

[文章编号] 1004- 0609(2002) 03- 0442- 06

WC 粉末 X 射线衍射的粒度效应^①

陈士仁, 吴冲浒, 张守全

(厦门金鹭特种合金有限公司 技术研究与发展中心, 厦门 361006)

[摘 要] 用 X 射线衍射研究粒度 10.86~ 0.124 μm 系列 WC 粉末的粒度效应。随粒度变小, 衍射线线形发生明显变化, 从敏锐到极其漫散。亚微米级粒度的 WC 粉末谱线半高宽随粒度变细显著变化, 半高宽是度量粒度效应的主要指标, 而对于微米级粒度的粒度效应则可应用谱线背底宽度来衡量。极细和超细粒度 WC 粉末衍射谱线的 2 θ 位置明显偏离平衡位置, 这与临近纳米粒度有关。WC 粉末衍射强度也随粒度产生明显变化, 衍射强度随粒度变细的变化规律与半高宽的规律呈反转对应关系。应用 WC 粉末 X 射线衍射的粒度效应, 尤其是谱线宽化的规律作为评定亚微米级 WC 粉末粒度尤其是极细和超细粒度, 是有应用前景的。

[关键词] WC 粉末; 粒度; 粒度效应; X 射线衍射; 谱线宽化

[中图分类号] TG135

[文献标识码] A

根据应用的需要, WC 粉末的研制向超粗($10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$) 和超细($10^{-1} \mu\text{m}$ 至纳米级) 两个方向发展。WC 粉末粒度可划分为微米($> 1 \mu\text{m}$), 亚微米($10^{-1} \mu\text{m}$) 和纳米($< 100 \text{ nm}$) 3 类。在亚微米中 $< 0.5 \mu\text{m}$ 的粉末又可分为极细粉末和超细粉末。美国道化学公司把超细(Superfine) 和极细(Ultrafine) WC 粉末分别定义为能够生产平均粒度为 0.2~ 0.3 μm 和 0.4~ 0.5 μm 的 WC/Co 构件的 WC 粉末^[1]。有人把亚微米(Submicron) 专指粒度为 0.5~ 1 μm ^[2], 也有其它划分意见^[3, 4]。WC 粉末的粒度与 WC-Co 合金中 WC 的粒度是两个不同的概念。在制备 WC-Co 合金时, 即便是添加颗粒长大抑制剂, WC 粉末在高温烧结过程中必然出现颗粒长大。有人提出, 由于细粉末巨大的表面能和不连续长大及局部长大机制, WC-Co 硬质合金中 WC 颗粒尺寸存在一个低限, 这个极限值的 WC 平均粒度范围是 200~ 300 nm^[2], 再细的 WC 粉末也不可能生产出低于这个极限粒度的 WC-Co 合金。必须指出, 粉末 WC 的颗粒尺寸乃至 WC-Co 硬质合金中 WC 的颗粒尺寸应称为粒度, 而不应叫做“晶粒度”, 因为每个 WC 颗粒并非都是单晶体。本研究中把极细和超细的概念直接引用到 WC 粉末上。

亚微米粒度, 尤其是极细和超细粒度的 WC 粉末制备的 WC-Co 硬质合金具有许多优越的性能, 获得生产者的极大重视。许多人研究了粒度对力学性能、物理性能和工艺性能的影响^[3~ 10]。为了了解 WC 粒度对宏观性能贡献的本质, 必须研究 WC 的

粒度效应, 这是本研究的目的。研究中用 X 射线衍射方法研究系列 WC 粉末粒度对 X 射线衍射谱线的影响及相应的参数变化。

1 实验

1.1 样品

实验样品从厦门金鹭特种合金有限公司生产成品中提取, 分成两组, 如表 1 所示。

表 1 样品与粒度

Table 1 Specimens and particle sizes

Specimen No.	Average particle size/ μm	Specimen No.	Average particle size/ μm
1—1	10.80	2—1	0.543
1—2	8.65	2—2	0.370
1—3	6.46	2—3	0.309
1—4	3.61	2—4	0.282
1—5	2.13	2—5	0.243
1—6	0.86	2—6	0.184
1—7	0.65	2—7	0.175
1—8	0.51	2—8	0.146
1—9	0.40	2—9	0.124
1—10	0.20		

