文章编号: 1004-0609(2010)10-1982-07

# La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对 WC-MgO 复合材料组织和力学性能的影响

张 祎 1, 马 俊 1,2,3, 狄 平 1, 朱世根 1,2,3

(1. 东华大学 机械工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织装备教育部工程研究中心, 上海 201620; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要:以高能球磨法制备的 WC-MgO 复合粉末为原料,研究稀土氧化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)添加量对 WC-MgO 复合粉末热 压烧结块体的组织和力学性能的影响,采用 XRD、SEM 和 SPM 对复合材料的结构特征进行表征,并讨论稀土氧 化物(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)对颗粒增韧复合材料热压烧结成形的影响。结果表明: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入量为 0.1%(质量分数),可抑制烧 结过程中出现的脱碳现象、细化烧结组织,提高增韧颗粒分散均匀性和改善颗粒/基体界面形貌,使成形致密度达 理论密度的 98.56%, 维氏硬度和断裂韧性分别为 18.02 GPa 与 12.38 MPa·m<sup>1/2</sup>; 而添加过量  $La_2O_3$ ( $\geqslant$ 0.25%, 质量分 数),导致复合材料的成形性能降低。

关键词: WC-MgO; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 热压烧结; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TF124; TF125.3; U214.8<sup>+</sup>2 文献标志码: A

### Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructures and mechanical properties of hot-pressing sintered WC-MgO composite material

ZHANG Yi<sup>1</sup>, MA Jun<sup>1, 2, 3</sup>, DI Ping<sup>1</sup>, ZHU Shi-gen<sup>1, 2, 3</sup>

- (1. College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;
  - 2. Engineering Research Center of Advanced Textile Machinery,

Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The WC-MgO composite powder synthesized by high-energy ball milling was used as raw material. A detailed investigation was carried out into the influence of rare earth (RE) oxide (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contents on the microstructure and mechanical properties of the as-consolidated WC-MgO bulk composites prepared by hot-pressing sintering method (HPS). The effective mechanisms of rare earth material (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in hot-pressing sintered composite were discussed. The results show that, by addition of 0.1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the sintered structure can be refined, the decarburization reaction can be suppressed, the reinforcing particulates can be homogeneously refined, and the particulate and matrix bonding can be improved, leading to a high relative density of 98.56%, while the hardness is 18.02 GPa and the fracture toughness is 12.38 MPa⋅m¹/2. However, an excessive addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≥0.25%) results in the decrease of the hot-pressing sintering

Key words: WC-MgO; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; hot-pressing sintering; microstructure; mechanical properties

钨基硬质合金因其硬度高、高温抗氧化和耐腐蚀 好,成为工业技术领域中不可缺少的工具材料、涂层 材料和结构材料<sup>[1]</sup>。但由于纯 WC 的抗冲击性能和断

裂韧性较低, 很难将纯 WC 用于工业应用。研究表 明<sup>[2]</sup>, Co 对 WC 具有良好的润湿性和粘结性,目前将 Co 作为粘结剂来改善 WC 的综合力学性能。

添加 Co 这类金属粘结剂会直接影响材料的硬度,有部分研究<sup>[3]</sup>围绕着减少粘结剂添加量,甚至不使用粘结剂来改善 WC 的性能。新型的复合材料 WC-MgO 就是其中的一种<sup>[4]</sup>,与微米级粒度和亚微米级粒度的WC-Co 相比,WC-MgO 可以实现较高硬度和较高断裂韧性的结合<sup>[5-6]</sup>。

热压烧结是粉末冶金中的一种常用的烧结方法。 在烧结过程中,加热与施压同时进行,烧结装置也十 分简单。加热过程中,在压力的作用下,粉末活性的 提高,可以获得较致密和性能优良的块体材料。

热压烧结获得的 WC-MgO 复合块体与放电等离子体烧结得到的块体相比,粉末的烧结性与块体的致密度均有所降低,这主要是由于增韧颗粒发生团聚的现象。深入研究发现,只要在 WC-MgO 复合粉末体系中添加少量的稀土氧化物( $La_2O_3$ ),就可以显著提高烧结产物的性能。本研究工作中,考察不同含量  $La_2O_3$ 对 WC-MgO 复合材料的显微组织与力学性能的影响,并讨论稀土元素( $La_2O_3$ )对颗粒增韧复合材料热压烧结成形的影响。

