

# VC 添加量对纳米晶硬质合金的制备及性能影响

刘雪梅<sup>1</sup>, 王海滨<sup>1</sup>, 宋晓艳<sup>1</sup>, 王西龙<sup>1</sup>, 李玉玺<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 自贡长城硬面材料有限公司, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 以钨钴氧化物、炭黑和 VC 为原料, 采用原位还原碳化法制备 WC-Co 复合粉末, 将复合粉末进行放电等离子烧结致密化制备 WC-Co 硬质合金块体材料。研究了不同 VC 添加量的复合粉末和块体材料的相组成、显微组织和性能, 结果表明: VC 的添加量对复合粉末的相组成、合金的晶粒尺寸和性能具有重要的影响, 原料中添加 2.0% VC (质量分数) 时可获得平均晶粒尺寸为 101 nm, 相组成仅为 WC 和 Co 且具有高硬度和良好韧性的硬质合金块体材料。

**关键词:** WC-Co 硬质合金; VC 添加量; 性能

**中图分类号:** TF124

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)02-0477-05

超细晶和纳米晶硬质合金因同时具有高的硬度、强度和良好的韧性, 成为国内外硬质合金领域研究和开发的热点之一<sup>[1]</sup>。如何控制烧结过程中 WC 晶粒的长大是纳米晶硬质合金制备的关键<sup>[2]</sup>。已有研究表明, WC-Co 粉末中添加晶粒长大抑制剂能有效地抑制烧结过程中 WC 晶粒的长大, 常用的晶粒长大抑制剂有 VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、NbC、TaC、Mo<sub>2</sub>C 等过渡金属碳化物, 其中 VC 对晶粒长大的抑制作用最为明显<sup>[3]</sup>。目前, 针对 VC 添加量对常规粗晶和细晶硬质合金的显微组织和性能的影响, 已有较系统的研究<sup>[4,5]</sup>。然而, 抑制剂对晶粒尺寸仅为几十纳米甚至几纳米 WC 或 WC-Co 粉末烧结过程中晶粒长大的影响研究报道尚少<sup>[6,7]</sup>, 抑制剂添加量对纳米 WC-Co 粉末的烧结过程及烧结试样的显微组织和性能的影响规律尚不明确。

本实验系统研究 VC 添加量对纳米晶 WC-Co 复合粉的相组成及采用放电等离子烧结 (SPS) 致密化制备的纳米晶 WC-Co 硬质合金块体的相组成、显微组织和性能的影响规律, 为制备高性能的纳米晶硬质合金提供实验依据和参考。

## 1 实验

实验用原料为纯度均大于 98.5% 的 WO<sub>2.9</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纯度 98.5%、炭黑和 VC 粉末, 根据 WC-10Co 复合粉的名义成分和 VC 含量配料, 在高速球磨机上进行球磨混合, 烘干后放入真空炉中, 在终态温度 900 °C, 保温

3 h 的工艺条件下进行原位还原碳化反应制备纳米 WC-10Co 复合粉末, 对制备的纳米 WC-Co 复合粉在 1100 °C 不保温的烧结条件下进行 SPS 烧结, 制备纳米晶 WC-10Co 硬质合金块体材料。采用阿基米德排水法测定块体材料的密度; 用 X 射线衍射仪对复合粉和合金进行物相分析; 通过扫描电镜 (SEM) 观察 WC-Co 合金的显微组织; 透射电镜和 X 射线能谱 (TEM, EDS-TEM) 测定合金的显微组织和元素分布; 采用划线法测定试样的晶粒尺寸; 用压痕法测定和计算试样的硬度和断裂韧性。

## 2 结果及讨论

### 2.1 VC 添加量对纳米晶复合粉相组成的影响

图 1 是原位还原碳化法制备的不同 VC 含量的纳米晶 WC-Co 复合粉的 XRD 图谱。由图可以看出, 复合粉末中除了 WC 和 Co 相, 还含有一定量的 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相, 并且在 VC 含量为 5.0% 和 10.0% 的试样中观察到 VC 衍射峰。根据衍射峰强度可以看出, VC 含量越高, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相的衍射峰越高, 也就是说 VC 的添加不利于原位还原碳化过程中 WC 和 Co 相的形成。

为考察 VC 对原位还原碳化过程中 WC 和 Co 相形成的影响, 对高能球磨后的原料粉末进行了 SEM 形貌观察, 结果如图 2a 所示。可以看出, 纳米钨氧化物、钴氧化物和 VC 颗粒分布在尺寸较大的炭黑颗粒周围, 主要原因是 WO<sub>2.9</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 VC 粉末脆性较大, 球磨

