



SPS 烧结制备 WC-6Co-1.5Al 硬质合金的研究 *

李元元 ** 张建兵 李小强 龙雁 陈维平

(华南理工大学机械工程学院, 广州 510640)

摘要: 针对 WC-6Co-1.5Al 球磨粉末, 研究 SPS 烧结工艺对烧结合金密度、组织、力学性能及断口形貌的影响规律。研究结果表明: 在脉冲电流基值为 360A、峰值为 3 000A、频率为 50Hz、占空比为 50%, 恒流电流为 1 500A, 总烧结时长为 6min, 烧结压力为 30MPa 的工艺参数下, 利用脉冲电流烧结 1min 后, 继之以恒流电流烧结 5min, 可获得密度、硬度和弯曲强度分别达 $14.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、94HRA 和 1 660MPa 的超细晶 WC-6Co-1.5Al 硬质合金块体材料; 进一步延长或缩短脉冲电流烧结时间, 烧结体的密度、硬度和弯曲强度反而下降。

关键词: 放电等离子烧结; 超细晶; WC-6Co-1.5Al 硬质合金; 组织性能

Research on WC-6Co-1.5Al hardmetals prepared by spark plasma sintering

Li Yuanyuan, Zhang Jianbing, Li Xiaoqiang, Long Yan, Chen Weiping

(College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: WC-6Co-1.5Al (wt%) hardmetals were successfully fabricated from elemental mixed powders by high energy milling and spark plasma sintering. Influences of pulse electrical current sintering time on the density, microstructure, mechanical properties and bend fracture morphologies of the sintered alloys were also studied. Results show that after being sintered for 1min by pulse electrical current, then followed by constant electrical current for 5min, the ultra-fine WC-6Co-1.5Al hard materials with the density of $14.2\text{g}/\text{cm}^3$, hardness of 94HRA and bend toughness of 1660MPa were produced under a pressure of 30MPa. The peak and base pulse electric current, frequency and duty ratio was 3000A, 360A, 50Hz and 50%, respectively, and the constant electric current was 1500A. With prolonged or shortened pulse electrical current sintering time, the density, hardness and bend toughness of the sintered materials decreased.

Key words: spark plasma sintering; ultrafine grain; WC-6Co-1.5Al hardmetals; microstructure and properties

1 前言

多年来, 以 Co 作为粘结剂的 WC-Co 系硬质合金在金属加工、矿山开采、石油钻探、国防军工等方面得到了广泛应用^[1-2]。但由于 Co 资源短缺, 且以 Co 作为粘结剂的硬质合金在某些恶劣工作条件下使用时容易被腐蚀, 从而限制了其应用。Al 的价格远比 Co 便宜, Al 与 Co 等其它金属形成的金属间化合物耐腐蚀性能优良, 在高温下也较为稳定, 能够

满足恶劣条件下的使用要求^[3-5]。有关研究已经表明, 以 Co、Al 反应生成的 Co_3Al 代替 Co 作为粘结金属, 还可显著细化 WC 晶粒^[4]。Wu 等^[6-7]研究显示, 减小晶粒度可显著改善材料性能, 当 WC 晶粒降到 $1\mu\text{m}$ 以下时, 硬质合金的硬度和强度可同时获得提高, 而且提高的幅度随着晶粒度进一步减小而增大。这种兼有高硬度和高强度的 WC 合金在切削加工中显示出优异的性能, 打破了硬质合金硬

* 国家杰出青年基金项目(50325516); 广东省重点攻关项目(2003A1070302); 广东省自然科学基金项目(05300305)

** 李元元(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事金属新材料研究。E-mail: chenwinds138@sohu.com

收稿日期: 2005-06-17

度提高必然导致强度降低的传统观念。上世纪 90 年代发展起来的放电等离子烧结技术 (SPS) 因具有快捷、近净成形、环保等优点, 被认为是改善传统材料性能和研发新材料的有效途径。Seung 等^[8-14]研究显示, SPS 因对粉末颗粒表面具有活化作用和快速固结等特点, 在制备细晶、超细晶甚至纳米晶块体材料方面呈现出明显优势。为了细化以 Al 部分代 Co 的 WC 基硬质合金组织, 提高其力学性能, 我们以 WC-6Co-1.5Al(质量分数 / %) 的高能球磨粉末为烧结初始粉末, 采用 SPS 技术快速固结制备超细晶硬质合金块体, 并着重研究了脉冲电流烧结时间对烧结合金性能的影响规律。

