

高能球磨制备纳米 YG8-RE 硬质合金研究

董学涛, 栾道成, 杨梨容, 向黎, 蒲超
(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘要:利用高能球磨、真空烧结工艺制备了纳米 YG8-RE 硬质合金。考察了球磨时间对粒度及烧结试样性能的影响,并研究了稀土加入量及烧结温度的影响。通过密度、硬度、金相组织、扫描电镜观测等检测手段对以上各个因素进行优化,从而制得了性能较好的纳米 YG8-RE 硬质合金。

关键词:硬质合金;高能球磨;真空烧结;稀土

Study of Nanocrystalline Cemented Carbide YG8-RE by High Energy Ball Milling

DONG Xue-tao, LUAN Dao-cheng, YANG Li-rong, XIANG Li, PU Chao
(School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: High energy ball milling and vacuum-sinter processing for producing nanocrystalline cemented carbide YG8-RE were studied. Effect of the milling time on granularity and mechanical properties of cemented carbide were also analyzed. And influence of the content additive rare earth and sintering temperature were also studied. These above factors were optimized by using experimental techniques such as density test, hardness test, metallographic examination and SEM and gains nanocrystalline YG8-RE with higher mechanical properties.

Keywords: cemented carbide; high energy ball milling; vacuum sintering; rare earth

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1812-1918(2007)06-0028-05

0 引言

高能球磨工艺可使 WC 得到相当程度上的细化,研究发现,当 WC 晶粒在 $1\mu\text{m}$ 以下时,硬质合金的硬度和强度可同时提高,高能球磨为解决 WC-Co 硬质合金硬度和强度之间的矛盾提供了一种有效的途径。为此硬质合金的研究一般采用球磨后的较细粉末^[1]。

纳米硬质合金粉末具有高的比表面积和缺陷密度,因而具有较高的烧结活性。因此制备纳米硬质合金的技术难度在于烧结过程中晶粒会发生长大^[2],而且在生产的各个环节中出现的任何微小缺陷都会导致性能大幅度下降。所以控制晶粒长大

和结构缺陷是纳米硬质合金生产中必须解决的问题。其中一种解决方法就是加入晶粒长大抑制剂^[3]。本实验就纳米颗粒硬质合金在生产过程中的球磨工艺、稀土加入量、烧结工艺等关键步骤进行试验,力图找出使纳米硬质合金的硬度和强度达到最佳性能的方法。

1 实验方案

1)原料:超细 WC 粉(粒度 $0.63\mu\text{m}$)、超细 Co 粉(粒度 $1\mu\text{m}$)、高纯 Y_2O_3 粉。

2)实验方法:将粉末在行星式球磨机中球磨,在转速($200\text{r}/\text{min}$)相同的情况下研究了不同球磨时间(48h、60h、72h)对于粉末粒度的影响,将各个不同时间球磨粉末经过 1380°C 保温 30min 烧结,比较最终烧结制品性能差距,以确定最佳球磨时

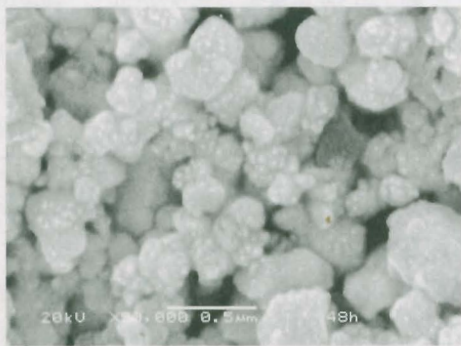
间。进一步比较烧结温度为 1380℃和 1400℃时烧结试样性能的优劣。在此基础上研究稀土 Y_2O_3 加入量(Y 占粘结相 Co 重量)分别为 0%、1.0%、1.5% 时合金性能的差距。实验采用传统硬质合金制备方法,混合料经过酒精湿磨后干燥、制粒、压制成 $\Phi 20\text{mm}$ 试样,在真空烧结炉中烧结。

