

稀土硬质合金性能稳定性的研究^①

龚润生

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

羊建高

(自贡硬质合金厂)

陈 军

(株洲硬质合金厂)

摘 要 借助于动态热模拟技术,研究了稀土对硬质合金力学性能与显微组织结构的影响。以金属态方式添加稀土元素能提高合金的热塑性与强韧性,但降低热强性。以氧化物方式添加稀土,则能提高热强性,但降低热塑性与强韧性。这主要是由于添加方式不同,稀土元素抑制 Co 相向 *hcp* 结构的马氏体转变能力,和在长期热循环效应下维持粘结相结构稳定性的能力不同所致。

关键词 稀土元素 粘结相 热循环效应 动态热模拟

添加稀土元素能提高硬质合金的力学性能、耐磨性、抗蚀性等,改善其使用性能。国内外开展了广泛的研究,在稀土添加方式,添加形态及作用机理等方面都取得了可喜成绩。但稀土改善合金性能是时间、空间和温度的分布函数,影响因素复杂,这就大大增加了控制合金质量稳定性的难度。对稀土的作用机理也不完全明了,某些方面还相互矛盾,众说不一,从而无法正确确定适宜的稀土添加方式与添加形态^[1-3]。实验与检测分析方法不同直接影响研究结果,很多常规检测分析方法对性能测定值的大小,并不完全反映合金性能的优劣。采用动态热模拟技术,模拟合金使用状态性能与显微组织结构的变化规律,弄清稀土对硬质合金性能的影响、损伤机理等,是可靠而又有实用价值的探索。

1 实验方法与材料

本研究依据文献[4],采用 Defers Gleeble-1500 动态热模拟机,模拟合金使用状态,将合金试件以不同加热速度,加热到各实验温度(850~1150℃),在试件的很短范围内,形

成从模拟温度到室温的热梯度,不断保温、冷却多次循环使试件形成复杂热应力状态后,在模拟温度加载荷,直到试件屈服或断裂为止。

试件材料是由 764 厂和 601 厂提供的 WC-Co 硬质合金,含 Co 量为 6%~12%,在粘结相中加稀土 0.1%~0.2%。其中 A 号合金以金属态方式添加,改善合金使用性能明显、稳定。B 号合金以氧化物方式加入,改善合金使用性能不稳定、不明显。试件尺寸是特定设计的非标准试样,其实验数据只能作相对比较。所有添加稀土的试样均采用宏观与微观相结合的物理、化学分析方法确认稀土在显微尺度范围内分布已均匀化。

2 实验结果与分析

从图 1 和图 2 可以看出:随着模拟温度升高,抗压强度、抗弯强度降低,压缩热塑性增加。与未加入稀土的合金比较,添加稀土元素使合金抗压强度降低,但热塑性与抗弯强度增加,当热模拟温度超过 1100℃时,两者差异似乎缩小。随着 Co 含量的增加,压缩强度直线降低,热塑性与抗弯强度急剧增加。当钴含

^① 收稿日期:1994-12-15;修回日期:1995-02-03

量不变，添加稀土进一步降低压缩强度，并提高合金热塑性与抗弯强度。

图3是1000℃热模拟下，Co含量不同的合金压缩应力-应变曲线，可以看到，6%Co和10%Co合金的压缩应力-应变曲线跟静态室温的压缩应力-应变曲线相似，10%Co合金比6%Co合金的塑性形变能力强，这主要是由于粘结相Co含量增加的原因。以金属态添加稀土后，应力-应变曲线有较大变化，热塑性形变能力增加，与增加Co含量的作用相类似，10%Co-RE(A)比10%Co合金塑性形变能力强，相当Co含量约增加2%。粘结相的数量和Co相层厚度的平均值在很大程度上决定着合金压缩时的最大形变，也决定着硬质合金试件的寿命。试件承受动态载荷的能力以断裂前吸收能量的大小来评定。以金属态添加稀土提高

