

微量合金元素对硬质合金性能的影响

黄长庚

(厦门钨业股份有限公司, 福建 厦门 361009)



黄长庚

摘要: 为改善金属-陶瓷复合材料的物理、化学及机械性能, 通常会在其中添加微量合金元素, 然而如果添加方法不同、或后续处理方法不当, 则合金元素的功效无法完全发挥, 甚至会出现负面效应。而这些最终都可归结到对微量元素的精确控制。硬质合金属于金属-陶瓷复合材料中最重要的材料之一。详细概括了常见的微量合金元素对硬质合金的制备、组织结构和性能的影响。分析研究了微量合金元素的来源、在硬质合金中的作用机理, 及其精确控制难点。根据其作用机理, 提出一些可能的有效措施, 用于精确控制微量合金元素在硬质合金中的含量、相组成、存在状态、分布等, 以期能为硬质合金的生产实际提供一些理论指导。

关键词: 硬质合金; 合金元素; 组织与性能; 控制

中图分类号: TG135.5 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)08-0492-05

Effect of Micro-Alloying Elements on the Properties of Cemented Carbides

HUANG Changgeng

(Xiamen Tungsten Co., Ltd, Xiamen 361009, China)

Abstract: In order to improve the physical, chemical and mechanical properties of metal-ceramic composite materials, some micro-alloying elements have usually been added, but due to some different adding methods or some improper subsequent processing methods, the efficacy of micro-alloying elements can not fully play, and even some negative effects have been caused. Ultimately the above results can be attributed to the precise controlling of micro-alloying elements. Cemented carbide is one of the most important metal-ceramic composite materials. Therefore, in this paper, effects of micro-alloying elements on the preparation, microstructure and properties of cemented carbides have been detailedly summarized. The sources of micro-alloying elements, their action mechanisms in cemented carbide, and their precise controlling difficulties have been analyzed and studied. Based on their action mechanisms in cemented carbide, some possible effective measures are proposed to precisely control the content, phase composition, existence state, distribution etc., in cemented carbide. And these theoretical assistances may guide the actual production of cemented carbide.

Key words: cemented carbides; alloying elements; microstructure and properties; controlling

1 前言

硬质合金已研究和生产近一个世纪, 到目前为止制备技术已相当成熟, 能够制备超细晶硬质合金^[1-2]、纳米晶硬质合金^[3-6]、梯度硬质合金^[7-10], 甚至晶粒有序排列硬质合金等高精尖产品。然而, 当材料做到一定技术高度时, 微量元素的影响将显得非常突出, 例如在制

备超细晶和纳米晶硬质合金时, 加入何种晶粒抑制劑^[11], 加入多少^[12], 何时加入, 如何加入, 分布情况如何^[13], 这些都将影响最终硬质合金的性能。再如, 梯度硬质合金(主要有C梯度、N梯度及B梯度), 如果在成分和工艺设定时不能有效控制这些元素的微观扩散过程, 则很难形成良好的梯度。若硬质合金中C含量和分布控制不当, 轻者造成局部晶粒异常长大^[14], 重者引起渗C或脱C现象。此外, 其它微量杂质元素也对硬质合金性能有重大影响。这些问题最终都可归结到对硬质合金中微量元素的精确控制, 而精确控制的前提就是必需将微量元素在硬质合金中的作用机理搞清楚。为

收稿日期: 2014-06-18

作者简介: 黄长庚, 男, 1965年生, 高级工程师, Email: huang.changgeng@cxtc.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.08.06

此, 本文结合硬质合金的实际生产, 详细总结了部分常见微量合金元素对硬质合金性能的影响, 以期能为硬质合金更精细的研究和生产提供一些理论指导。

2 合金元素的影响

2.1 B 元素

周定良等人^[15]研究了在硬质合金中掺杂微量 B 元素对其性能的影响。结果指出, B 的最佳添加量约为 0.01% (质量分数, 下同), 其有助于提高 Co 相的分布均匀性, 且形成高硬度的 W-Co-B 三元合金相, 从而使合金的强度和硬度都得到一定的提高, 同时 B 元素对 WC 晶粒的形貌也有一定的改善。由 W-Co-B 之间易形成高硬度的三元合金相的结果而想到, 制备梯度硬质合金, 即将硬质合金产品放置在 B 含量较高的环境中, 通过热力学作用使 B 扩散到硬质合金表面, 使硬质合金产品表面形成高硬耐磨的外壳, 而内部为韧性较好的基体材料, 这些产品在矿山开采的钻头中已得到很好的应用^[16-19]。

