

WC-Co 硬质合金的矫顽磁力^①

刘寿荣

(天津硬质合金研究所, 天津 300222)

摘 要 研究了 γ 相分布和淬火处理对 WC-Co 合金矫顽磁力 H_c 的影响规律和机理。结果表明: WC-Co 合金 H_c 与 γ 相分布有着密切关系, 其随合金中 Co% 和 d_{wc} 增加而降低的程度在低 Co 合金范围内符合线性规律, 在高 Co 合金中则平缓降低, 这是由于 WC 邻接度 C_{wc-wc} 对 γ 相磁畴在反磁化过程中的阻滞作用的影响; 淬火处理提高 WC-Co 合金的 H_c 主要是由于淬火对 γ 相成分和应力状态的影响。

关键词 WC-Co 硬质合金 矫顽磁力 H_c 淬火

矫顽磁力 H_c 作为重要性能指标已广泛应用于硬质合金生产质量控制中, 如对人造金刚石生产用硬质合金顶锤的质量监控^[1], 测试方法及标准也有公布^[2]。由于影响因素较多, 各厂家应用 H_c 都是有条件和有限度的。已有的报道^[3-5] 未能明确阐明各因素对 H_c 的影响规律和相关机理。本工作将在有关的研究基础^[6-7] 上, 探讨 γ 相分布和淬火处理对 H_c 的影响规律和作用机理。

1 实验方法

原料 Co 粉: FSSS 1.7 μm , O 为 0.02%, Ni 0.05%, Fe 0.04%, 六方 α -Co/立方 β -Co = 27.71%/72.29%; WC-I 粉: FSSS 1.0 μm , 总碳 6.11%, 游离碳为痕迹量; WC-II 粉: FSSS 4.5 μm , 总碳 6.09%, 游离碳为痕迹量; 市售炭黑符合工业生产质量标准。

通过改变 Co 配比和 WC 粉粒度以变更合金试样中 γ 相分布, 在 H_2 气氛保护下经液相烧结(1420~1500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 45~60 min) 制成粗细两种粒度(d_{wc} 1.2 和 4.7 μm) 的合金试样(5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 30 mm)。

通过调整配碳量、烧结工艺和冷却速度, 大致控制合金中 γ 相成分和 γ 相结构组成, 使

用 D/MAX-RC X 射线衍射仪和金相分析筛选出 α -Co 低于 10%、 γ 相成分处于两相区上限(稍见显微石墨)的试样待用。淬火工艺为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h (H_2 保护) 淬入油中。

用 HCC 型仪测定试样的 H_c 。

2 结果和讨论

2.1 标称 Co 含量对 H_c 的影响

在限定各试样的 WC 晶粒度(1.2 μm)、 γ 相结构(α -Co < 10%) 和 γ 相成分(合金两相区上限) 均一致而仅改变合金中 Co% 的情况下, WC-Co 合金 H_c 同 Co% 的关系如图 1 所示。说明在不同的 Co% 范围内, WC-Co 合金的 H_c 随 Co% 变化的规律不同: 在低 Co 范围内, 随 Co% 增加 H_c 线性地急剧下降, 随后下降趋势减缓; 至共晶成分(约 66.7% Co) 以上, 合金的 H_c 因 Co% 的改变很少变化。

由伪二元系 WC-Co 合金状态图可知, 工业 WC-Co 合金的成分处于亚共晶范围内。随 γ 相含量的改变, 合金中 γ 相分布或相应地 WC 邻接度 C_{wc-wc} 发生变化。在低 Co 合金范围内表现为: 在连续的 WC 基体上孤立地分布着被 WC 骨架隔开的 γ 相段。随 γ 相含量增加, 贯通的 γ 相比比例逐渐增加, C_{wc-wc} 逐渐降低; 至

① 收稿日期: 1994-03-30; 修回日期: 1994-05-13

Co% 增加到一定程度, γ 相完全贯通, 合金中 WC 晶粒多被 γ 相网络阻断; 此后, 随 Co% 增加 $C_{wc,wc}$ 进一步降低直至共晶成分(工业合金成分范围内 $C_{wc,wc}$ 随 Co% 增加而下降的情况见文献[8-9])。当 Co% 超过共晶成分, 该系合金的凝固过程是于共晶温度以上由完全溶于 γ 液相中的 WC 在初生 γ 晶界上析出; 至共晶温度则以 WC + γ 共晶形式析出。随 Co% 增加, 在 γ 晶界上析出的 WC 晶粒的比例提高, $C_{wc,wc}$ 增大, 即随 Co% 增加 $C_{wc,wc}$ 有增加的趋势, 如 WC-80 Co% 合金^[10](图 2)。