3)分析测试:用排水法测试密度,洛氏硬度计测试硬度,金相显微镜观察烧结试样表面形貌,SEM 检测粉末粒度以及试样断口形貌。

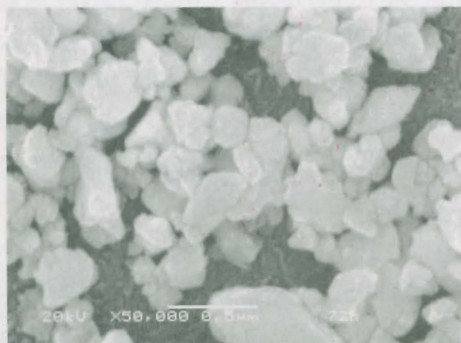
2 实验结果及分析

2.1 球磨时间对粒度及制品性能的影响

不同球磨时间的粉末粒度如图 1,通过扫描电镜图像分析估算粉末粒度均在 100nm 左右。可以看出球磨 48h 粉末颗粒呈现出了比较理想的球状形貌,除个别大颗粒外粉末分布比较均匀,且出现明显细颗粒团聚现象。当球磨增加到 72h 后,粉末粒径得到进一步细化,但同时也出现许多长条状、不规则形状的 WC 颗粒。而在硬质合金生产中粒度均匀且浑圆度较大的 WC 颗粒,会更有利于



(a) 48h



(b) 72h

图 1 不同球磨时间的粉末扫描电镜观测

烧结致密化的完成以及 Co 相在 WC 晶粒间的渗透与扩散^[4]。

粉末颗粒在球磨过程中的分散包括以下 3 个过程^[5]:①粉末颗粒在液体介质中的润湿;②团聚体在机械力的作用下被分散成独立的原生粒子或较小的团聚体;③将一次颗粒或较小的团聚体稳定,阻止其再次发生团聚。在一定的湿磨时间范围内,随着湿磨时间的增加,粉末颗粒不断被破碎,粒度不断降低。同时随着料粒粒度的降低,体系中料粒的比表面积与表面能也不断增加,料粒产生团聚的倾向也随之增大^[6],所以增加球磨时间未必就好。

将填加了 Y_2O_3 (Y 占粘结相 Co 重量 1%)的不同球磨时间粉末经干燥、压制后在 1380℃保温 30min 烧结,然后测试各项性能,如表 1 结果表明,球磨时间对密度的影响不大,但硬度却随着球磨时间的增加有下降趋势。造成试样性能下降的原因在于,在球磨过程中,粉末经过长时间的碾压、冲撞、破碎,使得颗粒表面能和晶格畸变能增加,而这些能量在烧结过程中都得以释放,从而增加了 WC 在 γ 相中的溶解度并加大了溶解沉积长大的趋势^[7]。所以,通过球磨可以得到更细的粉末,但难以得到更细的烧结制品,综合比较而言,48h 球磨时间相对比较理想。

表 1 粉末球磨时间对烧结试样性能的影响
(1380℃烧结)

| 球磨时间/h | 密度/ g/cm^3 | 硬度/HRA |
|--------|----------------------------|--------|
| 48 | 14.75 | 92.1 |
| 60 | 14.73 | 91.6 |
| 72 | 14.73 | 91.5 |

2.2 烧结温度对硬质合金的影响

根据硬质合金的硬度和孔隙度、晶粒尺寸的关系式^[8]

$$H=Kd^{-a}e^{-bp}$$

其中: H 为合金的硬度;

d 是合金的 WC 晶粒尺寸;

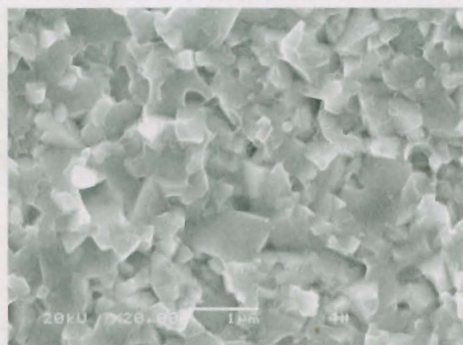
P 是孔隙度,

K 、 a 、 b 是常数。

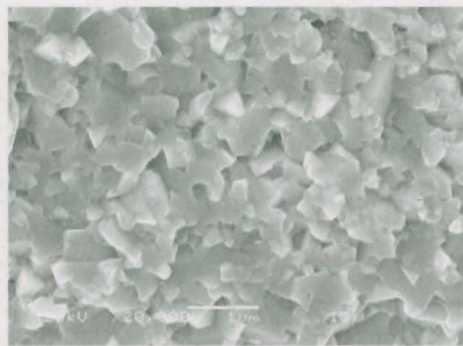
可知孔隙度 P 减小会导致硬质合金硬度增加,而晶粒尺寸 d 增加则会使硬度降低。在纳米硬