2.2 P 元素

在硬质合金中添加 P 元素能降低其烧结温度, 如图 1 所示^[20]。根据 Co-P 二元合金相图, 共晶温度为 1 023 °C, 共晶点 P 含量为 11% 左右。因此, 随着添加 P 含量的增加, 硬质合金出现液相的量增加。

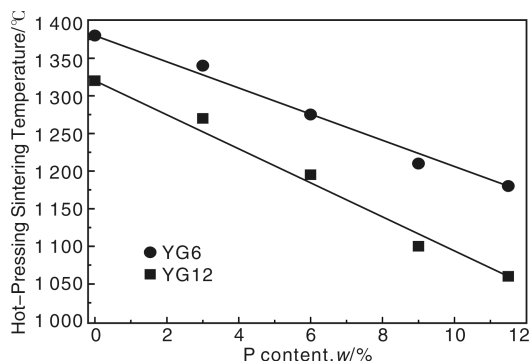


图 1 P 元素对硬质合金热压烧结温度的影响^[20]

Fig. 1 Effect of P on hot-pressing sintering temperature of cemented carbides^[20]

P 元素对硬质合金强度有较大影响, 如图 2 所示^[20]。随 P 含量增加, 硬质合金的硬度基本保持不变, 而抗弯强度急剧下降。Ashby 等人^[21]指出, P 易与 Co 结合形成磷化钴 (根据相图可知主要为 Co_2P), 而此生成物较脆, 是导致强度降低的主要原因, 当然 P 在合金中分布不均匀也会导致其强度降低。Kobylanshi 等人^[22]的研究也指出 P 化合物易在 Co-WC 的相界上析出, 降低相界面结合强度。因此, 为减少脆性相的生成, 应采取快速冷却的方法, 使 P 以固溶体的形式存在于 Co 相中;

另一方面, 为保证 P 能在合金中均匀分布, 最佳的选择是预先制备出 Co-P 合金粉, 而后与 WC 均匀混合。

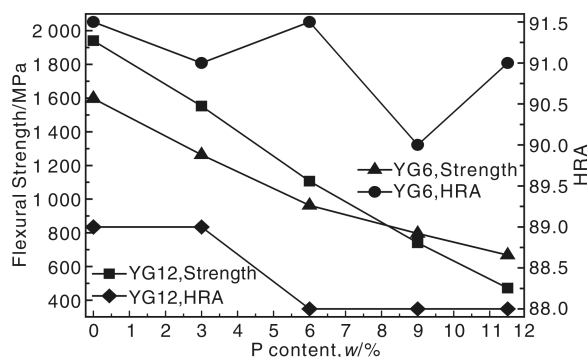


图 2 P 元素对硬质合金抗弯强度及硬度的影响^[20]

Fig. 2 Effect of P on flexural strength and hardness of cemented carbides^[20]

2.3 S 元素

硬质合金烧结期间, 部分杂质 S 以气态形式被除去, 但仍有极少量的 S 残留在硬质合金中, 其会形成气孔缺陷, 导致合金性能下降, 从图 3 所示某硬质合金断裂源 SEM 照片及其断裂源处元素 EDS 分析结果可看出, 其断裂源处 S 含量非常高^[23]。大量研究指出 S 元素主要来自 Co 原材料粉末, 因此, 如何在冶金过程中尽可

