

无黏结相碳化钨的高温高压烧结及其组织性能研究^①

盛青山^{1,2}, 吴恒¹

(1.河南工业职业技术学院, 河南 南阳 473000; 2.河南省柔性制造工程研究中心, 河南 南阳 473000)

摘要: 研究了无黏结相碳化钨材料的高温高压烧结, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、万能试验机、显微硬度计等分别对高温高压烧结样品进行了物相组成、显微结构和力学性能表征。结果表明: 样品相对密度、硬度和断裂韧性均随着烧结温度升高而升高, 烧结温度 1 500 °C 制备的碳化钨材料具有优异的综合力学性能, 相对密度 99.5%、硬度 2 885HV、断裂韧性 9.50 MPa·m^{1/2}。

关键词: 碳化钨; 高温高压; 无黏结相; 烧结; 硬度; 相对密度; 断裂韧性; 硬质合金

中图分类号: TG135

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.02.031

文章编号: 0253-6099(2025)02-0174-04

High-Temperature and High-Pressure Sintering of Binderless Tungsten Carbide and Its Structural Properties

SHENG Qingshan^{1,2}, WU Heng¹

(1. Henan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, Henan, China; 2. Henan Research Center of Flexible Manufacturing Engineering, Nanyang 473000, Henan, China)

Abstract: In order to study the high-temperature and high-pressure sintering of binderless tungsten carbide (WC), X-ray diffraction, scanning electron microscopy, universal testing machine, and microhardness tester among others were adopted to characterize the phase composition, microstructure and mechanical properties of the WC samples. The results show that the relative density, hardness and fracture toughness of the samples increase as the sintering temperature rises. It is found that WC sample prepared by sintering at 1 500 °C can exhibit excellent comprehensive mechanical properties, with relative density of 99.5%, hardness of 2 885HV, and fracture toughness of 9.50 MPa·m^{1/2}.

Key words: tungsten carbide; high-temperature and high-pressure; binderless; sintering; hardness; relative density; fracture toughness; cemented carbide

碳化钨-钴(WC-Co)硬质合金具有高硬度、高耐热性、高韧性、高强度以及良好的耐磨性, 被广泛应用于生产切削工具、精密模具和耐磨损零部件等^[1-2]。传统硬质合金在耐腐蚀性和高温硬度方面存在一些弱点, 特别是黏结相(通常为钴)容易受腐蚀、软化和磨损影响, 导致产品工作精度下降和使用寿命缩短^[3-4]。因此, 许多学者开始研发无黏结相碳化钨材料^[5-6]。无黏结相 WC 是指含有极少(小于 0.5%)或不含金属黏结相的 WC 材料。在没有黏结相的情况下, 通过传统烧结方法如真空烧结、液相烧结、SPS 烧结等来获得致密 WC 材料非常困难^[7]。高温高压烧结法在材料合成中应用广泛, 其超高等静压力和短合成时间使其成为制

备无黏结相 WC 材料的重要手段^[8-11], 因此, 本文提出了一种在高温高压(HPHT)下烧结无黏结相 WC 的新方法, 研究了 HPHT 对无黏结相 WC 显微结构和力学性能的影响, 可为开发具有优异性能 of 的无黏结相 WC 材料提供新的工艺路径。

1 实验

3 种碳化钨粉末均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度 99.9%, O 质量分数 0.01%, 平均粒径分别为 0.8、2.0、5.0 μm。

将粒径分别为 0.8、2.0、5.0 μm 的碳化钨粉末按质量比 3:5:2 配比后倒入硬质合金罐, 采用直径 5 mm 的

① 收稿日期: 2024-10-09

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(24B460008)

作者简介: 盛青山(1989—), 男, 河南邓州人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为机械、材料及机械电子工程。E-mail: 499217721@qq.com

硬质合金磨球与无水乙醇对粉末进行球磨(球料比 5:1),并采用行星式球磨机进行混料处理(250 r/min × 12 h);然后经真空干燥,再将粉末依次经玛瑙研钵精细分散及钨杯模具冷等静压(压力 200 MPa,保压 120 s),最终成型为 $\Phi 20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 标准圆柱坯体。最后,将成型后的圆柱坯体装入叶蜡石模具中,使用六面顶压机进行高温高压烧结。烧结压力固定为 5 GPa,保温时间固定为 10 min,烧结温度为变量。

烧结后的样品经多级金刚石悬浮液(粒度梯度 0.5~2.5 μm)金相抛光处理后,获得 $Ra \leq 1\ \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,满足 SEM 分析及维氏硬度测试的预处理要求。采用 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪检测烧结样品的物相组成。采用 S4800 扫描电镜观察样品的显微结构。用阿基米德法测定样品相对密度。然后用 VH-5 维氏硬度计测试抛光样品的维氏硬度,施加载荷为 98 N,保压时间 15 s,最后采用维氏压痕裂纹长度计算断裂韧性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同烧结温度下保温 10 min 的无黏结相碳化钨样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,本试验制备的样品中并未出现其他杂质相,样品均由 WC 相组成。文献[3]和文献[6]通过其他合成方法对纯 WC 粉末进行烧结后,在烧结产物中检测出少量 W_2C 相,这是因为 WC 粉末颗粒表面往往会吸附空气并形成氧化膜。在高温下,氧气或氧化物会还原 WC 中的碳,导致 WC 的成分偏离相平衡点而形成 W_2C 相。本试验所得烧结样品纯度较高,表明高压可以有效抑制杂相的形成,防止外来杂质的引入,对维持无黏结相碳化钨样品的物相纯净度具有重要作用。

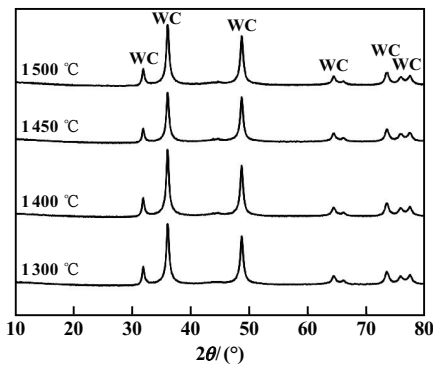


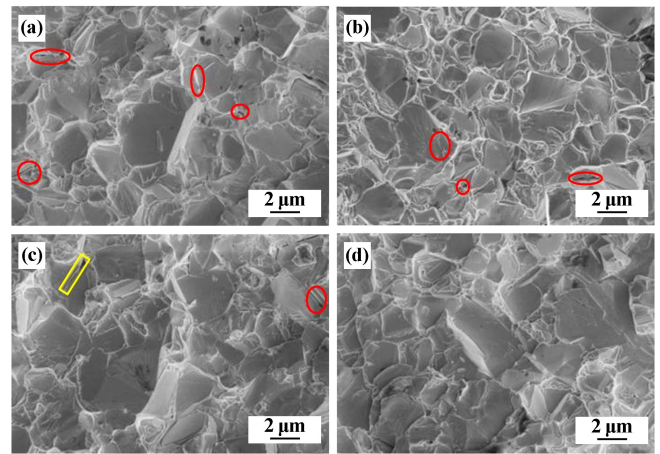
图 1 无黏结相碳化钨样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of binderless tungsten carbide samples

2.2 显微结构分析

不同烧结温度下保温 10 min 的无黏结相碳化钨

样品的断裂微观结构如图 2 所示。烧结后样品中大颗粒 WC 基本保持初始 WC 的粉末尺寸,小颗粒 WC 部分长大,颗粒均匀分布且颗粒间结合效果较好,大部分晶粒间通过机械连接实现结合。1 300 °C 和 1 400 °C 下所得烧结样品中发现少量孔洞和裂缝(如图中椭圆所示),且 1 450 °C 样品中存在穿晶断裂的现象(如图中矩形框所示)。随着温度从 1 400 °C 升高到 1 500 °C, WC 晶粒的形状变得更加规则。这种规则形状是由晶粒生长引起的。晶粒间的结合变得更加牢固,并且孔隙减少了。1 500 °C 烧结时,WC 晶粒形状更加规则,气孔更少,晶粒更圆滑,表明烧结样品接近完全致密化状态。



(a) 1 300 °C; (b) 1 400 °C; (c) 1 450 °C; (d) 1 500 °C

图 2 无黏结相碳化钨样品的断裂微观结构

Fig. 2 Fracture microstructure of binderless tungsten carbide samples

2.3 烧结致密化分析

图 3 为保温时间 10 min、压力 5 GPa 条件下不同烧结样品的相对密度。随着烧结温度从 1 300 °C 增至 1 500 °C,样品相对密度呈现逐渐增加的趋势。这是由于在低烧结温度下,晶粒塑性流动较慢,样品中颗粒孔隙间的结合较慢,且碳化钨颗粒间的晶界形成需要更

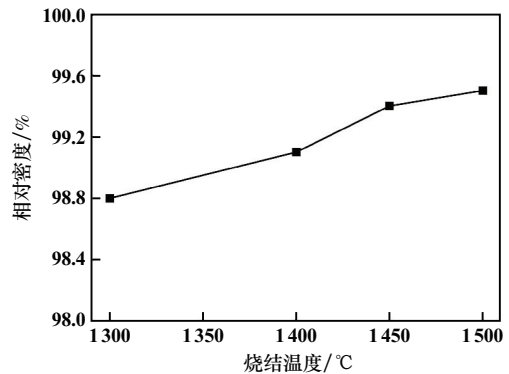


图 3 样品相对密度

Fig. 3 Relative densities of samples

长的时间。随着温度升高,颗粒塑性流动加速,晶界形成所需时间变短,同时高温下晶粒生长受到更强烈的影响,晶粒长大速度加快,烧结样品致密性更好。烧结温度高于1450℃后,样品已接近完全致密化,其相对密度增幅趋缓。在这个阶段,Wc颗粒间隙减少,且材料内部结构相对稳定,说明烧结温度对Wc晶粒的尺寸和烧结状态具有重要影响,可以通过控制烧结温度来控制晶粒的生长和均匀性。

2.4 力学性能分析

图4为烧结样品维氏硬度及断裂韧性与烧结温度的关系。每个烧结样品都压制了5个维氏硬度压痕,并根据其平均值和标准偏差计算出最终的硬度值,同时本研究通过维氏硬度压痕裂纹长度测定了样品的断裂韧性。结果表明,烧结温度对材料硬度和断裂韧性有显著影响。随着烧结温度升高,烧结样品相对密度增大,相对密度高的样品表现出更高的硬度和断裂韧性。试验样品中,最大维氏硬度为2885HV,最大断裂韧性为9.5 MPa·m^{1/2}。结合显微结构和力学性能数据,不同温度下合成样品性能不同的原因可能是:①在高压下晶粒长大可以提高材料的相对密度,进一步增强材料韧性,晶粒粗化通过增加晶界总面积有效抑制位错运动和裂纹扩展,从而显著提升材料断裂韧性;②较大的晶粒结构有助于改善材料硬度,较大的晶粒通常可以形成更完整、更规整的结构,降低位错运动的难度,从而提高材料硬度。另外,在高温高压条件下,晶粒长大可能还会促进晶界结构优化,有利于提高材料力学性能。

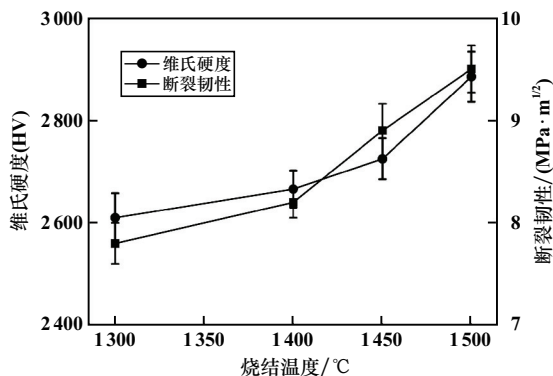


图4 烧结样品维氏硬度及断裂韧性与烧结温度的关系

Fig.4 Relationship between Vickers hardness, fracture toughness and sintering temperature of sintered samples

表1为本实验所得样品与加黏结剂产品的性能对比。由表1可知,本实验合成的无黏结相碳化钨材料有很好的力学性能。高温高压烧结有利于晶粒间的结合,并且能减少孔隙、实现显微结构致密化,使无黏结

相碳化钨样品表现出更高的显微硬度和断裂韧性。

表1 不同 WC-Co 样品性能对比

Table 1 Comparative properties of WC-Co composite samples

样品组成	制备工艺	维氏硬度(HV)	断裂韧性/(MPa·m ^{1/2})	相对密度/%
WC-0.8%Co ^[6]	热压烧结	2 546.00	8.01	—
WC-10%Co ^[12]	真空烧结	2 150.00	—	99.1
WC-6%Co ^[13]	热压烧结	1 842.00	9.32	—
WC-8%Co ^[14]	低压烧结	20.34	10.15	—
本研究	高温高压	2 885.00	9.50	99.5

3 结论

1) 在1500℃、5 GPa的高温高压条件下烧结10 min,获得的无黏结相碳化钨表现出优异的性能,最高硬度达到了2885HV,断裂韧性9.50 MPa·m^{1/2}。

2) 在实验范围内,随着烧结温度升高,烧结样品相对密度、硬度和断裂韧性均增大。

3) 高温高压烧结有利于晶粒间的结合,并且能减少孔隙、实现显微结构致密化,使样品具有更高的显微硬度和断裂韧性。

参考文献(References):

- CAO R J, LIN C G, XIE X C, et al. Microstructure and mechanical properties of WC-Co-based cemented carbide with bimodal WC grain size distribution[J]. Rare Metals, 2023,42(8):2809-2815.
- 王泽宇,王洪福,赵文,等. TiC/TaC 添加剂对 WC-Co 硬质合金性能改进研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019,47(1):70-73.
WANG Zeyu, WANG Hongfu, ZHAO Wen, et al. Study on performance improvement of WC-Co cemented carbide by TiC/TaC additive[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019,47(1):70-73.
- 张太全,郑文庆,蔡晓康,等. 不同粒度粉末制备的纯 WC 陶瓷的组织与性能[J]. 硬质合金, 2020,37(5):331-338.
ZHANG Taiquan, ZHENG Wenqing, CAI Xiaokang, et al. Microstructure and properties of pure WC ceramics prepared by various particle size powders[J]. Cemented Carbides, 2020,37(5):331-338.
- 唐炜,李书豪,张立,等. 纯 WC 材料与 WC-10Co 硬质合金腐蚀行为对比研究[J]. 中国钨业, 2023,38(5):53-61.
TANG Wei, LI Shuhao, ZHANG Li, et al. Comparative investigation of corrosion behavior of pure WC material and WC-10Co cemented carbide[J]. China Tungsten Industry, 2023,38(5):53-61.
- 曹廷. 碳纳米管/超细氮化硼多孔纤维增韧碳化钨材料的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2021.
CAO Ting. Research on WC materials toughened by carbon nanotube/ultrafine porous boron nitride nanofiber[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- 张玉琪,廖军. 超细/纳米晶无黏结相 WC 硬质合金的研究进展[J]. 硬质合金, 2024,41(1):79-88.
ZHANG Yuqi, LIAO Jun. Research progress of ultrafine/nanocrystal-