1.2 粒度的测定方法

第 1 组样品的粒度除 No. 1—9 和 No. 1—10 外, 均用费氏法测定。第 2 组样品采用扫描电镜

① [收稿日期] 2001- 07- 13; [修订日期] 2001- 10- 15

[作者简介] 陈士仁(1936-), 男, 教授。

(S-3000N) 法测定, 每个样品测定颗粒数 200 个, 用经典统计方法统计计算算术平均粒度。

1.3 X 射线衍射

实验用 X 射线衍射仪为 Rigaku Rotaflex D/max-e, 辐射为 CuK_{α1}, λ= 1.540 51 Å 采用台阶扫描, 步进为 0.01°, 扫描速度为 2°/min, 观察 WC 低角度(100)、中角度(102)和高角度(211)3 条谱线随粒度的变化。在 CuK_{α1}辐射下该 3 条谱线的标准 2θ 值分别为 35.63°, 77.10°和 117.29°。测定和计算谱线半高宽、谱线(背底)宽度、谱线 2θ 位置和谱线强度。谱线半高宽系由谱线去除背底高度后计算得出, 谱线宽度为谱线在背底处的宽度。2θ 和强度数值由衍射仪记录给出。

实验分两组进行, 第一组实验主要观察微米和 > 0.5 μm 的亚微米的粒度效应, 第二组实验侧重考察超细和极细粒度效应。

2 实验结果

表 2 所列为谱线数据, 图 1~ 4 所示为实验的综合结果。

2.1 衍射线线形

将 19 种不同粒度 WC 粉末的低、中、高角度共 57 条衍射谱线汇集成套叠图(图 1 和图 2), 综合显示颗粒尺寸对线形的影响。在微米范围内, 谱线正常敏锐(图 1), < 1 μm 的亚微米谱线, 随粒度变小, 谱线逐渐宽化和漫散, < 0.543 μm 的极细和超细粉末的谱线显著宽化(图 2 和图 1), 呈现“馒头”峰直至谱线几乎与背底交融(图 2(b), (c))。低角度谱线(图 1(a)和图 2(a)), 随粒度变小宽化较慢, 而高角度谱线(图 1(c)和图 2(c)), 随粒度变细明显宽化。粒度对高角度谱线线形影响十分显著, 高角度谱线更能显示 WC 粉末的粒度效应。

2.2 半高宽

微米级的 WC 粉末, 其衍射线半高宽基本上一致, 没有大的差异(图 3(a)), 但是粒度达到亚微米级, 则半高宽显著增加。高角度谱线半高宽增加的趋势比低角度谱线明显。当粒度进入极细和超细范围, 半高宽随粒度变细增加十分明显(图 4(a)和图 3(a)), 同样也是高角度谱线比低角度谱线明显。注意到粒度小于 0.370 μm, 半高宽随粒度并不呈连续变化而是起伏式变化(图 4(a))。

