

中文核心期刊 中国科技论文统计源期刊(核心版) 中国科学引文数据库源期刊 SCOPUS数据库源期刊 中国材料研究学会会刊

中国材料进展
MATERIALS CHINA

第35卷 第8期 (总第416期) 2016年8月

化学工业出版社

中国材料进展

MATERIALS CHINA



8
2016

CN 61-1473/TG
ISSN 1674-3962
Vol.35 No.8

纳米材料专栏
青年园地



西北有色金属研究院 主办
中国材料研究学会 出版
化学工业出版社



中国材料进展

ZHONGGUO CAILIAO JINZHAN

第35卷总第416期 2016年第8期 (月刊)

目录

纳米材料专栏

肿瘤靶向热疗用磁性纳米材料

谢俊, 陈玲, 严长志, 杨文清, 张宇, 顾宁 (561)

气凝胶纳米材料

孔勇, 沈晓冬, 崔升 (569)

无机智能节能窗

陈长, 杨光, 杨帆, 马董云, 高彦峰 (577)

纳米金属玻璃

姚李, 金朝晖 (585)

青年园地

纳米形状记忆合金的零滞后超弹性行为

丁向东, 宗洪祥, 张祯, 孙军, 任晓兵 (592)

自蔓延冶金法制备粉体与合金的研究进展

豆志河, 张延安 (598)

综合评述

有机发光器件的光学调控研究进展

欧清东, 唐建新 (606)

基于高级形状记忆技术的产品设计、制造和再循环

王韬熹, 胡嘉恩, Salvekar Abhijit Vijay, 翁毅伟, 黄为民 (613)

无粘结相硬质合金的发展及展望

刘超 (622)

研究论文

H₂PO₄掺杂聚苯胺对碳钢的缓蚀性能研究

刘栓, 赵霞, 赵海超, 陈建敏, 余海斌 (629)

SiC颗粒化学镀铜工艺研究

吴开霞, 王博 (636)

综合报道

《“十三五”国家科技创新规划》热点掠影

(584)

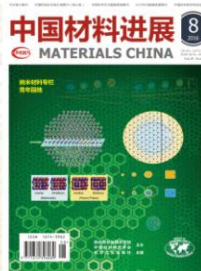
《关于进一步完善中央财政科研项目资金管理等政策的若干意见》亮点解读

(635)

2016年度国家杰出青年科学基金建议资助材料方向项目申请人名单

(640)

期刊基本参数: CN61-1473/TG*1982*M*A4*80*ZH*P*¥ 20.00*2000*11*2016-08



主办单位: 西北有色金属研究院
中国材料研究学会
协办单位: 中国工程院化工、冶金与
材料工程学部

编辑: 《中国材料进展》杂志社
地址: 陕西省西安市未央路96号
邮编: 710016
网址: <http://www.mat-china.com>

主编: 周廉
副主编: 刘建章 (常务) 韩雅芳
左家和
社长: 杜明焕
副社长: 贾豫冬 闫果
编辑部主任: 王方
编辑: 惠琼 盖少飞 朱宏康
吴琛
本期责任编辑: 惠琼
电话: 029-86226599
E-mail: rml@c-nin.com

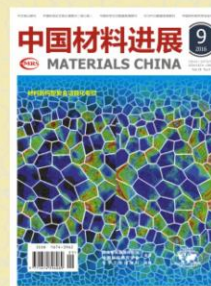
北京办事处: 翁端 张增志
陆辛 窦臻
电话: 010-58768037
E-mail: materialschina@163.com

广告发行部: 高虹
电话: 029-86226599
传真: 029-86282362

出版: 化学工业出版社
印刷: 西安创维印务有限公司

国内发行: 中国邮政集团公司
陕西省报刊发行局
邮发代号: 52-281
国外发行: 中国国际图书贸易集团
有限公司
国外发行代号: M2980
国内统一刊号: CN 61-1473/TG
国际标准刊号: ISSN 1674-3962
广告经营许可证: 6100004000126

国内定价: 20元/册
国际定价: 120美元/年



无粘结相硬质合金的发展及展望

刘超^{1,2}

(1. 国家钨材料工程技术研究中心 厦门钨业股份有限公司技术中心, 福建 厦门 361009)

(2. 厦门金鹭特种合金有限公司, 福建 厦门 361006)



刘超

摘要: 无粘结相硬质合金与传统的 WC-Co 硬质合金相比有着更高的硬度、弹性模量, 同时耐腐蚀性和耐磨性也有着大幅度的提高。由于没有金属粘结相的存在, 无粘结相硬质合金的致密烧结十分困难。但是随着热等静压烧结(HIP)、放电等离子烧结(SPS)等先进烧结技术的发明及亚微、纳米粉末制造技术的进步, 纯 WC、WC-TiC-TaC、WC-SiC、WC-MoC-SiC 等多种无粘结相硬质合金不断涌现。这些材料被逐步运用在精密光学模具、喷砂嘴、核工业密封件等要求高精度、高硬度、高弹性模量、高耐腐蚀性的领域。主要对各种无粘结相硬质合金的性能及应用进行简单介绍, 并对未来的发展方向做简单的展望。

