

文章编号:1673-9981(2007)01-0031-03

纳米 WC-10Co 硬质合金粉末的低压烧结

张启礼¹, 孔立峰¹, 高引慧²

(1. 广东省特种设备检测院, 广东 广州 510655;

2. 得而达水龙头(中国)有限公司, 广东 广州 511442)

摘 要: 采用低压烧结法制备了纳米 WC-10Co 硬质合金, 研究了烧结温度对烧结体的晶粒、密度及硬度的影响。研究表明, 随着烧结温度的降低, 烧结体 WC 的晶粒长大不明显, 同时烧结体的密度和硬度都随之增大。当烧结温度为 1320℃ 时, WC-Co 烧结体的晶粒约为 200 nm, 硬度 HRA 为 94.6, 可获得致密的 WC-Co 硬质合金。

关键词: 硬质合金; 低压烧结; 纳米级

中图分类号: TF24.5

文献标识码: A

硬质合金是由一种或多种高硬度、高模量的碳化物(如 WC, TiC 等)与过渡族的金属或合金(如 Fe, Co, Ni 等)组成的复合材料, 该材料具有硬度高、耐磨、红硬性较高的强韧性等特点, 在工业领域中得到广泛应用。

难加工材料如航空材料中的高温合金、电子工业中印刷电路板(玻璃纤维增强的热固性塑料)等的加工, 需要强度和硬度高的超细晶粒或纳米晶粒的硬质合金刀具来完成。纳米级硬质合金, 最早由美国 Rutgers 大学于 1989 年率先研制并于同年申请了专利, 此后瑞典、德国、日本等国的大公司分别推出了接近纳米结构的超细硬质合金, 其中 Sandvick 公司研制的 T002 的粒度最细, 据称其合金晶粒度达到 250 nm。但截至目前为止, 世界上还没有一家公司能以工业规模生产出晶粒尺寸为 100 nm 左右的硬质合金。

1 试验方法

1.1 WC-10Co 纳米粉末的制备

试验材料为 WC(质量分数为 99.8%, 粒度为

5.6 μm) 和 Co(质量分数为 99%, 粒度为 1.0 μm), 由河源富马硬质合金有限公司提供的。按照 WC-10Co 配成混合粉末, 同时加入烧结晶粒抑制剂 VC 和 Cr₃C₂, 添加量均为 1.0%; 成型剂切片石蜡添加量为 2%; 溶剂正己烷(分析纯)添加量为 4ml; 球磨助剂无水乙醇添加量为 8ml。选用 Fritsch Pulverisette-5 型高能球磨机, 转速为 200r/min, 球磨时间为 96h, 球磨时为了避免球磨罐升温过高, 设定球磨 30min, 停机 30min, 如此反复球磨。

1.2 WC-10Co 纳米粉末的烧结工艺

试验是在德国 Linn 公司生产的 Rubi-Star 60/1600 Graphite 型低压真空烧结炉中进行。Rubi-Star 低压真空烧结炉的极限真空度为 1Pa, 最高工作温度为 1600℃, 最高压力为 6MPa, 控温精度为 ±2℃。

低压烧结是将脱腊、烧结、施压三道工序合并成一道工序进行。普通的 WC-10Co 硬质合金的烧结温度约 1400~1500℃(共晶温度为 1320℃), 而纳米硬质合金的烧结温度要比普通的 WC-10Co 硬质合金低很多。分别在 1400, 1380, 1360, 1340, 1320℃ 下进行烧结, 首先经 2h 加热到 400℃, 保温 1h 后脱蜡, 再以 10℃/min 的速率使炉温升高到 1200℃, 进行

收稿日期: 2006-07-26

作者简介: 张启礼(1973-), 男, 安徽淮北人, 硕士。

固相烧结,烧结时间为 40min,然后加热到液相温度以上进行液相烧结,烧结时间也为 40min. 液相烧结后,施加 4.5MPa 的压力,压力载体为普通纯 Ar 气,加压速率为 0.3MPa/min,加压后再保温 15min,压力一直保持到炉温低于 900℃ 以下,最后冷却. 温度在 900℃ 以上时的冷却速率为 8℃/min,温度在 900℃ 以下时的冷却速率为 10℃/min,采用这样的冷却速率是为了充分释放应力,防止在烧结过程中试样变形和开裂.

2 试验结果及分析

2.1 烧结温度对烧结体晶粒大小的影响

Carroll^[1]认为:在较低的温度下烧结时,加入少量的抑制剂就可以抑制 WC 晶粒的长大(如 VC 和

Cr₃C₂ 添加量均为 0.2%);在较高的温度下烧结时,就须增加抑制剂的加入量,才能抑制晶粒的不连续长大. 图 1 为 WC-10Co 纳米粉末在不同烧结温度下的 SEM 图. 由图 1 可以看出,WC 的晶粒随着烧结温度的升高而长大. 在 1320℃ 下烧结时,WC 的晶粒比较细小,大部分晶粒约 200 nm,没有个别晶粒异常长大的现象发生. 在 1400℃ 下烧结时,晶粒长大到 2μm 以上,虽然抑制剂的添加量达到 1.0%,但是还有晶粒异常长大的现象发生. 因此,对 WC-10Co 纳米粉末烧结前和在 1320℃ 下烧结后的 X 射线衍射图谱进行了分析(图 2). 由图 2 可以看出,烧结前后的图谱变化很小,表明 WC 的晶粒变化不大. 根据 Voigt^[2] 函数计算出晶粒大小为 40~90 nm. 因此,通过 SEM 图看到的晶粒可能是由更微小的结构组成,即亚晶粒,而这种微小的结构需要进一步证实.

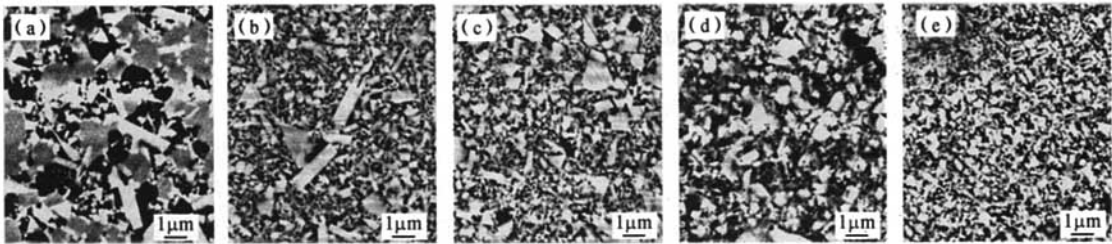


图 1 WC-10Co 粉末在不同烧结温度下的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of WC-10Co powder sintered at different temperature
(a)1400℃;(b)1380℃;(c)1360℃;(d)1340℃;(e)1320℃

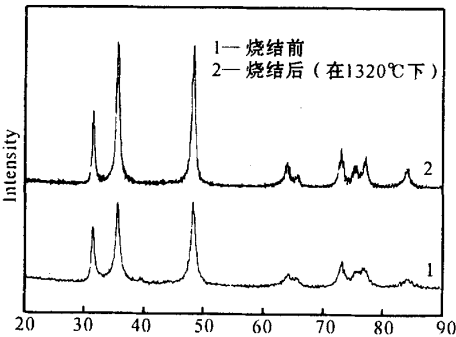


图 2 WC-10Co 粉末烧结前后的 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of WC-10Co composition powders and sintering

2.2 烧结温度对烧结体密度的影响

一般来说,随着烧结温度的升高,烧结体的密度会增加. 这是由于随着温度的升高,烧结体中的液相含量增加,有利于物质的扩散迁移. 图 3 为 WC-

10Co 粉末烧结体在不同烧结温度下的密度. 由图 3 可知,随着烧结温度的升高,烧结体的密度不是增大,而是逐渐变小. 造成这个现象的原因可能有两个:一是温度过高时,Co 的蒸发造成烧结体的失重;二是由于烧结时使用的是石墨模具,高温可能造成

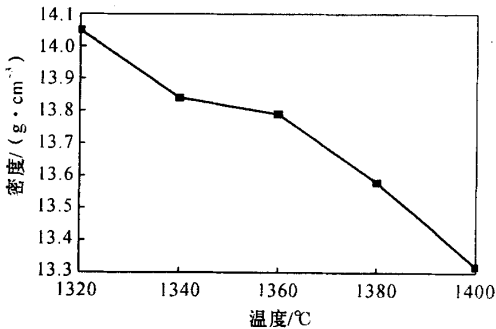


图 3 WC-10Co 粉末烧结体在不同烧结温度的密度
Fig. 3 Density of WC-10Co powder sintered at different temperature

烧结体的渗碳,从而使烧结体的密度降低.对烧结后的试样进行X射线衍射分析发现,没有出现C的衍射峰.因此,可以排除烧结体的渗碳.对烧结后的试样进行失重试验,发现高温烧结下的烧结体失重总是大于低温烧结下的烧结体的失重.所以,造成烧结体密度随着烧结温度的升高而下降的原因就是Co的蒸发.通过对烧结体密度的分析可知,1320℃的烧结温度足以使纳米粉末WC-10Co完全致密化.

2.3 烧结温度对烧结体硬度的影响

WC晶粒尺寸越小,Co相的平均自由程越短,合金的硬度越高.随着烧结温度的升高,Wc晶粒尺寸随之长大,硬质合金的硬度会随之下降.图4为WC-10Co粉末经不同温度烧结后的硬度变化情况.由图4可知,当烧结温度低于1360℃时,硬质合金

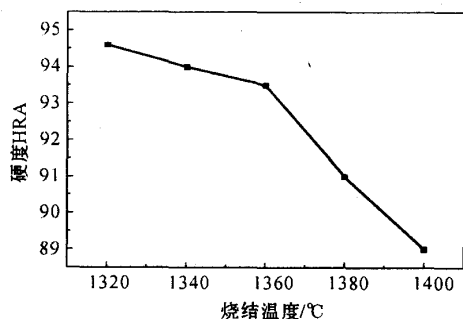


图4 不同烧结温度下WC-10Co粉末烧结体的硬度

Fig. 4 Rockwell hardness value of WC-10Co powder sintered at different temperature

的硬度均较高,远远高于常规硬质合金,在1320℃时,烧结体的硬度最大,达到HRA 94.6,这是常规硬质合金所无法比拟的.当烧结温度高于1360℃时,烧结体的硬度急剧下降,其硬度和常规的硬质合金几乎相当.这主要是因为Co的蒸发引起烧结体内部出现孔洞,从而影响烧结体的硬度;WC晶粒急剧长大,其晶粒尺寸几乎和常规硬质合金相当,而WC晶粒尺寸越大,Co相的平均自由程越长,合金的硬度相应就越低.

3 结论

(1)随着烧结温度的升高,Wc晶粒有长大趋势,即使添加烧结晶粒抑制剂也无法抑制晶粒的不连续长大.但在1320℃下烧结时,可获得细小的WC晶粒.

(2)烧结体温度低于1360℃时,WC-10Co粉末烧结体的硬度远远高于普通硬质合金;当烧结温度为1320℃时,粉末烧结体的硬度达到HRA94.6;当烧结温度超过1360℃时,粉末烧结体的硬度急剧降低,与普通硬质合金的硬度相当.

(3)烧结温度为1320℃时,可获得较高密度的WC-10Co粉末硬质合金.

参考文献:

- [1] CARROLL D F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999(17): 123-132.
- [2] 范雄. 金属X射线学[M]. 北京:机械工业出版社, 1996: 103-122.

The low-pressure sintering of nanostructured WC-10Co composite powder prepared by high energy ball milling

ZHANG Qi-li¹, KONG Li-feng¹, GAO Yin-hui²

(1. Guangdong Province Special Equipment Inspection Institution, Guangzhou 510655, China; 2. Delta Faucet Company (China), Guangzhou 511442, China)

Abstract: WC-10Co cemented carbide prepared by high energy ball milling is made by low-pressure sintering. It was studied the temperature can effect the sintering crystal grain, density and hardness. It shows the diameter size of sintering crystal grain is getting smaller when the sintering temperature is lower. Meanwhile, the cemented carbide density and hardness is becoming larger. The diameter size and hardness of sintering crystal grain are about 200 nm and HRA 94.6 respectively in 1320℃ which can get the compact WC-Co cemented carbide.

Key words: cemented carbide; low-pressure sintering; nanometer