质合金复合粉末的烧结过程中,致密化和晶粒长大同时进行,烧结初期,孔隙度急剧减少,孔隙度对硬度的作用占主要地位,所以硬度增加;而烧结后期致密化速度变缓,这时晶粒长大对硬度的不利影响凸显出来,硬度降低。所以要获得高的硬度,必须同时满足高的致密度和细小的晶粒尺寸这两个条件,故硬度出现最大值的工艺条件也就是纳米硬质合金复合粉末烧结的最佳工艺条件,此时所制得的硬质合金的其它性能也较高。因此可以根据硬度值的大小来优化烧结工艺。

将填加了 Y_2O_3 (Y 占粘结相 Co 重量 1%) 的粉末进行烧结。从图 2 可以看出,烧结温度为 $1400^\circ C$ 的试样其 WC 晶粒比 $1380^\circ C$ 的试样出现了比较明显长大。在 $1380^\circ C$ 烧结时,晶粒分布比较均匀,没有明显长大的晶粒,随合金试样断裂,WC 硬质相被“抽离”出来后,在断裂面留下凹坑。断裂是硬质相和钴相的分离,主要形式为沿晶脆性断裂。



(a) $1400^\circ C$ for 30 min



(b) $1380^\circ C$ for 30 min

图 2 不同烧结温度断面 SEM 观测

在烧结温度只升高 $20^\circ C$ 的情况下,WC 晶粒就产生了比较明显长大,而且导致性能下降。其原因

是由于烧结温度增高,合金体系中出现更多的液相,可以发生溶解反应的液固相接触面积大幅度增加,同时原子活性高,物质的迁移作用增强,因而抑制剂对 WC 晶粒长大的抑制效果变差,晶粒发生了长大。

由下表 2 所示, $1380^\circ C$ 时烧结试样的性能均优于 $1400^\circ C$ 时的试样,也同样验证了扫描电镜的检测结果。

表 2 烧结温度分别为 $1380^\circ C$ 、 $1400^\circ C$ 时试样性能指标

| 烧结温度/ $^\circ C$ | 密度/ g/cm^3 | 硬度/HRA |
|------------------|--------------|-------------|
| 普通 YG8 | ≥ 14.4 | ≥ 89.0 |
| 1380 | 14.75 | 92.1 |
| 1400 | 14.77 | 91.2 |

2.3 稀土加入量对硬质合金性能的影响

将球磨 48h 后粉末在分别填加 Y 占粘结相 Co 重量 0%、1.0%、1.5% 的 Y_2O_3 , 经 $1380^\circ C$ 保温 30min 烧结,测试结果如表 3 所示。可以看出,填加 1.0% 稀土氧化物的合金性能比较好。

表 3 稀土加入量对 WC-8Co 硬质合金性能的影响

| 试样 | 稀土占 Co 重量% | 密度/ g/cm^3 | 硬度/HRA |
|----|------------|--------------|--------|
| 1 | 0 | 14.75 | 90.8 |
| 2 | 1.0 | 14.75 | 92.1 |
| 3 | 1.5 | 14.73 | 91.6 |

从图 3 金相照片上可以看出,填加 1.0% 稀土氧化物的合金晶粒更加均匀细小。

而如图 4 的扫描电镜检测结果更能说明问题,从图 4 可以看出,填加稀土的(b)、(c)两图合金断口的晶粒要比不加稀土的(a)图晶粒更加均匀、细化。其中(b)图填加 1.0% 稀土的效果要更好一些,没有明显的晶粒长大现象。由于晶粒长大抑制剂的加入能降低 WC 粘结相溶解度,而使得 WC 晶粒的溶解——析出过程受到障碍,抑制了晶粒的粗化^{[9][10]}。这也正是其硬度、抗弯强度要高的原因所在。