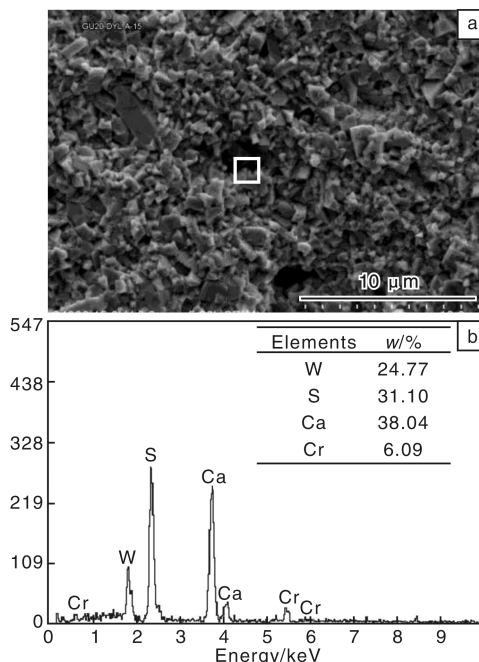


图 3 S 和 Ca 元素导致硬质合金断裂^[23]: (a) 断口的 SEM 照片; (b) 断裂源微量元素 EDS 分析

Fig. 3 The failure of a sintered WC/Co alloy caused by the S and Ca impurities^[23]: (a) a fracture surface, and (b) the EDS analysis at the fracture source (see the square region in figure a)

能降低原材料中的 S 含量是解决该问题最本质的方案。作者给出几种可能的方案: ①想办法在由 W 矿和 Co 矿中提炼 W 和 Co 原材料时, 将杂质 S 去除; ②由于 S 元素易挥发, 提高煅烧温度^[24]和延长煅烧时间, 尽可能降低 S 含量; ③烧结硬质合金时, 提高真空度, 也有利于降低这些易挥发杂质的含量^[25]; ④借鉴钢铁冶金成果, 在制备合金时加入微量稀土元素, 高温下, 其可以与稀土元素形成某种稳定化合物, 从而降低 S 元素在晶界的偏聚, 间接地降低了 S 元素的不利影响^[26]。

2.4 Li 和 Na 等碱金属元素

为制备超粗 WC 粉, 通常首先要制备出超粗 W 粉。而制备超粗 W 粉时, 利用通常的还原工艺很难达到设定粒度的超粗 W 粉, 目前常规的方法是在仲钨酸铵 (APT) 或蓝钨中掺入少量的 Li 或 Na, 然后还原制备超粗 W 粉。其作用基理为: 微量碱金属会与水蒸汽反应形成碱金属氧化物, 从而进一步氧化小晶粒 W, 形成易挥发的低价氧化物, 在较大的 W 晶粒表面沉积长大, 其中 Li 作用最强, Na 和 K 依序次之^[27]。影响 W 粉粒度的主要因素有: 蓝钨相成分、还原温度、推舟速率、氢气流量及装舟量等。而由还原反应 $\text{WO}_{1-x}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{W}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 可知, 以上影响因素几乎都可以归结于影响还原过程中的水蒸汽分压, 而 Li 或 Na 的加入, 大大影响了还原过程中的水蒸汽分压, 从而导致 W 粉粒度的粗化。通常 Li 对 W 粉的粗化效果比 Na 的要好, 但掺杂 Na 获得的超粗 W 粉的粒度分布要比 Li 的好。由于 Li_2O 的沸点 (2 600 °C) 比 Na_2O 的沸点 (1 275 °C) 高得多, 因此在还原和随后的碳化过程中, 多数 Li 和 Na 都会被氢气带走, 但 Li 的残留量要比 Na 的多。这些残留 Li 或 Na 通常聚集在 WC 晶界上, 严重影响随后硬质合金的性能。图 4 为微量 Li 和 Na 元素对 WC-10Co 硬质合金力学性能的影响^[28]。由图 4 可知, 合金的抗弯强度和硬度随 Li 的残留量的增加而降低。尽管 Li 或 Na 能改善 W 粉和 WC 粉粒度, 但似乎对最终合金的晶粒度影响不大, 这方面需要进一步的实验。因此, 为改善 W 粉和 WC 粉粒度及合金性能, 最有效的办法是采用 Li 和 Na 混合掺杂, 且尽量减少 Li 的掺入量。另外, 还原和碳化时, 在温度一定的情况下, 尽量延长保温时间, 以减少 Li 和 Na 的残留量。

