

cBN-WC-12Co 硬质合金的 SPS 制备及强化机理研究

左冬华, 林晨光, 谢兴铖, 曹瑞军, 林中坤

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 采用放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备出 cBN-WC-12Co 硬质合金, 分析了 cBN 的热稳定性, 研究了 cBN 添加量和烧结温度对合金硬度和致密度的影响, 并讨论了 cBN 强化机理。结果表明: cBN 的热稳定性温度为 1355 °C, cBN-WC-12Co 合金的烧结致密化最低温度在 1150 °C 左右, 当烧结温度为 1250 °C, cBN 保持了较好的热稳定性, 不发生相变; 在相同烧结温度下, cBN-WC-12Co 合金致密性均要好于 WC-12Co 合金; 1150 °C 时合金 C15 的致密度和硬度 (HV₁₀) 均达到最大值, 分别为 99.7% 和 19 970 MPa; 当 cBN 含量低于 15 vol% 时, 在一定程度上, cBN 含量的增加有利于抑制合金中 WC 晶粒长大, 并通过 WC 晶粒的毛细吸附促进合金致密化; 合金中的 cBN 可以阻止裂纹等缺陷进一步扩展, 有利于改善合金力学性能。

关键词: 放电等离子体系统 (SPS); cBN-WC-12Co; 硬质合金; 强化机理

中图分类号: TG135⁺⁵

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3916-06

立方氮化硼 (cBN) 是自然界已知的硬度和热导率仅次于金刚石的材料, 其硬度和热导率远高于 WC^[1-3], 具有高耐磨性, 是新材料研究中精加工刀具、干切削刀具、砂轮制品等的热门材料^[4,5]。制备 cBN-WC-12Co 硬质合金, 不仅可以保持 WC-Co 硬质合金的高强度、高硬度和高耐磨特性^[6-10], 而且可以克服干切削热稳定性低的困难, 降低加工成本, 是当前开发新型切削刀具材料的一个重要发展方向。

目前 cBN 掺杂 WC-Co 硬质合金已有报道^[11-20], 它们有着相同的特点: 硬质合金体系中 cBN 的添加量均较高 (体积分数 > 20 vol%), 同时多采用较粗粒度 cBN 粉末 (3 μm 以上), 并且粘结相 Co 的含量都较低 (< 10%, 质量分数)。较粗的 cBN 在硬质合金致密化烧结过程不易发生相转变, cBN 的粒度越细, 表面越活泼, 烧结过程中越倾向于发生相转变, 较高的 Co 含量在液相烧结过程中会随着溶解-沉淀过程的出现而促进 cBN 向石墨态的 hBN 转变^[11], 这些问题对强化硬质合金的性能是不利的。但是, 鉴于 cBN 的高成本, 高 cBN 含量的硬质合金难以实现真正的市场化, 对于精密切削刀具的开发而言, 控制成本是首要任务; 其次理想的原材料多采用超细 WC 粉末 (粒度 < 0.2 μm), Co 含量选择 8%~15% (质量分数), 同时在大幅提高硬质合金性能的前提下, cBN 的添加量越少越好。纵观当前研究现状, 有关以上硬质合金体系的相关研究鲜有报道。

本研究在已有研究的基础上, 以超细 WC 粉和微米级 cBN 为原料, 通过放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备了低含量 cBN (≤ 25 vol%) 的 cBN-WC-12Co 硬质合金, 分析了该新型硬质合金的热稳定性、物相组成和微观形貌, 研究了烧结温度和 cBN 添加量对其硬度和致密度的影响。