2 试验方法

将普通 WC、Co 和 Al(颗粒度约 1~3 μm, 纯度 ≥99%) 按 WC-6Co-1.5Al(质量分数 / %) 成分配比, 在混粉器中混合 24h, 然后装入容量为 500ml 的行星式球磨机磨罐中, 在真空保护状态下进行高能球磨, 磨球(Φ10mm) 材质为硬质合金, 球料比为 10:1, 转速为 266r/min, 球磨时间为 15h。每次取球磨粉末 20g 在自行研制的电烧结装置中进行固结成形, 模具内径为 Φ21mm, 烧结压力为 30MPa, 通电烧结总时间为 6min。通电烧结时的电流加载过程如图 1 所示, 先加载脉冲电流 n 分钟 (n≤6), 然后加载恒流电流 (6-n) 分钟。其中脉冲电流峰值、基值、频率和占空比分别为 3 000A、360A、50Hz 和 50%, 恒流电流为 1 500A(非特别标注时)。

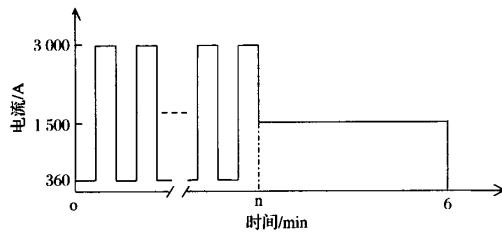


图 1 球磨粉末烧结工艺示意图

烧结试样密度采用排水法进行测量, 金相腐蚀液选用 FeCl_3 盐酸饱和溶液^[15], 硬度测量采用 HDI-1875 型布洛维硬度计, 试样的弯曲强度和断口形貌观察则分别在 CMT5105 型万能试验机和 LEO1530VP 场发射扫描电镜上进行。

3 结果与分析

3.1 合金的烧结致密化行为

图 2 为烧结工艺对合金密度的影响。由图可以看出, 采用脉冲电流 1min + 恒流 5min 的工艺烧结时, 烧结合金密度达到最大值 14.2 g/cm^3 ; 进一步延长脉冲电流烧结时间, 合金密度反而下降。当整个烧结过程只采用峰值为 3 000A 的脉冲电流烧结时, 烧结合金密度几乎降至最低, 仅约 9.0 g/cm^3 ; 而只采用恒流电流烧结时, 获得的合金密度也较低。这是由于烧结开始阶段, 在脉冲电流作用下粉末颗粒间产生的放电等离子体对粉末颗粒具有净化和活化作用, 同时放电冲击压导致局部应力和能量密集, 从而增强了粉末体扩散和晶界扩散, 加速了 WC 粉末颗粒液相的形成, 最终促进了粉末烧结致密化过程^[6-8]。但是, 由于脉冲电流的平均值相对较小, 单位体积粉末体内产生的焦耳热也相应较低, 在 6min 如此短的时间内仅通过脉冲电流难以获得较高的烧结温度, 从而无法使粉末体充分固结致密; 而完全采用恒流电流烧结时, 尽管可获得较高的烧结温度, 但因恒流电流并不能像脉冲电流一样对粉末颗粒产生较明显的等离子活化作用, 因而以 1 500A 的恒流电流烧结 6min, WC 烧结合金同样难以充分固结。通过合理分配脉冲电流和恒流电流的烧结时间, 如先采用脉冲电流烧结 1min, 再采用恒流电流烧结 5min, 既充分利用脉冲电流在粉末颗粒间形成等离子体, 从而净化和活化粉末颗粒表面, 又可充分利用恒流电流的快速加热作用, 提高最终烧结温度 (1 175°C), 实现粉末体的快速烧结致密。

