

多物理场耦合烧结制备超细 WC-Ni 硬质合金 致密化机理

周 宇, 姜 薇, 陈依桐, 杨 屹, 杨 刚, 尹德强, 刘 剑

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 为了研究 Ni 含量对 WC-Ni 硬质合金性能的影响, 利用多物理场耦合烧结方法制备不同 Ni 含量的超细 WC-Ni 硬质合金, 结果显示: 多物理场耦合烧结方法可以成功制备 WC-Ni 硬质合金, 随着 Ni 含量增加, WC-Ni 硬质合金的组织更加致密, 试样的相对致密度逐渐增加, 但 WC 颗粒发生了轻微的长大现象; 同时, 显微硬度先增后减, 在 Ni 质量分数为 8% 时达到最大值, 断裂韧性 K_{IC} 则随 Ni 含量的增加迅速增加到 $8.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。

关键词: 多物理场耦合烧结; WC-Ni; Ni 含量; 显微硬度; 断裂韧性

中图分类号: TG135⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0561-04

WC-Co 硬质合金因为超高硬度、高红硬性、高强度和韧性广泛地应用于切削刀具、矿用工具和耐磨零件中^[1-3]。然而, 因为 WC-Co 硬质合金低的抗腐蚀性和抗氧化性以及 Co 高昂的价格限制了其进一步应用^[4], 因此, 寻求 Co 的代用品已经迫在眉睫。Ni 对 WC 也表现出良好的润湿性, 并具有比 Co 更优的抗氧化性和抗蚀性。然而, WC-Ni 的力学性能(硬度、强度)稍差于 WC-Co 硬质合金^[5]。

WC-Ni 硬质合金常用烧结方法为热压烧结^[6], 但因为需要较长的保温时间和较高的烧结温度, WC 颗粒极易长大, 根据 Hall-petch 方程^[7], 硬度随着晶粒的长大将急剧降低。为了抑制烧结过程中的 WC 晶粒长大现象, 2 种方法被应用。一种为借助快速烧结方法实现快速烧结, 如自蔓延高温合成 (self-propagating-high-temperature synthesis^[8], SHS), 放电等离子体烧结 (spark plasma sintering^[9], SPS), 高频感应加热烧结 (high-frequency induction heated sintering, HFIHS)^[10] 等, 通过降低保温时间来降低烧结过程中的 WC 颗粒的生长现象。结果显示, 快速烧结方法制备的 WC-Ni 硬质合金明显优于传统烧结方法制备的 WC-Ni 硬质合金的力学性能, 但是断裂韧性有一定的降低。另外一种方法为在 WC-Ni 中加入少量的晶粒抑制剂^[11], 研究显示 VC 是最有效的 WC-Ni 硬质合金烧结中的晶粒抑制剂, 其次为 TaC、Cr₃C₂ 和 TiC 等。

最近, 一种名为多物理场耦合烧结的新方法被用来制备硬质合金^[12], 它具备烧结温度低、保温时间短

等优点, 且在没有添加任何晶粒抑制剂的情况下, WC 颗粒没发生明显的长大现象。Y. Yang^[13] 等用多物理场耦合烧结方法成功制备了相对致密度为 98.8% 的 WC-6Co 硬质合金, 硬度达到了 80.6 HRA。

本实验将利用多物理场耦合烧结方法制备不同 Ni 含量的硬质合金。并研究 Ni 含量对 WC-Ni 硬质合金密度、显微组织、成分以及力学性能的影响。

1 实 验

实验用粉末为平均粒度为 0.6 μm 的 WC 粉末和 2 μm 的 Ni 粉末, 纯度均为 99% 以上。WC 和 Ni 粉分别按设定的比例在 GN-2 高能球磨机中以 400 r/min 的转速混合 4 h, 球料比为 4:1, 混合好的粉末装填在 $\Phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的石墨模具中。将模具放在 Gleeble-1500D 热模拟机烧结工作腔, 抽真空到 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$, 随后施加 100 MPa 的压力通电, 使粉末升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 2 min, 接着升温至 1150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 8 min, 保温结束后冷却至室温, 烧结完成后取出试样。图 1 为烧结示意图。

根据阿基米德排水法原理用 TP-214 天平测量试样的密度; 采用 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的显微组织; 采用 DX-2500X XRD 衍射仪分析试样的成分; 用显微硬度仪检测产品的显微硬度 (HV_{30}) 和断裂韧性 (K_{IC}), 显微硬度加载载荷为 30 kg。断裂韧性的测量根据在硬度测量过程中的裂纹长度决定, 采用公式 (1) 进行计算:

收稿日期: 2016-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51275322)