表 2 WC 粉末的衍射数据
Table2 Data of X-ray diffraction for WC powder

Specimen No.	Particle size/μm	FWHM / (°)	Full width/ (°)	2θ/ (°)	Intensity / cps
(100), 2θ ₀ = 35.63°					
1—1	10.80	0.095	0.811	35.640	2 984
1—2	8.65	0.105	0.842	35.640	3 430
1—3	6.46	0.099	0.905	35.640	3 683
1—4	3.61	0.101	1.158	35.640	6 320
1—5	2.13	0.110	1.263	35.640	7 450
1—6	0.86	0.143	1.347	35.640	5 681
1—7	0.65	0.215	1.579	35.610	5 082
1—8	0.51	0.295	1.684	35.620	3 821
1—9	0.40	0.253	1.811	35.600	4 290
1—10	0.20	0.274	1.895	35.620	4 112
(102), 2θ ₀ = 77.10°					
1—1	10.80	0.113	1.127	77.120	789
1—2	8.65	0.113	1.183	77.120	1 101
1—3	6.46	0.099	1.211	77.120	1 351
1—4	3.61	0.113	1.324	77.120	1 430
1—5	2.13	0.135	1.380	77.120	1 397
1—6	0.86	0.197	1.662	77.110	953
1—7	0.65	0.301	1.696	77.050	896
1—8	0.51	0.479	1.747	77.070	660
1—9	0.40	0.417	1.887	77.040	676
1—10	0.20	0.451	1.972	77.090	692
(211), 2θ ₀ = 117.29°					
1—1	10.80	0.166	1.662	117.310	957
1—2	8.65	0.169	1.718	117.300	1 052
1—3	6.46	0.141	1.887	117.320	1 192
1—4	3.61	0.183	1.916	117.320	1 131
1—5	2.13	0.214	2.000	117.320	1 135
1—6	0.86	0.383	2.113	117.330	692
1—7	0.65	0.479	2.282	117.280	709
1—8	0.51	0.761	2.761	117.390	541
1—9	0.40	0.723	3.042	117.240	595
1—10	0.20	0.817	3.014	117.380	552
(100), 2θ ₀ = 35.63°					
2—1	0.543	0.168	0.674	35.570	2 099
2—2	0.370	0.189	0.674	35.600	1 909
2—3	0.309	0.232	0.716	35.620	1 470
2—4	0.282	0.179	0.737	35.640	2 244
2—5	0.243	0.179	0.768	35.720	1 980
2—6	0.184	0.200	0.842	36.610	1 640
2—7	0.175	0.242	0.895	35.640	1 411
2—8	0.146	0.221	1.074	35.670	1 661
2—9	0.124	0.247	1.158	35.620	1 068
(102), 2θ ₀ = 77.10°					
2—1	0.543	0.296	0.915	77.060	428
2—2	0.370	0.282	0.946	77.070	405
2—3	0.309	0.296	0.958	77.100	338
2—4	0.282	0.211	1.014	77.100	484
2—5	0.243	0.239	1.085	77.180	462
2—6	0.184	0.310	1.268	77.080	375
2—7	0.175	0.394	1.324	77.060	326
2—8	0.146	0.403	1.479	77.090	383
2—9	0.124	0.479	1.803	*	*
(211), 2θ ₀ = 117.29°					
2—1	0.543	0.411	0.930	117.300	383
2—2	0.370	0.423	0.958	117.310	354
2—3	0.309	0.467	1.014	117.210	283
2—4	0.282	0.439	1.099	117.370	395
2—5	0.243	0.507	1.268	117.400	361
2—6	0.184	0.507	1.521	117.390	320
2—7	0.175	0.535	1.606	117.372	234
2—8	0.146	0.507	1.690	117.310	331
2—9	0.124	0.817	1.887	117.225	*

* —谱线极漫散, 显示不出数据。

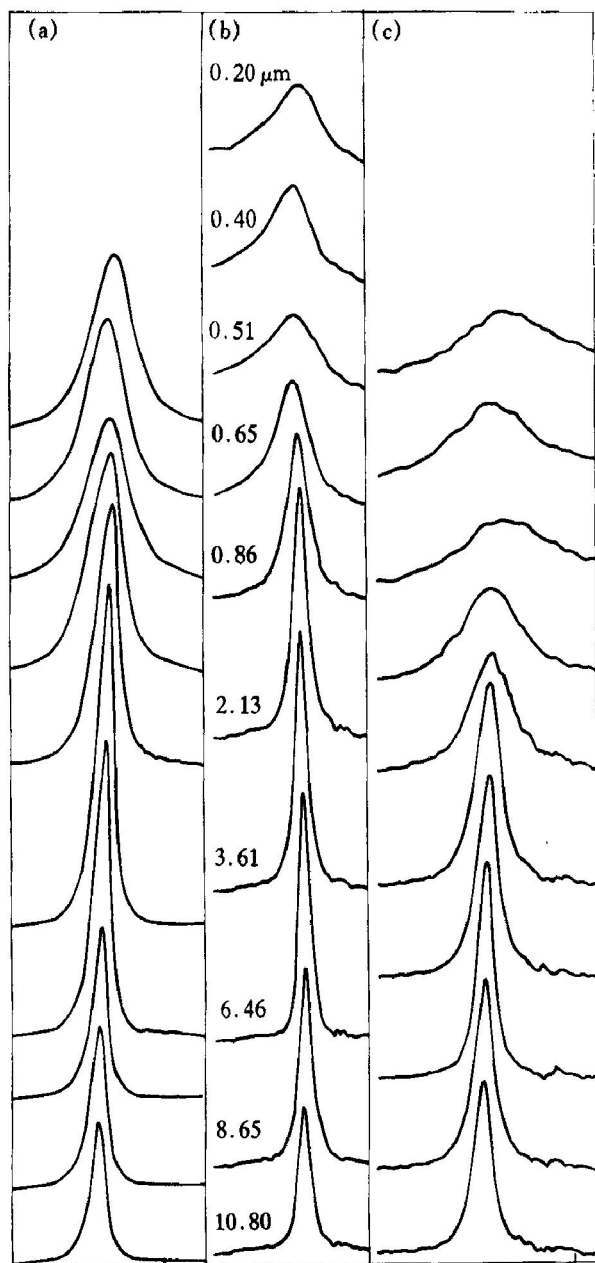


图 1 WC 粒度对衍射线线形的影响(第 1 组样品)

