

真空燒結製程對奈米碳化鎢超硬合金燒結性質與顯微結構之研究

張明弘* 張世賢 張伯瑜 梁誠

國立台北科技大學材料科學與工程研究所

鈷基碳化鎢硬質合金(WC-Co)被廣泛使用於不同的切削、鑽孔以及其他方面的應用；奈米材料由於奈米尺寸的晶粒與高體積分率的晶界而能夠提供高的強度、硬度以及優越的延展性與韌性等優越的性質。本研究主要運用不同的真空燒結溫度(1250°C、1300°C、1350°C及1400°C)，以尋求微米(Micro-)與奈米(Nano-)碳化鎢合金最佳的燒結溫度。並更進一步比較兩種不同粉末尺寸對碳化鎢硬質合金性質的差異；試片的製作是利用粉末冶金真空燒結方式進行，析出相的顯微結構分析是利用SEM、XRD與EDS等技術。另一方面，以硬度測試和橫向破裂強度(TRS)量測機械性質，來評估真空燒結製程對於商用製造奈米碳化鎢硬質合金之可行性。實驗結果顯示微米與奈米碳化鎢皆有良好的液相燒結且有較低的孔隙率，並擁有良好的機械性質。其中奈米碳化鎢在1350°C時硬度可達91.36 HRA；橫向破裂強度可達最佳之1540.56 MPa。

關鍵字:奈米碳化鎢、真空燒結、硬度、橫向破裂強度

1.前言:

碳化鎢超硬合金，由於擁有高強度、高硬度與良好韌性的性質，在工業上被廣泛應用於切削工具、噴槍、鑄模以及各種耐磨結構部件上，近年來也被應用作為燃料電池中的催化劑電極和航空零件塗料[1]。WC-Co是一種複合材料，其中WC顆粒質硬且脆，表現出良好的硬度及耐磨耗性質，但在實際應用上卻不具有足夠的韌性，此時添加黏結劑Co即扮演著互補的角色，加入Co雖使整體硬度稍降但也提升了韌性，使材料獲得足夠的抗折強度，以增加其實質上的應用性。碳化鎢所表現出的機械性質與其成份及顯微組織有著很大的關係，整體來說影響其強度的因素有以下幾點[2]：

(1)黏結相含量(2)碳化鎢粒度(3)含碳量的改變(4)組織缺陷及不純物的含量。加上由於奈米陶瓷材料的不斷演進，其具有(1)較高的硬度(2)較高的韌性(3)較高的延性(4)可在較低溫度燒結等優點，因此近年來的研究便期望能夠藉由降低粉末的尺寸來改善切削工具的性質，並朝著奈米尺度去發展。

此外，奈米材料在燒結製程上也有其優勢，當粒子的大小縮小到奈米尺度的時候，比表面積大幅增加，表面原子的比例越來越高，幾乎超過了一半，於是整個粒子的表面將會變得不穩定而使表面能增加[3]。表面能是粉末冶金中的燒結驅動力之來源，高的比表面積，將使得粉末燒結驅動力-表面能劇增，加上燒結過程中，物質反應的接觸面增加，擴散速率增加、擴散路徑縮短、成核中心變多，反應距離縮小，使得燒結能夠更容易地進行而降低燒結所需的溫度[4]。

本研究即使用真空燒結製程來製備碳化鎢塊材，期待能

夠藉由縮小晶粒尺寸來提升其性質，並決定真空燒結碳化鎢材料的最佳燒結參數。

2.實驗方法

本實驗使用的Micro-WC及Nano-WC原始粉末的粒徑分別約為1 μ m以下與200nm以下，兩種碳化鎢粉末進行真空燒結，燒結溫度分別為1250°C、1300°C、1350°C與1400°C，其後依照不同的燒結參數做各項試驗的分析，如機械性質與微觀組織等等，藉以評斷其最佳燒結參數。實驗流程如圖1所示。