### 1 实验

### 1.1 材料

实验材料主要如下: 纯度为 99.5%的 WC 粉末, 平均粒度为 75 μm; 纯度为 99.5%的 MgO 粉末, 平均粒度为 48 μm; 纯度为 99.5%的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末, 不规则外形, 平均粒度为 16 μm。复合粉末采用机械合金化方法制备,将 3 种粉末按 5 种不同质量比配置(见表 1),并置于 QM-1SP4 行星式球磨机中合成(氩气保护,球磨介质为硬质合金球,球料比为 10:1,转速为 350 r/min, 球磨时间为 50 h)。

#### 1.2 工艺

采用 ZT-40-20Y 型真空热压烧结炉, 在真空度

表1 原始粉末组成

 Table 1
 Primary powder constitution

Sample No	Mass fraction/%			
	WC	MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	92.00	8.0	0	
2	91.90	8.0	0.10	
3	91.75	8.0	0.25	
4	91.50	8.0	0.50	
5	91.00	8.0	1.00	

为 0.13 Pa、升温速度为 10 °C/min、烧结温度为 1650 °C、压力为 39.6 MPa、保温时间为 90 min 的条件下进行烧结实验(见图 1)。

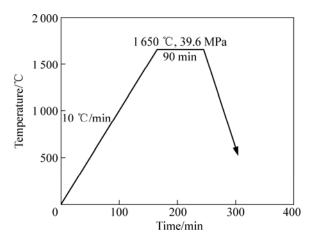


图1 粉末烧结工艺曲线

Fig.1 Sintering cycle curve of powder system

热压烧结使用的模具直径为 d15 mm 的圆柱形高强度石墨制成。在模具内腔与粉末之间垫有 0.2 mm 厚的石墨纸。烧结过程采用热电偶和红外仪联用的双控温系统。

### 1.3 表征

热压烧结试样致密度利用 Archimedes 定律测算;试样的物相用 Rigaku D/Max-2550PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分 析 (CuK $_{\alpha}$ ); 金 相 试 样 腐 蚀 剂 选 用 含  $K_{3}$ [Fe(CN) $_{6}$ ](10 g)、KOH(10 g)及蒸馏水(100 mL)的 Murakami 溶液,腐蚀时间为 5 min;试样的显微组织用 NanoScope IV 型扫描探针显微镜(SPM)和 S-4800型场发射扫描电镜(FE-SEM)的二次电子像(SE)和背散射电子像(BSE)来表征;成分组成利用能谱仪(EDS)表征;试样的硬度利用 HV-50Z 型维氏硬度计测定,载荷为 490 N,保压时间为 10 s。试样断裂韧性由压痕裂纹长度根据 Shetty 公式估算 $^{[7]}$ 。取 10 次测量结果的均值作为试样的硬度和断裂韧性。

### 2 结果与分析

### 2.1 稀土对 WC-MgO 复合材料力学性能的影响

不同  $La_2O_3$ 添加量 WC-MgO 热压烧结试样的力学性能如表 2 所列。由表 2 可看出,烧结试样的硬度和断裂韧性受  $La_2O_3$  含量的影响显著。未添加  $La_2O_3$  时,WC-MgO 复合块体试样维氏硬度值可达 15.43 GPa,

增加,硬度可达 18.02 GPa。同时,根据维氏硬度压痕裂纹(见图 2),用 Shetty 公式 $^{[7]}(K_C=8.89\times10^{-2}\sqrt{\frac{\mathrm{Hv}\cdot F}{4\overline{a}}}$ ,式中:F 为硬度测量时载荷,N;  $\overline{a}$  为压痕平均裂纹长度, $\mu m$ ; Hv 为维氏硬度)。可估算其断裂韧性为 12.38 MPa· $m^{1/2}$ 。但继续提高  $La_2O_3$  含量,由于烧结试样的致密度下降,则维氏硬度和断裂韧性均有所降低。当提高  $La_2O_3$  含量至 1%时,硬度和断裂韧性仅为 9.69 GPa 和 6.22 MPa· $m^{1/2}$ 。

断裂韧性为 9.58 MPa·m $^{1/2}$ ; 加入 0.1%的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,不 但提高了热压烧结样品的致密度,同时块体的硬度也