Fig. 1 Variation of X-ray diffraction profiles with WC powder particle size(1st series specimens)
(a) $-(100)$; (b) $-(102)$; (c) $-(211)$

2.3 谱线(背底)宽度

与半高宽比较,在微米粒度范围就可以看到谱线宽度随粒度减小而明显增大(图 3(b)),高角度谱线比低角度谱线明显。可以用谱线背底宽度来衡量微米级粒度对谱线宽化的影响。在微米级粒度范围已可看到谱线呈现一定程度的漫散。在亚微米级粒度范围,谱线宽度随粒度变细迅速变宽(图 4(b)和图 3(b)),谱线极度漫散。

2.4 谱线 2θ 位置

微米范围的 WC 粉末 3 条低、中、高谱线的 2θ 位置与标准粉末衍射卡片的平衡位置基本一致(图

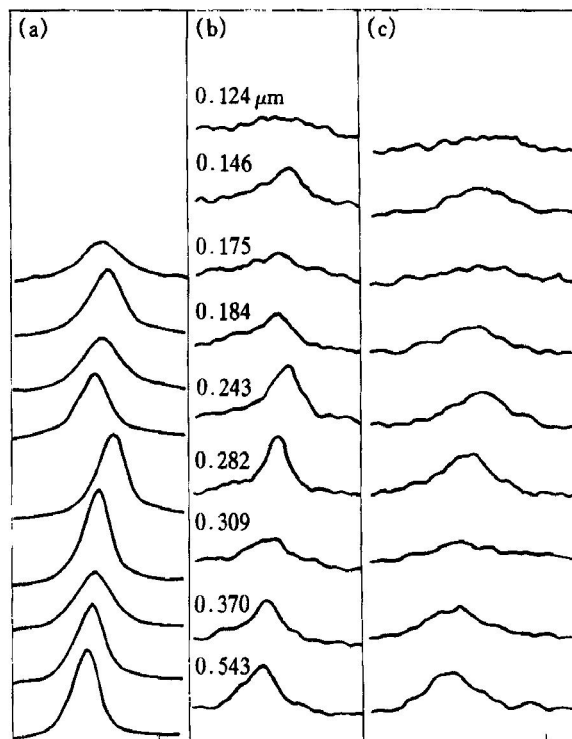


图 2 WC 粒度对衍射线线形的影响(第 2 组样品)

Fig. 2 Variation of X-ray diffraction profiles with WC powder particle sizes (2nd series specimens)
(a) $-(100)$; (b) $-(102)$; (c) $-(211)$

3(c)和表 2),亚微米 WC 粉末,尤其是 $< 0.543 \mu\text{m}$ 的极细和超细粉末的上述 3 条谱线明显偏离标准 2θ 位置(图 4(c)和图 3(c)),实验结果表明这种偏离并非连续变化而是波动式的。

2.5 衍射线强度

WC 粉末衍射强度也受粒度的影响,不同粒度的同一谱线其衍射强度明显不同,实验中两组样品在完全相同的条件下进行。微米粒度粉末的衍射线强度随粒度的变化规律如图 3(d)所示; $< 0.543 \mu\text{m}$ 的亚微米粒度粉末,其衍射线强度随粒度的变化规律如图 4(d)所示。微米级的 WC 粉末谱线的衍射强度在 $2.13 \mu\text{m}$ 处出现极值(图 3(d)),而 $< 0.543 \mu\text{m}$ 的亚微米 WC 粉末谱线的衍射强度呈起伏变化(图 4(d))。比较图 4(d)和图 4(a)可以看出,衍射强度与半高宽的变化规律呈反转对应关系。

3 讨论

3.1 关于粒度测定方法

根据不同粒度基准,有许多测定粉末粒度和粒度分布的方法。测定平均粒度的方法主要有 4 种:

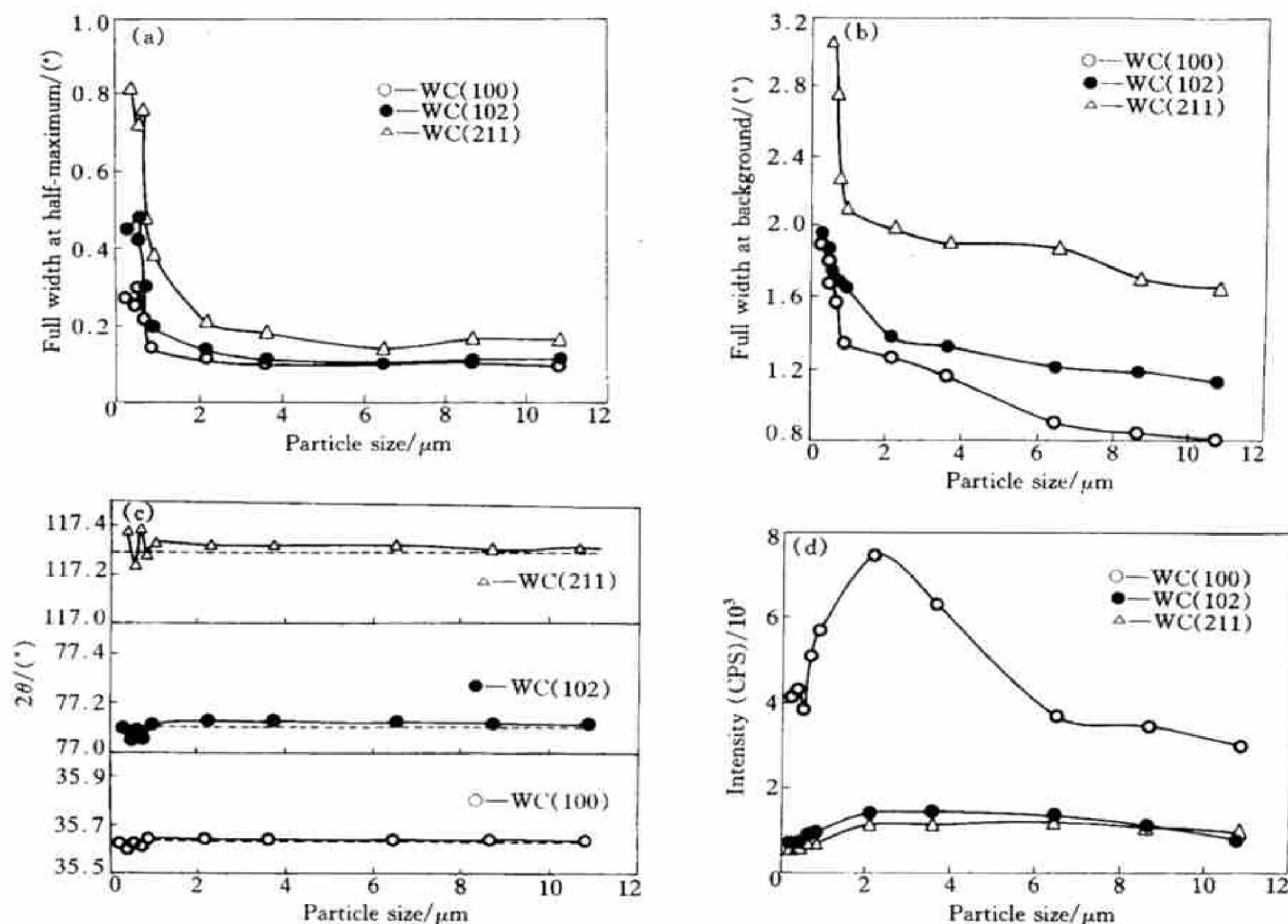


图3 WC 粒度对(100), (102)和(211)衍射谱线半高宽(a), 背底宽度(b), 2θ (c)和强度(d)的影响(第1组样品)

Fig. 3 Effects of WC powder particle size on full width at half-maximum (a), full width at background (b), 2θ (c) and intensity (d) of (100), (102) and (211) XRD spectra (1st series specimens)

费氏法(FSSS), 比表面法(BET), 激光散射法和扫描电镜法(SEM)。在工业生产检测上, FSSS 法主要用于微米级粒度的测定。测定平均粒度 $< 0.5 \mu\text{m}$ 的粉末粒度, 应采用 SEM 法。也有人采用 X 射线衍射傅里叶分析法测定 $< 0.3 \mu\text{m}$ 的 WC 颗粒的平均尺寸^[11]。本研究的第2组样品的粒度是用 SEM 法测定的, 当频数为 200 个时, 获得比较准确的平均粒度值。所测定的粒度越细, 方差越小。平均粒度为 $0.124 \mu\text{m}$ 时, 方差为 0.1%; 粒度为 $0.282 \sim 0.309 \mu\text{m}$ 时, 方差为 1%~1.6%; 粒度为 $0.370 \sim 0.543 \mu\text{m}$ 时, 方差为 3.0%~3.5%。Schubert^[2]对 $< 1 \mu\text{m}$ 粒度 WC 粉末的测定结果认为 $d_{\text{BET}} < d_{\text{SEM}} < d_{\text{FSSS}}$ 。对极细 WC 的测定结果, 三者的差异增大。SEM 法是一种直接测定法, 直观又准确, 但是实验测定工作量大, 如配合电镜的图像分析仪则可大大提高工作效率。WC 粉末 X 射线衍射粒度效应的研究结果, 有可能应用于亚微米级 WC 粒度的测定。

3.2 粒度效应

在所研究的 $10.80 \sim 0.124 \mu\text{m}$ 粒度范围内, WC 衍射谱线的线形、半高宽、背底宽度、 2θ 位置和衍射线强度随粒度细化均有明显的变化, 呈现粒度效应。

谱线半高宽是粒度引起谱线宽化的重要参数。亚微米粒度对 WC 谱线半高宽数值是很敏感的, 尤其是极细和超细粉末。影响谱线宽化的物理因素主要有两个, 一个是微晶体尺寸引起的, 另一个是由微观应力(第二类内应力)引起的。粒子尺寸宽化 β_{τ} 与微晶体尺寸 τ 的关系由 Scherrer 公式表示^[12]:

$$\beta_{\tau} = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (1)$$

应力引起衍射峰的宽化 β_{ϵ} 与残余应力 ϵ 的关系是^[12]