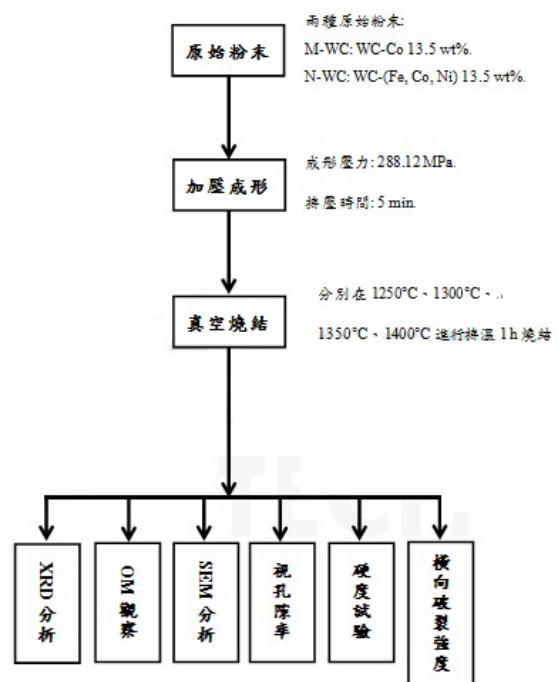


圖 1 實驗流程圖

3. 結果與討論

3.1 X-ray 繞射分析

圖 2 與圖 3 分別為 M-WC 與 N-WC 之 XRD 繞射圖譜，其中包含原始粉末與各燒結參數(1250°C、1300°C、1350°C 及 1400°C)之結果。XRD 繞射分析主要是為了鑑定真空燒結後有無雜相生成，碳化鎢平衡時的含碳量為 6.13 wt%，如果含碳量過高則會在燒結過程中產生石墨相；含碳量不足則會在燒結過程中生成 η 相($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 或 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$)，這些相的析出都會影響到碳化鎢材料的機械性質，因此需透過 XRD 繞射分析來初步鑑定有無雜相析出。由結果顯示，原始粉末與燒結體的 XRD 繞射圖譜，只偵測到碳化鎢與黏結相的訊號，也表示原始粉末並無雜質混入，在燒結過程中更沒有雜質與碳化鎢或者是黏結相發生反應，因此在後續機械性質的探討中可以排除雜質與析出相的影響。

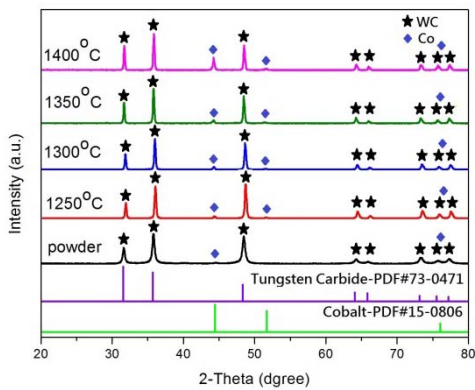


圖 2 Micro-WC XRD 繞射圖譜

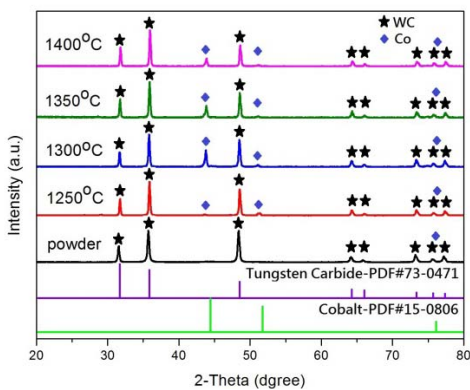


圖 3 Nano-WC XRD 繞射圖譜

3.2 視孔隙率分析

本實驗之視孔隙率是根據 ASTM C830 的規範[5]，利用阿基米德法來測量，其結果如圖 4 所示。由結果顯示，隨著燒結溫度的上升，視孔隙率逐漸降低並趨近於零，最低值可達 0.11%，表示燒結體越趨緻密化。這是因為燒結溫度的增加，使得更多的黏結相液化來填補晶粒間的孔洞，同時也提

供更多的趨動能量使碳化鎢能夠快速地擴散，進行溶解-再析出，使燒結體孔隙減少，達到緻密化的效果。

由圖 4，可以明顯看出奈米碳化鎢與微米碳化鎢在 1300°C 以前有著明顯的不同：微米碳化鎢在燒結溫度 1250°C 下燒結之視孔隙率明顯高於奈米碳化鎢，奈米碳化鎢在 1250°C 時孔隙即可減少到 1.22%，顯然粉末粒徑的大小，對燒結溫度亦有一定之影響；相反的微米碳化鎢仍有高達 17.45% 之孔隙存在。但當燒結溫度增加到 1300°C 時，微米與奈米碳化鎢皆可以達到低於 1% 以下的視孔隙率，表示在此溫度下燒結已有大量的液化黏結相產生，使其可以獲得良好的液相燒結。

