

文章编号:0253-9993(2010)03-0494-04

Al₂O₃/WC-8Co 纳米/微米复合材料显微结构与力学性能

杨 眉^{1,2}, 刘清才¹, 黄志强², 刘清友²

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 西南石油大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610500)

摘要:为研究纳米 Al₂O₃ 粒子对 WC-8Co 组织结构与力学性能的影响, 在微米 WC-8Co 中掺杂纳米 Al₂O₃ 粒子制备了 Al₂O₃/WC-8Co 纳米/微米复合材料, 进行了烧结密度、抗弯强度、显微硬度、冲击韧性以及耐磨性等常温力学性能测试, 应用 SEM 进行了显微结构分析。结果表明: 掺杂 3% 纳米 Al₂O₃ 及 0.8% RE 的 Al₂O₃/WC-8Co 纳米/微米复合材料的力学性能显著提高, 特别是磨损失重较 WC-8Co 降低了约 10/11, 组织得到明显细化, 断口呈韧性断裂特征, 断裂机理为微孔聚集型。

关键词: 纳米/微米复合材料; 掺杂; 力学性能; 组织结构

中图分类号: P634.4 **文献标志码:** A

Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃/WC-8Co nanometer/micron composites

YANG Mei^{1,2}, LIU Qing-cai¹, HUANG Zhi-qiang², LIU Qing-you²

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. College of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Al₂O₃/WC-8Co nanometer/micron composites, doped nanometer Al₂O₃ into micron WC-8Co, were prepared to investigate the effects of nanometer Al₂O₃ particles on the mechanical properties and microstructure of WC-8Co. Density, bending strength, micro-hardness, impact toughness and wear resistance of the composites were tested, and microstructure was characterized by means of scanning electron microscopy (SEM). The results show that mechanical properties of the composite doping 3% nano Al₂O₃ and 0.8% RE are improved, especially its weight-loss decreases about 10/11 of WC-8Co. The grain of Al₂O₃/WC-8Co nanometer/micron composite is apparently refined, the fracture mechanism is microvoid coalescence fracture because the fractography is tough fracture.

Key words: nanometer/micron composites; adulteration; mechanical properties; microstructure

物探钻头用硬质合金存在脆性大、加工软化、难以实现强韧化等问题, 解决的途径之一是实现晶粒细化, 因此纳米晶材料制备成为近年来的研究热点^[1]。目前国内外学者应用不同工艺已成功制备出纳米晶硬质合金^[2-4]。但纳米晶硬质合金在制备方法、制备成本以及纳米晶硬质合金在生产应用中出现团聚、晶粒长大等问题, 制约了其工业化推广^[5-6]。采用纳米颗粒掺杂改性技术, 制备出纳米/微米复合材料, 可以降低单一纳米粒子团聚, 改善单一粒子的表面性质,

增大组分之间的接触面积, 提高复合材料综合性能, 并可显著降低纳米材料用量, 提高经济效益^[7]。Niihara K^[8]、Ohji T^[9]、Otsuka J^[10]、宋世学^[11]、王红洁^[12]等采用掺杂纳米 Al₂O₃ 的 Al₂O₃/SiC、Al₂O₃/TiC、Al₂O₃/Ti₃SiC₂ 等复合材料, 对其组织结构、力学性能以及强韧化机理进行了积极的探索。本文对目前最大用量的 WC-8Co (YG8), 采用掺杂纳米 Al₂O₃ 粒子, 利用滚动湿磨+氢气炉烧结工艺制备出 Al₂O₃/WC-8Co 纳米/微米复合材料, 检验其力学性能, 进

行组织结构分析,探讨其强韧化机理,为提高硬质合金的性能作出探索。

1 试验方法

1.1 试验原料

纳米 Al₂O₃ 选用南京海泰纳米材料有限公司的原料,粒子纯度 ≥99.9%,粒度范围 60~80 nm;WC-8Co 选用自贡硬质合金厂生产的 WCD160 型硬质合金,平均粒径 1.5 μm;添加稀土 RE 原料 Y(NO₃)₃·6H₂O,经过处理后有效成分为 Y₂O₃^[13-14],平均粒径 0.5 μm。抑制剂选 VC^[15-16],平均粒径 0.9 μm。

1.2 试样的制备

Al₂O₃/WC-Co 纳米/微米复合材料制备工艺流程如图 1 所示,其试样化学成分见表 1。

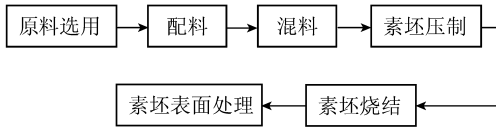


图 1 纳米微米复合材料制备流程

Fig. 1 Prepared process of Al₂O₃/WC-8Co composites

表 1 Al₂O₃/WC-8Co 复合材料试样化学成分

Table 1 Chemical composition of Al₂O₃/WC-8Co composite

试 样	WC-8Co	纳米 Al ₂ O ₃	VC	RE
YG8	100.0	0	0	0
YG8-3	96.5	3	0.5	0
YG8-3-RE	95.7	3	0.5	0.8
YG8-8	91.5	8	0.5	0
YG8-8-RE	90.7	8	0.5	0.8

混料工艺为滚动湿磨,介质为酒精。采用橡胶等静压成形(RIP),试样基本尺寸 25 mm×8 mm×5 mm,压制压力 300 MPa。氢气炉烧结,还原烧结温度为 600 ℃,高温烧结温度为 1 400 ℃,升温速度为 3.2 ℃/min,保温时间为 70 min,冷却速度为 2.4 ℃/min。

1.3 分析测试

基于阿基米德原理,采用排水法测试试样密度;采用三点弯曲试验法(执行标准 GB/T 14452-1993)测试试样抗弯强度;采用 HVS-1000B 数显显微硬度计测试试样显微硬度;用 JB-30B 冲击试验机测试试样冲击韧性(执行标准 GB229-1984);用 MLD-10 型摩擦磨损试验机测试在冲击磨料磨损条件下试样磨损特性。采用 TESCAN VEGA 可变真空扫描电子显微镜 SEM 观察烧结素坯、磨损试样以及断口形貌,分析 Al₂O₃/WC-Co 纳米/微米复合材料组织结构特点,确定摩擦磨损、断裂机理。

2 试验结果与讨论

2.1 力学性能测试的结果与分析

纳米 Al₂O₃ 粒子不同掺杂量试样的性能测试结果见表 2。由表 2 可以看出,YG8-3 及 YG8-3-RE 的力学性能得到显著提高,特别是 YG8-3-RE 的磨损失重较 YG8 降低了约 10/11,冲击韧性提高了 2 倍。YG8-8 的综合性能相对 YG8 出现了下降,结合后面的电镜分析,原因在于纳米 Al₂O₃ 颗粒分散不均匀,出现了团聚。由此得出,纳米 Al₂O₃ 粒子的加入应该有一个合适的范围,在本试验工艺条件下,Al₂O₃ 粒子掺杂量为 3% 的复合材料综合性能最好,但是最优掺杂量还有待结合其他工艺做进一步优化。

表 2 纳米/微米复合材料试样性能

Table 2 Properties of Al₂O₃/WC-8Co composite

试 样	密度/ (g·cm ⁻³)	抗弯强 度/MPa	显微硬 度/MPa	冲击韧性/ (MJ·m ⁻²)	磨损失 重/g
YG8	14.88	1 932	1 512	0.25	12.686 8
YG8-3	13.53	2 983	1 726	0.54	2.466 7
YG8-3-RE	13.82	3 356	2 334	0.89	1.125 2
YG8-8	10.88	1 756	1 457	0.24	12.657 2
YG8-8-RE	11.13	1 823	1 612	0.35	11.266 1

2.2 显微结构的观察与分析

2.2.1 烧结素坯表面形貌的观察与分析

对烧结素坯进行研磨抛光,其表面形貌 SEM 照片如图 2 所示。对比图 2(a)~(c)可看出,YG8 为碳化钨颗粒与粘结剂 Co 的混合冶金结构,碳化钨呈长条状,部分晶粒明显呈不均匀长大,且出现少量穿晶裂纹。YG8-3 碳化钨呈块状,晶粒尺寸较 YG8 下降,WC 与粘结剂 Co 之间比较均匀地分布了 60~100 nm 的 Al₂O₃ 粒子,Al₂O₃ 抑制了 WC 晶粒长大,同时起到阻止显微裂纹萌生与扩展的作用,使材料强度、硬度以及韧性得到提高。在 YG8-8 试样中,WC 晶粒尺寸粗大,Al₂O₃ 在其晶界上分布极不均匀,出现了明显团聚,从而导致性能恶化。从图 2(b)、(d)及图 2(c)、(e)的对比可以看出,添加微量稀土明显细化 WC 以及粘结剂 Co 的晶粒,Al₂O₃ 分布更加均匀。

2.2.2 冲击磨料磨损试样表面形貌的观察与分析

冲击磨料磨损试样表面形貌的 SEM 照片如图 3 所示。对比图 3(a)~(c)可以看出,YG8 微观形貌以推挤擦痕、冲击剥落坑和较多的孔洞为主。YG8-8 出现小的擦痕、大量冲击剥落坑、犁沟、表面疏松。YG8-3 以很小的冲击剥落坑和少量的微孔洞为主,磨痕深度以及宽度都较小。由图 3(b)与图 3(d)以

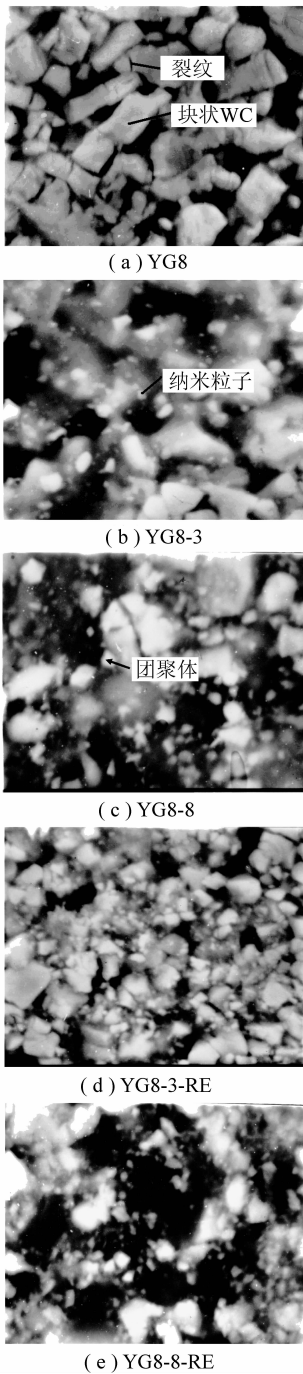


图2 烧结素坯表面的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM images of sintered samples

及图 3(c) 与图 3(e) 的对比可以看出, 添加微量稀土使复合材料烧结更加致密, 晶粒更加细小, 磨损表面无裂纹, 这与前面的物理性能测试数据相吻合。

2.2.3 断口形貌的观察与分析

冲击磨料磨损试样断口形貌的 SEM 照片见图 4。由图 4 可以看出, YG8 断口裂纹大且长, 数量少, 伸展范围宽, 向纵深发展。YG8-3 断口裂纹细小而短, 数量多, 分支多, 裂纹弯曲、偏转, 这有助于提高材料的强度和韧性^[17], 同时, 晶粒拔出后在断裂面上留下了大量孔洞、韧窝。在外力作用下, 在纳米 Al_2O_3

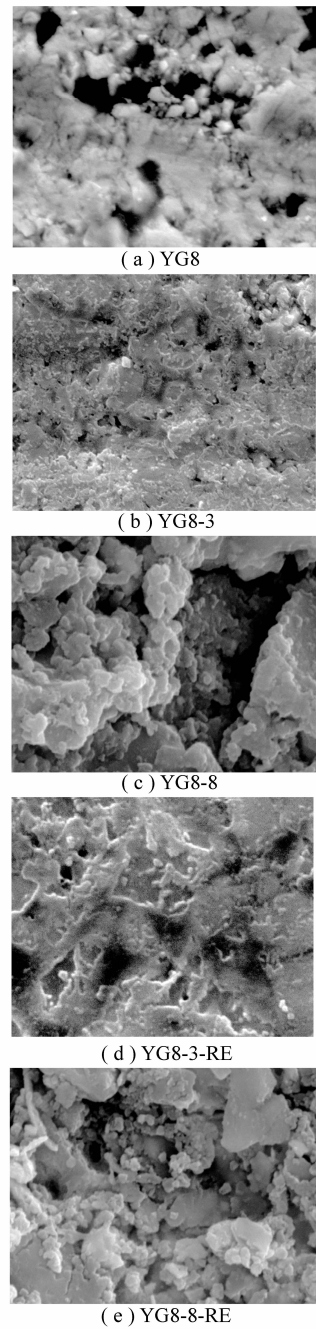


图3 冲击磨料磨损表面形貌的 SEM 照片

Fig. 3 The SEM images of impacted abrasive wear samples

粒子与粘结剂 Co 界面产生微孔, 随着粘结剂 Co 吸收冲击能产生塑性变形, 大量位错进入微孔, 使微孔逐渐长大, 以及协同的微颈缩发生, 微孔聚合长大为微裂纹, 微裂纹进一步聚集而成为微观上的韧窝形貌^[18]。依据图 4 的微观形貌, 可初步推断其断裂机理为剪切断裂的微孔聚集型, 属于典型的韧性断裂。

3 结 论

(1) 掺杂 3% 纳米 Al_2O_3 及 0.8% RE 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}-8\text{Co}$ 纳米/微米复合材料的力学性能得到了显

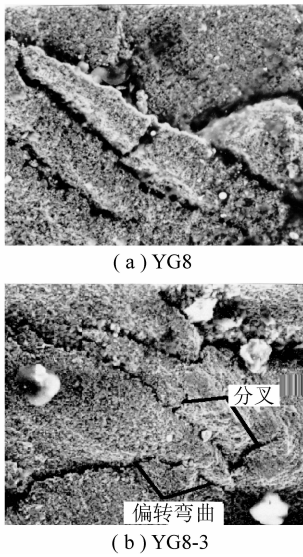


图4 试样断口的SEM照片

Fig.4 The SEM morphology of fractured surfaces

著提高,特别是磨损失重较 YG8 降低了约 10/11。

(2) 稀土的加入细化了 YG8-3 纳米复合材料的晶粒,其冲击韧性较 YG8 提高了 2 倍。

(3) 掺杂 3% 纳米 Al_2O_3 及 0.8% RE 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC}-8\text{Co}$ 纳米/微米复合材料属于典型的韧性断裂,其断裂机理初步推断为微孔聚集型。

参考文献:

[1] 张武装,刘 咏,黄伯云. 纳米晶 WC-Co 硬质合金的研究现状[J]. 材料导报,2007,21(2):79-82.
Zhang Wuzhuang, Liu Yong, Huang Baiyun. Research and development of nanocrystalline WC-Co cemented carbide[J]. Materials Review, 2007, 21(2): 79-82.

[2] A Lmond EA, Roebuck B. Very fine-grained hard metals[J]. International Journal of Refractory and Hard Metals, 1987, 6(3): 137-144.

[3] Haglund S, Sundin S. A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18(6): 297-300.

[4] 张武装,高海燕,黄伯云. 纳米晶 WC-Co 复合粉末制备的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1 253-1 256.
Zhang Wuzhuang, Gao Haiyan, Huang Baiyun. Research on fabrication of nanocrystalline WC-Co composite powder[J]. Materials Review, and Engineering, 2007, 36(7): 1 253-1 256.

[5] Alok Maskarat, Douglas M Smith. Agglomeration during the drying of fine silica powders (part II): the role of particle solubility[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(7): 1 715-1 722.

[6] 许迪春,郝晓春,朱宣惠. 湿化学法制备 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 超细粉末过程中团聚状态的控制[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(1): 48-54.
Xu Dichun, Hao Xiaochun, Zhu Xuanhui. Agglomeration control in the preparation of ultrafine $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ powder by means of wet-chemical process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1992, 20(1): 48-54.

[7] 李凤生. 微纳米粉体制备与改性设备[M]. 北京:国防工业出版社, 2004:6-9.
Li Fengsheng. Equipment of nanometer/micrometer powders manufacture and modification[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004:6-9.

[8] Niihara K. New design concept of structural ceramics ceramic nanocomposites[J]. Ceram. Soc. Jpn., 1991, 99(10): 974-981.

[9] Ohji T, Nakahira A, Hirano T, et al. Tensile creep behavior of alumina/silicon carbide nanocomposite[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77(12): 3 259-3 262.

[10] Otsuka J, Iio S, Tajima Y, et al. Strengthening mechanism in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ particulate composite[J]. J. Ceram. Soc. Jpn., 1994, 102(1): 29-34.

[11] 宋世学,艾 兴,赵 军,等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 纳米复合刀具材料的力学性能与增韧强化机理[J]. 机械工程材料, 2003, 27(12): 35-37.
Song Shixue, Ai Xing, Zhao Jun, et al. Mechanical properties toughening and strengthening mechanisms of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ nanocomposite[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2003, 27(12): 35-37.

[12] 王红洁,金志浩. Al_2O_3 对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能及显微结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1): 41-42.
Wang Hongjie, Jin Zhihao. Effect of Al_2O_3 on the mechanical properties and microstructure of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(1): 41-42.

[13] 雍志华,汪仕元,王振宁,等. Y_2O_3 对 WC-8Ni 硬质合金性能和烧结温度的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997, 25(3): 21-25.
Yong Zhihua, Wang Shiyuan, Wang Zhenning, et al. Influence of Y_2O_3 on the properties of WC-8Ni cemented carbide and the sintering temperature[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 1997, 25(3): 21-25.

[14] 刘 沙,刘 刚,杨贵彬,等. 纳米晶掺钇硬质合金粉末的制备[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 678-680.
Liu Sha, Liu Gang, Yang Guibin, et al. Preparing nano-crystalline Y-doped WC/Co powder[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(6): 678-680.

[15] Yamamoto T, Ikuhara Y, Sakuma T. High Resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC-Co compound[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2000, 1(2): 97-104.

[16] Obbard E G, Lucyckx S, Hamar Thibault S, et al. Determination of the composition range suitable to the formation of WC-(V, W)Cx-Comaterials[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2001, 19(4-6): 349-357.

[17] 刘含莲,黄传真. 纳米复合陶瓷材料的增韧补强机理研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(2): 98-103.
Liu Hanlian, Huang Chuanzhen. Research evolution on the strengthening and toughening mechanisms of nano-scale composite ceramics[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(2): 98-103.

[18] 王从曾,刘会亭. 材料性能学[M]. 北京:北京工业大学出版社, 2004:26-27.
Wang Congzeng, Liu Huiting. Material properties[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2004:26-27.