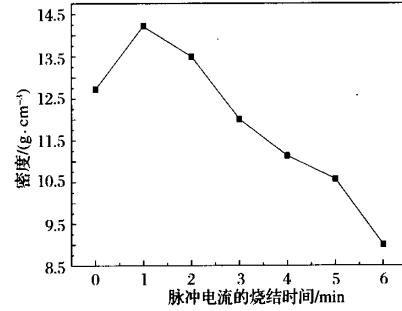


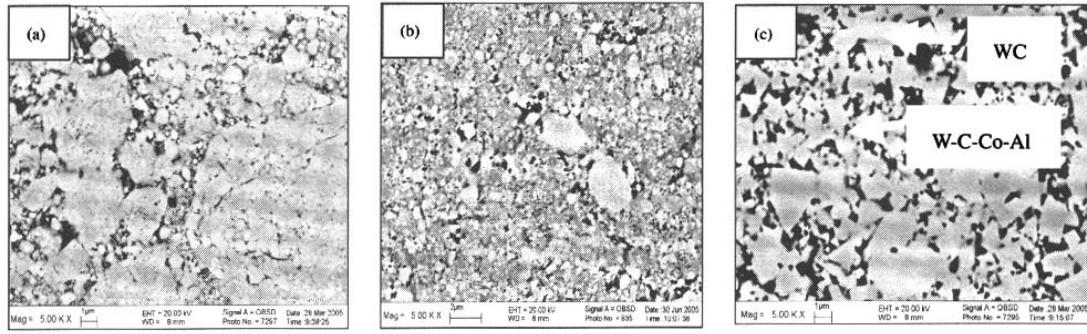
图 2 脉冲电流烧结时间对合金密度的影响

(总烧结时长为 6min)

图 3 为不同烧结工艺获得的 WC 合金的背散射 (BEI) 扫描照片。采用脉冲 5min + 恒流 1min 烧结

工艺时,由于脉冲电流平均值过小和恒流电流烧结时间过短,最终烧结温度偏低,粉末体烧结不够充分(图 3(a)),仍可分辨出粉末初始颗粒。适当延长恒流电流的烧结时间,最终烧结温度相应提高,使烧结体组织逐渐致密(图 3(b)),在脉冲 1min + 恒流 5min 的烧结工艺下,合金组织孔隙度和孔隙尺寸均明显减小。当单独采用 1 560A 的恒流电流烧结 6min 时,合金密度可增大到 14.4 g/cm^3 (图 3(c))。这是由于增加烧结电流,提高了粉末烧结温度,增大了粉末颗粒表面及内部原子的扩散速率,促进了液相的形成;烧结温度的增加也改善了粉末体的塑性

变形能力,使烧结样品组织随电流强度的增加变得更为致密。由于此时的烧结温度较高,达到了 1375°C , 虽然烧结时间仍仅为 6min,且 Al 与 Co 反应形成的金属间化合物对 WC 晶粒生长具有抑制作用^[4],但 WC 晶粒已呈现出明显长大现象,平均晶粒尺寸达到 $1\mu\text{m}$ 左右(EDX 分析表明,微小白亮区域为 WC 晶粒,WC 晶界处则是由 W、C、Co 及 Al 等元素形成的合金相^[4-5, 16])。可见,仅通过提高恒流电流的大小来加快烧结,并不能获得更好的烧结效果。



(a) 脉冲 5min + 恒流 1min; (b) 脉冲 1min + 恒流 5min; (c) 恒流 1 560A 烧结 6min

图 3 不同烧结工艺下合金的 BEI 图

3.2 烧结合金的力学性能

图 4 为合金的硬度和弯曲强度随脉冲电流烧结时间的变化曲线。在脉冲电流 1min + 恒流 5min 的烧结工艺下,烧结合金的硬度和弯曲强度同时达到了最大值,分别为 94HRA 和 1660 MPa ;进一步增加脉冲电流的烧结时间(即相应减小恒流电流的烧结时间),烧结合金的硬度和弯曲强度均相应下降。这是由于在脉冲电流 1min + 恒流 5min 烧结工艺下,

粉末颗粒在脉冲电流的作用下得到了有效活化,并在合适的恒流电流烧结时间下得到了较为充分的烧结,在相对较低的烧结温度下获得了较高的烧结致密度,并有效抑制了烧结过程中 WC 晶粒的长大,形成了硬度和强度的“双高”现象。进一步延长脉冲电流的烧结时间,WC-6Co-1.5Al 硬质合金的硬度和弯曲强度仍呈现下降趋势,这和烧结温度过低,粉末体未能实现充分烧结有关。而采用单一的恒流电流烧结时,在 1500 A 这样较低的恒流电流参数下,由于没有脉冲电流的活化作用,粉末体烧结也不够充分,致使合金的硬度和强度同样偏低。

图 5 为球磨粉末经不同工艺烧结后合金的弯曲断口形貌。采用脉冲电流 5min + 恒流电流 1min 的烧结工艺时,烧结后的材料中仍保留有较明显的粉末颗粒特征,如图 5(a)所示。随着恒流电流烧结时间的延长,粉末体升温速度加快,烧结温度相应升高,当恒流烧结时间延至 5min(即脉冲电流烧结时间缩短到 1min)时,最终烧结温度提高至 1175°C ,从而促进了粉末颗粒间的充分结合,如图 5(b)所

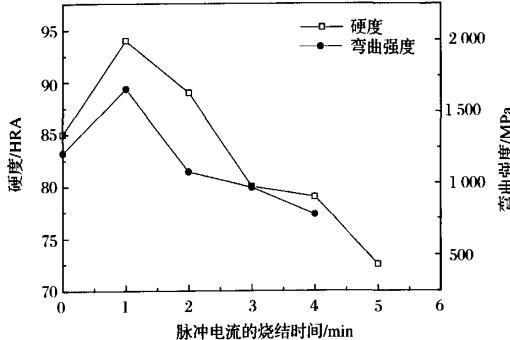
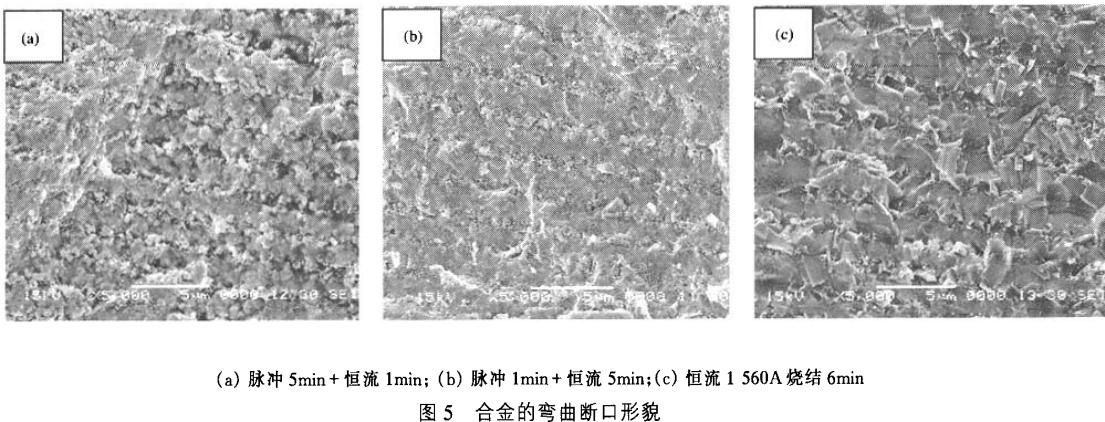


图 4 脉冲电流烧结时间对合金硬度和弯曲强度的影响(总烧结时长为 6min)

示；而且，由于烧结温度仍较低，较好的抑制了烧结体晶粒的长大，烧结后 WC 的平均晶粒尺寸仅约为 500nm。当将恒流电流烧结时间增至 6min（脉冲电流烧结时间缩短至 0min），同时，加大恒流电流至 1 560A，由于最终烧结温度提高，加速了反应烧结过程，虽然缺乏脉冲电流的放电活化，但结果也能得到近全致密的烧结组织，如图 5(c)所示。尽管烧结时间仍为 6min，但是，由于在该烧结工艺下，烧结温度大幅上升，达到了 1 375℃，WC 晶粒出现了显著长大现象，从而使得合金的硬度和弯曲强度明显下降

（分别为 91HRA, 1 300MPa）。这表明，经过球磨 15h 的 WC-6Co-1.5Al 复合粉末活性较大，在脉冲电流 1min + 恒流 5min 的烧结工艺下，粉末颗粒因等离子活化和表面清洁的作用，在较低的烧结温度（1 175℃）和较短的烧结时间（6min）下完全可以得到强度和硬度均较高的超细晶硬质合金块体。采用单一的恒流电流烧结球磨粉末时，通过提高恒流电流值，虽然也能在烧结时间仅 6min 的条件下获得近全致密烧结合金，但由于 WC 晶粒发生了明显长大，烧结合金的硬度和弯曲强度却相对较低。



(a) 脉冲 5min + 恒流 1min; (b) 脉冲 1min + 恒流 5min; (c) 恒流 1 560A 烧结 6min

图 5 合金的弯曲断口形貌

4 结论

1) 采用 SPS 烧结球磨 15h 的 WC-6Co-1.5Al 粉末，在脉冲电流基值、峰值、频率和占空比分别为 360A、3 000A、50Hz 和 50%，恒流电流为 1 500A，总烧结时间为 6min，烧结压力为 30MPa 的工艺参数下，经脉冲电流烧结 1min 和恒流电流烧结 5min 后，可以获得 WC 平均晶粒尺寸、密度、硬度和弯曲强度分别为 500nm、14.2g/cm³、94HRA 和 1 660MPa 的超细晶硬质合金块体材料。

2) 当对球磨粉末采用单一的恒流电流烧结 6min 时，虽然通过增大电流可进一步提高烧结合金的密度，但因烧结温度较高，WC 晶粒发生了明显长大，反而降低了烧结合金的硬度和弯曲强度。

参考文献

- [1] Kim H C, Shon I J, Garay J E, et al. Consolidation and properties of binderless submicron tungsten carbide by fieldactivated sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2004, 22: 257–264
- [2] Shen J, Sun J F, Zhang F M. Synthesis and characterizations of

nanocrystalline WC-Co composite powders by a unique ball milling process. *Journal of material science and technology*, 2004, 20(1): 7–10

[3] Beste U, Hammerstrom L, Engqvist H, et al. Particle erosion of cemented carbides with low Co content. *Wear*, 2001, 250: 809–817

[4] 李晓东, 王兴庆, 解迎芳, 等. WC-(Co-Al)硬质合金的研究. 粉末冶金工业, 2004, 14(1): 14–17

[5] Arenas F J, Matos A, Cabezas M, et al. Densification, mechanical properties and wear behavior of WC-VC-Co-Al hardmetals. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2001, 9: 381–387

[6] Wu Y F. Manufacture of “both High” ultrafine cemented carbide. *Proceedings of International Conference On Hot Isostatic Pressing* 9–11 June 1999 Beijing, China. International Academic Publishers, 1999: 159–169

[7] Yao Z G, Stiglich J J, Sudarshan T S. Nanosized WC-Co holds promise for the future. *Metal powder report*, 1998, 53(3): 26–33

[8] Seung I C, Soon H H, Byung K K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 351: 31–38

[9] 张建兵, 李小强, 龙雁, 等. 电磁场作用下的粉末成形固结技术研究进展. 材料导报, 2004, 18(12): 55–58

(下转第 208 页)

等。理想模型(1)式并没有考虑到缺陷的存在,而缺陷的多少、种类是与工艺过程密切相关的,因此泡沫铝结构、性能关系更精确的表征,需针对不同的孔结构,利用更高级的方法手段(如 XCT, 计算机 X 射线层析技术^[11]), 从宏观、微观的角度进行综合分析。

5 结论

1) 获得了各 PCF 工艺参数对孔结构(孔隙率、孔径、孔径分布)的影响规律: 坯密度应保证 99.5% 以上, 才能获得高质量的可发泡先驱体; 随发泡温度的提高, 平均孔径、孔隙率都呈上升趋势, 平均孔径与温度基本上呈线形关系, 孔隙率的变化先快后慢, 发泡温度过高或低, 会使结构均匀性下降; 平均孔径、孔隙率随发泡时间的延长而提高, 变化的趋势是先快后慢, 保证结构均匀的有效发泡时间为 30s 左右; 发泡剂粒度越小, 平均孔径及孔隙率越小, 粒度对孔径分布的影响不大; 发泡剂质量分数在 0.6% ~ 1.0% 之间时, 平均孔径、孔隙率的变化不大, 含量过低或过高, 会使孔结构均匀性降低。

2) 制备结构均匀、孔隙率 80% ~ 90% 泡沫纯铝的 PCF 优化工艺配置是: 冷压压力 300MPa; 热压压力 400MPa; 发泡温度 690 ~ 695℃; 发泡时间 5.5 ~ 6min; 发泡剂 TiH₂ 粒度可为 < 74μm、< 44μm 或 < 37μm, 含量为 0.8% ~ 1.0%。

3) 孔隙率在 83% ~ 87% 范围内的泡沫纯铝, 应

变平台长度约为 40%, 其压缩屈服强度与相对密度的关系, 可通过理论模型、试验数据作图对比的方法得到, 并可由表达式近似地表示。

参考文献

- [1] Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science*, 2001, (46): 609 ~ 621
- [2] Sosnik B. US Patent, 2434775, 1948
- [3] Miyoshi T, Itoh M, Akiyama S, et al. *Aluminum Foam, Aloras: The Production Process, Properties and Application*. In *Metal Foams and Porous Metal Structures*. Banhart J, Ashby M F, Flect N A (eds), MIT Verlag, Bremen 1999:125
- [4] Cymat[EB/OL]. [2006-01-02]. <http://www.Cymat.com>
- [5] Allen B C. US Patent, 3087807, 1963
- [6] Banhart J. *Foam metal: the recipe*. *Euro physics News*, 1999, 30 (17):17
- [7] 刘菊芬, 刘荣佩, 史庆南, 等. 新型泡沫铝制备工艺研究. *材料导报*, 2002, 16(8):65 ~ 67
- [8] 魏莉, 姚广春, 张晓明, 等. 粉末冶金法制备泡沫铝材料. *东北大学学报*, 2003, 24(11):1071 ~ 1074
- [9] 朱勇刚, 陈锋, 梁晓军, 等. 粉末冶金发泡时泡沫铝孔结构及泡壁的微观组织演变. *中国有色金属学报*, 2004, 14(7):1106 ~ 1111
- [10] Degischer H P, Kriszt B. *Handbook of Cellular Metals*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002, 188
- [11] Degischer H P, Kriszt B. *Handbook of Cellular Metals*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002, 281 ~ 297

(上接第 202 页)

- [10] Srivatsan T S, Ravi B G, Naruka A S, et al. A study of microstructure and hardness of bulk copper sample obtained by consolidating nanocrystalline powders using plasma pressure compaction. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 311: 22 ~ 27
- [11] Mei B C, Miyamoto Y. Investigation of TiAl/Ti₂AlC composites prepared by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 75: 291 ~ 295
- [12] 解迎芳, 王兴庆, 陈立东, 等. 放电等离子烧结纳米硬质合金的研究. *硬质合金*, 2003, 20(3): 138 ~ 142
- [13] 解迎芳, 王兴庆, 陈立东, 等. 放电等离子烧结温度对纳米硬质合金性能的影响. *硬质合金*, 2004, 21(4): 219 ~ 225
- [14] 谭兴龙, 邱绍宇, 何文艳, 等. 火花等离子烧结技术制备的 WC/Co 纳米硬质合金. *中国有色金属学报*, 2004, 14(1): 276 ~ 279
- [15] 黄志锋, 周涛, 陈亮. WC 晶粒度定量测定的研究. *理化检验·物理分册*, 2001, 37(12): 524 ~ 526
- [16] 孙宝琦. 关于 WC-Co 硬质合金的强度和结构问题(1). *稀有金属与硬质合金*, 2004, 32(1): 46 ~ 51