从图 4 扫描电镜的断口形貌观测来看,稀土的加入的确可以细化晶粒并且提高硬质合金性能,但并非加入量越大越好。从表 3 可以看出加入 1.5% 稀土的硬质合金硬度比加入 1.0% 稀土有所下降,而细化晶粒的效果也不如后者。由于硬质合

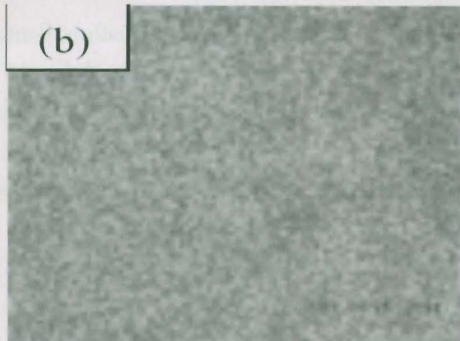
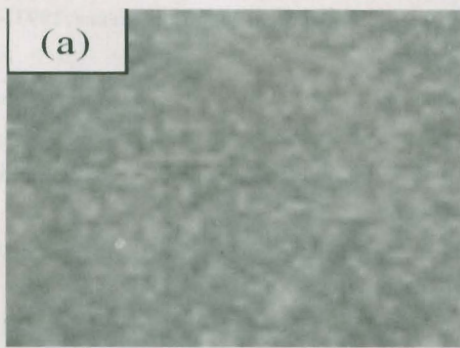
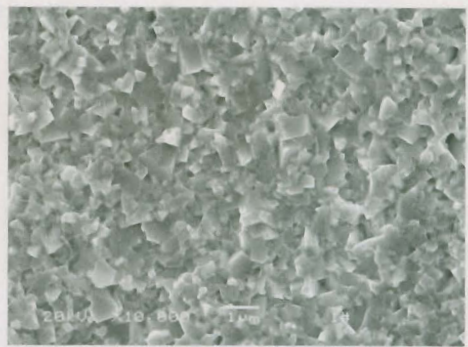


图3 不加稀土(a)和加入 1.0%稀土
(b)的合金金相组织形貌×800

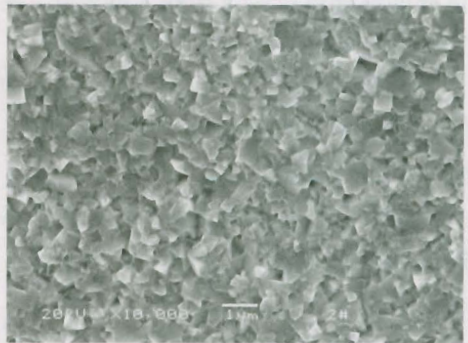
金硬度主要受 WC 晶粒大小影响,1.0%稀土试样的晶粒要更加细化均匀,所以硬度略高。文献[11]报道稀土在合金中有一部分以 RE_2C_3 形式存在,表明稀土可减少合金中的游离碳,因而液相将相对减少,即也减少了 WC 溶解-析出而长大的机会,最终抑制了 WC 晶粒的长大。因此,就此理论可以推断,在本实验中随着稀土元素添加量的增大,会使合金中碳含量逐步减少,有可能造成合金组织不在两相区内,形成脱碳相,而脱碳相表现为一定的脆性,因而合金的性能又呈下降趋势。

2.4 稀土 Y_2O_3 作用机理

硫、氧等杂质元素在 WC 表面的晶界富集是合金韧性降低的主要原因^[12],稀土对硫、氧、氮、钙等有很大的亲和力,易和界面上的这些杂质元素形成复杂化合物,并改善化合物的形态,使裂纹扩展困难,有助于合金性能提高^[13]。同时由于粘结剂的润湿性好坏对合金组织及性能有重要作用,添加稀土元素可富集杂质、改善杂质分布状况,使界面得到净化,这种净化作用使粘结相在 WC 上的润湿性得到改善,提高界面连接强度^[14],



