

含 WB 烧结硬质合金的组织结构和性能研究

谢丽杰¹, 刘雪梅¹, 王海滨¹, 谢屹峰², 刘宝刚², 宋晓艳¹

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 洛阳金鹭硬质合金工具有限公司, 河南 洛阳 471000)

摘要: 将不同含量的 WB 粉末添加到传统成分的 WC-Co 粉末中, 利用低压烧结技术制备了系列含 WB 的 WC-Co 型硬质合金, 并对其物相组成、组织结构和力学性能进行了系统表征分析。研究发现, 在低压烧结过程中 WB 与 Co 发生反应, 生成了具有超高硬度的 WCoB 相, 由此降低了粘结相 Co 对 WC 晶粒的隔离, 增加了 WC 晶粒间的接触度, 引起合金韧性下降。添加 WB 制备的硬质合金材料其摩擦系数更低, 随 WB 添加量的增加, 硬度和耐磨性明显提高, 当 WB 添加量为 30% (质量分数) 时, 制备的硬质合金材料的硬度达到 19 000 MPa, 其磨损速率仅为传统 WC-Co 硬质合金 1/10。然而, 添加 WB 的 WC-Co 合金的断裂韧性约为传统 WC-Co 硬质合金的 83%~91%。

关键词: WB; WCoB 化合物; 硬质合金; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG135⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3825-07

WC-Co 硬质合金具有高硬度、高弹性模量、高韧性、高强度和高耐磨性等优异综合性能, 被广泛应用于矿山和石油采掘工具、模具、耐磨零件等需要高耐磨性的领域^[1]。然而在一些特殊的制造加工领域, 传统硬质合金的硬度和耐磨性仍然达不到使用要求。Konyashin 通过在传统粗晶硬质合金中添加纳米尺度的硬质颗粒, 在保持硬度几乎不变的情况下大幅度提升了材料的耐磨性能^[2]。陈振华等人利用对 WC-8Co 和 WC-25Co 2 种 WC-Co 硬质合金不同时间深冷处理增加了材料的硬度、强度、耐磨性和疲劳寿命^[3]。袁红梅等人利用气-固渗硼的方法改变了硬质合金的表面状态, 耐磨性能可提高 14%~30%, 渗硼层厚度较大时耐磨性相对较高^[4]。

过渡族金属的硼化物一般由较强的离子键和 B-B 共价键构成, 这些特点决定了硼化物不仅具有高熔点、高硬度、高导电率和优良的耐磨性等优异性能^[5], 而且对不同介质具有高耐腐蚀性和抗氧化性, 使其在高温结构材料、耐火材料、电极材料等领域具有非常广泛的应用^[6]。

W-B 系化合物是过渡族金属硼化物中非常重要的一类化合物, 可以作为高温耐蚀电极材料、熔铸模具、坩埚、耐磨件的表面防护涂层及半导体薄膜等^[7]。Moscicki 等人利用 W 粉和 B 粉为原料, 以 SPS 烧结产品作为靶材, 利用脉冲激光沉积方法制备出主相为

WB₃ 的涂层, 其硬度达到 44 GPa, 属于超硬材料^[8]。Justyna 等人利用射频磁控溅射法在不同的基体上制备了 WB 涂层, 其硬度全部高于 40 GPa^[9]。吉林大学利用高温高压合成得到 WB₂ 相, 在 0.98 N 的载荷下测得硬度为 28.2 GPa^[10]。然而, W-B 系化合物迄今没有获得大规模的应用, 主要原因是缺乏廉价的快速制备 W-B 类化合物的方法。另外, W-B 系化合物很难烧结致密化, 这是由于其原子之间存在较强 B-B 共价键或离子键, 原子的自扩散系数较低, 晶界能和表面能之比很大, 不易获得能量形成晶界^[11]。据文献报道, WB 与 Co 在烧结阶段易发生反应, 生成三元化合物 WCoB 相^[12], 其具有非常高的硬度^[13], 且 WCoB 材料在高温下具有良好的力学性能, 能够部分代替广泛使用的 WC-Co 硬质合金, 徐明等人利用 WC、TiB₂、Co 粉末为基本原料, 采用真空液相反应烧结技术制备出主相为 WCoB 化合物的金属陶瓷复合材料, 较 YG8 硬质合金具有更高的耐磨性和高温抗氧化性能^[14]。

