

纯相低氧纳米 WC-Co 复合粉的制备

周 成, 王海滨, 王西龙, 马 捷, 宋晓艳

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 以紫钨、四氧化三钴、炭黑为原料, 在高真空度条件下利用原位反应合成技术制备出物相纯净、平均粒径约为 80 nm 的 WC-Co 复合粉。研究了制备工艺参数对纳米复合粉相组成、粒径、氧含量及最终烧结硬质合金块体材料组织性能的影响。结果表明, 纳米复合粉中氧含量较高时, 会导致后续烧结过程中发生脱碳反应, 使烧结制备的块体材料致密度和力学性能明显下降。将纳米复合粉在 800 °C 下真空热处理 2.5 h 可有效降低粉末中的氧含量, 同时热处理后的粉末颗粒无明显长大, 平均粒径为 85 nm。向复合粉中加入 1.1% TiC 与 0.9% VC 进行 SPS 烧结, 烧结块体平均晶粒尺寸为 105 nm, 且尺寸分布均匀, 致密度达 99% 以上, 硬度(HV₃₀)为 21 450 MPa, 断裂韧性达到 9.81 MPa m^{1/2}。

关键词: 原位合成; 纳米 WC-Co 复合粉; 吸附氧; 放电等离子烧结

中图分类号: TB383; TG135^{+.5}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3887-06

WC-Co 硬质合金由于其高硬度、高强度兼具良好的断裂韧性, 被广泛应用于切削刀具和矿业刀具的制作, 同时在模具制造行业也有着较广的应用。研究表明随着 WC 晶粒尺寸的减小, 硬质合金的硬度和韧性会同时增加, 因此超细及纳米晶硬质合金的研制成为近些年国内外硬质合金领域的研究热点^[1-4]。

为获得高性能纳米晶硬质合金, 首要前提是制备物相纯净、碳氧含量可控的纳米 WC-Co 复合粉。现阶段纳米 WC-Co 复合粉的主要制备方法有: 机械合金化法、喷雾转化法以及化学沉淀法等。采用机械合金化法虽操作简单、粉末粒径可控但易引入杂质且能耗大^[5-7]; 喷雾转化法工艺流程较长, WC 晶粒度控制难度较大^[8,9]; 化学沉淀法制备出的纳米粉极易团聚^[10-15]。本研究组在前期工作中提出以钨氧化物、钴氧化物和炭黑为原料, 通过球磨混合和真空原位还原碳化反应合成超细/纳米 WC-Co 复合粉, 该技术具有工艺流程短、制备出的复合粉成分与粒径可控、Co 相分布均匀等显著特点^[16-19]。

然而, 纳米复合粉粒径较细, 表面能高, 在制备过程中极易吸附周围的氧导致粉体的氧含量显著升高。而已有研究表明, 纳米硬质合金粉末中过高的氧含量会使其在烧结过程中发生脱碳反应, 造成烧结块体致密度的下降^[20]。本研究基于研究组前期工作, 以紫钨、四氧化三钴和炭黑为原料, 在较低温度下利用其原位还原碳化反应合成纳米 WC-Co 复合粉, 研究了系列制备工艺参数对获得的纳米 WC-Co 复合粉相

组成、粒径以及氧含量的影响, 并对烧结得到的纳米晶硬质合金进行了组织和力学性能表征分析。

1 实验

实验原料为 WO_{2.72}、Co₃O₄ 与炭黑, 按最终产物 WC-8%Co (质量分数) 进行成分配比。原料粉在 FRITSCH P7 型高能球磨机中球磨混合, 混合粉干燥后在真空烧结炉中进行原位还原碳化反应, 反应温度为 850 °C, 保温 1 h。反应后的复合粉中加入 1.1% TiC 与 0.9% VC, 再在高能球磨机中混合。取部分加入生长抑制剂的复合粉进行真空热处理, 与未热处理的复合粉在相同的烧结参数下进行放电等离子烧结 (SPS), 烧结温度为 1050 °C, 保温时间 5 min。

通过 D/max-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对纳米 WC-Co 复合粉末、烧结块体进行物相分析。利用 NET2SCH-STA-449C 型热分析-质谱联用仪对复合粉进行热重差热分析。利用 JSM-6500 型扫描电镜 (SEM) 对复合粉以及烧结块体显微组织进行观察。按照国家标准 GB7997-1987 测定烧结块体的 Vickers 硬度, 测试载荷 300 N。通过公式 $K_{IC} = 0.0028 \sqrt{H_v P / \sum L_i}$ (式中 H_v 为试样所测得的硬度; P 为施加载荷; L_i 为裂纹长度) 测定试样的断裂韧性。