1 实验

实验所用原材料为厦门钨业股份有限公司的超细 WC 粉末 (费氏粒度 0.6 μm), 南京寒锐钴业有限公司的 Co 粉 (费氏粒度 3 μm), 开封贝斯科超硬材料有限公司的 cBN 粉末 (费氏粒度 2 μm)。图 1 所示为 cBN 粉末微观形貌图。可见, 原始 cBN 粉末大小均匀, 呈不规则形状, 具有较多尖角。根据球磨混合料中 cBN 添加量不同, 将制备的 5 种硬质合金分别编号为 C0、C5、C10、C15、C25, 其组成成分见表 1。球磨过程: 先将 WC 粉和 Co 粉混合球磨 54 h, 球磨介质为无水乙醇, 球料比为 4:1, 球磨转速为 35 r/min; 然后加入 cBN 粉末, 在相同的球磨参数下继续球磨 6 h, 出料后在 75 °C 下真空干燥, 过筛, 可得到球磨混合料。称取 15 g 混合料置于石墨模具中, 预先压制成 φ20 mm×5 mm 的圆片, 最后在放电等离子烧结炉 (1050 型) 中进行 SPS 烧结, 升温速率为 100 °C/min, 烧结压力为 40 MPa, 烧结温度分别为 1100、1150、1200、

收稿日期: 2016-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51101021)

作者简介: 左冬华, 女, 1988 年生, 硕士生, 北京有色金属研究总院粉末冶金与特种材料所, 北京 100088, 电话: 010-82241202, E-mail: donghuzuo600@126.com

1250 °C, 均在最高温度保温 5 min 得到 SPS 合金, 并制备金相试样。

采用高温型差示扫描量热仪 (NETZSCH DSC 404F3) 对球磨混合料进行热稳定性分析; 采用 X 射线衍射仪 (X' Pert PRO MPD) 对合金进行物相分析; 采用扫描电镜 (JEOL SEM7001F) 对腐蚀前后的合金进行微观形貌及成分分析, 在得到的合金形貌图中通过截线法测定 WC 的晶粒度, 截线法的具体操作是选取放大倍数为 10000 的腐蚀后的合金形貌图, 在图中以相同间隔画 5 条横线, 通过统计横线上每个 WC 晶粒的长度, 然后取平均值得到其晶粒度; 采用分析天平 (AL204) 通过排水法测量合金密度, 致密度为测定的合金实际密度与合金理论密度的百分比; 采用显微维氏硬度计 (VTD552) 测量合金硬度。

2 结果与讨论

2.1 cBN 热稳定性分析

2.1.1 差热分析

cBN 是一种高温不稳定材料, 当温度超过 1400 °C, 会发生相变, 晶体结构由立方相转变为六方相^[21]。图 2 为 C25 混合料的热分析曲线, 升温速率为 10 °C/min, 加热至 1450 °C。由图可见, 在该曲线的高温段出现了 2 个吸热峰, 分别为 1260 和 1355 °C。在 cBN-WC-12Co 硬质合金体系中 Co 作为粘结相, 为低熔点相, 所谓液相烧结中出现液相的温度是指 WC 和 Co 的共晶温度, 该共晶温度与合金中粉体的晶粒度有

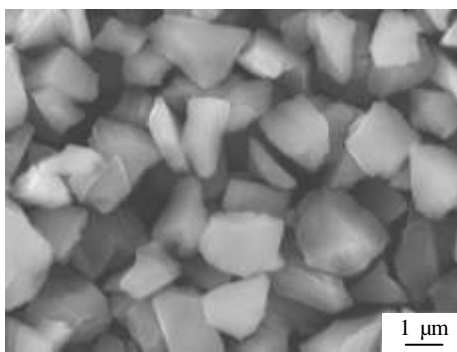


图 1 cBN 粉末微观形貌

Fig.1 Microscopic topography of cBN powders

表 1 硬质合金组成成分

Table 1 Composition of the cemented carbides (vol%)					
Alloy	C0	C5	C10	C15	C25
WC-12Co	100	95	90	85	75

关, 晶粒越细, 共晶温度越低。本研究中采用的是超细晶 WC, 其与 Co 的共晶温度一般在 1150~1275 °C^[22,23]。因此, 结合现有研究可知, 图中的 1260 °C 为 WC、Co 的共晶温; 而 1355 °C 接近 cBN 的热稳定极限, 所以该温度为 cBN 相变的温度峰, 与 Wang^[19]等人的研究结果一致。

2.1.2 物相分析

对于 cBN-WC-12Co 硬质合金, 保持立方相 BN 的热稳定性是本实验的关键。图 3 为 1250 °C 烧结温度下制备的 C25 合金的 X 射线衍射图。由图可见, 合金中不存在 hBN 相, 这说明 1250 °C 烧结温度下 BN 仍以立方相存在, 由此可以推断当烧结温度降低时, 不会发生 cBN→hBN 的转变过程。值得注意的是从图中可以看到 WC 相和 Co 相的衍射峰强度高, 而 cBN 相的峰强很小, 一方面是由于 cBN (5 cm/g) 的质量吸收系数远远低于 WC (161.8 cm/g) 和 Co (351.1 cm/g)^[12,13]; 另一方面是由于合金中 cBN 的含量较低。当 cBN 含量 ≥ 10 vol% (2.7%, 质量分数) 时可以明显检测到 cBN 的衍射峰。

综上分析, 当烧结温度低于 1355 °C 时就能使得硬质合金中的 cBN 相保持。本实验采用 SPS 快速加压烧结, 能够大大降低硬质合金的烧结温度, 所选的最高烧结温度为 1250 °C, cBN 保持相稳定。

2.2 cBN-WC-12Co 合金性能

图 4 为 1150 °C 烧结温度下制备的 4 种不同 cBN 含量的硬质合金形貌图, 其中图 4a₁、4b₁、4c₁ 和 4d₁ 分别为 C0、C5、C10 和 C15 硬质合金, 图 4a₂、4b₂、4c₂ 和 4d₂ 为对应的腐蚀后的合金形貌。由图 4a₁ 中可见, C0 合金致密度低, 存在较多孔隙, 这主要是由于 1150 °C 的烧结温度低于图 2 中 WC 和 Co 的共晶温度 1260 °C, 高温保温时间短, 液相粘结相的量不足以将硬质

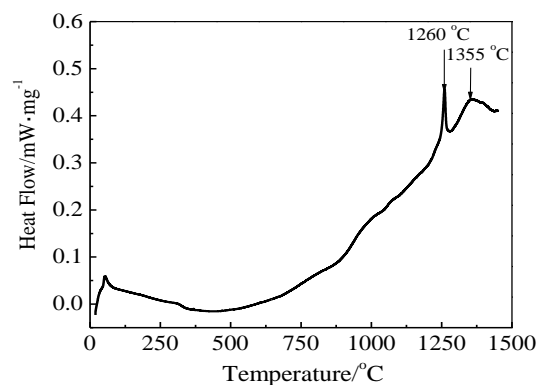


图 2 cBN-WC-12Co 硬质合金混合料 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of cBN-WC-12Co cemented carbide mixtures

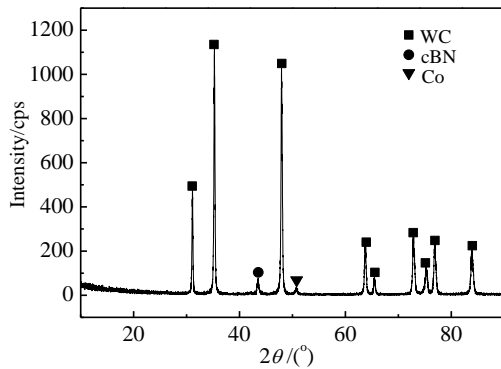


图 3 1250 °C 烧结 C25 硬质合金 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of C25 cemented carbide sintered at 1250 °C

相颗粒间隙填充满，因此合金中出现孔隙，导致 WC-12Co 合金致密度低^[13,14]。从图 4b₁、4c₁ 和 4d₁ 中可见，cBN-WC-12Co 合金的致密性均要明显好于 WC-12Co 合金（如图 4a₁ 所示），前者的硬质合金基体已基本致密，在研磨抛光过程中会有少量的 cBN 脱落形成孔洞。cBN 均匀地分散在硬质合金基体中，并且 cBN 与硬质合金基体紧密结合在一起。