目前还没有文献报道将 W-B 系化合物添加到传统 WC-Co 硬质合金当中, 研究 W-B 添加对制备硬质合金相组成、组织结构和性能的影响。利用 WB 粉末为原料, 添加到硬质合金原料 WC-Co 粉末中, 通过低压液相烧结制备含 WB 的硬质合金, 并研究 WB 粉末的添加量对传统硬质合金组织结构和力学性能的影响规律。

收稿日期: 2016-12-06

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (2131001)

作者简介: 谢丽杰, 男, 1990 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, E-mail: 15650750961@163.com

1 实验

实验所用原料为质量分数 0.3%VC 和 0.6 %Cr₃C₂ 的 WC 粉(上海在邦化工有限公司)、WB 粉(洛阳金鹭硬质合金工具有限公司)和 Co 粉(阿拉丁试剂有限公司)。设计 4 种不同成分硬质合金: Co 含量 12% 的 WC-Co 合金 88WC-12Co 和分别添加 10%、20%、30% 的 WB 代替部分 WC 的 78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co 和 58WC-30WB-12Co 合金。根据 4 种硬质合金设计要求, 按照比例对原料进行称重。以乙醇为球磨介质, 将原料在硬质合金球磨罐中进行高能球磨混合, 球料比为 3:1, 球磨时间为 30 h, 充分干燥后掺入一定比例成型剂进行压制成型。采用低压烧结技术对坯体进行烧结致密化, 烧结温度为 1450 °C, 烧结压力为 6 MPa。

采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪进行粉末和制备硬质合金的物相测试和分析, 加速电压 40 kV、电流 40 mA, 扫描速率 4°/min。通过 FEI-Nova Nano SEM 型场发射扫描电子显微镜观察粉末及合金的微观形貌,

并进行能谱分析。使用型号为 HBRV-187.5 型电动布洛维硬度计对合金硬度进行测定, 载荷为 30 kg, 保压时间为 10 s, 每个试样测定 5 个点, 取其平均值。在 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪上进行摩擦磨损试验, 采用往复摩擦方式, 摩擦副为直径 5 mm 的 Si₃N₄ 球, 施加载荷为 100 N, 磨损时间为 30 min。采用 G8 Galileo 氧氮氢分析仪对原料粉进行氧含量测定。

2 结果与分析

2.1 粉末形貌及物相分析

图 1 为 3 种原料粉末的 SEM 形貌。如图 1a 和 1b 所示, WC 粉末颗粒分散性较好, 粒径分布均匀, 平均粒径约为 0.2 μm, Co 粉呈竹节状, 平均粒径为 1.02 μm。WB 粉末颗粒形貌不规则, 尺寸分布宽, 最大尺寸达到 3.68 μm, 最小颗粒尺寸为 0.14 μm, 平均尺寸为 0.66 μm (图 1c)。

图 2 示出 WB 粉末的 XRD 图谱, 可以看出, WB 粉末含有少量的 WB₂ 相。

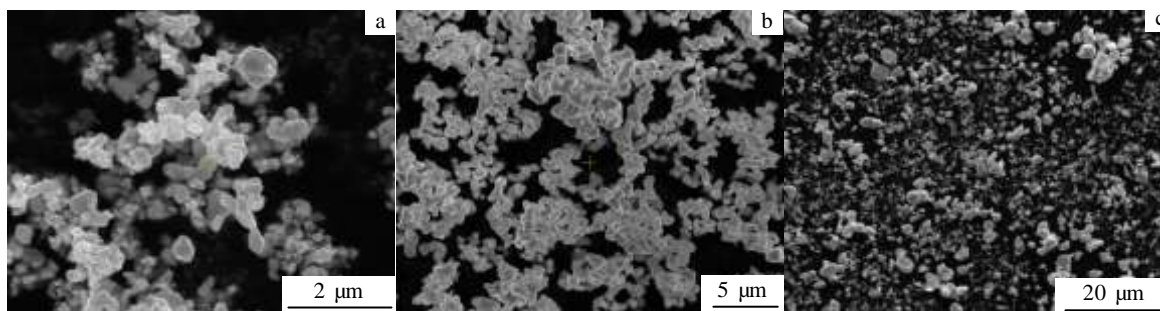


图 1 原料粉 WC、Co、WB 的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of the raw material powders: (a) WC, (b) Co, and (c) WB