表 2 不同含量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热压烧结后样品的力学性能

**Table 2** Mechanical properties of hot-pressing sintered samples with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

Sample No.	Sintering method	Relative density/%	Vickers hardness, HV/GPa	Fracture toughness, $K_{IC}/(MPa \cdot m^{1/2})$
1	HPS	94.56	15.43	9.58
2	HPS	98.56	18.02	12.38
3	HPS	97.13	17.39	10.84
4	HPS	95.43	17.37	9.38
5	HPS	86.74	9.69	6.22

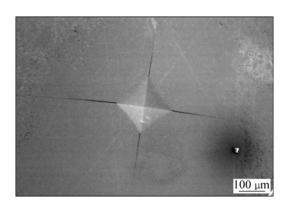


图 2 热压烧结样品 2 维氏硬度压痕的 SEM 像

**Fig.2** SEM image of Vickers hardness indentation of as-consolidated sample 2

### 2.2 稀土对 WC-MgO 复合材料物相的影响

图 3 所示为不同  $La_2O_3$  含量复合粉末经热压烧结后的 XRD 谱。从图 3 可见,WC(六方晶体)和 MgO(立方晶体)的衍射峰比较强,热压烧结的主要材料是 WC 和 MgO。没有添加  $La_2O_3$ (见图 3(a))和过量添加  $La_2O_3$ (》0.25%)(见图 3(c)—(e))的样品均出现了 C 和  $W_2C$  的衍射峰。出现 C 和  $W_2C$  主要是由于 WC 在烧结过程

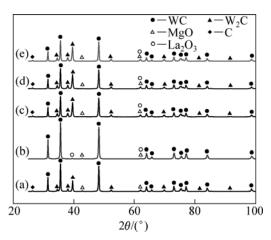


图 3 不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量热压烧结试样的 XRD 谱

**Fig.3** XRD patterns of samples 1(a), 2(b), 3(c), 4(d) and 5(e) after hot-pressing sintering

中出现脱碳现象(见式(1))。另外,由于球磨制备的粉 末比表面积比较大,表面吸附作用比较强,导致粉末 中吸附与储存的氧含量比较多。这种含氧量比较高的 粉末在烧结过程中会发生脱氧反应,同时发生脱碳反 应(见式(2)和 $(3))^{[8]}$ 。研究 $^{[9-11]}$ 表明,稀土原子的第一电 离能很小, 吸附于晶界或相界处稀土原子的外层电子 容易发生偏移或部分脱离原子核的束缚,造成稀土原 子的极化。当适量添加 La2O3 时,活性稀土元素会吸 附残存在粉末中的氧, 使氧化脱碳无法进行, 因此, 也就检测不到 C 和 W<sub>2</sub>C 的衍射峰。但当稀土过量时, 极化的稀土元素增多,进入晶体内的极化稀土元素也 增多,这些极化稀土元素互相制约,应力场的综合作 用增大,形成壁垒阻碍原子进一步扩散,导致稀土元 素活性作用下降。在添加了不同质量比的 La2O3 的样 品(见图 3(b)~(e))中,还同时发现 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的存在, 但由于只添加微量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此其衍射峰不强。

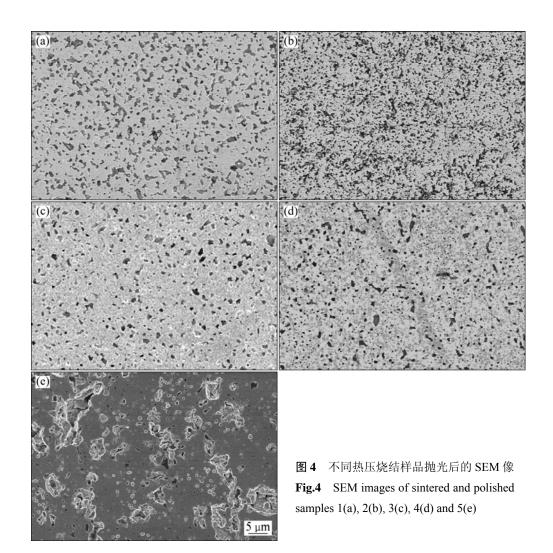
$$2WC \longrightarrow W_2C + C$$
 (1)

$$2C+O_2 \longrightarrow 2CO\uparrow$$
 (2)

$$2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2 \uparrow$$
 (3)