了合金的热塑性和强韧性，加大了断裂塑性形变功，从而改善了合金的抗断裂强度。同时也较好的协调和适应复杂热应力梯度下造成的形变差异。而对于以氧化物形式添加稀土的B号合金，其效果与A号合金相反(见图3的10%Co-RE(B)曲线)，稀土使合金的热强性增加，但热塑性降低，类似降低合金Co含量的作用，所测得的抗弯强度也没有明显差异。

各硬质合金试样，经选择性腐蚀把碳化物溶解，留取粘结相试样，在D500X射线衍射仪上进行相结构分析，其结果如图4所示。其中：a)含hcp相<5%；b)含hcp相<5%；c)含hcp相20%；d)含hcp相38%；e)含hcp相42%。从中可以看出：以金属态方式添加稀土能很好的抑制粘结相中的hcp结构转变，经过1000℃动态热模拟前后，Co相中都很少有

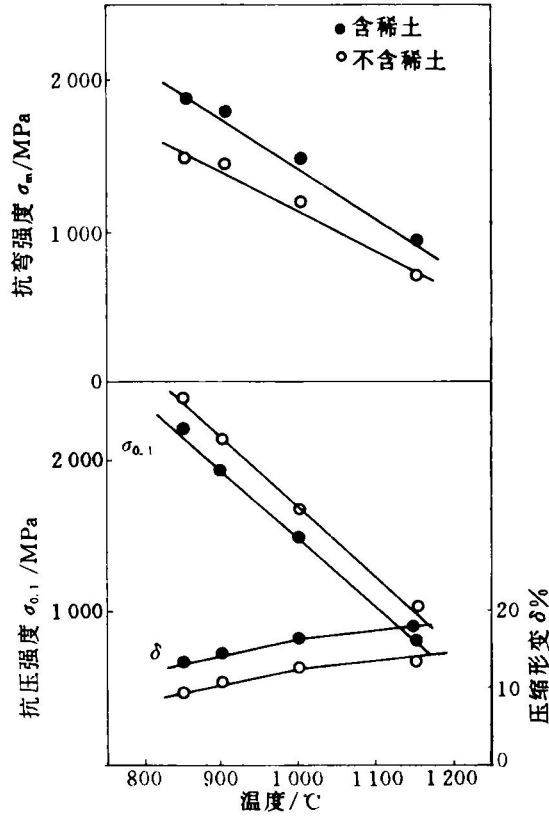


图1 模拟温度对力学性能的影响
(A号合金, 含6%Co)

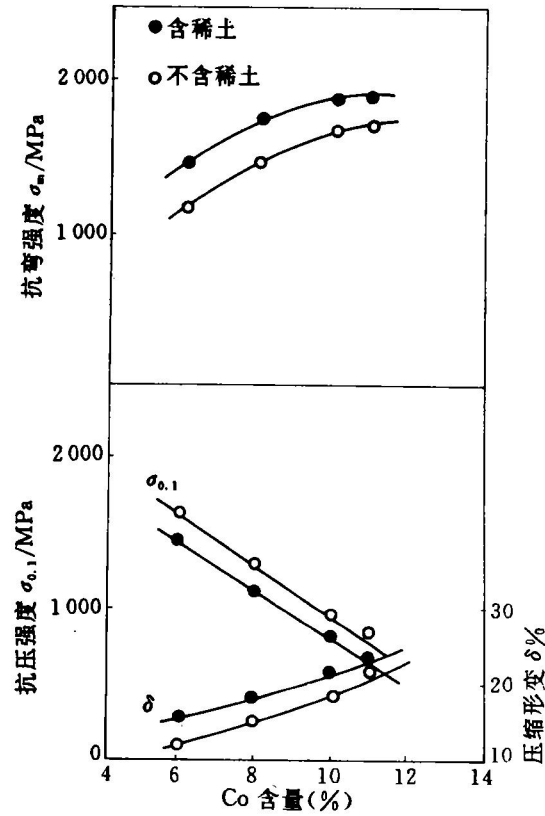


图2 Co含量对力学性能的影响
(A号合金, 1000℃热模拟)

hcp 相存在,说明稀土元素抑制 Co 相向 *hcp* 结构转变作用明显,而且稳定,在生产和使用的长期热循环过程中都能抑制 *hcp* 结构的马氏体转变。而对 B 号合金,不管何种状态,粘结相中的 *hcp* 相含量都较高,经 1000 °C 动态模拟和热循环效应后, *hcp* 相含量有较大增加,说明以氧化物方式添加稀土,不能很好抑制 Co 相中的马氏体转变,而且不稳定,随着热循环效应的增加, *hcp* 结构相的转变量不断增加。