两相 WC-Co 合金的显微组织是 WC 相和铁磁性的 γ 相的机械混合物。鉴于铁磁性材料的磁畴尺寸一般为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ^[11], 低 Co 合金中 γ 相层厚在 $1 \mu\text{m}$ 以下, 其中的 γ 相段被 WC

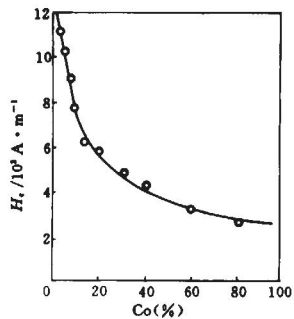


图1 WC-Co 合金 H_c -Co% 关系

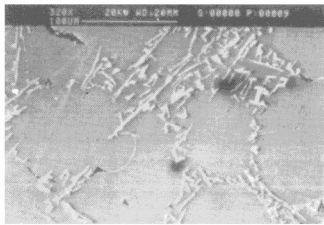


图2 WC-80 Co 合金中 WC 的分布

骨架所阻隔而彼此孤立分布应是单磁畴颗粒, 故低 Co 合金应是由非磁性 WC 基体和单磁畴 γ 颗粒组成的聚集体, 高 Co 含量 WC-Co 合金中, γ 相部分或全部贯通在一起构成的 γ 相网络是单相 Co 基 Co-W-C 合金, γ 相具有多晶结构^[10], 一个 γ 晶粒内可以有若干 γ 磁畴, 故高 Co 合金中 γ 相网络是彼此以畴壁相毗连的多磁畴体, 合金中的 WC 晶粒作为杂质既可分布于 γ 磁畴内也可分布于 γ 磁畴壁上。如此, 低 Co 合金试样的总 H_c 取决于全部单磁畴 γ 相段的磁矩转动阻力的总和, 因而 H_c 的值很大。随 Co% 增加, γ 相贯通的机率增加, 单磁畴 γ 相比比例减少, 多磁畴 γ 相比比例增加, 因而合金 H_c 逐渐降低。 H_c 的变化应随 Co% 的变更成比例改变, 即 H_c 线性地变化。至 Co% 增加到一定程度(本实验条件下约为 $12 \sim 13\%$), γ 相完全贯通成网络基体, 合金中不再有单磁畴 γ 相段。多磁畴 γ 相的 H_c 取决于反磁化过程中磁畴壁不可逆位移和磁矩不可逆转动阻力的大小。虽然随 Co% 增加 $C_{wc,wc}$ 减少, 作为杂质的 WC 晶粒在磁畴内增加会引起磁矩不可逆转动阻力的加大, 但是 Co% 增加引起 γ 相平均自由程增大, 因而磁畴尺寸加大使得磁畴壁总面积减少, 加之因 $C_{wc,wc}$ 减少而使磁畴壁上 WC 晶粒减少会大大降低磁畴壁不可逆位移的阻力, 因而总的影晌是随 Co% 增加合金 H_c 下降, 不过 H_c 的变化速率减缓。当 Co% 超过共晶成分, 随 Co% 增加, $C_{wc,wc}$ 有增加的趋势, 合金中 WC 晶粒倾向于集中分布于 γ 晶界上, γ 磁畴内和磁畴壁上均无 WC 晶粒(如图 2), 即作为杂质的 WC 晶粒对 γ 相反磁化过程的上述两种阻止作用趋于消失, 故 H_c 值逐渐趋于稳定。

2.2 WC 晶粒度对 WC-Co 合金 H_c 的影响

图 3 为工业 WC-Co 硬质合金成分范围内合金 H_c 同 WC 晶粒度($d_{wc} 1.2 \mu\text{m}$ 和 $4.7 \mu\text{m}$) 的关系。由图可见: 随 d_{wc} 增大 H_c 下降, 其变化幅度随 Co% 增加而加剧, 并使 $H_c \sim \text{Co}\%$ 关系中 H_c 线性变化范围缩短。

d_{wc} 的变化引起合金中 γ 相分布的改变, 在一定的 Co% 下随 d_{wc} 增加, $C_{wc,wc}$ 升高, γ

相平均自由程增加^[9]。在低Co合金中表现为 γ 相磁畴尺寸增大而磁畴总数减少使合金 H_c 降低;在高Co合金中除此种变化外,作为杂质的WC晶粒随 C_{wc-wc} 升高在 γ 磁畴内分布减少从而降低磁矩不可逆转动阻力引起合金 H_c 下降。此外,虽然 C_{wc-wc} 升高使磁畴壁上WC晶粒增加,应提高磁畴壁不可逆位移阻力而提高 H_c ,但由于 γ 磁畴尺寸变大而使磁畴壁总面积减少还会引起 H_c 降低,故 d_{wc} 的变化对磁畴壁不可逆位移阻力的影响不大。所以, d_{wc} 增加对高Co合金的影响仍然是导致合金 H_c 下降。 d_{wc} 增大后,随Co%增加合金由WC骨架基体向 γ 相网络基体的过渡提前,这便造成低Co范围内 H_c 随Co%增加而直线下降的部分缩短。

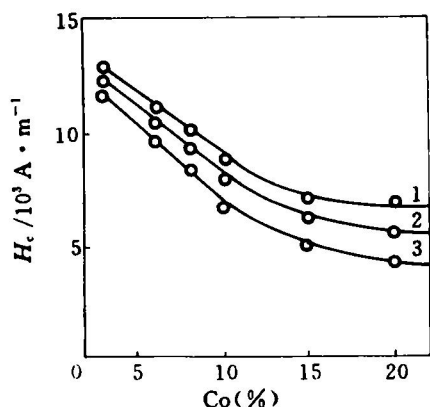


图3 WC晶粒尺寸和淬火对 H_c 的影响

1—细晶, 淬火; 2—细晶, 烧结; 3—粗晶, 烧结

2.3 淬火对WC-Co合金 H_c 的影响

在本实验条件下, 淬火导致相同Co含量的WC-Co合金的 H_c 提高, 其变化幅度随着Co%增加而加剧(图3)。

淬火能同时改变合金组织状态和相状态, 表现为淬火后在 γ 相自由程基本不变的情况下, C_{wc-wc} 下降、 γ 相中W和C的固溶度增加、 β - γ 相比比例提高和表面宏观压应力增加^[9]。

C_{wc-wc} 改变导致合金 H_c 变化, 但淬火所引起的 C_{wc-wc} 改变量甚微^[9], 故其影响不大;

由于合金试样的 α -Co已被限制在10%内, 虽然淬火可导致 β - γ 相含量提高而降低合金的 H_c ^[6], 其对合金的影响也甚小; 淬火导致W在 γ 相中的补充固溶(C的补充固溶量可忽略)引起 γ 固溶体晶格畸变应力增加、磁晶和应力各向异性加强、饱和磁化强度的降低^[7]以及表面宏观压应力增加^[9], 都将引起 γ 相磁化过程中阻滞作用的加强而提高合金的 H_c , 因而淬火是导致合金 H_c 变化的主要原因。随合金Co%增加, 淬火引起 γ 相中W的补充固溶量愈大因而对合金 H_c 的影响愈甚。

3 结论

(1) WC-Co合金的 H_c 与 γ 相分布有密切关系。当 γ 相结构组成和 γ 相成分一致时, 其 H_c 随合金中Co%和 d_{wc} 增加而降低的程度与Co%有关: 在低Co范围内随Co%增加按线性规律急剧下降, 在高Co合金中则降低缓慢。

(2) WC邻接度 C_{wc-wc} 对合金 H_c 有影响是由于 γ 相在反磁化过程中的阻滞作用改变。

(3) 淬火处理提高WC-Co合金的 H_c , 主要是由于 γ 相成分和应力状态发生了变化。

参考文献

- 1 李沐山. 国外难熔金属与硬质材料, 1993, 9(2): 13, 17.
- 2 ISO 3326—1975(1).
- 3 Тухмагов В.П. Порошковая Металлургия, 1969, (3): 77—81.
- 4 Stjernberg K G. Powder Metall, 1970, 13(25): 1—2.
- 5 Fang Z, Eason J W. The International Journal of Powder metallurgy, 1993, 29(3): 263.
- 6 刘寿荣. 有色金属, 1994, 46(3): 75—78.
- 7 Liu Shourong. Rare Metals, 1994, 13(4): 299—301.
- 8 Лопат М.П. Порошковая Металлургия, 1981, (5): 86.
- 9 刘寿荣. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(2): 39—45.
- 10 Liu, Shourong. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1993, 3(2): 51—57.
- 11 张世远等. 磁性材料基础. 北京: 科学出版社, 1988, 49.