

WO₃ 添加量对超粗硬质合金微观结构及性能影响

唐彦渊^{1,2}, 钟志强¹, 陈邦明¹, 钟远¹, 徐国钻¹, 陈丽勇², 羊求民^{1,2}

(1. 崇义章源钨业股份有限公司, 江西 赣州 341300)

(2. 江西理工大学 材料冶金化学学部, 江西 赣州 341300)

摘要: 以 WC、WO₃、Co、C 为原料, 通过原位细晶溶解-析出长大法制备了超粗硬质合金, 并分析了不同 WO₃ 添加量对合金微观结构及性能影响规律。结果表明: 初始粉末中加入的 WO₃ 和 C 在烧结过程中将发生原位一步还原碳化反应转化为高活性的细 WC, 促进溶解-析出长大现象, 使超粗硬质合金 WC 平均晶粒度随着 WO₃ 含量增加而增大。同时, WO₃ 添加能够减少粗 WC 晶粒微观缺陷和曲边的阶梯状表面, 平直化晶粒边界, 使其形貌趋于形成完整的三角棱柱体, 其 (0001) 晶面占比高, 能够有效提高合金硬度, 阻碍裂纹扩展, 增加钴相韧性断裂比例。当 WO₃ 添加质量分数为 4.2% 时, 制备的超粗硬质合金具有最大的硬度 (10633 MPa) 和抗弯强度 (2692 MPa)。

关键词: WO₃; 溶解析出; 超粗晶; 硬质合金; WC-10Co

中图分类号: TG135^{+.5}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2805-06

硬质合金是由硬质相 WC 和粘结相 Co 复合而成的高硬度、高韧性和高耐磨材料, 被广泛应用于航空航天、切削加工、矿山开采、工程机械和交通运输等领域^[1-4]。与普通硬质合金相比, 超粗硬质合金由于晶粒粗大、晶型发育较完整, 能够有效降低裂纹扩展驱动力及其卸载过程的错配而提高合金的韧性^[5-6]。同时, 粗晶粒 WC 在高温负荷下仅表层组织发生塑性变形, 底层受热量影响较弱, 能有效阻止晶粒滑落, 使合金表现出良好的高温耐磨性, 广泛用作凿岩钎具、截煤机齿、盾构刀具等地矿工具材料^[7-9]。

传统制备工艺通过将超粗 WC 粉与 Co 粉进行湿磨混料、压制成型后高温烧结获得超粗硬质合金^[10-11]。由于湿磨混料过程中研磨球的破碎作用使脆性超粗 WC 粉末易于细化, 烧结制备的合金 WC 晶粒尺寸偏小。为有效粗化合金中 WC 晶粒, 科研工作者相继开发出柔性球磨^[12]、化学包覆^[13-14]、高活性粉末溶解等制备工艺^[15-16]。于淞百等^[12]通过添加超细 WC 粉, 采用柔性球磨法, 真空烧结得到平均晶粒度 8.3~8.5 μm 的超粗晶 WC-10Co 硬质合金。孙业熙^[13]等人利用粗 WC 粉末为成核剂, 采用化学沉淀法制备钴包覆的 WC-Co 复合粉末, 随后经压制烧结获得了平均晶粒度为 8.9 μm 的超粗硬质合金。白英龙等^[16]在超粗 WC 粉末中添加细 WC, 利用烧结过程中细晶溶解并在粗 WC