表 2 表示不同烧结温度下 C0、C5、C10 和 C15 合金中的 WC 晶粒度。由表可得，随着烧结温度的升高，WC 晶粒都有明显长大的趋势。当烧结温度为 1200 °C 时，WC 的晶粒度均达到最大。同一烧结温度下，随着合金中 cBN 含量的增加，WC 晶粒度有减小的趋势。这表明在一定程度上，当 cBN 的含量低于 15 vol% 时，添加 cBN 可以抑制合金中 WC 晶粒的长大，从而使得合金中 WC 保持在超细晶粒水平。

在 1100 °C 时，WC 晶粒度随着 cBN 含量的增加而增大。主要是由于烧结温度偏低，液相粘结相有限，烧结进行得不完全，所以合金中的 cBN 对晶粒长大没有抑制作用，合金中的 WC 以晶粒合并机制为主，通过晶粒旋转的方式长大^[22,24]。

表 2 不同烧结温度下 4 种合金中的 WC 晶粒度

Table 2 Grain sizes of WC in cemented carbides with different sintering temperatures

Temperature/°C	WC grain size/μm			
	C0	C5	C10	C15
1100	0.161	0.165	0.184	0.180
1150	0.247	0.226	0.181	0.208

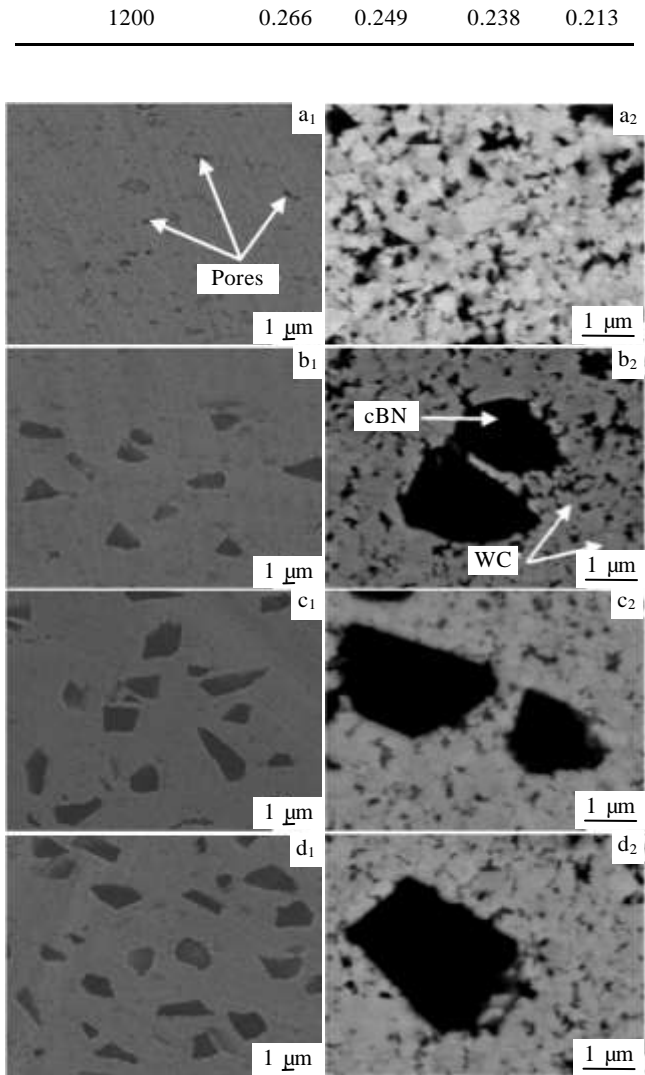


图 4 1150 °C 烧结温度下制备的 cBN-WC-12Co 合金形貌图及腐蚀后的形貌

Fig.4 Morphologies of cBN-WC-12Co cemented carbides sintered at 1150 °C before (a₁~d₁) and after (a₂~d₂) corrosion: (a₁, a₂) C0, (b₁, b₂) C5, (c₁, c₂) C10, and (d₁, d₂) C15