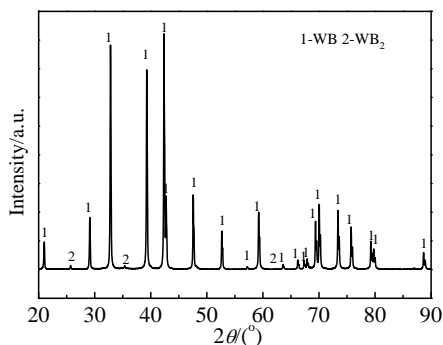


图 2 WB 粉的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of WB powder

不同 WB 粉末添加量的粉末球磨 30 h 后制备混合粉末的形貌如图 3 所示。混合粉末均有轻微的团聚现象, 采用截距法测得 4 种粉末的平均粒径都在 0.25 μm 左右。含 WB 的复合粉末中有较大的颗粒, 如图 3d 中的箭头所指, 这可能是没有得到有效粉碎的 WB 颗粒。

2.2 制备硬质合金的相组成

图 4 为混合粉末烧结后制备得到烧结硬质合金的 XRD 图谱。结果显示, 传统 88WC-12Co 合金中只含有 WC 和 Co 2 种相, 而 78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co 合金含有 WC、WCoB 化合物和 Co 3 种相, 且 WB 的含量越高, 产物中的 WCoB 越多。由此可见, WB 与

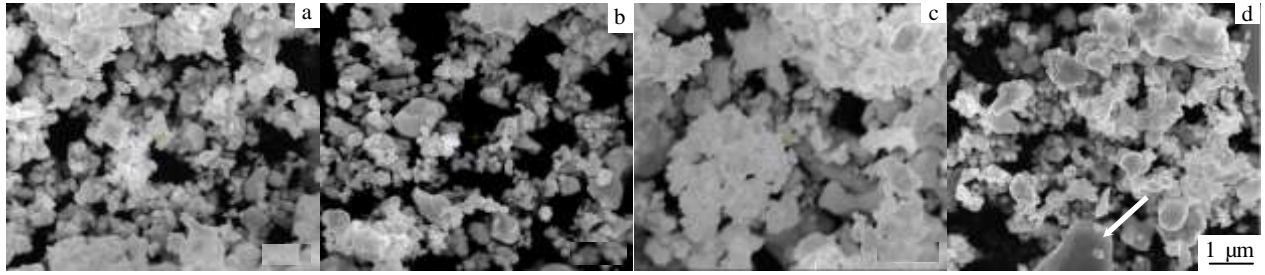


图3 球磨30 h获得的88WC-12Co、78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co、58WC-30WB-12Co混合粉末的SEM形貌
Fig.3 SEM morphologies of composite powders after 30 h ball milling: (a) 88WC-12Co, (b) 78WC-10WB-12Co, (c) 68WC-20WB-12Co, and (d) 58WC-30WB-12Co

Co在烧结阶段发生了如下反应^[12]: $WB+Co \rightarrow WCoB$; 当WB的含量增加到30%时, 58WC-30WB-12Co合金中除了含有WC外, 还含有大量的WCoB相和少量的 Co_3W_3C 和 $Co_3W_9C_4$ 2种缺碳相。为分析缺碳相的形成原因, 对原料粉WB中的氧含量进行测定, 结果表明:

原料粉WB中的氧含量达到0.9%。在烧结过程中, 粉末中的氧易与WC中的C相结合, 反应生成气体放出, 造成合金中整体碳含量减少。当WB添加量较低时, 合金中少量的C流失, 不足以造成缺碳相的生成; 当WB添加量达到30%时, 较高的氧含量造成WC相中碳流失而形成缺碳相。表1为4种材料的钴磁测定结果, 验证了WB的添加量越高, 消耗的Co越多, 生成的WCoB含量越高, 这与XRD的结果相对应。