(a) 无稀土



(b) 1.0%



(c) 1.5%

图4 不同稀土加入量的断口 SEM 观测

因而稀土的加入使合金性能得到很大提高。本实验的研究结果表明稀土的加入量以 1.0%左右较好。

稀土在合金中主要以氧化物或其他化合物形式存在,主要形式是 Y_2WO_6 、 Co_2Y 以及 Co_3Y ^[15]。由于稀土元素并不是以活性原子状态存在,而是以稳定的氧化物存在,所以稀土向 Co 相和硬质相内扩散十分困难;也正是由于这个原因,使得稀土相不能在界面上弥散均匀分布,不能像晶界平衡偏聚的第二相粒子一样产生明显的晶界强化作用。由于稀土是以聚集的方式存在,稀土相在硬质相

和粘结相中的扩散能力极低,所以加入量太多,会严重破坏合金性能。

3 结语

1)球磨可以细化晶粒,但长时间的球磨反而会使最终烧结制品性能下降。比较而言,48h球磨时间比较合适,粉末粒度达到100nm左右。

2)相比于球磨时间以及稀土加入量而言,烧结温度对于性能的影响更大。在只升高20℃的条件下,试样的性能就产生了比较大的变化。在本实验中,1380℃烧结温度相对来说较好。

3)添加微量的稀土可以在一定程度上抑制晶粒的长大,但加入量过多会使合金性能下降。合适的稀土添加量在1%左右。

4)经过以上工艺的优化,最终制取了WC晶粒为500nm左右,硬度92.1HRA的YG8-RE硬质合金。

参考文献

[1] Almond E A, Roebuck B. Very fine-grained Hard Metals [J]. *Journal of Refractory and Hard Metals*, 1987, 6(3): 137-144.

[2] 株洲硬质合金厂著. 硬质合金的生产[M]. 北京:冶金工业出版社, 1982.184.

[3] Da Silva A G P. A Low Temperature Synthesized NdC as Grain Growth Inhibitor for Wc-co Composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 293: 242-246.

[4] 方勤方, 周辉峰, 李淘. 降低钨钴硬质合金烧结温度的实验[J]. *过程工程学报*, 2003, 6: 265-268.

[5] Tadros T F. Industrial Applications of Dispersions[J].

Advances in Colloid and Interface Science, 1993, 46: 1-47.

[6] Watson M J, Chan H M. Effects of Milling Liquid on the Reaction-bonded Aluminum Oxide Process [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81 (8): 2050-2060.

[7] 黄培云. 粉末冶金原理第二版[M]. 北京:冶金工业出版社, 1997.167.

[8] Amir A Mahday, Sherif El-Eskanarany M, et al.[J]. *J Alloys Comp* .2000,(299):244.

[9] Rahebdra K·Sadangi, Larry E·McCandlish, Bernard H·Kear, et al. Grain Growth Inhibition in Liquid Phase Sintered Nanophase WC-Co Alloys [J]. *Intemafional Journal of Powder Metallurgy*, 1999, 35 (1):27.

[10] 钱开友, 王兴庆. 纳米硬质合金制备工艺的研究与发展[J]. *上海大学学报(自然版)*, 2001, 7(2): 133.

[11] 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, 8(2): 12-19.

[12] 尤力平. 含钇系硬质合金中钇相的电子显微镜 [J]. *中国稀土学报*, 1990, 8(4): 372.

[13] 王笑天. 金属材料科学[M]. 北京:机械工业出版社, 1991.54.

[14] 孙景, 王波, 李宝银, 等. 添加稀土 WC-20(FeCoNi)硬质合金的研究[J]. *稀有金属*, 1998, 22(5): 389.

[15] 熊继, 羊建高. 添加稀土的 YGR8 硬质合金拉丝模研究[J]. *粉末冶金技术*, 1996, 14(2): 83-89.

作者简介

董学涛(1977-),男,满族,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要从事纳米硬质合金的研究。

栾道成(1964-),男,博士,教授,硕士生导师,西华大学材料学院院长,“四川省特种材料及制备技术”重点实验室主任及学术委员会副主任,纳米材料及应用研究所所长。