

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0424 - 05

碳含量对矿用硬质合金梯度结构形成的影响^①

羊建高^{1, 2}, 王海兵¹, 刘咏^{1, 2}, 张林秋², 李芳², 龙郑易^{1, 2}

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 自贡硬质合金有限责任公司, 自贡 643011)

摘要: 采用两步法(预烧结-渗碳处理), 制备出了具有钴相梯度结构的硬质合金。研究了渗碳处理前合金中 η 相的形态和含量与合金中碳含量的关系, 讨论了渗碳处理温度以及碳含量对矿用梯度合金梯度结构形成的影响, 并对梯度硬质合金的梯度形成机理进行了探讨。结果表明: 在本实验条件下, 初始碳含量与渗碳温度是影响梯度结构的主要参数; 在其它条件相同的情况下, 初始碳含量越高, 梯度结构越明显, 厚度越大; 渗碳温度越高, 梯度结构越不明显。研究还发现, 上述参数对梯度结构的作用主要是影响碳原子的扩散和液相的流动。

关键词: 粉末冶金; 硬质合金; FGM; 渗碳烧结

中图分类号: TF 125.3

文献标识码: A

Influence of carbon content on formation of gradient structure of cemented carbide for mining

YANG Jian-gao^{1, 2}, WANG Hai-bing¹, LIU Yong^{1, 2}, ZHANG Lin-qiu²,
LI Fang², LONG Zheng-yi^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zigong Cemented Carbide Corp Ltd, Zigong 643011, China)

Abstract: Cemented carbide with gradient cobalt structure was fabricated by use of two-step method (presintering-carbusintering). The relationship between the morphology and content of η phase and the carbon content was studied. The influences of the carbusintering temperature and carbon content on the formation of the gradient structure of the cemented carbide for mining were discussed, and the formation mechanism of gradient structure was analyzed. The results show that the carbon content and carbusintering temperature are the main parameters that influence the formation of gradient structure. The higher the carbon content is, the more apparent and the thicker the gradient structure are; the higher the carbusintering temperature is, and the less apparent the gradient structure becomes. The results also show that the parameters above-mentioned influence the formation of the gradient structure by affecting the diffusion of carbon and liquid flow.

Key words: powder metallurgy; cemented carbide; FGM; carbusintering

功能梯度材料(FGM)最早出现于 20 世纪 80 年代。这类新型复合材料由于其成分和组织沿截面呈梯度连续变化, 因此, 解决了传统均匀材料和有明锐界面复合材料的一些主要问题。根据实际应用的需要, 梯度结构可以赋予材料不同区域以不同的物理、化学及力学性能, 在很大程度上提高了材料

的综合性能, 延长了材料的使用寿命^[1-8]。1986 年, 瑞典 Sandvik 公司成功开发出具有双相梯度结构(DP 合金)的硬质合金球齿^[9], 这种合金球齿主要用于采矿和土木工程, 其性能特点主要是: 材料表面是 WC+ γ 正常两相组织, 其钴含量低于合金的名义钴含量, 因而具有很高的硬度和很好的耐磨性

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50323008)

收稿日期: 2003 - 06 - 05; 修订日期: 2003 - 10 - 27

作者简介: 羊建高(1958 -), 教授, 博士研究生。

通讯作者: 羊建高, 教授; 电话: 0731 - 4716881; E-mail: yangjg@zgcc.com

能; 间层也是 WC+ γ 正常两相组织, 其钴含量大于合金的名义钴含量, 因而具有很好的韧性, 由于钴的热膨胀系数大于 WC 的热膨胀系数, 因此, 烧结后在合金的表面形成压应力; 合金的中心部位则是 WC+ γ + η 的三相组织。双相梯度结构硬质合金球齿解决了传统均匀成分硬质合金的不足, 使材料在获得高硬度和良好耐磨性能的同时提高了材料的韧性, 因而倍受世界各国硬质合金生产厂家和科研单位的重视^[3, 4, 6, 10, 11]。