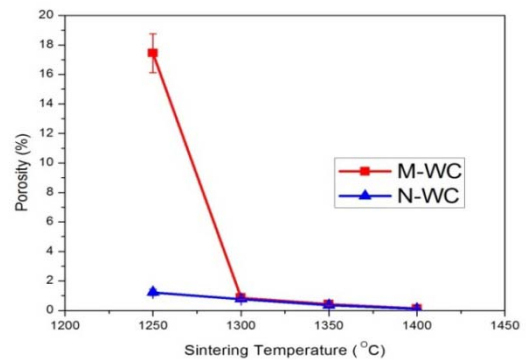


圖 4 碳化鎢燒結溫度與視孔隙率關係

3.3 硬度試驗

碳化鎢複合材料的機械性質主要影響的原因有：黏結劑含量、碳化鎢粒度、含碳量改變、雜質與孔隙等等因素，本實驗中所採用的兩種不同粒度碳化鎢其黏結相含量同為 13.5 wt%，且經由 XRD 繞射分析可以鑑定出真空燒結後並沒有石墨相與 η 相等雜相的生成，故影響碳化鎢機械性質的原因主要可以由孔隙與晶粒大小來做討論。

硬度試驗結果如圖 5 所示。從圖 5 中首先可以注意到，奈米碳化鎢之硬度值在較低的燒結溫度時即較同燒結溫度的微米碳化鎢之硬度值要來的高，因為奈米碳化鎢原始粉末的粒徑即較微米碳化鎢要來的小，因此經燒結過後成長的晶粒，理論上也會較微米碳化鎢要來的細小，晶粒較為細小可以由細晶強化的機制來達到強化的效果。一般來說，材料的晶粒尺寸縮小可以提升其強度與韌性，材料的變形是由於差排移動所造成的，要提升機械性質首要的目標就是要阻止差排的滑移，晶界即是可阻礙差排滑移的一種方式，當一材料晶粒縮小，單位體積下的晶界數目越多，使差排移動更加困難，進而提升機械性質。另一方面，對於多晶材料而言，各晶粒容易滑移的方向不盡相同，當外力施加時，晶粒滑移

方向與應力方向相同的晶粒會容易發生變形，但由於鄰近晶粒的滑移方向不同，其抵抗變形的能力較佳，而會限制易發生變形的晶粒發生變形，使材料不易變形，也達到強化的效果，而晶粒細化後，單位體積中的晶粒變多，這種抑制的狀況增加，也是細晶強化的一種方式[6]。

根據上述之結果與討論，可以發現隨著燒結溫度的上升，不論微米或是奈米碳化鎢，其硬度皆持續上升到一最高點(1350°C)後，接著開始下降，同前所述，碳化鎢的機械性質與其孔隙率有著很高的關係，在孔隙率分析部分已經可以看出隨著燒結溫度的上升，孔隙率逐漸降低且越趨於零，孔隙會對機械性質造成損害，因此當燒結溫度增加到 1300°C 以後，孔隙率皆已經小於 1%，硬度相對地也都可以達到 88 HRA 以上；但當溫度高於 1350°C 達到 1400°C 時，硬度開始略微下降，經由文獻指出[7]，當燒結溫度過高時，晶粒過度粗大化，減少了細晶強化的效果，進而造成機械性質降低，故推測本實驗中硬度下降，亦是由於晶粒過度粗大化所導致的，這部分在後續顯微結構中將可以得到印證。

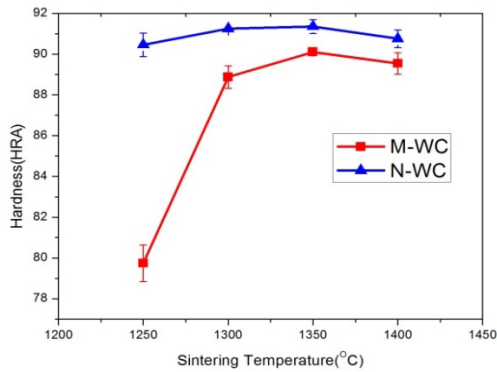


圖 5 碳化鎢燒結溫度與硬度關係

3.4 橫向破裂強度 TRS

經真空燒結過後之碳化鎢材料依規範 ASTM B528 進行三點抗彎試驗，所得之破裂強度與燒結溫度關係如圖 6 所示。影響碳化鎢材料機械性質的因素中，孔洞的存在往往是材料破裂的起源，因為孔洞存在於材料內部容易引起應力集中的現象，當外力施加於材料之上時，即會從這些應力集中點發生破裂，因此孔隙率與橫向破裂強度有著高度的關係。

