

超细碳化钨-钴硬质合金的原子力显微镜研究*

史晓亮, 杨 华, 邵刚勤, 段兴龙, 张卫丰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 以液相复合-连续还原碳化方法制备的纳米碳化钨-钴复合粉末为原料, 采用低压烧结制备了性能优良的超细碳化钨-钴硬质合金。运用原子力显微镜(AFM)对超细碳化钨-钴硬质合金的表面形貌进行了观察、缺陷和粒度分析, 同时对合金的力学性能进行了测试。结果表明, 采用低压烧结获得的烧结试样的洛氏硬度 HRA 93.5, 抗弯强度 TRS 3300MPa, 平均晶粒度 < 220nm。制备了具有高强度、高硬度的超细碳化钨-钴硬质合金。纳米碳化钨-钴复合粉末制备的超细硬质合金组织结构均匀, 但局部仍然存在着组织缺陷, 分析了产生缺陷的机理。

关键词 纳米 碳化钨-钴 复合粉末 超细硬质合金 原子力显微镜

AFM Study of Ultrafine Tungsten Carbide-Cobalt Cemented Carbide

SHI Xiaoliang, YANG Hua, SHAO Gangqin, DUAN Xinglong, ZHANG Weifeng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis & Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Nanocrystalline tungsten carbide-cobalt composite powders prepared spray pyrogeneration-continuous reduction and carbonization technology are consolidated by sinterhip. The topographies, grain size distribution and microstructure limitation of ultrafine tungsten carbide-cobalt cemented carbide are observed using atomic force microscope (AFM), and mechanical properties are also investigated. Results show that ultrafine tungsten carbide-cobalt cemented carbide with average grain size of less than 220nm, transverse rupture strength (TRS) of more than 3300 MPa and Rockwell A hardness of more than 93.5 is achieved. Although microstructure of ultrafine cemented carbide prepared by nanocrystalline tungsten carbide-cobalt composite powder is homogeneously, but there are a lot of microstructure limitation, and this paper analyses their forming mechanisms.

Key words nanocrystalline, tungsten carbide-cobalt, composite powders, ultrafine cemented carbide, atomic force microscope

0 引言

纳米复合技术和材料的发展给碳化钨-钴金属陶瓷带来了新的活力, 正被大量应用于制备直径与人发相当的集成电路板微型钻头、可以承受依次打击的点阵打印机针头(用在银行、证券公司、工商税务部门中打印多层票据)、军工武器等^[1-5]。制备超细晶粒碳化钨-钴硬质合金的纳米或超细粉末是影响合金性能的关键。粉末中各组分碳化钨、钴、碳与晶粒生长抑制剂等分散是否均匀, 球磨和压制过程是否污染粉末都大大影响着烧结试样的性能。

原子力显微镜(AFM)是观察表面形貌的一种新型扫描探针显微镜。它不仅能像扫描隧道显微镜(STM)那样从原子尺度上对导体、半导体表面进行成像, 而且能获得诸如玻璃、陶瓷等非半导体材料的表面微观结构, 并可以在大气、水和真空中无损伤地直接观察物体, 是对 STM 应用的强有力的补充, 所以它一出现就获得了飞速发展, 在生命科学、材料科学和表面科学等领域中有着广阔的应用前景^[6-10]。

本文以液相复合-连续还原碳化方法制备的纳米碳化钨-钴复合粉末为原料, 采用原子力显微镜(AFM)研究碳化钨-钴超

细硬质合金的表面形貌、粒度分布、组织缺陷, 以期对制备性能优良的纳米晶碳化钨-钴硬质合金起到推动和参考作用。

1 实验

实验原料为液相复合-连续还原碳化方法制备的纳米碳化钨-钴复合粉末, 在制粉的过程中加入 0.4wt% VC 和 0.4wt% Cr₃C₂ 晶粒生长抑制剂, 在球磨机上与己烷、成型剂共同球磨 48h, 球料质量比为 8:1。纳米碳化钨-钴复合粉末相关物化参数如表 1 所示。

表 1 纳米 WC-6Co 复合粉末的物理化学性能

总碳	游离碳	氧	钴	钨	钒	铬	比表面积
wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	m ² /g
5.52	0.22	0.21	6.18	84.91	0.4	0.4	20.0094

采用 MTS810 陶瓷测试系统按 GB/T 3851-1983 标准测试烧结试样的断裂强度, 试样尺寸为 20mm × 6.5mm × 5.25mm。采用 HRS-150 型数显洛氏硬度计按 GB/T 3849-1983 标准测试洛氏硬度; 采用 METTLER TOLEDO AB-104N 密度测试仪按 GB/T 3850-1983 标准测试密度; 按 GB/T 3848-1983 标准在

* 武汉理工大学校基金(xj2005166); 国家 863 纳米材料专项(2002AA302504); 武汉市纳米材料专项(No. 20041003068-04)

史晓亮:男, 1974 年生, 副研究员, 主要从事纳米复合技术与纳米材料的研究 Tel: 027-87216912 E-mail: sxl@mail.whut.edu.cn

förster-koerzimat1.095矫顽磁力机上进行矫顽磁力测试;采用 Saturation induction measuring system 测定烧结试样的磁饱和和度。采用 CSPM-3000 (中国本原纳米仪器有限公司) (接触式的测试方式)和 NanoScope (Digital Instruments, VEECO company, USA)原子力显微镜对烧结试样进行原子力(AFM)观察(轻敲式的测试方式),同时对烧结试样进行粒度分析。

采用低压对复合粉末进行烧结。真空烧结的温度为 1360,保温 60min;为了降低孔隙度,加热速度保持在 8 / min,并在 1230 下保持 110min 以除去少量的氧,避免气体夹带。低压处理的压力为 5.5MPa,保温保压 60min。

2 结果与分析

2.1 纳米碳化钨-钴复合粉末的表面形貌分析

液相复合-连续还原碳化制备技术具有独特的优势,以分子级别引入晶粒生长抑制剂,保证了晶粒生长抑制剂与复合粉末的纳米复合以及在复合粉末中的均匀分散。通过配比计算可以调整晶粒生长抑制剂的百分含量,根据实验达到其最佳值,在充分发挥晶粒生长抑制剂作用的同时,降低了晶粒生长抑制剂对碳化钨-钴硬质合金性能的负面影响。液相复合-连续还原碳化制备技术可以制备平均粒径小于 20nm 的纳米碳化钨-钴复合粉末。

纳米碳化钨-钴复合粉末存在团聚现象,从图 1 中可以明显地看出复合粉末由 10~20nm 的颗粒组成(AFM 采用云母片作为载体,采用轻敲式测试方式),粒度分布相对较均匀。

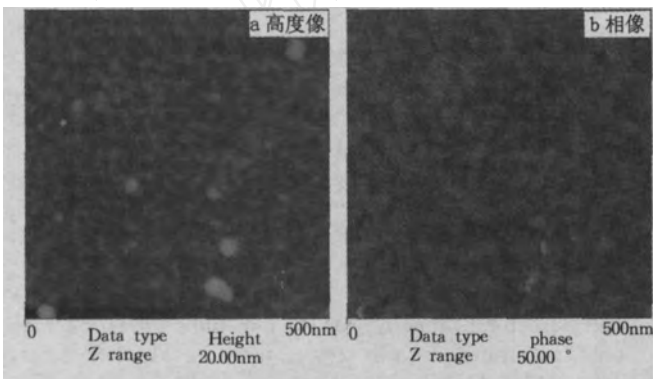


图 1 纳米碳化钨-钴复合粉末表面形貌 AFM 图

2.2 烧结试样的表面形貌分析

纳米碳化钨-钴复合粉末是一种预合金粉末,液相出现在颗粒内部,属于超固相线液相烧结。纳米碳化钨-钴复合粉在真空烧结过程中,随着烧结温度的升高和真空度的提高,烧结试样逐渐收缩,达到烧结温度保温一定时间后,收缩量缓慢增大,表明真空状态收缩基本完成。施加气压后,试样的收缩量和收缩速率立即增大,当压力达到一定值时,收缩率逐渐减小,并趋于平缓。

纳米碳化钨-钴复合粉末坯体经过真空烧结后,可以消除压制型坯体中的孔洞,基本完成了致密化过程;经过低压烧结处理后,硬质合金的密度和强度进一步提高,微孔消除,并使残留的石墨溶解于液相,通过扩散来消除石墨相,使烧结体的密度及整体性能得到提高。如图 2 所示,由于烧结过程中的不均匀收缩和气体的排出使烧结试样表面粗糙不平。从图 2(b)可以明显看出烧结试样表面消除微孔留下的痕迹,最大摩擦力为

14.00nN;图 2(a)存在着不均匀收缩留下的凹坑和凸起。凸起实际上是由一系列的晶粒组成的,最大凸起为 272.58nm。

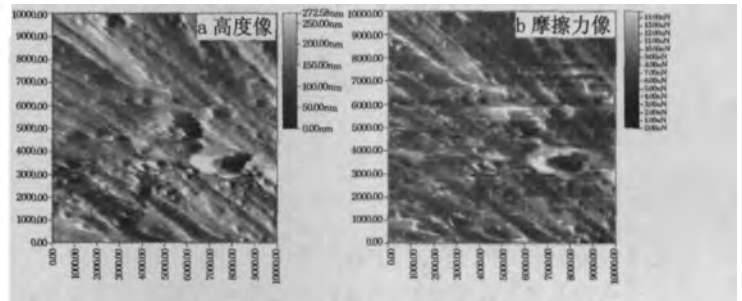


图 2 烧结试样局部表面 AFM 图

图 3 为烧结试样经过研磨抛光后局部表面的 AFM 图,可以看出烧结试样局部表面均匀分布着很多平行的凸起和凹坑的摩擦痕迹,局部还存在着一个明显的微孔。最大凸起为 395.93nm,最大摩擦力为 9.92nN。由于低压烧结将真空烧结与气压处理合二为一,在脱除成型剂和粘结金属钴蒸发过程中,在烧结试样的表面留下一系列的气孔,气压处理可以消除微孔,但当微孔直径过大时,可能是成型剂分散不均匀造成的,由于气压压力较小,约 5.5MPa,不足以完全消除这样的孔洞,故产生了如图 3(a)所示的孔洞。在摩擦力信息像里孔洞并不明显。

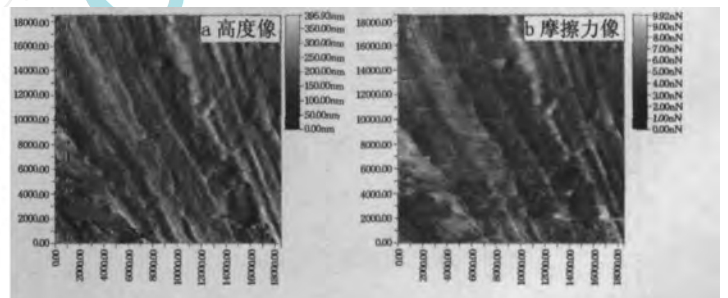


图 3 烧结试样经过研磨抛光后局部表面 AFM 图

粒度分析表明烧结试样的平均晶粒度为 220nm 左右(见图 4)。粒度分布范围也较窄,表明纳米碳化钨-钴复合粉末经过低压烧结得到了超细碳化钨-钴硬质合金。

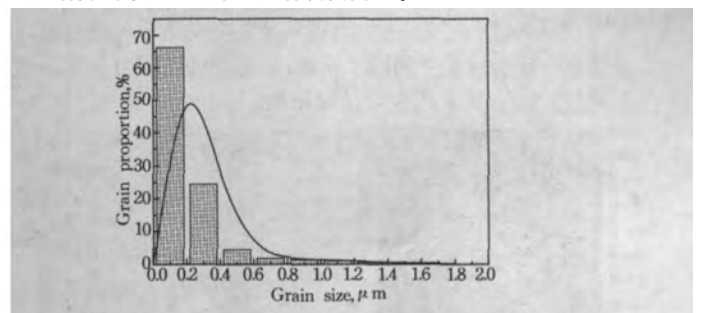


图 4 烧结试样的局部粒度分析直方图

2.3 烧结试样的性能测定

表 2 为低压烧结得到的烧结试样的性能。由表 2 可知,纳米碳化钨-钴复合粉末经过低压烧结获得了性能优良的超细硬质合金。超细碳化钨-钴硬质合金相对磁饱和度和矫顽磁力表明烧结试样的碳含量相对较合适,平均晶粒度较细。相对密度达到了理论密度的 99.1%。烧结试样的抗弯强度为 3320MPa,洛氏硬度 HRA 为 93.5。

表2 低压烧结得到的烧结体性能表

测量密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	14.37
R 相对密度, %	99.1
抗弯强度, MPa	3320
矫顽磁力, $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$	27.2
磁饱和, %	87
洛氏硬度, HRA	93.5
平均晶粒度, μm	0.22

2.4 烧结试样的表面缺陷分析

从图5中可以明显看出,试样表面明显存在着异常长大的颗粒($>1\mu\text{m}$),这将大大影响烧结试样的整体强度,引起局部区域的脆性增加,裂纹易产生甚至扩展。这可能是由于晶粒生长抑制剂的不均匀分散或局部碳含量过高造成的。局部晶粒生长抑制剂过少,晶粒的表面能没有得到降低,烧结过程中异常长大明显。如果局部碳含量过高,多余的碳在1280~1300条件下会与碳化钨、(碳化钨、碳、钴)的固溶体发生三元共溶反应,而在1320时还会与钴发生二元共晶反应,结果导致液相烧结点的降低,同时延长液相保持时间。为碳化钨的溶解析出提供了过多的时间与空间,造成了晶粒的过分长大^[11-14]。

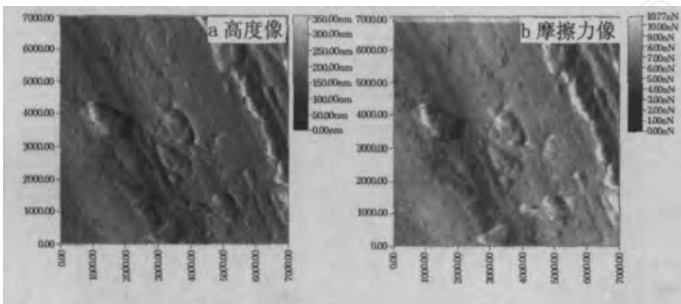


图5 烧结试样局部表面 AFM 图

从图6可以明显看出烧结试样存在明显的不均匀收缩及钴的偏析现象(钴池),这将大大影响烧结试样的整体强度。引起钴池的原因可能是:纳米复合粉末在制粉过程中存在硬质合金相与粘结相的不均匀分散问题;由于成型剂脱脂过程中留下大量的孔洞,为钴池的形成提高了空间;低压烧结是真空烧结与气压处理合二为一,钴池现象是真空烧结不可避免的,低压处理在一定程度上消除了钴池,但由于气压压力不大,一般为5.5MPa左右,不足以完全消除钴池。

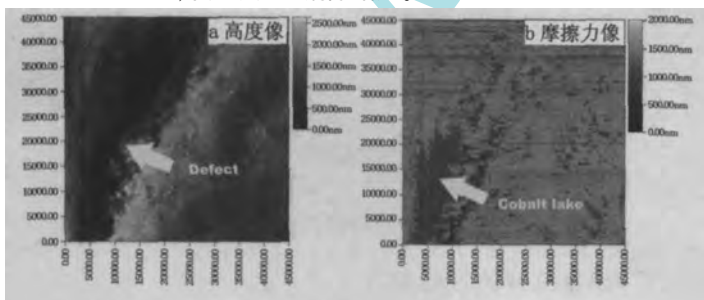


图6 烧结试样局部表面 AFM 图

为了获得性能优良的超细碳化钨-钴硬质合金,尽量减少烧结试样内的组织缺陷,必须使用合理的烧结方法与工艺。晶粒生长抑制剂的添加量、添加形式与组合形式,碳含量的控制,球磨时间,杂质引入的控制等是关键。

3 结论

以利用液相复合-连续还原碳化方法制备的纳米复合碳化钨-钴粉末为原料,采用低压烧结,制取了洛氏硬度 HRA 93.5、抗弯强度 TRS 3300MPa、平均晶粒度 220nm 左右、具有优良性能的超细碳化钨-钴硬质合金。

低压烧结在一定程度上消除了烧结试样中“钴池”、“晶粒异常长大”、“孔隙”等组织缺陷,但这些缺陷在烧结试样中依然存在,为了进一步提高烧结试样的性能,获得性能更加优良的超细碳化钨-钴硬质合金,纳米复合粉末的球磨与成型过程必须防止复合粉末的污染,碳与晶粒生长抑制剂含量与分散的控制,烧结工艺与方法的选择也是关键。

参考文献

- Allibert C H. Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders [J]. *Int J Ref Met Hard Mater*, 2001, 19(1):53
- Seung I Cha, Soon H Hong, Gook H Ha, et al. Mechanical properties of WC-10Co cemented carbides sintered from nanocrystalline spray conversion processed powders [J]. *Int J Ref Met Hard Mater*, 2001, 19(4-6):397
- Gille G, Szesny B, Dreyer K, et al. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts [J]. *Int J Ref Met Hard Mater*, 2002, 20(1):3
- Shao Gangqin, Duan Xinglong, Xie Jiren, et al. Sintering of nanocrystalline WC-Co composite powder [J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2003, 5(4):281
- Upadhyaya G S. Materials science of cemented carbides-an overview [J]. *Mater Des*, 2001, 22(6):483
- Liu D Z, Dunne D. Atomic force microscope study of the interface of twinned martensite in copper-aluminium-nickel [J]. *Scr Mater*, 2003, 48(12):1611
- Goran Bogdanovic, Therese Sennerfors, Boris Zhmud, et al. Formation and structure of polyelectrolyte and nanoparticle multilayers: effect of particle characteristics [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 255(1):44
- Kim T W, Lee D U, Lee J H, et al. Surface and interface microstructural properties of Ru thin films grown on InSb (111) substrates at room temperature [J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 161(3-4):452
- Lokhande C D, Sankapal B R, Mane R S, et al. Structural characterization of chemically deposited Bi_2S_3 and Bi_2Se_3 thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 2002, 187(1-2):108
- Gorria P, Prida V M, Paredes J I, et al. Structural characterisation of soft magnetic nanostructured alloys using AFM and powder diffraction [J]. *J Magn Magn Mater*, 2003, 258-259:526
- Obbard E G, Lucyckx S, Hamar-Thibault S, et al. Determination of the composition range suitable to the formation of WC-(V,W)Cx-Co materials [J]. *Int J Ref Met Hard Mater*, 2001, 19(4-6):349
- Upadhyaya A, Sarathy D, Wagner G. Advances in sintering of hard metals [J]. *Mater Des*, 2001, 22(6):499
- Carroll D F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder [J]. *Int J Ref Met Hard Mater*, 1999, 17(1-3):123
- Hans-Olof Andrén. Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, 67(1-3):209

(责任编辑 何欣)