但到目前为止, 国内很少有生产厂家能够大批量生产性能优异的梯度结构硬质合金, 其主要原因是不能优化生产过程的各个工艺参数, 例如, 渗碳处理前贫碳合金中 η 相的分布、形貌、均匀性、体积分数以及随后的渗碳处理过程中渗碳温度、碳势和渗碳时间的选取与合金的碳含量和钴含量的关系。这些因素对合金渗碳过程产生重要影响^[4, 5, 12-14]。本文作者主要研究了矿用梯度硬质合金渗碳处理前碳含量与合金中 η 相含量、形貌和分布的关系, 以及渗碳处理温度和合金碳含量对梯度形成的影响。

1 实验

将低于化学计量碳含量的 WC 粉、Co 粉以及适量的纯 W 粉配制成 YG6-A、YG6-B 和 YG6-C 3 种混合原料, YG6-A、YG6-B 和 YG6-C 混合粉末总碳含量的设计值分别为 5.32%、5.22% 和 5.12% (质量分数)。实验所用的原料 WC 粉末的性能参数见表 1, 纯 W 粉的平均粒度为 1.12 μm 。将混合原料加入适量的酒精湿磨, 球料比为 3:1, 球磨时间为 24 h。过滤干燥后加入适量的石蜡酒精溶液(表 2 为球磨 24 h 后原料粉末的化学分析结果), 干燥制粒后压制成矿用球齿粉末压坯, 在低于 900 $^{\circ}\text{C}$ 下氢气脱蜡。随后在有氩气保护下进行 SHIP 处理, 处理温度为 1420 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 60 min。为了获得性能良好的烧结体, 需要合理选择氩气压力。在渗碳处理前, 先观察贫碳硬质合金烧结致密体中 η 相的分布情况, 在确定 η 相均匀弥散分布后再将

表 1 WC 粉的物理性能参数

Table 1 Physical properties of raw WC powders (mass fraction, %)

$w(\text{C})$	$w(\text{Fe})$	w of chloric impurity	$w(\text{O})$	Diameter/ μm
5.84	0.03	0.018	0.05	2.37

表 2 球磨 24 h 后 YG6 混合料的碳含量

Table 2 Carbon content of samples after milling for 24 h (mass fraction, %)

YG6-A	YG6-B	YG6-C
5.32	5.24	5.14

试样放入氢气炉中进行石墨粒子渗碳处理, 每组试样分别在 1420、1440 和 1460 $^{\circ}\text{C}$ 渗碳处理 60 min。

整个实验过程的样品分析均在自贡硬质合金公司中心检测室进行, 金相腐蚀采用体积比为 1:1 的氢氧化钠溶液和铁氰化钾溶液的混合液, 氢氧化钠溶液和铁氰化钾溶液的浓度均为 20%。

2 结果与讨论

2.1 渗碳处理前试样的组织结构

渗碳处理前试样的金相结果分析表明, 对于不同碳含量的试样其孔隙度均为 A02B00, 试样接近全致密, WC 的晶粒度约为 1.6 μm , 钴层厚度小于 1 μm 。图 1 所示为试样渗碳处理前的显微组织, 可见, 渗碳处理前的样品均为均匀弥散分布的 WC+ γ + η 三相组织。仔细观察发现, 随着贫碳程度的提高, η 相的含量也随之增多, 钴相含量逐渐减少, 同时 η 相的均匀性也略为变差。其原因是, 随着贫碳量的增加, 液相烧结时生成的 η 相增多, 由于生成 η 相的反应过程中需要消耗部分钴相, 因此导致合金中钴相含量随贫碳量的增加而减少。

2.2 渗碳处理对试样矫顽磁力和密度的影响

图 2 所示为渗碳处理前后试样的矫顽磁力与样品总碳含量的关系。可见, 渗碳处理前试样的矫顽磁力随着总碳含量的增加而减少。矫顽磁力是反映硬质合金物理性能的一个重要参数, 影响硬质合金矫顽磁力的因素有 WC 的晶粒度、钴相含量、孔隙度、杂质、内应力以及 η 相的含量^[15]。对于渗碳前的 YG6-A、YG6-B 和 YG6-C 试样, 显微组织观测结果表明其 WC 平均晶粒度、孔隙度几乎一致, 同时, 杂质和内应力对矫顽磁力的影响很小。因此, 对本实验 YG6 贫碳硬质合金矫顽磁力的影响因素主要就是钴相和 η 相的含量, 随着贫碳硬质合金中 η 相含量的增加, 合金中有效的钴含量减少, 因而合金试样的矫顽磁力增加。因此, 图 2 中矫顽磁力变化所反映的结果与金相观察结果是相一致的。对比渗碳前后试样的矫顽磁力可以发现, 渗碳处理后试样的矫顽磁力明显减小, 这是因为渗碳过程中碳

