

WC-Co 硬质合金中钴相的磁性研究^①

刘寿荣

(天津硬质合金研究所)

摘 要

在测定了室温下相应于六方型 α -Co和立方型 β -Co的比饱和磁化强度($4\pi\sigma$)的基础上,探讨了钨和碳的固溶对钴的 $4\pi\sigma$ 的影响规律;按照 WC-Co 硬质合金中粘结相成分制备了 Co-W-C 固溶体模拟合金,并讨论了成分和结构对其 $4\pi\sigma$ 的影响。指出在测定 WC-Co 硬质合金的 $4\pi\sigma$ 时必须考虑钴相的结构因素。

关键词: 钴 WC-Co硬质合金 6Co-W-C固溶体 比饱和磁化强度

钴有两种同素异构体,一般认为高温态(700 K 以上)为立方型 β -Co,低温态为六方型 α -Co^[1]。但作者对钴所做的大量 X-射线衍射物相分析结果表明,在室温下钴通常是两种钴变态的混合物,不过,这两种钴变态的相对数量会随制备条件的差异而不同。WC-Co 硬质合金中的粘结相是钨和碳在钴中的固溶体 Co-W-C。根据文献[2],该合金两相区内的溶质钨和碳原子浓度比例组成有如下关系

$$[W] \cdot [C] = 8 \times 10^{-4} \quad (1)$$

钴具铁磁性,但磁性强弱随结构的不同而略异^[3];又因为该铁磁性是由各组成材料原子间的交换作用、退磁场及各向异性等多种因素平衡的结果^[4],WC-Co 硬质合金中粘结相(钴相)的磁性还与其溶质钨和碳的固溶量有关。虽然许多国家已用比饱和磁化强度($4\pi\sigma$)来评定 WC-Co 硬质合金的材质,但各厂家

测定的数据差异很大,且至今仍无统一标准;有关 WC-Co 硬质合金磁饱和研究的结果虽有报道^[5-8],但都未考虑钴相结构的影响。本文则在考虑钴相结构影响的前提下研究此合金的磁性。

1 实验方法

原料粉末为本所生产的一次还原钨粉(FSSS $1.5 \mu\text{m}$,含氧量 $0.1\text{wt.}\%$)、还原钴粉(表1)和市售炭黑粉末(灰分 $<0.1\text{wt.}\%$ 、水分 $<0.2\text{wt.}\%$ 、挥发物 $<1.5\text{wt.}\%$)。

根据(1)式所确定的钨、碳比例组成将钴粉、钨粉和炭黑均匀混合,分别制备二元 Co-W、Co-C 及三元 Co-W-C 模拟固溶体合金混合料,在 98.07 Mpa 压强下将混合料模压成 $3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的压坯,并在

表1 钴样品的特性

批号	FSSS / μm	氧含量 / $\text{wt.}\%$	结构组成 / $\text{wt.}\%$		磁 性	
			α -Co	β -Co	$M_s / \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$4\pi\sigma / \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
Co-I	1.7	0.05	27.71	72.29	14780	2168
Co-II	3.2	0.05	75.21	24.79	14390	1878

^①于1992年2月2日收到

13.33~26.66pa 真空度下于 1050 °C 进行了 3 h 的固溶处理, 然后随炉冷却至室温出炉。

粉末粒度用 Fisher 粒度仪测定, 含氧量用 H₂ 中失重法测得。用 D/Max-rc X-射线衍射仪 (Cu K_α 辐射、石墨晶体单色器、连续扫描方式、管压 50 kV、管流 180 mA) 按照相对 K 值的法测定钴粉、Co-W、Co-C 及 Co-W-C 模拟合金的相结构和组成。