收稿日期: 2015-02-05

基金项目: “973” 计划研究专项 (2011CB612207); “863” 计划主题项目 (SQ2013AAJY3168); 国家自然科学基金 (51174009); 北京市自然科学基金 (2133062)

作者简介: 刘雪梅, 女, 1971 年生, 博士, 副教授, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392829, E-mail: liuxuemei@bjut.edu.cn

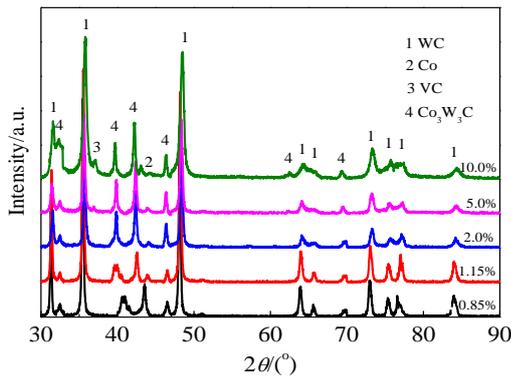


图 1 原位还原碳化法制备的不同 VC 含量的纳米晶 WC-Co 粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of nanocrystalline WC-Co powders with different amounts of VC addition by reduction and carbonization process

过程中易于破碎，而炭黑由于塑性较好，颗粒尺寸下降幅度较小。图 2b 是混合粉末中原料颗粒分布示意图。可以看出，当原料粉末中不含或含有少量 VC 时，纳米钨氧化物、钴氧化物的颗粒直接与碳颗粒接触，在还原碳化反应中绝大部分甚至全部  $WO_{2.9}$ 、 $Co_3O_4$  被还原和碳化生成 WC 和 Co 相。但是当原料粉末中含有 VC 时，VC 颗粒阻隔了一部分  $WO_{2.9}$  或  $Co_3O_4$  颗粒与碳颗粒的直接接触。由于还原碳化过程在固态下进行，原子扩散速度有限，造成 W 原子的碳化不完全。因此，制备的复合粉末中含有一定量的缺碳相。随着原料粉末中添加的 VC 增多，VC 对钨氧化物、钴氧化物和碳颗粒的分离阻隔作用越强，造成粉末中缺碳相含量增多。

2.2 VC 添加量对纳米晶 WC-Co 块体材料相组成的影响

图 3 是 SPS 烧结制备 WC-Co 块体材料的 XRD 图谱。可以看出，WC-Co 块体材料中主相为 WC 和 Co 相，在 VC 含量为 0.85%、1.15% 和 2.0% 时，未观察到  $Co_3W_3C$  相的存在，但当 VC 含量增加到 5.0% 和 10.0% 时，观察到 VC 和  $Co_3W_3C$  相衍射峰的存在。究其原因，SPS 压坯的制备，使复合粉末重新混合，在几分钟的 SPS 过程中， $Co_3W_3C$  相与粉末中的游离碳继续反应，生成 WC 和 Co 相。但当 WC-Co 粉末中的 VC 含量过高时（如 5.0% 和 10.0%），短时间内仍难以完全消除大量 VC 对碳原子的扩散的影响，部分  $Co_3W_3C$  相因无法得到碳源而被保留下来。因此，VC 含量大于 5.0% 时合金中仍有少量的  $Co_3W_3C$  相存在。

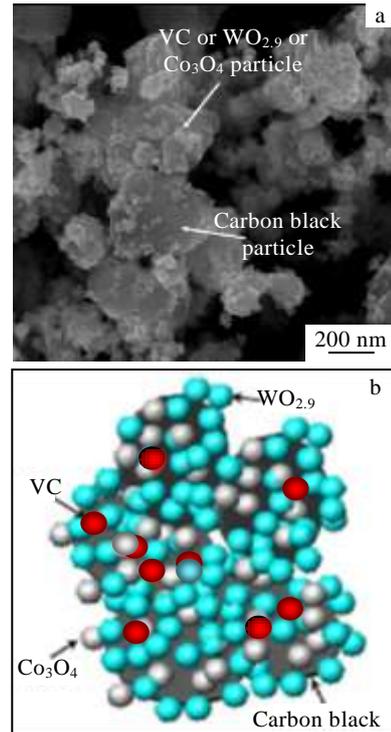


图 2 原料混合粉末经过球磨后的 SEM 形貌及颗粒分布示意图  
Fig.2 Pictures of the initial powder milled mixture: (a) SEM morphology and (b) sketch diagram of the milled particle distribution

