中图分类号: TF125.3 文献标识码: A 文献编号: 100 DOI: 10.16253/j.cr

1005-1198 (2018) 04-0287-08 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.03.002

研究论文

微波烧结 WC-ZrO₂ 复合材料的 微观组织及增韧机理

陈国清,赵 薇,任媛媛,付雪松,周文龙

大连理工大学 材料科学与工程学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁大连 116085

摘 要:采用微波烧结工艺制备超细晶 WC-ZrO₂ 复合材料,研究了其显微组织和力学性能。 结果表明: ZrO₂ 含量为 10 wt%、烧结温度为 1360°C 时获得的 WC-10ZrO₂ 复合材料综合性能良 好,致密度达 98.50%,其断裂韧性和硬度分别为 8.13 MPa·m^{1/2} 和 21.81 GPa。随着烧结温度的 升高,致密度增大,硬度也随之升高。温度达到 1320°C 时,硬度达到最高值 22.58 GPa。继续 升高温度,晶粒粗化导致硬度降低,但断裂韧性随温度升高不断增大。烧结温度为 1360°C 时, 纯 WC 试样的硬度为 23.92 GPa,当 ZrO₂ 含量增加至 14 wt%时,材料的硬度降低至 21.3 GPa, 但韧性却由 4.04 MPa·m^{1/2} 大幅度提高至 9.60 MPa·m^{1/2}。WC-ZrO₂ 复合材料断裂主要表现为穿晶 断裂,ZrO₂颗粒阻碍了裂纹的扩展,使裂纹发生偏转、绕行和桥接,增加裂纹扩展路径,从而 达到增韧的效果。

关键词: WC-ZrO2; 显微组织; 力学性能; 裂纹扩展

Microstructure and Toughening Mechanism of WC-ZrO₂ Composites by Microwave Sintering

CHEN Guo-Qing, ZHAO Wei, REN Yuan-Yuan, FU Xue-Song, ZHOU Wen-Long

Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China

Abstract: In this paper, the ultrafine-grained WC-ZrO₂ composites were fabricated by microwave sintering. The microstructure and mechanical properties of the composites were studied. The results showed the WC-10ZrO₂ composite fabricated at 1360°C exhibited excellent comprehensive mechanical properties. It had a relative density of 98.50%, a fracture toughness of

收稿日期: 2018-03-29 收到修改稿日期: 2018-07-30

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2015DFR60370); 航空科学基金 (20153663010)。

通讯作者: 陈国清 (1977-), 男, 河南洛阳人, 教授。E-mail: gqchen@dlut.edu.cn。

8.13 MPa·m^{1/2} and a hardness of 21.81GPa. With the increase of sintering temperature, relative density and hardness increased simultaneously; Hardness reached the highest value of 22.58 GPa at 1320°C. but when the sintering temperature was over 1320°C, hardness decreased because of grain coarsening. Fracture toughness increased with sintering temperature. Sintered at 1360°C, hardness of pure WC was 23.92 GP and fracture toughness was 4.04 MPa·m^{1/2}. When the content of ZrO₂ increased to 14 wt%, hardness decreased to 21.3 GPa, but fracture toughness was significantly increased from 4.04 MPa·m^{1/2} to 9.60 MPa·m^{1/2}. The fracture mechanisms of WC-ZrO₂ composites include mainly transgranular rupture, ZrO₂ particles hindered the extension of crack, made crack deflection, bypass and bridging, increased the crack propagation path, thus achieved toughening effect.

Keywords: WC-ZrO₂; Microstructure; Mechanical properties; Crack propagation

硬质合金材料具有优异的硬度和横向断裂强度,广泛应用于民口和军工等领域,被称作工业的"牙齿"^[1,2]。其中,WC-Co类合金是开发最早、应用领域最广的一类硬质合金。由于 Co 作为粘结剂使合金存在耐腐蚀性差,高温、高频载荷条件下性能下降等问题,近年来随着工业应用要求不断提高,无粘结相硬质合金、相变增韧 WC-ZrO2 硬质合金应运而生^[3-7]。WC-ZrO2 合金的性能除了受增强相 ZrO2 的影响外,合金中 WC 的晶粒尺寸也对材料性能有着显著的影响^[8]。当 WC 晶粒尺寸低至纳米级时,材料的强度和硬度会有很大突破^[9]。为了得到致密的超细晶 WC 基硬质合金,往往需要采用低温快速烧结工艺^[10],如微波烧结、场辅助烧结 (SPS、PAS)、激光烧结等。