2.3 硬质合金的显微组织

图5为制备硬质合金的显微形貌。由低倍SEM形貌可知, 合金各个区域的分布较为均匀。由高倍图5b、5d、5f可知, 88WC-12Co合金中只有白色的WC晶粒, 而添加10%和20%WB的WC-WB-Co合金当中存在一定的灰色相, 随着WB添加量增加, 深灰色相含量逐渐增加, 该相分布不连续且尺寸较大; 图5g为58WC-30WB-12Co硬质合金的低倍显微形貌。观察可知, 该合金中存在一定量板条状(长度约为几十微米)的物质, 而该物质在其他3种成分的合金中并不存在, 对红框中的该种物相进行高倍观察, 如图5h所示, 板条状物质中心区域白色相(A), 外围为浅灰色相(B), 两相中间分布有小面积深灰色相(C)和一定量的类似WC晶粒的白色晶粒(D)。该区域以外, 主要为WC晶粒和深灰色相(C1)组成, 与板条状中的深灰色相(C)颜色类似。结合XRD结果, 推断3种合金中均含有的深灰色区域为WCoB相^[15], 这是因为在1450 °C的高温烧结条件下, Co呈液态, 会与周围的多个WB晶粒反应, 使得产物的尺寸较大。此外统计4种合金材料的晶粒

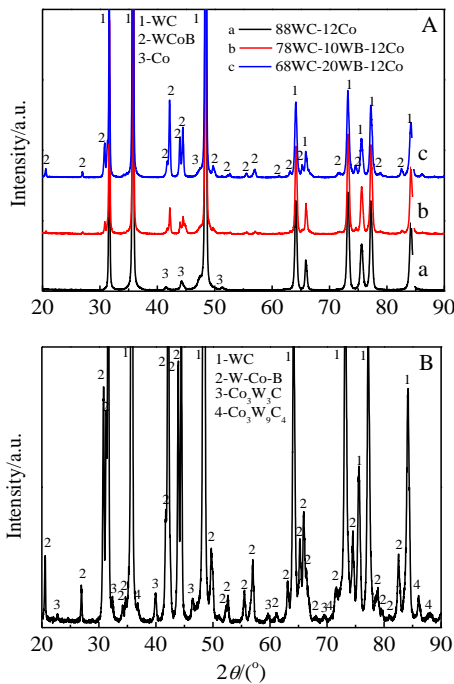


图4 低压烧结制备硬质合金材料的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of the sintered bulks: (A) 88WC-12Co, 78WC-10WB-12Co and 68WC-20WB-12Co; (B) 58WC-30WB-12Co

表1 低压烧结制备各成分硬质合金中磁性钴的含量

Table 1 Content of magnetic cobalt of 4 kinds of prepared alloys

Material	88WC-12Co	78WC-10WB-12Co	68WC-20WB-12Co	58WC-30WB-12Co
Content of magnetic cobalt, ω/%	11.47	7.10	5.85	1.82

尺寸发现，含 WB 成分的合金的大晶粒数量更多，这是因为在高温阶段，WB 与 Co 发生反应消耗掉部分 Co，由此降低了粘结相 Co 对 WC 晶粒的接触度，在加热过程中易于引起 WC 晶粒的长大。

为进一步确定各区域相组成，对图 5h 中 58WC-30WB-12Co 不同颜色区域进行了能谱分析，结果如表 2 所示。A 区域原子比例 W:Co 接近 3:1，B 区域中 W 与 Co 的比例接近 1:1，结合 XRD 结果，两相应该是 $Co_3W_9C_4$ 和 Co_3W_3C ，C 区域和 C1 区域的 W 与 Co 的原子比例接近 1:1，为 WCoB 相，D 区域 W 的原子比例接近 100%，其为 WC 晶粒。

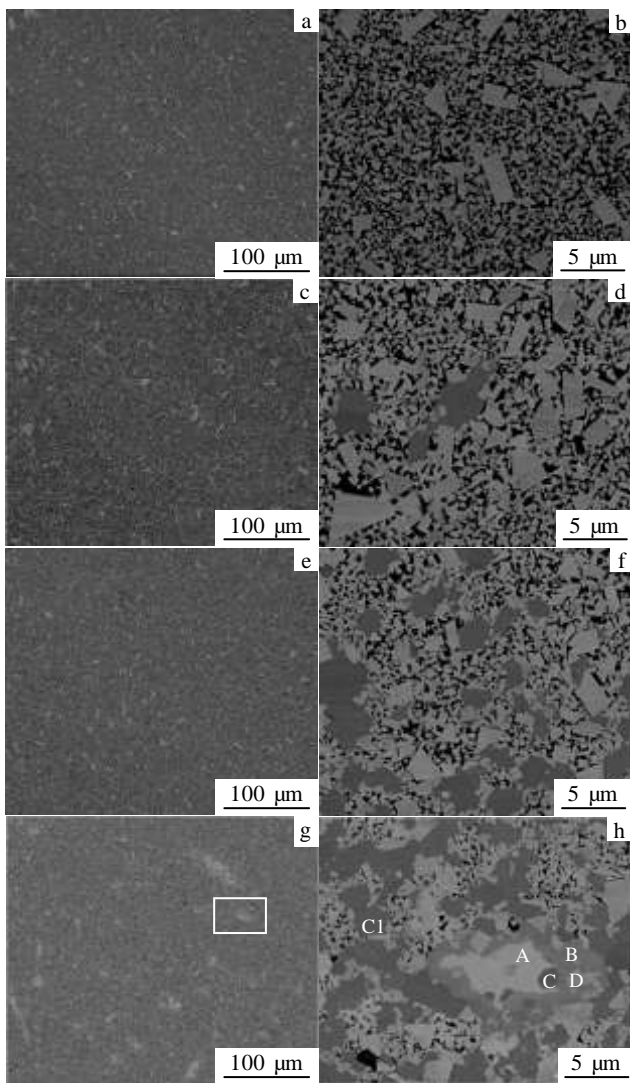


图 5 低压烧结制备 88WC-12Co、78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co 和 58WC-30WB-12Co 硬质合金的 SEM 形貌
Fig.5 SEM images of the prepared alloys: (a, b) 88WC-12Co, (c, d) 78WC-10WB-12Co, (e, f) 68WC-20WB-12Co, and (g, h) 58WC-30WB-12Co

表 2 图 5h 中 A、B、C、C1、D 区的能谱分析结果

Table 2 Energy spectrum analysis of region A, B, C, C1 and D in Fig.5h (at%)

Region	W	Co
A	74.43	25.57
B	54.98	45.02
C	56.56	43.44
C1	54.64	45.36
D	92.59	7.41

2.4 烧结合金的力学性能

图 6a 示出了 4 种硬质合金的硬度和断裂韧性。由图可知，随 WB 添加量的增加，合金硬度逐渐升高，58WC-30WB-12Co 的硬度达到 19 000 MPa，是常规 88WC-12Co 合金硬度的 1.33 倍，合金中硬度达到 45 GPa 的 WCoB 相^[16]含量的增加是含 WB 合金硬度增加的重要原因；随 WB 含量增加，断裂韧性由 11.7 MPa m^{1/2} 下降到 9.7 MPa m^{1/2}，韧性下降 9%~17%。

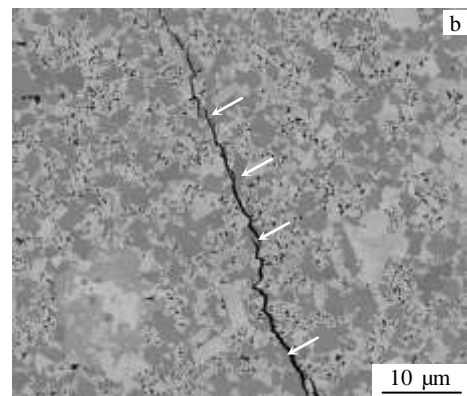
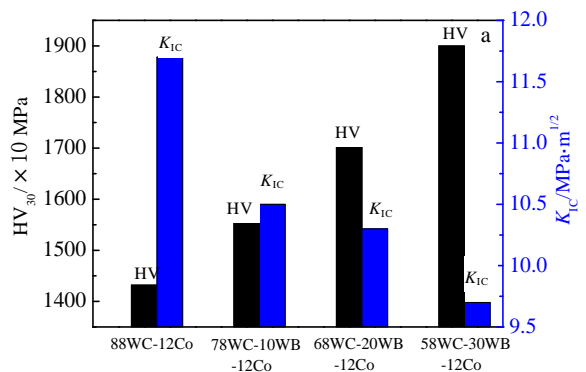


图 6 烧结硬质合金的硬度和断裂韧性及 58WC-30WB-12Co 合金中裂纹扩展形貌图

Fig. 6 Hardness HV₃₀ and the fracture toughness K_{IC} of the prepared alloys (a) and the surface crack fatigue growth pattern of the 58WC-30WB-12Co alloy (b)

