

SPS 预烧结制备超细晶梯度硬质合金

许智峰¹, 周向葵², 王 凯¹, 王 强¹

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 首先采用 SPS 预烧结和真空预烧结制备超细晶硬质合金, 再经过梯度烧结使超细晶硬质合金表面形成梯度层, 研究了不同预烧结方式对合金组织的影响, 分析了预烧结后合金微观组织对超细晶硬质合金的梯度形成及晶粒生长的影响. 结果表明, 预烧结后合金的微观组织对梯度烧结后的梯度形成和晶粒生长有较大影响, 经过 SPS 预烧结后的硬质合金进行梯度烧结后, 可以获得梯度层厚度为 53 μm , 平均 WC 晶粒尺寸为 0.3 μm 的超细晶梯度硬质合金.

关 键 词: 超细晶; 梯度硬质合金; SPS 预烧结; 梯度形成; 晶粒尺寸

中图分类号: TG 146.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)11-1593-05

Fabrication of Ultrafine-Grained Gradient Cemented Carbide by SPS Pre-sintered Method

XU Zhi-feng¹, ZHOU Xiang-kui², WANG Kai¹, WANG Qiang¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Mechanical and Electrical Engineering Institute, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China. Corresponding author: WANG Kai, professor, E-mail: wangkai@epm.neu.edu.cn)

Abstract: The ultrafine-grained gradient cemented carbide (UGCC) was prepared by a two-step sintering, containing spark plasma or vacuum pre-sintering, and a gradient sintering. The effect of the pre-sintering mode (spark plasma or vacuum) on microstructure of the UGCC is studied and the influence of the pre-sintered microstructure on the gradient formation and grain growth during gradient sintering process is also analyzed. The results show that the pre-sintered microstructure of the UGCC greatly affects the gradient formation and grain growth during gradient sintering. Using this two-step sintering, the thickness of gradient layer of the UGCC can be increased to 53 μm , associated with the average grain size of WC about 0.3 μm .

Key words: ultrafine grain; gradient cemented carbide; SPS (spark plasma sintering) pre-sintering; gradient formation; grain size

Suzuki 等^[1]发现含氮硬质合金在无氮气氛中烧结后可在表面形成韧性较高的富钴梯度层, 能有效地阻止微裂纹向内部扩展^[2-3], 常被作为涂层刀具基体使用. 但目前应用的都是中等晶粒尺寸的梯度硬质合金, 强度低, 降低了涂层刀具的性能. 超细晶硬质合金具有较高的硬度和抗弯强度^[4]. 因此, 将超细晶硬质合金与梯度硬质合金相结合, 制备出超细晶梯度硬质合金作为涂层刀具基体使用, 可进一步提高涂层刀具的性能.

目前主要采用两步法烧结制备梯度硬质合金, 即先在一定氮气压力下进行预烧结, 然后再在无氮气氛下进行梯度烧结, 促使表面形成一定厚度的梯度层. 已有研究表明梯度形成主要是受扩散和热力学耦合控制^[5-7]. Ekroth 等^[5]采用两步法烧结制备了表面富钴的梯度硬质合金并研究了不同立方相、碳含量和钴含量对梯度形成的影响, 但是没有考虑预烧结后合金的组织对梯度烧结过程中的梯度形成和晶粒生长的影响. Frykholm

等^[8]研究发现硬质合金中 WC 相的分布对梯度形成厚度有影响. 可见, 预烧结后硬质合金的微观组织结构对梯度形成具有重要的影响, 需要进一步研究.

