

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0276-04

火花等离子烧结技术制备的 WC/Co 纳米硬质合金^①

谭兴龙¹, 邱绍宇², 何文艳¹, 雷代富¹, 任大鹏¹

(1. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900; 2. 中国核动力研究院, 成都 610041)

摘要: 研究了火花等离子烧结工艺与 YG10、YG12 两种纳米硬质合金性能的关系。然后采用火花等离子烧结技术制备了硬质合金功能梯度材料, 该材料由纳米 WC/10% Co、纳米 WC/12% Co、微米 WC/15% Co 混合粉以及不锈钢圆片烧结而成。显微硬度压痕显示该材料各层间的应力较小。

关键词: 火花等离子烧结; WC/Co 硬质合金; 功能梯度材料

WC/Co nano hardmetal materials made by spark plasma sintering technology

TAN Xing-long¹, QIU Shao-yu², HE Wen-yan¹, LEI Dai-fu¹, REN Da-peng¹

(1. Chinese Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The density, hardness and fracture toughness of YG10, YG12 nano hardmetals prepared by different spark plasma sintering processes were measured. A functionally graded material(FGM) was also produced by spark plasma sintering technology(SPS), and sintering powders of nano WC/10% Co, nano WC/12% Co, micro WC/15% Co and disk of stainless steel. The SPS processing led to FGM free of internal stress, which was measured using Vickers indentations.

Key words: spark plasma sintering; WC/Co hardmetal; functionally graded materials

硬质合金, 如 WC/Co 系合金, 由于具有优良的耐磨性和较高的硬度和强度, 已被广泛应用于切削工具等。对 WC/Co 系合金而言, 合金的强度与 WC 晶粒之间的平均自由程有关。为提高合金的强度, 常可增加其钴含量或增大 WC 晶粒, 这种方法虽然可以提高合金的强度, 但会降低合金的耐磨性和硬度。最近的一些研究^[1~5]表明, 采用纳米 WC/Co 粉末制备纳米或超细硬质合金, 不仅可以提高合金的强度, 而且可以提高合金的硬度和耐磨性。

纳米材料制备的关键在于如何保持原始粉末的纳米结构。火花等离子烧结技术由于具有一些与常规烧结方法不同的特点, 在纳米材料烧结领域正得到广泛的应用。火花等离子烧结技术采用脉冲电流加热, 在烧结过程中, 纳米颗粒之间产生等离子体, 从而激活纳米颗粒的表面, 有利于消除表面氧

化物的影响, 降低烧结温度。同时该工艺中升降速度快, 烧结时间短, 有利于保留纳米尺寸和亚稳定结构。因此, 等离子烧结技术特别适用于纳米材料的烧结。本文作者采用火花等离子烧结技术, 制备了硬质合金和硬质合金功能梯度材料, 并研究了材料的组织和力学性能。

1 实验

1.1 原始粉末

YG15 粉末为费氏粒度 2 μm 左右的常规 WC、Co 复合粉末。YG12、YG10 为采用喷雾干燥转换法制备的 WC、Co 复合粉, 由 100 μm 左右的粉末复合成 20 μm 左右的颗粒, 粉末的流动性好, 其微

