

# W 粉末的形貌结构对板状晶硬质合金的组织与性能的影响

雷纯鹏<sup>1,2</sup>, 唐建成<sup>1</sup>, 刘刚<sup>3</sup>, 吴爱华<sup>2</sup>

(1. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

(2. 南昌硬质合金有限责任公司, 江西 南昌 330013)

(3. 江西耀升钨业股份有限公司, 江西 赣州 341321)

**摘要:** 采用 W+Co+C(碳黑)为原料制备板状晶硬质合金, 研究了不同形貌结构的氧化钨所制备的 W 粉末形貌结构对板状晶硬质合金组织、性能的影响。结果表明, 不同于蓝钨制备的高温中颗粒 W 粉呈类球状或斜方十二面体结构, 黄钨制备的 W 粉末颗粒呈多面体等轴状, 更易于通过球磨获取扁平化程度高的 W 粉末, 制备出板晶化程度高, 板状晶的长、径比大, 晶粒的取向性好的板状晶硬质合金。

**关键词:** 氧化钨; 形貌结构; 球磨; 板状结构

**中图分类号:** TF122

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2016)08-2146-04

材料的性能在成分相同的情况下, 主要取决于其组织结构。W 粉的粒度和均匀性是制造优质 WC 粉的关键因素, 而氧化钨的种类对 W 粉的结晶形貌、粒度及粒度分布等有较大影响, 通过原料种类的选择与还原工艺的优化可以对 W 粉的性能进行较好的调控<sup>[1-5]</sup>。WC 属于六方晶系的各向异性晶体, 一般 WC-Co 硬质合金中观察到的 WC 晶体呈三角或多角棱柱状体。若三角或多角棱柱状体硬度较高的底面 (001) 或 (0001) 面择优长大, 则可转变为板状 WC 晶粒, 合金中硬度高的 (0001) 面的 WC 晶粒所占比例增大, 合金整体硬度也会提高; 通常低钴硬质合金中的微细裂纹是在较为薄弱的 WC/WC 晶界面或 WC/Co 相界面处形成和扩展或裂纹穿过碳化物晶粒的断裂和穿过黏结相的断裂, 而在板状晶硬质合金中, 微裂纹则通过裂纹偏转、桥接或拔出、穿晶断裂等各种不同的途径扩展<sup>[6,7]</sup>, 因而板状晶强化增韧硬质合金显示出较高耐磨性、韧性等综合性能, 在车削、钻削、铣削等各种加工领域及用作涂层硬质合金基体等方面显示出极好的效果<sup>[6-9]</sup>, 是硬质合金领域中的一个新的发展方向。

含板状 WC 晶粒硬质合金的制备通常是利用具有板状形貌的 W 粉和石墨为原料化学合成板状 WC 晶粒或通过添加其他物质(如 TiC, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 板状 WC 晶种等)

诱导 WC 晶粒向板状发展等<sup>[10-13,14]</sup>, 但普遍存在着板状 WC 的数量和尺寸难以控制、板状晶粒比例少、成本高等缺点。日本东芝 TUNGALLOY 公司 Kinoshita Satoshi 等人以 W+Co+C(石墨)为原料, 制取含高度取向片状 WC 晶粒的硬质合金<sup>[6-8]</sup>。本研究尝试以 W+Co+C(粉末状碳黑)为原料制备板状晶硬质合金, 采用不同形貌结构的氧化钨原料制备出不同形貌结构的 W 粉, 研究了其扁平化程度对板状晶硬质合金显微组织结构和性能的影响。

## 1 实验

将黄钨(YTO, 18 μm, BET 2.0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)和蓝钨(BTO, 17 μm, BET 2.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), 置于管式炉中于 920~960 °C 高温氢还原获得中颗粒 W 粉, 然后分别置于球磨机中球磨 24 h (球料比为 10:1), 按 YG12 合金成分配入适量的 Co 粉(南京寒锐 Co 粉, 1.4 μm)、碳黑、石蜡、乙醇和适量纳米 W 粉末(BET 11.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), 并继续球磨 24 h, 干燥后将所获混合料压制成规格为 27.5 mm×7.5 mm×6 mm 的压坯, 并将粉末压坯置于通氢钼丝炉中于 1470 °C 烧结 180 min。另外, 称量适量球磨 24 h 所获扁平化 W 粉, 配入化学计量比的碳黑, 再球磨 4 h 以便使之充分混合均匀, 并将其置于钼丝炉中于 1440 °C 碳化制备含

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(50801037, 51071082, 51271090, 51364036); 教育部博士学科点专项基金(20103601110001); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0730); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-10-0184); 江西省高等学校科技落地计划(12056)

作者简介: 雷纯鹏, 男, 1976 年生, 博士, 南昌硬质合金有限责任公司, 江西 南昌 330013, 电话: 0791-83888645, E-mail: cermets@163.com

板状晶的 WC 粉末 (WCP), 同时采用未经球磨扁平化处理的中颗粒 W 粉为原料于 1660 °C 碳化制备出普通中颗粒 WC 粉末 (WCN), 以作对比分析。采用费氏粒度仪测定了粉末的粒度, 通过 QUANTA-200 扫描电镜观察了粉末的形貌结构和烧结体金相试样的显微组织结构。按硬质合金有关性能测试标准对 WC-Co 烧结体的物理和力学性能进行了测定 (硬度、密度)。

## 2 结果与分析

### 2.1 W 粉末及其扁平化处理后的形貌结构与性能分析

图 1 分别是黄钨 (YTO) 和蓝钨 (BTO) 高温氢还原所获 W 粉的扫描电镜照片。粉末的性能检测结果列于表 1。结果表明, 采用具有不同形貌结构的蓝钨 (BTO, 六方晶型) 和黄钨 (YTO, 三斜晶型) 高温氢还原制备的中颗粒 W 粉末颗粒尺寸均匀, 结晶较完整, 仅有少量极细的 W 粉颗粒和少量大颗粒 W 粉之间“桥接”粘结, 其中黄钨为原料制备的 W 粉末呈多面体等轴状, 而蓝钨为前驱体制备的 W 粉末颗粒则呈较明显的类球状或斜方十二面体结构。蓝钨为六方晶型, 且相比黄钨比表面更小, 结构更疏松, 气体的透过性也更好, 化学活性大, 高温还原过程中, 生成 W 粉末的晶核多, 挥发-沉积现象显著, 从而促使 W 颗粒在还原过程充分发育, 形成典型的斜方十二面体结构。

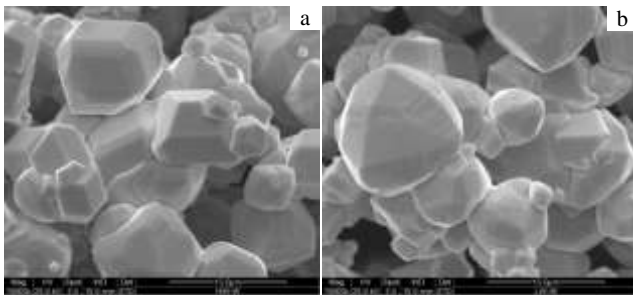


图 1 黄钨(YTO)和蓝钨(BTO)氢还原所获 W 粉末的 SEM 照片  
Fig.1 SEM images of different tungsten powder deoxidized from YTO and BTO: (a) YTO-W and (b) BTO-W

表 1 黄钨(YTO)和蓝钨(BTO)及其氢还原所获 W 粉末的性能检测结果

Table 1 Testing results of different tungsten and tungsten oxide powders

	YTO	BTO	YTO-W	BTO-W	YTO-W <sub>p</sub>	BTO-W <sub>p</sub>
FSSS/μm	18	17	6.20	6.25	1.81	2.77
BET/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2.0	2.3	-	-	-	-

YTO-W<sub>p</sub>: plate-like tungsten fabricated from yellow tungsten oxide; BTO-W<sub>p</sub>: plate-like tungsten fabricated from blue tungsten oxide

图 2 分别是黄钨 (YTO) 和蓝钨 (BTO) 高温氢还原所获 W 粉经球磨扁平化处理后的粉末的扫描电镜照片。粒度检测结果列于表 1。从图 2 和表 1 所列结果可以看出, 黄钨和蓝钨高温氢还原所获相同粒度的中颗粒 W 粉经球磨扁平化处理后的粒度和形貌均发生了显著的变化, W 粉末颗粒形貌由多面体等轴状、类球状或斜方十二面体结构转变成扁平的板块状颗粒, 其中黄钨为原料制备的 W 粉末颗粒扁平化效果更好, 呈板块状的粉末颗粒也更薄, 其费氏粒度也更细小得多。这主要是因为黄钨为原料制备的 W 粉末呈多面体等轴状, 球磨扁平化处理过程中, 被球微锻压和微滚压的几率增大, W 粉末颗粒的塑性变形也就更明显。