作者简介: 周 宇, 男, 1990 年生, 博士生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85402279, E-mail: logr@foxmail.com

$$K_{IC} = 0.15 \times \sqrt{\frac{HV_{30}}{\sum l}} \quad (1)$$

其中, HV_{30} 是当加载力为 30 kg 的显微硬度。 l 为从中心开始的裂纹长度。

2 结果和分析

2.1 烧结过程分析

图 2 为多物理场耦合烧结制备 WC-11Ni 硬质合金的收缩曲线。如图 2 所示, 多物理场耦合烧结的烧结过程由 4 个阶段组成: (I) 预热阶段, (II) 升温阶段, (III) 保温阶段, (IV) 冷却阶段。

在预热阶段, 粉末被快速加热到 200 °C 并保温 2 min, 在低温和压力的作用下, 松散的粉末被压缩, 粉末颗粒接触面积增加, 试样的导电性增加, 进而促进电流通过粉体。同时, 粉体中的气体被排出。在升温阶段, 试样被电流产生的焦耳热迅速加热到烧结温度, 在压力和焦耳热的共同作用下, 粉末发生了弹塑性变形, 进一步增加了颗粒之间的接触面积, 同时, 小颗粒被卷进大颗粒之间的间隙, 增强了试样的致密度, 从而加速电流通过试样。在多物理场耦合烧结中, 因为电热聚集效应^[14], 局部温度很可能高于 Ni 的熔点或 WC-Ni 的共晶温度。因此, 很可能产生局部微观液相。因此在升温阶段发生了明显的收缩。

在保温阶段, 大量的液相将填充 WC 颗粒之间的间隙, 进一步促进试样的致密度。同时, 在保温阶段, 因为热胀冷缩效应, 试样的收缩量出现了略微的上升。在降温阶段, 试样被快速冷却至室温, 降温速率不应该太快, 否则试样将产生裂纹。

2.2 Ni 含量对试样致密度的影响

图 3 为 Ni 含量对多物理场耦合烧结 WC-Ni 硬质合金相对致密度的影响曲线。从图 3 明显可以看出, 随着 Ni 质量分数从 6% 增加到 11%, 试样的相对致密

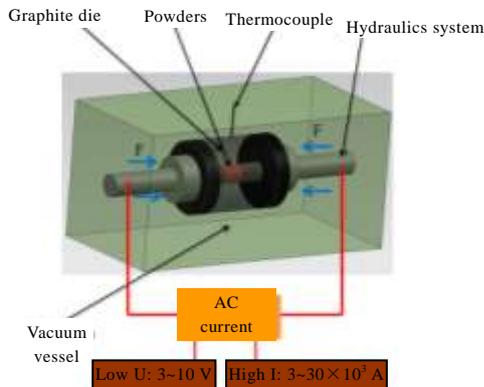


图 1 Gleeble-1500D 设备烧结示意图

Fig.1 Schematic diagram of Gleeble-1500D equipment

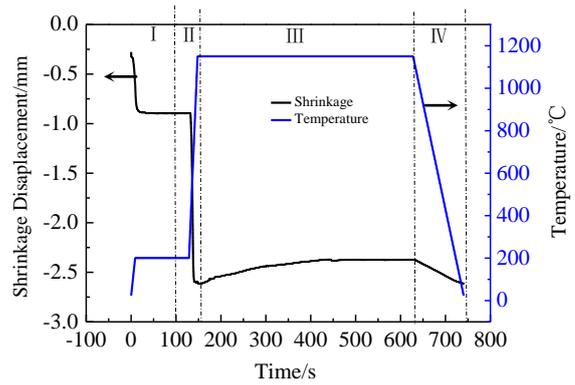


图 2 多物理场耦合烧结制备 WC-11Ni 硬质合金的收缩曲线
Fig.2 Shrinkage displacement with sintering time of WC-11Ni cemented carbide

度逐步增加, 从 88.79% 快速增加到 98.66%, 接近全致密化, 这是因为随着 Ni 含量的增加, 粘结相含量增加, 在烧结过程中, 形成的液相越多, WC 颗粒更容易被粘结相填充, 试样的致密度增加。

2.3 Ni 含量对试样显微组织的影响

图 4 为不同 Ni 含量试样的 SEM 照片。从图中可以看出, 随着 Ni 含量的增加, 试样的显微组织越致密, 与试样致密度随 Ni 含量增加而变大的变化规律一致。当 Ni 含量为 6% 时, 试样内部存在一些微观孔洞, 且颗粒之间连接不紧密, 随着 Ni 含量增加, WC-Ni 硬质合金的微观孔洞减小, 且颗粒之间发生明显的冶金连接, 颗粒和颗粒之间连接更紧密, 因此试样的致密度增加。同时, 值得注意的是, 从图 4 可以看出, 随着粘结相含量的增加, WC 颗粒发生了微小的增大, 不利于 WC-Ni 硬质合金性能的提高。

2.4 Ni 含量对试样成分的影响

图 5 为多物理场耦合烧结不同 Ni 含量试样的

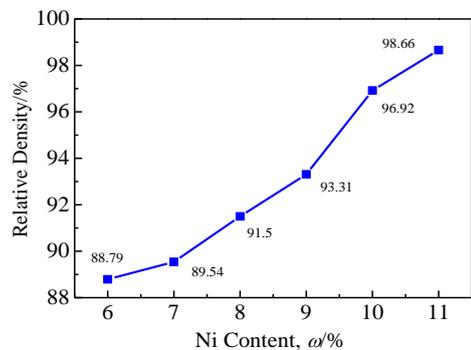


图 3 Ni 含量对试样相对致密度的影响

Fig.3 Relative density of the samples with different Ni contents

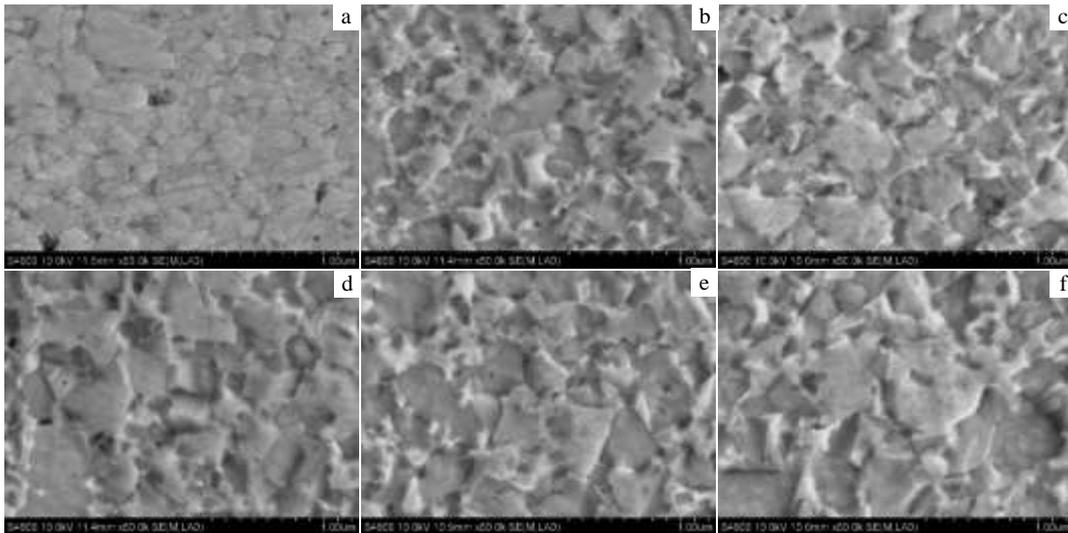


图 4 不同Ni含量试样的显微组织

Fig.4 SEM images of the samples with different Ni contents: (a) WC-6Ni, (b) WC-7Ni, (c) WC-8Ni, (d) WC-9Ni, (e)WC-10Ni, and (f) WC-11Ni

XRD 图谱，从图 5 可以看出，试样基本由 WC 和 Ni 峰组成。除了 WC-7Ni 和 WC-9Ni，其余试样并没有产生明显的脱碳相，在 WC-7Ni 和 WC-9Ni 的 XRD 图谱中，发现了未定义的相，推测有可能为脆性相。

2.5 Ni 含量对试样力学性能的影响

图 6 为不同 Ni 含量试样的力学性能。从图中看出，随着 Ni 含量的增加，试样的显微硬度首先增加，因为 WC-Ni 硬质合金由硬质相 WC 和软相 Ni 组成，试样的硬度与 Ni 含量成反比，与致密度成正比，随着试样致密度的增加，致密度对硬度的影响大于 Ni 含量对硬度的影响，因此试样的硬度首先增加，但密度增加到一定程度，致密度对硬度的影响低于 Ni 含量对硬度的影响，因此试样的硬度又随着 Ni 含量的增加而降低。而试样的韧性与 Ni 含量和致密度均成正相关，随着试

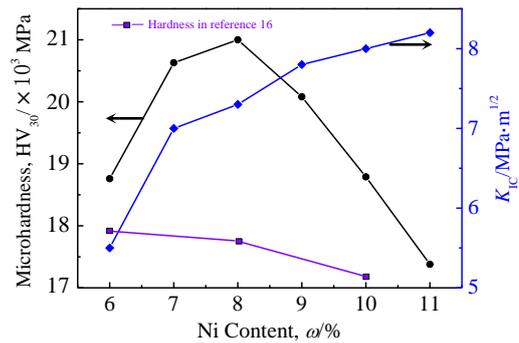


图 6 不同Ni含量WC-Ni硬质合金的力学性能

Fig.6 Mechanical properties of the samples with different Ni contents

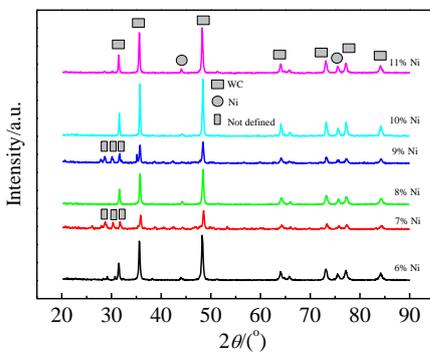


图 5 不同Ni含量试样的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of the samples with different Ni contents

样的致密度和 Ni 含量的增加而增加。因此试样的断裂韧性一直随着 Ni 含量的增加到 8.5 MPa m^{1/2}。

值得注意的是，E. Taheri-Nassaj 等^[8]用自蔓延燃烧合成 (SLS) 制备了 Ni 含量分别为 6%，8% 和 10% 的 WC-Ni 硬质合金，当 Ni 含量相同时，多物理场耦合烧结制备的 WC-Ni 硬质合金的硬度明显大于 SLS 制备的 WC-Ni 硬质合金的硬度。

3 结 论

1) 多物理场耦合烧结成功制备出密度高达 98.66% 的 WC-11Ni 硬质合金。证明多物理场耦合烧结是一种有效的 WC-Ni 硬质合金的制备方法。

2) 随着 Ni 含量从 6% 增加到 11% 时，试样的致密

度从 88.79% 快速增加到 98.66%，试样的微观孔洞减少，WC 颗粒发生了小幅度的长大现象。

3) 随着 Ni 含量的增加，因为致密度的增加，试样的显微硬度首先增加到 21 090 MPa，随后降低至 17 300 MPa，而断裂韧性快速增加到 $8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

参考文献 References

- [1] Bounhoure V, Lay S, Coindeau S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 52: 21
- [2] Su W, Sun Y, Feng J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 369
- [3] Rumman M R, Xie Z, Hong S J *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 68: 221
- [4] Zhang L, Wang Z, Chen S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 31
- [5] Tarragó J M, Ferrari C, Reig B *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2015, 70: 252
- [6] Jia Zuocheng(贾佐诚). *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业)[J], 2000, 10(5): 22
- [7] Sun X, Wang Y, Li D Y. *Wear*[J], 2013, 301(1): 406
- [8] Taheri-Nassaj E, Mirhosseini S H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 142(2): 422
- [9] Rong H, Peng Z, Ren X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 543
- [10] Kim H C, Shon I J, Yoon J K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(6): 427
- [11] Hu Haibo(胡海波). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013(1): 55
- [12] Yang Y, Huang K L, Yang G *et al.* Edited by Qin Y. *Micromanufacturing Engineering and Technology, 2nd edn* [M]. UK: Elsevier, 2015
- [13] Huang K L, Yang Y, Qin Y *et al.* *In Proceedings of the 11th International Conference on Manufacturing Research*[C]. Cranfield: Cranfield University Press, 2013: 369
- [14] Wu M X, Yang G, Yang Y *et al.* *Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition*[J], 2014, 46: 171

Fabrication of Ultrafine WC-Ni Cemented Carbide by Coupled Multi-physical Fields Activated Sintering

Zhou Yu, Jiang Wei, Chen Yitong, Yang Yi, Yang Gang, Yin Deqiang, Liu Jian
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ultrafine WC-Ni cemented carbides were fabricated by coupled multi-physical fields activated sintering and the effect of the Ni content on properties of WC-Ni cement carbide was studied. It is found that multi-physical fields activated sintering is an effective method to prepare WC-Ni cemented carbide. When the content of Ni increases, the micro pore diminishes, and densification of the samples increases, but the particle size of WC increases; at the same time, the micro hardness increases quickly to the peak value at 8wt% Ni content and then decreases. In addition, the fracture toughness (K_{IC}) increases sharply to $8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ with the increase of the Ni content.

Key words: coupled multi-physical fields activated sintering; WC-Ni; Ni content; hardness; fracture toughness

Corresponding author: Liu Jian, Ph. D., School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85402279, Email: liujian@scu.edu.cn