为了制备超细晶梯度硬质合金, 需要采用超细 WC 粉末为原料. 但是在烧结过程中 WC 易长大, 必须选择合适的预烧结方式来控制 WC 晶粒的长大. 目前常用的烧结方法主要有真空烧结、热压烧结^[9]、微波烧结^[10]、放电等离子活化烧结 (SPS)^[11]、热等静压烧结 (HIP)^[12] 等. 其中, 真空烧结在工业应用中较为普遍, 而 SPS 烧结由于具有升温速度快和烧结温度低的特点, 可以显著抑制 WC 晶粒在烧结过程中的长大. 因此, 本文首先采用 SPS 预烧结和真空预烧结制备超细晶硬质合金, 然后采用梯度烧结来获得表面富钴的超细晶梯度硬质合金, 研究经过不同预烧结方式后的硬质合金微观组织对梯度形成及晶粒生长的影响.

1 实验材料与实验方法

本研究所采用的合金成分和粉末的费氏粒度 (Fisher sub-sieve size, Fsss) 如表 1 所示, 主要成分为 WC, Ti(C, N), (W, Ti)C 和金属 Co 粉, 并添加少量 VC, Cr₃C₂ 粉末作为晶粒抑制剂. 实验原料按比例混合后放入硬质合金球磨罐内并加入 PEG 成型剂和酒精, 湿磨后进行干燥成型. 预烧结方式采用 SPS 预烧结和真空预烧结, 其中 SPS 预烧结以 100 ℃/min 升温到 1 150 ℃, 保温 5 min, 然后随炉冷却; 真空预烧结是将压制成的

长条试样放入真空烧结炉中, 在 400 ℃ 保温 6 h 进行脱蜡, 然后升温到 1 350 ℃, 充入 5 000 Pa 的氮气, 继续升温至 1 390 ℃, 保温 15 min 后随炉冷却. 最后将预烧结后的试样置于无气氛下, 在 1 430 ℃ 保温 1 h 进行梯度烧结.

表 1 实验材料的成分及粉末颗粒尺寸						
Table 1	Powder and particle sizes for the cemented carbide					
材料成分	WC	Co	Ti(C, N)	(W, Ti)C	VC	Cr ₃ C ₂
质量分数/%	77	12	4	6	0.35	0.65
Fsss /μm	0.4	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0

将烧结后的试样沿横断面切割, 用导电树脂镶嵌后进行打磨、抛光. 通过场发射扫描电子显微镜观察硬质合金表层和芯部的微观组织. 为了获得 WC 晶粒尺寸, 采用图像分析软件 Win ROOF 对 WC 晶粒进行测量, 每个实验条件下随机选取 3 个视场, 每个视场测量 200 个左右的 WC 晶粒.

2 结果与讨论

经过真空预烧结和 SPS 预烧结后硬质合金的微观组织分别如图 1 所示. 其中白色的是 WC 相, 黑色的是 Co 粘结相, 灰色的是立方相. 真空预烧结后, WC 晶粒大小很不均匀, 部分区域出现粗大的长方形或三角形 WC 晶粒, 并且出现了芯部为黑色 Ti(C, N), 外部为灰色的 (W, Ti)C 的“芯-环”结构立方相^[13]. 而 SPS 预烧结后, WC 晶粒和立方相晶粒较为细小, 大小分布均匀, 没有出现明显的聚集或长大, 不存在“芯-环”结构立方相.

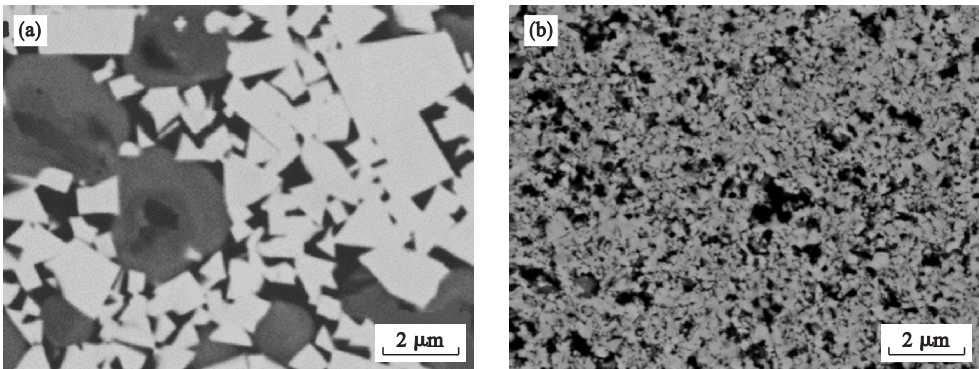


图 1 预烧结后硬质合金显微组织
Fig. 1 Microstructure of the cemented carbides after pre-sintering
(a)—真空; (b)—SPS.

为了研究预烧结后合金微观组织对梯度硬质合金的梯度形成和晶粒生长的影响, 对预烧结后硬质合金的 WC 晶粒尺寸分布进行了分析, 如图

2 所示. 真空预烧结后的 WC 晶粒尺寸分布范围较宽, 且呈双峰分布, WC 晶粒尺寸主要集中在 0.4 ~ 1.6 μm 之间, 同时还存在很多较大尺寸的

WC 晶粒,个别异常长大的 WC 晶粒尺寸可达 $3.5\text{ }\mu\text{m}$,平均 WC 晶粒尺寸为 $0.87\text{ }\mu\text{m}$,相比原始 WC 粉末颗粒粒度,WC 晶粒尺寸有了成倍的增长.而经过 SPS 预烧结后,硬质合金的 WC 晶粒尺寸主要分布在 $0.15\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间,仅有少量 WC 晶粒的尺寸超过 $0.6\text{ }\mu\text{m}$,平均 WC 晶粒尺寸仅为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$.SPS 预烧结后异常长大的 WC 晶粒主要是由于原始粉末中存在少数大尺寸的 WC 晶粒.对比不同预烧结后合金的平均晶粒尺寸,可以发现 SPS 预烧结后的平均 WC 晶粒尺寸仅为真空预烧结的 28.7%,表明 SPS 预烧结可以获得较为细小的 WC 晶粒.

梯度烧结后硬质合金表层微观组织如图 3 所示.在合金表面均形成了一层与内部组织不同的梯度层,并且不同的预烧结后的合金经过梯度烧结后的梯度层厚度也不同.真空预烧结后的梯度层与芯部组织之间有明显的分界,表面梯度层基本不含立方相,只有 WC 相和粘结相 Co,梯度层厚度为 $34\text{ }\mu\text{m}$;而经过 SPS 预烧结的合金经过梯度烧结后,立方相含量从表面到芯部呈现梯度变化,逐渐增到一个稳定的状态,梯度层厚度为 $53\text{ }\mu\text{m}$,比真空预烧结后合金的梯度层厚度增加了 55.9%.

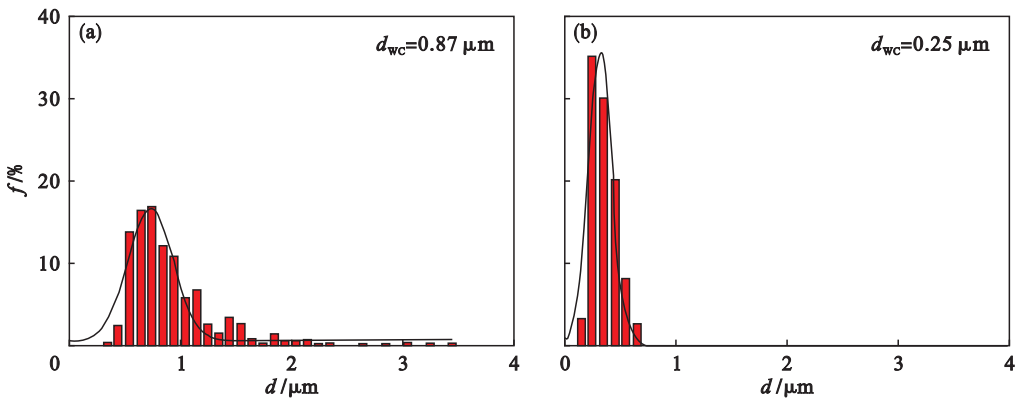


图 2 预烧结后 WC 晶粒尺寸分布
Fig. 2 WC grain size distribution in the cemented carbide after pre-sintering
(a)—真空; (b)—SPS.

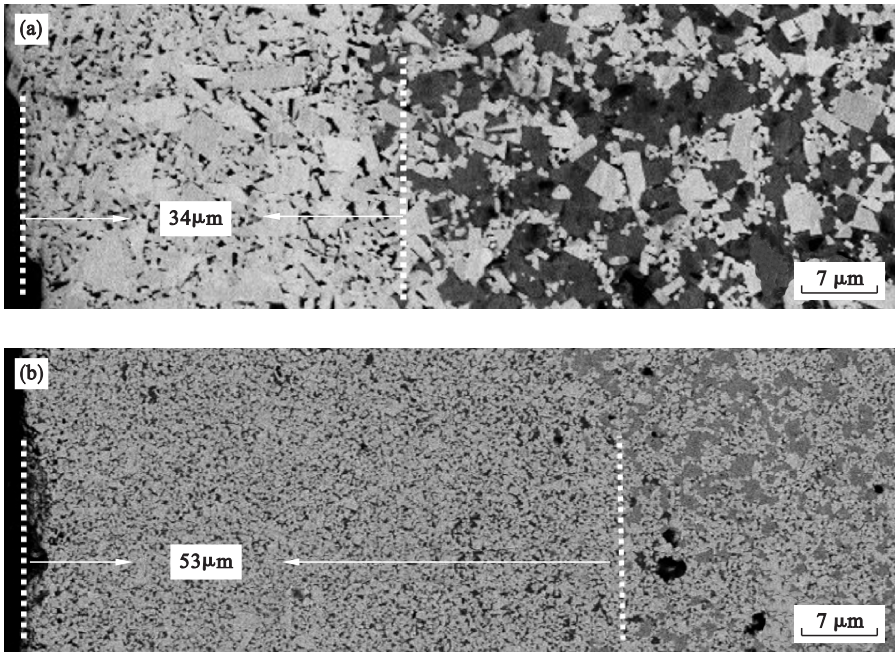


图 3 梯度烧结后表层显微组织
Fig. 3 Surface microstructure of cemented carbide after gradient sintering
(a)—真空; (b)—SPS.

经过梯度烧结后,硬质合金内部的微观组织也有了较大变化.不同预烧结试样经过梯度烧结

后芯部的微观组织如图 4 所示. 其中真空预烧结后的合金经过梯度烧结后,WC 晶粒主要呈长方形的板状形貌,并且 WC 晶粒大小差别较大,分布不均匀,部分较大的 WC 晶粒边界甚至连接在一起,而立方相的尺寸也较粗大. 由于含 N 量的

不同,立方相的颜色从边缘浅灰色的(W,Ti)C 到芯部黑色的 Ti(C,N)逐渐过渡. 而 SPS 预烧结的合金经过梯度烧结后仅有极个别的异常长大的细长长方形板状 WC 晶粒存在,其余 WC 晶粒没有明显的变化.

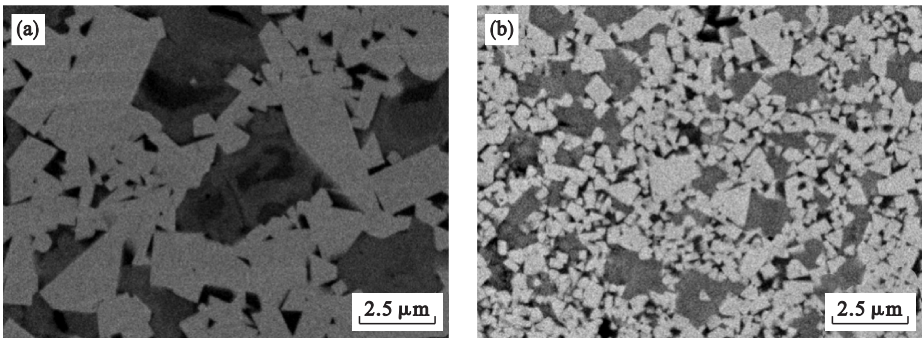


图 4 梯度烧结后合金的微观组织
Fig. 4 Microstructure of the cemented carbide after gradient sintering
(a)—真空; (b)—SPS.

为了确定梯度烧结后 WC 晶粒尺寸的变化,对两种不同预烧结的合金经过梯度烧结后 WC 晶粒尺寸的分布进行了测量,如图 5 所示. 真空预烧结的硬质合金经过梯度烧结后,WC 晶粒尺寸主要分布在 0.6 ~ 1.8 μm 之间,大约占总数的 90%,超过 2 μm 的晶粒约占 5%,其中最大的 WC 晶粒尺寸可达 4.5 μm,WC 的平均晶粒尺寸

约为 1.13 μm. 而 SPS 预烧结的硬质合金经过梯度烧结后,WC 晶粒变化不大,基本保持预烧结后的 WC 晶粒尺寸,约有 96% 的 WC 晶粒尺寸分布在 0.1 ~ 0.6 μm 之间,分布范围很小,异常长大的 WC 晶粒大约为 1%,WC 晶粒平均尺寸约为 0.3 μm.

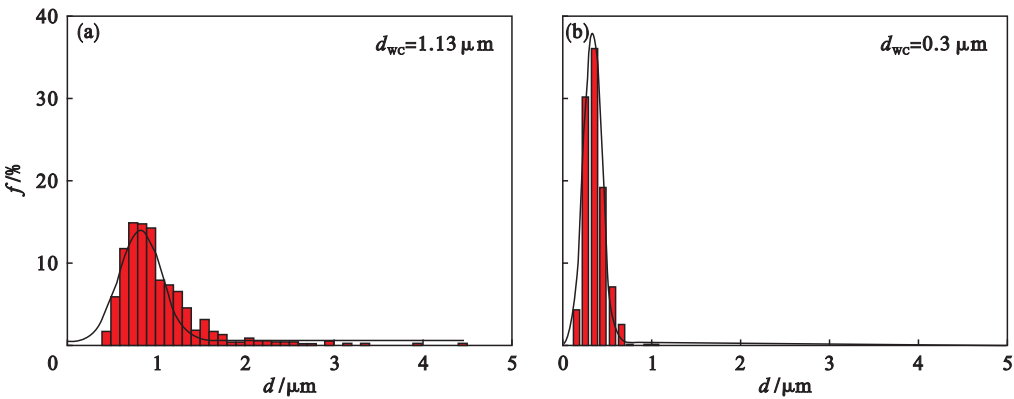


图 5 梯度烧结后合金的 WC 晶粒尺寸分布
Fig. 5 Distribution of WC grain size after gradient sintering
(a)—真空; (b)—SPS.

大量研究表明富粘结相梯度层的形成是由于合金中的 N 向外扩散,N 与 Ti 之间强烈的热力学耦合导致 Ti 向相反方向扩散,N 与 Ti 扩散后形成的空位由粘结相 Co 填充,最终在表面形成一层无立方相而富粘结相的梯度层^[5-7,14].

对比不同预烧结合金经过梯度烧结后的梯度层厚度,可以发现真空预烧结和 SPS 预烧结后硬质合金形成的梯度层厚度有较大差异. 由于真空

预烧结后的硬质合金中 WC 晶粒尺寸较大,并且大小不均匀,粘结相 Co 的分布也变得不均匀,供原子扩散的扩散通道数量减少. N 与 Ti 原子在扩散过程中需要绕过尺寸较大的 WC 晶粒,从而增加了扩散距离,最终形成的梯度层厚度较薄. 而 SPS 预烧结的合金中 WC 晶粒细小,粘结相分布均匀. 在梯度烧结过程中,有利于 N 与 Ti 扩散的通道增多,且可以扩散更大的距离,所以形成了较

厚的梯度层。

真空预烧结和 SPS 预烧结的 WC 晶粒经过梯度烧结后,均有了一定的长大,但由于在梯度烧结前,真空预烧结后的 WC 晶粒存在较多尺寸较大的晶粒,这些大晶粒在梯度烧结中很容易吞并周围的小 WC 晶粒进一步长大,而 SPS 预烧结后的 WC 晶粒尺寸较小,在梯度烧结过程中,仅有少数 WC 晶粒发生异常长大,而且长大的尺寸很小,大部分保持了预烧结后的晶粒尺寸。可见,SPS 预烧结可以很好地抑制 WC 晶粒长大,获得超细晶硬质合金基体,并且经过梯度烧结后可以获得表面富钴梯度层,同时 WC 晶粒尺寸没有较大的变化,从而获得具有表面富钴的超细晶梯度硬质合金基体。

3 结 论

1) 采用 SPS 预烧结可以较好地抑制 WC 晶粒生长,获得具有细小 WC 晶粒和粘结相均匀分布的超细晶硬质合金,减少了 WC 晶粒对原子扩散的阻碍,增加了 N 与 Ti 原子的扩散通道,在梯度烧结过程中有利于较厚梯度层的形成。

2) SPS 预烧结后的合金经过梯度烧结后,可以获得 WC 平均晶粒尺寸为 0.3 μm,富钴梯度层厚度约为 53 μm 的超细晶梯度硬质合金。

3) 超细 WC 粉末经过真空预烧结后合金的 WC 晶粒大小不均匀,出现较多尺寸较大的 WC 晶粒,平均晶粒尺寸可达 0.91 μm,且经过梯度烧结后形成的梯度层较薄。

参考文献:

[1] Suzuki H, Hayashi K, Taniguchi Y. The β-free layer formed near the surface of vacuum-sintered WC-β-Co alloys containing nitrogen[J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1981, 22(11): 758 – 764.

[2] Andrén H O. Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets[J].

Materials Chemistry and Physice, 2001, 67(1): 209 – 213.

[3] Lengauer W, Dreyer K. Functionally graded hardmetals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 338: 194 – 211.

[4] Konyashina I, Ries B. Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. part I: ASTM wear tests[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 46: 12 – 19.

[5] Ekroth M, Frykholm R, Lindholm M, et al. Gradient zones in WC-Ti (C, N)-Co-based cemented carbides: experimental study and computer simulations[J]. *Acta Material*, 2000, 48 (9): 2177 – 2185.

[6] Schwarzkopf M, Exner H E, Fischmeister H F, et al. Kinetics of compositional modification of (W, Ti) C-WC-Co alloy surfaces[J]. *Material Science Engineering A*, 1988, 105/ 106: 225 – 231.

[7] Gustafson P, Ostlund A. Binder-phase enrichment by dissolution of cubic carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1994, 12 (3): 129 – 136.

[8] Frykholm R, Ekroth M, Jansson B, et al. A new labyrinth factor for modelling the effect of binder volume fraction on gradient sintering of cemented carbides[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(4): 1115 – 1121.

[9] Azcona I, Ordóñez A, Sánchez J M, et al. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(19): 4189 – 4195.

[10] Breval E, Cheng J P, Agrawal D K, et al. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 391(1/2): 285 – 295.

[11] Sivaprahasam D, Chandrasekar S B, Sundaresan R R. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25: 144 – 152.

[12] Bauer R E. Sinter-HIP furnaces sintering and compacting in a combined cycle [J]. *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1988, 18(6): 5 – 10.

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

[14] Chen W M, Xie W, Zhang L J, et al. Diffusion-controlled growth of fcc-free surface layers on cemented carbides: experimental measurements coupled with computer simulation [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 531 – 539.