### 2.2 扁平化 WC 晶粒的形貌结构

图 3 是黄钨高温氢还原所获 W 粉正常碳化所制备的普通中颗粒 WC 粉末 (WCN) 和其经球磨扁平化处理后的碳化所制备的含板状晶 WC 粉 (WCP) 的 SEM 照片。可见, 普通中颗粒 WC 粉末 (WCN) 颗粒表面粗糙, 发育不完全, 粒度分布较宽, 由表面带有长大痕迹的等轴状圆形颗粒的多晶颗粒组成, 而含板状晶 WC 粉末 (WCP) 颗粒形貌则明显不同, 其 WC 晶粒

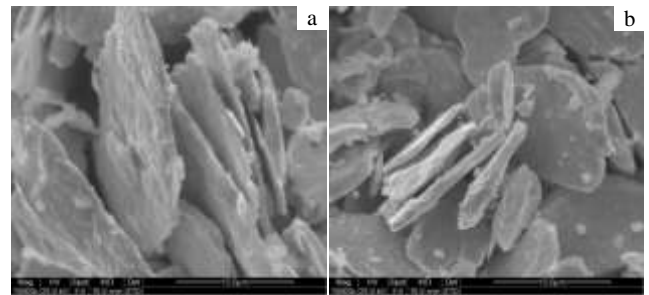


图 2 球磨扁平化处理后 W 粉末的 SEM 照片  
Fig.2 SEM images of the plate-like tungsten prepared from YTO powders and BTO powders: (a) YTO-W<sub>p</sub> and (b) BTO-W<sub>p</sub>

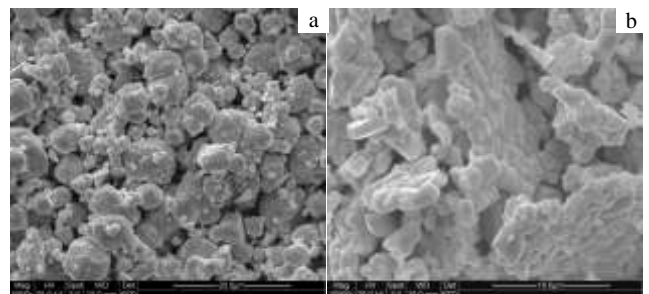


图 3 普通粉末 (WCN) 和含板状晶粉末 (WCP) 的 SEM 照片  
Fig.3 SEM images of different tungsten carbide powders: (a) normal WC and (b) plate-like WC

在呈板状的 W 粉末颗粒上原位碳化反应生成，各 WC 晶粒彼此相互“桥接”粘结成整体板状形貌，各晶粒发育较饱满，呈不规则的多面体形貌（多角棱形），且含有明显的呈三角板状的 WC 晶粒。W 粉的碳化主要是碳原子向 W 颗粒内部扩散来完成。在一定温度下，随着时间的推移，W 颗粒由表及里逐步形成 WC-W<sub>2</sub>C-W 三层结构，因 W<sub>2</sub>C 密度比 W 小而膨胀，致使整个颗粒胀裂，并进一步碳化生成多晶 WC 颗粒，因而普通中颗粒 WC 粉末（WCN）呈等轴状圆形颗粒的聚集体和连生体（多晶体）形貌。中颗粒 W 粉在球磨过程中，不断被碰撞、锻压发生显著形变，粉末颗粒明显细化，且颗粒中引入了大量螺型位错、刃型位错和孪晶等缺陷，从而使粉末中的变形储能显著增加，很大程度上降低了粉末扩散激活能，明显提高了粉末活性，而细小的球状碳黑粉末颗粒易于附着在活性很高的扁平板状 W 粉末颗粒的新鲜表面，缩短了碳化过程中原子扩散的距离，因而经扁平化处理的 W 粉末于较低温度（1440 °C）下碳化制备的 WC 粉末（WCP）晶粒发育更饱满，呈不规则的多面体形貌（多角棱形），且含有明显的呈三角板状的 WC 晶粒。

2.3 WC-Co 烧结体的显微组织结构与性能

图 4 是分别以经球磨扁平化处理的黄钨（YTO）和蓝钨（BTO）氢还原所获不同 W 粉末为原料，相同工艺条件下制备的 WC-12%Co（质量分数）烧结体（YTO-A、BTO-B）的显微组织照片，其烧结合金的性能检测结果如表 2 所示。可见，以 W+Co+C(碳黑)为原料制得的压坯，在 1470 °C，烧结 180 min 所获的合金试样 YTO-A、BTO-B 均生成了较多的长、径比大于 3 的板状 WC 晶粒，但试样 YTO-A 所生成的 WC 板晶数量更多，长、径比也更大，晶粒的取向性也更好。这主要是因为黄钨为原料制备的 W 粉末呈多面体等轴状，球磨扁平化处理过程中，被球微锻压和微滚压的几率增大，W 粉末颗粒的塑性变形也就更明显，W 粉末颗粒扁平化效果更好，板状粉末颗粒也更薄，粉末粒度也更细小，因而板状 W 颗粒的基面在单向模压过程中更易于沿着垂直于模压方向高度单向取向；烧结过程中，由于碳原子沿着原位化学反应生

成的板状 Co<sub>x</sub>W<sub>y</sub>C<sub>z</sub> 颗粒表面向(1100)方向（深度方向）的扩散距离比沿着 (0001)方向（平行方向）的扩散距离长，并且对于 Co<sub>x</sub>W<sub>y</sub>C<sub>z</sub> 颗粒而言，WC(0001)晶面的界面能与其它 WC 晶面相比低得多，所以其成核和长大速度要高于其它晶面的 WC 晶粒的速度，从而利于生成大量板状 WC 晶粒<sup>[6-8]</sup>；且球磨时引入了大量的螺型位错、刃型位错和孪晶等缺陷，更易于因溶解-析出机制而引起晶粒粗化，促使生成具有很高的长径比的大块板状晶粒<sup>[15,16]</sup>。

由表 2 的结果表明，以 W+Co+C(碳黑)为原料制得的压坯，于 1470 °C 烧结 180 min，其相对密度达 97%，合金制品的硬度也明显增大，且呈现各向异性。WC 在微观结构上属六方晶系，属标准的间隙相，其晶胞结构为非中心对称的结构，具有各向异性，特别是硬度的各向异性很强。传统硬质合金中 WC 晶粒的形状呈三棱柱状，其基面(0001)的硬度远高于棱面(1100)的硬度，而板状晶硬质合金中 WC 晶粒呈扁平状即板状，使得合金中 WC 晶粒基面(0001)所占的比率增大，从而有效提高了硬度。由于以经球磨扁平化处理的黄钨（YTO）氢还原所获 W 粉末为原料，制备的 WC-12%Co 烧结体（YTO-A）的显微组织中生成了更多的板晶，且板晶的长、径比也更大，晶粒的取向性也更好，合金中 WC 晶粒基面(0001)所占的比率更大，因而其硬度更高，压制面和垂直于压制面的硬度差异也相对较明显。

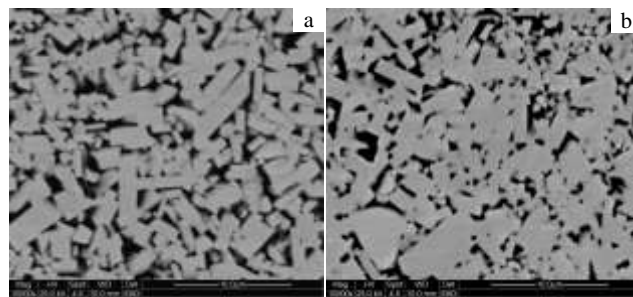


图 4 不同形貌结构的板状晶 WC-Co 烧结体的 SEM 照片  
Fig.4 SEM images of plate-like grain WC-Co sintered alloy from different materials: (a) YTO-A and (b) BTO-B

表 2 板状晶 WC-Co 硬质合金的性能

Table 2 Testing results of plate-like grain WC-Co cemented carbides

Sample	Temperature/°C	Time/min	Relative density/%	Hardness, HRA	
				P	V
YTO-A	1470	180	96.6	89.05	87.61
BTO-B	1470	180	96.4	88.11	87.54

P: pressing surface; V: vertical to the pressing surface

### 3 结 论

1) 黄钨和蓝钨高温氢还原制备的中颗粒 W 粉末颗粒形貌不同,前者制备的 W 粉末呈多面体等轴状,更易于球磨扁平化,而后者制备的 W 粉末颗粒则呈较明显的类球状或斜方十二面体结构,扁平化效果相对较差。

2) 以 W+Co+C(碳黑)为原料制得的压坯在 1470 °C 烧结 180 min,可获得接近完全致密化(相对密度达 97%)的 WC-12%Co 板状晶合金,合金制品的硬度呈现出各向异性。

3) 相较蓝钨,以呈多面体等轴状的黄钨(YTO)氢还原所获中颗粒 W 粉末为原料,更有利于制备出板晶化程度高,板晶的长、径比大,晶粒的取向性好的板晶硬质合金。

#### 参考文献 References

- [1] Zhao Shixian(赵世贤), Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Xuemei(刘雪梅) *et al. Acta Metall Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1188
- [2] Zhang Wuzhuang(张武装), Gao Haiyan(高海燕), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(7): 1254
- [3] Lin Gaoan(林高安). *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2009, 14(4): 260
- [4] Guo Feng(郭峰). *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2007, 12(4): 205
- [5] Tang Jiancheng(唐建成), Lei Chunpeng(雷纯鹏), Liu Gang(刘刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2014, 43(5): 1229
- [6] Kinoshita S, Kobayashi M, Hayashi K *et al. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 2002, 49(4): 299
- [7] Kitamura K, Kobayashi M, Hayashi K *et al. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 2001, 48(7): 621
- [8] Shatov A V, Ponomalw S S, Firstov S A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 198
- [9] Wu Enxi(吴恩熙), Wang Xiuquan(汪秀全), Zeng Qing(曾青) *et al. Cemented Carbide(硬质合金)*[J], 2006, 23(2): 75
- [10] Shatov A V, Firstov S A, Shatova I V. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 242(2): 7
- [11] Li Zhilin(李志林), Zhu Lihui(朱丽慧). *Journal of Central South University(中南大学学报)*[J], 2010, 41(2): 521
- [12] Zhu Lihui(朱丽慧), Zhao Haifeng(赵海锋), Huang Qingwei(黄清伟) *et al. Journal of Central South University(中南大学学报)*[J], 2004, 35(3): 358
- [13] Zhang Li(张立), Chen Shu(陈述), Zhang Chuanfu(张传福) *et al. Rare Metals(稀有金属)*[J], 2004, 28(6): 979
- [14] Shatov A V, Ponomalw S S, Firstov S A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 198
- [15] Park Y J, Hwang N M, Yoon D Y. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 1996, 27(9): 2809
- [16] Michael S, Wolf-Dieter S, Zobetz E *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2002, 20(1): 41

## Effects of Morphology Structures of Tungsten Powders on the Properties and Microstructures of Plate-like Grain Cemented Carbides

Lei Chunpeng<sup>1,2</sup>, Tang Jiancheng<sup>1</sup>, Liu Gang<sup>3</sup>, Wu Aihua<sup>2</sup>

(1. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(2. Nanchang Cemented Carbide Liability Company, Nanchang 330013, China)

(3. Jiangxi Yaosheng Tungsten Co., Ltd, Ganzhou 341321, China)

**Abstract:** The plate-like grain cemented carbides were prepared using W+Co+C (carbon black) as raw materials. Effects of the morphologies of tungsten powders prepared from different raw materials on the microstructures and properties of plate-like grain cemented carbides were investigated. Results show that the morphologies of W powders prepared from blue tungsten oxides (BTO) are spherical polyhedron. However, the W powders prepared from yellow tungsten oxides (YTO) are polyhedral equiaxial, which are easier access to preparation of plate-like tungsten powders by ball milling and plate-like grain WC-Co cemented carbides with large L/D ratio and good grain orientation.

**Key words:** tungsten oxide powders; morphology structure; ball milling; plate-like structure

Corresponding author: Tang Jiancheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, Tel: 0086-791-83969559, E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn