净化晶面的作用, 使润湿性改善, 而液相的毛细管压力随润湿性的改善而得以提高, 增强了液相填充孔隙的能力, 所以使孔隙度减少。

3.7 晶粒尺寸

稀土元素的添加可在一定程度上抑制 WC 晶粒的不均匀长大^[20]。研究表明, 碳在粘结相中溶解后, 降低了粘结相的液相温度, 造成了液相的增多, 因此会相对增加 WC 溶解-析出长大的机会。文献[7]报道稀土在合金中有一部分以 RE₂C₃ 形式存在, 表明稀土可减少合金中的游离碳, 因而液相将相对减少, 即也减少了 WC 因溶解-析出而长大的机会, 最终抑制了 WC 晶粒的长大。

3.8 新型粘结剂中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变

粘结相是决定硬质合金性能的一个极为重要的因素。孙景等对 WC-Fe/Co/Ni 硬质合金中稀土对粘结相的作用进行了研究^[7]。粘结相在高温时以面心立方的 γ -Fe/Co/Ni 存在, 低温时则为体心立方的 α -Fe/Co/Ni 固溶体。在烧结后的冷却过程中, γ 相和 α 相的自由能差超过了相变所需要的最小驱动力, 发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 切变型马氏体转变。研究认为, 在铁镍代钴合金中加入稀土添加剂可能会在一定程度上促进 Fe/Co/Ni 相的马氏体相变, 从而提高材料的强度及硬度。

4 结 语

稀土对硬质合金性能有明显的改善作用。大量研究表明, 添加稀土能使硬质合金的硬度、强度、韧性都有较大提高。添加稀土后, 硬质相得以细化、均匀, 夹杂物的存在形式得以改善。适量添加稀土能使合金大孔隙减少并且使合金的晶界得到净化, 这些都有利于合金性能的改善。稀土可能对 WC-Fe/Co/Ni 硬质合金粘结相中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变起到促进作用, 从而对材料的强度和硬度等性能产生重要影响。

参考文献:

- [1] 许崇海. 我国稀土硬质合金刀具的研究与应用[J]. 工具技术, 1997, 31(1): 30.
- [2] 李规华, 等. 稀土元素在硬质合金中的应用[J]. 粉末冶金技术, 1986, 1(1): 25.
- [3] 罗重麟. 稀土元素对硬质合金性能影响的研究[J]. 硬质合金, 1991, (2): 12.
- [4] 龚润生. 稀土硬质合金性能稳定性的研究[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(2): 120.
- [5] 陈兆盈, 等. 稀土金属钇对 WC-Ni 硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金, 1984, (4): 25.
- [6] He Congxun, et al. Effects of rare earth elements on properties and structure of WC-8Co cemented carbide[J]. Rare Metal, 1991, 10(3): 221.
- [7] 孙 景, 等. 添加稀土的 WC-20(Fe/Co/Ni) 硬质合金的研究

[J].稀有金属 ,1998 ,22(5) :389.

[8]汪有明 ,等 .中国含稀土元素的硬质合金研究[J].中国钨业 ,1999 ,14(5) :186.

[9]李规华 ,等 .YG6R 稀土硬质合金研究[J].粉末冶金技术 ,1994 ,12(3) :206.

[10]柳春林 .添加微量稀土元素改善矿用硬质合金性能[J].硬质合金 ,1995 (3) :140.

[11]李斌书 .稀土添加方法对硬质合金物理力学性能和使用性能的影响[J].硬质合金 ,1996 (1) :15.

[12]熊继 ,等 .添加稀土的 YG8 硬质合金拉丝模的研制[J].粉末冶金技术 ,1994 ,12(2) :118.

[13]张均 ,等 .稀有元素对 TiC 钢结硬质合金性能影响的研究[J].硬质合金 ,1994 (2) :79.

[14]羊建高 .稀土添加剂对 WC - Co 硬质合金孔隙影响的研究[J].硬质合金 ,1994 ,11(1) :10.

[15]柳春林 .稀土元素对硬质合金高温性能的影响[J].硬质合金 ,1996 (1) :26.

[16]贺从训 ,等 .稀土硬质合金切削行为的研究[J].硬质合金 ,1996 (1) :23.

[17]梁平 .加稀土元素的硬质合金的发展概况[J].硬质合金 ,1989 (1) :31.

[18]羊建高 .提高硬质合金超声波探伤探头使用寿命的方法研究[J].稀有金属与硬质合金 ,1993 (1) :39.

[19]王笑山 .金属材料学[M].北京 :机械工业出版社 ,1991 .54

[20]李沐山 .八十年代世界硬质合金技术进展[M].株洲 :硬质合金编辑部 ,1991 .441 .

Research on the Application of RE Additives in the Cemented Carbide

WEI Qing - feng ,SUN Jing ,LI Chang - qing

(Material College of Tianjin University ,Tianjin 300072 ,China)

Abstract :In this paper ,a description is made of the development of the cemented carbide with rare - earth additions in the last 10 years .Brief description is made of the influence of rare - earth elements on the texture and performance of the cemented carbide .

Key words :Rare - earth additive ;cemented carbide ;performance

(上接第 24 页)

The Use of Molybdate Extraction Technolgy for Si Removal in High - purity Y₂O₃ Production Process

SHI Zhi - feng ,WANG Rong - xiang

(Jiujiang Nonferrous Smelter ,Jiujiang 332014 ,China)

Abstract :Description is made of the process for trace Si removal from ultra - pure YCl₃ solution by molybdate commercial alcohol extraction .Discussions are made about the main technological factors affecting Si removal efficiency by extraction process .

Key words :YCl₃ solution ;molybdate ;commercial mixed alcohol ;Si removal