2 结果与分析

收稿日期: 2016-12-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2013AA032001); 国家自然科学基金 (51174009); 北京市自然科学基金 (213001)

作者简介: 周 成, 男, 1992 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: olivezhoucheng@qq.com

2.1 真空度对原位合成纳米 WC-Co 复合粉物相的影响

如图 1 所示, 850 °C 不同真空度下原位反应制备粉末物相都以 WC 相为主。而文献中报道的反应温度常在 1000 °C 左右^[21-24]。反应温度明显降低主要是由于原料粉经高能球磨后, 氧化物和炭黑能够混合均匀, 且粒径更小, 从而缩短了碳的扩散距离, 促进了还原碳化反应的进行。同时球磨过程中粉末颗粒经受高强度挤压, 晶粒内部会产生高密度的位错, 有利于原位反应中扩散过程的进行。因此, 原来在较高温度下发生的反应能够在较低温度下完成。

原料粉末间的还原碳化反应有气相生成, 因此真空度越高时, 真空炉内反应产物(即 CO、CO₂ 等)气相分压越低, 越利于生成气体的及时排出, 使原位还原碳化反应充分进行。此外, 真空度的提高有利于粉末的气体解吸过程, 从而清洁表面加速扩散。并且真空度的提高也降低了炭黑的消耗, 减少了缺碳相的生成。因此, 相同的反应温度、保温时间下, 较高真空度条件下原位反应制备的 WC-Co 复合粉物相更为纯净, 其 XRD 图谱中仅有 WC 和 Co 相的存在; 而较低真空度下反应所得复合粉中会存在少量的 Co₄W₂C、Co₆W₆C 缺碳相。因此, 在不升高反应温度、延长反应时间以避免复合粉粒径增加的前提下, 增加反应真空度是提高复合粉纯度的有效方式。

2.2 原位合成纳米 WC-Co 复合粉氧含量的控制

纳米硬质合金粉末中氧含量的增加, 一方面是由于球磨和干燥过程中部分粉末颗粒会被氧化形成氧化物颗粒; 另一方面是由于纳米粉末比表面积大, 暴露于空气中时极易吸附水蒸汽、氧等气体形成氧化层。此外, Mocellin 等人研究发现氧含量较高的 NbC、TaC 粉末, 其点阵参数比相应的理论值高, 说明少量的氧可能会溶入到碳化物晶格中形成晶格氧^[25]。通常

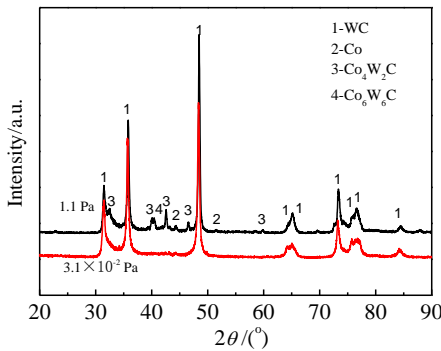


图 1 不同真空度下原位反应合成 WC-Co 复合粉的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of WC-Co composite powders synthesized by in-situ reactions at different vacuum degrees

纳米硬质合金粉末氧含量会超过 1%, 这些杂质氧的存在会导致粉末中少量游离 C 或 WC 发生氧化而损失, 进而导致缺碳相的生成。如果氧化反应发生在烧结过程中的高温致密化阶段, 则生成的气体不易被排出而导致气孔的残留^[26]。由此可见, 降低纳米硬质合金粉末中的氧含量对提高纳米晶硬质合金性能有重要意义。

为验证氧含量对纳米硬质合金粉末的具体影响, 对原位合成的纳米 WC-Co 复合粉进行热重差热分析。如图 2 所示, 从 100 °C 开始随着温度的增加粉末开始发生气体解吸过程, 此时 TG 曲线上粉末质量缓慢下降并在相应的 DSC 曲线上表现为一较宽的放热峰, 说明 100 °C 附近开始到 700 °C 附近结束的气体解吸过程为放热过程。700 °C 后粉末质量的下降幅度会显著增加, 对应的 DSC 曲线呈现出明显向下的吸热峰趋势, 推测可能是复合粉中残留的少量氧化物颗粒、氧化层或吸附氧与残留碳发生了进一步反应, 且该反应为吸热反应。

由此可见, 通过对原位合成纳米复合粉进行一定温度的热处理或添加适量碳, 可在一定程度上降低制备的纳米 WC-Co 复合粉末的氧含量。具体可通过 2 种方式实现: 一是增加纳米复合粉中碳含量后直接进行 SPS 烧结, 通过 SPS 的自净化作用以及升温过程中游离碳与杂质氧间的反应实现氧含量的降低^[27]; 其次是在烧结前对纳米复合粉进行热处理。

通过增加原料粉配碳量可间接增加纳米复合粉中的游离碳含量。由表 1 可看到随着碳含量的增加, 烧结块体的致密度并没有显著变化, 且所有烧结试样的显微组织中孔隙较多(图 3)。这一方面是由于 SPS 烧结时间较短, 复合粉中的游离碳难以与杂质氧充分反应; 其次, 纳米硬质合金复合粉的烧结温度较低, 而游离碳与杂质氧间的反应温度与此接近导致该反应易在高温致密化阶段发生使孔隙度增加; 而当游离碳含量过高时又

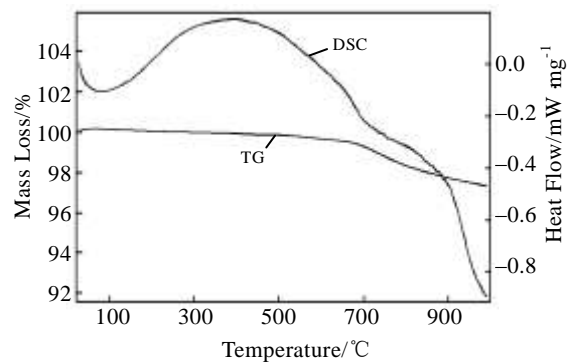


图 2 纳米 WC-Co 复合粉的 TG-DSC 曲线
Fig.2 TG-DSC curves of nano WC-Co composite powder

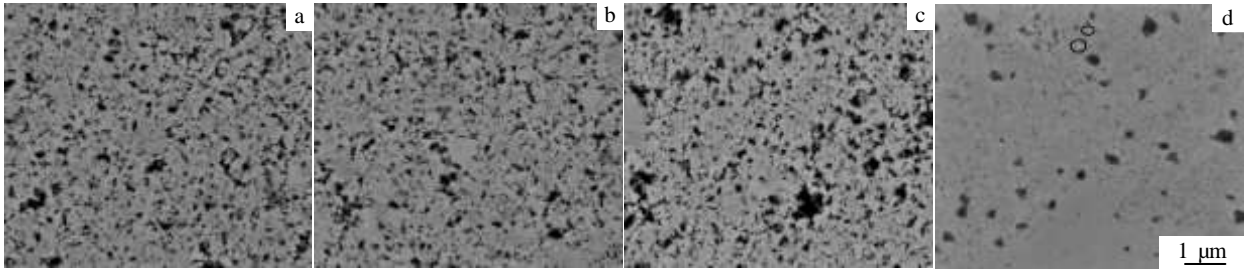


图 3 不同配碳量的纳米 WC-Co 复合粉烧结块体 SEM 照片

Fig.3 SEM images of WC-Co bulks with carbon additions of 16.30% (a), 16.40% (b) and 16.45% (c) sintered at 1050 °C and 16.30% (d) sintered at 1200 °C

表 1 不同配碳量的烧结块体致密度

Table 1 Relative densities of WC-Co bulks with different carbon additions

Carbon addition, ω/%	16.30	16.40	16.45
Relative density/%	97.47	97.16	96.11

会导致致密度下降。因此, 增加复合粉配碳量后直接进行 SPS 烧结并不能使烧结块体的致密度得到改善。

将烧结温度从 1050 °C 升高至 1200 °C 时, 烧结块体显微组织中会出现少量的“亮点”, 如图 3d 标记所示, 这可能是由于烧结温度较高部分位置发生过烧所致。同时可看到显微组织中夹杂着大量的气孔, 这主要是由于烧结温度的升高间接促进了高温致密化阶段中杂质氧与游离碳或 WC 基体间的反应。

基于先前纳米复合粉的热重差热分析结果, 同时为避免复合粉脱碳以及粉末颗粒的长大, 适当提高了原料粉的配碳量, 并选定 2 组热处理温度, 分别为 800 和 850 °C。不同热处理参数下的脱氧结果如表 2 所示。