晶粒上析出的方式得到了平均晶粒度为 8~9 μm 的超粗硬质合金。但是, 上述方法由于存在成本高、工艺控制困难等缺点, 限制了其推广应用。

根据烧结过程中 WC 晶粒溶解-析出长大基本原理可知, 高活性的细 WC 能够有效提高烧结活性, 促进 WC 晶粒粗化, 有利于超粗硬质合金的制备^[17-18]。但是, 细 WC 易于团聚, 不利于均匀分散, 烧结过程易发生聚集长大导致合金综合性能降低。由于脆性 WO₃ 能够在球磨过程中均匀分布于粉末中, 且在 Co 存在情况下一步碳化化为高活性的细 WC 晶粒^[19], 为此, 本研究提出在超粗晶硬质制备过程中添加脆性 WO₃ 粉末作为 WC 晶粒长大的促进剂来提高 WC 晶粒尺寸的新方法, 通过球磨混料将 WO₃ 粉末颗粒均匀分布于复合粉末中, 在烧结过程中一步反应转化为高活性细 WC, 然后通过原位细晶溶解-析出长大获得超粗硬质合金。WO₃ 含量是超粗硬质合金微观结构和性能的关键影响因素。本实验将以 WC、WO₃、C 和 Co 为原料, 经球磨-压制-烧结工艺制备超粗硬质合金, 并系统研究不同 WO₃ 添加量对原位细晶溶解-析出长大法制备合金显微结构和力学性能等影响规律。

1 实验

实验所用 WC 粉平均粒度为 11.60 μm, 碳含量为

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 赣州市重点研发计划一般项目(202101124490); 赣州市重点研发计划重点项目(202101074491); 国家自然科学基金(52264052); 江西省教育厅自然科学基金面上项目(GJJ200807); 江西省主要学术和技术带头人培育计划青年人才项目(20212BCJ23005)

作者简介: 唐彦渊, 男, 1986 年生, 硕士, 高级工程师, 崇义章源钨业股份有限公司, 江西 赣州 341300, E-mail: 348990469@qq.com

6.13%；WO₃平均粒度为 53.06 μm；Co粉末平均粒度为 0.8 μm，C粉平均粒度为 0.4 μm。根据硬质合金的成分设计了 5 种不同WO₃含量的WC-WO₃-Co-C混合料，配比如表 1 所示。原料首先使用行星式球磨机进行湿磨，采用乙醇为球磨介质（固液比 1:2），Φ8 mm 硬质合金为研磨球(球料比 5:1)，高能球磨 6 h。球磨结束后，进行真空干燥-筛分得到WC-WO₃-Co-C混合料。然后经压制成型和低压烧结获得超粗硬质合金样品。烧结工艺为：温度 1430 °C，压力 5 MPa（N₂气氛），保温时间 1 h，随炉冷却。

测试前，样品依次使用 125、75、54 μm磨盘进行打磨，再使用 3 和 1 μm的金刚石喷雾进行抛光处理。使用X射线衍射仪分析物相组成；使用光学显微镜进行金相观察，采用截线法计算WC平均晶粒尺寸；使用电子扫描显微镜进行合金WC晶粒形貌分析；使用万能试验机进行合金抗弯强度测试；使用维氏硬度仪进行硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为不同WO₃含量制备的超粗硬质合金的XRD图谱。从图中可以看出，不同氧化钨添加量的 5 个合金物相组成均一致，仅由WC和Co两相组成，未发现WO₃、C(渗碳相)、η(脱碳相)及其他物相，有效证明了烧结过程中WO₃原位一步转化为WC且反应完全。同时，由于WO₃转化的细WC与粗WC晶粒聚集长大而形成

表 1 混合料化学成分

Sample	WO ₃	WC	Co	C
A	0	90	10	Bal.
B	2.1	87.5	10	Bal.
C	4.2	85	10	Bal.
D	6.3	82.5	10	Bal.
E	8.4	80	10	Bal.

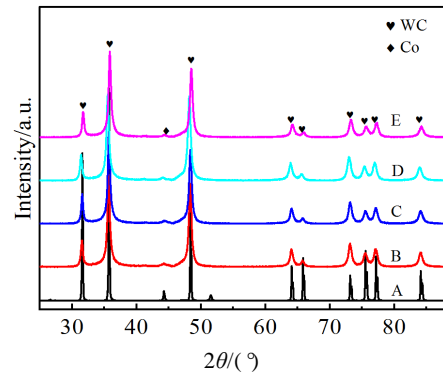


图 1 不同WO₃含量的超粗硬质合金的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of cemented carbides with different WO₃ addition