2.3 cBN 强化机制

图 5 为不同烧结温度下硬质合金中 cBN 添加量与合金致密度的关系曲线。当烧结温度为 1100 °C 时，合金致密度随着 cBN 添加量的增加而减小。主要是由于烧结温度偏低，固相烧结为主，烧结动力不足，而且添加陶瓷性的 cBN 使得烧结阻力增大^[14,21]，因此，合金中存在较多孔隙。当烧结温度为 1250 °C 时，由于实验测得的温度只是模具外侧温度，合金中的实际温度要高于测定的温度^[25]，因此，此时的烧结温度接近 cBN 的相转变温度，cBN 的热稳定性降低，使得在较高的烧结温度下合金致密度减小。

当烧结温度升高时，合金致密度随着 cBN 含量的增

加先增大后减小。当烧结温度为 1200 °C 时, C15 合金

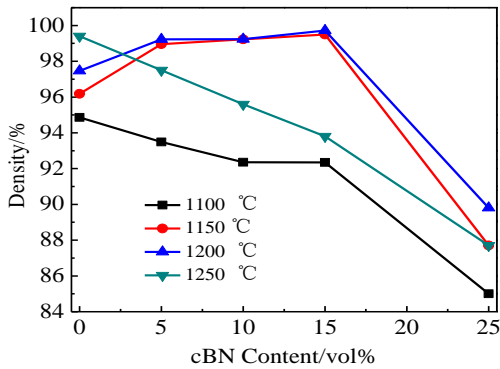


图 5 cBN 添加量与硬质合金致密度关系曲线

Fig.5 Relationship between cBN content and relative density of cemented carbides

的致密度最高 (其值为 99.72%)。当烧结温度高于 (包含) 1150 °C, 随着 cBN 含量的增加, 合金致密度增大的原因主要有: 一方面是由于 WC 颗粒之间出现的毛细吸附现象, 其吸附压力正比于颗粒的表面张力, 反比于粒度, 一个微米级颗粒产生的内部压力相当于 10 个大气压^[14]。结合表 2, 随着合金中 cBN 含量的增加, WC 的晶粒度基本呈减小的趋势, 而细颗粒引起的表面张力越大, 与之对应的内部压力也就越大, 内部压力可以有效促进微孔收缩, 使合金致密度增大; 另一方面是由于 SPS 烧结时需要在样品上施加直流脉冲电压, 该电压将在 WC 颗粒间放电产生等离子体, 活化 WC 颗粒表面, 促进表面原子的蒸发和熔化, 引起烧结颈长大。当合金中 WC 颗粒越细时, 合金中的活化比表面积越多, 形成的烧结颈也会越多, 物质的迁移也就越多, 从而可以大大促进合金的致密化烧结^[5]。当 cBN 的含量超过 15 vol% 时, cBN 含量增多, 由于 cBN 和 Co 润湿性差, 钴含量不变, 导致液相烧结作用进一步降低。在同一温度下, 固相、液相烧结能量不足, 致使致密度降低。

图 6 所示为 cBN 添加量与硬质合金硬度关系。可见,

合金硬度随 cBN 含量的变化趋势与合金致密度的变化基本一致, 但是最高硬度并不是在 1200 °C 获得, 而是在 1150 °C, 其中 C15 合金硬度最高, 达到 19 970 MPa, 这与表 2 所示中不同烧结温度下不同合金的晶粒度所呈现的规律有关。虽然在 1200 °C 时, 合金才能实现最高致密化, 但该温度下 WC 晶粒明显长大, 因此其硬度降低。相同条件下, C5、C10 和 C15 的硬度均高于 C0 的一个重要原因是合金中添加 cBN 后可以在一定程度上抑制 WC 晶粒的长大, 从而使得合金中 WC 晶粒细小, 合金机械性能好; 其次, 硬质合金中的 cBN 的粉末粒度远大于 WC 的粉末粒度, 且硬度远高于 WC, 所以合金中的 cBN 一方面起到了增硬剂的作用, 另一方面能够阻止裂纹等缺陷的进一步扩展, 裂纹在遇到 cBN 时不能直接穿过而是发生偏转绕过 cBN 或者停止前进, 如图 7 所示, 这样就能大大消耗裂纹扩展的能量; 另外, 合金中的 cBN 没有发生相变, 且由于 WC 颗粒的毛细吸附作用而与 WC-Co 基体之间结合紧密^[17,20]。当合金中 cBN 含量越多时, 其对合金中裂纹等缺陷的扩展起到的阻碍作用越明显, 对硬质合金硬度提升的作用也越显著。