关键词: 无粘结相; 硬质合金; 碳化钨; 烧结

中图分类号: TF125 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)08-0622-07

The Development and Prospect of Binderless Carbide

LIU Chao^{1,2}

(1. China National R&D Center for Tungsten, Xiamen Tungsten Co. Ltd.
Technology Center, Xiamen 361009, China)

(2. Xiamen Golden Egret Special Alloy Co. Ltd., Xiamen 361006, China)

Abstract: Binderless carbide has higher hardness, higher Young's modulus, while the corrosion resistance and wear resistance are improved greatly compared to conventional WC-Co alloy. Because there is no metal binder phase in the carbide, binderless carbide is very difficult to sinter. But with the advanced sintering technology's invention, such as hot isostatic pressing (HIP), spark plasma sintering (SPS), and the development of submicro, nano powder manufacturing technology, pure WC, WC-TiC-TaC, WC-SiC, WC-MoC-SiC and other binderless carbides have emerged. These materials are gradually used in some fields requiring high precision, high hardness, high Young's modulus and high corrosion resistance, such as precision optical mould, blast nozzle, nuclear industry seal, etc. In this paper, we introduced several binderless carbides and their applications, and has made a simple prospect for future development.

Key words: binderless; cemented carbides; Tungsten carbide; sintering

1 前言

无粘结相硬质合金(Binderless Carbide)是近年来开发的一种新型硬质合金, 由纯 WC 或 WC 及各种金属碳化物组成。由于其不含 Co、Ni 等金属粘结相, 无粘结相硬质合金与传统 WC-Co 硬质合金相比有着更好的抛光性、更高的硬度、抗变形性及耐腐蚀性。适用于精密光学模具(特别是 LBP、CCD、CMOS 等所使用的非球面镜头模

具^[1])、高耐磨性密封圈、喷砂嘴、电子封装材料、重载滑动密封耐磨件等要求高精度、高硬度、高抗变形性、高耐腐蚀性的领域。图 1 所示为富士模具生产的 WC-Co 硬质合金和无粘结相硬质合金经 FIB(Focused Ion Beam)加工后的形貌。由于 WC 与 Co 的加工速度不一致, 传统 WC-Co 硬质合金难以获得平滑的加工面, 而不含 Co 的无粘结相硬质合金获得了非常光滑的加工面。

然而, 无粘结相硬质合金的主原料 WC 是一种高熔点碳化物(2900 ℃^[4]), 在没有粘结相存在的条件下, 利用真空烧结、SIP 烧结(Sintering Isostatic Pressing)等传统烧结方法获得致密的无粘结相硬质合金是一件非常困难的事情。

随着热等静压烧结技术(Hot Isostatic Pressing, HIP)在

收稿日期: 2015-04-28

作者简介: 刘超, 男, 1985 年生, 博士, 工程师,

Email: guhuozhu@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.09

硬质合金行业的推广; 放电等离子烧结技术 (Spark Plasma Sintering, SPS) 及亚微米级别的 WC 粉末合成技术的发明, 使利用传统烧结方法难以实现的无粘结相硬质合金的致密化合成变成了一种可能。目前已有许多厂家推出了自身的无粘结相硬质合金产品。例如: 日本钨 (牌号: RCCL、RC-CFN、SP1、SP2)、富士模具 (牌号: J05、JF03、TJS02)、黛杰工业 (牌号: CW500)、日本特殊合金 (牌号: R07, R07-C

等)、太田精器 (新超硬素材) 等厂家均提供了专用于非球面镜头模具的无粘结相硬质合金产品。

目前, 无粘结相硬质合金的研究方向主要有两个, 一个是纯 WC 无粘结相硬质合金, 另一个是含有 WC 与其他金属碳化物的复合式无粘结相硬质合金。本文主要对各种无粘结相硬质合金进行简单介绍, 并对未来的发展方向做简单的展望。