成亚晶粒结构，且内部微观应力的存在使WO₃加入后的B~E样品衍射峰较未添加的A样品衍射峰产生明显宽化现象。

图 2 为初始原料粉末和球磨后制备的含 4.2%WO₃

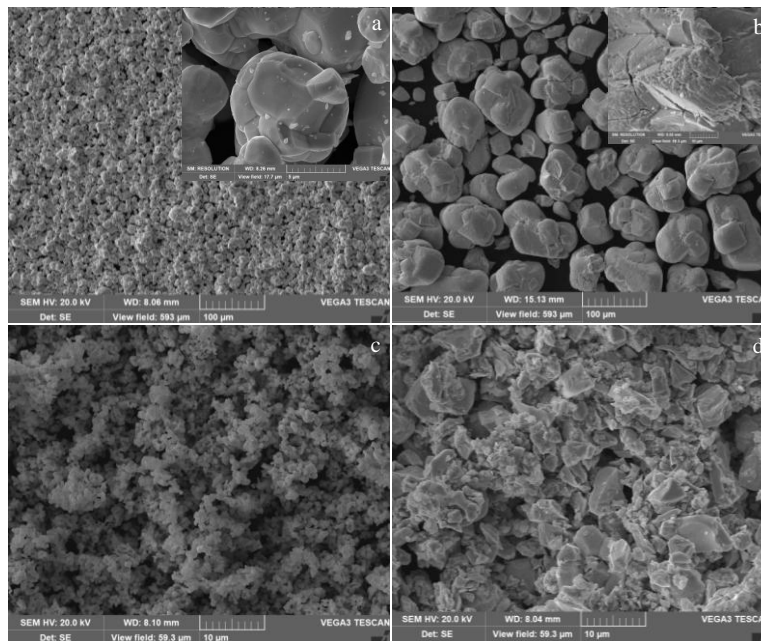


图 2 原料粉末及球磨混料后含 4.2%WO₃复合粉末的SEM形貌

Fig.2 SEM morphologies of raw powders of WC (a), WO₃ (b), Co (c), and the composite powder with 4.2%WO₃ (d)

的 WC-WO₃-Co-C 复合粉末扫描电镜形貌。从图中可以看出, 初始原料粉末 (W/Co/WO₃) 的粒度分布范围较窄。经球磨混料后制得的 WC-WO₃-Co-C 混合料中, 脆性 WO₃ 破碎后均匀分布于复合粉末中, 粗 WC 破碎程度较小, 且原料混合均匀, 利于后续高性能超粗硬质合金的制备。

图 3 为不同 WO₃ 添加量制备超粗硬质合金的金相照片。从图中可以看出, 不同 WO₃ 添加量的合金均由深色 WC 相和浅色 Co 相组成, 未观察到 C 相、η 相以及宏观孔隙存在, 合金中小于等于 10 μm 的孔隙体积分数小于 0.02%, 不存在大于 10 μm 的孔隙。合金具有

很高的致密性, 与排水法测得合金相对密度达 99% 以上的结果一致。此外, 随着 WO₃ 添加量的增加, WC 晶粒有较为明显的长大趋势。

WO₃ 添加量对超粗硬质合金 WC 平均晶粒度的影响关系如图 4 所示。未添加 WO₃ 制备的合金, WC 平均晶粒度为 4.94 μm; WO₃ 添加量为 2.1% 时, WC 平均晶粒度为 5.09 μm; 当 WO₃ 添加量由 4.2% 增加到 6.3% 时, WC 平均晶粒度由 5.24 μm 上升到 6.11 μm; 继续添加 WO₃ 到 8.4% 时, WC 平均晶粒度缓慢增长到 6.14 μm。由于 WO₃ 和 C 在烧结过程中发生一步碳化反应而转化的细 WC 具有高活性特征, 有效提升烧结活

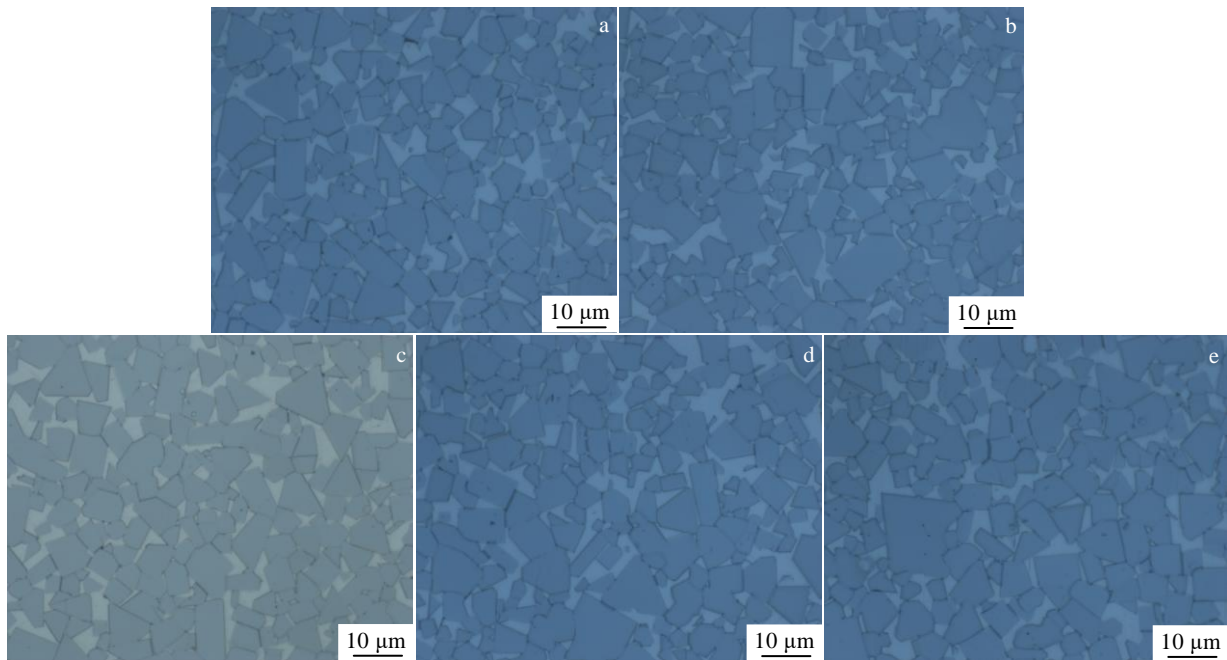


图 3 不同 WO₃ 含量的超粗晶硬质合金的金相照片

Fig.3 Metallographic images of cemented carbides with different WO₃ addition: (a) 0%, (b) 2.1%, (c) 4.2%, (d) 6.3%, and (e) 8.4%

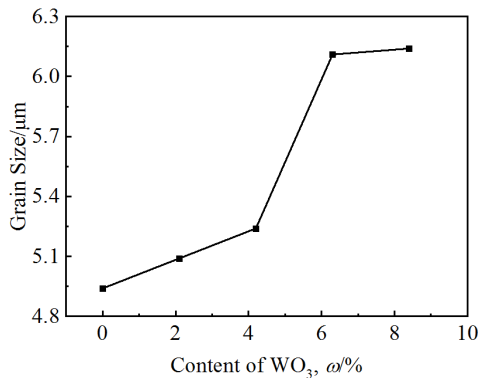


图 4 不同 WO₃ 添加量超粗硬质合金 WC 平均晶粒度

Fig.4 Mean WC grain size of the alloys with different WO₃ addition

性, 促进超粗 WC 晶粒溶解-析出长大, 使合金 WC 平均晶粒度随着 WO₃ 含量的增加而增大。但是, 当 WO₃ 添加量较多时 (8.4%), 原位转化的细 WC 晶粒较多, 导致存在部分细小 WC 晶粒间相互聚集长大, 使得 WC 晶粒平均尺寸的增大减缓。

为了进一步分析 WC 晶粒形貌随 WO₃ 添加量的变化, 将超粗硬质合金浸泡在浓盐酸中 24 h, 去除掉合金 Co 相后采用扫描电镜进行形貌分析, 如图 5 所示。从图 5a 中可以看到, 未添加 WO₃ 的合金中部分超粗 WC 晶粒因发育不完全而存在微观缺陷, 并伴有曲边的阶梯状表面。添加 2.1% WO₃ 后, 合金的微观缺陷和曲边的阶梯状表面数量显著降低, WC 晶粒发育完整性增加。WO₃ 添加量增加到 4.2% 时, WC 晶粒边界趋

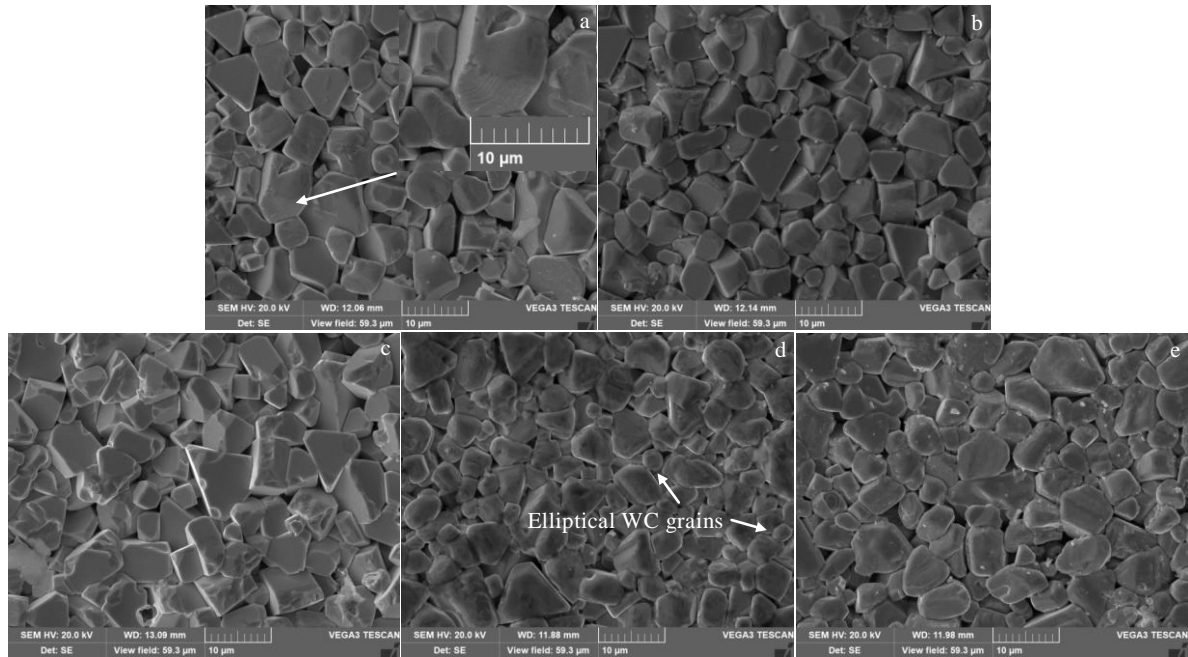


图 5 超粗晶硬质合金的SEM形貌

Fig.5 SEM morphologies of cemented carbides with different WO_3 addition: (a) 0%, (b) 2.1%, (c) 4.2%, (d) 6.3%, and (e) 8.4%

于平直化,且出现三角棱柱形WC晶粒,如图5c所示。由于WC晶粒的平衡形貌为三角棱柱,此时超粗WC晶粒发育完整^[18]。继续增加 WO_3 添加量到6.3%和8.4%时,合金中出现类圆形的细WC晶粒和非规则形状的粗WC晶粒,如图5d和图5e所示。超粗硬质合金中WC晶粒形貌的主要影响因素有:(1)WC原始形态:粗WC在高能球磨过程中被破碎,原始粉末上尖锐边角被打磨趋于圆化,同时产生球磨缺陷;(2)液相烧结时溶解-析出作用:添加的 WO_3 和C在烧结过程中转化为高活性细WC,液相烧结发生溶解-析出长大现象,WC晶粒向平衡形貌转变;(3)WC的生长方式:粗晶粒WC在烧结过程中容易形成曲边的阶梯状表面,且在液相烧结阶段存在向低活性圆形态生长的趋势^[19]。因此,在原料粉末中未添加 WO_3 时,烧结过程中未出现高活性的细WC促进晶粒发育,导致粗WC晶粒存在微观缺陷及曲边的阶梯状表面。随着 WO_3 的添加,原位转化为高活性细WC强化溶解-析出长大,使粗WC晶粒缺陷逐步消失,边缘平直化,且形貌逐渐趋近于发育完整的三角棱形平衡形貌。但是,添加 WO_3 含量过多时,高活性的细WC使烧结活性显著增加,促使粗WC晶粒形貌转变为低活性的类球形态。

2.2 力学性能分析

图6为不同 WO_3 添加量对超粗硬质合金硬度影响规律曲线。硬度随着 WO_3 添加量的增加呈先增大后下降趋势,在 WO_3 添加量为4.2%时,硬度达到最高值

10633 MPa。硬质合金硬度主要与WC的平均晶粒大小及其形貌等因素相关^[20-21]。依据Hall-Petch关系可知:硬度随着WC晶粒度的增加而降低^[22]。同时,WC晶粒的(0001)轴面硬度是(10 $\bar{1}$ 0)棱面的两倍^[23]。在添加2.1%和4.2% WO_3 时,WC晶粒逐渐平直化并长大,(0001)轴面占比逐渐上升,导致合金硬度增加。进一步增加 WO_3 含量至6.3%和8.4%时,WC晶粒继续长大且形貌逐步向类椭圆转变,硬度急剧下降。

图7为不同 WO_3 添加量对超粗硬质合金抗弯强度的影响关系。未添加 WO_3 时,超粗硬质合金抗弯强度最低。随着 WO_3 的加入,合金抗弯强度逐渐上升,在 WO_3 添加量为4.2%时达到最大值2692 MPa。继续增加 WO_3 添加量至6.3%和8.4%后,合金的抗弯强度呈下降趋势。为进一步分析 WO_3 添加量对抗弯强度的影响,采用了扫描电镜观察了合金的断口形貌,如图8所示。未添加 WO_3 的合金断口中同时存在穿晶断裂、沿晶断裂和粘结相撕裂现象,且部分WC晶粒存在明显裂纹。此时,由于超粗WC晶粒上有微观缺陷及曲边的阶梯状表面的存在,使超粗WC晶粒与钴相的结合力较弱,易于裂纹快速扩展,降低合金抗弯强度。添加2.1% WO_3 后,合金中粗WC晶粒的缺陷减少,抗弯强度得到提升。在 WO_3 添加量增加到4.2%时,WC晶粒发育完整性最好,能够有效阻碍裂纹的扩展,从而使合金的钴相撕裂现象显著增加,抗弯强度值达到最大值。继续增加 WO_3 添加量至6.3%时,粗WC晶粒

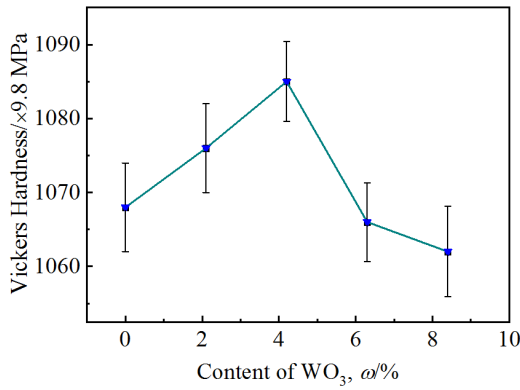


图 6 不同WO₃添加量超粗硬质合金显微硬度

Fig.6 Microhardness of the alloys with different WO₃ addition

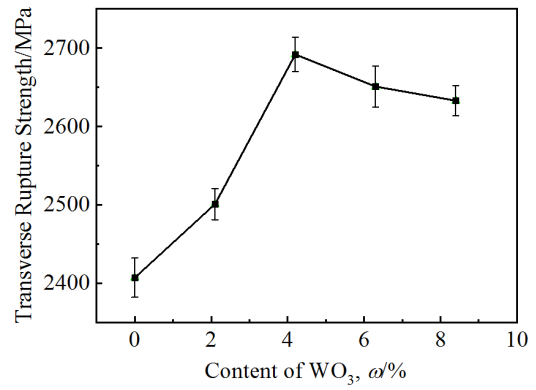


图 7 不同WO₃添加量超粗硬质合金抗弯强度

Fig.7 TRS of the alloys with different WO₃ addition

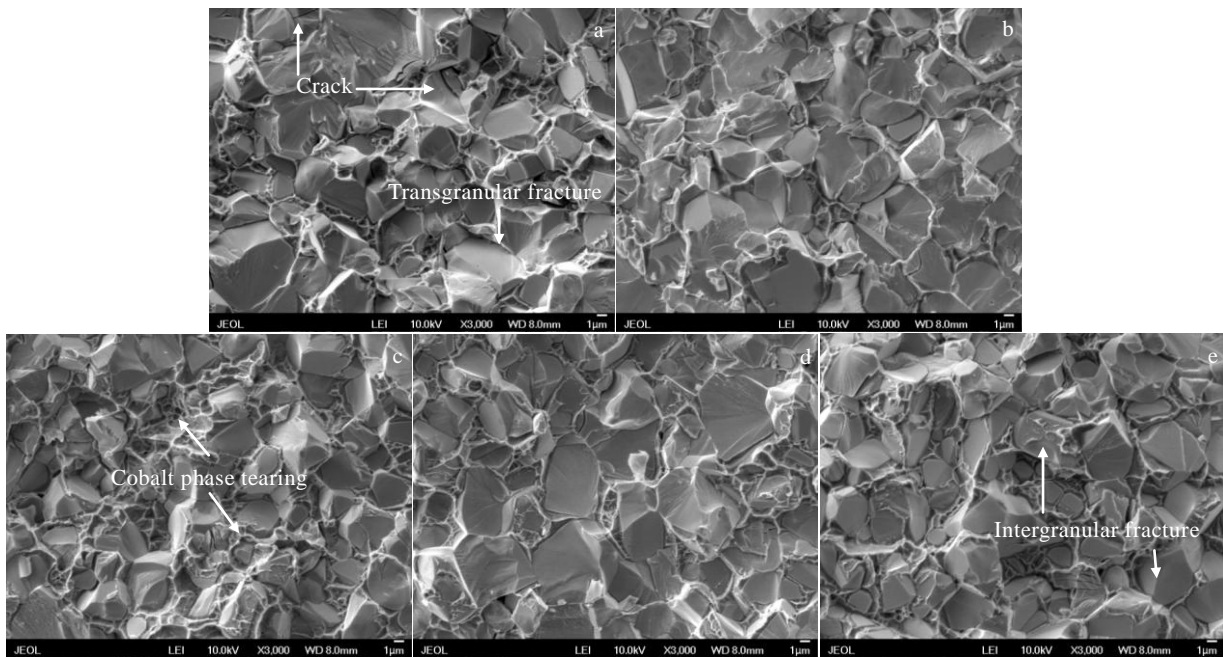


图 8 超粗晶硬质合金断口形貌

Fig.8 Fracture morphologies of cemented carbides with different WO₃ addition: (a) 0%, (b) 2.1%, (c) 4.2%, (d) 6.3%, and (e) 8.4%

开始产生圆化现象, WC/Co界面结合力降低, 断裂过程中沿晶断裂现象显著增加, 抗弯强度值降低。

3 结 论

1) 原位细晶溶解-析出长大法制备超粗硬质合金均由WC和Co两相组成, 且初始粉末中加入的WO₃和C在烧结过程中将发生原位一步还原碳化反应转化为高活性细WC, 促进溶解-析出长大现象, 使超粗硬质合金WC平均晶粒度随着WO₃含量增加而增大。