微波烧结是通过极性电磁场与物质内的基本结构单元耦合产生损耗,实现微波能向内能的转化, 引起物质温度升高,从而实现粉末压坯致密化的一种加热方式。研究表明,采用微波烧结可以显著 降低表观活化能,即使在较低温度 (1300°C)下也能获得性能良好、显微组织正常的硬质合金^[11]。 研究发现,相对于常规烧结方法,微波烧结可以在较低的烧结温度和较短的保温时间内完成致密化 和晶粒发育,获得综合性能优良的硬质合金块体^[12–15]。周建等人^[16]采用微波烧结制备了 WC-8Co 硬质合金,同常规烧结相比,微波烧结制品平均粒度要小 50% 左右,材料的硬度、抗弯强度均获提 高。Ratna 等人^[17]采用微波烧结工艺,在不添加晶粒长大抑制剂的情况下同样获得了 WC 晶粒十分 细小的纳米晶 WC-12Co 硬质合金。

由于传统的 WC-Co 类硬度合金耐高温性能较差,采用氧化物代替 Co 是 WC 基复合材料的研究 热点。作为一种耐高温氧化物,ZrO₂能通过相变对材料产生增韧效果。目前,关于采用微波快速烧 结制备 WC-ZrO₂复合材料的研究尚未见报道。本文以 WC-ZrO₂复合材料为研究对象,研究微波烧 结工艺中材料的显微结构及力学性能。

1 实验材料与方法

以粒径 400 nm 的纯 WC 粉末和粒径 40 nm 的 ZrO₂(3Y) 粉末为原料,按照 ZrO₂含量分别为 6 wt%、10 wt%、14 wt% 的配比加入球磨罐,用无水乙醇作为介质,在行星式球磨机中湿法球磨;球磨干燥后,采用金属模压预成型和冷等静压处理获得压坯,然后在微波场下对压坯进行烧结,烧结温度为1240°C~1360°C,保温 15 min。

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析。采用德国 Zeiss SUPRA55 型场发射电子扫描电镜观察微观组织。用阿基米德法测量烧结样品的密度。采用 HVS-5 型数显小负荷维氏硬度计测试硬度。断裂韧性 *K*_{IC} 根据维氏硬度压痕的裂纹长度通过 Shetty 公式计算获得^[18]:

$$K_{\rm IC} = 0.0889 \left(\frac{HP}{\sum l}\right)^{1/2}$$

式中, H 为维氏硬度, P 为加载载荷, l 是压痕的裂纹长度。



图 1 ZrO₂ 含量对断裂韧性、硬度和致密度的影响 Figure 1 Effect of ZrO₂ content on fracture toughness, Vickers hardness and relative density

2 实验结果及分析

2.1 ZrO2含量的影响

如图 1 所示, 烧结温度为 1360°C 时, 随 ZrO₂含量的增加材料致密化程度提高, 添加了 ZrO₂的 样品均趋于完全致密, 这表明 ZrO₂ 的加入有助于 WC 材料的致密化。同时,由于 ZrO₂相硬度低于 WC 相,所以 ZrO₂ 的加入不可避免地降低了 WC-ZrO₂ 复合材料的硬度;但复合材料的断裂韧性随 ZrO₂含量增加不断提升,当 ZrO₂含量达 6 wt% 时,其断裂韧性达到 7.69 MPa·m^{1/2},而纯 WC 的断



裂韧性仅为 4.04 MPa·m^{1/2}。这是由于随着 ZrO₂ 含量的增加, ZrO₂ 与基体相 WC 之间结合更加 紧密, 钉扎效果明显, 使得相变增韧效果更加显 著, 同时裂纹在扩展时遇到增强相 ZrO₂颗粒发 生了偏转、桥接以及微开裂等增韧机制, 使得断 裂韧性大幅度提高。杨发展等人^[2]报道了热压烧 结制备以 ZrO₂ 为粘结相的 WC 基复合材料, 发 现断裂韧性随 ZrO₂ 含量增加不断提高, 和本文 试验结果吻合。

图 2 所示为烧结温度为 1360°C 时 WC 晶粒 和 ZrO₂颗粒的平均尺寸测试结果。由图 2 可知, 随着 ZrO₂含量的增加,试样中 ZrO₂颗粒平均尺 寸逐渐增大,这是因为 ZrO₂含量增加使得相邻 ZrO₂颗粒接触的机会增多,从而合并长大;然

(1)

而WC晶粒的平均尺寸虽然也有随ZrO₂含量增加而增大的趋势,但是当ZrO₂的含量超过10 wt% 后,WC 晶粒平均尺寸反而下降,这种现象的出现是由于ZrO₂能促进WC 原子的扩散加快晶粒生长,与前文中提及的ZrO₂促进WC 材料致密化的结果相符合,但过多的ZrO₂颗粒分布在WC 晶界处会产 生钉扎作用,阻碍WC 晶粒的合并长大。

材料的致密化与晶粒长大过程均主要由扩散过程控制,ZrO₂的加入促进了WC基复合材料的原子扩散过程,根据阿仑尼乌兹扩散方程 $k = k_0 \exp(-Q_a/RT)$ 可知,扩散激活能的降低会增大扩散系数,即加快扩散,这就意味着ZrO₂的加入降低了材料原子扩散的激活能。

2.2 烧结温度对显微组织的影响

图 3 是不同温度烧结而成的 WC-10ZrO₂ 复合材料的 XRD 谱图。分析表明,高温状态下 ZrO₂ 全部转变为四方结构;由于稳定剂 Y₂O₃ 的存在,在冷却时 t-ZrO₂并没有向 m-ZrO₂转变,在冷却结



图 3 不同温度烧结的 WC-10ZrO₂ 试样 XRD 图 Figure 3 XRD patterns of WC-10ZrO₂ composites sintered at different temperatures



图 4 烧结温度对 WC-10ZrO2 试样断裂韧性、硬度和致密度的影响

Figure 4 Effect of sintering temperature on fracture toughness, Vickers hardness and relative density of WC-10ZrO₂ composite

束时依然以 t-ZrO₂物相存在。试样中的 ZrO₂均为四方结构。此外,图 3 所示结果也证实了 WC 与 ZrO₂之间不会发生反应而生成新的相。

对不同温度下烧结的 WC-10ZrO₂ 复合材料力学性能进行测试,结果如图 4 所示。随着烧结温度的升高,WC-10ZrO₂ 复合材料的致密度增大,当温度为 1320°C 时,致密度为 98.26%,趋于完全致密;同时,材料的断裂韧性逐渐增大,温度为 1360°C 时其断裂韧性达到最大值 8.13 MPa·m^{1/2},而其硬度则随着温度升高呈现先升高后降低的趋势,并在烧结温度为 1320°C 时达到最大值 22.58 GPa。梁甲宏等人^[20]采用放电等离子烧结在 1600°C 时获得的 WC-10ZrO₂ 材料维氏硬度和断裂韧性分别为 19.37 GPa 和 6.80MPa·m^{1/2}。郑东海^[3]以含有少量 VC 和 Cr₃C₂添加剂的 WC 粉末作为原料,采用放电等离子烧结 (SPS) 在 1600°C 下保温 5 min 后获得了 WC-8ZrO₂试样,其硬度和断裂韧性分别为 22.20 GPa 和 11.40 MPa·m^{1/2}。而微波烧结在 1300°C 左右就能获得良好的综合性能,这是因为与常规加热相比,微波加热具有整体加热的特点,可以降低材料的烧结活化能,提高原子的扩散系数,从而实现低温烧结。



图 5 不同烧结温度下 WC-10ZrO₂ 试样的微观组织 Figure 5 SEM micrographs of WC-10ZrO₂ composites sintered at different temperatures (a) 1240°C; (b) 1280°C; (c) 1320°C; (d) 1360°C

图 5 为不同烧结温度下获得的 WC-10ZrO₂ 复合材料在扫描电镜下的微观组织。可以看出, ZrO₂ 颗粒均匀分布在 WC 周围, 呈弯曲钳状, 从而对材料内部缺陷起到钉扎作用, 起到了弥散强化的作用。另外, 随烧结温度的升高, 材料内部的空洞明显减少, 致密度增加, 而 WC 晶粒及 ZrO₂ 颗粒尺 寸均呈现逐渐长大的趋势。当烧结温度为 1240°C 时, ZrO₂ 颗粒相对独立分布, 随着温度上升相邻 ZrO₂ 连接为一体, 颗粒尺寸增大, 而裂纹在传播时遇到 ZrO₂ 颗粒会发生偏转或绕行, 尺寸较大的 ZrO₂ 颗粒进一步增加了裂纹扩展路径, 增加裂纹扩展阻力, 材料的韧性得以提高; WC 晶粒尺寸随着 烧结温度的升高增大, 空洞减少, 材料的致密化使得其硬度提高, 而当烧结温度达到 1360°C 时, 晶粒的严重粗化反而使得材料的硬度下降。

2.3 裂纹扩展分析

图 6 为材料断裂韧性随 ZrO₂含量的变化曲 线。图中空心和实心数据点分别表示本研究的数 据和文献 [19,20,22] 中的对比数据。

WC-ZrO₂ 复合材料断裂韧性较好,通常数 值为 6 MPa·m^{1/2}~8.5 MPa·m^{1/2},当 ZrO₂ 含量增 加到 14 wt% 以上时,断裂韧性可以达到 9 MPa·m^{1/2}~11 MPa·m^{1/2}。梁甲宏^[20]采用 SPS 制备 WC-ZrO₂ 复合材料,当烧结温度在 1500°C 以上 时,材料的断裂韧性为 7.28 MPa·m^{1/2}~7.62 MPa·m^{1/2},但由于烧结温度较高,不仅晶粒显著 长大,XRD 分析也检测到了单斜相 m-ZrO₂ 的 存在,从而使材料的综合性能下降。张梅琳等人 ^[22]利用放电等离子烧结制备了 WC-MgO 复合



Figure 6 Effect of ZrO₂ (MgO) content on fracture toughness for WC-matrix composites

材料,当 MgO 含量为4 wt%时,断裂韧性达到 11.47 MPa·m^{1/2},但由于 MgO 的维氏硬度仅为 10 GPa, 故 WC-MgO 复合材料的硬度较低。在研究中,由于采用微波低温烧结,晶粒尺寸没有发生明显粗 化。可以看出,采用微波烧结制备 WC-ZrO₂ 复合材料在提高断裂韧性的同时,实现了低温快烧,且 保证了材料的硬度。

图 7 示出了烧结温度 1360°C、保温 15 min 时获得的 WC-10ZrO₂ 试样的裂纹扩展途径。可以看出,材料断裂以穿晶断裂为主,,同时伴有局部的沿晶断裂这是因为 WC 基体与晶粒结合紧密,晶粒之间钉扎明显。这与许多文献报道的 WC-ZrO₂ 复合材料中裂纹扩展现象一致^[19,20]。图 7 (b) 中裂纹呈锯齿状扩展,在裂纹扩展过程中,遇到增强相 ZrO₂颗粒会发生裂纹偏转或绕行,延长了裂纹的



图 7 烧结温度为 1360°C 时获得的 WC-10ZrO₂ 试样裂纹扩展途径 Figure 7 Crack propagation paths in WC-10ZrO₂ composites sintered at 1360°C

扩展路径,消耗了裂纹扩展的能量,从而使材料韧性提高。图 7 (c) 中裂纹自左向右扩展,遇到 ZrO₂ 晶粒后扩展受阻发生偏转,横跨在裂纹上的晶粒在基体的裂纹面之间产生架桥,裂纹绕过晶粒后在路径上形成桥接,桥接的增强相使基体产生裂纹闭合力,并且桥接有效降低了裂纹尖端的应力,从 而提升材料的韧性。从图 7 (d) 中可以观察到主裂纹前端产生许多微裂纹,它们对主裂纹的扩展起到 分叉或钝化的作用,释放主裂纹的部分应变能,增加了主裂纹扩展所需能量,从而有效地抑制裂纹 扩展,提高材料的断裂韧性。

3结论

(1) 对不同 ZrO₂含量 WC-ZrO₂复合材料的研究表明,随着 ZrO₂含量增加,ZrO₂与基体相 WC 结合更加紧密,钉扎效果更加有效,致密化程度提高,同时增韧效果更加明显。ZrO₂含量为 10 wt% 时,WC-ZrO₂复合材料致密度达 98.5%,其断裂韧性和硬度分别为 8.13 MPa·m^{1/2} 和 21.81 GPa。当 ZrO₂含量增加到 14 wt%时,断裂韧性达到最大值 9.6 MPa·m^{1/2},但 ZrO₂含量增大也使得材料硬度下降。

(2) 当烧结温度较低时,扩散不能充分进行,致密化不完全,WC-10ZrO₂ 复合材料的硬度、断裂韧性都较低。随着烧结温度升高,晶粒尺寸不断增大,气孔等缺陷不断减少,致密度逐渐升高。 烧结温度为 1360°C 时,致密化程度最高,相对密度达到 98.48%。硬度随烧结温度的升高先增大后 减小,当烧结温度为 1320°C 时达到最大值 22.58 GPa。断裂韧性随着烧结温度的升高不断增大,在 1360°C 达到最大值 8.13 MPa·m^{1/2}。

(3) WC-ZrO₂ 复合材料断裂韧性随 ZrO₂ 含量的增加不断提高,复合材料的断裂方式以穿晶断裂为主,伴有少量的沿晶断裂。裂纹扩展遇到 ZrO₂颗粒时,发生偏转、绕行和桥接等现象,并在裂纹尖端产生微裂纹,增加了裂纹扩展路径,消耗了裂纹扩展能量,使材料的断裂韧性得到提高。

参考文献

- CHEN HS, FENG KQ, WEI SF, et al. Microstructure and properties of WC-Co/3Cr13 joints brazed using Ni electroplated interlayer [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33 (1): 70–74.
- [2] FAN P, FANG ZZ, GUO J. A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 36: 2–9.
- [3] 朱守丹, 张永财. 由放电等离子烧结的 WC-ZrO₂纳米复合材料的发展[J].国外耐火材料, 2004, 29 (5): 42-44.
- [4] BASU B, VENKATESWARAN T, SARKAR D. Pressureless sintering and tribological properties of WC-ZrO₂ composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 1603–1610.
- [5] BASU B, LEE JH, KIM DY. Development of WC-ZrO₂ nanocomposites by spark plasma sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (2): 317–319.
- [6] OLIVIER M, BERT L, YECZAIN P, et al. Processing of ultrafine ZrO₂ toughened WC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 3371–3378.
- [7] JIANG DT, BIEST OV, VLEUGELS J. ZrO₂-WC nanocomposites with superior properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 1247–1251.
- [8] GULLE G, SZESNY B, DREYER K, et al. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts [J]. International Journal of Refraetory Metals & Hard Materials, 2002, 20 (1): 3–22.
- [9] ALMOBD EA, ROEBUCK B. Very fine-grained hard metals [J]. International Journal of Refractory

Metals and Hard Materials, 1987, 6 (3): 137–144.

- [10] BAO R, YI J. Effect of sintering atmosphere on microwave prepared WC-8wt.% Co cemented carbide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41 (11): 315–321.
- [11] RODIGER K, DRETER K, GERDES T, et al. Microwave sintering of hardmetals [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16: 409–416.
- [12] 孙红. 微波快速烧结精细陶瓷技术[J]. 材料导报, 1993, (1): 34-36.
- [13] AGRAWAL D, CHENG J, SEEGOPAUL P, et al. Grain growth control in microwave sintering of ultrafine WC-Co composite powder compacts [J]. Powder Metallurgy, 2000, 43 (1): 15–16.
- [14] CHENG JP, AGRAWAL DK, KOMARNENI S, et al. Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates [J]. Materials Research Innovation, 1997, 1: 44–52.
- [15] BREVL E, CHENG JP, AGRAWAL DK, et al. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 391: 285–295.
- [16] 周健,程吉平,袁润章,等.微波烧结 WC-Co细晶硬质合金的工艺与性能[J].中国有色金属学报,1999, 9(3):465-468.
- [17] SUNIL BR, SIVAPRAHASAM D, SUBASRO R. Microwave sintering of nanocrystalline WC-12Co: challenges and perspectives [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28 (2): 180–186.
- [18] SHETTY DK, WRIGHT IG, MINCER PN, et al. Indentation fracture of WC-Co cermets [J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 1873–1882.
- [19] 杨发展, 艾兴, 赵军, 等. ZrO₂含量对 WC 基复合材料的力学性能和微观结构的影响[J]. 山东大学学 报(工学版), 2009, 39 (1): 92–95.
- [20] 梁甲宏. 放电等离子烧结制备 ZrO₂颗粒增韧的 WC 基复合材料[D]. 广州: 华南理工大学硕士学位论 文, 2013.
- [21] ZHENG DH, LI XQ, LI YY, et al. ZrO₂(3Y) toughened WC composites prepared by spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 62–67.
- [22] 张梅琳, 朱世根. 放电等离子烧结合成 WC/MgO 复合陶瓷断裂性能的研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41 (8): 100–102.