### 2.3 稀土对 WC-MgO 复合材料显微结构的影响

图 4 所示为不同  $La_2O_3$  含量的试样经过抛光后所得的显微组织。图 5 所示为  $La_2O_3$  添加量对热压烧结致密度的影响。从 EDS 能谱分析结果可知,图 4 中灰色基体组织为 WC,而分散的黑色颗粒物质为 MgO。对照图 4 与 5 可以看出,未添加  $La_2O_3$  时,增韧颗粒粗大(见图 4(a)),烧结试样的密度仅为理论密度的94.56%;而添加 0.1%  $La_2O_3$  时,增韧颗粒更加细小、均匀弥散地分布在 WC 的基体之中(见图 4(b)),致密



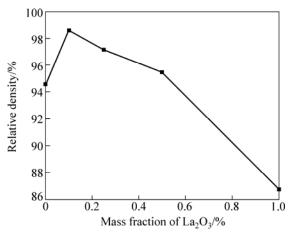


图 5 热压烧结样品致密度随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量的变化

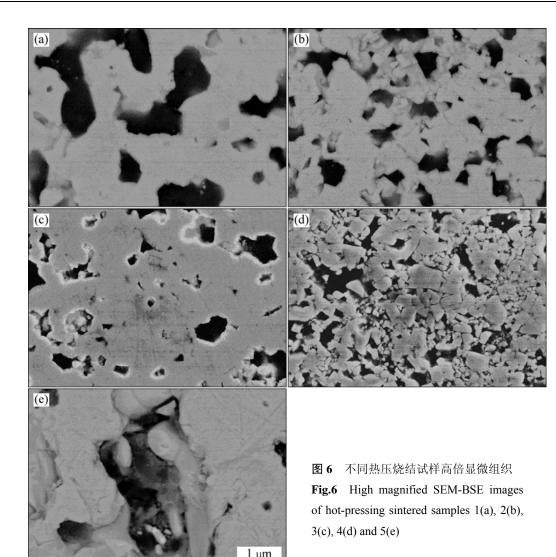
**Fig.5** Change of relative density of hot-pressing sintered samples with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

度也得到改善,增至 98.56%; 当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量增加至 0.25%时,颗粒有所增大,但仍然可以保持弥散均匀 地分布在基体当中(见图 4(c)),此时致密度稍有降低,

为 97.13%; 提高  $La_2O_3$  含量至 0.5%时,增韧颗粒出现团聚现象,致密度为 95.43%(见图 4(d)); 当  $La_2O_3$  含量增加至 1%时,致密度急剧降低至 86.74%,烧结组织中出现粗大的空隙和疏松(见图 4(e))。这就说明适量的添加  $La_2O_3(0.1\%)$ 有助于 WC 和 MgO 在界面上的结合,从而提高材料的致密度。

La 是典型的稀土表面活性元素,有研究表明 $^{[12]}$ ,稀土表面活性元素在晶体各晶面上的吸附量是不同的。稀土元素在某些晶面上吸附,既减小了晶体在这些晶面上的表面自由能,也降低了这些晶面的生长速率,使晶粒长大的驱动力减小 $^{[13-15]}$ ,有效地阻止 WC和 MgO 晶粒间的聚晶长大。这样,随着 La $_2$ O $_3$ 的合理添加,能有效地减少晶粒团聚现象、细化晶粒,并最终提高烧结样品的致密度 $^{[16-17]}$ 。

图 6 所示为不同  $La_2O_3$  含量下热压烧结试样抛光后的高倍显微组织。从图 6 可见,MgO 增韧颗粒在WC 基体中分散的均匀性受  $La_2O_3$ 添加量的影响显著。未添加  $La_2O_3$  时,增韧相颗粒形状不规则,且多以 2  $\mu$ m



以上的大颗粒团聚形式存在(见图 6(a)); 当  $La_2O_3$  含量为 0.1%时,增韧颗粒得到细化,降至  $0.4~\mu m$  左右(见图 6(b)),其在基体的分散均匀性得以显著的提高;若  $La_2O_3$  含量增加到 0.25%,此时虽然增韧颗粒尺度变化不大,但增韧颗粒分散均匀性受到影响(见图 6(c)); 当  $La_2O_3$  含量增加到 0.5%以上(见图 6(d)—(e))时,颗粒和