由圖 6 可發現隨著燒結溫度的增加，橫向破裂強度也隨之增加，當燒結溫度達 1350°C 時，兩種碳化鎢皆達到分別為 1441.62 與 1540.56 MPa 的最高值。但在較低的燒結溫度時，橫向破裂強度明顯較低，其中微米碳化鎢在 1250°C 時更是低於 1000 MPa，這是在於在低溫時，燒結行為為不完全，並沒有達到良好的緻密性，尤其微米碳化鎢在 1250°C 仍有

高達 17.45% 的孔隙率，易造成應力集中而使橫向破裂強度較低；當燒結溫度逐漸提高，燒結行為愈趨完全，1350°C 燒結的微米與奈米碳化鎢孔隙率皆低於 0.5%，應力集中點大幅的減少也就相對地提升其橫向破裂強度。

由實驗結果發現，隨著燒結溫度升高，孔隙率越趨近於極小值，但從圖 6 中可以看出橫向破裂強度並非相對地隨著孔隙率之減少而持續增加，到了 1350°C 達到最高值後便開始下降，與圖 5 燒結溫度與硬度關係做進一步比較可以發現，當燒結溫度超過 1350°C 之後，不論是奈米或是微米碳化鎢，其硬度與橫向破裂強度皆開始下降，推測可能是燒結溫度過高，導致材料過度晶粒成長，而使得材料的強度下降，在文獻[8]中也提到，局部的粗晶，會使材料弱化，對材料的機械性質產生不良的影響，晶粒尺寸的量測以及其與燒結溫度之關係，會在後續顯微結構的部分再進行更進一步的討論。

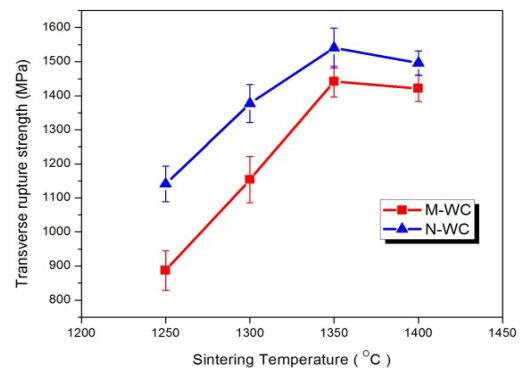


圖 6 碳化鎢燒結溫度與破裂強度關係

3.5 破斷面顯微結構觀察

各燒結溫度之真空燒結後的微米與奈米碳化鎢試片，經過三點抗彎試驗後，選取最佳參數 1350°C 之試片，將其斷口裁切下來做顯微結構之觀察，其結構如圖 7 所示。

觀察微米碳化鎢的顯微結構，可以明顯看出隨著燒結溫度的增加，微米碳化鎢中的孔洞明顯減少，在初始的 1250°C 時，存有最高為 17.45% 之孔隙率，溫度逐漸提升至 1300°C 時孔隙即降到 0.86%。當燒結溫度提升到 1350°C 以上之後，孔隙率皆低於 0.5%，從二次電子影像中就無法觀察到明顯的孔洞之存在。此外也可以發現在低溫 1250°C 時並沒有太多晶粒的析出，由文獻指出[9]，碳化鎢溶解-再析出的晶粒多為板片狀或是三角柱的稜柱體樣貌，到了 1300°C 才開始有較多的稜柱體晶粒析出，也可以觀察到有顯而易見的黏結相固化在碳化鎢與碳化鎢晶粒之間，表示隨著燒結溫度的提

升，黏結相的分佈也更加均勻。其中值得注意的是在 1400°C 時有明顯局部粗晶的現象產生。溫度的增加使得擴散作用加劇，碳化鎢燒結時，顆粒與顆粒間進行擴散，相互結合成長，而再析出的晶粒也是利用相似的晶粒間擴散，使兩晶粒合併來達到晶粒成長，溫度增加提供了更多的能量以及擴散的驅動力，使晶粒得以成長的更大，如此晶粒粗大將導致機械性質的下降。