3 讨论

前述 Co 相的 X 射线衍射结构分析是室温测定的。Co 相在冷却过程中从 *fcc* → *hcp* 转变是切变型相变,升温时 *hcp* → *fcc* 逆转变,是非切变型的扩散型相变,需要很大的热滞过程才能完成。本文在高温动态模拟下测定的性能,与高温静态下测定的性能有很大差别,后者被测件内部基本是均匀的热力学平衡状态。而动态热模拟,是模拟试件的使用状态,即造成试件内部从模拟温度到室温的强烈的热梯度下的热循环效应。在模拟温度试件内部大部分温度都很低,同样存在未能逆转变的 *hcp* 相,

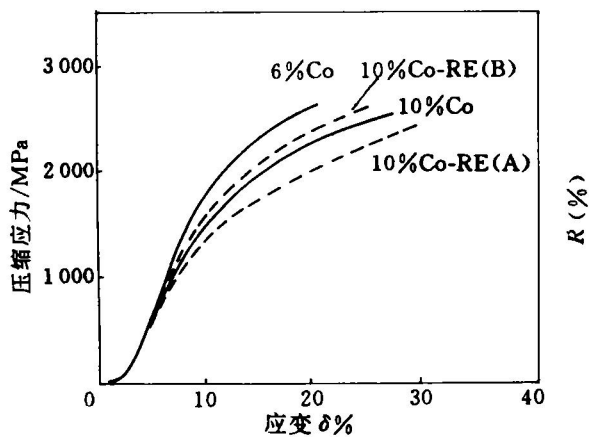


图3 1000 °C热模拟温度下,
稀土对不同 Co 含量合金
应力-应变曲线的影响
10%Co-RE(A): A 号合金;
10%Co-RE(B): B 号合金

其含量与室温测定值有直接关系,而且由于热梯度影响,分布不均匀,实测值只是粘结相中的 *hcp* 相的平均值。

硬质合金的形变能力与粘结相层厚度及含量有直接关系,Co 相层厚度增加,塑性形变能力增加,主要靠面心立方钴的形变能力,当 *fcc* → *hcp* Co 转变时,将降低塑性形变和抑制裂纹扩展的能力。以氧化物方式添加稀土,稀土元素性质已比较稳定,且固溶在 Co 相基体中的较少。而以金属态方式添加稀土,稀土元素性质较活泼,除有净化和强化晶界等效果外,主要分布在 Co 相基体中。一般认为稀土抑制 Co 相的马氏体转变,主要是稀土元素提

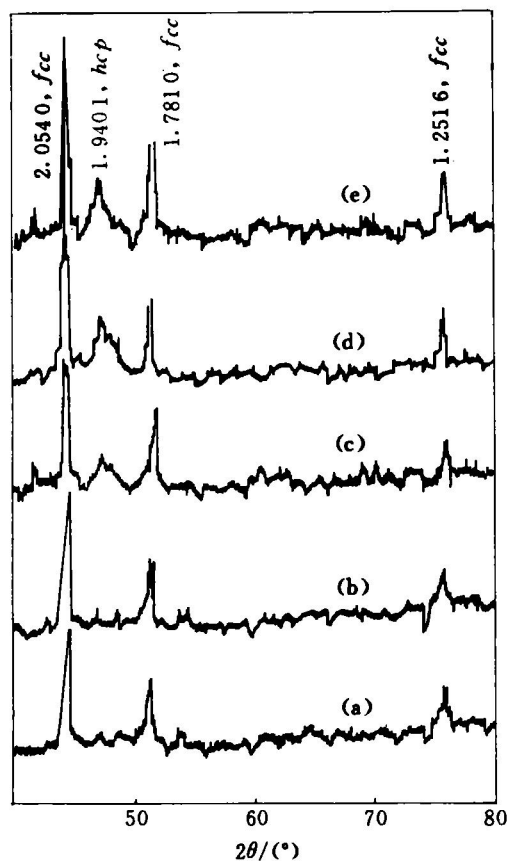


图4 粘结相的 X 射线衍射分析谱

- (a)—A 号合金;
- (b)—A 号合金经 1000 °C 模拟后;
- (c)—B 号合金;
- (d)—B 号合金经 1000 °C 模拟后;
- (e)—未添加稀土的合金

高了 Co 的层错能, 使层错宽度变窄, 从而阻碍了 *hcp* Co 相的临界晶核的形成与长大^[3]。以金属态方式添加稀土, 能提高合金的塑性形变能力, 是由于 Co 相中稀土元素抑制了 *hcp* 结构转变, 相对未添加稀土合金来说, 相当增加 Co 的含量, 即粘结相中面心立方 Co 含量比例增高, 且能在生产和使用的长期热循环效应下保持稳定。而以氧化物方式添加稀土元素, 抑制 Co 相的 *hcp* 结构转变能力差且不稳定, 在动态热模拟条件下, 压缩应力-应变曲线有类似降低 Co 含量的作用, 热强性增加但热塑性降低, 随着生产与使用中的热循环效应, 合金中的 *hcp* 相含量逐步增加, 且分布不均匀, 使稀土改善合金性能作用不明显、不稳定。

4 结论

硬质合金中添加稀土能改善其使用性能,

但添加方式不同, 影响效果也不同。以金属态添加稀土, 能提高合金的热塑性, 强韧性和抗弯强度, 改善合金使用性能, 稀土元素的作用主要是抑制 Co 相的 *hcp* 结构转变, 且在长期热循环效应下保持稳定。而以氧化物方式添加稀土, 能提高合金热强性, 但降低合金的热塑性和强韧性, 稀土元素抑制 Co 相的 *hcp* 结构转变能力差, 在长期热循环效应下不稳定, *hcp* 结构相含量不断增加且分布不均匀, 损害合金使用性能。

参考文献

- 1 羊建高, 熊 继. 稀土, 1992, 13(4): 45.
- 2 袁 逸, 邬荫芳. 硬质合金, 1994, 11(1): 1.
- 3 刘 宁, 胡镇华, 崔 昆. 硬质合金, 1992, 10(1): 50.
- 4 美国金属学会编. 硬质合金工具的破损及其断裂韧性. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 107—122.

(上接 119 页)

(2) 由于 MCM 母合金烧结钢中各元素分布均匀, 其淬透效果较 MVM 母合金烧结钢好; 但由于 MCM 烧结钢组织中含有大量粗大的珠光体, 其力学度不如组织更细、更均匀的 MVM 烧结钢。

(3) 热锻是提高该类母合金烧结钢的有效手段, 采用热锻工艺, 该烧结钢最大抗拉强度可达 1053 MPa, 而 $\sigma_{0.1}$ 可达 768 MPa, 大大超过了普通烧结钢的强度。

(4) 采用高温奥氏体化后, 经油淬再在 200 °C 下进行回火处理, MCM 和 MVM 烧结钢的抗拉强度、屈服强度分别为 1 400、960

MPa 和 1 200、850 MPa。

参考文献

- 1 Раиомесепвский, И П Порошккаа Металлургия, 1980, 11: 85.
- 2 German R M. Powder Metallurgy Int, 1987, 19(2): 15.
- 3 Ahmed M. Dissertation. Karlsruhe University, 1968.
- 4 DP 1963860. 1972.
- 5 Woon H Baek. Powder Metall Int, 1986, 22(A): 235—244.
- 6 James B A. Powder Metall, 1985, 28(3): 121—129.