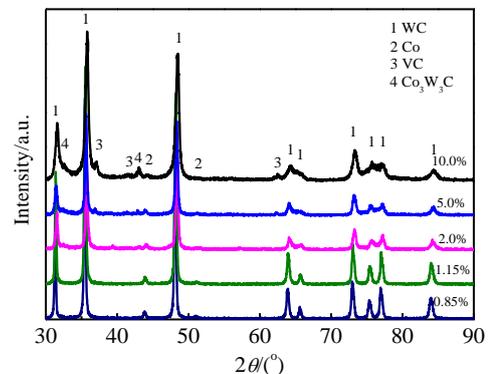


图 3 不同含量 VC 的 WC-Co 硬质合金的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of WC-Co cemented carbides with different amounts of VC addition in the raw powders

2.3 VC 添加量对 SPS 制备块体材料的显微组织、晶粒尺寸及其分布的影响

图 4a~4e 是 SPS 烧结制备的 WC-Co 块体材料的 SEM 照片。由图可见，随着 VC 添加量的增加，硬质合金中 WC 晶粒形貌和晶粒尺寸均发生了明显变化。当 VC 含量较低时（如 0.85% 时），WC 晶粒为典型的棱柱状，截面形貌多呈尖锐的三角形或四边形，同时有个

别异常粗大的WC晶粒存在(如图4a中箭头所示);随着VC含量的增加,Wc晶粒形状逐渐呈多边形,晶粒尺寸明显减小,且没有出现晶粒的异常长大现象。利用线性截距法测得试样中WC晶粒尺寸随VC含量的变化如图4f所示。当VC含量由0.85%增加至2.0%时,随着VC含量的增加,制备的块体材料的平均晶粒尺寸由127 nm迅速减小至101 nm,当VC的添加量由2.0%增加至5.0%时,平均晶粒尺寸减小至97 nm,但当VC添加量继续增加至10.0%时,Wc-Co块体试样的平均晶粒尺寸保持不变。

VC的添加能有效地抑制WC晶粒长大,主要原因是VC阻止了晶界迁移和物质扩散,同时抑制剂沿WC/WC界面偏聚,阻碍了WC之间的连接和聚集长大。在没有液相出现的烧结初期,一些小角度WC晶粒可以通过转动而合并长大形成粗大的WC晶粒,VC降低了WC晶粒之间的邻接度,阻碍了WC晶粒的合并长大行为;当出现液相时,VC比WC优先溶解于液相Co中,使WC在粘结相中的溶解度由40%明显降低到10%<sup>[8]</sup>,从而显著抑制了WC晶粒的长大;同时,VC还会在WC和Co相的界面形成一层VC,阻止WC的溶解和析出长大<sup>[9,10]</sup>。

另外,当VC含量较多时,观察到VC以颗粒形式存在于试样中,如图5中的箭头所示。当VC添加量为2.0%时,VC颗粒尺寸仅为十几纳米(图5a),远低于WC晶粒的平均尺寸101 nm。为进一步确定

VC颗粒的存在位置,对试样的部分区域进行了TEM-EDS面扫描,具有VC存在区域的代表性结果如图6所示。可以看出,VC颗粒尺寸小,位于几个WC晶粒的晶界处。可以推断,在试样的致密化过程中,小尺寸VC颗粒起到钉扎作用,可有效抑制WC晶粒的长大。但当VC含量增加到5.0%时,VC添加量过多,形成尺寸可能大于WC晶粒平均尺寸的粗大相(图5b),VC的这种存在方式无法抑制WC的晶粒长大。因此,继续增加VC的添加量(如增加至10%)时,无法溶解到Co相中的VC成为粗大的杂质相,合金的平均晶粒尺寸不仅不再继续减小,而且还会恶化材料性能。

## 2.4 VC添加量对SPS制备块体材料性能的影响

表1是SPS烧结制备的不同VC含量硬质合金块体材料的相对密度、硬度和断裂韧性。当VC的添加量小于5.0%时,合金的相对密度均大于97%,且随着VC添加量的增加,合金硬度明显增加,断裂韧性下降。但与VC的添加量为5.0%的试样相比,含10%VC试样的晶粒尺寸变化不大,但其相对密度、硬度和断裂韧性均有明显下降。一方面,VC与相同质量的WC相比,相对密度低;另一方面,当抑制剂过多时,会聚集在晶界处,形成粗大的第二相<sup>[11]</sup>,降低WC/WC、WC/Co界面的湿润性,阻碍致密化过程的进行,导致合金密度降低,同时恶化材料性能。

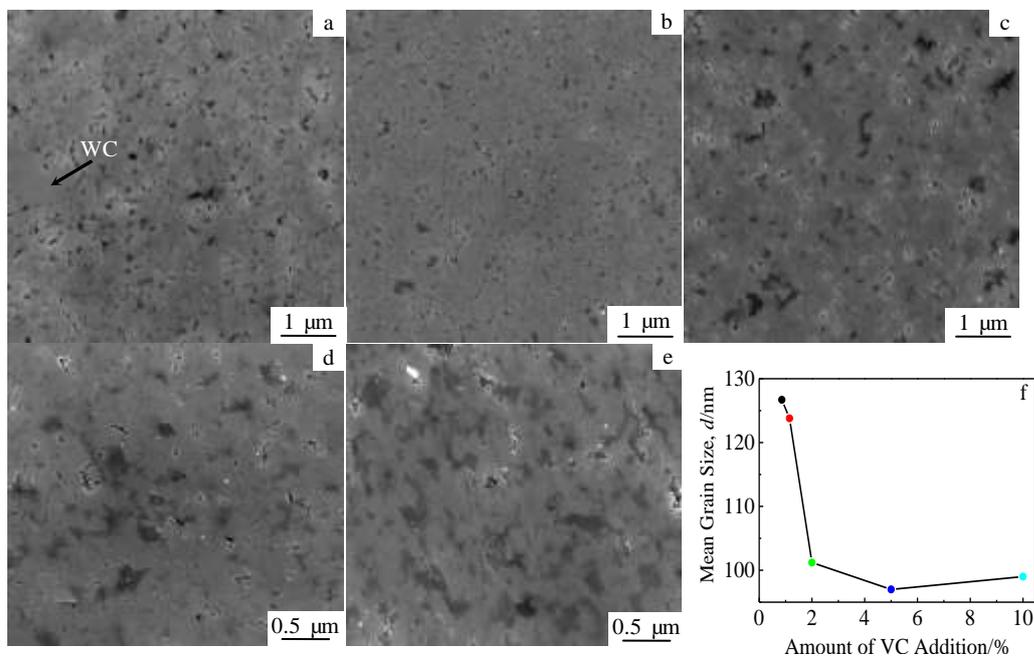


图4 制备不同VC含量硬质合金的SEM照片及其晶粒尺寸分布

Fig.4 SEM micrographs of the specimens with different amounts of VC addition: (a) 0.85%, (b) 1.15%, (c) 2.0%, (d) 5.0%, and (e) 10% in the raw powders and its mean grain size distribution (f)

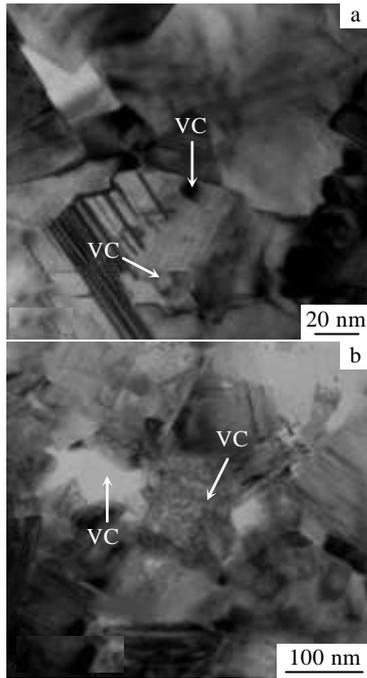


图 5 制备不同 VC 含量的硬质合金中 VC 的分布状态  
Fig.5 TEM analyses of the VC particle distribution in WC-Co cemented carbides with different amounts of VC addition in the raw materials: (a) 2.0% and (b) 5.0%

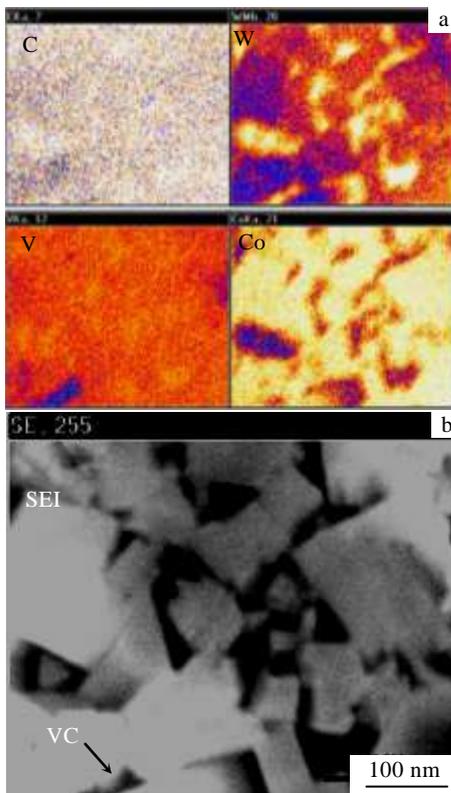


图 6 含 2.0% VC 的 WC-Co 硬质合金的 EDS 元素面分析  
Fig.6 EDS element mapping analyses of the WC-Co cemented carbides with 2.0% VC in the raw powder

表 1 不同 VC 含量 WC-Co 块体材料的性能

Table 1 Properties of the prepared WC-Co bulk with different amounts of VC addition in the raw materials

Amount of VC addition/%	Relative density/%	Fracture toughness /MPa m <sup>1/2</sup>	HV <sub>30</sub> /MPa
0.85	98.1	10.12	19564
1.15	97.3	9.91	19342
2.0	97.6	9.76	20195
5.0	97.7	9.11	20998
10.0	94.4	8.05	18458

### 3 结 论

1) 在实验设计范围内, 随 VC 含量增加制备的纳米晶 WC-Co 复合粉的相组成发生相应变化, 即: 复合粉中除了 WC 和 Co 相外, 还存在 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相。主要原因是 VC 阻隔了钨钴氧化物和碳源的直接接触造成原位反应不充分。

2) 当 VC 含量不大于 2.0% 时, 硬质合金块体仅有 WC 和 Co 相; 当 VC 添加量大于 5.0% 时, 硬质合金中除了 WC 和 Co 相外, 还含有 Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C 相; 合金的平均晶粒尺寸随 VC 添加量的增加而减小, 但 VC 含量超过 5.0% 时, WC 平均尺寸不再随 VC 的增加而减小, 其原因是 VC 添加量过多时, 以粗大的第二相存在, 不能起到细化晶粒作用。

3) 随 VC 含量的增加, 硬质合金的硬度明显增大, 断裂韧性减小, 当 VC 含量过多时明显恶化材料性能。当 VC 含量为 2.0% 时, 可制备出仅由 WC 和 Co 相组成、平均晶粒尺寸为 101 nm、具有高硬度和良好韧性的纳米晶硬质合金块体材料。

### 参考文献 References

[1] Fang Z Z, Wang X, Ryu T *et al.* *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2009, 27: 288  
 [2] El-Eskandarany M S, Mahday A A, Ahmed H A *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2000, 312: 315  
 [4] Porat R, Berger S, Rosen A. *Mater Sci Foru*[J], 1996, 9: 630  
 [5] Wu Chonghu(吴冲浒), Nie Hongbo (聂洪波), Xiao Mandou (肖满斗). *Mater China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(4): 39  
 [6] Bonache V, Salvador M D, Fernández A *et al.* *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2011, 29: 202  
 [7] Gao Y, Song X Y, Liu X M *et al.* *Scripta Mater*[J], 2013, 68: 108  
 [8] Choi K, Hwang N M, Kim D Y. *Powder Metall*[J], 2000, 43(2): 168

- [9] Lay S, Thibault J, Hamar-Thibault S. *Philosophical Magazine*[J], 2003, 83(10): 1175
- [10] Song X Y, Gao Y, Liu X M *et al. Acta Mater*[J], 2013, 61: 2154
- [11] Yamamoto T, Ikuhara Y, Sakuma T. *Sci Technol Adv Mater*[J], 2000, 1(2): 97

## Effect of VC Addition on Preparation and Mechanical Properties of Nanocrystalline WC-Co Alloys

Liu Xuemei<sup>1</sup>, Wang Haibin<sup>1</sup>, Song Xiaoyan<sup>1</sup>, Wang Xilong<sup>1</sup>, Li Yuxi<sup>2</sup>

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Zigong Tungsten Carbide Co., Ltd, Zigong 643000, China)

**Abstract:** WC-Co composite powder was synthesized with carbon black and W, Co oxides as raw materials and VC as additive by the in-situ reduction and carbonization process. The nanocrystalline WC-Co alloys were fabricated by the spark plasma sintering technique using the prepared WC-Co composite powder. The phase composition, microstructure characteristics and mechanical properties of the sintered cemented carbides were analyzed. The results show that VC addition plays a significant role in phase composition, grain size and properties of the prepared WC-Co alloy. When the VC addition is 2.0%, the average grain size is 101 nm, the phases are WC and Co, and the cemented carbides possess high hardness and good fracture toughness.

**Key words:** WC-Co cemented carbides; VC addition; properties

---

Corresponding author: Song Xiaoyan, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn