

文章编号:1673-9981(2010)04-0534-04

放电等离子烧结制备超细碳化钨材料

罗 锴, 陈 强, 蔡一湘

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510651)

摘 要:采用超细 WC 粉末及放电等离子(SPS)烧结工艺,制备了无粘结相硬质合金材料,并对材料密度、维氏硬度、组织形貌等进行了分析.结果表明,在 1700 ℃的烧结温度下可制备出密度 15.626 g/cm³、维氏硬度为 2720 kg · f/mm² 的无粘结相硬质合金材料.

关键词:放电等离子烧结; SPS; 碳化钨; 无粘结相硬质合金

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

WC-Co 硬质合金包括硬质相(WC)和粘结相,在一些强冲蚀磨损环境下,粘结相比硬质相更加容易被腐蚀和磨损,造成在一些领域的应用受到一定限制.考虑到消除粘结剂的影响,人们开发了一些不含 Co, Ni 及 Fe 等粘结剂的无粘结相硬质合金,由于其具有比传统硬质合金更优异的耐磨性、抗腐蚀性等,而得到了广泛的应用,如密封环、阀门、轴承等零件中.

碳化钨具有极高的熔点(3048K),故烧结温度高且烧结致密化困难.为此,国内外学者做了大量的研究工作.目前,制备无粘结相碳化钨硬质合金的方法有真空烧结+热等静压、热压、气压烧结、SPS(spark plasma sintering)和 PPC(Plasma Pressure Compaction)等,其中 SPS(放电等离子烧结)的烧结时间短(几分钟),减少了烧结过程中晶粒长大的机会,有望获得致密的纳米晶粒块体材料,是目前研究较热门的烧结方法^[1-3].

本文采用 SPS 法对不含粘结相的超细 WC 粉末进行烧结,并对其晶粒尺寸及材料性能进行了初

步的分析研究.

1 实验部分

1.1 原料及方法

采用日本双日机械株式会社制造的 SPS-825 放电等离子烧结设备(图 1 为 SPS 放电等离子烧结实验设备简图),烧结不含粘结相的超细 WC 硬质合金材料.实验条件如下:采用真空烧结(真空度约 15 Pa),模具为高强石墨,其直径为 20 mm,内衬石墨纸防止烧结粘连,然后分段加压,开始时对试样施加约 10-20MPa 预压力,升温到试样呈现收缩时,迅速加压到 50 MPa.采用红外测温仪测温,升温速度为 100 ℃/min,最后在烧结温度分别为 1700 ℃, 1800 ℃和 1900 ℃下,保温 5 min.硬质合金原料粉末采用厦门金鹭生产的超细纯 WC 粉末,其性能参数列于表 1.

表 1 厦门金鹭超细 WC 粉末性能

振实密度/(g · cm ⁻³)	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	w(总碳)/%	w(化合碳)/%	w(游离碳)/%	w(氧)/%
4.74	3.10	6.12	6.08	0.04	0.31

收稿日期:2010-10-19

作者简介:罗锴(1968—),男,重庆人,工学硕士,高级工程师.

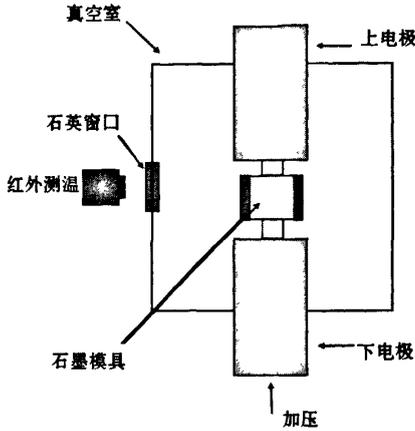


图 1 SPS 放电等离子烧结实验设备简图

1.2 测试方法及仪器

试样的密度用阿基米德排水法测定,物相分析采用日本理学 D/MAX-RC X 射线衍射仪(铜靶, 1.5406 Å),晶粒大小采用 X 射线小角度衍射法测试及采用 JSM-6330F 型冷场扫描电镜观察;金相腐蚀采用 Murakami 侵蚀剂,侵蚀时间为 4—5min;硬度的测量采用 HXD-1000TMC/LCD 型显微硬度计,所用载荷为 5Kg,保荷时间 15 s.

2 结果与分析

2.1 材料烧结密度

表 2 为 1700 °C, 1800 °C 和 1900 °C 三个温度下 SPS 烧结材料的密度. 可见,经 1700 °C 烧结,材料已基本致密(WC 理论密度 15.63 g/cm³),再升高烧结温度对材料致密化已无太大意义.

表 2 不同温度烧结材料的密度

烧结温度/°C	密度/(g·cm ⁻³)
1700	15.626
1800	15.648
1900	15.602

2.2 材料维氏硬度

表 3 列出了不同温度烧结后材料的维氏硬度,每个样品测试了 3 个点. 通过比较发现,随着烧结温度的提高,材料的硬度呈下降的趋势,可能是较高的

烧结温度引起了晶粒长大.

表 3 不同温度烧结材料的维氏硬度

烧结温度/°C	维氏硬度值/(kg·f·mm ⁻²)		
1700	2720	2756	2738
1800	2770	2735	2717
1900	2370	2220	2287

2.3 相分析及组织形貌

原料粉末 X 射线衍射图谱如图 2 所示,对照 ASTM 标准数据确定为单一 WC 相. 通过公式 $\beta = k\lambda / (D \cos\theta)$, 其中 β 为衍射峰半高, k 为形状因子, λ 为衍射波长, θ 为衍射角,计算出粉末的平均晶粒尺寸为 23.8nm.

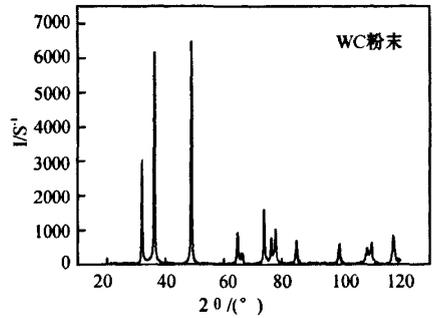


图 2 WC 粉末原料 X 射线衍射图

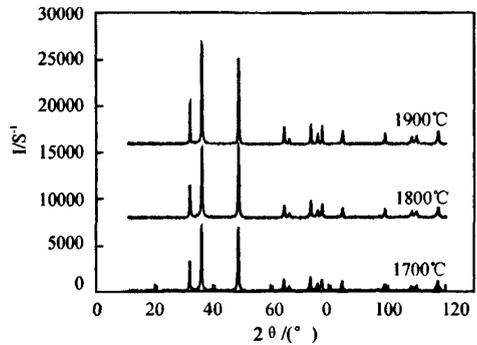


图 3 SPS 试样 X 射线衍射图

同样,分别对三个烧结温度下(1700 °C, 1800 °C 和 1900 °C)的硬质合金试样进行 X 射线衍射分析(图 3). 分析表明,三个温度烧结的试样均为单一的 WC 相,不存在缺碳相(W₂C 相). 表明原料粉末

碳含量值^[4]设计合理(C/W 比值接近 1),SPS 烧结过程未产生缺碳相 W_2C 相. 计算出三个温度下烧结试样的平均晶粒尺寸分别为 22.5 nm, 22.9 nm 和 30.9 nm. SPS 烧结过程由于时间短,晶粒未能长大,但在高温时(1900 °C),晶粒开始长大. 结合前面的材料密度和维氏硬度数据可知,超细 WC 粉末在低于 1800 °C 的温度下,采用 SPS 烧结工艺可以达到良好的致密化和硬度,且可以避免高温烧结情况下的晶粒长大.

图 4 为 SPS 烧结试样在 JSM-6330F 场发射扫描电镜下的形貌. 1700 °C 烧结后,碳化钨颗粒结合紧密,晶粒大小约 200~300 nm,有少量晶粒达到 500 nm,与 WC 粉末形貌中颗粒大小基本一致,同时可以看见试样中存在孔洞. 1800 °C 烧结后,发现碳化钨晶粒已长大,试样中孔洞明显变大;1900 °C 烧结后,碳化钨晶粒明显长大成粗大的板条状,棱角分明,部分晶粒尺寸接近 1 μm ,孔洞量相对 1800 °C 试样变少、变小且趋圆.

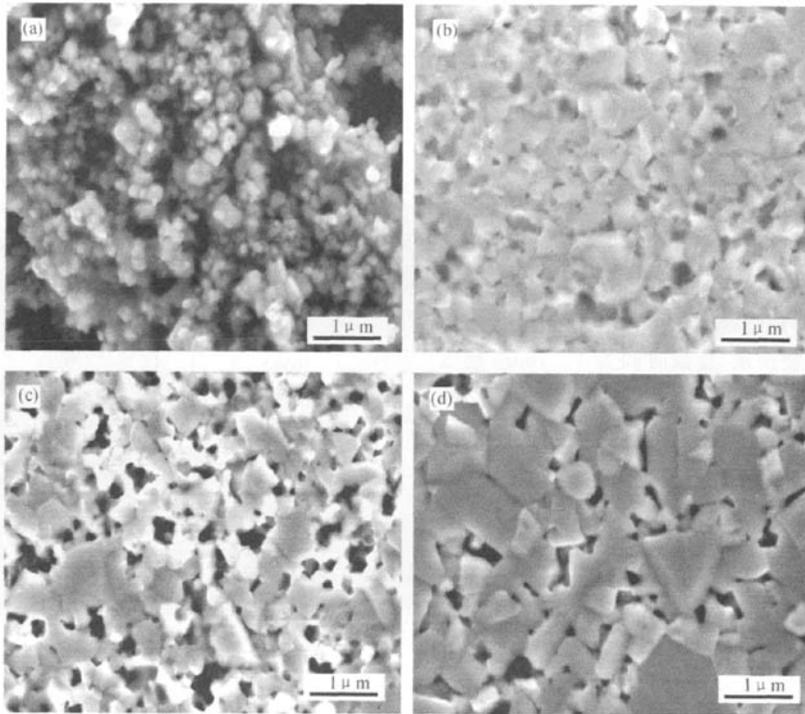


图 4 超细 WC 粉末 SPS 烧结后形貌图

(a)超细 WC 粉末; (b)1700 °C 烧结后; (c)1800 °C 烧结后; (d)1900 °C 烧结后

3 结 论

采用超细 WC 粉末和放电等离子烧结 (SPS) 方法,在 1700 °C 下制备出无粘结相纯碳化钨硬质合金材料;该材料的密度可达 15.626 g/cm^3 ,接近纯碳化钨密度,维氏硬度可达 2720 $\text{kg} \cdot \text{f}/\text{mm}^2$;在 1700 °C 下,无粘结相纯碳化钨硬质合金材料晶粒粒径为 200~300nm,与原料粉末粒径基本一致,再升高烧结温度后,出现晶粒长大及孔洞.

参考文献:

- [1] ENGQVIST H, BOTTOM G A, AXEN N, et al. Microstructure and abrasive wear of binderless carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(10): 2491-2496.
- [2] IMASATO S, TOKUMOTO K, KITADA T, et al. Properties of ultra fine grain binderless cemented carbide RCCFN [J]. Int J of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13:305-312.

[3] 罗锡裕. 放电等离子烧结材料的最新进展[J]. 粉末冶金工业, 2002, 11(6): 7-16.

粘结剂纳米 WC 硬质合金的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(2): 12-15.

[4] 张国珍, 王澈, 张久兴, 等. 配碳量对放电等离子烧结无

Ultrafine binderless tungsten carbide prepared by spark plasma sintering process

LUO Kai, CHEN Qiang, CAI Yi-xiang

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals Powder Metallurgy Research Institute, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Binderless tungsten carbide was prepared by spark plasma sintering (SPS) process, using ultra-fine pure WC powder. The density, Vickers Hardness and microstructure of sintered specimens were analysed in the paper. The experiment results showed that, after sintered at 1700 °C by SPS, the binderless tungsten carbide can get density of 15.626 g/cm³ and Vickers Hardness of 2720 kg · f/mm².

Key words: spark plasma sintering; SPS; WC; binderless tungsten carbide