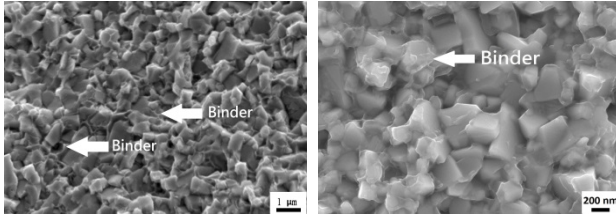


圖 7 1350°C 燒結後試片之顯微結構(a)M-WC (b)N-WC

觀察奈米碳化鎢之顯微結構可以發現在較為低溫的 1250°C 時，孔洞明顯少了許多，奈米碳化鎢在此時的孔隙率已降低到 1.22%，與微米碳化鎢在此溫度下的 17.45% 有明顯的差距；到了 1300°C 孔隙率即減少至低於 1% 以下，從二次電子影像中已無法發現明顯的孔洞存在。奈米尺寸之碳化鎢之所以能夠在較低的溫度下達到高度的緻密化，是由於原始粉末的粒徑較低，粉末粒徑減少可以得到兩個優勢：一是粉末粒徑的縮小可以增加燒結驅動力，降低燒結作用所需的溫度；其二是粉末粒徑減小，可以增加粉末顆粒與顆粒間的接觸面積，使擴散路徑縮短，提升擴散速率，使得可以在較低的溫度下進行燒結。另外也可以發現在 1250°C 時即有板片狀的結晶析出，表示縮小原始粉末之粒徑的確對燒結溫度的降低有所助益，隨著溫度的升高，到達 1400°C 時，一樣可以發現有較粗大的晶粒產生，如此局部粗晶的現象會使得機械性質弱化，這現象與硬度試驗以及橫向破裂強度測試的結果是相吻合的。

4. 結論

- (1) 真空燒結製程中，微米等級的碳化鎢在 1350°C 時，由於具有較佳之緻密性及相對低的視孔隙率(0.41%)，因此可以得到最佳的硬度(90.11 HRA)與橫向破裂強度(1141.62 MPa)。
- (2) 奈米等級的碳化鎢在 1350°C 時，具有較佳之緻密性及相對低的視孔隙率(0.35%)，使其具有最高的硬度(91.25 HRA)與橫向破裂強度(1540.56 MPa)之組合。
- (3) 奈米碳化鎢可以比微米碳化鎢在更低的燒結溫度(1250°C)達到良好的液相燒結。由於晶粒細化的效果，奈米碳化鎢

之硬度(91.25 HRA)與橫向破裂強度(1540.56 MPa)皆比微米等級要來的高；但燒結溫度過高將容易使得晶粒過度粗化，進而導致機械性質下降。

5. 參考文獻

- [1] Deng Jianxin, Zhang Hui, Wu Ze, Lian Yunsong and Zhao Jun, "Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 600°C," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 31, 2012, pp. 196-204.
- [2] S. Berger, R. Porat and R. Rosen, "Nanocrystalline Materials: A Study of WC-based hard metals," *Material Science*, vol. 42, 1997, pp. 311-320.
- [3] 戴遐明, 奈米陶瓷材料及其應用, 北京, 國防工業出版社, 2005, 第 10, 271-277 頁。
- [4] 汪建民, 朱秋龍, 粉末冶金, 台灣苗栗: 中華民國粉末冶金協會, 1991, 第 143-183 頁。
- [5] G. K. Jia, T. E. Fischer and B. Gallois, "Microstructure, Hardness and Toughness of Nanostructured and Conventional WC-Co Composites," *Nanostructured Materials*, vol. 10, 1998, pp. 875-891.
- [6] 曾錫萍, 等通道彎角擠製參數對 5083 鋁合金之影響, 碩士論文, 國立中央大學機械工程研究所, 台灣桃園, 2004。
- [7] A. Michalski and D. Siemiaszko, "Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 25, 2007, pp. 153-158.
- [8] Xu Wang, Zhigang Zak Fang and Hong Yong Sohn, "Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder," *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 26, 2008, pp. 232-241.
- [9] Leon L. Shawa, Hong Luob and Yang Zhonga, "WC-18 wt.% Co with simultaneous improvements in hardness and toughness derived from nanocrystalline powder," *Materials Science and Engineering*, vol. A537, 2012, pp. 39-48.

致謝

感謝國科會提供相關之研究經費(NSC 102-2221-E-027-014-), 使本研究之實驗得以順利進行。