究其原因, WB 添加增加脆性相 WCoB 的含量, 减少塑性相 Co 的比例; WCoB 相的脆性不仅本身降低合金的韧性, 而且使粘结相对应力集中的协调作用减弱, 裂纹易于萌生和扩展, 使合金整体的韧性下降; 另一方面, 缺碳相的产生也会使合金的韧性相 Co 减少, 脆性相增加, 进一步造成合金的硬度增加, 韧性减小。

图 6b 示出成分为 58WC-30WB-12Co 合金的裂纹扩展形貌, 可以看出, 裂纹扩展直接穿过 WCoB 相(图中箭头所示), 形成 WCoB 相穿晶裂纹。这表明该相的韧性较低, 其存在会显著降低材料的断裂韧性。但是随着 WB 添加量的增加, 断裂韧性的降低趋势逐渐变缓, 这可能与 WC 大晶粒数量增多, 平均晶粒尺寸增大有关。

图 7 为 4 种材料分别在低倍和高倍扫描电镜下观察到的磨痕形貌。比较低倍下的 4 种合金的磨痕形貌, 88WC-12Co 硬质合金磨痕更宽、深度更大, 且磨痕内部“犁沟”清晰可见, 而另外 3 种含 WB 的硬质合金磨痕比较平整, 这是由于其硬度较 88WC-12Co 硬质合金更高, 在磨损时施加的载荷作用下塑性变形量小, 合金表面与摩擦副可保持稳定的接触, 避免了因局部材料隆起而发生材料的显微切削剥落(如图 7a 产生“犁沟”), 因此其耐磨性更好。由图 7 磨痕内部显微组织的高倍照片可知, 88WC-12Co 硬质合金中 WC 晶粒破碎严重。在摩擦磨损时, WC 颗粒间少量的 Co 会被挤出, 进而在摩擦力作用下发生切削剥落, 由于 WC 缺乏 Co 相对应力集中的塑性协调作用, 在循环摩擦过程中, WC-Co 晶间或晶内易产生疲劳裂纹, 表面或亚表面形成的裂纹会使 WC 颗粒发生脱落, 进而在硬质合金表面形成孔洞^[17]。脱落的 WC 颗粒会成为磨粒, 在硬质合金表面产生磨粒磨损^[18,19], 而含 WB 的合金由于具有超高硬度的 WCoB 相的出现, 填充在 WC 晶粒之间, 承担了部分摩擦力作用, 不会轻易剥落, 使得 WC 晶粒不易发生破碎脱落。

4 种硬质合金的磨损量差别较大。由图 8a 可见, 含 WB 成分硬质合金的磨损量明显低于传统成分的 WC-Co 合金, 常规成分的 88WC-12Co 的磨损量 0.1994 mm^3 , 而 78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co、58WC-30WB-12Co 的磨损量分别为 0.04023 、 0.029 和 0.0206 mm^3 , 是 88WC-12Co 的 $1/5$ 、 $1/7$ 和 $1/10$, 表明 WB 的添加会显著提升材料的耐磨性

4 种材料的摩擦系数也有一定差别, 如图 8b 所示, WC-Co 硬质合金摩擦系数稳定在 0.5 左右, 而含 WB 成分的硬质合金的摩擦系数都稳定在 0.45 以下, 尤其是添加量为 30%WB 的硬质合金摩擦系数只有 0.35。含 WB 硬质合金摩擦系数降低有以下两方面原因:

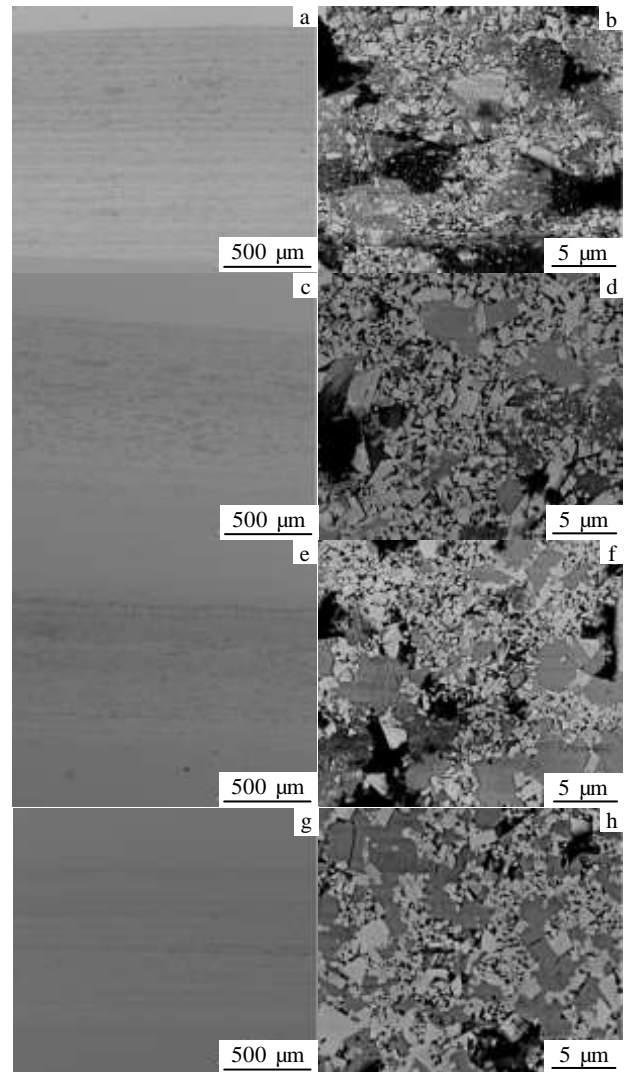


图 7 低压烧结制备 88WC-12Co、78WC-10WB-12Co、68WC-20WB-12Co 和 58WC-30WB-12Co 硬质合金的 SEM 磨痕形貌

Fig. 7 SEM images of the worn surfaces in low and large magnification of four kinds of alloys: (a, b) 88WC-12Co, (c, d) 78WC-10WB-12Co, (e, f) 68WC-20WB-12Co, and (g, h) 58WC-30WB-12Co

(1) 在磨损过程中磨损面上可能形成少量的 B_2O_3 等低熔点氧化物, 这些氧化物起到固体润滑的作用, 减少黏着磨损的发生^[10]; (2) 具有超高硬度的 WCoB 相填充在 WC 晶粒之间, 在摩擦过程中, 减少了有棱角的 WC 晶粒的暴露, 合金表面更加平整, 摩擦系数因此较小。另外, 添加 WB 成分的硬质合金摩擦磨损过程中的磨合和过渡阶段^[20]约为 3 min, 远远低于 88WC-12Co 的 8 min, 低的磨损量和较短的磨合时间对材料在实际工况条件下的使用是十分有益的。

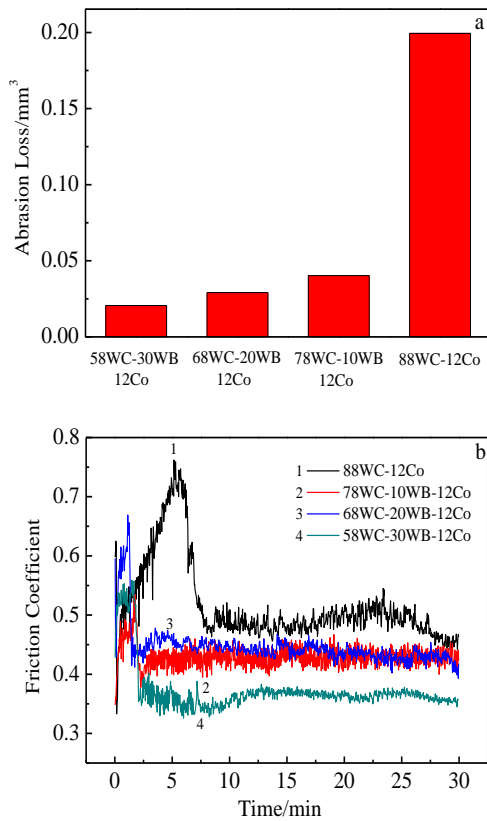


图 8 4 种成分合金的磨损量和摩擦系数的比较

Fig.8 Abrasion loss (a) and the friction coefficient (b) of the 4 kinds of the alloys

3 结 论

1) 传统成分的 WC-Co 硬质合金中添加 WB, 在烧结时 Co 与 WB 反应生成 WCoB 三元化合物相, 由此使得 WC 与 Co 之间的接触度降低, 并使 WC 晶粒易于发生合并长大。

2) 随 WB 添加量的增加, 硬质合金材料的硬度由 14 320 MPa 增加到 19 000 MPa, 但断裂韧性降低 9%~17%。

3) 相对于常规 WC-Co 硬质合金, 添加 WB 的硬质合金在相同条件下磨损速率显著降低, 58WC-30WB-12Co 合金的磨损速率仅为常规 88WC-12Co 硬质合金的 1/10。

4) 磨损过程中, 具有超高硬度的 WCoB 相承担了部分摩擦应力, 抗塑性变形能力增强, 使合金与摩擦副之间保持稳定的表面接触, 从而使摩擦系数降低, 并避免了局部材料隆起而引起切削剥落。

参考文献 References

[1] Long Jianzhan(龙坚战), Wang Yimin(王忆民), Yuan Hong-

mei(袁红梅). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2010, 27(4): 230

[2] Konyashin I, Ries B, Hlawatschek D *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 49: 203

[3] Chen Zhenhua(陈振华), Jiang Yong(姜勇), Fan Lian(樊恋) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2011, 32(7): 26

[4] Yuan Hongmei(袁红梅), Zhang Zhongjian(张忠健), Xu Tao(徐涛) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2012, 29(4): 191

[5] Li Q, Zhou D, Zheng W T *et al. Physical Review Letters*[J], 2013, 110: 136 403

[6] Zhang G J, Zou J, Ni D W *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2012, 27(3): 225

[7] Liang Y C, Yuan X, Zhang W Q. *Phys Rev B*[J], 2011, 83(22): 220 102

[8] Moscicki T, Radziejewska J, Hoffman J *et al. Ceramics International* [J], 2015, 41: 8273

[9] Chrzanowska J, Kurpaska Ł, Giżyński M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 46: 117

[10] Dong Wenbo(董文博). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Changchun: Jilin University, 2012

[11] Shibuya M, Ohyanagi M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(1): 301

[12] Jia Chengke(贾成科), Zhang Xin(张鑫), Peng Haoran(彭浩然) *et al. Thermal Spray Technology(热喷涂技术)*[J], 2011, 3(1): 1

[13] Ke D Q, Pan Y J, Lu X F *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41: 15 235

[14] Xu Ming(徐明). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011

[15] Zhang Zhongjian(张忠健), Lin Guobiao(林国标), Qiu Zhihai(邱智海) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2012, 29(2): 61

[16] Zakhariiev Z, Marinov M. *J Alloy Compd*[J], 1993, 201: 1

[17] Cao Ruijun(曹瑞军), Lin Chenguang(林晨光), Ma Xudong(马旭东). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2014, 31(3): 179

[18] Merwe R, Sacks N. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 94

[19] Pirso J, Viljus M, Letunovits S. *Wear*[J], 2006, 260: 815

[20] Jian Zhonghua(简中华), Ma Zhuang(马壮), Wang Fuchi(王富耻) *et al. Lubrication Engineering(润滑与密封)*[J], 2007, 32(1): 90

Effect of Addition of WB on the Microstructure and Properties of Cemented Carbides

Xie Lijie¹, Liu Xuemei¹, Wang Haibin¹, Xie Yifeng², Liu Baogang², Song Xiaoyan¹

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Luoyang Golden Egret Geotools CO., LTD, Luoyang 471000, China)

Abstract: Using WB powder and WC-Co powder as raw materials, the cemented carbides with different volume fractions of WB additives were prepared by a hot isostatic pressing (HIP) method. Then, the phase constitution, microstructure and mechanical properties of the prepared cemented carbides have been studied. The results show that the super hard WCoB phase is formed by the reaction of WB and Co. With the decrease of Co phase, less WC grains are separated, and thus the toughness is decreased. With the increase of the WB addition, the prepared cemented carbides have lower friction coefficients and better wear resistance and hardness. When the WB addition is 30wt%, the hardness of 19000 MPa can be attained. The abrasion loss of the sample is 1/10 of that of the WC-Co cemented carbide. However, the fracture toughness of the cemented carbide with WB addition is about 83% ~91% of that of the conventional WC-Co cemented carbides.

Key words: WB; WCoB; cemented carbide; hardness; wear resistance

Corresponding author: Song Xiaoyan, Professor, College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn