

# 以石墨烯为碳源的硬质合金制备与性能

王西龙<sup>1</sup>, 宋晓艳<sup>1</sup>, 张哲旭<sup>2</sup>, 刘雪梅<sup>1</sup>, 刘兴伟<sup>1</sup>, 杨 诚<sup>2</sup>, 李玉玺<sup>3</sup>

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)  
(2. 清华大学 深圳研究生院, 广东 深圳 518055)  
(3. 自贡长城硬面材料有限公司, 四川 自贡 643000)

**摘 要:** 以 N-甲基吡咯烷酮分散的石墨烯代替常规的冶金炭黑作为碳源, 采用短流程原位还原碳化反应制备出纳米晶 WC-Co 复合粉末。采用放电等离子烧结系统对复合粉末进行快速烧结致密化。结果表明, 石墨烯作为碳源可显著降低原位还原碳化反应温度, 复合粉末粒径细小且分布均匀。得到的超细晶硬质合金块体材料平均晶粒尺寸约为 290 nm, HV<sub>30</sub> 硬度值为 13.877±0.131 GPa, 断裂韧性 K<sub>IC</sub> 值为 8.3±0.1 MPa m<sup>1/2</sup>。通过 HRTEM 观测表明, 试样中 WC/WC 晶界、WC/Co 相界、WC/C 相界具有很高的匹配度。

**关键词:** 硬质合金; 原位还原碳化反应; 放电等离子烧结; 力学性能; 微观组织

中图分类号: TF125.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3262-05

WC-Co 硬质合金具有优良的硬度、抗弯强度和断裂韧性的组合, 使其在切削刀具和耐磨零部件等领域具有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。超细晶及纳米晶硬质合金<sup>[4,5]</sup>理论上具有比传统粗晶硬质合金更为突出的硬度、耐磨性、抗弯强度等力学性能<sup>[6]</sup>, 在工业、军工、航天航空等领域具有重大需求<sup>[7,8]</sup>。因此, 超细晶及纳米晶硬质合金的研制是近年来国内外硬质合金研究领域的热点<sup>[9]</sup>。

目前制备 WC-Co 粉末的碳源主要以炭黑<sup>[10,11]</sup>、石墨<sup>[12]</sup>为主, 而以石墨烯作为碳源的课题研究还鲜有报道。石墨烯(Graphene)的碳原子排列与石墨的单原子层相同, 是碳原子以 sp<sup>2</sup> 杂化轨道呈蜂巢晶格排列构成的单层二维晶体, 每个碳原子通过很强的  $\sigma$  键(自然界中最强的化学键)与其他 3 个碳原子相连接, 这些强的碳-碳键致使石墨烯片层具有极其优异的力学性质和结构刚性, 同时超薄二维片层状结构的石墨烯具有很高的化学活性以及较大的比表面积, 能够加快反应速率和效率, 缩短粉末制备周期。Y. Kim<sup>[13]</sup>等人利用石墨烯的超高强度制备的石墨烯/铜和石墨烯/镍复合材料强度分别高达 1.5 和 4.0 GPa。本课题组曾以原创的原位还原碳化反应<sup>[14]</sup>一步合成 WC-Co 复合粉, 其中碳源采用炭黑固体粉末。该工艺流程短, 效率高,

反应物之间为固-固接触反应。本实验将以具有高杨氏模量、高强度、较好柔韧性能等的石墨烯<sup>[15-18]</sup>作为碳源, 采用原位还原碳化反应制备 WC-Co 复合粉末, 应具有独特的化学和物理性能优势。

本研究以石墨烯作为原位还原碳化反应的碳源制备纳米晶 WC-12Co 复合粉末, 并采用放电等离子烧结技术<sup>[19-21]</sup>(spark plasma sintering, SPS)对复合粉进行致密化烧结, 对制备的复合粉末以及烧结块体进行形貌表征、物相测定以及力学性能表征, 研究石墨烯作为碳源对硬质合金块体微观结构及力学性能的影响。

## 1 实 验

实验所用的原材料为分散在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮中的十层石墨烯(直径为 5~10  $\mu\text{m}$ ), 蓝钨(WO<sub>2.9</sub>, 纯度为 99.5%, 平均粒径为 50  $\mu\text{m}$ )以及氧化钴(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 纯度为 98.5%, 平均粒径为 35  $\mu\text{m}$ )。按照生成 WC-12Co(质量分数, %)粉末的比例称取石墨烯、蓝钨以及氧化钴, 以乙醇为球磨介质在硬质合金球磨罐中以转速 180 r/min 分别进行 30、40、50 h 的球磨。在 850  $^{\circ}\text{C}$  真空环境下对干燥粉末进行还原碳化反应 1 h, 之后加入一定量的晶粒长大抑制剂 VC 并球磨 10 h, 使得 VC 充分弥散在颗粒之间, 同时球磨可

收稿日期: 2015-12-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)主题项目(SS2013AA031401); 国家自然科学基金(51174009); 北京市自然科学基金重点项目(2131001); 北京市“长城学者”计划项目(CIT&TCD20130314)

作者简介: 王西龙, 男, 1985 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: wangxilong11@163.mail.com

以增加 VC 的活性，增强 VC 的晶粒抑制效果。对加入抑制剂的复合粉末进行放电等离子烧结致密化，烧结温度为 1130 °C，保温 5 min，烧结压力为 60 MPa。

材料的物相分析在日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪上进行，加速电压 35 kV、电流 30 mA，扫描速率 2 %/min。维氏硬度 HV<sub>30</sub> 测定时，加载载荷为 294 N，保压 13 s。根据压痕法测试样品的断裂韧性<sup>[22,23]</sup>。试样的微观结构用 FEI-Nova Nano SEM 型场发射扫描电子显微镜和 JEOL (JEM-3010) 场发射高分辨率透射电镜（加速电压为 300 kV）进行观察。采用截线法<sup>[24]</sup>表征 WC 晶粒尺寸。

## 2 结果与分析

### 2.1 原位反应制备的 WC-Co 复合粉末的表征

图 1 是 850 °C 原位还原碳化反应后复合粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出，复合粉末以 WC 为主相，氧化钴和氧化钨已经完全被还原并碳化为 WC 和缺碳相。从衍射峰中可以看出，有少量的缺碳相 ( $\eta$  相) 以及游离的石墨烯 (C 相) 存在。二者少量的存在可以使反应温度降低，从而有效抑制在反应过程中 WC 晶粒的尺寸因反应温度高而长大。在后续的烧结过程中进一步反应，可消除缺碳相和游离石墨烯。较低的反应温度不仅抑制了复合粉中 WC 的晶粒长大，同时，有效减少了能耗，缩短了粉末和硬质合金的制备周期，提高了生产效率。

图 2a~2c 为不同球磨时间混合粉料经原位还原碳化反应生成的复合粉的扫描电镜照片。由图 2a 可以看出，在球磨 30 h 时，有部分石墨烯片没有被很好地破碎，保持了原来的片层状结构。由于在反应的过程中，石墨烯片周围的钨钴氧化物无法完全把此石墨烯片消耗掉，有了部分的石墨烯片层残留。增加球磨时间到 40 h 时，如图 2b 所示，复合粉末中基本没有片层状的石墨烯存在。球磨时间增加到 50 h 时，已经可以得到

颗粒细小均匀的复合粉末，如图 2c 所示。随着球磨时间的进一步增加，颗粒细化已经不明显。图 2d 为反应比较充分时的复合粉末颗粒尺寸分布图，粉末的平均颗粒尺寸约为 200 nm，从柱状图中可以看出，粒径分布很窄，粉末中颗粒大小分布均匀。

### 2.2 烧结块体性能测试及微观结构表征分析

图 3 为 SPS 烧结制备的 WC-12Co 硬质合金块体试样的 XRD 图谱。图 3 显示，烧结后的块体只有 WC、Co 两相，物相纯净。说明在图 1 中出现的少量石墨烯和缺碳相在烧结的过程中进行了二次完全的还原碳化反应，在 60 MPa 的压力下既消除了游离石墨烯和缺碳相，又很好地控制了晶粒尺寸的长大，可以得到物相纯净，晶粒细小的 WC-12Co 硬质合金块体。

烧结块体的扫描电镜照片如图 4 所示。烧结块体致密性较好，且晶粒尺寸分布均匀，晶粒细小，没有发现异常长大晶粒。图 5 为截线法得到的烧结试样 WC 的晶粒尺寸分布图。大量统计结果表明，WC 平均晶粒尺寸约为 290 nm，粒径分布较窄，晶粒尺寸主

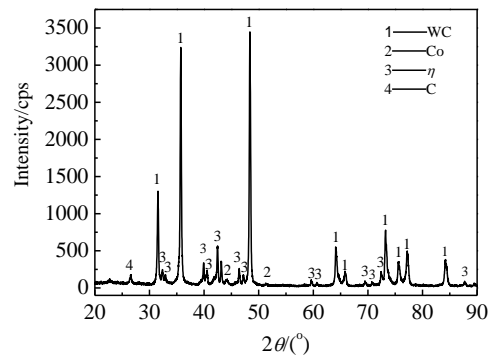


图 1 石墨烯、氧化钨、氧化钴混合粉末 850 °C 反应产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of reaction products of grapheme, tungsten oxide, cobalt oxide mixed powders at 850 °C

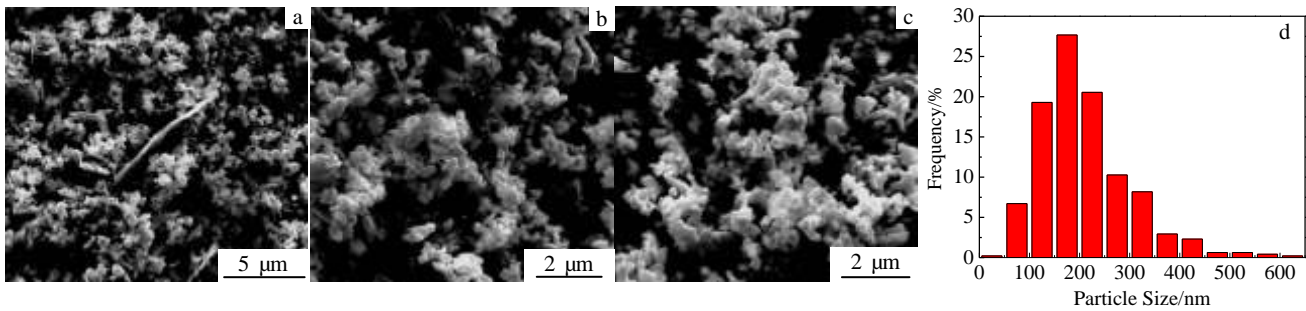


图 2 不同球磨时间复合粉末反应产物的 SEM 照片及粉末颗粒尺寸分布

Fig.2 SEM images of reaction generated powders with ball milling time 30 h (a), 40 h (b) and 50 h (c); particle size distribution of powders (d)

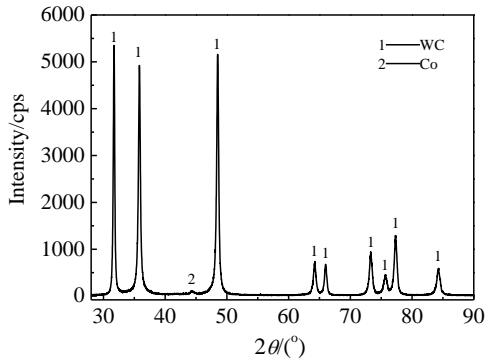


图 3 SPS 烧结 WC-12Co 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of WC-12Co compact prepared by SPS

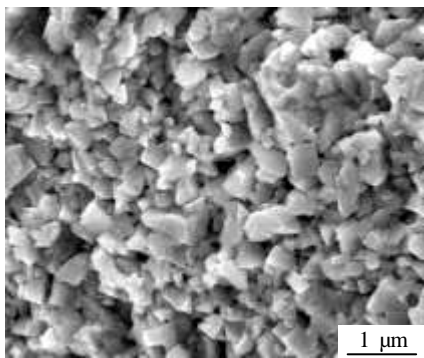


图 4 SPS 烧结制备的 WC-12Co 块体试样的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of WC-12Co samples sintered by SPS

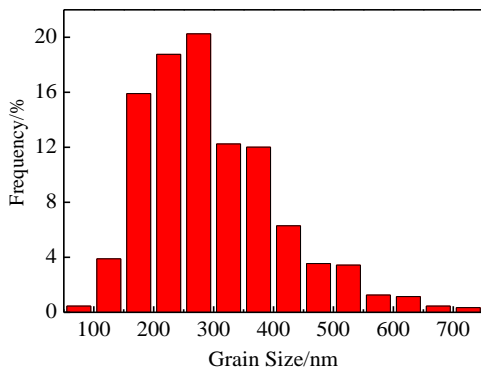


图 5 SPS 烧结的 WC-12Co 试样的晶粒尺寸分布

Fig.5 Grain size distribution of WC-12Co samples sintered by SPS

要分布在 400 nm 以下。通过维氏硬度仪测量  $HV_{30}$  显微硬度及裂纹长度，计算得到试样的力学性能，试样的硬度值达到了  $13.877 \pm 0.131$  GPa，同时断裂韧性也达到了  $8.3 \pm 0.1$  MPa  $m^{1/2}$ ，试样具有良好的硬度、韧性组合。

图 6 为透射电镜下看到的一个 WC/Co 相界面照片。下方为 WC 晶粒，平行于晶界方向为  $(0001)_{WC}$  面。上方为 Co 相，平行于晶界方向为  $(10\bar{1}0)_{Co}$  面。二者界面具有很高的匹配度。从左上角对晶界处局部放大像可以看出，晶界原子层基本不存在，两晶粒间存在良好的取向匹配关系。材料在受力变形过程中，良好的界面取向关系可有效阻碍位错运动，具有和普通晶界相似的强化作用。同时，可以有效地降低晶粒间的界面能，这就最大限度地增强了 WC-Co 硬质合金中硬质相与粘结相之间的结合强度，使整个材料的构架具有最优的力学性能。

图 7 为 WC 晶界的透射电镜形貌以及晶界处的高分辨透射电镜像。从图中可以看出，WC 晶粒间展现了完全的共格晶界取向，此种原子排列方式的晶界具有能量最低、存在状态最稳定的特点，在受到应力时可以最大限度地吸收外界能量后才发生变形断裂，此种结合状态的晶界也具有较好的力学性能，可以增加材料的硬度、韧性和强度。

在透射电镜下发现了与 WC 晶粒接触的石墨烯，如图 8 所示。图 8 中左上角为界面处高分辨透射电镜放大像。图像显示，石墨烯具有非常好的柔韧性，通过在界面处原子的畸变形成了与 WC 晶粒中原子较高的匹配，WC 晶粒原子基本没有应变，而石墨烯中原子排列发生了很大程度的弯曲和变形，但依然保持了原子的有序排列。可见石墨烯能起到合金中吸收应力的作用。石墨烯通过自身变形且不断裂，一方面可以抵消外界所做的功，另一方面可以很好地阻止位错裂纹的扩展，保护了 WC 晶粒的完整性，协同粘结相共同提高合金的强度。

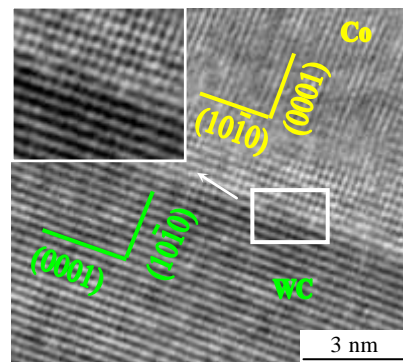


图 6 WC/Co 相界面的 HRTEM 照片

Fig.6 HRTEM image of WC/Co interface

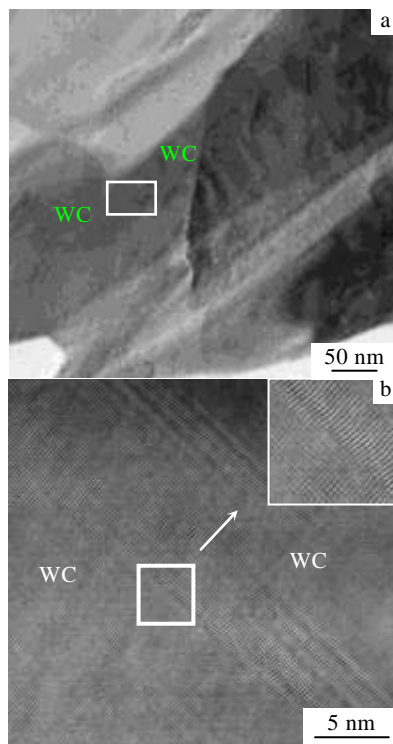


图 7 WC-Co 合金中的 WC/WC 晶界的 TEM 像

Fig.7 TEM images of WC/WC grain boundary in WC-Co alloy

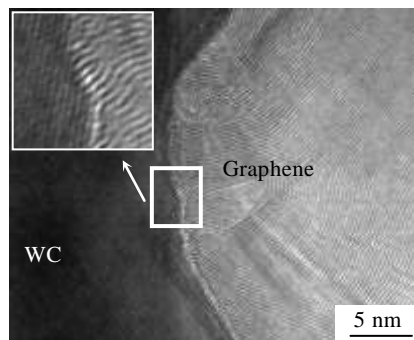


图 8 WC-Co 合金中 WC/石墨烯相界面的 HRTEM 像

Fig.8 HRTEM image of WC/grapheme phase interface

### 3 结 论

1) 利用原位还原碳化反应, 以石墨烯替代常规碳源与钨、钴氧化物在较低的反应温度下可以制备出纳米颗粒尺寸的 WC-Co 复合粉末。利用 SPS 技术烧结出 WC-12Co 硬质合金块体。试样物相纯净, 微观组织分布均匀, WC 晶粒尺寸约为 290 nm。

2) 所制备 WC-12Co 试样中 WC/WC 晶界、WC/Co 相界、WC/C 相界展现了优异的匹配度。

3) 所制备的硬质合金块体具有良好的硬度和断裂韧性组合, 维氏硬度  $HV_{30}$  达到了  $13.877 \pm 0.131$  GPa, 断裂韧性达到了  $8.3 \pm 0.1$  MPa  $m^{1/2}$ 。

4) 石墨烯作为碳源能够有效降低反应温度, 提高反应效率。

### 参考文献 References

- [1] Wang Xu, Hwang Kyu Sup, Koopman Mark *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 36: 46
- [2] Grasso S, Hu C, Maizza G *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2012, 95(8): 2423
- [3] Put S, Vleugels J, Vand er Biest O. *Scripta Mater*[J], 2001, 45(10): 1139
- [4] Zhu Lihui(朱丽慧), Liu Kun(刘 坤), Li Zhilin(李志林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 349
- [5] Kim Hwan-Cheol, Oh Dong-Yong. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2004, 22: 197
- [6] Spriggs G E. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1995, 13(5): 241
- [7] Zhang S Q. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*[J], 2009, 14(4): 237
- [8] Zhang L, Wu H P. *Cemented Carbide*[J], 2009, 26(2): 122
- [9] Fang Z Z, Wang X, Ryu T *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 288
- [10] Liu W B, Song X Y, Wang K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 499: 476
- [11] Sherif El-Eskandarany M, Amir A Mahday, Ahmed H A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 312: 315
- [12] Ban Z G, Shaw LL. *J Mater Sci*[J], 2002, 37(16): 3397
- [13] Kim Y, Lee Jinsup, Yeom S M *et al.* *Nat Commun*[J], 2013, 4: 2114
- [14] Frank I W, Tanenbaum D M, van der Zanda A M *et al.* *Sci Technol A*[J], 2007, 25(6): 2558
- [15] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 115
- [16] Scarpa F, Adhikari S, Phani A S. *Nanotechnology*[J], 2009, 20(6): 65 709
- [17] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S *et al.* *Chem Int Ed*[J]. 2009, 48: 7752
- [18] Stoller M D, Park S, Zhu Y *et al.* *Nano Lett*[J], 2008, 8(10): 3498
- [19] Song X Y, Liu X M, Zhang J X *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(2): 494

- [20] Liu X M, Song X Y, Zhang J X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 473(1-2): 323
- [21] Mamoru Otori. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 287(2): 183
- [22] Song X Y, Gao Y, Liu X M *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(6): 2154
- [23] Li Meihuan(李美姘), Hu Wangyu(胡望宇), Sun Xiaofeng(孙晓峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 577
- [24] Fu Jun(付 军), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wei Chongbin(魏崇斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1928

## Preparation and Mechanical Properties of Hard Metals Using Graphene as Carbon Source

Wang Xilong<sup>1</sup>, Song Xiaoyan<sup>1</sup>, Zhang Zhexu<sup>2</sup>, Liu Xuemei<sup>1</sup>, Liu Xingwei<sup>1</sup>, Yang Cheng<sup>2</sup>, Li Yuxi<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

(3. Zigong Tungsten Carbide CO., LTD, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Normal carbon source black carbon was substituted by graphene which was dispersed in N-Methyl-2-pyrrolidone and nanocrystalline WC-Co composite powders were prepared using a short process in-situ reduction and carbonization reaction method. The results show that graphene as the carbon source could decrease the reaction temperature, and the particles of WC-Co composite powders are fine and the particle size distributes uniformly. Composite powders were consolidated through the spark plasma sintering system and the mean grain size of WC in WC-Co cemented carbides is about 290 nm. Vickers hardness and fracture toughness of the bulk is  $13.877 \pm 0.131$  GPa and  $8.3 \pm 0.1$  MPa  $m^{1/2}$ , respectively. HRTEM images show that the grain boundaries of interfaces between WC/WC, WC/Co and WC/C are of low misfit.

**Key words:** hard metals; in-situ reaction; spark plasma sintering; mechanical properties; microstructure

---

Corresponding author: Song Xiaoyan, 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