2.5 稀土元素

有关稀土硬质合金, 国外早在 20 世纪 60 年代即有所研究报道^[29], 到 20 世纪 80 年代, 对这一领域的研究趋于白热化, 持续的研究至今还在进行。研究结果指出: 在硬质合金中加入少量稀土, 其抗弯强度平均提高 10% ~ 20%、洛氏硬度平均提高 0.5 ~ 1、高温抗弯强

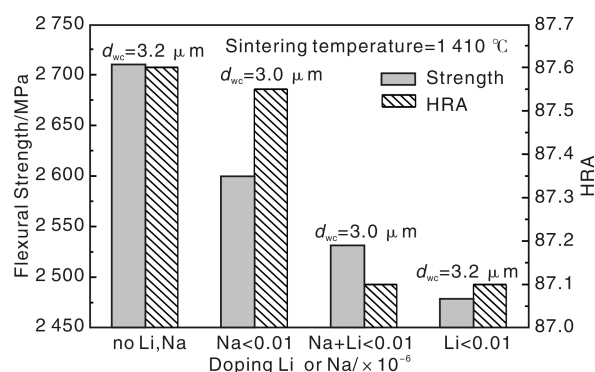


图 4 Li 和 Na 元素对硬质合金力学性能的影响^[28]

Fig. 4 Effect of Li and Na on mechanical properties of WC-10Co cemented carbide^[28]

度大大提高、耐磨性及抗氧化性也有改善。综合分析已有研究成果得出, 稀土在硬质合金中主要起到以下作用: ①能够细化 WC 晶粒和促进尺寸均匀化; ②抑制 Co 向六方结构相转变; ③固溶或与硬质合金中的 S, Ca, O 等杂质元素形成稳定的化合物, 降低其在界面处的偏聚; ④提高硬质合金的烧结性, 降低烧结温度, 提高材料致密度。

尽管国内外对稀土硬质合金做了大量的研究, 但到目前为止, 与传统硬质合金相比, 稀土硬质合金的产业化与研究投入之间仍存在巨大的差距。这可能是由于稀土改善合金性能的效果与机理尚存在一定的争议, 或者说稀土改善合金性能还不能象其它硬质合金一样能很有效地控制。另外, 由于稀土金属粉末较为活泼, 在生产过程中易氧化, 而以氧化物形式添加稀土, 除难以混合均匀 (达到微观化学均匀) 外, 由于其性质稳定、净化效果差, 导致合金质量不稳定。但在特定条件下, 稀土能改善硬质合金的使用性能是不可否认的事实, 如前面所述其能够改善 S 元素对硬质合金不利的影响, 但如果控制不当, 反而起到负面作用。

综上所述, 作者认为主要问题是如何能有效控制真正加入的是稀土金属, 而不是稀土氧化物, 及加入时的分布均匀性。龚润生等人^[30]研究指出: 以金属态稀土元素加入硬质合金中, 可抑制 Co 相的六方结构转变, 硬质合金在长期热循环效应下保持稳定; 而以稀土氧化物加入时, 抑制 Co 相的六方结构转变的能力差, 硬质合金在热循环效应下不稳定, 从而影响合金性能。谢海唯等人^[2]的研究指出, 在 0.2 μm 级硬质合金中添加稀土氧化物后, 稀土氧化物以第三相的形式分布于 Co-WC 相界面处, 对于合金性能的提高并未发现较好的结果, 烧结过程中其阻碍 Co 相迁移, 反而易形成微观孔隙。而 Xiong 等人^[26]的研究指出, 以金属稀土方式添加入硬质

合金中,可大大降低孔隙的数量和尺寸。

基于以上分析得出,稀土金属比稀土氧化物与 Co, W, C, Ti, Cr 及硬质合金中常见的杂质元素 O, S, Cr 等更容易形成固溶体结构相,从而降低第三相的体积含量而存在于合金中,对合金的稳定性效果更好。因此针对添加方式和状态提出几种可能的解决方案:①制备 Co 粉时,将稀土金属加入,形成 Co-稀土的金属合金粉末;②制备获得含有稀土元素的复式 WC;③稀土元素以氢化物或其它形式的化合物加入,烧结过程中这些化合物分解而形成稀土金属,其它分解物以氢气或其它形式的气体排出烧结体;④制备过程在真空或惰性环境下进行^[31]。

3 结 语

本文仅总结了部分微量合金元素对硬质合金性能的影响,还有很多元素对硬质合金性能的影响未能述及,国内也少有报道,而在欧美日等国外硬质合金行业中,国家专门成立机构研究杂质元素对硬质合金的影响。日本住友公司推出的 ACE 系列涂层硬质合金刀具,采用了添加 Zr 的硬质合金基体材料,使基体材料的红硬性大幅提高。日立工具技术公司推出的 HG 系列涂层新牌号采用了所谓“三重 Zr 效果”的 CVD 涂层新技术,其“第一重 Zr 效果”是在硬质合金基体材质中添加 Zr 元素,以提高基体的抗高温变形能力;“第二重 Zr 效果”则是用细晶柱状的 Zr 涂层取代通常的 MT-TiCN 涂层,从而提高了涂层的抗氧化性;“第三重 Zr 效果”则是在涂层表面涂一层白色的 Zr 涂层,以提高刀具表面的润滑性、耐热性和抗剥落性。这些涂层刀片具有良好的耐热性,特别适用于高效加工,与传统刀片相比,可提高加工效率 150%,降低加工成本 20%~30%。

另外,热处理和外加场也对合金元素在硬质合金中的状态产生较大的影响。郭欣等人^[32]研究发现外加磁场和超声波场+淬火处理不仅可以改变硬质合金的微观结构而且可以改变微量合金元素的分布,从而使硬质合金强度、硬度及韧性都有较大的提高。

由此看来,微量合金元素对硬质合金影响方面的研究还有很多工作要做,且影响机理还未明确,若能真正将这些作用机理搞清楚,将这些微量元素在硬质合金中的含量、存在方式及分布状态精确控制,则会对硬质合金性能的提升产生质的飞跃。

参考文献 References

[1] Wu Chonghu(吴冲浒), Nie Hongbo(聂洪波), Xiao Mandou

(肖满斗). 中国超细晶硬质合金及原料制备技术进展[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2012, 31(4): 39-46.

[2] Xie Haiwei(谢海唯), Zhang Shouquan(张守全), Wu Chonghu(吴冲浒). 0.2 μm 级硬质合金的制备及其应用性能[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2010, 15(6): 640-643.

[3] McCandlish Larry E, Kear Bernard H, Kim Byoung-Kee. *Carbo-thermic Reaction Process for Making Nanophase WC-Co Powders*: USA, US5230729[P]. 1993-07-27.

[4] Fang Z, Maheshwari P, Wang X, et al. An Experimental Study of the Sintering of Nanocrystalline WC-Co Powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23(4-6): 249-257.

[5] Fang Z, Wang T, Ryu T. Synthesis, Sintering and Mechanical Properties of Nanocrystalline Cemented Tungsten Carbide-A Review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27(2): 288-299.

[6] Shi Xiaoliang(史晓亮), Shao Gangqin(邵刚勤), Duan Xinglong(段兴龙), et al. 超细硬质合金晶粒生长抑制剂[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2004, 23(4): 193-197.

[7] Fan P, Guo J, Fang Z, et al. Design of Cobalt Gradient via Controlling Carbon Content and WC Grain Size in Liquid-Phase-Sintered WC-Co Composite[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27: 256-260.

[8] Shi Liuyong(史留勇), Zhang Shouquan(张守全), Huang Jianhua(黄建华). WC-Co 功能梯度硬质合金研究进展[J]. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术), 2010, 28(4): 305-314.

[9] Li Renqiong(李仁琼). 功能梯度硬质合金的发展现状与前景[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2003, 20(3): 177-181.

[10] Xiao Yifeng(肖逸锋). *Study on the Design, Preparation and Properties of WC-Co Gradient Cemented Carbide*(WC-Co 梯度硬质合金的设计、制备及其性能研究)[D]. Changsha: Central South University, 2008.

[11] Zhang Wuzhuang(张武装), Gao Haiyan(高海燕), Huang Boyun(黄伯云). 纳米 WC-Co 复合粉的研究[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2002, 19(2): 91-95.

