

CeO₂ 添加及碳含量对超细 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 硬质合金热性能与表面形态的影响

时凯华^{1,2}, 刘小胡², 周科朝¹, 闵召宇², 廖军², 曾秀颀²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 自贡硬质合金有限责任公司, 四川 自贡 643011)

摘要: 以超细 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 硬质合金为研究基体, 采用传统粉末冶金方法制备了不同 CeO₂ 添加量与碳含量的 4 组合金试样, 利用 HotDisk 热常数分析仪, 采用瞬变平面热源法 (TPS) 技术测量了材料的热性能; 并采用 XRD、SEM 和 EDX 等方法对 4 组合金烧结后基体与表面进行了分析与观察。实验结果表明: 合金的热导率和热扩散系数随着 CeO₂ 的添加量增加而降低, 而合金的比热容则出现小幅上升。另外, 当 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂-CeO₂ 合金中碳含量较低时, Ce 会在合金表面以硫化物或氧化物的形式聚集。随着碳含量的升高, Ce 的表面聚集现象逐渐消失, 同时合金的热导率和热扩散系数明显上升, 比热容变化并不明显。同时, 合金出现了渗碳的趋势。

关键词: 碳含量; 硬质合金; CeO₂; 热性能; 表面形态

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2593-05

WC-Co 超细晶硬质合金由于其具有独特的性能, 如高强度、高硬度、高杨氏模量及耐磨损等优点, 被广泛应用于各种工业领域, 包括切削工具、矿山工具、耐磨零部件等^[1-3]。然而, 与 WC-Ni 合金相比较, WC-Co 合金的耐腐蚀、抗氧化性较差。随着现代工业的发展, 硬质合金的应用范围正在不断扩大, 除了对硬度和强度之外, 诸如热轧零件、密封件和机械附件等产品的使用环境对硬质合金的耐腐蚀性能也有了较高的要求^[4]。在新型硬质合金的研究中, WC-Ni 以其优异的抗氧化能力、耐腐蚀性能和相对较低的价格成为人们关注的焦点^[5-7]。尽管 WC-Ni 合金的力学性能比 WC-Co 合金的要差^[8], 但多年来, 无论是专业研究者还是工厂技术开发者对改善 WC-Ni 合金性能的研究从未间断, 将 Ni 作为一种新型粘结剂应用到硬质合金生产中, 并且在合金中再添加其他碳化物或稀土元素, 如 VC、Cr₃C₂、CeO₂ 等, 以抑制 WC 晶粒长大, 进一步强化粘结相, 提高了合金的耐磨、耐腐蚀及抗氧化等性能^[9, 10]。

碳含量是影响硬质合金生产的关键因素, 碳含量即使在正常相区的范围内出现微小的变化也对合金有着明显影响^[11], 引起合金相组成和显微结构的变化, 从而影响合金的性能^[12-15]。合金中碳含量不足时, 合金易形成 WC+ γ + η 三相组织, 其中 η 相为脱碳组织, 这

种相性脆且不稳定, 导致合金强度下降; 合金中碳含量较高时, 内部将出现游离态的石墨, 使合金形成 WC+ γ +C 三相组织, 石墨的存在对合金的强度、韧性及耐磨性等均产生不利影响。另外, 碳含量的波动对合金在烧结过程中液相出现的温度也有明显影响, 并会影响 WC 在粘结相中的固溶度, 从而影响粘结相的硬度与韧性。因此, 研究硬质合金中总的碳含量与材料的结构、性能之间的关系相当重要。

本实验以超细 WC-9Ni-Cr₃C₂ 硬质合金为研究对象, 探索 CeO₂ 添加及碳含量对合金热性能、微观结构与表面形貌的影响。

1 实验

实验以 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 为基体, 通过添加 CeO₂ 及采用不同的配碳总量制备了一系列硬质合金样品。所用的超细 WC 粉由厦门金鹭特种合金有限公司生产, Ni 粉、Cr₃C₂ 粉和 CeO₂ 粉均为市售, 实验的成分配比按表 1 进行。

试样制备采用传统粉末冶金方法。具体的制备工艺为: 将原始粉末 WC、Ni 按配方称好后倒入硬质合金球磨罐中, 装入直径约为 10 mm 硬质合金球 (WC-6Ni), 用滚动球磨机湿磨, 转速为 74 r/min; 己烷加量为 200 mL/kg, 球料比 4:1, 球磨时间 48 h。

收稿日期: 2015-10-23

作者简介: 时凯华, 男, 1981 年生, 博士生, 自贡硬质合金有限责任公司, 四川 自贡 643011, 电话: 0813-5516745, E-mail: shizan1981@hotmail.com

表 1 实验样品标称化学成分

Sample No.	WC	Ni	Cr ₃ C ₂	CeO ₂	TC (Total carbon)
A	Balance	9.0	0.4	0	6.172
B	Balance	9.0	0.4	0.2	6.172
C	Balance	9.0	0.4	0.2	6.220
D	Balance	9.0	0.4	0.2	6.270

球磨结束后，将混合料料浆放置在真空干燥柜中干燥 60 min，干燥温度 60 °C；并加入 2.0% 的石蜡作为成形剂。利用单柱液压机压制直径为 50 mm(±1 mm)、高度为 4 mm(±0.5 mm)的试样 3 片, 4 组, 用于热性能检测及表面形貌观察，压制压力 180 MPa。

所有的压坯均摆放在石墨舟皿上，置于脱蜡-低压烧结一体炉内进行一次烧结，烧结温度为 1460 °C，保温时间为 90 min。达到烧结温度时充入氩气进行低压处理以减少 Ni 的损失和降低孔隙率，低压压力为 1 MPa，保压 90 min。

利用英国 Hot Disk AB 公司生产的 Hot Disk TPS2500S 型热常数分析仪，采用瞬变平面热源法 (TPS) 技术测量硬质合金的热导系数、热扩散速率及比热容，测量的原理和方法已有文献报道阐明^[16]。设备测量时使用的探头见图 1，当分析温度低于 200 °C 时，探头外部采用的是聚酰亚胺包裹材料；当测试温度在 200~700 °C 时，采用的是云母作为包裹材料。本实验测试温度为试样的室温热性能，因此，选择的探头为带有聚亚酰胺绝缘的镍螺旋探头。

试样断面经抛光后，利用 X 射线衍射仪 (PHILIPS-XPertPro) 进行物相分析；利用日本日立公司生产的 Hitachi-S-3000N 型扫描电子显微镜观察合金表面形貌，利用该扫描电镜上装配的 EDAX-320 来半定量分析合金表面感兴趣区域的成分。

2 结果及讨论

2.1 热性能

2.1.1 热容

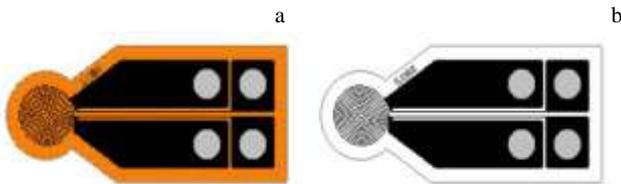


图 1 配备聚亚酰胺绝缘和云母绝缘的 Hot Disk 探头

Fig.1 Hot Disk sensors with Kapton insulation (a) and Mica

insulation (b)

图 2 是 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 合金的热容随合金中 CeO₂ 添加量与碳含量变化的曲线。由图可知，合金 C 的热容值最低，但 4 组合金的热容总体相差不大，且变化没有呈现明显的规律性。

WC-Ni 基合金属于多相复合材料，对于多相复合材料来说，其热容可有如下计算方式^[17]：

$$C = \sum g_i C_i \tag{1}$$

式中，C 为复合材料热容；g_i 为材料中第 i 种组成的重量分数；C_i 为材料中第 i 种组成的热容。

由式 (1) 可知，复合材料的热容与材料中各组分的热容有直接关系，为组成复合材料的各材料组分热容的线性加权和。合金 B、C 和 D 中，均在合金 A 的基础上添加了 CeO₂，同比降低了 WC 的含量。Ce 的热容 (190 J/(kg·K)) 高于 W 的热容值 (24.27 J/(kg·K))；O 的热容 (29.378 J/(kg·K)) 高于 C 的热容值 (8.517 J/(kg·K))。但是，由于稀土氧化物添加的含量较低，仅为 0.2%，因此，在热容的数值上面并没有体现出明显的变化。但是，根据式 (1) 与 2 种化合物的热容值可以确定，随着 CeO₂ 添加量的继续增加，合金的热容将出现上升。

2.1.2 热导率和热扩散速率

图 3 给出了 4 组 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 基硬质合金的导热率及热扩散系数随合金中的 CeO₂ 添加量及碳量改变而变化的情况。从图中可以看出，合金的导热系数与热扩散系数变化规律相似：在合金 A 和 B 中，合金的碳含量相同，在加入稀土氧化物 CeO₂ 后，合金的导热率及热扩散系数均出现下降；在合金 B、C 和 D 中，合金的 CeO₂ 含量相同，随着碳含量的增加，合金体系的导热率和热扩散系数逐渐升高。

对于硬质合金这种分散相均匀分布在另一种连续相中的材料，其热导率可以按下式^[17]计算：

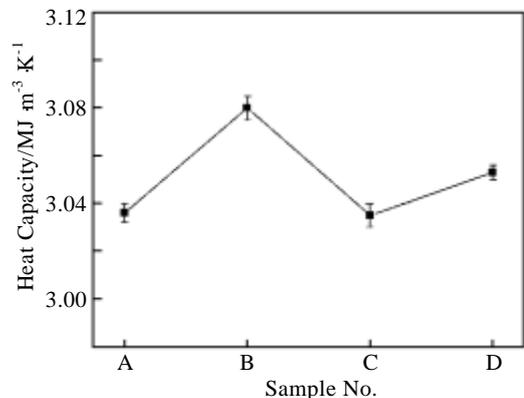


图 2 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 基合金烧结后的比热容

Fig.2 Heat capacity values of WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ based cemented carbides after sintering

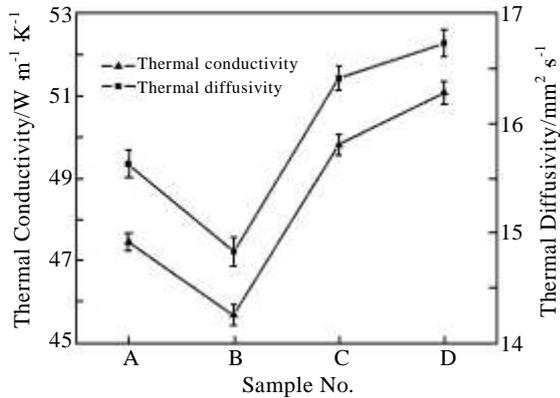


图 3 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 基合金烧结后导热系数与热扩散速率

Fig.3 Thermal conductivity and thermal diffusion coefficient of WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ based cemented carbides after sintering

$$\lambda = \lambda_c \cdot \frac{1 + 2\phi_d(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d}) / (\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1)}{1 - \phi_d(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d}) / (\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1)} \quad (2)$$

式中, λ_c 为连续相物质的热导率; λ_d 为分散相物质的热导率; ϕ_d 为分散相的体积分数。一般来说, 固体材料的热导率的普遍形式可写成^[17]:

$$\lambda = \frac{1}{3} \int C(v)v l(v) dv \quad (3)$$

式中, λ 为材料的热导率, $C(v)$ 为材料的热容, v 为声

子速度, $l(v)$ 为声子自由程。

由式(3)可知, 材料的热导率与材料的热容 $C(v)$ 、声子速度 v 及声子自由程 $l(v)$ 有直接关系。其中, 声子速度 v 可以看做常数, 这是由于只有在温度较高时, v 才会因介质的结构松弛和蠕变造成的弹性模量下降而下降。因此, 材料的热导率主要受热容和声子自由程的影响。研究中已经讨论比较了 4 组合金烧结以后的热容值较为接近, 因此, 声子自由程就成为材料热导率的关键因素。

合金 A 与 B 相比, 合金 B 中添加了少量的 CeO₂, 这将使合金的成分更加复杂, 而晶体结构愈复杂, 晶格振动的非谐性程度愈大, 格波受到的散射愈大, 造成声子平均自由程降低; 另一方面, 少量的 CeO₂ 添加可能导致烧结体中孔隙度较高^[18], 从而对材料的热导率存在不良影响。图 4 为合金断裂面的 SEM 照片, 图 5 为图 4d 中区域 A 的 EDX 检测结果。由图可见: 除合金 A 外, 合金 B、C 和 D 中靠近样品表面处, 均出现了 Ce 的硫化物或氧化物聚集而形成的孔隙缺陷。因此, 合金 B 的导热率较合金 A 的稍低。

随着合金 B~D 中碳含量的逐渐增加, 合金粘结相-Ni 中 W 的固溶度降低, 这样就减少了 W 原子

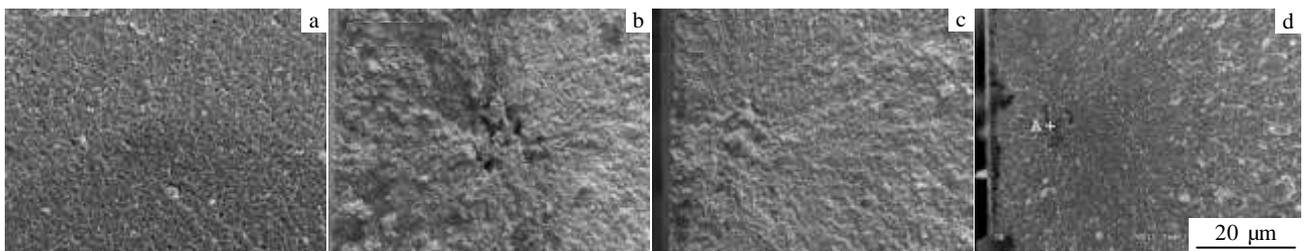


图 4 烧结后合金断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies of Sample A (a), Sample B (b), Sample C (c) and Sample D (d) after sintering

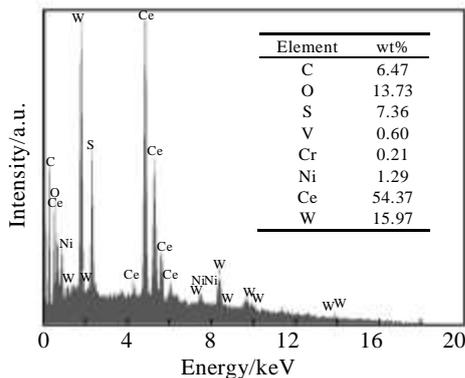


图 5 图 4d 中 A 点 EDX 微区成分

Fig.5 EDX results of point A in Fig.4d

固溶后因尺寸差别而造成的粘结相晶格畸变, 降低了畸变能的增加, 从而减小了声子的散射, 缓和了非简谐振动, 提高了声子运动自由能, 也就提高了合金的热导率。同时, 合金中碳含量的增加也降低了合金体系液相温度, 相当于延长了合金的液相烧结时间, 降

低了合金中的孔隙率。图 4 中从合金 B 到 D 的碳量逐渐增加，孔隙的区域面积逐渐降低，这也同样对合金导热性能的提高有着正面影响。

而 4 组合金的热扩散速率变化趋势与热导率相似，其主要原因是材料的热导率与热扩散速率之间存在下式的关系^[17]：

$$\alpha = \frac{\lambda}{(C_p \cdot \rho)} \quad (4)$$

式中， α 为材料的热扩散速率； C_p 为材料热容； ρ 为材料密度。

由式 (4) 可知，影响材料热扩散速率的主要因素为 λ_c ， C_p 和 ρ 。前面研究检测了 4 组合金的比热容，结果表明彼此十分接近；材料的密度主要与材料的化

学成分有关，4 组合金因微量元素添加量较低也差异不大。因此，材料的热扩散速率与热导率变化趋势一致，均为先下降后上升的变化状态。

2.2 表面形貌与成分

图 6 为 4 组合金烧结后样品表面形貌。合金 A 的表面相对平坦，而合金 B、C 和 D 的样品表面则出现了彼此不同的异常形貌，合金 B 的表面有明显的“雪花状”物质，且呈相对均匀的分布；合金 C 的表面出现“皴裂状”形貌；合金 D 则出现了“树枝状”黑色花纹。为了进一步了解这几组合金表面彼此不同形貌的形成原因，对 1000 倍下观察到的合金烧结体表面的整个视场（见图 6）进行了 EDX 成分分析与元素面分布扫描分析，结果见表 2。

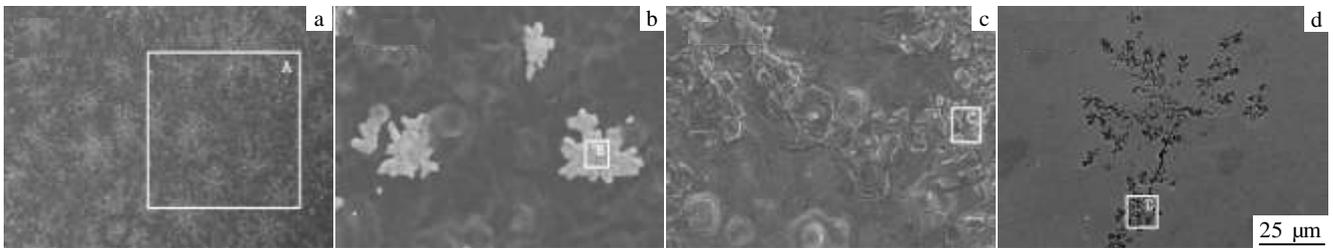


图 6 烧结后合金样品表面形貌

Fig.6 Surface morphology of Sample A (a), Sample B (b), Sample C (c) and Sample D (d) after sintering

表 2 图 6 中合金微区 EDX 成分分析结果

Table 2 EDX results of selected zone of the alloys in Fig.6 (wt%)

Zone	C	O	S	Ni	Ce	W
A	6.58			10.54		82.11
B	6.62	3.82	20.25	5.57	59.27	0.59
C	4.11	21.79		6.00	65.17	0.99
D	24.37			5.11		70.01

由表 2 可知，合金 A 的表面主要成分为 W、C 和 Ni 元素，伴有少量的 Cr 等其他元素，与配料成分接近；合金 B 的“雪花状”物质的主要成分为 S 和 Ce，同时也存在少量的 C、Ni 等元素，推测其主要成分应为 CeS；合金 C 中“皴裂状”部分为 Ce 和 O 的富集区，同时含有少量的 C 和 Ni；合金 D 中的“树枝状”部分的 C 含量较其他区域高出许多，应为渗碳组织。

稀土元素 Ce 的添加量很少，但仍然在合金 B 和 C 中出现了在样品表面富集的现象，这与文献[19]中研究的结果相近，但为什么在两种合金的表面分别形成了 Ce 的硫化物和氧化物，仍然需要进一步的研究。

当合金的配碳量达到 6.207 的时候，样品表面没有发现 Ce 的富集现象，这也可能成为控制 Ce 添加硬质合金表面 Ce 元素富集的一个方法，当然，同时也要注意选择碳量配比来避免渗碳组织的出现。

3 结 论

1) 少量 CeO₂ 添加使 WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ 合金的结构更加复杂并增加了合金烧结体中孔隙度，造成晶格振动的非谐性程度加大，从而导致声子平均自由程减小，降低合金的导热率和热扩散速率。

2) 随着合金中碳含量的增加，粘结相中 W 原子的固溶度降低，从而降低了畸变能的增加，减小了声子的散射，缓和了非简谐振动，提高了合金的导热率和热扩散速率。

3) CeO₂ 添加的低碳硬质合金烧结后，表面会出现 Ce 的硫化物或氧化物的富集，这也会对产品的使用造成不良影响。

4) 随着合金中碳含量的增加，CeO₂ 添加的合金中 Ce 元素表面富集情况逐渐被改善，但当碳含量过高时，合金则倾向于出现渗碳缺陷组织。

参考文献 References

- [1] Li Zhixi(李志希), Fan Jinglian(范景莲), Huang Baiyun(黄白云) *et al.* *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2004, 14(3): 24
- [2] Fang Z Z, Wang X, Ryu T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27: 288
- [3] Rong H Y, Peng Z J, Ren X Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 543
- [4] Aristizabal M, Rodriguez N, Ibarreta F *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 516
- [5] Mohammadpour M, Abachi P, Parvin N *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 164
- [6] Shi K H, Zhou K C, Li Z Y *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(9): 3222
- [7] Imasato S, Tokumoto K, Kitada T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1995, 13: 305
- [8] Chen Deyong(陈德勇), Luo Zaiqing(罗在清). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2007, 24(1): 43
- [9] Fu Xiaoming(傅小明), Wu Xiaodong(吴晓东). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2003, 27(6): 680
- [10] Shi K H, Zhou K C, Li Z Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 38: 1
- [11] Tan Yingguo(谭映国), Yi Danqing(易丹青). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 1997, 14(3): 129
- [12] Wu Yuemei(吴悦梅), Xiong Ji(熊计), Lai Renming(赖人铭). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2008, 25(3): 179
- [13] Zhou Xinhua(周新华), Wang Limin(王力民). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2008, 25(1): 23
- [14] Chen Jianzhong(陈建中), Xiong Ji(熊计), Bi Siqing(毕泗庆). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2009, 26(4): 212
- [15] Zhou Xinhua(周新华), Wang Limin(王力民), Zhao Shengzhi(赵声志). *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2009, 26(2): 82
- [16] Huang D Z, Fan S S. *Journal of Chemical Industry and Engineering* [J], 2003, 54: 71
- [17] Xu Zuyao(徐祖耀), Huang Benli(黄本立), Yan Guoqiang(鄢国强). *Material Characterization and Testing Technical Manuals(材料表征与检测技术手册)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 6
- [18] Shi Xiaoliang(史晓亮), Yang Kaihua(杨凯华), Tang Fenglin(汤凤林). *Journal of Central South University, Science and Technology(中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2005, 36(2): 204
- [19] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Schubert W D *et al.* *Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2004, 21(2): 70

Effect of Carbon Content and CeO₂ Addition on Thermal Properties and Surface Morphology of Ultra-fine WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ Cemented Carbide

Shi Kaihua^{1,2}, Liu Xiaohu², Zhou Kechao¹, Min Zhaoyu², Liao Jun², Zan Xiuqi²

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

(2. Zigong Cemented Carbide Corporation Limited, Zigong 643011, China)

Abstract: Four groups of ultrafine WC-9Ni-0.4Cr₃C₂ cemented carbide samples with different carbon and CeO₂ content were prepared by a powder metallurgy method. The thermal properties of the alloys were analyzed using thermal constant HotDisk analyzer through transient plane heat source method (TPS) technology; meanwhile, the phase composition and surface morphology of the alloys after sintering were also studied by XRD, SEM and EDX. The results show that with the CeO₂ content increasing, the thermal conductivity and the thermal diffusion coefficient of the alloy decrease, while the specific heat capacity changes slightly. When the carbon content in the WC-9Ni-0.4Cr₃C₂-CeO₂ is low, Ce tends to gather in the alloys' surface in the form of sulfide and oxide. With the increasing of carbon content, the gathering phenomenon of Ce in the alloy's surface gradually disappears, and the thermal conductivity and thermal diffusion coefficient rise obviously. Meanwhile, carburization occurs in the alloys.

Key words: carbon content; cemented carbide; CeO₂; thermal properties; surface morphology

Corresponding author: Zhou Kechao, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836264, E-mail: zhoukc-s@hotmail.com