

纳米晶 WC-6Co 复合粉的制备

张武装, 高海燕, 曹顺华

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用 W, C 和 Co 粉为原料, 经机械活化—反应热处理工艺制备纳米晶 WC-6Co(质量分数)复合粉末。研究表明: 机械活化可使混合粉末化学反应活性增大, 扩散能力增强, 体系能量增高; 反应热处理阶段活化粉末的反应具有反应温度低, 反应速度快的特点; 在 900 °C 热处理保温 35 min 制备出粒度为 33.3 nm 的纳米晶 WC-6Co 复合粉末。复合粉末晶粒粒度随热处理温度的升高和保温时间的延长而缓慢增大, 所制得复合粉末的热稳定性较好。

关键词: 机械活化; 反应热处理; 纳米晶; WC-Co 复合粉末

中图分类号: TF125.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)05-0837-06

Fabrication of nanocrystalline WC-6Co composite powder

ZHANG Wu-zhuang, GAO Hai-yan, CAO Shun-hua

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The nanocrystalline WC-6Co(mass fraction) composite powders were prepared by mechanical activation—reaction heat treatment using W, C and Co powders as raw materials. The results show that after mechanical activation the active ability, diffusion coefficient and energy of mixed powder can be improved. The activation powder represents the feature of low reaction temperature and fast reaction speed in the heat-treatment process. At 900 °C heat-treatment for 35 min, WC-6Co composite powder of 33.3 nm grain size is obtained. The grain size of composite powder is increased marginally with the increase of heat treatment temperature and holding time. The grain size of nanocrystalline WC-6Co composite powder is stable with the increase of temperature.

Key words: mechanical activation; reaction heat treatment; nanocrystalline; WC-Co composite powder

硬质合金是一种本征脆性材料, 其强度和硬度之间的矛盾一直阻碍其进一步发展和应用。减小 WC 的晶粒粒度, 将增大碳化物的接触数量, 而以分布高度均匀的钴作粘结相, 可以得到强度和硬度高、韧性强的合金^[1-4]。尤其当 WC 的晶粒粒度减小到纳米级时, 它的各项性能指标将得到进一步的提高, 这成为解决该材料强度和硬度间矛盾的一种重要方法。另外, 纳米结构合金具有均匀的显微结构, 无异常长大的晶粒, 而且碳化物晶粒之间钴相的分布均匀, 纳米结构复合

粉末在分子尺度上混合保证了其化学均匀性高, 从而使纳米结构硬质合金具有很强的抗裂性和耐磨性^[5-7]。

目前, 制备纳米晶硬质合金粉的方法可分为化学法和机械法。化学法产品往往易受到介质或反应副产物的污染, 因而有一定的局限性。采用机械法虽然工艺简单, 成本低廉, 便于实现工业化生产, 但该方法要达到合金化效果主要靠细化晶粒来实现, 且研磨使温度升高对固态合成反应能否完全影响很大^[8]。R. M. Davis 等^[9]通过计算并结合机械合金化过程的动力学

收稿日期: 2006-12-18; 修回日期: 2007-01-19

作者简介: 张武装(1974-), 男, 湖南浏阳人, 博士研究生, 讲师, 从事硬质合金材料研究

通信作者: 高海燕, 女, 博士研究生; 电话: 0731-8876630; E-mail: gaohy@mail.csu.edu.cn

研究,认为研磨引起的温度升高不超过 350 K。因此该方法在较短的时间内很难得到合金化的纳米晶粉末。另外,长时间球磨会使杂质含量增多,对产品性能不利。

在此,本文作者提出一种新型的纳米晶 WC-Co 复合粉末的制备方法,该方法能克服化学法和机械法的不足,可用于制备优质的纳米晶 WC-Co 复合粉末。此外,对制备工艺参数进行研究,以期为纳米晶硬质合金的制备打下基础。

1 实验

本实验采用工业用的钨粉、碳黑和钴粉,其中钨粉粒度为 2.03 μm ,钴粉粒度约 3.0 μm 。将混合好的原料粉末装入球磨筒内球磨,球料比为 25:1,搅拌杆的转速为 240 r/min,充入适量的氩气作为保护气氛以防止粉末氧化,球磨一定时间,使粉末充分活化。将活化后的粉末取出少许装入坩埚内,放入真空电阻炉进行反应热处理。反应热处理温度分别为 800, 850 和 900 $^{\circ}\text{C}$,每个温度点分别保温 15, 20, 25, 30 和 35 min。对所得粉末进行 X 射线衍射(XRD)相分析和晶粒度计算,本实验晶粒度的计算是通过 X 射线衍射宽化法测定的,晶粒的细化可引起衍射线显著的宽化,采用 Cauchy-Gauss 近似函数法,同时考虑晶粒细化加宽和晶格畸变加宽,用 Scherrer 公式: $d=k\lambda/(B\cos\theta)$ 计算晶粒粒度(式中: k 为常数, $k=1$; B 为晶格细化引起的衍射峰宽化度; λ 为 X 射线衍射波长, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)。

2 结果讨论与分析

2.1 元素粉末机械活化后物相分析

W, C 和 Co 粉经过一定时间的机械活化后,其原料混合粉末与活化粉末的 XRD 谱如图 1 所示。可见,机械活化后的 X 射线衍射峰明显宽化;衍射峰主要为 W 峰, C 和 Co 峰基本检测不到,没有发现其他相。衍射峰宽化是由于机械活化过程中在机械力的作用下元素粉末颗粒被细化,晶格产生了畸变。没有 Co 峰可能是 Co 固溶或亚固溶于 W 中,而 C 则包覆在 W 的表层。

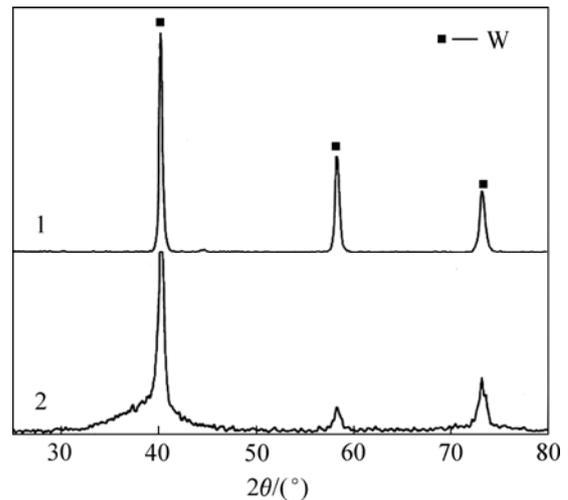
2.2 800 $^{\circ}\text{C}$ 反应热处理后粉末的物相分析

2.2.1 XRD 物相分析

将活化粉末在真空电阻炉中于 800 $^{\circ}\text{C}$ 分别保温

15, 20, 25, 30 和 35 min 后进行 XRD 分析,其 XRD 谱如图 2 所示。

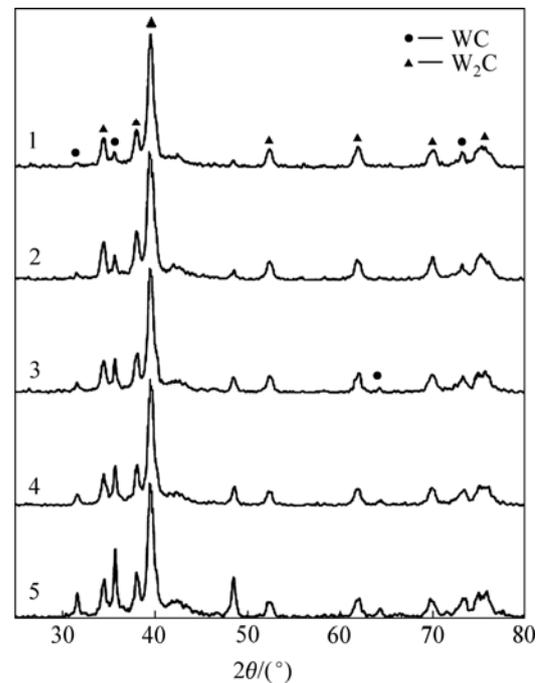
由图 2 可知,W 峰消失,出现了新相 W_2C 和 WC; W_2C 为主要物相, WC 衍射峰随保温时间的延长有增强的趋势;与活化粉末衍射峰相比,热处理后的衍射峰变高、变窄;XRD 谱中没有发现 Co 峰。



1—原料混合粉末; 2—活化粉末

图 1 原料混合粉末与活化粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of mixed powder and active powder



热处理时间/min: 1—15; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35

图 2 活化粉末于 800 $^{\circ}\text{C}$ 反应热处理不同时间的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of active powder with heat-treatment at

800 $^{\circ}\text{C}$ for different time

W 峰消失是由于在该温度下发生了 $W + C \rightarrow W_2C$ 和 $W + C \rightarrow WC$ 的反应, 生成了新相 W_2C 和 WC 。而这 2 个反应原本在 1 200 °C 左右才能开始。本实验中这 2 个反应在 800 °C 能进行, 是由于粉末在机械力的作用下, 反复破碎、焊合、断裂、缺陷密度增加, 很快使晶粒粒度减小, 考虑晶粒细化作用, 当晶界扩散系数为 D_1 , 晶格扩散系数为 D_b 时, 有效扩散系数 D_{eff} 可用下式进行估算^[10]:

$$D_{eff} = 1 + F(D_b - D_1) \quad (1)$$

式中: F 为与扩散方向相垂直的短路扩散途径(晶界)的面积分数, $F = 2\delta/d$ (δ 为晶界宽度, d 为晶粒粒度)表明有效扩散系数可通过增加晶界, 也即减小晶粒粒度来提高。所以, 机械活化后晶粒的细化导致扩散系数提高, 使元素的扩散能力显著增强, 降低了反应激活能, 提高了元素的化学反应活性, 从而降低了固态反应时要求外界输入的能量和反应发生的温度。

因为活化粉末的 XRD 谱中没有出现 W_2C 相, 所以, W_2C 相主要是在热处理时生成的。随着保温时间的延长, WC 衍射峰增强, 这是因为保温时间越长, W 和 C 反应生成 WC 越充分, 另外, 少量活性大的 W_2C 发生分解转化成 WC 。衍射峰变高变窄是因为热处理时晶粒在较高温度作用下发生了长大, 晶格畸变有所消失。没有 Co 相衍射峰, 可能是 Co 固溶或亚固溶于 WC 和 W_2C 或分布于纳米级 WC 或 W_2C 的晶界上^[11-14]。

2.2.2 物相含量分析

WC-6Co 活化粉末于 800 °C 热处理不同保温时间的各物相含量随保温时间的变化关系如图 3 所示。

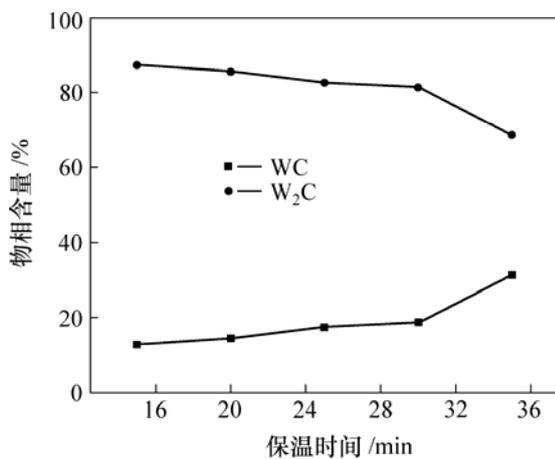


图 3 800 °C 热处理时 WC 和 W_2C 物相含量随保温时间的变化关系

Fig.3 Relationship between WC, W_2C contents and heat-treatment time at 800 °C

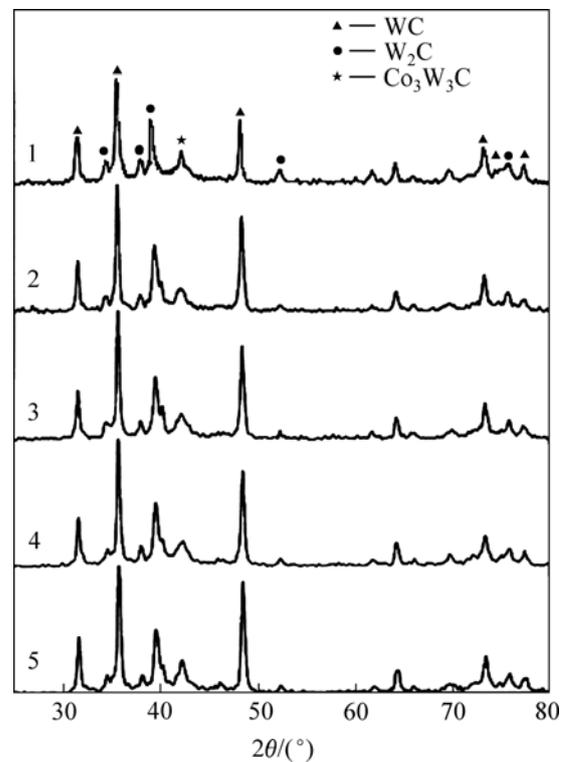
由图 3 可知, WC-6Co 活化粉末于 800 °C 热处理后的主要物相是 W_2C , 其含量随保温时间的延长而降低, 由 87.3% 降到 68.7%; WC 相含量随保温时间的延长而升高, 由 12.7% 上升到 31.3%。没有出现脆性相。

WC-6Co 原料粉未经机械活化后在 800 °C 热处理条件下生成了大量的 W_2C 相, 只有少量的 W 和 C 发生反应生成 WC 。但随着保温时间的延长, 反应越来越充分, WC 含量逐渐升高, W_2C 相含量则相对降低。相对于普通的未经机械活化的粉末, 本实验所制备的 WC-6Co 活化粉已经使 W_2C 和 WC 的生成温度降低了几百度, 因此, 机械活化的效果还是较好的。没有脆性相可能是因为在此热处理条件下不能为该活化粉提供足够的能量来生成此相。而其他原因引起的脱碳生成了脆性相, 因为其数量较少 X 射线衍射没有检测到或被背底所掩盖。

2.3 850 °C 反应热处理后粉末的物相分析

2.3.1 XRD 物相分析

WC-6Co 活化粉末于 850 °C 热处理不同保温时间的 XRD 谱如图 4 所示。可见, 此时主要物相为 WC



热处理时间/min: 1—15; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35

图 4 活化粉末于 850 °C 反应热处理不同时间的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of active powder with heat-treatment at 850 °C for different time

相, 而 W_2C 衍射峰强度明显减弱, 还出现了 Co_3W_3C 相。

由于提高了反应温度, 为 $W+C \rightarrow WC$ 和 $W_2C \rightarrow WC$ 反应提供了较 800 °C 热处理时较多的能量, 使反应进行更完全。从而 WC 相的衍射峰强度增强, 而 W_2C 相衍射峰强度减弱。在此热处理条件下发生了脱碳生成了脆性相。

2.3.2 物相含量分析

WC-6Co 活化粉末于 850 °C 热处理后各物相含量随保温时间的变化关系如图 5 所示。可见, WC 的含量随保温时间的延长由 48.5% 升高到 63.3%, 而 W_2C 相的含量随保温时间的延长由 36.0% 降低到 17.3%, 这是反应越来越完全所致。而 Co_3W_3C 相的含量随保温时间的延长变化不大, 该相主要是因脱碳而生成的, 由于导致脱碳的因素没变, 总脱碳量变化不大, 所以, Co_3W_3C 相的含量较稳定。

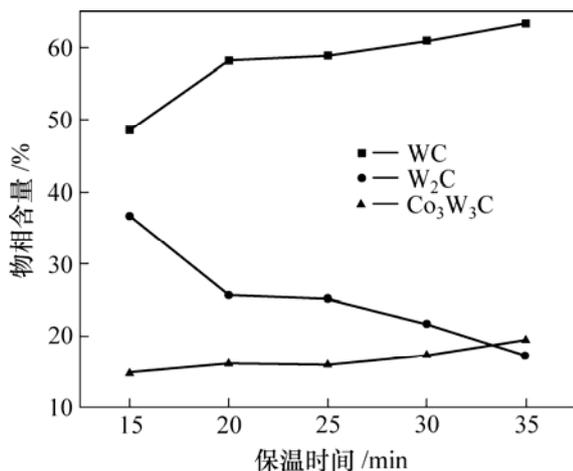


图 5 850 °C 热处理时各物相随保温时间的变化关系

Fig.5 Relationship between phase contents and heat-treatment time at 850 °C

2.4 900 °C 反应热处理后粉末的物相分析

2.4.1 XRD 物相分析

图 6 所示为活化粉末于 900 °C 热处理不同保温时间后的 XRD 谱。可见, WC 衍射峰不断增强, W_2C 衍射峰有所减弱, 在保温 35 min 时 W_2C 衍射峰基本消失, 此时 Co_3W_3C 衍射峰较 850 °C 热处理时的衍射峰有所加强。

随着温度的升高, W_2C 向 WC 转化更完全, 另外, 在热处理过程中会有极少量的未反应 W 得到了充足的能量参加了反应生成 WC, 使 WC 相增多, W_2C 相减少。而 Co_3W_3C 相衍射峰有所增强是由于该粉末样



热处理时间/min: 1—15; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35

图 6 活化粉末于 900 °C 反应热处理不同时间的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of active powder with heat-treatment at 900 °C for different time

品在空气中放置了一段时间, 导致其含氧量有所增加, 导致脱碳较严重。另外, 一些 W_2C 与 Co 反应生成了 Co_3W_3C 脆性相。

2.4.2 物相含量分析

活化粉末于 900 °C 热处理后各物相含量随保温时间的变化关系如图 7 所示。由图 7 可见, WC 相为主要相, 且其含量随保温时间的延长而有所增加。 W_2C 相含量在保温 35 min 时基本为零。于 900 °C 热处理后的 Co_3W_3C 相含量波动不大, 但已经达到了 20%~30%, 说明脱碳很严重。用该活化粉末在 950, 1 000 和 1 050 °C 保温 30 min 进行热处理, 结果发现 Co_3W_3C 相含量没有减少, 反而有所增加。由此可知, 因为机械活化粉的粉末粒度极细, 晶格畸变大, 缺陷及晶界浓度高, 与空气接触时极易吸附空气中的 O_2 和 H_2O , O_2 和 H_2O 的含量随粉末放置时间的延长而迅速增加。反应热处理时 O 和 C 结合造成脱碳生成大量的脆性相, 这些脆性相对制品的性能产生不利影响, 因此, 要采取措施防止活化粉末的氧化^[10, 15-16]。

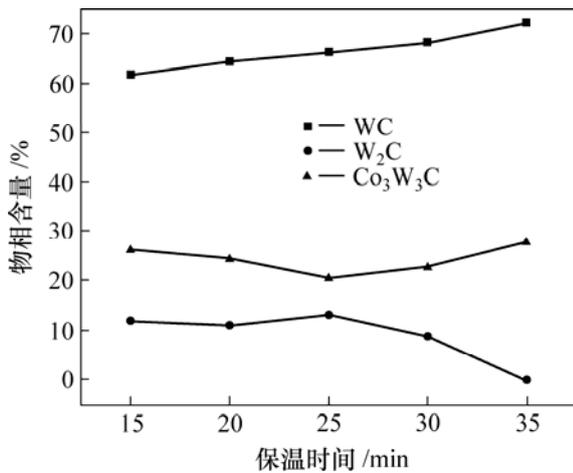


图7 900 °C 热处理时各物相含量随保温时间的变化关系

Fig.7 Relationship between phase contents and heat-treatment time at 900 °C

2.5 反应热处理粉末的晶粒粒度分析

2.5.1 保温时间对粉末晶粒粒度的影响

本实验中用来测晶粒粒度的方法是计算复合粉末中主要物相晶粒尺寸。800 °C 热处理后粉末的主要物相是 W₂C 相, 所以用 K 值法计算的是 W₂C 的晶粒粒度。图 8 所示为 800 °C 热处理后 W₂C 晶粒粒度随保温时间的变化关系。

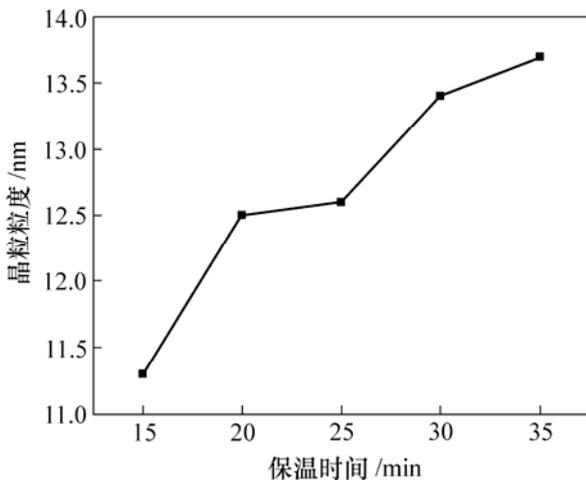


图8 800 °C 热处理后 W₂C 晶粒粒度随保温时间的变化关系

Fig.8 Relationship between crystalline grain size of W₂C and heat-treatment time at 800 °C

由图 8 可见, W₂C 的晶粒粒度随保温时间的延长而逐渐增大, 由保温 15 min 的 11.3 nm 增大到保温

35 min 的 13.7 nm, 在此期间内晶粒粒度只增大了 2.4 nm。从而可推断粉末在该热处理温度及保温时间范围内只是处于回复阶段, 即点缺陷的运动以及位错的运动与重新组合阶段。

活化粉末于 850 和 900 °C 热处理后的主要物相为 WC 相, 所以, 用 K 值法计算的晶粒粒度为 WC 的晶粒粒度。图 9 所示为 850 和 900 °C 热处理不同保温时间与 WC 晶粒粒度的变化关系。

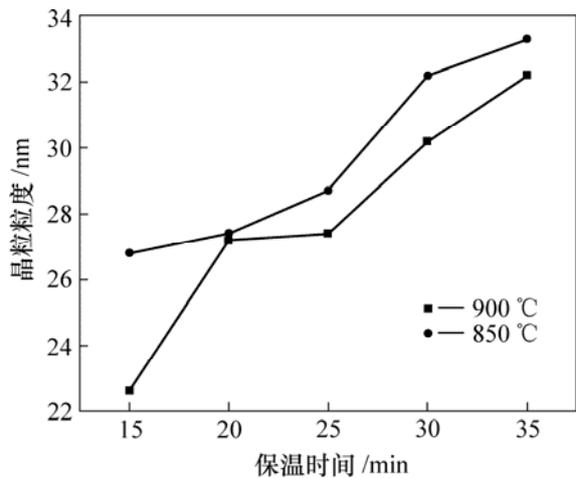


图9 WC 晶粒粒度随保温时间的变化关系

Fig.9 Relationship between crystalline grain size of WC and heat-treatment time

由图 9 可见, WC 晶粒粒度随保温时间的延长而不断增大, 850 °C 热处理时粒度由保温 15 min 的 22.6 nm 增大到保温 35 min 的 32.2 nm; 900 °C 热处理时由保温 15 min 的 26.8 nm 增大到保温 35 min 的 33.3 nm。WC 晶粒粒度的增大都小于 10 nm, 增大幅度不大。这说明在同一热处理温度下晶粒粒度受保温时间的影响不大。

2.5.2 热处理温度对晶粒粒度的影响

在本实验中, 还进行了 950, 1 000 和 1 050 °C 保温 20 min 的热处理, 并计算了主要相 WC 的晶粒粒度。结果如图 10 所示。

由图 10 可见, WC 晶粒粒度随热处理温度的升高而增大, 在 900~1 000 °C 之间晶粒增大较快, 可能是因为在该阶段发生了再结晶。但总的来说, 由 850 °C 时的 30.2 nm 增大到 1 050 °C 时的 38.6 nm, 共增大了 8.4 nm。晶粒粒度增加幅度不大, 说明在此温度范围内, 晶粒粒度对温度不是很敏感, 热稳定性较好。

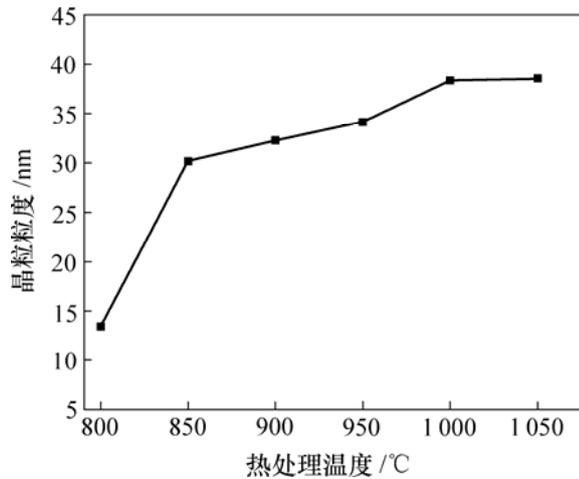


图 10 WC 晶粒粒度随热处理温度的变化关系

Fig.10 Relationship between crystalline grain size of WC and heat-treatment temperature

3 结 论

a. WC-6Co 系列的原料粉未经一定时间的机械活化后, 粉末体系能量升高, 晶粒变细, 晶格畸变增加, 出现了高浓度的位错、空位等缺陷。

b. 机械活化后的粉末由于化学反应活性大, 扩散能力强, 体系能量高, 在 900 °C 热处理保温 35 min 制备出粒度为 33.3 nm 的纳米晶 WC-6Co 复合粉末。

c. 晶粒粒度随热处理温度的升高和保温时间的延长而增大, 但增加幅度不大, 所制粉末的热稳定性较好。

d. 粉末在本工艺保存条件下脱碳严重, 导致反应热处理后形成了脆性相 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, 应根据各诱发脱碳的因素设法消除。

参考文献:

[1] WANG Xing-qing, CHEN Li-dong, LI Xiao-dong, et al. Research on preparation of nano-grained cemented carbide by spark plasma sintering[J]. *Materials Research Innovations*, 2005, 9(3): 82-83.

[2] Lisovsky A F. Some speculation on an increase of WC-Co cemented carbides service life under under dynamic loads[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2003, 21(1/2): 63-67.

[3] Engqvist H, Uhrenius B. Determination of the average grain size of cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2003, 21(1/2): 31-35.

[4] Engqvist H, Jacobson S, Axen N. A model for the hardness of cemented carbides[J]. *Wear*, 2002, 252(5/6): 384-393.

[5] Tepper F. Nanosized powders produced by electro-explosion of wire and their potential applications[J]. *Powder Metallurgy*, 2000, 43(4): 320-322.

[6] 王辉平. 纳米技术与硬质合金[J]. *中国钨业*, 2001, 16(2): 30-32.
WANG Hui-ping. Nanosized technology and cemented carbides[J]. *China Tungsten Industry*, 2001, 16(2): 30-32.

[7] Andren H O. Microstructure of cemented carbides[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 491-498.

[8] 席生岐, 屈晓燕, 刘心宽, 等. 高能球磨固态扩散反应研究[J]. *材料科学与工程*, 2000, 8(3): 88-91.
XI Sheng-qi, QU Xiao-yan, LIU Xin-kuan, et al. Diffusion reaction during high-energy ball milling[J]. *Material Science & Technology*, 2000, 8(3): 88-91.

[9] Davis R M, McDermott B, Koch C C. Mechanical alloying of brittle materials[J]. *Metallurgical Transactions*, 1988, 19A: 2867-2870.

[10] Cha S I, Kim B K, Hong S H. Microstructure and mechanical properties of WC-10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders[J]. *Rare Metals*, 2002, 21: 130-135.

[11] Cha S I, Hong S H, Kim B K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 351(1/2): 31-38.

[12] Frykholm R, Andren H O. Development of the microstructure during gradient sintering of a cemented carbide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1/3): 203-208.

[13] Andren H O. Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1/3): 209-213.

[14] Leev G H, Kang S. Synthesis of nano-sized WC-Co powders by reduction-carburization process[J]. *Materials Transactions*, 2001, 42(8): 1575-1581.

[15] 刘寿荣. WC-Co 硬质合金中的 η 相[J]. *硬质合金*, 1997, 14(4): 198-203.
LIU Shou-rong. Composition of η phase in WC-Co cemented carbides[J]. *Cemented Carbide*, 1997, 14(4): 198-203.

[16] Allibert C H. Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2001, 19(1): 53-61.