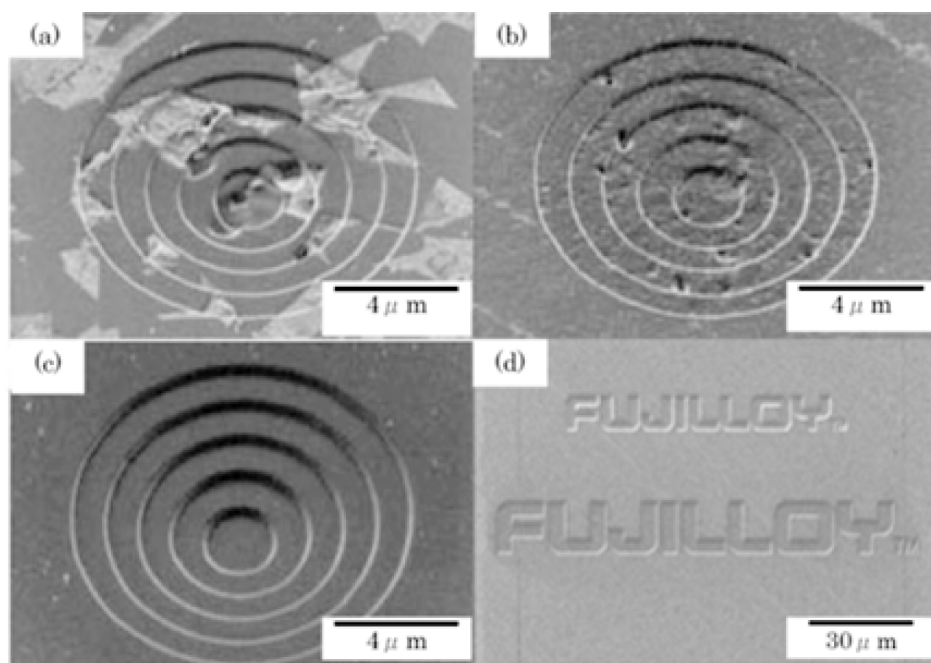


图1 富士模具生产的 WC-Co 硬质合金、无粘结相硬质合金经 FIB 加工后的形貌^[2,3];

(a) 粗晶硬质合金, (b) 细晶硬质合金, (c~d) 超细晶无粘结相硬质合金

Fig. 1 The morphologies of Fujilloy's WC-Co cemented carbide and binderless carbide after FIB process^[2,3];

(a) coarse grain cemented carbide, (b) fine grain cemented carbide, (c~d) ultrafine grain binderless carbide

2 纯 WC 无粘结相硬质合金

在学术上, 利用新烧结技术制备纯 WC 烧结体的报告不断出现。一些学者利用放电等离子烧结技术、气压保护烧结 (Gas Protection Sintering, GPS) 或高频诱导加热烧结 (High-Frequency Induction Heated Sintering, HFIHS) 技术以及粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的纯 WC 粉或 W 粉及 C 粉的混合物, 在不同的温度下获得了纯 WC 的致密烧结体。这种纯 WC 无粘结相硬质合金很好地保持了 WC 原有的高硬度、高弹性模量、高耐腐蚀性等优良特性。

例如, Suzuki 等人^[5]使用 SPS 烧结技术在 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 获得了硬度为 24 GPa 的纯 WC 烧结体。Kuo-Ming Tsai^[6]利用 GPS 烧结技术在 $1860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 获得了相对密度为 95.1% 的纯 WC 烧结体, 其维氏硬度为 1718 kg/mm^2 , 断裂韧性为 $5.97\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Kim H C 等人^[7-9]使用 W 粉和 C 粉的混合

物, 利用 HFIS 烧结技术获得了粒径为 $0.43\text{ }\mu\text{m}$, 最高维氏硬度为 26.54 GPa 的纯 WC 烧结体。利用 PCAS 烧结 (Pulsed Current Activated Sintering) 技术获得了粒径为 $0.36\text{ }\mu\text{m}$ 、相对密度为 97.6% 、维氏硬度为 2480 kg/mm^2 、断裂韧性为 $6.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的纯 WC 烧结体。如果使用更细的粉末, 如 200 nm , 通过 SPS 烧结技术可以在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到相对密度为 99.6% 的纯 WC 烧结体^[10], 并同时具有良好的硬度和韧性。

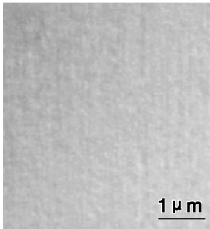
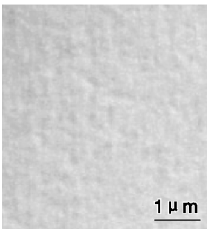
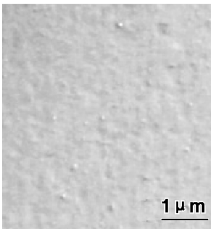
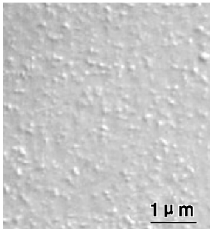
在工业化应用上, 日本钨公司已正式推出牌号为 SP1、SP2 的纯 WC 无粘结相硬质合金, 主要用于非球面镜头模具。SP1 和 SP2 的部分物理性能及经 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石抛光后的结果如表 1 和表 2 所示。可以明显地看出, 与传统的 WC-Co 硬质合金 G2 相比, SP1 有着高硬度、低热膨胀系数和优异的镜面加工性。如将 SP1 经进一步的精密加工, 其 Ra 与 Rz 仅为 3.0 nm 和 16.6 nm , 并且在常压 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的氧化增重仅约为 G2 合金的 15% ^[11]。

表 1 SP1、SP2 等合金的物理性能^[11]
Table 1 Physical properties of SP1, SP2 and other alloys^[11]

Products grade	Density (g/cm ³)	Hardness		Flexural strength (GPa)	K_{IC} (MPa · m ^{1/2})	Coefficient of thermal expansion (×10 ⁶ /K)
		HRA	HV			
SP1 * (WC)	15.6	--	2600	2.0	4.0	4.5
SP2 * (WC)	15.6	--	2400	1.8	4.0	4.6
FG1 * (WC-TiC-Co)	15.0	93	1900	1.8	4.2	4.8
SF20 * (WC-Co)	14.1	92	--	3.5	7.5	5.4
G2 * (WC-Co)	14.9	91	--	2.2	8.9	5.2

* Nippon Tungsten products grade

表 2 SP1、SP2 等合金的抛光结果^[11]
Table 2 Polishing results of SP1, SP2 and other alloys^[11]

Products grade	SP1 *	SP2 *	FG1 *	G2 *
Differential interference contrast microscope				
	Ra (nm) 8.6	10.7	11.1	9.4
	Ry (nm) 92.2	105.1	117.6	116.0

* Nippon Tungsten products grade

最近, Richter V 等人^[12]与 Wu Chonghu 等人^[13]分别使用 90 nm 及 50 nm 的 WC 粉末合成了 WC-Co 合金。对于无粘结相硬质合金来说,使用更细的 WC 粉末有可能在更低的温度条件下获得纯 WC 的致密烧结体。但是,更细 WC 晶粒也容易导致结晶粒的异常生长,通过添加 V₈C₇ (通常记为 VC) 及 Cr₃C₂ 等粒径抑制剂可有效抑制 WC 粒径,并进一步提高合金性能^[14,15]。

3 复合式无粘结相硬质合金

复合式无粘结相硬质合金是指使用 WC 作为主原料,使用不同的金属碳化物为添加物的硬质合金。与纯 WC 无粘结相硬质合金相比,复合式无粘结相硬质合金的硬度、弹性模量等物理性能可能略微降低,但是一般都有着更好的烧结性能,并可以在一定程度上减少 WC 的使用量,从而降低生产成本。并且,根据添加物的不同,烧结体的热传导性、耐磨性等性能也有可能得到改善。因此,复合式无粘结相硬质合金受到更多学者的关注。

目前为止,已经开发的复合式无粘结相硬质合金主

要有 WC-TiC-TaC^[16-18]、WC-TiC^[19]、WC-Mo₂C^[20]、WC-MoC^[21]、WC-SiC^[22-25]及 WC-MoC-SiC^[26,27]。下面将简单介绍这些代表性的复合式无粘结相硬质合金。

3.1 WC-TiC-TaC

日本钨公司 (Nippon Tungsten) 的 Kanemitsu 等人^[16]开发的 WC-3wt% TiC-2wt% TaC 硬质合金作为第一种无粘结相硬质合金而被人们所熟知。这种超硬合金在经过普通的常压烧结后,再经过 HIP 处理得到致密的烧结体。但是, HIP 处理需要在高温下保持较长时间,会引起 WC 晶粒的长大从而导致烧结体的性能下降。为改善这个问题,同公司的 Imasato 等人^[17]通过添加 Cr₃C₂ 和 V₈C₇ 等粒径抑制剂成功地抑制了 WC 的晶粒长大,获得了性质优良的烧结体并将其商品化^[18] (RCCL、RCCFN 合金),如图 2。这种无粘结相硬质合金与被广泛使用的 WC-Co 合金相比较,有着较高的硬度的同时,耐腐蚀性也得到了显著的改善。表 3 列出了这两种复合式无粘结相硬质合金与常用的 WC-Co、WC-Ni 硬质合金的部分物理性质。目前, RCCL、RCCFN 合金已作为精密模具、镜面工具或核能发电所的部分机械密封部件的原材料得

到了广泛的应用。此外,富士模具公司牌号为 J05 (WC-2.8wt% TiC-2.2wt% TaC) 的无粘结相硬质合金也在光

学模具上得到了广泛的应用,并推出了 JF03、TJS02 等新牌号的产品^[28]。

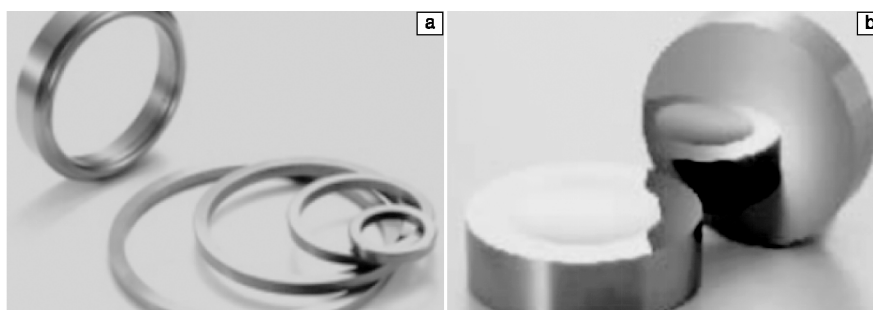


图2 RCCL及RCCFN产品图^[18]: (a) RCCL机械密封环, (b) RCCFN超精密模具

Fig. 2 Products picture of RCCL and RCCFN^[18]: (a) mechanical seal ring, (b) ultra precision mould

表3 RCCL, RCCFN等合金的物理性能^[18]

Table 3 Physical properties of RCCL, RCCFN and other alloys^[18]

Products grade	Compositon/ Particle size (WC-TiC-TaC)	Density (g/cm ³)	Hardness (HRA)	Flexural strength (GPa)	Compressive strength (GPa)	Elastic modulus (GPa)	Thermal conductivity (W/m·K)
RCCL *	2-3 μm	14.7	93	1.0	3.6	640	70
RCCFN *	0.6 μm	14.6	95	1.5	3.8	630	72
NR11 *	WC-Ni	13.5	90	2.4	4.6	530	63
G30 *	WC-Co	14.3	88	3.2	4.3	550	67

* Nippon Tungsten products grade

3.2 WC-TiC

Kim H C 等人使用 WC 和 TiC 的粉末, 利用高频诱导加热烧结 (High-Frequency Induction Heated Sintering, HFIHS) 技术, 在 1600 °C 的温度下获得了相对密度为 98.5% 的 WC- x mol% TiC ($x = 0 \sim 50$) 的复合式无粘结相硬质合金。这种复合式无粘结相硬质合金虽然表现出了良好的硬度 (WC-20 mol% TiC: 20 GPa), 但是由于 TiC 的韧性较低, 烧结体的韧性会随着 TiC 含量的增加而减少。当 TiC 的添加量为 50 mol% 时, 烧结体的断裂韧性值只有纯 WC 的 1/2。并且由于 TiC 的弹性模量 (430 GPa^[29]) 比 WC 的弹性模量 (706 GPa^[30]) 低, 可以预想, 随着 TiC 含量的增加, 烧结体的弹性模量也会随之下降。

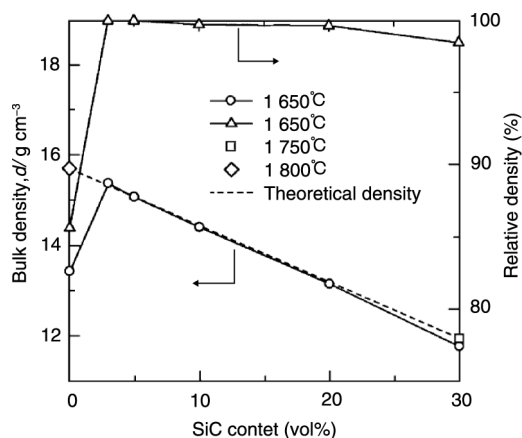
3.3 WC-Mo₂C

Kim H C 还利用 HFIHS 技术在 1700 °C 制备了相对密度高于 98.5% 的 WC- x wt% Mo₂C ($x = 0 \sim 6$) 复合式无粘结相硬质合金。由于 Mo₂C 的硬度比 WC 低, 随着 Mo₂C 的添加量的增加, 烧结体的硬度会下降。但是在 Mo₂C 的添加量为 6 wt% 时, 这种复合式无粘结相硬质合金的维氏硬度依然高达 21 GPa。同时, 烧结体的断裂韧

性随着 Mo₂C 添加量的增加而增加, 符合一般硬质合金硬度与韧性的变化规律。此外, 虽然原文中没有提及, 但是 Mo₂C 粒子的存在可能会对裂纹的扩展产生一定的阻碍作用, 这也可能是烧结体断裂韧性上升的一个原因。与 WC-TiC 复合式无粘结相烧结体一样, Mo₂C 的弹性模量仅为 391 GPa (SPS 烧结, 1500 °C, 50 MPa, 10 min), 同样低于 WC, 随着 Mo₂C 含量的增加, 烧结体的弹性模量也可能随之降低。Kim H C 等人制备的 WC-1wt% Mo₂C 烧结体中的 WC 粒径为 450 nm, 维氏硬度和断裂韧性分别为 2461 kg/mm² 及 4.8 MPa·m^{1/2}。

3.4 WC-SiC

SiC 晶须常用来改善一些硬质材料的韧性, 在 WC 中添加 SiC 晶须的最初目的也是希望能够改善 WC 的韧性, 虽然韧性没有得到明显的改善, 却发现 SiC 的添加能够大幅度改善 WC 的烧结性能, 如图 3。但是遗憾的是, 至今尚未能明确 SiC 改善 WC 烧结性能的机理。同时, 在烧结性能改善的同时, WC 的晶粒也容易产生长大, 通过添加 V₈C₇ 或 Cr₃C₂ 等粒径抑制剂可以明显抑制晶粒长大, 进一步提高烧结体性能。

图 3 不同 SiC_w 含量的 WC-SiC_w 的密度^[25]Fig. 3 Bulk density of WC-SiC_w with different fractions of SiC_w^[25]

Taimatsu 等人通过 WC、SiC_w (SiC 晶须) 或 SiC 粉末所制备的 WC-SiC 系复合式无粘结相硬质合金是目前所开发的无粘结相硬质合金中烧结性能最好的材料。当 SiC 的添加量为 0 ~ 20 mol% 时, 可以在 1600 °C SPS 烧结或 1750 °C 常压烧结的条件下获得致密的烧结体。但当 SiC 含量高于 20% 时, 烧结体的致密度会大幅降低。

WC-SiC 无粘结相硬质合金不单有着高的硬度 (约 20 GPa) 和弹性模量 (600 GPa 以上), 由于高热传导性的 SiC 的添加, 与一般无粘结相硬质合金相比也有着更高的热传导性 (纯 WC: $84 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, WC-5 mol% SiC: $115 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。同样, 由于 SiC 的弹性模量较低 (415 GPa ^[31]), 随着 SiC 含量的增加烧结体的弹性模量会逐渐降低。硬度则会跟不同 SiC 添加量所引起的 WC 晶粒大小变化紧密相关, 呈现先降低后升高的趋势。

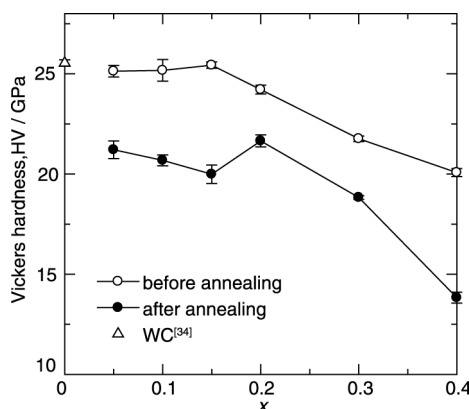
SiC 的价格相对较低, 来源广泛, 应用于工业生产时也可以带来成本和资源上的优势。WC-SiC 系复合式无粘结相硬质合金目前被小规模应用于精密模具行业。

3.5 WC-MoC

WC-MoC 系复合式无粘结相硬质合金是一种固溶体硬质合金。Mo 在常温下的稳定碳化物是 Mo₂C, 并不能与 WC 形成固溶体, 而仅在高温下存在的 MoC 相, 其有着与 WC 相同的晶体结构, 并可以与 WC 形成完全固溶体^[32,33]。在高 W 含量区域, 这种固溶体保持 WC 原有优异性能的可能性很高。

笔者曾使用 WC、Mo₂C 和 C 的混合粉末, 利用 SPS 烧结技术在 1700 °C 获得了与纯 WC 性能相匹敌的致密烧结体 (MoC (Mo₂C + C = 2 MoC) 含量 < 20%)。但是在这个阶段仍有部分未固溶 Mo₂C 相残留, 在经过 2000 °C 的退火之后, 可以得到 WC-MoC 的完全固溶体。实验表明, 少量的 Mo₂C 残留对烧结体的性质没有明显影响。以

20 mol% MoC 的含量为界限, 烧结体的性质有着巨大差别。当 MoC 的添加量小于 20 mol% 时, 烧结体的硬度与弹性模量随着 MoC 量的增加而轻微下降, 当添加量大于 20 mol% 发生剧烈降低, 而断裂韧性受 MoC 的添加量影响不大。图 4 表示了烧结体中 MoC 含量与硬度的关系。当 MoC 含量高于 20 mol% 时, 烧结体中会出现大量残留炭黑, 导致烧结体密度急剧下降, 会使烧结体的各项性能迅速下降, 经退火后亦无明显改善。由 SPS 烧结技术得到的 WC-20 mol% MoC 复合式无粘结相烧结体的弹性模量为 660 GPa, 维氏硬度为 24.2 GPa, 断裂韧性为 $5.73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。经退火处理后, 烧结体密度虽然进一步提高 (MoC < 20%), 但晶粒发生长大。2000 °C 退火后的 WC-20 mol% MoC 复合式无粘结相烧结体的弹性模量为 667 GPa, 维氏硬度为 21.6 GPa, 断裂韧性为 $5.33 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

图 4 退火前后的 WC-MoC 烧结体的硬度^[21]Fig. 4 Vickers hardness of the WC-MoC sintered bodies before and after annealing^[21]

此外, Arbib M 等人^[35] 发明了较低温度下合成 (W, Mo) C 固溶体的方法。利用这种固溶体来进行烧结, 也有很大的可能得到性质优良的 WC-MoC 复合式无粘结相硬质合金。

3.6 WC-MoC-SiC

WC-MoC-SiC 系复合式无粘结相硬质合金是在 WC-MoC 系复合式无粘结相硬质合金的基础上发展起来的, 与 WC-MoC 复合式硬质合金相比有着更好烧结性能, 并且进一步降低了高价 WC 的使用量。通过添加 SiC, 在改善烧结性的同时促进了 Mo₂C 与 C 在 WC 相中的固溶。有可能在 WC 晶粒之间生成的 Nowotny 相^[36,37] 曾被认为是烧结性能改善的原因, 但是目前尚未能找到这种晶间相改善 WC 烧结性能的直接证据。笔者曾利用 SPS 技术在 1600 °C 获得致密的 W_{0.8}Mo_{0.2}C-20 mol% SiC 复合式无粘结相硬质合金, 弹性模量为 615 GPa, 维氏硬度为 23.2 GPa, 断裂韧性为 $5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

