

纳米晶 WC-10Co 复合粉末烧结行为的研究

曹顺华¹, 李炯义¹, 林信平¹, 李元元²

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083;

2. 华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:本文研究了机械合金化制备的纳米晶 WC-10Co 复合粉末的真空烧结特征, 分析了孔隙度、显微硬度随烧结时间延长和烧结温度升高的变化规律, 考察了一种新型抑制剂的作用。结果表明: 在 1 325 °C/15 min 的烧结条件下, 样品的相对密度达到了 98 % 以上; 烧结样品的显微硬度随着烧结时间的延长和烧结温度的升高先增加后降低, 并且在 1 325 °C/15 min 的条件下其硬度为 2 295 MPa; 新型抑制剂 A 既有利于晶粒长大的控制, 同时又有利于材料致密化的进行, 显著地提高了合金的性能。

关键词: 纳米; 硬质合金; 烧结; 晶粒长大抑制剂; WC-10Co 复合粉

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-6543(2004)02-0007-05

STUDY ON SINTERING BEHAVIOUR OF NANO-GRAINED WC-10Co COMPOSITE POWDER

CAO Shun-hua¹, LI Jiong-yi¹, LIN Xin-ping¹, LI Yuan-yuan²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha Hunan 410083, China;

2. Mechanical Engineering College, South China University of technology, Guangzhou Guangdong 510640, China)

Abstract: Vacuum sintering of mechanically synthesized nano-grained WC-10Co was investigated, the dependence of porosity/microhardness on sintering time/temperature was analysed, and the effect of a new inhibitor was evaluated. The result shows that the relative density of 98 % can be achieved, sintering at 1 325 °C for 15 min. With the increase of sintering time or temperature, the microhardness is first increased and then decreased, with the highest microhardness of 2 295 MPa, The new inhibitor can restrain the grain growth and promote the densification.

Key words: nanometer; cemented carbide; sintering; grain growth inhibitor; WC-10Co composite powders

硬质合金是一种本征脆性材料, 其强度和硬度之间的矛盾一直困扰着其进一步发展和应用。当 WC 晶粒变细时, 硬质合金的硬度和强度也随着增加, 尤其是纳米级 WC 能够在提高硬度的前提下, 显著地提高材料的韧性^[1], 从而成为解决该矛盾的一个重要方法。纳米硬质合金复合粉末的烧结过程中晶粒长大的控制是制备纳米硬质合金最为关键性的一步。为了抑制晶粒长大, 可以采用特殊的烧结

方法如热等静压^[2], 热压烧结^[3], 场辅助烧结技术^[4], 微波烧结^[5]等, 通过压力和温度以及各种外加电磁场的综合作用来实现晶粒尺寸的控制, 但是这些烧结方法由于其特殊性而难于推广应用。另外一方面也可在粉末中添加晶粒长大抑制剂^[6]。如 VC、Cr₃C₂、TaC 等, 其晶粒长大抑制效果明显, 但是它们会在一定程度上影响材料的致密化, 从而对性能产生不利影响。因此开发出抑制效果好、又能够

促进致密化的新型抑制剂对纳米硬质合金的制备及推广来说极为重要。

本文研究了添有晶粒长大抑制剂的纳米晶 WC-10Co 复合粉末的真空烧结行为,考察了一种新型晶粒长大抑制剂对 WC 晶粒长大的抑制效果。

1 实验方案与实验方法

本实验采用机械合金化的方法制备纳米晶 WC-10Co 复合粉末,实验过程中用到的原料粉末有:WC 粉、Co 粉、VC 粉、Cr₃C₂ 粉以及一种新型晶粒长大抑制剂 A。具体的实验步骤如下:首先按表 1 所示的 6 种不同成分进行配料,然后将混合粉末在混料器中混合 2 h,接着在以硬质合金球作研磨体的高能球磨机中球磨 80 h。最后得到粉末颗粒大小约为 0.5 μm,晶粒尺寸为 20~40 nm 的纳米晶 WC-10Co 复合粉末。

表 1 6 种原始粉料的成分(质量分数)/%

编号	WC	Co	VC+ Cr ₃ C ₂	A
1	余量	10	0.4	0
2	余量	10	0.8	0
3	余量	10	1.2	0
4	余量	10	1.6	0
5	余量	10	0.8	0.1
6	余量	10	0.8	0.2

该纳米晶粉末在一定的压力下模压成型后,压坯直接在普通的 SL63-6B 真空电阻炉中烧结,烧结温度分别为:1 275 ℃、1 300 ℃、1 325 ℃、1 350 ℃和 1 375 ℃;每个温度点的烧结保温时间相应的选为:5 min、10 min、15 min、20 min 和 30 min。

密度利用排水法测得,所用仪器是精度为万分之一克的 AEL-200 电子分析天平,同时利用测得的烧结坯密度和 WC-10Co 的理论密度计算孔隙度数据。

烧结坯在 MEF3A 万能金相显微镜上进行显微硬度测量,实验载荷为 200 g。为了减小实验中的测量误差,每个样品的硬度值测量三个点后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 烧结时间和温度对孔隙度的影响

图 1 和图 2 是烧结时间和烧结温度对 6# 烧结样品孔隙度的影响规律。由图可知,随着烧结温度

的升高和烧结时间的增加样品的孔隙度不断减少。当烧结时间相同时,温度越高孔隙度越低;温度相同时,烧结时间越长孔隙度越低。这与微米级硬质合金粉末的烧结过程完全一致,烧结时间和温度都有利于烧结体孔隙的消除。而且从图中可以看出,烧结前期致密化进行得快,孔隙度急剧减少;而烧结后期致密化速度降低,孔隙度减少速度趋缓。纳米晶 WC-10Co 复合粉末的烧结过程中,其致密化和晶粒长大是一个同时进行的过程,同时也是一个烧结驱动力相互竞争的过程。烧结初期,合金体系中形成大量的液相,烧结驱动力主要促使致密化的进行,液相在毛细管力的作用下填充微观孔隙和促进颗粒重排列导致合金的孔隙急剧减少;烧结后期,溶解析出作用使得颗粒表面圆滑化,孔隙消除速度趋缓,因而致密化速度降低。但是,总的来说,纳米晶粉末烧结活性高、致密化速度快。在 1 325 ℃/15 min 的烧结条件下,样品的孔隙度小于 0.02,相对密度达到了 98% 以上,基本上实现了致密化。

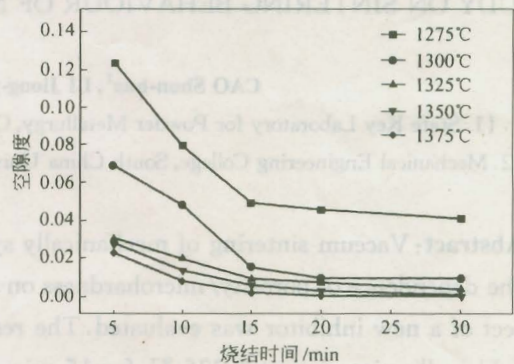


图 1 烧结时间对 6# 样品孔隙度的影响

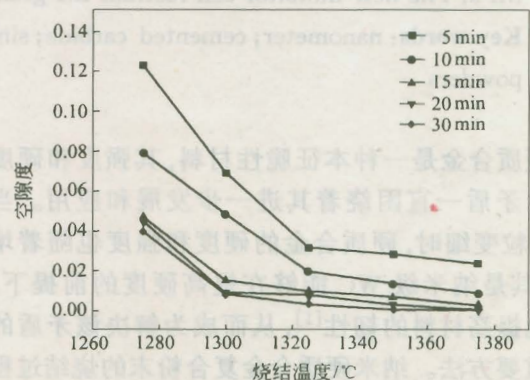


图 2 烧结温度对 6# 样品孔隙度的影响

2.2 烧结时间和温度对硬度的影响

2.2.1 烧结时间对样品硬度的影响

图 3 是烧结时间对 2# 样品显微硬度的影响。

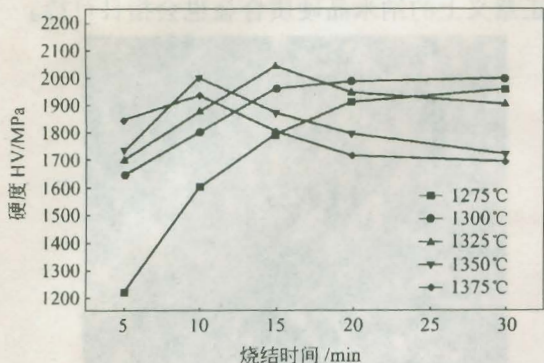


图3 烧结时间对2#样品显微硬度的影响

烧结温度相同时,显微硬度首先随着烧结时间的增加而增加,经过某一临界时间后,显微硬度反而会降低。对于硬质合金来说,影响其硬度性能的主要因素有:致密度^[7],WC的晶粒尺寸以及C_o相体积分数^[8]。根据合金的硬度和孔隙度、晶粒尺寸的关系式^[7,9]:

$$H = Kd^{-a}e^{-bp}$$

其中 H ——硬度值;
 d ——晶粒尺寸;
 p ——试样的孔隙度;
 K, a, b ——常数。

可知孔隙度 p 的减少,硬质合金的硬度增加;而晶粒尺寸 d 的增加则硬度会降低。烧结过程中,随着烧结时间延长和烧结温度增加,硬质合金的密度不断提高,孔隙度减小,因而烧结样品的硬度值增加;与此同时 WC 晶粒不断长大,晶粒尺寸 d 也会增加,反过来又会使硬度降低,因此最终所制得合金的硬度是由孔隙度和晶粒尺寸两个因素综合决定的。当烧结温度较高时,合金中大量液相的形成导致烧结体致密化速度快,孔隙度急剧减少,在一个较短的时间内,随着烧结时间的延长合金的硬度增加;随后进一步延长烧结时间,致密化速度变缓,这时晶粒长大对硬度的不利影响凸显出来,所以硬度降低。

图4是烧结时间对4#样品显微硬度的影响规律。在1325℃以上的高温烧结时,烧结样品的显微硬度与烧结时间也是类似3#的先升后降的关系。但在1325℃以下的较低温度烧结时,显微硬度随着烧结时间的延长一直增加,烧结时间有利于硬度的提高。出现这样的现象主要与晶粒长大抑制剂的含量有关,4#样品抑制剂含量多,抑制晶粒长大的效果好,因此低温下烧结时晶粒长大随时间的增加不明显,所以硬度会一直增加。但是当温度较高时,

液相数量增加,原子迁移更容易实现,晶粒长大抑制剂的抑制效果变差,WC晶粒长大明显,因而硬度降低。而温度为1275℃时,由于在二元共晶液相形成温度以下,此时硬质合金的烧结机制主要是固相烧结,晶粒长大不明显,故硬度一直增加。

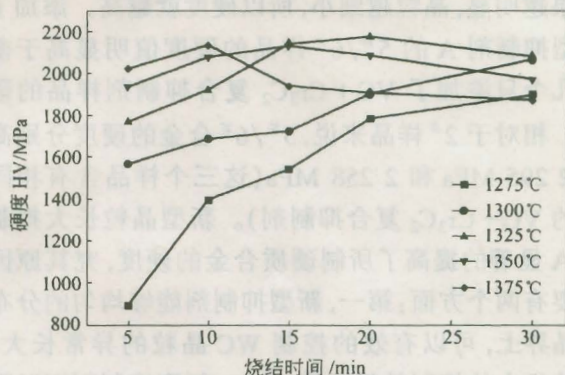


图4 烧结时间对4#样品显微硬度的影响

2.2.2 烧结温度对样品硬度的影响

烧结温度对6#样品显微硬度的影响如图5所示。对于烧结时间为短暂的5 min来说,样品的硬度随着烧结温度的增加而增加;而对于5 min以上的较长时间的烧结来说,硬度随着烧结温度的增加呈现先增加而后降低的趋势。短时间的烧结时,烧结驱动力主要促进致密化过程的进行,故硬度随着烧结温度的升高而增加;随着烧结时间的延长,晶粒长大作用增强,从而导致了样品硬度的降低。其实硬度出现最大值的工艺条件也就是本次烧结纳米晶硬质合金复合粉末的最佳工艺条件,因为要获得高的硬度,必须同时满足高的致密度和细小的晶粒尺寸这两个条件,因此可以根据硬度值的大小来优化烧结工艺。在上述的实验条件下,最佳的烧结工艺是1325℃烧结15 min。

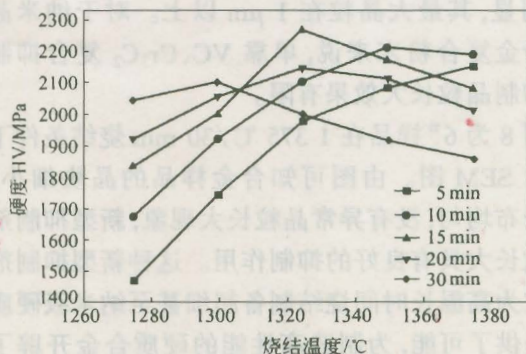


图5 烧结温度对6#样品显微硬度的影响

2.3 抑制剂的影响

图6为1325℃/15min的烧结工艺条件下,不同成分各个样品所对应的硬度值的比较。图中1、2、3、4、5、6分别代表1#、2#、3#、4#、5#、6#成分的样品。随着VC+Cr₃C₂含量的增加,样品的硬度增加。在实验中,抑制剂含量越多,抑制晶粒长大的效果越明显,晶粒越细小,所以硬度就越高。添加了新型抑制剂A的5#/6#样品的硬度值明显高于前面几个只添加了VC+Cr₃C₂复合抑制剂的样品。相对于2#样品来说,5#/6#合金的硬度分别高达2295MPa和2258MPa(这三个样品含有相同量的VC+Cr₃C₂复合抑制剂)。新型晶粒长大抑制剂A显著的提高了所制硬质合金的硬度,究其原因主要有两个方面:第一,新型抑制剂能够均匀的分布在晶界上,可以有效的控制WC晶粒的异常长大,晶粒长大的抑制效果明显;第二,新型抑制剂可以降低烧结温度,促进致密化的进行,有利于获得高密度的样品。

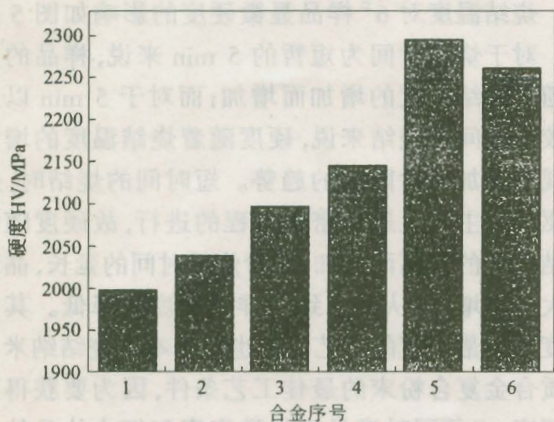


图6 1325℃/15min条件下合金硬度的比较

图7为2#样品在1375℃/30min烧结条件下所得的SEM图。由图可知该合金的晶粒异常长大十分明显,其最大晶粒在1μm以上。对于纳米晶硬质合金复合粉末来说,单靠VC、Cr₃C₂复合抑制剂来抑制晶粒长大效果有限。

图8为6#样品在1375℃/30min烧结条件下所得的SEM图。由图可知合金样品的晶块细小,而且分布均匀,没有异常晶粒长大现象,新型抑制剂对晶粒长大具有良好的抑制作用。这种新型抑制剂的开发为高温长时间烧结制备超细甚至纳米级硬质合金提供了可能,为制造高性能的硬质合金开辟了一条新的途径,其应用前景非常广阔。相信随着该抑制剂的进一步优化,用普通的真空烧结方法制备

出真正意义上的纳米晶硬质合金也会指日可待。

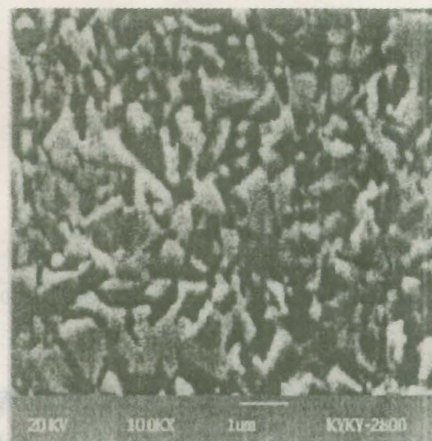


图7 2#样品SEM图(×10000)

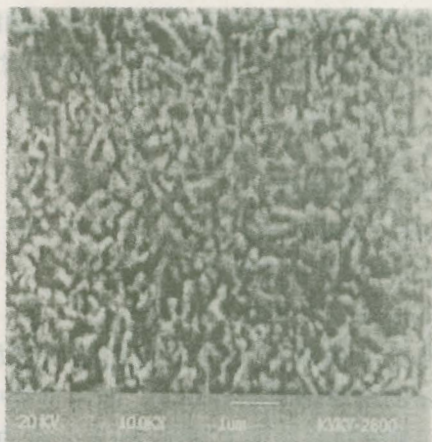


图8 6#样品SEM图(×10000)

3 结论

(1)孔隙度随烧结温度的增加和烧结时间的延长而不断减小。在1325℃/15min的烧结条件下,样品的孔隙度小于0.02,相对密度98%以上。

(2)烧结温度的升高和烧结时间的增加都会使样品的硬度先增加后降低。在1325℃/15min的烧结条件下可获得硬度为2295MPa的超细晶粒硬质合金。

(3)可以根据样品硬度值的大小来优化烧结工艺,实验条件下最佳的烧结工艺是1325℃烧结保温15min。

(4)新型抑制剂A可以均匀的分布在晶界上,降低烧结温度,抑制晶粒长大的作用明显。