[12] Wang Xingqing(王兴庆), Guo Hailiang(郭海亮), He Baoshan(何宝山). 纳米硬质合金制备技术的研究[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2003, 20(1): 1-6.

[13] Jia Zuocheng(贾佐诚). 超细晶硬质合金的发展[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2000, 17(1): 58-62.

[14] Xiao Mandou(肖满斗). 亚微米晶 WC-Co 硬质合金中粗晶组织的形成[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程), 2010, 15(6): 620-624.

[15] Zhou Dingliang(周定良), Xie Wen(谢文), Huang Wen-

- liang(黄文亮). 硼元素对 WC-10% Co 硬质合金性能影响研究[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2009, 26(1): 7-9.
- [16] Knox J D, Pennington D C. *Boron-Treated Hard Metal; USA*, US 5116416[P]. 1992-5-26.
- [17] Sue J A, Fang Z G, White A C. *Boronized Wear-Resistant Materials and Methods Thereof; USA*, US 6478887[P]. 2002-11-12.
- [18] Liu Shourong(刘寿荣), Song Juntao(宋俊涛), Hao Jianmin(郝建民), et al. WC-Co 硬质合金烧结过程渗硼的高温动态相分析[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2002, 19(1): 1-5.
- [19] Liu Shourong(刘寿荣), Hao Jianmin(郝建民), Zhu Lianqing(褚连青), et al. WC-Co 硬质合金烧结过程钨-硼共渗机理[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2003, 32(4): 305-308.
- [20] Клименко В Н, Маслюк В А. Технологические особенности горячего прессования и свойств горяченпрессованных сплавов карбид хрома-вискель-фосфор[J]. *Тяжелое Прессование*, 1975, вып(2с): 165-171.
- [21] Ashby M F, Verral R A. Diffusion-Accommodated Flow and Superplasticity[J]. *Acta Metallurgy*, 1973, 21(2): 53-61.
- [22] Kobylanski A. 杂质对钨晶界脆性的影响[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 1986, 1(1): 41-46.
- [23] Wu C H, Zhang T Q. Formation Mechanisms of Microstructure Imperfections and Their Effects on Strength in Submicron Cemented Carbide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 40: 8-13.
- [24] Zhang Tianming(张天明). 煅烧温度对仲钨酸铵中硫分析结果的影响研究[J]. *China Tungsten Industry*(中国钨业), 2010, 25(3): 38-40.
- [25] Lin Chengguang(林晨光), Erich Kny, Yuan Guansen(袁冠森). 压力辅助临界液相烧结 WC-0.6VC-10Co 超细晶硬质合金的微观组织结构和性能[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), 2004, 28(2): 338-342.
- [26] Xiong J, Yang J G, Guo X H. Application of Rare Earth Elements in Cemented Carbide Inserts, Drawing Dies and Mining Tools[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 209: 287-293.
- [27] Tan Dunqiang(谭敦强), Li Yalei(李亚蕾), Yang Xin(杨欣), et al. 杂质元素对钨产品结构及性能的影响[J]. *Materials Review*(材料导报), 2013, 27(9): 98-100.
- [28] Zhang Xiang(张湘), Liu Tiemei(刘铁梅). APT 掺杂 Na, Li 元素对粗晶碳化钨及合金性能的影响[J]. *Cemented Carbide*(硬质合金), 2007, 24(2): 74-79.
- [29] Xu C, Ai X, Huang C. Research and Development of Rare-Earth Cemented Carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19: 159-168.
- [30] Gong Runsheng(龚润生), Yang Jiangao(羊建高), Chen Jun(陈军). 稀土对硬质合金结构稳定性的影响[J]. *Journal of Central South University of Technology*(中南工业大学学报), 1995, 26(4): 498-501.
- [31] Li Guihua(李规华), Yan Lanying(严兰英), Li Zhongchang(李忠昌). 稀土元素在硬质合金中的应用[J]. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术), 1986, 6(1): 25-30.
- [32] Guo Xin(郭欣). *Effect of External Fields Treatment on the Microstructure and Properties of Cemented carbide*(外场处理对硬质合金性能和组织的影响)[D]. Changsha: Central South University, 2012.