

W+Co+C(碳黑)制备板状晶硬质合金及其性能研究

雷纯鹏^{1,2}, 唐建成¹, 刘刚³, 吴爱华²

(1. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

(2. 南昌硬质合金有限责任公司, 江西 南昌 330013)

(3. 江西耀升钨业股份有限公司, 江西 赣州 341321)

摘要: 采用经球磨扁平化处理的 W 粉末为原料, 添加适量 Co、C(碳黑)、成型剂及纳米 W 粉制备板状晶硬质合金, 研究了烧结温度、时间和添加纳米 W 粉, 对板状晶硬质合金显微组织结构和性能的影响。结果表明, 球磨预处理中颗粒 W 粉末可获得扁平化程度高的薄片状 W 粉末, 以其为原料制备的 WC-12%Co (质量分数) 板状晶合金相对密度达 97%, 合金硬度呈现出明显的各向异性; 添加纳米 W 粉或提高烧结温度、延长烧结时间, 均有利于压坯烧结收缩致密化, 生成更多的板状 WC 晶粒。

关键词: 氧化钨; 形貌结构; 球磨; 板状结构

中图分类号: TF122

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3155-05

WC-Co 硬质合金被誉为“工业的牙齿”, 如何有针对性的依用途研究或开发高性能材料是该领域的研究热点^[1-3]。近些年来, 人们不断地致力于改善硬质合金的综合性能, 除超细/纳米晶外, 还有高温中粗晶粒硬质合金、板状晶硬质合金等^[4-7]。WC 是属于六方晶系的各向异性晶体, 若其呈三角或多角棱柱状体硬度较高的底面(001)或(0001)面择优长大, 则可转变为板状 WC 晶粒, 随合金中硬度高的(0001)面的 WC 晶粒所占比例增大, 合金整体硬度也会提高; 通常低钴硬质合金中的微细裂纹是在较为薄弱的 WC/WC 晶界面(C/C)或 WC/Co 相界面(B/C)处形成和扩展或裂纹穿过碳化物晶粒的断裂(C)和穿过黏结相的断裂(B), 而在板状晶硬质合金中, 微裂纹则通过裂纹偏转、桥接或拔出、穿晶断裂等各种不同的途径扩展, 图 1 是 WC-Co 硬质合金裂纹扩展路径示意图^[6, 7]。因而, 板状晶硬质合金显示出较高耐磨性、韧性等综合性能, 在车削、钻削、铣削等各种加工领域及用作涂层硬质合金基体等方面显示出极好的效果, 是硬质合金领域中的一个新的发展方向^[6-9]。

含板状 WC 晶粒硬质合金的制备, 通常是利用具有板状形貌的 W 粉和石墨为原料化学合成板状 WC 晶粒或通过添加其他物质(如 TiC, Y₂O₃, 板状 WC 晶种

等)诱导 WC 晶粒向板状发展等^[10-14]。李志林等^[11]通过引入板状晶 WC 粉末作为晶种, 制备了具有板状 WC 晶粒的 WC-10%Co (质量分数, 下同)合金, 其硬度和韧性都有所增加。张立等^[13]则用超细 WC 为原料, 通过添加 Y₂O₃ 获得了含板状晶双模组织结构的合金, 并发现板状晶是通过液相重结晶形成的, 均匀分散的 Y₂O₃ 利于促进板状 WC 晶粒的生成和长大。A. V. Shatov 等^[14]的研究表明, WC 晶粒的形貌与液相烧结过程中硬质相和粘结相间的界面能有关, 通过添加适量金属 Ti 能改变相间界面能, 引起 WC 晶粒形貌的改变, 生成更多的板状结构的 WC 晶粒。

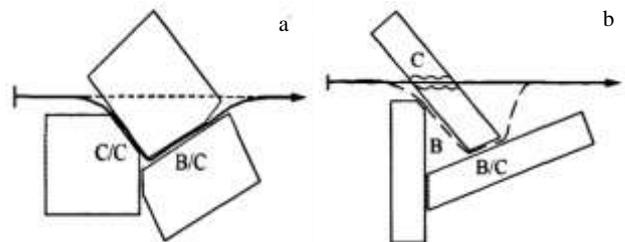


图 1 WC-Co 硬质合金裂纹扩展路径示意图

Fig.1 Crack path in WC-Co alloy: (a) normal WC grains and (b) plate-like WC grains^[6,7]

收稿日期: 2015-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(50801037, 51071082, 51271090, 51364036); 教育部博士学科点专项基金(20103601110001); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0730); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-10-0184); 江西省高等学校科技落地计划(12056)