- line binderless WC cemented carbides[J]. *Cemented Carbides*, 2024,41(1):79-88.
- [7] ZHAO J F, HOLLAND T, UNUVAR C, et al. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009,27(1):130-139.
- [8] 杨亚楠,王海阔,侯志强,等. 金刚石-WC-Co 复合材料的高温高压合成[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2021,41(2):53-58.
YANG Yanan, WANG Haikuo, HOU Zhiqiang, et al. Fabrication of diamond-WC-Co composites at high temperature and high pressure[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2021,41(2):53-58.
- [9] 陈开远,全利铭,何颖晗,等. 高温高压烧结制备 WC-6Co 硬质合金及其力学性能研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2021,49(3):80-86.
CHEN Kaiyuan, QUAN Liming, HE Yinghan, et al. Study on preparation of WC-6Co cemented carbide by high temperature and high pressure sintering and its mechanical properties[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2021,49(3):80-86.
- [10] 李妍,崔志华,王强. 硼铸铁汽车引擎汽缸套切削加工用 PCBN 刀具材料的制备与切削性能研究[J]. *矿冶工程*, 2022,42(6):163-166.
LI Yan, CUI Zhihua, WANG Qiang. Material synthesis and cutting performance of PCBN tool for machining automobile engine cylinder sleeve made of boron-containing cast iron[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022,42(6):163-166.
- [11] ZHANG Y, KOU Z, WANG Z, et al. Magic high-pressure strengthening in tungsten carbide system[J]. *Ceramics International*, 2019,45(7):8721-8726.
- [12] 何伟锋,杨宇辉,王珂玮,等. 真空烧结温度对 WC-Co 硬质合金微观组织及性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2023,52(22):72-77.
HE Weifeng, YANG Yuhui, WANG Kewei, et al. Effect of vacuum sintering temperature on microstructure and properties of WC-Co cemented carbide[J]. *Hot Working Technology*, 2023,52(22):72-77.
- [13] 肖雷,尹超,阳立庚,等. Cr₃C₂ 添加量对 WC-6%Co 超细晶硬质合金微结构及力学性能的影响[J]. *硬质合金*, 2024,41(1):28-36.
XIAO Lei, YIN Chao, YANG Ligeng, et al. Effect of Cr₃C₂ addition amount on microstructure and mechanical properties of ultrafine grained WC-6%Co cemented carbide[J]. *Cemented Carbides*, 2024,41(1):28-36.
- [14] 李萌,弓满锋,程赞胤,等. 烧结温度对 WC-Co-Ti₃SiC₂ 硬质合金微观组织与力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023,52(7):2653-2657.
LI Meng, GONG Manfeng, CHENG Zanlin, et al. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of WC-Co-Ti₃SiC₂ cemented carbides[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023,52(7):2653-2657.
- 引用本文:** 盛青山,吴恒. 无黏结相碳化钨的高温高压烧结及其组织性能研究[J]. *矿冶工程*, 2025,45(2):174-177.
SHENG Qingshan, WU Heng. High-temperature and high-pressure sintering of binderless tungsten carbide and its structural properties[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(2):174-177.
- ~~~~~
- (上接第 173 页)
- [12] TU W, TANG J, ZHANG Y, et al. Effect of Sn and Cu addition on the precipitation and hardening behavior of Al-1.0 Mg-0.6 Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020,770:138515.
- [13] MILKEREIT B, STARINK M J, ROMETSCH P A, et al. Review of the quench sensitivity of aluminium alloys: Analysis of the kinetics and nature of quench-induced precipitation[J]. *Materials*, 2019,12(24):4083.
- [14] 刘胜胆,陈小连,张端正,等. 固溶温度对 6082 铝合金显微组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015,25(3):582-588.
LIU Shengdan, CHEN Xiaolian, ZHANG Duanzheng, et al. Effect of solution heat treatment temperature on microstructure and properties of 6082 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015,25(3):582-588.
- [15] 王静,徐国富,李耀,等. 淬火冷却速率对 6082 铝合金力学性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2020,34(5):337-344.
WANG Jing, XU Guofu, LI Yao, et al. Effect of quench rate on mechanical properties and microstructure of 6082 Al-alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2020,34(5):337-344.
- [16] YANG M, RUAN Z, LIN H, et al. Quantified effect of quench rate on the microstructures and mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023,24:6753-6761.
- [17] 林立健,张勇,郑许,等. 分级淬火对 7N65 铝合金微观组织和断裂韧性的影响[J]. *矿冶工程*, 2023,43(5):149-153.
LIN Lijian, ZHANG Yong, ZHENG Xu, et al. Effect of interrupted quenching on microstructure and fracture toughness of 7N65 aluminum alloy[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2023,43(5):149-153.
- [18] 龙社明,王孟君,温柳,等. 6082 铝合金的淬火特性及微观组织[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017,46(9):2553-2557.
LONG Sheming, WANG Mengjun, WEN Liu, et al. Quenching characteristics and microstructure of 6082 aluminum alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017,46(9):2553-2557.
- 引用本文:** 韦卫昌,熊启臣,冯中进,等. 淬火速率对建筑模板用 6061 铝合金时效硬化行为的影响[J]. *矿冶工程*, 2025,45(2):169-173.
WEI Weichang, XIONG Qichen, FENG Zhongjin, et al. Effect of quenching rate on age hardening behavior of 6061 aluminum alloy for building formwork[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(2):169-173.