

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0797 - 05

# 纳米晶 WC-10Co 复合粉末的烧结致密化行为<sup>①</sup>

曹顺华<sup>1</sup>, 林信平<sup>1</sup>, 李炯义<sup>1</sup>, 李元元<sup>2</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640)

**摘要:** 研究了机械合金化纳米晶 WC-10Co 复合粉末的真空烧结致密化行为和一般规律。结果表明: 烧结温度的提高和烧结时间的延长有利于样品的烧结致密化过程, 在 1 275~1 300 °C 致密化速度快, 在 1 300 °C, 15 min 左右致密化过程已基本完成; VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 等复合晶粒长大抑制剂含量的增加不利于致密化过程; 新型晶粒长大抑制剂 A 可以更有效地阻碍晶粒长大; 纳米晶 WC-10Co-0.8VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.2A 复合粉末压坯在 1 375 °C, 30 min 烧结条件下, 所得的密度为 14.48 g/cm<sup>3</sup>, 晶粒尺寸约为 180 nm。

**关键词:** 纳米晶硬质合金; 真空烧结; 烧结致密化; 晶粒长大; 抑制剂

中图分类号: TG 135.5

文献标识码: A

## Sintering densification behavior of nano-grained WC-10Co composite powders

CAO Shun-hua<sup>1</sup>, LIN Xin-ping<sup>1</sup>, LI Jiong-yi<sup>1</sup>, LI Yuan-yuan<sup>2</sup>

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

2. School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Vacuum sintering densification behavior of nanocrystalline WC-10Co composite powders produced by mechanical alloying was studied. The results show that the increments of sintering temperature and time promote densification process which is faster during 1 275 - 1 300 °C, and almost the whole densification can be achieved at about 1 300 °C after 15 min. The increasing content of VC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composite grain growth inhibitors is not beneficial to improving densification. The new grain growth inhibitor A was proved to inhibit grain growth more effectively. The density of 14.48 g/cm<sup>3</sup> and the grain size of about 180 nm can be achieved at 1 375 °C after 30 min from nano-grained WC-10Co-0.8VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.2A composite powders.

**Key words:** nano-grained cemented carbide; vacuum sintering; sintering densification; grain growth; inhibitor

纳米晶硬质合金的高强度和高硬度吸引了硬质合金技术界的极大关注<sup>[1, 2]</sup>。纳米晶 WC-Co 复合粉末的烧结是制备纳米晶硬质合金块体材料的关键<sup>[3]</sup>。在烧结过程中, 致密化和晶粒长大同时进行, 为了控制 WC 晶粒尺寸, 人们采用了诸如降低烧结温度<sup>[4-6]</sup>和添加过渡族元素碳化物作为晶粒长大抑制剂(如: VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TaC 等)<sup>[7-10]</sup>等方法, 但这些方法均不利于材料致密化<sup>[11]</sup>, 而纳米/超细硬

质合金性能对孔隙极为敏感<sup>[12]</sup>, 因此, 在控制晶粒长大同时, 减少及消除孔隙以获得全致密材料在纳米硬质合金烧结中将显得十分重要, 纳米晶 WC-Co 复合粉末的烧结致密化研究是我们合理确定烧结工艺的基础。

本文作者研究了机械合金化纳米晶 WC-10Co 复合粉末的烧结致密化行为和一般规律, 并考察了一种新型晶粒长大抑制剂的影响, 为纳米硬质合金

① 收稿日期: 2003 - 09 - 08; 修订日期: 2003 - 11 - 15 作者简介: 曹顺华(1965 -), 男, 教授, 硕士。  
通讯作者: 曹顺华, 教授; 电话: 0731 - 8830724; E-mail: shuacao@163.com

的开发提供了一些实验依据。

### 1 实验

实验采用的原料粉末有 WC 粉、Co 粉、VC 粉、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉以及一种新型晶粒长大抑制剂 A。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。激光粒度分析仪测试表明，机械合金化后粉末颗粒大小约为 0.5 μm。用 X 射线测量 WC 晶粒尺寸，数值为 20~ 40 nm。

表 1 粉料的成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical components of powders (mass fraction, %)

Sample No.	Co	VC+ Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	A	WC
1	10	0.4	0	Bal
2	10	0.8	0	Bal
3	10	1.2	0	Bal
4	10	1.6	0	Bal
5	10	0.8	0.1	Bal
6	10	0.8	0.2	Bal

球磨后，在粉末中掺入 1.5% 的石蜡。粉末经干燥后在内径为 10 mm 的模具内压制，压制压力为 200 MPa，压坯质量为 5 ± 0.2 g。用游标卡尺测量压坯径向尺寸。

压坯在普通 SL63-6B 真空电阻炉中烧结，保持真空度为 0.1 Pa。烧结温度为 1 275、1 300、1 325、1 350 和 1 375 °C；在每个温度点考察了不同烧结时间的影响，分别为 5、10、15、20 和 30 min。

压坯经过烧结后测量其密度和径向尺寸。烧结密度在精度为 10<sup>-4</sup> g 的 AEL-200 电子分析天平上用排水法测量，为了防止孔隙对结果的影响，采用石蜡封孔，密度计算公式由下式给出：

$$\rho = \rho_w \times m_0 / (m_1 - m_2)$$

式中 ρ 为烧结坯密度；ρ<sub>w</sub> 为水的密度；m<sub>0</sub> 为坯块在浸蜡前的质量；m<sub>1</sub> 为坯块在浸蜡后的质量；m<sub>2</sub> 为浸蜡坯块在水中的质量。

用游标卡尺测量烧坯径向尺寸，试样径向烧结收缩率按下式计算：

$$S = (1 - D_s / D_c) \times 100\%$$

式中 S 为烧结径向收缩率；D<sub>c</sub> 为压坯径向尺寸；D<sub>s</sub> 为烧结样品径向尺寸。烧结密度和收缩率是对 3 个样品测量后取平均值得到的。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 烧结温度和烧结时间对烧结致密化的影响

图 1、2 所示分别为不同的烧结温度、时间对 1<sup>#</sup> 样品烧结密度和烧结收缩率的影响。烧结密度和烧结收缩率随着烧结温度的提高而增加。由图 1、2 还可看出，在 1 275~ 1 300 °C 致密化速度比较快，收缩较明显，这可能是在这个温度范围内液相大量出现，有利于溶解-析出和颗粒重排列的进行。可见晶粒细化引起的合金共晶点降低效果较明显(普通硬质合金共晶点为 1 320 °C<sup>[13]</sup>)；在 1 300~ 1 375 °C 这个温度范围内，曲线较为平缓，尤其对于 15、20、30 min 烧结时间的曲线，这点表现得更加明显。这说明纳米晶粉末活性高，在 1 300 °C，15 min 左右基本完成了致密化，相对密度达到 98%，

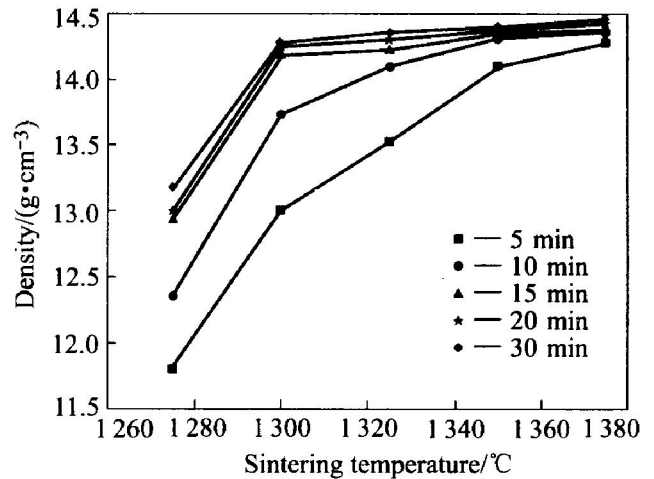


图 1 烧结温度、时间对烧结密度的影响

Fig. 1 Effects of sintering temperature and time on density

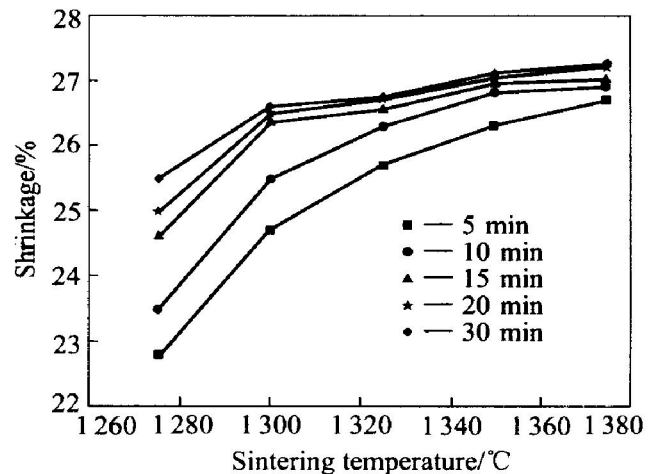


图 2 烧结温度、时间对烧结收缩率的影响

Fig. 2 Effects of sintering temperature and time on shrinkage rate

这与文献[14]报导的结果相吻合(该文献认为, 含有抑制剂 VC 的纳米晶 WC-Co 复合粉末在液相出现温度下烧结 15 min 才可致密); 在 1 375 °C, 30 min 时, 烧结密度可达 14.46 g/cm<sup>3</sup>, 烧结收缩率达 27.2%。

关于烧结温度和时间对纳米晶硬质合金粉末烧结致密化行为的影响, 可由 Enner 致密化关系式<sup>[15]</sup>来说明

$$\Delta L/L_0 = K \cdot \exp(-59\,000/RT) \cdot d^m \cdot t \quad (1)$$

式中  $\Delta L/L_0$  为相对长度收缩率;  $R$  为气体常数;  $T$  为烧结温度;  $t$  为烧结时间指数;  $K$  为速度常数;  $d$  为颗粒度;  $m$  为与温度有关的指数(在 1 190 ~ 1 480 °C 范围内其平均值为 -2/3)。由式(1)知道, 随着烧结温度和烧结时间的增加, 烧结收缩愈加明显。另外, 根据该理论, 颗粒越小, 烧结收缩率越大, 颗粒度对烧结收缩的影响显著, 这点很适合于纳米(晶)硬质合金粉末体系。

## 2.2 抑制剂对烧结致密化的影响

### 2.2.1 VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合抑制剂

图 3、4 显示了 VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合晶粒长大抑制剂对致密化的影响, 烧结条件为 1 375 °C, 30 min。抑制剂含量增加, 烧结密度和收缩率都下降, 密度由 14.46 g/cm<sup>3</sup> 下降到 14.37 g/cm<sup>3</sup>; 相应的, 收缩率由 27.2% 降到 26.5%。这是由于抑制剂溶解在液相钴里, 阻碍了 WC 在液相中的溶解-析出过程, 进而使烧结密度降低, 收缩率减小。可见, 对于普通的真空烧结, 通过大量增加抑制剂含量的做法并不可取。这是因为增加抑制剂含量提高了材料孔隙度, 并且 VC 和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 皆为脆性碳化物, 不利于提高硬质合金的综合性能<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2 新型抑制剂 A

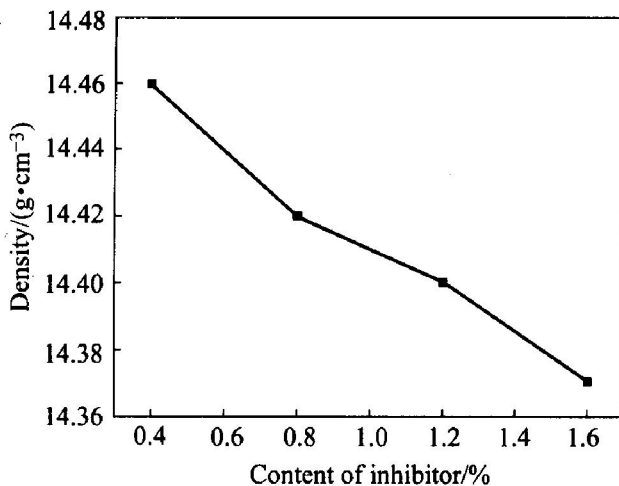


图 3 抑制剂对烧结密度的影响

Fig. 3 Effect of inhibitor content on density

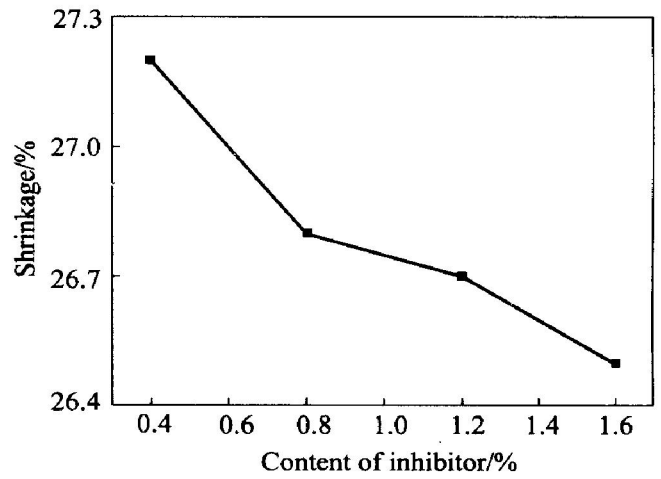


图 4 抑制剂对收缩率的影响

Fig. 4 Effect of inhibitor content on shrinkage rate

2<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 样品在不同的温度下烧结 30 min, 相应的致密化曲线图由图 5、6 给出。5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 样品在 2<sup>#</sup> 样的基础上添加了新型晶粒长大抑制剂 A。由图 5、6 可明显看出, 添加了 A 的试样的致密化程度比未添加的好, 在较低的温度下, 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 样品已经具有较高的密度, 这将更有利于硬质合金烧结过程中的晶粒长大控制。在 1 375 °C 时含有 A 的试样烧结密度均达到了 14.48 g/cm<sup>3</sup>, 而 2<sup>#</sup> 试样密度只有 14.42 g/cm<sup>3</sup>。实验中, 添加 A 提高了样品的致密化程度。这主要是由于 A 属于一种惰性物质, 既不会与 WC 形成固溶体, 也不会溶解在钴中。但钴对纳米 A 颗粒又具有良好的润湿性。通过机械合金化后, A 能够均匀地分布在晶界上, 减小了粉末颗粒在升温阶段的纳米 WC 间的接触程度, 阻碍了晶粒长大, 有利于在烧结过程中纳米结构保

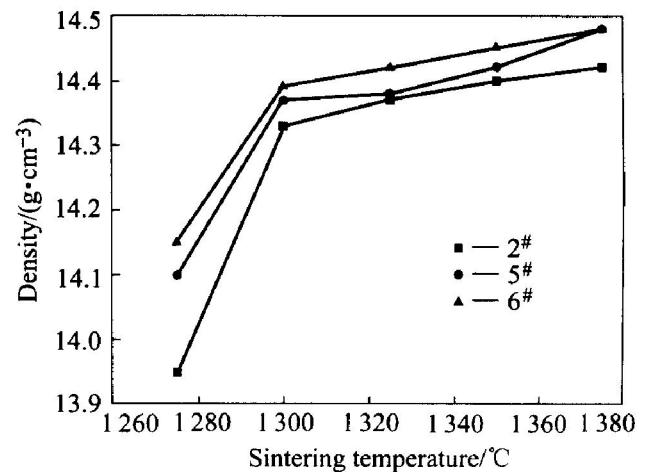


图 5 2<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup> 样品的烧结密度比较

Fig. 5 Comparison of densities of samples No. 2, 5 with 6

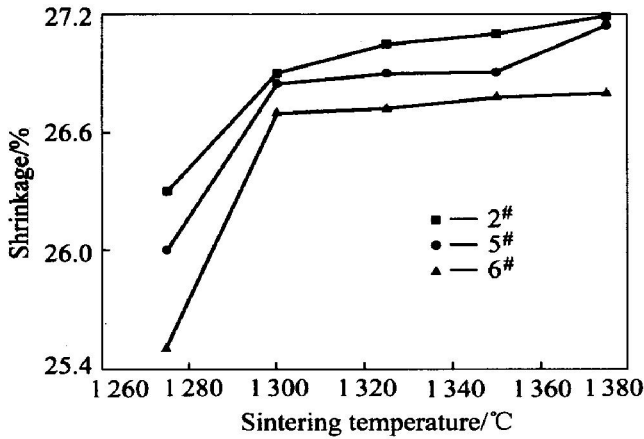


图6 2#、5#、6#样品的收缩率比较

Fig. 6 Comparison of shrinkage rates of samples No. 2, 5 with 6

持。其结果，一方面降低了烧结体系出现液相的温度，另一方面便于纳米 WC 晶粒局部调整位置，降低了液相烧结时的颗粒重排阻力。由图 5、6 还可以发现，适量增加 A 的含量(0.1%~0.2%)有利于致密化。

值得一提的是，新型抑制剂 A 对 WC 晶粒长大抑制机理与过渡族元素碳化物有所不同。由于 A 属于惰性物质，机械合金化后能够均匀地分布在晶界上，有效地阻碍 WC 晶粒长大；而过渡族元素碳化物主要溶解在液相钴中，从而降低 WC 在 Co 中的溶解度，进而阻碍 WC 在液相中的溶解-析出过程<sup>[16]</sup>。

### 2.3 扫描电镜分析微观组织

图 7 所示为 2# 样品在 1375 °C, 30 min 烧结条件下的 SEM 微观组织，对应的样品密度为 14.42 g/cm<sup>3</sup>。图中组织以粗晶为主，并且大小分布不均匀，VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 复合晶粒长大抑制剂抑制效果有限，在长时间高温烧结条件下，晶粒迅速长大。可见，采用传统的过渡族碳化物晶粒长大剂很难制备小于 0.2 μm 的硬质合金，而只能规模化生产晶粒度小于 0.4 μm 的硬质合金。

图 8 所示为 6# 样品在 1375 °C, 30 min 烧结条件下的 SEM 微观组织，对应的样品密度为 14.48 g/cm<sup>3</sup>，WC 晶粒细小且均匀，采用线切割法测得晶粒大小约为 180 nm。

由图 7、8 可见，6# 样品烧结微观组织细小且分布均匀，而 2# 样品晶粒粗大且大小分布不均，这说明在长时间高温烧结条件下 6# 样品稳定性比 2# 样品好。6# 样品只是在 2# 样品成分的基础上添加

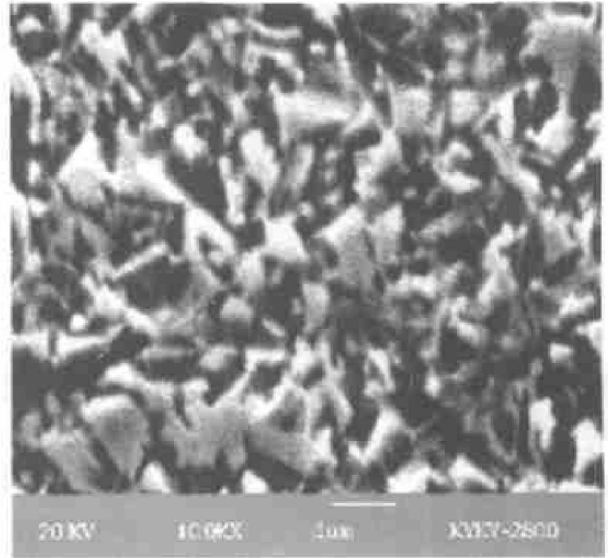


图7 2#样品 SEM 微观组织

Fig. 7 SEM micrograph of sample No. 2

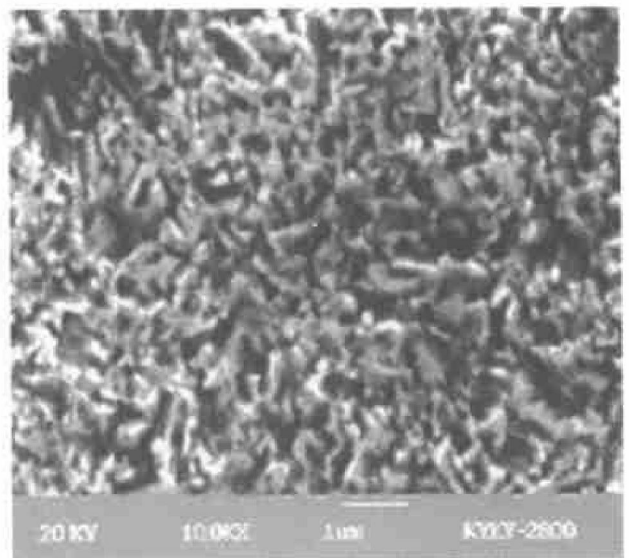


图8 6#样品 SEM 微观组织

Fig. 8 SEM micrograph of sample No. 6

了 0.2% 新型晶粒长大抑制剂 A，A 能够均匀分布在晶界上，有效控制长时间高温烧结条件下的晶粒长大，改善了组织分布。同时还应注意到，由于新型抑制剂 A 的影响，WC 晶粒定向生长的趋势明显，这将有利于提高合金性能。

上述结果表明，新型晶粒长大抑制剂 A 的成功开发为纳米结构硬质合金制备创造了便利条件。不含 A 的纳米晶粉末在 1300 °C, 15 min 烧结条件下已经具有了相当高的密度(如图 1、2)，而 A 具有优良的对晶粒长大的抑制效果(如图 7、8)，降低了液相出现温度(如图 5、6)，可见 A 较好地解决了致密化和控制晶粒长大之间的矛盾。若在此基础上引入低压烧结等特殊的烧结工艺，进一步降低烧结温度、减少烧结时间和提高烧结密度，制备出全致密

的纳米结构的硬质合金块体材料将不再是难题。

### 3 结论

1) 烧结温度的提高和烧结时间的延长有利于样品的烧结致密化过程, 在 1 275~ 1 300 °C 致密化速度快, 在 1 300 °C, 15 min 左右致密化过程已基本完成。

2) VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 等复合晶粒长大抑制剂含量的增加不利于致密化过程。

3) 新型晶粒长大抑制剂 A 能够均匀地分布在晶界上, 有效地阻碍晶粒长大, 进而降低出现液相的温度, 较好地解决了烧结致密化和晶粒长大控制之间的矛盾。

4) 纳米晶 WC-10Co-0.8VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.2A 复合粉末压坯在 1 375 °C, 30 min 烧结条件下, 所得的密度为 14.48 g/cm<sup>3</sup>, 晶粒尺寸约为 180 nm。

### REFERENCES

- [1] Tracey V A. Nickel in hardmetals [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1992, 11(1): 1-37.
- [2] 王辉平. 纳米技术与硬质合金[J]. 中国钨业, 2001, 16(2): 105-114.  
WANG Hui ping. Nanotechnology and cemented carbide [J]. China Tungsten, 2001, 16(2): 105-114.
- [3] Kim B K, Ha G H, Lee D W. Sintering and microstructure of nanophase WC/Co hardmetals [J]. Journey of Materials Processing Technology, 1997, 63: 317-321.
- [4] Azcona A, Ordonez J M, Sanchez F C. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 4189-4195.
- [5] Laptov A V, Ponomarev S S, Ochkas L F. Structural features and properties of alloy 84% WC-16% Co, obtained by hot pressing in the solid and liquid phase I — effect of the temperature at which the specimens are prepared on their density and structure [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, 39(11-12): 608-618.
- [6] Cha S I, Hong S H, Kim B K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders [J]. Mater Sci Eng A, 2003, A351: 31-38.
- [7] Yamamoto Y, Ikuhara Y, Watanabe T, et al. High resolution microscopy study in Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-doped WC-Co [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3885-3890.
- [8] Lay S, Hamar-Thibault S, Lackner A. Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> doped WC-Co cermets by HREM and EELS [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002, 20: 61-69.
- [9] Kim B K, Ha G H, Lee G G, et al. Structure and properties of nanophase WC/Co/VC/TaC hardmetal [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9: 233-236.
- [10] Arenas F, de Arenas I B, Ochoa J, et al. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC-Co sintered cemented carbides [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17: 91-97.
- [11] 吴恩熙, 雷贻文. 超细硬质合金中晶粒长大抑制剂的作用 [J]. 硬质合金, 2002, 19(3): 136-139.  
WU En xi, LEI Yi wen. Effect of inhibitor on ultrafine grained cemented carbides [J]. Cemented Carbide, 2002, 19(3): 136-139.
- [12] 郭荫芳. “双高”超细合金的研制 [J]. 硬质合金, 2000, 17(4): 214-220.  
WU Yin fang. Manufacture of “both high” ultrafine cemented carbide [J]. Cemented Carbide, 2000, 17(4): 214-220.
- [13] Porat R, Berger S, Rosen A. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides [J]. Nanostructured Materials, 1996, 7(4): 429-436.
- [14] Fang Z G, Eason J W. Study of nanostructured WC-Co composites [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13: 297-303.
- [15] 王社权. 影响硬质合金性能的几个因素 [J]. 硬质合金, 2000, 17(1): 9-12.  
WANG She quan. Effects on the properties of Cemented Carbide [J]. Cemented Carbide, 2000, 17(1): 9-12.

(编辑 彭超群)