$$\beta_{\epsilon} = 4 \epsilon \tan \theta \quad (2)$$

与块状不同, 细颗粒粉末的第二类内应力很小, 由它引起的谱线宽化可以忽略, 因此实验中观察到的 WC 细颗粒粉末的谱线宽化主要是微晶体

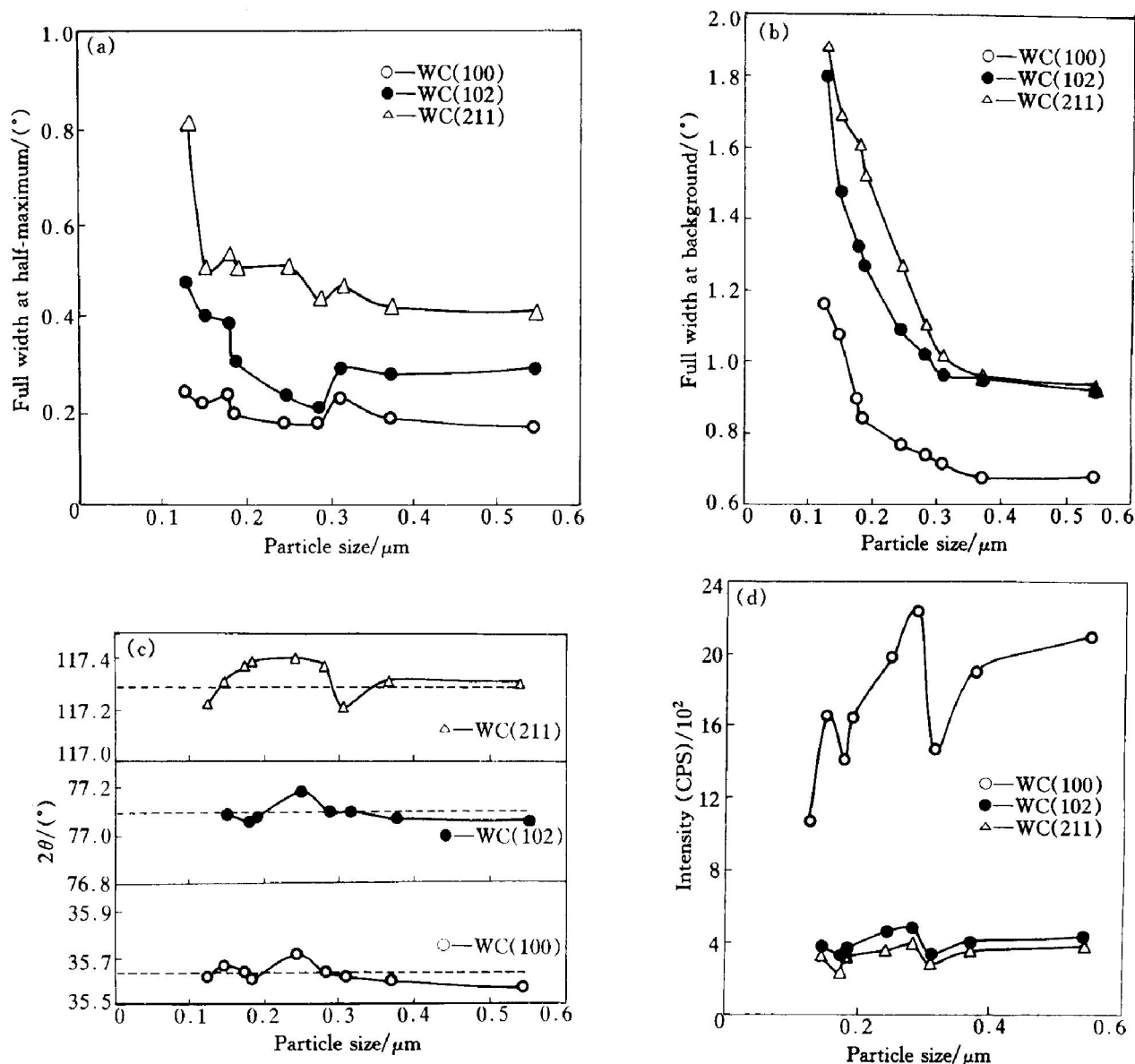


图4 WC 粒度对(100), (102)和(211)衍射谱线半高宽(a), 背底宽度(b), 2θ (c)和强度(d)的影响(第2组样品)

Fig. 4 Effects of WC powder particle size on full width at half-maximum (a), full width at background (b), 2θ (c) and intensity (d) of (100), (102) and (211) XRD spectra (2nd series specimens)

尺寸引起的。由式(1)可以清楚地看出实验结果中观察到的谱线半高宽与颗粒尺寸和谱线角度(2θ)之间的关系。式(1)表明, 粉末粒度(τ)越小, 谱线宽化(β_h)越大; 谱线角度越高(即 θ 越大), 谱线宽化也越大。亦即细颗粒 WC 及其高角度谱线(如 211)的谱线宽化特别显著。

谱线(背底)宽度也可作为谱线宽化的度量, 鉴于半高宽对微米级粒度不敏感, 而谱线(背底)宽度在微米级粒度范围已有明显变化, 故可采用谱线(背底)宽度来衡量微米粒度的粒度效应。

对 $< 0.370 \mu\text{m}$ 的 WC 粉末, 出现谱线 2θ 位置明显地偏离平衡位置(图 4(c)), 这是一个值得注意的现象。谱线 2θ 位置改变意味着点阵常数的变化。

对平均粒度 124~370 nm 的超细 WC 粉末, 其平均粒度已接近纳米级。平均粒度为 0.124, 0.146, 0.175 和 0.184 μm 的 WC 粉末, 测得其粒度分布中分别有 33%, 8.5%, 8.5% 和 7.8% 的颗粒进入纳米级($< 100\text{nm}$)。可以认为实验中超细 WC 粉末已出现纳米结构的过渡状态。由于表面原子比例增多, 表面能增大, 在整体点阵结构尚未发生改变的情况下, 点阵排列已出现一定程度的畸变或混乱, 使得点阵常数发生一定程度的变化, 即 2θ 偏离。

对 $< 0.543 \mu\text{m}$ 的 WC 粉末, 其衍射线强度也发生变化(图 4(d)), 颗粒表面区原子面“平整”程度发生了变化。综合半高宽和强度的变化规律(图 4(a)和 4(d)), 使谱线呈现漫散状态。

4 结论

1) 粒度细化使 WC 衍射线线形发生显著变化, 由敏锐变成漫散, 细粒度高角度谱线极为漫散。

2) 微米级粒度对 WC 谱线的半高宽影响不大, 亚微米级粒度的 WC 粉末谱线半高宽随粒度变细显著宽化。

3) WC 谱线背底宽度均随粒度变小而明显宽化, 亚微米级宽化显著, 微米级也有可观宽化。

4) 极细和超细粒度 WC 粉末衍射谱线的 2θ 位置明显偏离平衡位置。

5) WC 衍射强度也随粒度产生明显变化。在微米级于 $2.13\ \mu\text{m}$ 处呈现极值, 小于 $0.543\ \mu\text{m}$ 粒度的 WC 衍射谱线强度随粒度变细的变化规律与半高宽的规律呈反转对应关系。

[REFERENCES]

- [1] Carrol D F. Processing and properties of ultrafine WC/Co hard materials [A]. Plansee Proceedings, Vol. 2, Cemented Carbides and Hard Materials [C]. Reutte, 1997. 168– 182.
- [2] Schubert W D, Bock A, Lux B. General aspects and limit of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1995, 13(5): 281– 296.
- [3] Porat R, Berger S, Rosen A. Cemented carbide from micron grain size to nano size [A]. Plansee Proceedings, Vol. 2, Cemented Carbides and Hard Materials [C]. Reutte, 1997. 183– 196.
- [4] Daub H W, Dreyer K, Happe A, et al. Performance potentials of super-fine and ultrafine grained hard alloys and their manufacture [A]. Powder Technology Paths to the Future [C]. Hagen, 1995. 285– 306.
- [5] Nyborg L, Carlstrom E, Warren A, et al. Guide to injection moulding of ceramics and hardmetals: Special consideration of fine powder [J]. Powder Metallurgy, 1998, 41(1): 41– 45.
- [6] Gille G, Szesny B, Leitner G. A new $0.4\ \mu\text{m}$ WC powder as well as powder-related properties and sintering behaviour of 0.6 to $30\ \mu\text{m}$ WC-Co hard metals [A]. Plansee Proceedings, Vol. 2, Cemented Carbides and Hard Materials [C]. Reutte, 1997. 139– 167.
- [7] Ha G H, Kim B K, Lee D W, et al. Effect of WC size on the mechanical properties of WC/Co alloy [A]. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Vol. 5 [C]. Washington, 1996. 18. 33– 18. 39.
- [8] Jia K, Fischer T E, Gallois B. Microstructure hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites [J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(5): 875– 891.
- [9] MaCandlisk L E, Kevorkian V, Jia K, et al. Nanostructured WC-Co composite powders [A]. 1994 International Conference and Exhibition on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Speciality Materials and Composites, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Vol. 5 [C]. 1994. 329– 337.
- [10] Fang E G, Eason J W. Study of nanostructured WC-Co composites [J]. Int J of Refractory Metals & Hard Materials, 1995, 13: 297– 303.
- [11] MaCandlisk L E, Seegopaul P, Wu L. Determination of the average WC grain size in nanostructured WC-Co powders by Fourier analysis of X-ray diffraction peak shapes [A]. Plansee Proceedings, Vol. 4, Late Papers [C]. Reutte, 1997. 363– 375.
- [12] Robert L S. 材料科学与技术丛书(X射线衍射) Vol. 2A [M]. 北京: 科学技术出版社, 1998. 255– 256. Robert L S. X-Ray Diffraction(Materials Science and Technology), Vol. 2A [M]. Beijing: Science & Technology Press, 1998. 255– 256.

XRD effect of WC powder particle size

CHEN Shi-ren, WU Chong-hu, ZHANG Shou-quan

(R&D Centre, Xiamen Golden Egret Special Alloy Co., Ltd, Xiamen 361006, China)

[Abstract] Effects of WC powder particle sizes from 10.86 to $0.124\ \mu\text{m}$ were investigated by X-ray diffraction. With the size fined, X-ray diffraction spectra change as follows: X-ray diffraction profiles evidently vary from sharp to diffuse, spectral line broadening, intensity changing, and diffraction peak (2θ) removed.

[Key words] WC powder; particle size; effect of particle size; X-ray diffraction; line broadening

(编辑 袁赛前)