基体间产生明显的气孔与疏松。

图 7 所示为不含 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和添加 0.1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热压烧结试样中增韧颗粒的三维形貌。比较可以发现,没有添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,样品表面参差不齐,布满了棱角与峰面(见图 7(a))。添加 0.1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 就可以极大地改善原来样品的表面形貌,在样品上观察不到明显的棱角和峰面,其微粒与基体间具有连续相容的界面形貌,且过渡平缓圆滑(见图 7(b))。表明添加 0.1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,增韧颗粒 MgO 以超细均匀的形态分散于基体中。图 8 所示为不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量下热压烧结的试样腐蚀后的典型显微组织。由图 8 可见,烧结组织中晶粒生长形态

以及增韧颗粒分散状态随 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化有明显差异。未添加时,增韧颗粒团聚严重并且晶粒粗大(见图 8(a)); 当添加 0.1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,基体晶粒组织显著细化(见图 8(b)); 随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加到 1%时,烧结成型性能恶化,组织中晶粒明显粗化,甚至出现微裂纹(见图 8(e))。

实验结果表明, $La_2O_3$ 添加量存在最佳值(0.1%)。添加  $La_2O_3$ 不可过量,若过量反而导致增韧颗粒团聚且晶粒组织粗化,甚至出现气孔和疏松组织。当  $La_2O_3$  微量适宜时(0.1%),少数极化的稀土原子通过空位扩散机制进入晶体内,造成晶格畸变,使材料的强度得到提高。若过量添加  $La_2O_3$ ,则使晶格畸变增多,畸变的晶格造成局部能量增加,使其稳定性降低,并造成晶粒粗大与团聚<sup>[15,18]</sup>。因此,只有当烧结体系中稀土含量微量适宜时,其活性作用才能充分发挥,对热压烧结成形材料的改善效果才能最大化,并最终提高材料的力学性能。

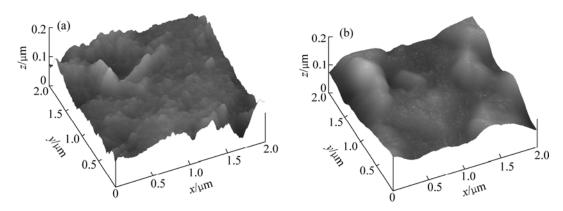
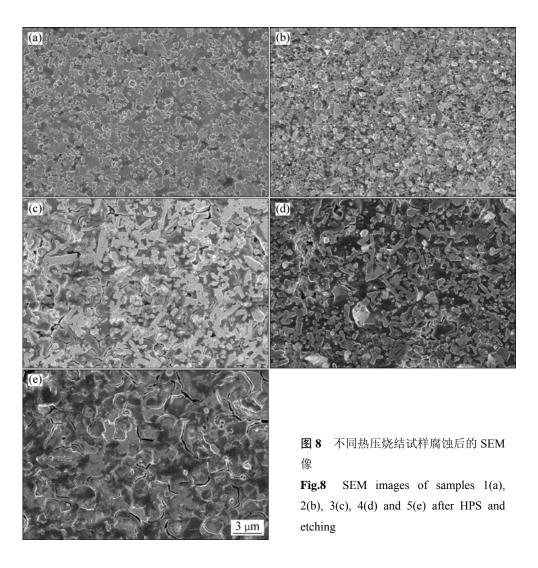


图 7 热压烧结试样 1 和 2 增韧颗粒的三维形貌

Fig.7 SPM images of samples 1 and 2 showing 3-dimensional morphology of reinforcing particulates



## 3 结论

1) 优化La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量(0.1%)可提高WC-MgO 复合

材料的综合力学性能。经过热压烧结,其烧结致密度 度可达 98.56%,硬度可达 18.02 GPa,断裂韧性可达  $12.38~\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}}$ 。

2) 当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量为 0.1%时,可阻碍 WC 基体烧结过程中的脱碳反应,细化烧结组织,提高增韧颗

- 粒分散均匀性,改善颗粒/基体界面形貌。
- 3) 过量添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(≥0.25%), 会因稀土元素的极 化效应导致其活跃性下降, 热压烧结成型性能降低。

#### **REFERENCES**

- [1] 高 勇, 唐振方, 黄景清, 郑家概. 纳米 WC-Co 复合材料制备及其烧结过程[J]. 硬质合金, 2000, 17(1): 18-20. GAO Yong, TANG Zheng-fang, HUANG Jing-qing, ZHENG Jia-gai. The preparation and sintering course of nanosize WC-Co composites[J]. Cemented Carbide, 2000, 17(1): 18-20.
- [2] SUN J F, ZHANG F, SHEN J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets[J]. Materials Letter, 2003, 57: 3140–3148.
- [3] FANG Z, MAHESHWARI P, WANG X, SOHO H Y, GRIFFO A, RILEY R. An experimental study of the sintering of nano-crystalline WC-Co powders[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005, 23(4/6): 249–257.
- [4] 吴彩霞,朱世根,马 俊,张梅琳. 高能球磨制备纳米 WC-MgO 粉末反应模式及判据[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 411-417.
  - WU Cai-xia, ZHU Shi-gen, MA Jun, ZHANG Mei-lin. Reaction mode and its criterion in synthesis of nanocomposite WC-MgO powders by high-energy ball milling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 411–417.
- [5] EL-ESKANDARANY M S. Fabrication of nanocrystalline WC and nanocomposite WC-MgO refractory materials at room temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 296: 175–182.
- [6] EL-ESKANDARANY M S. Synthesizing of nanocomposite WC-MgO powders by mechanical solid-state reduction and subsequent plasma-activated sintering[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 157–164.
- [7] SHETTY D K, WRIGHT I G, MINCER P N, CLAUER A H. Indentation fracture of WC-Co cermets[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 1873–1882.
- [8] KEAR B H, SKANDAN G, SADANGI R K. Factors controlling decarburization in HVOF sprayed nano-WC-Co hard coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 1703–1707.
- [9] 赵高敏, 王昆林, 刘家浚. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对激光熔覆铁基合金层硬度 及其分布的影响[J]. 金属学报, 2004, 40(10): 1115-1120. ZHAO Gao-min, WANG Kun-lin, LIU Jia-jun. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on hardness distributions of laser clad ferrite-based alloy

[10] 吉泽升. 稀土对硼铝共渗渗层相组成的影响[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(1): 27-30.

coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(10): 1115-1120.

- JI Ze-sheng. Effect of Re-B-Al on composition of permeation layer[J]. Journal of Chinese Rare Earths Society, 2000, 18(1): 27–30
- [11] 冀晓鹃, 宫声凯, 徐惠彬, 刘福顺. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响[J]. 航空学报, 2007, 28(1): 196-200.
  - JI Xiao-juan, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin, LIU Fu-shun. Influence of rare earth elements additions in YSZ ceramic coatings of thermal barrier coatings on lattice distortion[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 2007, 28(1): 196–200.
- [12] GU D D, SHEN Y F, ZHAO L, XIAO J, WU P. Effect of rare earth oxide addition on microstructures of ultra-fine WC-Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by direct laser sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 445/446: 316–322.
- [13] JANG B K, ENOK M, KISHI T, OH H K. Effect of second phase on mechanical properties and toughening of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramic composites[J]. Composite Engineering, 1995, 5: 1275–1286.
- [14] MURRAY J L. Phase diagrams of binary alloys[M]. Metals Park, 1987: 345.
- [15] YANG Q H, ZENG Z J, XU J, DING J. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and transmittance of transparent alumina ceramics[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24: 72–75.
- [16] 种法力, 陈 勇, 吴玉程, 陈俊凌. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弥散增强钨合金面对等离子体材料及其高热负荷性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(3): 415-417.
  CHONG Fa-li, CHEN Yong, WU Yu-cheng, CHEN Jun-ling.
  - Tungsten alloys strengthened with dispersed La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its heat flux performance[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2009, 27(3): 415–417.
- [17] JANG J S C, FWUA J C, CHANGA L J, CHENA G J, HSUB C T. Study on the solid-phase sintering of the nano-structured heavy tungsten alloy powder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434/435: 367–370.
- [18] ZHANG X H, LIU C X, LI M S, ZHANG J H. Research on toughening mechanisms of alumina matrix ceramic composite materials improved by rare earth additive[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26: 367–370.

(编辑 李艳红)