由于 WC-MoC-SiC 系复合式无粘结相硬质合金有着良好的物理性能并能够大幅降低 WC 的使用量, 笔者曾利用工业上常用的常压烧结方法来试制了这种复合式无粘结相硬质合金。如图 5 所示, 在添加 SiC 之后, 试样的烧结性得到了明显的改善, 并在 1900 °C 得到了致密的 WC-MoC-SiC 复合式无粘结相硬质合金。随着 SiC 含量的增加, 烧结体的弹性模量下降, 但硬度与断裂韧性几乎不随 SiC 添加量的变化而变化。由常压烧结方法所制备的 $W_{0.8}Mo_{0.2}C-20 \text{ mol\% SiC}$ 复合式无粘结相硬质合金的弹性模量为 610 GPa, 维氏硬度为 20.7 GPa, 断裂韧性为 $5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

除上述无粘结相硬质合金以外, 有些研究者也开发出了例如 WC-WB- W_2B ^[38,39]、WC-ZrO₂^[40,41] 等复合式硬质合金材料。但是这些硬质合金材料与无粘结相硬质合金的最初定义 Binderless Carbide 中的 Carbide 略有不符, 在这里暂不将其归属于无粘结相硬质合金, 并不再做详细介绍。

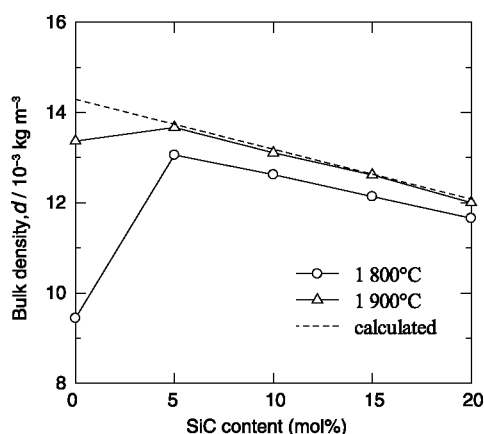


图5 常压烧结的 WC-MoC-SiC 无粘结相硬质合金的密度^[27]

Fig. 5 Bulk density of WC-MoC-SiC binderless carbides fabricated by pressureless sintering^[27]

4 展 望

近些年来, 无粘结相硬质合金的研究开发被大量学者和企业的关注, 获得了长足的发展。其中, 纯 WC 无粘结相硬质合金和 WC-TiC-TaC 复合式无粘结相硬质合金已经在日本钨、富士模具等重量级企业商品化, 并在光学模具、密封件、水刀等应用领域上大力推广。但其余的 WC-TiC、WC-SiC、WC-MoC 等复合式无粘结相硬质合金依然处于实验室阶段。

如前文所述, 无粘结相硬质合金的最大难题是致密化。研究开发中使用的烧结技术主要为 SPS 技术, 虽然 NJS 株式会社、Sinter Land 株式会社、富士电波工机株式会社等 SPS 厂家推出了工业化生产用的 SPS 烧结装置, 但其设备昂贵、生产效率较低, 产品的形状、大小等也

受到较大的限制。就笔者在日本秋田大学参与的无粘结相硬质合金的研究来说, 如使用硬质合金行业中常用的真空炉、低压炉烧结, 其烧结温度至少要在 1700 °C 左右, 并必须经过 HIP 处理。因此, 工业化的致密化烧结依然是无粘结相硬质合金难以大规模推广应用的最大桎梏。

以无粘结相硬质合金做材质的构件, 往往兼有高硬度和高脆性, 其后续加工也是一个挑战。但已有企业在此方向进行努力, 例如, 在 2014 年第 44 届日本国际电子电路产业展中, 日本的協栄プリント技研株式会社就展示出了无粘结相硬质合金的高精度磨削制造技术。

WC 虽有着常见合金碳化物中最高的韧性, 但与传统 WC-Co 硬质合金相比依然较低, 从而限制了无粘结相硬质合金在切削加工领域的应用。如果韧性能得到一定程度上的提高, 相信其用作刀具材料, 在金属切削精加工领域也应有着出色的表现。

现阶段, 无粘结相硬质合金的主要研究依然集中在如何在低温获得致密烧结体及晶粒细化的方向上, 对于粗晶无粘结相硬质合金, 或通过添加物来改善无粘结相硬质合金韧性的研究却无人涉足或鲜有成效。

随着 HIP 技术在硬质合金行业中的进一步推广应用和 SPS 烧结技术的工业化发展, 无粘结相硬质合金的工业大规模生产和扩大应用将逐步变为可能。相信其在要求高硬度、高抗变形性、高耐磨、高耐腐蚀的领域将有着更为广阔的发展前景和空间。

参考文献 References

- [1] 庄司 克雄. 超精密加工と非球面加工 [M]. Japan: NTS, 2004: 367-377.
- [2] NEDO 平成 15 年度成果報告書: 革新的部材産業創出プログラム 精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト [R]. Japan: NEDO, 2002.
- [3] FIB 加工試験片 [R]. Japan: 神奈川科学技術アカデミー (写真 2 (d)).
- [4] 日本セラミックス協会編. セラミックス工学ハンドブック第 2 版 (応用) [M]. Japan: 技報堂, 2002: 125.
- [5] Suzuki S. *Proceedings of the First Symposium on Spark Plasma Sintering* [C]. Sendai: Fabrication of Hard Metal, 1996: 13.
- [6] Kuo-Ming Tsai. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2011, 29: 188-201.
- [7] Kim Hwan-Cheol, Shon In-Jin, Yoon Jin-Kook, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2006, 24: 202-209.
- [8] Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Garay J E, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2004, 22: 257-264.

- [9] Hwan-Cheol Kim, In-Jin Shon, Jin-Kook Yoon, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2007, 25: 42–52.
- [10] Huang B, Chen L D, Bai S Q. *Scripta Mater* [J], 2006, 54: 441–445.
- [11] 奥井 徹. ガラスレンズ用成型材料 [N]. ニッタン技報, 2010–07–29 (第 40 号).
- [12] Richter V, Poetschke J, Holke R. Development of the Microstructure of Nanostructured Materials During Sintering [C] // *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition 2012*. Yokohama: Jpn Soc Powder Powder Metallurgy, 2012: 18C–S2–33.
- [13] Wu Chonghu, Nie Hongbo, Xiao Mandou, *et al.* Violet Tungsten Oxide's In-Situ Reduction Technology for the Preparation of Ultrafine Grained WC-Co Hardmetals [C] // *Proceeding of the 18th Plansee Seminar*. Reutte: Plansee Seminar, 2013: HM107.
- [14] Huang S G, Vanmeensel K, Van der Biest O, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2008, 26: 41–47.
- [15] Johannes Poetschke, Volkmar Richter, Roland Holke. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2012, 31: 218–223.
- [16] Kanemitsu Y, Nishimura T, Yoshino H, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 1982, 1: 66–68.
- [17] Imasato S, Tokumoto K, Kitada T, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 1995, 13: 305–312.
- [18] 製造技術 Gr. バインダレス超硬合金 “RCCL” “RCCFN” の諸特性 [N]. ニッタン技報, 2003 (第 31 号).
- [19] Hwan-Cheol Kim, Dong-Ki Kim, Kee-Do Woo, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2008, 26: 48–54.
- [20] Kim H, Park H, Jeong I, *et al.* *Ceram Int* [J], 2008, 34: 1419–1423.
- [21] Liu C, Komatsu M, Nino A, *et al.* *Jpn Soc Powder Powder Metallurgy* [J], 2012, 59: 479–483.
- [22] Sugiyama S, Kudo D, Taimatsu H. *Mater Trans* [J], 2008, 49: 1644–1649.
- [23] Nino A, Nakabayashi Y, Sugiyama S, *et al.* *Mater Trans* [J], 2011, 52: 1641–1645.
- [24] Taimatsu H, Sugiyama S, Komatsu M. *Mater Trans* [J], 2009, 50: 2435–2440.
- [25] Taimatsu H, Sugiyama S. *Jpn Soc Powder Powder Metallurgy* [J], 2012, 59: 459–464.
- [26] Liu C, Komatsu M, Nino A, *et al.* *Jpn Soc Powder Powder Metallurgy* [J], 2012, 59: 484–488.
- [27] Liu C, Nino A, Sugiyama S, *et al.* Preparation of WC-MoC-SiC Ceramics by Pressureless Reaction Sintering and Their Mechanical Properties [C] // *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition 2012*. Yokohama: Jpn Soc Powder Powder Metallurgy, 2012: P-T13–106.
- [28] 川上優. 素形材 [J], 2011, 10: 28–32.
- [29] Lackey W J, Stinton D P, Cerny G A, *et al.* Ceramic Coating for Heat Engine Materials-Status and Future Needs [C]. ORNL/TM-8959, Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 1984: 8–15.
- [30] 鈴木 寿. 日本金属学会会報 [J], 1996, 5: 9–16.
- [31] Munro R G. *J Phys Chem Ref Data* [J], 1997, 26: 1195–1203.
- [32] Rudy E, Kieffer B F, Baroch E. *Planseeber Pulvermetall* [J], 1978, 26: 105–117.
- [33] Suzuki H, Hayashi K, Taniguchi Y. *Jpn Soc Powder Powder Metallurgy* [J], 1980, 27: 185–189.
- [34] Riedel R. *Handbook of Ceramic Hard Materials* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2000: 71–72.
- [35] Arbib M, Silberberg E, Reniers F, *et al.* *J Euro Ceram Soc* [J], 1998, 18: 1503–1511.
- [36] Parthe E, Jeitschko W, Sadagopan V. *Acta Cryst* [J], 1965, 19: 1031–1037.
- [37] Gnesin B A, Gurzhiyants P A. US, 6770856 [P]. 2004.
- [38] Sugiyama S, Taimatsu H. *Mater Trans* [J], 2002, 43: 1197–1201.
- [39] Sugiyama S, Taimatsu H. *J Euro Ceram Soc* [J], 2004, 24: 871–876.
- [40] Huang S G, Vanmeensel K, Van der Biest O, *et al.* *J Euro Ceram Soc* [J], 2007, 27: 3269–3275.
- [41] Sherif El-Eskandarany M, Soliman H M A, Omoric M. *Open Journal of Composite Materials* [J], 2012, 2: 1–7.

(编辑 惠琼)