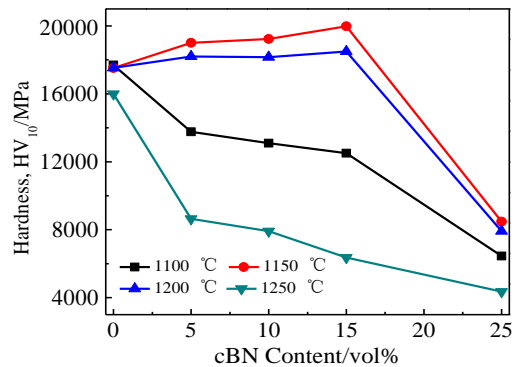


图 6 cBN 添加量与合金硬度关系图

Fig.6 Relationship between cBN content and hardness of cemented carbides

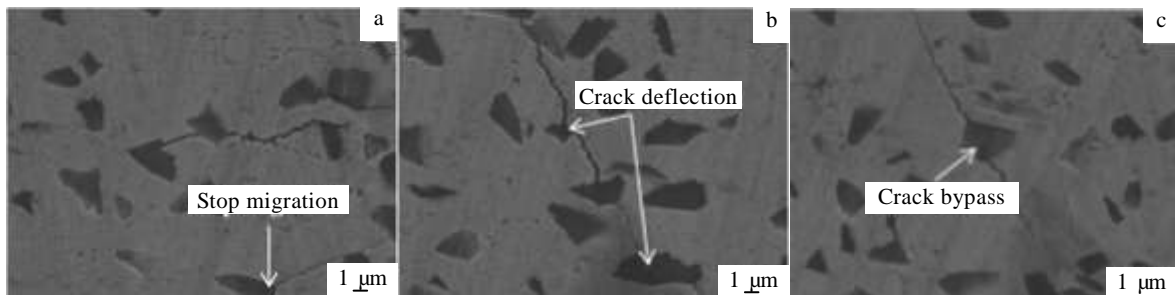


图 7 1150 °C SPS 烧结得到 C15 硬质合金中裂纹形貌

Fig.7 Morphologies of crack in C15 carbide sintered at 1150 °C by SPS

3 结 论

1) SPS 烧结可以制备得到 cBN-WC-12Co 合金, 其烧结致密化最低温度在 1150 °C 左右; cBN 的热稳定性温度为 1355 °C, 在 1250 °C 烧结温度下, cBN 保持了较好的热稳定性, 不发生相变。

2) 在相同条件下, 随着烧结温度的升高, cBN-WC-12Co 合金的 WC 晶粒度增大, 出现晶粒长大现象; 而当 cBN 含量低于 15 vol% 时, 在一定程度上, cBN 含量的增加有利于抑制 WC 晶粒长大。

3) 当烧结温度为 1150 °C 时, 硬质合金的致密度和硬度则随着合金中 cBN 含量的增加先增大后减小。其中, 合金 C15 的致密度和硬度 (HV₁₀) 均达到最大值, 分别为 99.7% 和 19 970 MPa。

4) cBN 在 cBN-WC-12Co 合金烧结过程中具有抑制 WC 晶粒长大的作用, 通过 WC 颗粒的毛细吸附现象促进合金致密化, 同时 cBN 可以阻止裂纹等缺陷进一步扩展, 有利于改善合金力学性能。