用改装的 CL₆-1 型直流磁性测定仪测定室温下的饱和磁化强度 (M_S)。纯钴粉的两种同素异构体的 M_S 的测定是将具有不同结构组成的两批钴粉 (图 1 和表 1) 分别装在两端开启的容积为 $d4 \times 11$ mm 的黄铜管中压实后测定的, 仔细称量出粉末质量 (用万分之一天平) 和体积以求得精确的压实密度。由饱和磁化强度 M_S 通过下式计算得 $4\pi\sigma$:

$$4\pi\sigma = M_S / \rho \quad \text{A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg} \quad (2)$$

式中 ρ 为钴粉的压实密度或二元 Co-W、Co-C 固溶体、三元 Co-W-C 模拟合金的真实密度。用德制 KRÜPP 型比饱和磁化强度测定仪对纯钴 M_S 进行过核对, 结果参见表 1。

2 结果和讨论

2.1 结构类型对钴的 $4\pi\sigma$ 的影响

所用 Co-I 和 Co-II 两批实验钴粉的特性如表 1 和图 1 所示。

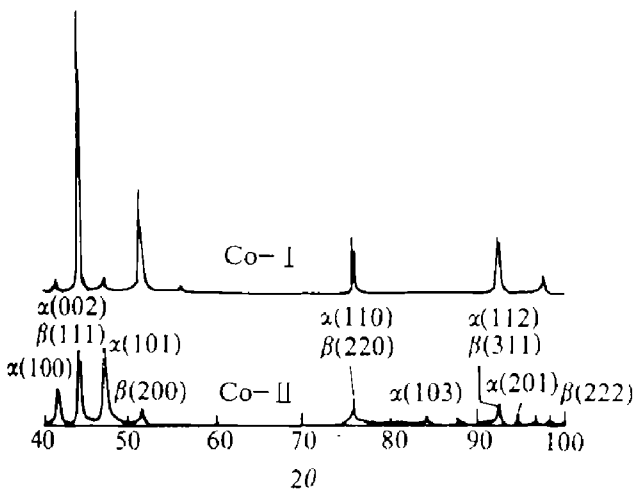


图 1 钴粉的 X-射线衍射谱

表中 M_S 值为用 CL₆-1 型磁性测定仪测定结果, 本文均以该型仪器的测定结果为依据进行讨论。 $4\pi\sigma^*$ 值为用 KRÜPP 型测定仪测定结果, 作为参考值。

按(2)式计算出 $4\pi\sigma$ 值并根据表 1 中 Co-I 和 Co-II 粉末的结构组成列出关于 $4\pi\sigma$ 的联立方程式即可求得室温下 α -Co 和 β -Co 的 $4\pi\sigma$ 值:

$$4\pi\sigma_{(\alpha)} = 1958 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$$

$$4\pi\sigma_{(\beta)} = 2070 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$$

结果表明, 钴的两同素异构体的 $4\pi\sigma$ 值明显不同, 其差值已超过 CL₆-1 型测定仪的测量误差范围 ($M_S, \pm 2\%$)。

钴是过渡族元素, 其铁磁性是由其未填满的 3d 电子壳层引起的, 是通过相邻钴原子间的 3d 能带之间 (直接交换作用)、3d 能带与 4s 能带之间的交换作用达成的^[10]。显然, 结构不同, 晶胞中各原子间的上述交换作用不同, $4\pi\sigma$ 也各异。

2.2 溶质钨和碳对 WC-Co 硬质合金钴相 $4\pi\sigma$ 的影响

以缓慢的冷却速度制备的二元 Co-W、Co-C 固溶体合金中立方型结构相的含量甚微, 故只测得了相应于 α -Co 的 $4\pi\sigma$ 值。

结果表明, 碳的固溶可提高 α -Co 的 $4\pi\sigma$ 值, 在 WC-Co 合金的两相成分范围内, 碳的固溶对二元 α -Co 的 $4\pi\sigma$ 值的影响有关系

$$4\pi\sigma_{(\alpha)} = 4\pi\sigma_{0(\alpha)} + A \cdot x_c \quad (3)$$

式中 A 为常值 $52.50 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$, x_c 为碳在 α -Co 中的固溶量 (wt.-%) (图 2)。 $4\pi\sigma_{0(\alpha)}$ 为纯 α -Co 的比饱和磁化强度值 (室温下为 $1958 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$)。

钨的固溶降低 α -Co 的 $4\pi\sigma$ 值, 其降低量与钨的固溶量 (wt.-%) 成正比 (图 3), 其关系为

$$4\pi\sigma_{(\alpha)} = 4\pi\sigma_{0(\alpha)} - Bx_w \quad (4)$$

式中 B 为常值 ($38.89 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$); x_w 为钨在 α -Co 中的固溶量 (wt.-%)。由于在 WC-Co 合金的钴相中 $x_c \ll x_w$, 该结果说明, 钨对 α -型钴粘结相的 $4\pi\sigma$ 的影响远比碳的影响大。为了建立如同 2.1 中那样的联立方程以

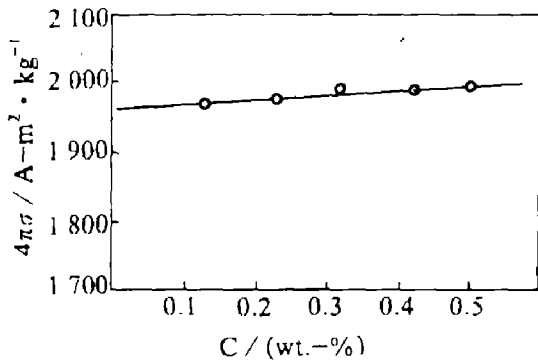


图2 α 型 Co-C 固溶体的 $4\pi\sigma$ -C 关系

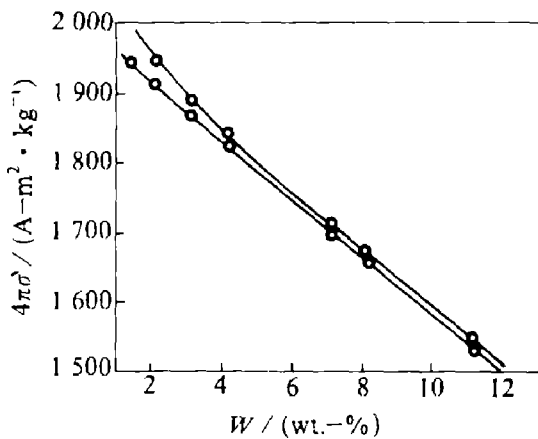


图3 α 型 Co-W 和 Co-W-C 固溶体的 $4\pi\sigma$ -W 关系

分别求得 α 型和 β 型模拟固溶体合金的 $4\pi\sigma$ 值，基于两种结构的钴变态的相对组成与合金的冷却速度紧密相关^[10]，对三元模拟合金采用了两种固溶处理工艺(补充了在 H_2 保护下于 1100°C 在炭管炉中进行了 3 h 的固溶处理并迅速冷却的方式)，以得到在相同的固溶成分下具有不同的 α -Co / β -Co 结构组成的两组固溶体合金。结果表明，钨和碳同时固溶对 Co-W-C 模拟固溶体合金中 α -Co 的 $4\pi\sigma$ 的影响与单独固溶钨时对 α 型 Co-W 固溶体的影响相近(图 3)。这是由于该模拟合金中钨和碳含量成反比而碳的固溶对 α -Co $4\pi\sigma$ 的影响又很小。结果表明，钨和碳对 α -Co $4\pi\sigma$ 的综合影响并不是它们单独对钴相影响的简单迭加。钨和碳同时固溶对 β 型 Co-W-C 模拟合金 $4\pi\sigma$ 的影响同对 α 型的影响相比有着相似

的规律。在相同固溶成分下 β 型和 α 型 Co-W-C 合金的 $4\pi\sigma$ 值的差值和纯钴的情况接近。因此，虽然钴相成分(主要是溶质钨)对其 $4\pi\sigma$ 的影响远比其结构的影响为大，但结构的影响仍是明显的。

钴原子的 3d 电子壳层未填满，其 3d 能带有 1.7 个正空位，且其 3d 能带能级低而密，可容纳较多的电子，当具有较高 s 能带的溶质原子(如钨)溶入时，钴原子便可以夺取其高能 s 带中的电子而降低能量^[11]。钴原子的平均磁矩 μ 决定于其内部 3d 电子壳层未填满的空位平均值，这样当钨原子(替代钴原子)溶入钴的晶格时就相当于使钴晶胞中增加了额外电子(进入钴的 3d 能带中的空位内)，从而使得钴原子的平均磁矩减小。固溶的钨越多，其平均磁矩的降低越甚。

同时，在过渡族金属钴晶体中不仅 4s 电子而且其内部 3d 层电子也参与键合作用^[12]，因为其 3d 能带中的电子有一小部份是巡游电子，能够像价电子那样自由地运动，当非金属的碳原子溶入钴晶胞中时，钴原子 3d 能带中的巡游电子就变成“公用”电子，这就意味着使其 3d 壳层的未填满的空位增加，从而增加了钴原子的平均磁矩。但是碳在 WC-Co 合金的钴相中的固溶量不大(在 0.6 wt.-% 以下)，故碳的固溶对钴相磁饱和值的影响远比钨的影响为小。

3 结论

(1) 钴的比饱和磁化强度 $4\pi\sigma$ 与其结构有关，两种钴变态的 $4\pi\sigma$ 值的差异是明显的；

(2) 溶质钨和碳对 WC-Co 合金钴相的 $4\pi\sigma$ 值有着相反的影响。在 WC-Co 硬质合金钴相成分范围内，碳的影响(升高 $4\pi\sigma$ 值)远比钨的影响(降低 $4\pi\sigma$)为小；

(3) WC-Co 硬质合金钴相结构对其 $4\pi\sigma$ 的影响小于其成分的影响但不可忽略。

(下转 P80)

料内的细小析出相及增强体颗粒, 对位错、晶界的钉扎作用, 是材料尺寸稳定性好的主要原因。

参考文献

1 Хенкин М Л, Локшин И Х著, 蔡安源, 杜淑芳译. 精密机

械制造与仪器制造中金属与合金的尺寸稳定性. 北京: 科学出版社, 1981.

2 Mohn W R, Vukobratovic Daniel. J. Mater. Eng., 1988, 10:225.

3 张力宁, 朱平, 周锦银. 金属学报, 1990, 26(3):208.

4 张力宁, 朱平. 金属学报, 1989, 125(6):8410

(上接 P 68)

参考文献

1 Exner H E. In: Viswanadham et al, ed. Science of Hard Materials. New York: Plenum Press, 1983. 239.

2 Exner H E. Int. Met. Revs. 1979. 243: 149.

3 福里斯 С Э, 季莫列娃 А В著, 梁宝洪译, 普通物理学, 第二卷. 北京: 高等教育出版社, 1958. 318.

4 张世远等. 磁性材料基础. 北京: 科学出版社, 1988. 55-58.

5 Roebuck B, Bennett E G, Almond E A. Int. J. R&HM. 1984, (3): 37.

6 卿嘉禾等. 硬质合金. 1988, (2): 12-16.

7 Jürgen Freytag, Peul Walter, Hans Eckart Exner. Z. Metallkde. 1978, 69(8): 546-549.

8 Almond E. A. et al. High Temp, High Pressures, 1982, 14: 143.

9 方俊鑫等. 固体物理学, 下册. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 266-273.

10 刘寿荣. 金属热处理学报. 1988, 9(2): 30-36.

11 戴道生, 钱昆明. 铁磁学(上册). 北京: 科学出版社, 1987, 356.

12 Iischner B著. 吴荫顺等译. 材料科学(性能, 过程, 工艺). 北京: 化学工业出版社, 1987. 243.