

# 矫顽磁力在纤维状 WC 晶粒硬质合金研究中的应用

曹顺华\* 邹仕民 李春香 谢继峰 李文超 张秀芳

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 利用高能球磨制备的纳米晶 W(Co, C)过渡相粉末制备了纤维状 WC 硬质合金。采用 X 射线衍射 (XRD) 分析球磨粉末及不同温度烧结样品的相组成, 并计算 WC 晶粒尺寸; 通过矫顽力研究高能球磨粉末 Co 的存在方式以及固相烧结阶段粉末相转变和晶粒长大行为。结果表明: 球磨粉末中矫顽力由 0(球磨时间 22h) 逐渐增加, Co 先固溶在 W 晶格中, 随球磨时间增加析出; 烧结温度为 700~900℃ 时, 矫顽力由 0 急剧增加,  $\eta$  相分解析出单磁畴的 Co, WC 晶粒长大较慢; 烧结温度为 1 050~1 250℃ 时, 矫顽力下降, 大量多磁畴 Co 出现, WC 晶粒长大速度加快; 烧结温度为 900~1 050℃ 时, 矫顽力几乎不变, WC 晶粒长大缓慢; 烧结温度超过 1 250℃ 时, 矫顽力缓慢增加, Co 相晶型发生改变。

**关键词:** 矫顽力; 纤维状 WC; 硬质合金

## The application of coercive force in studying on cemented carbide with fibrous WC grain

Cao Shunhua, Zou Shimin, Li Chunxiang, Xie Jifeng, Li Wencho, Zhang Xiufang

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The cemented carbide with fibrous WC grain was fabricated using nano-grain W(Co, C) transitional phase powders prepared by high energy ball milling. Phase constitution of as-milled powder and sintered samples at different temperature were analyzed by XRD, and grain size of WC was calculated by XRD analysis software. Via coercive force analysis, existence characteristics of Co in ball milling process, phase transformation of as-milled powder and grain growing behavior in solid phase sintering course were discussed. The result shows that Co dissolves in W crystal firstly, and then precipitates when milling time is more than 22 hours; When sintering temperature is at between 700 and 900℃, coercive force increases suddenly from 0, single magnetic domain Co appears from decomposition of  $\eta$  phase, and WC grain grows slowly; When the temperature is between 1 050 and 1 250℃, coercive force decreases, a great deal of multidomain Co appears and WC grain grows rapidly; When the temperature is between 900 and 1 050℃, coercive force does not changed, and WC grain grows very slowly; When the temperature is more than 1 250℃, coercive force increases slowly, which attribute to transformation of Co to  $\beta$  crystal.

**Key words:** coercive force; fibrous WC grain; cemented carbide

YG 合金是由硬质的 WC 相和具有铁磁性的钴基固溶体组成的一种颗粒增强复合材料。纯金属钴具有两种同素异形结构: 面心立方 (fcc) 结构的高温相  $\alpha$ -Co 和密排六方 (hcp) 结构的低温相  $\beta$ -Co, 由高温冷却到 417℃ 时发生  $\alpha$ -Co 到  $\beta$ -Co 的马氏体相变<sup>[1~2]</sup>。矫顽磁力是铁磁性材料反磁化过程中的对磁畴壁不可逆位移和磁化矢量不可逆转动的阻滞

作用的量度。对于 YG 合金来说, 它与 Co 相数量、分散状态、成分(钨、碳等在其中的固溶度)及其种类有关<sup>[3~8]</sup>。因此, 合金的矫顽力与其金相组织结构具有重要的联系, 可以有效地测定硬质相晶粒度及粘结相的碳含量。作为硬质合金的一个特性值, 对合金进行无损检测具有重要的意义<sup>[9~11]</sup>。