作者简介: 雷纯鹏, 男, 1976 年生, 博士, 南昌硬质合金有限责任公司, 江西 南昌 330031, 电话: 0791-83888645, E-mail: cermets@163.com

上述方法存在板状 WC 的数量和尺寸难以控制或板状晶粒比例少、晶粒取向性差等缺点。日本 Satoshi Kinoshita 等人以 W+Co+C(片状石墨)为原料, 制取含高度取向板状 WC 晶粒的硬质合金^[6-8]。本实验首先通过球磨获得扁平化程度高的薄板状 W 粉, 继而尝试以 W+Co+C(粉末状碳黑)制取板状晶硬质合金, 研究烧结时间、温度和添加纳米 W 粉末, 对板状晶硬质合金显微组织结构和性能的影响。

1 实验

将黄钨(YTO, 18 μm, 比表面积(BET) 2.0 m² g⁻¹), 置于管式炉中于 920~960 °C 高温氢还原获得费氏粒度为 6.2 μm 的中颗粒 W 粉, 然后分别置于球磨机中球磨 24 h (球料比为 10:1), 按 YG12 合金成分配入适量的 Co 粉 (南京寒锐 Co 粉, 1.4 μm)、碳黑、石蜡、乙醇和适量纳米 W 粉末 (BET 11.5 m² g⁻¹), 并继续球磨 24 h, 干燥后将所获混合料压制成规格为 27.5 mm×7.5 mm×6 mm 的压坯, 并将粉末压坯置于通氢钼丝炉中烧结, 烧结工艺和纳米 W 粉末添加情况列于表 1。采用费氏粒度仪测定粉末的粒度, 通过 QUANTA-200 扫描电镜观察粉末的形貌结构和烧结体金相样品的显微组织结构, 利用排水法按国标 GB3850-83 标准对 WC-Co 烧结体进行密度测定, 采用 LECO 公司 LR-300TD 型洛氏硬度仪测定 WC-Co 烧结体的硬度 (A 型金刚石压头 120°, 载荷 300 N)。

2 结果与分析

2.1 黄钨(YTO)及其氢还原 W 粉末的形貌结构与性能分析

图 2 所示为黄钨(YTO)及其高温氢还原所获中颗粒 W 粉末的扫描电镜照片, 粉末的性能检测结果列于表 2。

可见, 黄钨 (YTO, 三斜晶型) 粉末颗粒呈方块状, 其高温氢还原生成的中颗粒 W 粉末颗粒尺寸均匀, 结晶较完整, 仅有少量极细的 W 粉颗粒和少量大颗粒 W 粉之间“桥接”粘结, 呈多面体等轴状。

表 1 YG12 合金烧结工艺

Sample	Sintering temperature/°C	Sintering time /min	Addition of tungsten nanopowders, ω/%
A	1360	90	—
B	1440	90	—
C	1440	90	5
D	1470	180	5

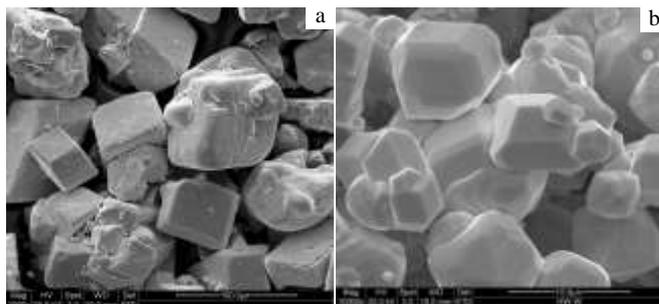


图 2 黄钨(YTO)及其还原所获 W 粉末的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of YTO (a) and tungsten powders (b)

表 2 黄钨(YTO)及其还原所获 W 粉末的性能检测结果
Table 2 Testing results of YTO and tungsten powders

Property	(YTO)	YTO-W	YTO-W (pretreated)
FSSS/μm	18	6.20	1.81
BET/m ² g ⁻¹	2.0	-	-

Note: FSSS-fisher sub-sieve sizer

图 3 是高温氢还原中颗粒 W 粉经球磨扁平化处理后的扫描电镜照片, 粉末的粒度检测结果列于表 2。从图 3 和表 2 可以看出, 黄钨高温氢还原所获中颗粒 W 粉 (平均粒径 6.2 μm) 经球磨扁平化处理后的粒度和形貌均发生了显著的变化, 呈多面体等轴状形貌的 W 粉末颗粒, 在球磨扁平化处理过程中, 被球微锻压和微滚压, W 粉末颗粒发生了明显的塑性变形, 转变成扁平的薄片状颗粒, 其费氏粒度也细化至 1.81 μm。

2.2 WC-Co 烧结体的显微组织结构与性能

图 4 是以球磨扁平化处理的 W 粉末为原料所获压坯, 分别在不同温度下烧结相同时间(90 min), 制备的 WC-12%Co 烧结体 A 和 B 的显微组织照片, 合金的性能检测结果如表 3 所列。

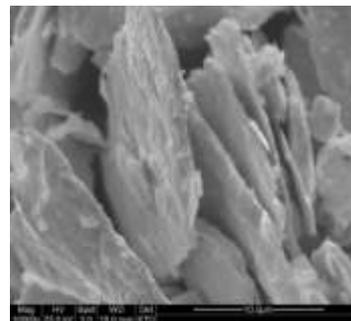


图 3 球磨扁平化处理后的 W 粉末的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of the plate-like tungsten from YTO powders

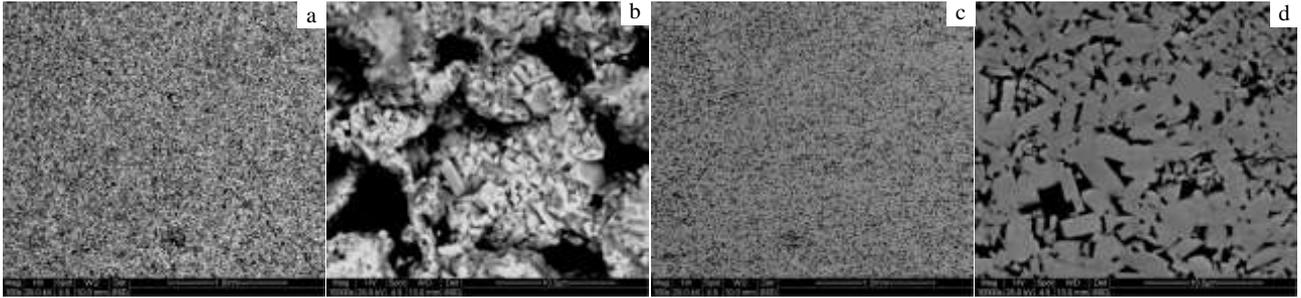


图 4 不同 WC-12%Co 烧结体的显微组织照片

Fig.4 SEM images of WC-12%Co alloys: (a, b) sample A and (c, d) sample B

表 3 板状晶 WC-12%Co 硬质合金的性能

Table 3 Testing results of different plate-like grain WC-12%Co cemented carbides

Sample	Sintering process		Relative density/%	Hardness/ HRA	
	Temperature/ °C	Time/ min		Front	Side
A	1360	90	55.1		
B	1440	90	73.2		
C	1440	90	90.3	84.65	83.46
D	1470	180	96.6	89.05	87.61

Note: The front is compressed and the side is vertical to the front

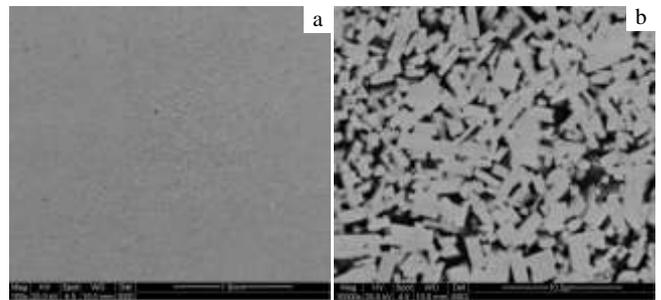


图 5 WC-12%Co 烧结体试样 C 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of WC-12%Co sintering alloy (sample C)

结果表明, W+Co+C 混合料制成的压坯, 在高于共晶温度约 60 °C 的温度下 (1360 °C) 烧结 90 min, 仅略微收缩, 其相对密度仅由 50 % 增长至 55 %, 烧结过程中生成了较多三角板状 WC 晶粒, 而随烧结温度升高至 1440 °C, 压坯尺寸收缩更趋明显, 其相对密度由 50 % 增长至 73 %, 板状 WC 晶粒数量增多, 晶粒明显增大。

扁平的薄片状 W 颗粒的基面在单向模压过程中易于被沿着垂直于模压方向高度单向取向; 烧结过程中, 由于碳原子沿着原位化学反应生成的板状 $Co_xW_yC_z$ 颗粒表面向(1100)方向(深度方向)的扩散距离比沿着(0001)方向(平行方向)的扩散距离长, 并且对于 $Co_xW_yC_z$ 颗粒而言, WC(0001)晶面的界面能与其它 WC 晶面相比低得多, 所以其成核和长大速度要高于其它晶面的 WC 晶粒的速度, 从而利于生成板状 WC 晶粒^[6-8], 且球磨时引入了大量的螺型位错、刃型位错和孪晶等缺陷, 更易于因溶解-析出机制而引起晶粒粗化, 促使生成具有很高的长径比的大块板状晶粒^[15, 16]; 随烧结温度的提高, 合金液相烧结过程中溶解-析出更充分, 因而合金晶粒明显增粗, 也更趋致密化。

图 5 是以球磨扁平化处理的 W 粉末为原料所获压坯, 于 1440 °C 烧结 90 min, 制备的 WC-12%Co 烧结

体试样 C 的显微组织照片, 合金的性能检测结果列于表 3。

可见, 同试样 B 相比, W+Co+C 混合料制成的压坯在高于共晶温度约 140 °C 的温度下 (1440 °C) 烧结 90 min, 其压坯尺寸收缩更明显, 相对密度由 50 % 增长至 90.3 %, 且板状 WC 晶粒数量明显增多, 晶粒发育也更饱满, 大部分板状 WC 晶粒的长、径比均大于 3, 晶粒度也略小。这是因为 5% 纳米 W 粉末颗粒的引入使合金系统内能增大, 烧结过程中附着在板状 W 粉末新鲜颗粒表面的高比表面能的 W 粉末颗粒和碳黑粉末, 在 Co-W-C 液相出现之前的较低温度下, 会率先生成细小的纳米 WC 颗粒, 板状 W 颗粒则与碳黑和 Co 颗粒发生化学反应原位生成板状 $Co_xW_yC_z(\eta)$ 复式碳化物颗粒, 并在 Co-W-C 液相出现以前, 通过 $Co_xW_yC_z$ 转化为 Co 或基体颗粒和板状三角形或多角形 WC 颗粒, $Co_xW_yC_z$ 颗粒中 WC 晶粒的明显长大主要是通过析出, 由于 $Co_xW_yC_z$ 与残留碳黑后续反应生成的新 WC 和通过 WC 聚晶+Co 颗粒中的奥斯特瓦尔德成熟机理(靠牺牲较细的混乱取向的 WC)而引起, 液相烧结过程中, 板状 WC 晶粒的(0001)晶面的成核和长大速度要高于其它晶面的 WC 晶粒的速度^[6-8], 液

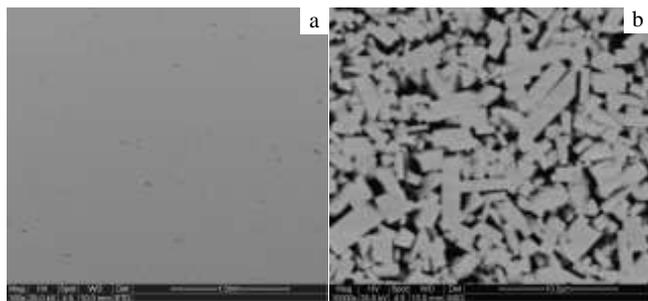


图 6 WC-12%Co 烧结体试样 D 的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of WC-12%Co alloy (sample D)

相出现后的溶解-析出过程中, 细的 WC 晶粒首先溶解, 并在粗的 WC 晶粒上析出, 促使生成具有很高的长径比的板状晶粒。

图 6 为球磨扁平化处理的 W 粉末为原料所获压坯, 于 1470 °C 烧结 180 min, 制备的 WC-12%Co 烧结体 D 的显微组织照片, 合金的性能检测结果列于表 3。

表 3 和图 6 的结果表明, 随烧结温度的提升和烧结时间的延长, 以 W+Co+C(碳黑)为原料制得的压坯烧结收缩致密化更趋显著, 于 1470 °C, 烧结 180 min, 其相对密度达 97%, 接近完全致密化, 合金制品的硬度也明显增大, 且压制面和垂直于压制面的硬度呈现出明显的各向异性, 合金的显微组织中生成了大量的长、径比大于 3 的板状 WC 晶粒, 且晶粒的取向性也更好, WC 晶粒也明显增粗, 见合金试样 D 的结果。

这主要是由于随烧结温度的提升和烧结时间的延长, 能够使合金中的溶解-析出充分进行, 促使 WC 晶粒更进一步的发生二维形核长大, 生成更多的板状 WC 晶粒。WC 在微观结构上属六方晶系, 为标准的间隙相, 其晶胞结构是非中心对称的结构, 具有各向异性, 特别是硬度的各向异性很强。传统硬质合金中 WC 晶粒的形状呈三棱柱状, 其基面(0001)的硬度远高于棱面(1100)的硬度, 而板状晶硬质合金中 WC 晶粒呈扁平状即板状, 使得合金中 WC 晶粒基面(0001)所占的比率增大, 从而有效提高了其硬度。由于 WC-12%Co 烧结体 D 的显微组织中生成了更多的板晶, 且板晶的长、径比也更大, 晶粒的取向性也更好, 晶粒也更粗大, 合金中 WC 晶粒基面(0001)所占的比率更大, 因而其硬度更高, 压制面和垂直于压制面的硬度差异也相对较明显。

3 结 论

1) 黄钨高温氢还原制备的中颗粒 W 粉末呈多面体等轴状, 经球磨处理可获得扁平的薄片状 W 粉末颗

粒, 以其为原料添加适量 Co 和 C(碳黑)湿磨制得的压坯在 1470 °C 于通氢钼丝炉中烧结 180 min, 可获得接近完全致密化(相对密度达 97%)的 WC-12%Co 板状晶合金, 合金制品的硬度呈现出各向异性。

2) 适量添加纳米 W 粉末或提高烧结温度、延长烧结时间, 均有利于促使 W+Co+C(碳黑)制成的压坯烧结收缩更趋致密化, 生成更多的长、径比更大的板状 WC 晶粒。

参考文献 References

- [1] Zhang Wuzhuang(张武装), Gao Haiyan(高海燕), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(7): 1254
- [2] Zhao J F, Holland T, Unuvar C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 130
- [3] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Liu Gang(刘刚) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(11): 4
- [4] North B. *Proceedings of 16th International Plansee Seminar* [C]. Reutte, Austria: Plansee Holding AG, 2005: 1
- [5] Tang Jiancheng(唐建成), Lei Chunpeng(雷纯鹏), Liu Gang(刘刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1229
- [6] Kinoshita S, Kobayashi M, Hayashi K *et al. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 2002, 49(4): 299
- [7] Kitamura K, Kobayashi M, Hayashi K *et al. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 2001, 48(7): 621
- [8] Shatov A V, Ponomalw S S, Firstov S A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 198
- [9] Wu Enxi(吴恩熙), Wang Xiuquan(汪秀全), Zeng Qing(曾青) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2006, 23(2): 75
- [10] Shatov A V, Firstov S A, Shatova I V. *Materials Science and Engineering A* [J], 1998, 242(2): 7
- [11] Li Zhilin(李志林), Zhu Lihui(朱丽慧). *Journal of Central South University*(中南大学学报) [J], 2010, 41(2): 521
- [12] Zhu Lihui(朱丽慧), Zhao Haifeng(赵海锋), Huang Qingwei(黄清伟) *et al. Journal of Central South University*(中南大学学报)[J], 2004, 35(3): 358
- [13] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Zhang Chuanfu(张传福) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(6): 979
- [14] Shatov A V, Ponomalw S S, Firstov S A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 198
- [15] Park Y J, Hwang N M, Yoon D Y. *Metallurgical and*

Materials Transactions A [J], 1996, 27(9): 2809

Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2002,

[16] Michael S, Wolf-Dieter S, Zobetz E *et al. International*

20(1): 41

Properties of Plate-like Grain Cemented Carbides Prepared from W+Co+C Base Mixed Powder

Lei Chunpeng^{1,2}, Tang Jiancheng¹, Liu Gang³, Wu Aihua²

(1. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(2. Nanchang Cemented Carbide Liability Company, Nanchang 330013, China)

(3. Jiangxi Yaosheng Tungsten Co., Ltd, Ganzhou 341321, China)

Abstract: The WC-12wt%Co plate-like grain cemented carbides were prepared from plate-like W+Co+C (carbon black) base mixed powders. Effects of addition of nanometer tungsten powders and sintering processes on the microstructures and properties of the plate-like grain cemented carbides were researched. Results show that the relative density of the WC-12wt%Co plate-like WC grain cemented carbides is of nearly complete densification, reaching 97%. The hardness of the alloys exhibits obvious anisotropy. Higher sintering temperature, longer sintering time or nanometer tungsten powders addition are favorable to sintering densification and the formation of more plate-like WC grains.

Key words: tungsten oxide powders; morphology structure; ball milling; plate-like structure

Corresponding author: Lei Chunpeng, Ph. D., Nanchang Cemented Carbide Liability Company, Nanchang 330013, P. R. China, Tel: 0086-29-83888645, E-mail: cermets@163.com