参考文献 References

- [1] Zhu Lihui(朱丽慧), Ma Xueming(马学鸣), Lei Jingxuan(雷景轩) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 349
- [2] Genga R M, Cornish L A, Akdogan G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 12
- [3] 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
- [4] Wang X, Hwang K S, Koopman M et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 36: 46
- [5] Zhao Haifeng(赵海锋), Zhu Lihui(朱丽慧), Huang Qingwei(黄清伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 82
- [6] Hou L X, Chen Z G, Liu X H et al. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(8): 3800
- [7] Demazeau G. *Diamond and Related Material*[J], 1995, 4(4): 284
- [8] Chen C L, Huang R, Wang Z C et al. *Diamond & Related Materials*[J], 2013, 32: 27
- [9] Umer M A, Sub P H, Lee D J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 552: 151
- [10] Yaman B, Mandal H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 9
- [11] Mart ínez V, Echeberria J. *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90(2): 415
- [12] Brookes K. *Metal Powder Report*[J], 2007, 62(6): 14
- [13] Mao C, Ren Y H, Gan H Y et al. *International J Adv Manuf Technol*[J], 2015, 76(9-12): 2043
- [14] Rong H Y, Peng Z J, Ren X Y et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(6): 733
- [15] Wang B, Qin Y, Jin F et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 607: 490
- [16] Zhang J F, Tu R, Goto T. *Key Engineering Materials*[J], 2014, 616: 194
- [17] Yaman B, Mandal H. *Materials Letters*[J], 2009, 63(12): 1041
- [18] Michalski A, Rosiński M, Płocińska M et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2011, 18(14): 202 016
- [19] Wang B, Matsumaru K, Yang J F et al. *J Am Ceram Soc*[J], 2012, 95(8): 2499
- [20] Shi Xianliang(史晓亮), Yang Hua(杨 华), Shao Gangqin(邵刚勤) et al. *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2007, 31(4): 71
- [21] Zhang J F, Tu R, Goto T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2011, 31(12): 2083
- [22] Wang Hongtao(王洪涛), Wang Xu(王 旭), Yu Yongning(余永宁). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2005, 33(1): 18
- [23] Cao Shunhua(曹顺华), Lin Xinpíng(林信平), Li Jiongyi(李炯义) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(5): 797
- [24] Sun Lan(孙 兰), Jia Chengchang(贾成厂), Cao Ruijun(曹瑞军) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2007, 35(1): 44
- [25] Michalski A, Cymerman K, Rasiński M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 197

Preparation and Strengthening Mechanism of cBN-WC-12Co Cemented Carbides by SPS

Zuo Donghua, Lin Chenguang, Xie Xingcheng, Cao Ruijun, Lin Zhongkun

(General Research Institute for Non-Ferrous Metal, Beijing 100088, China)

Abstract: cBN-WC-12Co cemented carbides were prepared by spark plasma sintering (SPS) technique. The thermal stability of cBN was analyzed. The effect of cBN content and sintering temperature on the hardness and density of the cemented carbides were discussed, and the strengthening mechanism of cBN was discussed. The results show that the thermal stability temperature of cBN is 1335 °C. The lowest dense sintering temperature of cBN-WC-12Co cemented carbides is about 1150 °C, and cBN keeps an ideal thermal stability with no phase transition at 1250 °C. The density of cBN-WC-12Co cemented carbides is better than that of WC-12Co at the same sintering temperature. The alloy C15 sintered at 1150 °C is with the highest density and hardness (HV_{10}), which are 99.7% and 19 970 MPa, respectively. The increase of cBN content is beneficial to inhibit the growth of WC grains to some extent when the content of cBN is lower than 15 vol%. The smaller WC grain is helpful to promote the densification of the cemented carbides through its capillary adsorption, while the cBN can prevent the spread of crack and other defects, and then to improve the mechanical properties of the cemented carbides.

Key words: SPS; cBN-WC-12Co; cemented carbides; strengthening mechanism

Corresponding author: Lin Chenguang, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy and Special Materials Department, General Research Institute for Non-Ferrous Metal, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241201, E-mail: grimm_lin@126.com