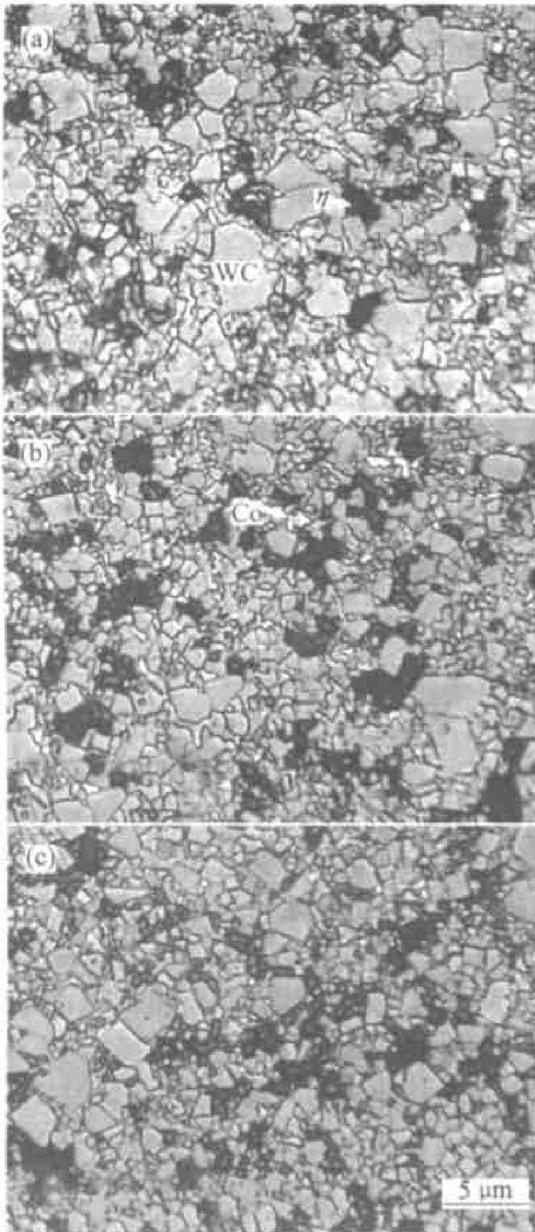


图1 YG6 齿类合金渗碳处理前的显微组织

Fig. 1 Microstructures of YG6 drilling button before carburizing
(a) -YG6-A; (b) -YG6-B; (c) -YG6-C

与 η 相($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ 等一系列的脱碳相)发生反应游离出钴相,致使试样中钴相含量增加的原因。 η 相与碳的反应方程式如下:



渗碳前后试样的密度与原料总碳含量的关系如图3所示。渗碳前试样的密度随总碳含量的增加而减小,渗碳后试样的密度均低于渗碳前试样的密度,密度降低显然是由于总碳含量增加而导致的。

2.3 渗碳处理后试样的组织结构及其分析

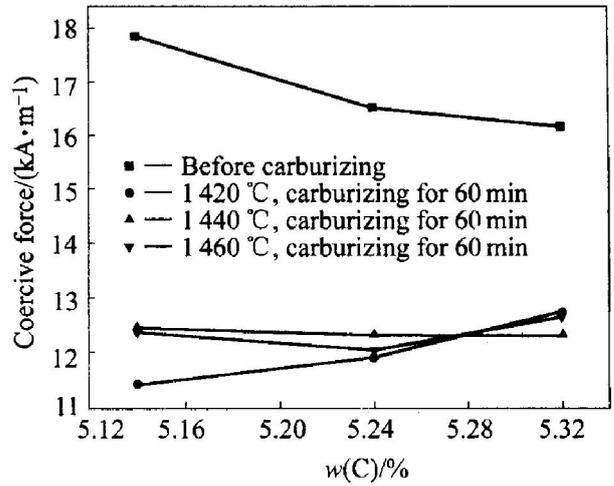


图2 渗碳处理前后试样的矫顽磁力与总碳含量的关系

Fig. 2 Coercive force of samples vs carbon content before and after carburizing

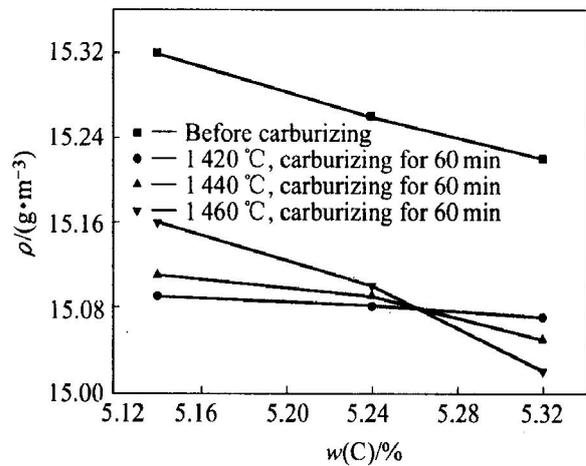


图3 渗碳处理前后试样的密度与总碳含量的关系

Fig. 3 Density of samples vs carbon content before and after carburizing

图4所示为试样 YG6-A 在 1420 °C 渗碳处理 60 min 后的显微组织。试样经渗碳处理后,其显微组织结构发生了较大的变化,试样的表层和中间层的 η 相均消失,并且中间层的钴相含量大于表层,试样芯部 η 相形态基本没有发生变化。造成试样 WC + γ 两相区域钴相分布呈现梯度变化的原因可能是在渗碳过程中,由于表层的碳势高于试样内部,因而渗碳处理过程中,在试样的表层先出现液相,同时溶解在液相中的 η 相开始与液相中的碳发生反应, η 相与碳反应生成的 WC 在试样表层颗粒较粗的 WC 上析出,因此导致表层 WC 的含量增加,随着反应界面不断向试样内部推进,液相钴不断向试样的内部迁移,当试样冷却后就形成了钴相

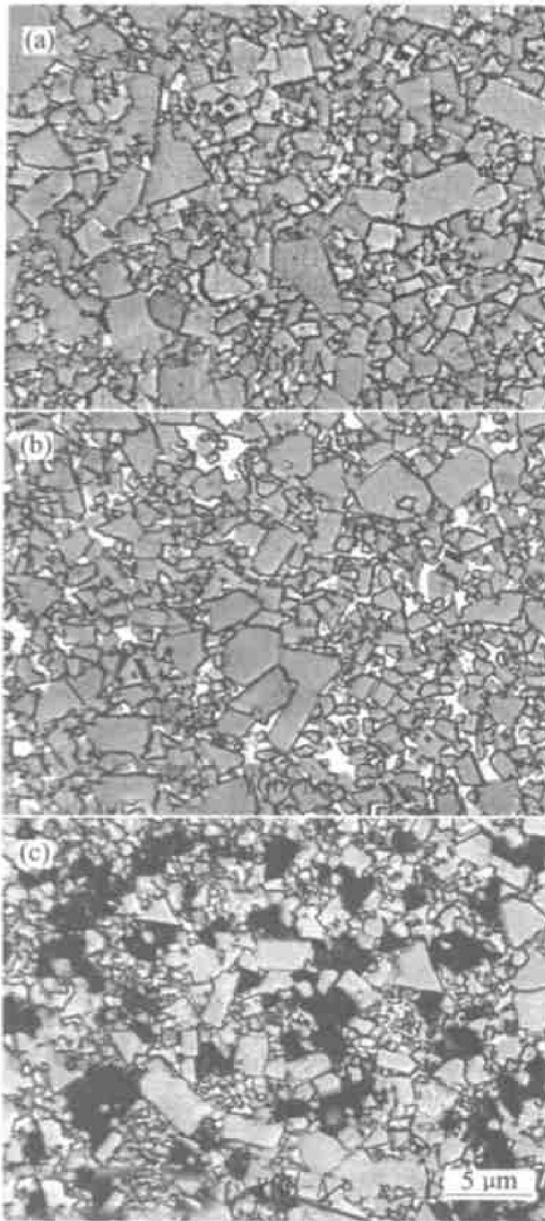


图 4 试样 YG6-A 在 1 420 °C 渗碳 60 min 后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of YG6-A carburized at 1 420 °C for 60 min

- (a) —Co depleted surface of YG6-A;
 (b) —Co rich intermediate of YG6-A;
 (c) —Central η phase area of YG6-A

呈梯度分布的结构。从图 4 中可以看出, 表层和中间层均为正常的 WC+ γ 两相组织。

图 5 所示为不同总碳含量的试样分别在 1 420、1 440 和 1 460 °C 渗碳 60 min 后的梯度厚度结果。从图中可以明显地看出: 在同一渗碳温度下, 碳含量越低, 梯度厚度越小。这可以作如下的解释: YG6-A、YG6-B 和 YG6-C 3 组试样的钴含量几乎相等, 渗碳气氛、渗碳温度和渗碳时间均一致, 因此, 每个试样的渗碳量基本一致; 在液相渗碳过程中, 碳是通过 WC 颗粒间连通的钴相向试样内部迁移并与试样中的 η 相反应, 在试样的表层得到 WC

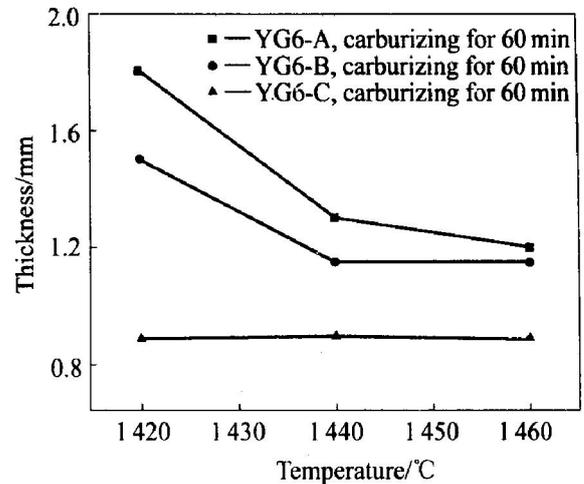


图 5 试样的梯度层总厚度与渗碳温度、总碳量的关系

Fig. 5 Cobalt gradient thickness vs carbon content and carburizing temperature

+ γ 的两相组织, 对于碳含量高的试样, 其 η 相的含量更低, 因而, 在渗碳量相同的情况下, 试样表层 WC+ γ 两相区的厚度随试样碳含量的增加而增加。对于总碳含量为 5.32% 的 YG6-A 试样, 样品梯度层的总厚度随渗碳温度的升高而逐渐减小, 在 1 420~ 1 440 °C 范围内, 试样梯度层的厚度减小非常明显, 但是渗碳温度在 1 440~ 1 460 °C 时, 渗碳处理样品的梯度厚度减小明显趋于平缓。对于含碳量为 5.24% 的 YG6-B 试样, 样品的梯度层总厚度在 1 420~ 1 440 °C 范围内随渗碳温度的升高而明显减小, 但在 1 440~ 1 460 °C 范围内, 梯度层的总厚度几乎不随渗碳温度而改变。对于总碳含量为 5.14% 的 YG6-C 试样, 样品的梯度层总厚度在 1 420~ 1 460 °C 范围内几乎不随渗碳温度而改变。这个结果与通常所理解的情况相反。一般认为, 渗碳温度越高, 液相渗碳速度也越快, 所得到的梯度层厚度也相应地增厚。实际发现, 渗碳温度升高, 碳在钴相中的扩散速率加快, 而试样表层 WC+ γ 正常两相组织的厚度是与渗碳量相关的, 因而在高温渗碳过程中, 可能出现渗碳温度过高, 从而导致某些区域显微组织结构的变化, 进而对碳在液相中的扩散通道产生影响, 因此, 尽管碳在液相中的扩散速率升高, 但是渗碳量却因此而降低。基于以上分析, 由图 5 中的结果可以预测, 对于 YG6-A 试样, 当渗碳温度高于 1 460 °C 时可能会出现表层梯度层总厚度不再随渗碳温度升高而改变的结果; 而对于 YG6-C 试样可能会出现表层梯度层的厚度会随着试样渗碳温度降低而增厚的结果。对于 WC+ γ 两相区中贫钴层和富钴层的厚度则可以通过选择

合适的渗碳温度、渗碳时间以及渗碳碳势加以控制。

3 结论

1) 采用 SHIP 工艺能够得到 η 相均匀弥散分布的致密硬质合金烧结体。随着总碳含量的减少, η 相的含量逐渐增加。

2) 在氢气烧结炉中, 采用石墨粒子渗碳可制备出钴相呈梯度变化的硬质合金, 并且试样各部分渗碳均匀。

3) 在同一渗碳温度下, WC+ γ 两相区的厚度随碳含量的降低而减小。在碳含量不变的情况下, 如果渗碳处理温度过高, 可能会出现表层区域显微组织发生变化, 并且影响碳在液相钴中的扩散通道, 从而对试样的渗碳过程产生不利的影

REFERENCES

[1] 吴恩熙. 国外梯度硬质合金的发展[J]. 稀有金属与硬质合金, 1995, 122: 57 - 60.
WU En-xi. Progress of graded cemented carbides[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1995, 122: 57 - 60.

[2] 程继贵, 王华林, 夏永红, 等. 功能梯度硬质合金和金属陶瓷材料研究的新进展[J]. 新材料产业, 2000 (7): 66 - 68.
CHENG Ji-gui, WANG Hua-lin, XIA Yong-hong, et al. Recent progress of function graded cemented carbides and cermets[J]. Advanced Materials Industry, 2000(7): 66 - 68.

[3] 孙绪新. 梯度硬质合金的研制[J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(4): 260 - 264.
SUN Xu-xin. Fabrication of graded cemented carbide [J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(4): 260 - 264.

[4] 张立, 黄伯云, 吴恩熙. 双相结构梯度硬质合金的研究现状[J]. 材料导报, 2000, 14(12): 17 - 19.
ZHANG Li, HUANG Bai-yun, WU En-xi. Research on dual phase cemented carbides [J]. Materials Review, 2000, 14(12): 17 - 19.

[5] 覃伟坚. 功能梯度硬质合金球齿的研制[J]. 中国钨业, 1999, 14(5 - 6): 198 - 201.
QIN Wei-jian. Fabrication of function graded cemented carbides[J]. Chinese Tungsten Industry, 1999, 14(5 - 6): 198 - 201.

[6] Chen Li-min, Lengauer W, Peter E, et al. Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides(FGCC)[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18: 307 - 322.

[7] Frykholm R, Andren H O. Development of the microstructure during gradient sintering of a cemented carbide[J]. Materials Chemistry Physics, 2001, 67: 203 - 208.

[8] Krishnan N, Prasad B S, Decpak G, et al. Development of a graded Ti(C, N) coating for cemented carbide cutting tools—a design approach [J]. Wear, 1995, 188: 123 - 129.

[9] Walter L, Dreyer K. Functionally graded hardmetals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 338: 194 - 212.

[10] 周健华, 孙宝琦. 钴相梯度分布硬质合金的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(2): 11 - 14.
ZHOU Jian-hua, SUN Bao-qi. Research on cemented carbides with Co gradient[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2002, 30(2): 11 - 14.

[11] PM special feature, Rock tools leads the way in drilling [J]. Metal Powder Report, 1992, 47(12): 48 - 50.

[12] 高荣根, 李沐山. 梯度结构硬质合金的开发与应用 [J]. 硬质合金, 2000, 17(2): 77 - 84.
GAO Rong-gen, LI Mu-shan. Development and application of graded cemented carbides[J]. Cemented Carbides, 2000, 17(2): 77 - 84.

[13] 程继贵, 夏永红, 王华林, 等. 热压法制备 WC-Co 梯度硬质合金的研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(3): 90 - 92.
CHENG Ji-gui, XIA Yong-hong, WANG Hua-lin, et al. Fabrication of cemented carbides with Co gradient distribution by hot-pressing[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2001, 21(3): 90 - 92.

[14] Brookes K J A. World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials[M]. International Carbide Data, Sixth Edition, 1996. 99 - 100.

(编辑 黄劲松)