① 作者简介: 谭兴龙(1967-), 男, 高级工程师。

通讯作者: 谭兴龙, 高级工程师; 电话: 0816-3625649; E-mail: xinglongtan@hotmail.com

观形貌见图 1。不锈钢圆片采用 1Cr18Ni9Ti。

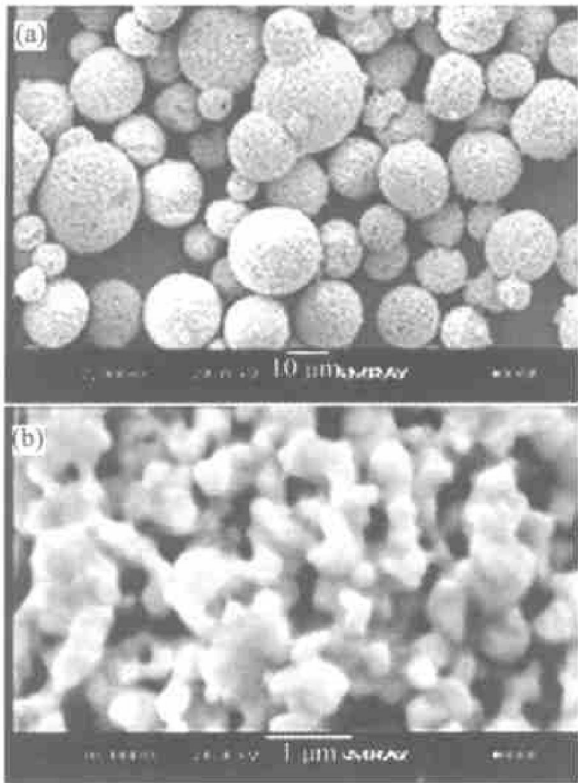


图 1 WC/Co 复合粉末的 SEM 像
(a) 一复合粉末粒子的低倍 SEM 像;
(b) 一粉末粒子的高倍 SEM 像

1.2 火花等离子烧结 (SPS)

采用 SPS3.20-MK-V 型火花等离子烧结设备, 在压力为 30 MPa, 真空度小于 0.1 Pa 的条件下烧结, 研究了 YG15 混合粉、YG10、YG12 复合粉的 SPS 烧结样品的相对密度与烧结温度的关系, 确定了各种材料的烧结条件。

1.3 硬质合金功能梯度材料设计

采用粉末烧结法制备了硬质合金功能梯度材料, 该材料共分 4 层, 各层采用的粉末分别为: 第 1 层为不锈钢圆片, 第 2 层为 YG15(2 μm), 第 3 层为 YG12(100 nm), 第 4 层为 YG10(100 nm)。这种功能梯度材料具有成分梯度和晶粒尺寸梯度, 硬质合金功能梯度材料示意图见图 2。

硬质合金功能梯度材料的烧结采用专门设计的烧结模具, 在高度方向产生温度梯度, 变化范围为 1 000~1 300 $^{\circ}\text{C}$, 烧结条件为压力 30 MPa, 真空度小于 0.1 Pa。

1.4 分析检测

采用 AMRAY 1845FE 型场发射扫描电镜, 分析了原始粉末、SPS 烧结样品的形貌。检测了 SPS

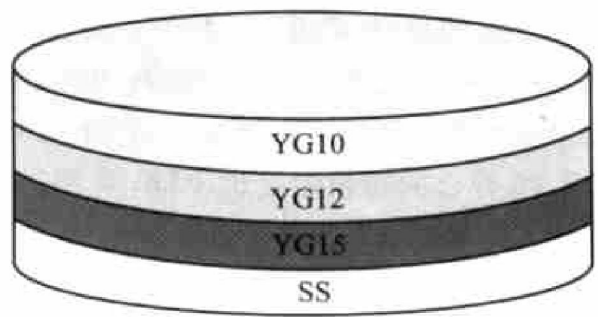


图 2 硬质合金功能梯度材料示意图

烧结样品的密度; 采用三点弯折法检测样品(5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 30 mm)的横向断裂强度; 采用 HR150DT 型电动洛氏硬度计测试样品的硬度。

2 结果与讨论

2.1 起始烧结温度

该火花等离子烧结设备能显示起始烧结温度。纳米粉末(YG12、YG10)的起始烧结温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 而常规粉末(YG15)的起始烧结温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 左右。起始烧结温度低, 表明火花等离子烧结能促进烧结过程, 降低烧结温度。

2.2 烧结温度、保温时间与相对密度的关系

烧结温度、保温时间与相对密度的关系见图 3。研究表明, 纳米粉末 YG12、YG10 的烧结温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 保温时间 2~3 min 较合适, 保温时间过长对增加密度没有影响。常规粉末 YG15 的烧结温度为 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 也较其正常烧结温度(1 350 $^{\circ}\text{C}$)低, 表明火花等离子烧结能较大幅度地降低烧结温度。

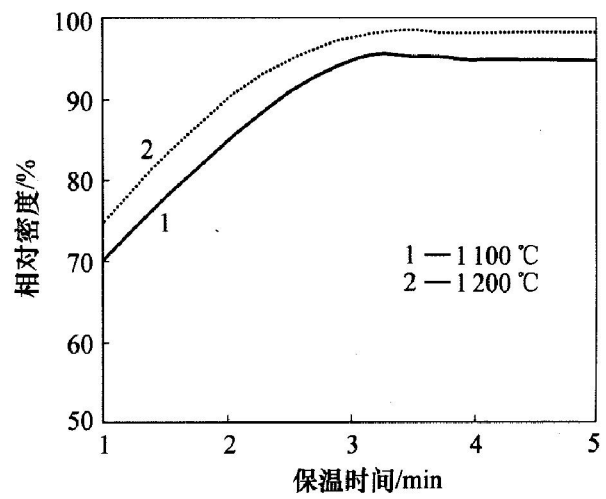


图 3 相对密度与保温时间的关系

2.3 材料的组织和力学性能

硬质合金的性能见表 1。由于升降温速度快, 烧结时间短, 采用火花等离子烧结技术烧结材料有利于保留材料的纳米尺寸和亚稳定结构。烧结方式不同, YG10 合金的断裂强度也不同, 采用火花等离子烧结技术制备的样品, 其断裂强度为 3 400 MPa; 而采用真空烧结的样品, 断裂强度为 2 000 MPa。SPS 样品的硬度也相应提高。

表 1 样品的物理性能和力学性能

样品	合金成分/ %		硬度 ¹⁾	断裂强度/ MPa	密度/ (g·cm ⁻³)
	WC	Co			
YG10 ²⁾	90	10	92.3	3 400	14.8
YG10 ³⁾	90	1091	2 000	14.7	
YG12 ²⁾	88	12	92	3 400	14.2
YG15 ²⁾	85	15	88	3 700	14.0

1) 一硬质合金功能梯度材料各层的硬度;
2) 一火花等离子烧结;
3) 一真空烧结, 1 340 ℃

硬质合金功能梯度材料的成分、硬度、强度均呈梯度变化。同时, 材料的晶粒尺寸也呈梯度变化, 第 3、第 4 层的晶粒尺寸为 300~ 500 nm, 第 2 层为常规硬质合金, 晶粒尺寸为 2 μm 左右, 结果如图 4 所示。各层之间的结合良好, 采用 HR150DT 型电动洛氏硬度计对各层结合面进行了硬度测试, 留下的压痕照片显示压痕变形均匀, 各层间的应力较小, 结果如图 5 所示。采用能谱线扫描(EDS)对

各层界面附近进行线扫描, 发现不锈钢-YG15、YG15-YG12、YG12-YG10 之间存在一定宽度的过渡层, 如图 6 所示。

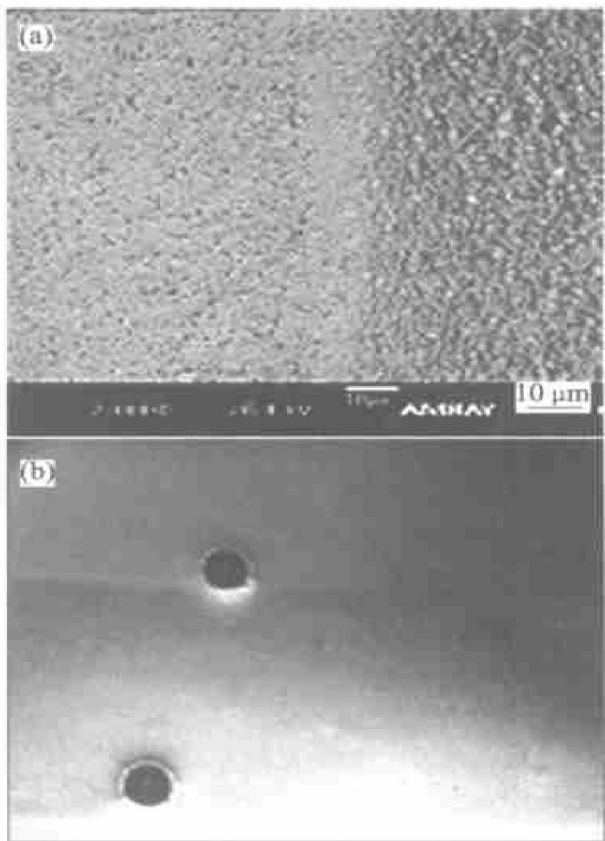


图 5 硬质合金之间的界面形貌

(a) 一硬质合金之间的结合面;
(b) 一硬质合金的各层界面附近的硬度压痕

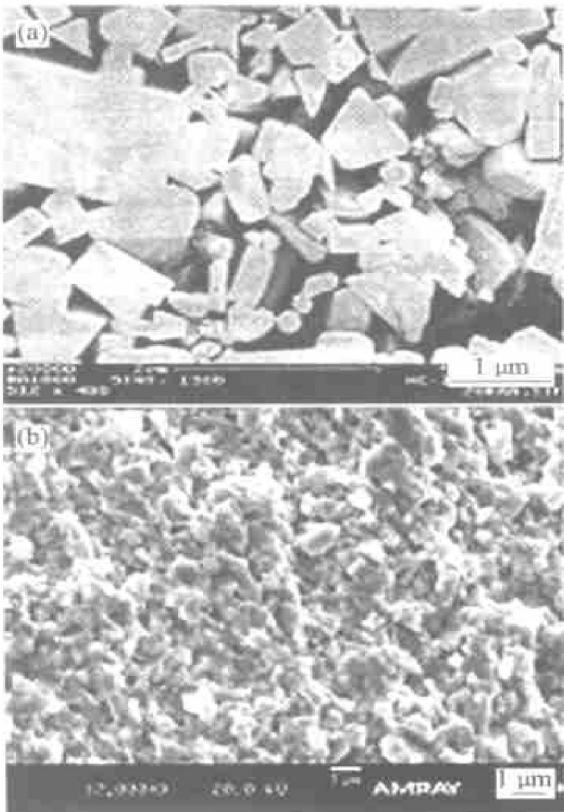


图 4 合金 YG15(a) 和 YG12(b) 的 SEM 像

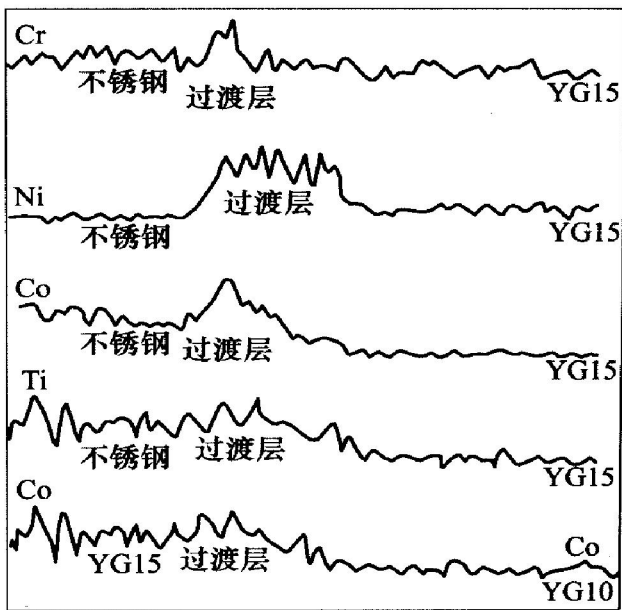


图 6 硬质合金各层界面间的元素线扫描曲线

3 结论

采用火花等离子烧结技术能制备具有成分、组

织、硬度和强度梯度的硬质合金功能梯度材料。由该技术制备的硬质合金同时具有较好的强度和硬度, 且较好地保持了材料的纳米尺寸和亚稳定结构。

参考文献

- [1] Goren-Muginstein G R, Berger S, Rosen A. Sintering study of nanocrystalline tungsten carbide powders [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(5): 795.
- [2] Jia K, Fisher T E, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(5): 875.
- [3] Arato P, Bartha L, et al. Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(2): 245.
- [4] Ungar T, borbely A. Particle size, size distribution and dislocations in nanocrystalline tungsten carbide [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(1): 103.
- [5] Fang Zhǎng, Eason J W. Study of nanostructured WC-Co composites [J]. Int J of Refractory Metals and Hard Metals, 1995, 13: 297.

(编辑 龙怀中)