2) WO₃添加能够减少WC晶粒微观缺陷和曲边的阶梯状表面, 平直化粗WC晶粒边界, 使其形貌趋于发育完整的三角棱柱形。

3) 发育完整且平直化程度高的超粗WC晶粒能有

效增加(0001)轴面占比, 阻碍裂纹扩展, 使断裂过程中钴相撕裂现象显著增加, 同时提升超粗硬质合金的硬度及抗弯强度。

参考文献 References

[1] Tian Zhihao(田智豪), Peng Yingbiao(彭英彪), Yan Lianwu(颜练武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 229

[2] Jing K, Guo Z, Hua T *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2022, 838: 14 280

[3] Wang K F, Yang X H, Deng X C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 903: 163 961

[4] Wei Xiuyu(魏修宇), Jin Peng(金 鹏), Xia Yanping(夏艳萍) *et*

- al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 313
- [5] Zhang Jianlong(张建龙), Liu Xuemei(刘雪梅), Song Xiaoyan(宋晓艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 552
- [6] Liu X M, Wang H B, Feng H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 894: 162 449
- [7] Hua H X, Liu X M, Chen J H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 104: 8
- [8] Lu Z Y, Du J, Sun Y J *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 97: 105 516
- [9] Hua T, Guo Z X, Jing K F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 834: 142 592
- [10] Tang Y Y, Chen L Y, Yang Q M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 96: 105 465
- [11] Yu S B, Min F L, Ying G B *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 180: 111 386
- [12] Yu Songbai(于淞百), Min Fanlu(闵凡路), Yao Zhanhu(姚占虎) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2021, 49(10): 89
- [13] Sun Yexi(孙业熙), Su Wei(苏伟), Yang Hailin(杨海林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 409
- [14] Guo L, Xiao L R, Zhao X J *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(5): 4076
- [15] He R G, Li B, Ou P H *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(8): 12 852
- [16] Bai Yinglong(白英龙), Wu Chonghu(吴冲浒). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(4): 502
- [17] Yang Q M, Yang J G, Yang H L *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42: 18 100
- [18] Borgh I, Hedstrom P, Persson T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 205
- [19] Tang Y Y, Wang S N, Xu F Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 882: 160 638
- [20] Zhu T B, Zhang J, An D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 152 521
- [21] Zhang Fan(张帆), Zhang Jinxiang(张金祥), Wen Xiaoqiang(文小强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3950
- [22] Wang Shuming(王书明), Zhang Hua(张华), Cao Ruijun(曹瑞军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2464
- [23] Yang Q M, Deng D F, Li J Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 860

Effect of WO₃ Content on Microstructure and Properties of Ultracoarse Grained Cemented Carbide

Tang Yanyuan^{1,2}, Zhong Zhiqiang¹, Chen Bangming¹, Zhong Yuan¹, Xu Guozuan¹, Chen Liyong², Yang Qiumin^{1,2}

(1. Chongyi Zhangyuan Tungsten Co., Ltd, Ganzhou 341300, China)

(2. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341 300, China)

Abstract: Ultracoarse grained cemented carbide was prepared by in-situ fine grain dissolution-precipitation method with WC, WO₃, Co and C as raw materials. The effects of different WO₃ content on the microstructure and mechanical properties of the alloy were analyzed. The results show that the WO₃ and C could undergo in-situ reduction-carbonization reaction to form fine WC with high activity. In the liquid phase sintering, fine WC dissolution-precipitation could promote the coarse WC grains growth, reducing the microdefects and growth steps, flattening the boundary of WC grains, which could make the morphology of coarse WC grains tend to a fully developed triangular prism. The ultracoarse WC grains with high flattening degree effectively increase the proportion of WC (0001) axial plane, improve the hardness, hinder the crack propagation, and strengthen the alloy. So, the alloy with 4.2wt% WO₃ added have the maximum hardness (10633 MPa) and transverse rupture strength (2692 MPa).

Key words: WO₃; dissolution-precipitation process; ultracoarse WC grain; cemented carbide; WC-10Co

Corresponding author: Yang Qiumin, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Materials Metallurgical Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341300, P. R. China, E-mail: yqm@jxust.edu.cn