矫顽力测试能弥补一些重要的分析手段的不

\* 曹顺华, 教授。E-mail: shuacao@163.com

收稿日期: 2007-05-30

足,如 XRD 技术无法检测含量小于 5% 的相。前期研究表明<sup>[12-14]</sup>,通过高能球磨制备的纳米晶 W (Co, C) 过渡相粉末,压制烧结后能获得纤维状 WC 晶粒硬质合金,其形成机理与固相烧结阶段相转变行为有关。考虑到铁磁性的 Co 相是 YG 合金中重要的组成部分,本工作就是通过对铁磁性的  $\gamma$  相进行矫顽力测试,定性地反应烧结过程中的相转变和晶粒长大行为,然后用 XRD 相分析结果和 XRD 分析软件计算的 WC(100) 面的晶粒尺寸对此进行佐证。

## 1 试验过程与方法

试验用原料粉末为:W 粉、Co 粉、炭黑、VC 粉、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  粉。具体的试验过程如下:首先按照 WC-10Co 合金成分配取适量的元素粉,将粉末在混料器中混合 2h,然后在以硬质合金球为研磨体的不锈钢球磨罐高能球磨机中球磨。球磨时间分别为:18、22、23、27h,球磨后晶粒尺寸均在 10nm 左右。将球磨粉末在 150MPa 的单位压力下模压成形,压坯直接在 SL63-6B 真空电阻炉中烧结,烧结温度分别为:700、800、900、1 000、1 050、1 100、1 150、1 200、1 250、1 300、1 400℃,每个温度点的保温时间为 30min。

样品的磁矫顽力在 93-I 型磁力机上测量,采用日本理学 3014 型 X 射线衍射仪对各温度烧结样品进行相分析,利用 X 射线分析软件,采用 Cauchy-Gauss 近似函数法分别对仪器引起的衍射峰宽化和晶格畸变及晶粒细化引起宽化效果进行分离,以获得晶粒细化引起的衍射峰宽化值,从而利用 Scherrer 公式确定出 WC 晶粒的大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 矫顽力与球磨时间的关系

图 1 为球磨不同时间后粉末的 XRD 图谱。由图可知,图谱中只有 W 的衍射峰,没有 Co 衍射峰和 C 的衍射峰。XRD 图谱中 Co 衍射峰的消失,归因于高能球磨处理会使粉末体系的自由能升高,有助于固溶度的扩展,使 Co 容易在 W 晶格缺陷处聚集,从而在 W 晶格中的固溶度增加,这与文献[15]结果一致。图 2 为球磨后粉末压坯矫顽力与球磨时间的关系。由图可知:球磨时间较短(18 和 22h)时,矫顽力为 0;当球磨时间增加到 23h 后,粉末压坯矫顽力

出现,说明 Co 相开始在这种不稳定的固溶体中析出;球磨时间越长,析出越多,矫顽力越大,这与图 1 结果有出入,说明此时析出的 Co 含量还不足以达到 XRD 技术能检测到的范围。

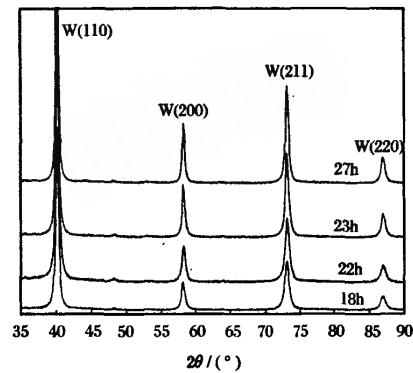


图 1 球磨粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-milling powders

表 1 为各球磨时间粉末样品的 W(110) 面晶粒尺寸。由表可知,随球磨时间延长,W 晶粒先减小后增大。结合图 2,有理由认为,高能球磨将机械能转变为表面能和晶格畸变能的同时,颗粒摩擦产生的热量也剧烈增加。一定的球磨时间后,在热激活的作用下,W 晶粒产生动态回复和再结晶,晶格缺陷减少,晶粒开始长大,Co 从 W 的固溶体中开始析出,且随球磨时间延长其含量逐渐增加。在本试验中,当球磨时间超过 22h 后,压坯矫顽力出现并快速增加,到 27h 时,矫顽力甚至达到了  $23.1 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ,大大高于相同成分的普通硬质合金。这归因于高能球磨使 Co 相中容易引入 W、C、Fe(不锈钢球磨罐)等杂质,高能球磨粉末相邻 Co 粒磁矩间的相互作

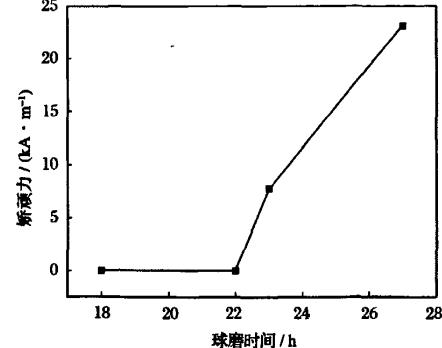


图 2 粉末压坯矫顽力与球磨时间的关系

Fig. 2 The relationship between coercive force of powder compact and milling time

用对磁矩不可逆转动的抑制作用的加剧以及 Co 颗粒间和 Co 颗粒与 W 颗粒间高能球磨时残余应力的增加<sup>[1]</sup>。

表 1 各球磨时间粉末样品的 W(110)面晶粒尺寸

Table 1 Grain size of W(110) plane of powders milled for different time

球磨时间/h	18	22	23	27
晶粒尺寸/nm	9.6	9.4	11.7	13.6

图 3 为不同温度下烧结样品矫顽力与球磨时间的关系。所有的曲线都说明了一个趋势, 即随着球磨时间的延长, 烧结样品的矫顽力增加。900~1 000℃, 烧结的合金矫顽力与球磨时间几乎成直线关系。这是球磨时间越长单磁畴 Co 相析出越多的缘故(详细说明如下一小节)。在较高的烧结温度(1 250℃以上)烧结时, 本试验样品球磨时间越少, 晶粒尺寸越小, 晶格畸变越严重, 烧结驱动力越大, 因而 WC 晶粒长大加剧, 从而导致  $\gamma$  相厚度越大, 矫顽力越小。

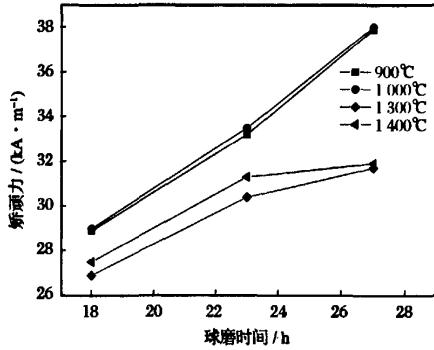


图 3 烧结样品矫顽力与球磨时间的关系

Fig. 3 The relationship between samples' coercive force and milling time

表 2 固相烧结各温度下的相组成  
Table 2 Phase constitution of samples sintered at different temperature

温度 / ℃	700	800	950	1 000	1 150	1 250
	W <sub>2</sub> C WC	WC W	WC	WC Co	WC Co	WC
相组成	W Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	Co

示。由图可知, 此时 WC 晶粒尺寸不超过 30nm, 而 WC 和 Co 是  $\gamma$  相分解形成的。因此, 在该温度区间 Co 的分布状态只可能是单磁畴的。单磁畴的 Co 含量增加引起磁畴壁总面积快速增加, 磁矩转动阻力

## 2.2 样品矫顽力与烧结温度的关系

图 4 为球磨 27h 样品矫顽力与烧结温度的关系。由图可知, 随着烧结温度的提高, 烧结体的磁矫顽力先急剧升高, 然后降低, 最后又缓慢升高。高能球磨制备的粉末, 活性很高, 碳分布不均匀, 一些局部微区内缺碳, 烧结过程中很容易形成缺碳的无磁性的  $\eta$  相。经 700℃ 烧结后样品的矫顽磁力为 0, 说明样品中已无 Co 相。结合表 2 可知, 此时 Co 相已全部参与合成 Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C, 具体的相转变方式为:



随着烧结温度的升高, 合金矫顽磁力变大, 说明此时在  $\eta$  相形成的地方已经析出 Co 相。具体的相变方式为:

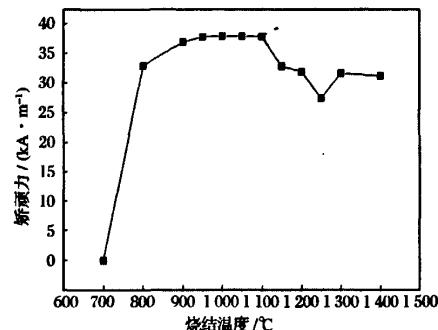
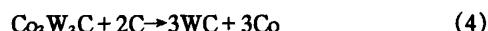


图 4 球磨 27h 样品矫顽力与烧结温度的关系

Fig. 4 The relationship between sinter temperature and samples' coercive force

当烧结温度在 700~900℃ 区间时, XRD 无法检测出 Co 相(表 2), 说明该阶段 Co 相含量不高, 但矫顽力急剧增加, 说明  $\eta$  相已经分解析出 Co。纳米晶粉末固相烧结时 WC(100) 晶粒长大行为如图 5 所

大大增加, 表现为矫顽力几乎呈直线增加。因此, 有理由认为, 此温度段, Co 相层厚度基本不变, 这也间接地说明了 WC 晶粒长大速率较慢。由图 5 还可知, 在 700~900℃ 区间时, WC(100) 晶粒仅仅长大

到 26.7 nm, 证实了以上所叙。

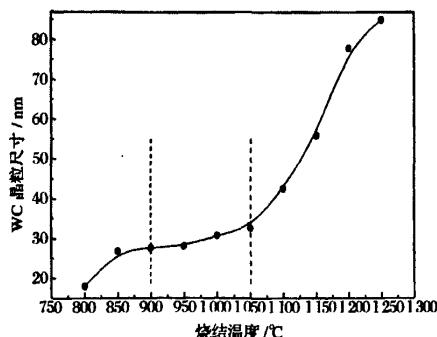


图 5 不同温度烧结(保温 30min)时 WC(100)晶粒的大小

Fig.5 Grain size of WC(100) crystal plane sintered for 30min at different temperature

当烧结温度达到 1 050~1 250℃ 时, 热激活作用下,  $\eta$  相分解速度加快, 析出的 Co 大大增加, 但矫顽力反而呈下降趋势。说明随着 Co 相含量的增加, 其厚度增大, 引起单磁畴 Co 相的比例下降, 而多磁畴的 Co 相比例大为升高, 磁畴壁面积减小引起矫顽磁力减小。Co 相平均自由程的增大, 再加上  $\eta$  相分解析出的 Co 相增加, 说明此阶段 WC 晶粒长大的速率大大加快。由图 5 可知, 此阶段, WC(100) 晶粒尺寸由 32.7 nm 急剧长到 87 nm, 证实了以上所叙。

烧结温度在 900~1 050℃ 区间时, 矫顽力几乎不变, 说明单磁畴 Co 相含量增加引起的矫顽力增加和多磁畴的 Co 相增加引起的矫顽力下降处于动态平衡。此时, WC 晶粒的长大速率不可能有显著增加, 与图 5 结果相符。

在 1 277.13℃ 以上, 由于纳米粉烧结活性高, 液相烧结阶段开始。此时,  $\eta$  相分解完毕, 矫顽力随烧结温度升高而缓慢增加。此阶段, 由于溶解-析出机制作用, WC 晶粒长大, Co 相平均自由程增加, 矫顽力应该下降。但考虑到 WC 和 Co 相热膨胀系数差异较大, 烧结温度高, 冷却时二者之间的界面产生的残余应力大(纤维状 WC 硬质合金尤为突出), 应力诱发马氏体相变<sup>[1]</sup>, Co 的晶型发生改变, 由  $\alpha$ -Co 转变为  $\beta$ -Co, 表现为烧结合金矫顽力越大。图 6 为烧结合金的 XRD 图谱, Co 相为  $\beta$ -Co, 证实了我们的结论。

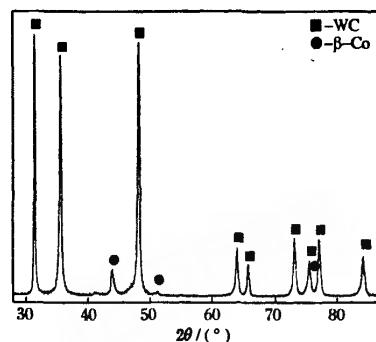


图 6 合金的 X 射线衍射图

Fig.6 X-ray diffraction pattern of WC-10Co alloy

### 3 结论

1) 球磨时间不超过 22h 时, 粉末样品中 Co 相与 W、C 形成 W(Co、C) 固溶体, 样品的矫顽力为 0; 当球磨时间超过 22h, 从固溶体中将析出 Co 相, 样品中出现矫顽力, 并随着球磨时间的延长样品的矫顽力急剧增加。

2) 在烧结温度为 700~900℃ 时, 固相烧结样品的矫顽力由 0 急剧增加,  $\eta$  相分解开始, 单磁畴的  $\gamma$  相含量增加, 晶粒长大速率较慢; 在烧结温度为 1 050~1 250℃ 时, 矫顽力下降,  $\gamma$  相由单磁畴向多磁畴转化,  $\gamma$  相层厚度显著增加, WC 晶粒长大明显; 900~1 050℃, 矫顽力基本不变, WC 晶粒长大速度缓慢; 在 1 250℃ 以上,  $\beta$ - $\gamma$  相数量增加引起的矫顽力增加抵消了 WC 晶粒长大引起的矫顽力下降, 矫顽力稍有提高。

### 参考文献

- [1] 刘寿荣. WC-Co 硬质合金  $\gamma$  相相变. 稀有金属, 2000, 24(2): 101~105
- [2] 刘寿荣, 宋俊亭, 郝建民, 等. WC-Co 硬质合金中的相转变. 硬质合金, 2001, 18(3): 129~133
- [3] 刘寿荣, 任庆峰, 刘宜. Co-W-C 系合金的磁性及其应用. 硬质合金, 1995, 12(4): 211~215
- [4] 刘寿荣. 金属钴粉矫顽磁力研究. 有色金属, 1994, 46(3): 75~78
- [5] 刘寿荣, 郝建民, 褚连青. 硬质合金的比矫顽磁力. 硬质合金, 2000, 17(1): 48~51
- [6] 崔建明, 高新亮. 关于硬质合金中铁对矫顽磁力影响的研究. 硬质合金, 1994, 11(1): 18~21
- [7] Porat R, Malek J. Binder mean-free-path determination in cemented carbide by coercive force and material composition. Materials Science and Engineering, 1988, 105/106(Part 1): 289~292

(下转第 335 页)

对还原氮化反应均有促进的效果,但促进程度不一样。添加剂 D 的催化效果最好,其次为 E 和 F。加入添加剂 D,产物唯有氮化铝物相,而没有其他相的存在,表明添加剂 D 可以促使氧化铝完全转化为氮化铝;加入添加剂 E,产物中主要物相为氮化铝,有很少量的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,反应较完全;加入添加剂 F,产物中除了有很少量的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,还检测到少量的中间产物 M。由此说明,同等条件下,添加剂 D 的氮化效果较其他两种好。

### 3 结论

1) 通过氢氧化铝的差热-热重分析,确定  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转化的开始温度为 870℃ 左右,此温度前为缓慢升温过程,之后至反应温度为快速升温过程,使氧化铝尽可能以  $\gamma$  相参与还原氮化反应,有利于反应进行。

2) 与传统电炉煅烧相比,微波煅烧促进了氧化铝碳热还原反应,对原料、反应温度、保温时间和反应气氛的要求大幅降低,氮化效果好,能在更低的温度、更短的时间内合成 AlN 粉末,将会是一种很有发展前景的用来制备 AlN 粉末的方法。

3) 不同添加剂对反应的促进程度有所不同,添加剂 D 的催化效果最佳。

4) 加入添加剂 D,采用微波煅烧,在 1 400℃、1h 的试验工艺条件下,获得了完全转化的 AlN。

### 参考文献

- [1] 中国硅酸盐学会. 陶瓷指南 96. 北京: 中国建材工业出版社, 1996: 58-62
- [2] 王岱峰, 李文兰, 庄汉锐, 等. 高热导率 AlN 陶瓷研究进展. 材料导报, 1998, 12 (1): 29-31
- [3] Tummala R R. Ceramic and glass-ceramic packing in the 1990s. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (5): 895-907
- [4] Sheppard L M. Aluminum Nitride: A versatile but challenging material. Am Ceram Soc Bull, 1990, 69 (11): 1801-1812
- [5] Mussler B H. Advanced materials & powders. Am Ceram Soc Bull, 2000, 79 (6): 45-47
- [6] Zhou Heping, Liu Yaocheng, Wu Yin. Development of aluminum nitride ceramics. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26 (4): 517-522
- [7] Weimer A W, Cochran G A, Eisman G A, et al. Rapid process for manufacturing aluminum nitride powder. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77 (4): 3-10
- [8] 王铁军, 周武平, 熊宁, 等. 电子封装用粉末冶金材料. 粉末冶金技术, 2005, 23 (2): 145-151
- [9] Tauge A, Tnoue H, Kasori M, et al. Raw material effect on AlN powder synthesis from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbothermal reduction. J Mater Sci, 1990, 25 (5): 2359
- [10] 黄莉萍, 黄熊璋, 付锡仁, 等. 氮化铝粉末的制备. 硅酸盐学报, 1986, 14 (3): 332
- [11] Komeya K, Kitagawa I, Meguro T. Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction-nitridation method. Effect of additives on reaction rate. J Ceram Soc Jap, 1993, 101 (4): 377-382
- [12] Willems H X, Hendrix M R, Metteelaar R, et al. Thermodynamics of AlON I: Stability at lower temperatures. J Eur Ceram Soc, 1992, 10: 327-337
- [13] 陈克新, 葛昌纯, 曹文斌, 等. 自蔓延燃烧合成 AlN 反应机制的研究. 无机材料学报, 1998, 13 (3): 339-344
- [14] Sutton W H. Microwave processing of ceramics - an overview. Ceram Trans, 1993, 36: 3
- [15] 范景莲, 黄伯云, 刘军, 等. 微波烧结原理与研究现状. 粉末冶金工业, 2004, 14 (1): 29-33

(上接第 331 页)

- [8] Sundin S, Haglund S. A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18 (6): 297-300
- [9] 刘寿荣, 刘宜. 硬质合金的硬度和矫顽力及其相互关系. 稀有金属材料与工程, 1995, 24 (5): 58-61
- [10] 刘寿荣, 郭建民, 褚连青, 等. 硬质合金的断裂韧性及其无损评估. 有色金属, 2000, 52 (2): 83-87
- [11] 刘寿荣. 硬质合金 KIC 的非破坏性测定. 有色金属, 1995, 47 (4): 72-75
- [12] 曹顺华, 李炯义, 林信平, 等. 纤维状 WC 晶粒硬质合金的制备. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11 (5): 286-289
- [13] 李炯义. 利用纳米晶 W(Co, C)过渡相粉末制备硬质合金的研究. 长沙: 中南大学, 2005
- [14] Cao Shunhua, Cai Zhiyong, Zhou Jianhua, et al. Phase transformation of nano-grained W(Co, C) composite powder and its phase constitute. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13 (6): 603-607
- [15] 席生岐, 屈晓燕, 刘心宽, 等. 高能球磨固态扩散反应研究. 材料科学与工程, 2000, 8 (3): 88-91