如图 4 所示, 800 °C 下热处理时粉末粒径并无明显变化。由表 2 知, 热处理 2.5 h 后, 纳米复合粉中的

氧含量大幅度降低, 由 0.612% 下降到 0.3%, 后继续增加热处理时间, 粉末氧含量并无明显变化。氧含量的减少则主要源于温度升高时粉末中吸附气体的排出以及杂质氧与粉末中游离碳间的反应。850 °C 下进行相同时间热处理虽会使得氧含量进一步降低, 但颗粒粒径增加较为明显, 达到 95 nm。故选用 800 °C 保温 2.5 h 作为纳米复合粉的热处理参数。

2.3 纳米 WC-Co 复合粉的烧结

将原始纳米 WC-Co 复合粉以及经过热处理后的纳米复合粉分别在相同的工艺参数下烧结 (1050 °C 保温 5 min)。图 5 中可看到 2 种纳米复合粉烧结制备块体物相纯净, 均无缺碳相的存在。对于热处理后粉末,

表 2 不同热处理参数下的纳米复合粉氧含量

Table 2 Oxygen contents of nano composite powders with different heat treatment parameters (ω/%)

Heat treatment parameter	800 °C/2 h	800 °C/2.5 h	800 °C/3 h	850 °C/2 h
Oxygen content (unheated)	1.673	1.738	1.865	1.402
Oxygen content (heated)	0.612	0.300	0.320	0.352

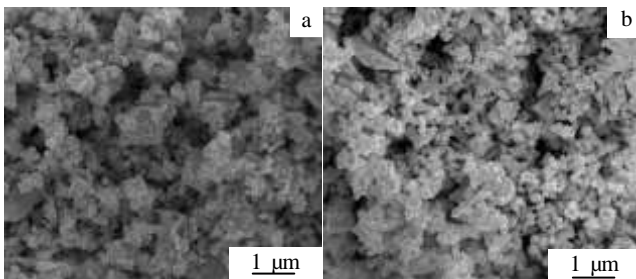


图 4 不同热处理参数下的纳米复合粉 SEM 图像以及其粒径分布图

Fig.4 SEM images (a, b) and particle size distribution (c, d) of nano composite powders with different heat treatment parameters: (a, c) unheated and (b, d) heat-treatment at 800 °C for 2.5 h

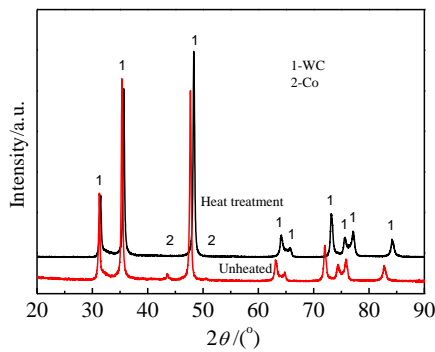


图 5 热处理与未热处理纳米 WC-Co 复合粉烧结块体的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of sintered bulks prepared by nano WC-Co composite powders with and without heat-treatment

其在球磨过程中产生的残余应力和晶格畸变得到了较好的消除，因此烧结块体的峰位相较于未热处理试样整体向右偏移。

从烧结块体的显微组织中可看到（图 6），两烧结试样中异常长大的晶粒数目都较少，说明该添加量下的生长抑制剂可有效抑制烧结过程中晶粒的长大。热处理粉

末烧结制备试样，组织致密、平均晶粒尺寸约 105 nm、晶粒大小均匀，显微组织中的孔隙明显少于未热处理粉末烧结试样，其致密度大于 99%（表 3）。而未热处理粉末烧结试样的显微组织中除含有较多尺寸较大的长条状晶粒外，其间还夹杂着众多尺寸在 50 nm 以下的小晶粒团簇。该晶粒尺寸分布形成的原因是：球磨阶段，粉末中会形成一些尺寸微小、晶粒内部存在高密度位错的亚晶粒。部分亚晶粒会在烧结过程中成为生长形核中心并发生合并长大。由于 SPS 烧结时间较短，大晶粒周围的小晶粒可能没有足够的时间生长而保留。而粉末在真空热处理过程中，在热激活下亚晶粒内部存在的缺陷得到了消除并长大，故烧结后的组织中中小晶粒团簇较少。

表 3 热处理与未热处理纳米 WC-Co 复合粉烧结块体的晶粒尺寸和致密度

Table 3 Mean grain sizes and relative densities of sintered bulks prepared by nano WC-Co composite powders with and without heat-treatment

	Unheated	Heat-treated
Mean grain size/nm	97	105
Relative density/%	96.58	99.29

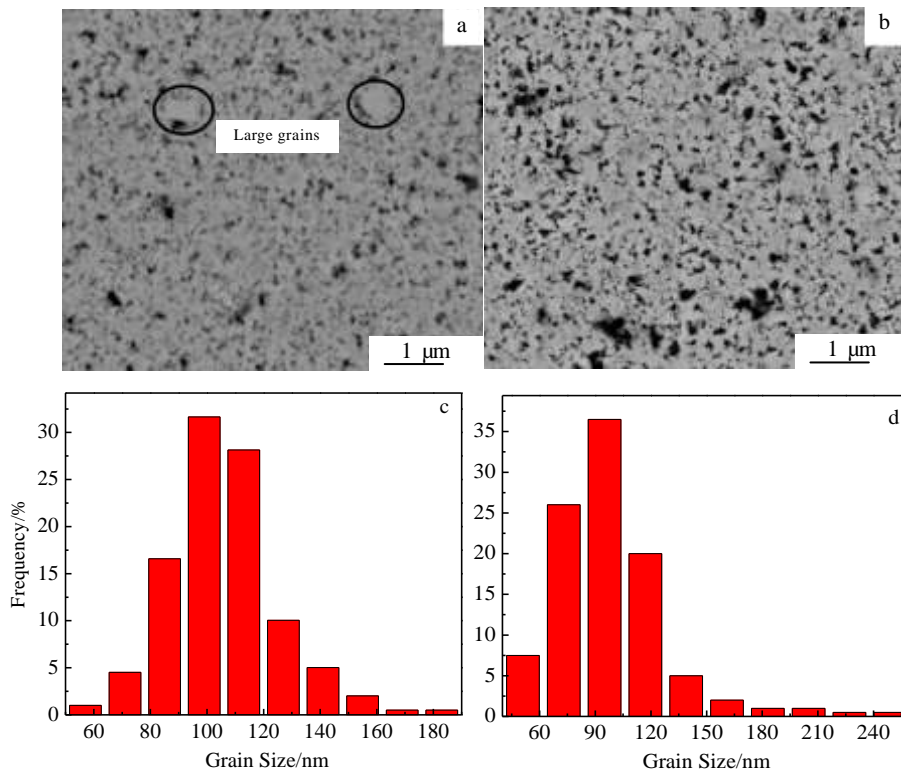


图 6 热处理与未热处理烧结块体的 SEM 照片以及晶粒尺寸分布

Fig.6 SEM images (a, b) and grain size distributions (c, d) of WC-Co bulks: (a, c) heat-treated and (b, d) unheated

表 4 热处理与未热处理 WC-Co 复合粉烧结制备块体的力学性能

Table 4 Mechanical properties of sintered bulks prepared by WC-Co composite powders with and without heat-treatment

	Unheated	Heat-treated
Hardness, HV ₃₀ /MPa	21 830	21 450
Fracture toughness/MPa m ^{1/2}	8.62	9.81

表 4 表明, 热处理粉末烧结试样的硬度为 21 450 MPa, 略低于未热处理试样 (21830 MPa), 这可能与未热处理试样更小的晶粒尺寸有关。而热处理试样的断裂韧性达到 9.81 MPa m^{1/2}, 明显高于未热处理试样, 这主要是由于热处理试样组织更加致密、孔隙较少。应力作用下, 显微组织中存在的孔洞可成为裂纹形核中心进而导致烧结块体断裂韧性下降。

3 结 论

1) 在 WC-Co 复合粉原位合成过程中, 真空度越高越有利于原位还原、碳化反应的进行。

2) 纳米 WC-Co 复合粉中吸附的氧主要以吸附气体和杂质氧的形式存在。当杂质氧含量较高时, 烧结过程中易发生脱碳反应, 生成的气体形成气孔使烧结块体的致密度下降。

3) 适当增加纳米复合粉中的碳含量, 利用其与杂质氧的反应可有效降低复合粉的杂质氧含量。

4) 将纳米 WC-Co 复合粉在 800 °C 下真空热处理 2.5 h, 可使复合粉中的氧含量降低到 0.3% 以下, 且粉末粒径几乎不发生增大。

5) 以制备的物相纯净的低氧纳米 WC-Co 复合粉为初始材料, 通过 SPS 烧结得到的块体材料致密度达 99% 以上, 平均晶粒尺寸为 105 nm, 且晶粒尺寸分布均匀; 硬度达到 21 450 MPa, 断裂韧性为 9.81 MPa·m^{1/2}。制备的烧结块体材料具有优良的综合力学性能。

参考文献 References

- [1] Raihanuzzaman R M, Xie Z H, Hong S J *et al. Powder Technology*[J], 2014, 261: 1
- [2] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Liu Gang(刘刚) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2005, 19(11): 4
- [3] Guo Shengda(郭圣达), Yang Jiangaogao(羊建高), Chen Hao(陈颢) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2014, 42(4): 27
- [4] Wei Chongbin(魏崇斌), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wang Shequan(王

社权) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2015, 32(2): 119

- [5] Zhang Wuzhuang(张武装), Gao Haiyan(高海燕), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(7): 1253
- [6] Ban Z G, Shaw L L. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(15): 2933
- [7] Shaw L L, Luo H, Zhong Y. *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 537: 39
- [8] Ouyang Yafei(欧阳亚非), Wu Yinfang(邬荫芳), Peng Zehui(彭泽辉). *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 1999, 14(5-6): 210
- [9] McCandlish L E, Kear B H, Bhatia S J. *US Patent*, 5352269[P], 1994
- [10] Jin Y Z, Huang B, Liu C H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 169
- [11] Gavrilov N M, Pašti I A, Krstić J *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 8761
- [12] Adorjan C, Bock A, Myllymaki S *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26: 569
- [13] Zawrah M F. *Ceramics International*[J], 2007, 33(2): 155
- [14] Sun S K, Kan Y M, Zhang G J *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(11): 3565
- [15] Chen D L, Wen H J, Zhai H T *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(12): 3997
- [16] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al. J Alloy Compd*[J], 2008, 458(1-2): 366
- [17] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al. Mater Chem Phys*[J], 2008, 109(2-3): 235
- [18] Gao Yang(高杨), Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Xuemei(刘雪梅) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(5): 1224
- [19] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 115
- [20] Sun L, Yang T E, Jia C C *et al. Rare Metals*[J], 2011, 30(1): 63
- [21] Ban Z G, Shaw L L. *Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(16): 3397
- [22] Gao L, Kear B H. *Nanostructured Materials*[J], 1997, 9: 205
- [23] Ma J, Zhu S G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(5): 623
- [24] Singh H, Pandey O P. *Ceramics International*[J], 2013, 39(1): 785
- [25] Sautereau J, Mocellin A. *Journal of Materials Science*[J], 1974, 9(5): 761
- [26] Kelly J P, Graeve O A. *Acta Materialia*[J], 2015, 84: 472
- [27] Clark B M, Kelly J P, Graeve O A. *Mater Res Soc Proc*[J], 2012, 1485: 9

Preparation of Nano WC-Co Composite Powders with Pure Phases and Low Oxygen Content

Zhou Cheng, Wang Haibin, Wang Xilong, Ma Jie, Song Xiaoyan

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

Abstract: Using tungsten oxide, cobalt oxide and carbon black as the raw materials, the nano WC-Co composite powders with pure phases and a mean particle size of about 80 nm were synthesized by the technique of in-situ reactions under high vacuum. The effects of preparation conditions on the phase constitution, the particle size and the oxygen content of the composite powder as well as on the microstructure and mechanical properties of the sintered bulk were investigated. Results indicate that the decarburization reaction occurs in the sintering process when the oxygen content of the composite powder is higher, leading to a decrease in density and mechanical properties of the sintered bulk. The oxygen content of the powder could be significantly reduced through a heat-treatment at 800 °C for 2.5 h. After that, the powders still have a mean particle size of 85 nm. The SPS sintering was performed using the heat-treated composite powder in which 1.1%TiC and 0.9%VC were added as grain growth inhibitors. The sintered WC-Co bulk has a density higher than 99% and a homogeneous grain size distribution. The mean grain size is 105 nm. Moreover, the hardness (HV_{30}) and fracture toughness of the bulk reach 21 450 MPa and $9.81 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively, superior to that prepared with the unheated powders.

Key words: in-situ reduction and carburization; nano WC-Co composite powder; absorbed oxygen; spark plasma sintering

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