

以真空燒結法改善鎳鐵基及鈷基碳化鎢合金微結構與機械性質之研究

張伯瑜* 張世賢 陳松嶺 梁誠
國立台北科技大學材料科學與工程研究所

碳化鎢複合材料因具有優越的機械性質、切削性能及耐磨耗能力，在工業界上常被應用於需要在嚴苛條件下操作的機械工具、鑽鑿工具和耐磨耗零件上。本研究主要運用不同的燒結溫度(1250°C, 1300°C, 1350°C 及 1400°C)，以尋求鈷基(WC-Co)和鎳鐵基碳化鎢合金(WC-Ni, Fe)最佳的燒結溫度，將更進一步比較兩種不同黏結劑(WC-Ni, Fe 與 WC-Co)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，析出相的顯微結構微分析是利用 SEM、XRD 與 EDS 等技術，並以硬度測試和抗彎強度(TRS)量測機械性質。由結果顯示，Ni, Fe 基及 Co 基碳化鎢展現良好之液相燒結，試片幾乎不具孔隙，並表現出優良之機械性質。Ni, Fe 基碳化鎢經燒結溫度 1400°C，具有最高的硬度(HRA 85.3)與最佳的橫向抗折強度(2524.5 MPa)。

關鍵字: 碳化鎢複合材料、鎳鐵基碳化鎢、真空燒結、硬度、抗折強度

1.前言

在現今工業上，超硬合金被廣泛應用於金屬切割、模具、礦產和石油等行業，近年來，更被應用作為燃料電池中的催化劑電極和航空零件塗料，乃基於其優越的性質，如高硬度、高耐熱硬度、高耐磨、耐腐蝕性和較低的熱膨脹係數[1]。碳化鎢硬質合金是由結合金屬顆粒(Co, Fe, Ni..)與碳化鎢(WC)顆粒，經由燒結所產生的兩相複合材料燒結碳化物，其中碳化鎢顆粒提供高硬度及耐磨耗性，而結合金屬提供韌性，並作為碳化鎢顆粒的黏結相，形成兼具硬度與韌性的複合材料。由於碳化鎢硬度高、耐磨耗性佳，常被廣為應用在切削刀具、模具、鑽頭等工具上[2-3]。常用之結合金屬為 Fe、Co 及 Ni，但 Co 元素全球儲量極為有限，且 Fe 元素易氧化，同時以 Fe 元素作為結合金屬之碳化鎢機械強度較低。Ni 基碳化鎢則表現出良好的潤濕性，並具有比 Co 更好的抗氧化性和耐腐蝕性，又因 Ni 元素含量較 Co 元素豐富，價格更為便宜，因此，在碳化鎢結合金屬中，Ni 元素為 Co 元素首選替代元素。本研究將嘗試以 Ni, Fe 基黏結相，取代傳統以 Co 為黏結相之碳化鎢合金，分析並比較真空燒結製程對其性質之影響。

2.實驗方法

本實驗使用的 WC-15% Co 及 WC-15% (Ni, Fe)原始粉末特性如表 1 所示，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，燒結後試片以孔隙率、相對密度與硬度等性質分析，並評斷其最佳燒結參數。其後依照不同的燒結參數做各項處理後的分析，諸如：物理性質、機械性質與微觀組織等等，實驗流程如圖 1 所示。

3.結果與討論

3.1 X-ray 繞射分析

圖 2 與圖 3 為 WC-Co 與 WC-Ni, Fe 合金在不同燒結溫度下(1250°C、1300°C、1350°C 與 1400°C)，持溫 1 小時的 X-ray 繞射分析圖。

如圖所示，在不同燒結溫度下，特性峰較為明顯的為 WC，因 Co 與 Ni 含量低故繞射峰較不明顯，而 Fe 相之繞射峰完全沒顯示，故可推斷 Fe 其含量較低，圖中兩種黏結相之粉末的 X-ray 繞射圖形在不同燒結溫度下具有相似的情形，由圖中可以發現原始粉末和燒結後的繞射峰值，並沒任何的明顯的差異，可以推論出粉末粒徑大小的差異，在晶粒尺寸上不會有太大幅度的改變，且燒結過程中不會導致任何成分的轉變[1]。

從 X-ray 繞射圖可看出，WC 複合粉末只有 WC 相和黏結相，並無金屬氧化物或 η 相(Co₃W₃C 或 Co₆W₆C)，這結果

表 1 碳化鎢合金粉末之硬度與材料特性

	Binder content (wt %)	Mean Particle Size (μm)	TRS (kgf/mm ²)	Hardness (HRA)
WC-Co	13 wt% Co	1-3	350	88.0
		0.8-2.0	410	90.2
	15 wt% Co	0.8	410	90.0
		0.9	400	89.5
	12 wt% Co	0.5	420	92.0
WC-Ni,Fe	13~14 wt%	0.8~1.5	High K _{1c}	89.5~91.5

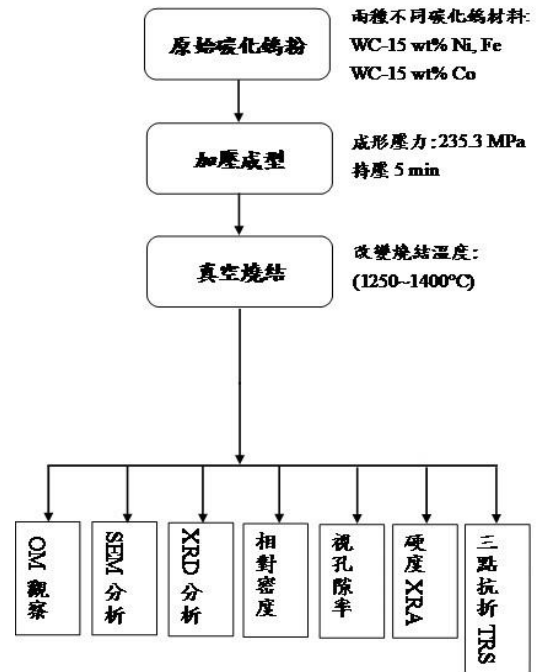


圖 1 實驗流程圖

清楚顯示，WC 顆粒分散性好，平均粒徑大小分佈均勻[2]，由後續金相圖中可觀察到，隨燒結溫度的升高，液相燒結效

果較好，顆粒分佈一致。

由繞射圖中可以發現，溫度的提高，Co 與 Ni 之繞射峰有微略提高及朝低角度偏移之現象，而 WC 的繞射峰強度也隨溫度之提升而逐漸變弱，可見溫度的增加有助於黏結相溶解更多的固溶體[3]。代表 WC 在黏結相中的固溶量會隨著燒結溫度的增加而增加，使得黏結相之原子平面間距增加。

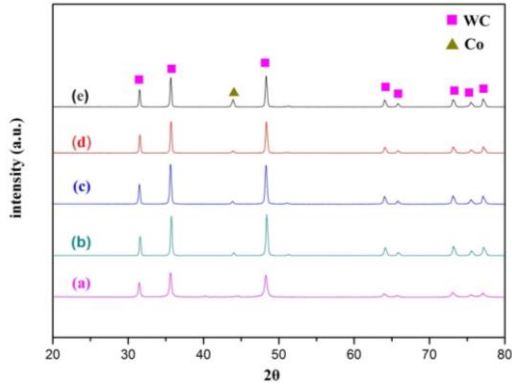


圖 2 不同燒結溫度 WC-Co 之 X-ray 繞射分析圖
(a)原始粉末, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e) 1400°C

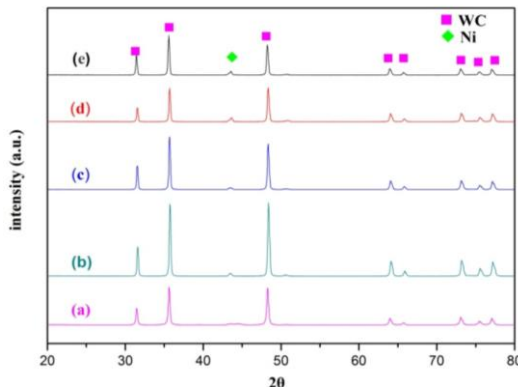


圖 3 不同燒結溫度 WC-Ni, Fe 之 X-ray 繞射分析圖
(a)原始粉末, (b)1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e)1400°C

3.2 視孔隙率與相對密度量測

燒結後試片依據 ASTM C830 行視孔隙率量測[4]，主要量測試片表面的開放孔隙，其視孔隙率與密度對於燒結溫度的趨勢圖如圖 4 所示。在較低燒結溫度 1250°C 持溫 1 小時，WC-Co 試片視孔隙率高達 36.4%，其視孔隙率會隨著溫度上升而下降，當燒結溫度達到 1350°C 時視孔隙率急速下降至 0.24%；而 WC-Ni, Fe 試片在較低之燒結溫度 1250°C 時，視孔隙率達到 7.9%，WC-Ni, Fe 試片在各燒結溫度下視孔隙率皆偏低，顯示粒徑較小之粉末具有較佳之燒結驅動力。

依照規範 ASTM C830 對已燒結後之試片進行相對密度量測，如圖 5 所示，同時比對兩者不同粉末之結果，可以歸納出選擇原始粉末粒徑較細，進行燒結時可增加燒結驅動力，在燒結溫度較低時就可以達到較高相對密度，此原因為燒結過程中液相燒結是胚體緻密化的主要機構，若粉末平均粒徑小，粉體總面積相對較大，與黏結相的接觸面積增多，使得液相燒結效果較好。

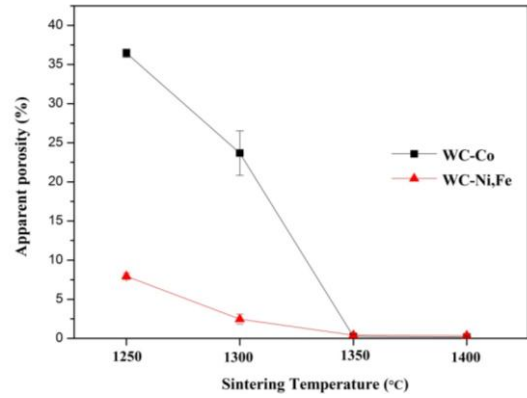


圖 4 視孔隙率與燒結溫度變化之趨勢圖

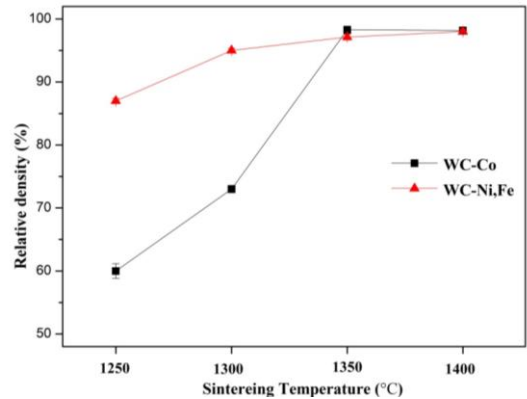


圖 5 相對密度與燒結溫度變化之趨勢圖

3.3 金相觀察

對燒結後之試片一端採用鑽石切割片截取適當長度，選擇試片內側截面製作成熱鑲埋試片，將其試片進行表面研磨及拋光處理後，以光學顯微鏡觀察其微結構組織，WC-Co 與 WC-Ni, Fe 各燒結溫度持溫 1 小時之試片，分別如圖 6 及圖 7 所示。

以粉末冶金方式燒結完成後之 WC-Co 試片在 OM 觀察下，其中白色部分則為 Co 或 Ni，且均勻分佈於 WC 顆粒之間，而大多數的深灰色區域為 WC 顆粒，如圖 6(c)與 7(c)中箭頭所指出之位置；此外，孔隙(Pore)所在的位置則位於黑色的分佈，如圖 6(d)中之標示處。

在 WC-Co 試片方面，圖 6(a)為 1250°C 燒結 1 小時，因燒結溫度過低，由 OM 可觀察到大量不規則之連通孔隙，在此燒結溫度下液相的生成量太少，以致於無法有效填補碳化鈎顆粒與顆粒間的孔隙，而燒結溫度提高至 1350°C 以上時，因胚體得到良好的液相燒結，由 OM 觀察可見孔隙不再互相連通且大幅減少。

WC-Ni, Fe 試片在各個不同溫度燒結 1 小時之金相圖，如圖 7 所示；由圖中可發現整體之孔隙(Pores)較少，觀察其在各溫度燒結下的金相組織圖變化中可推斷出若粉末平均粒徑較細，就可在燒結溫度相對較低時獲得良好的液相燒結效果。

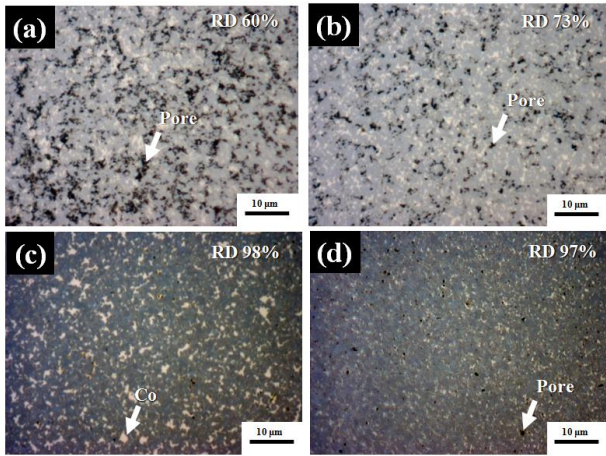


圖 6 不同溫度燒結後 WC-Co 試片之金相圖(1000x)

(a) WC-Co 1250°C, (b) WC-Co 1300°C, (c) WC-Co 1350°C, (d) WC-Co 1400°C

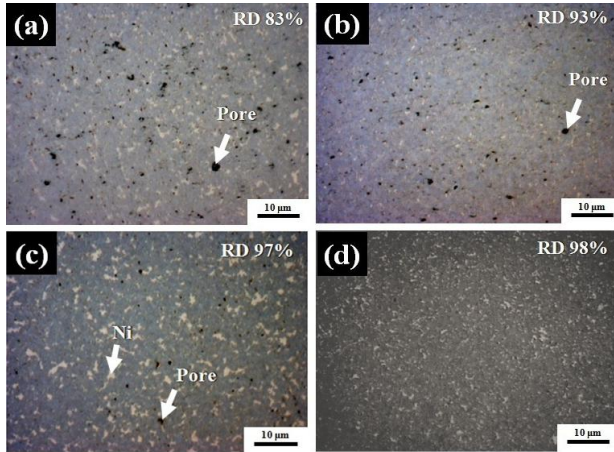


圖 7 不同溫度燒結後 WC-Ni, Fe 試片之金相圖(1000x)

(a) WC-Ni, Fe 1250°C, (b) WC-Ni, Fe 1300°C, (c) WC-Ni, Fe 1350°C, (d) WC-Ni, Fe 1400°C

3.4 機械性質量測

3.4.1 硬度量測

在不同燒結溫度下之 WC-Co 與 WC-Ni, Fe 試片硬度變化趨勢，如圖 8 所示，其中可發現隨著燒結溫度的上升，由於試片緻密性增加，試片表面孔隙率逐漸降低，使得硬度值增加；WC-Co 試片在 1250°C 燒結 1 小時，因其表面仍具有大量孔隙，硬度值最低為 HRA 48，而當燒結溫度提高至 1350°C，硬度值達到最高為 HRA 84.4；而在各燒結溫度下之 WC-Ni, Fe 曲線起伏變化並不大，燒結溫度在 1400°C 時，硬度值最高為 HRA 85.3，故可推論經不同溫度燒結後之試片硬度主要受其表面孔隙率之影響。

3.4.2 橫向抗折強度測試

WC-Co 燒結溫度 1250°C 之試片因內部殘留大量孔隙，抗折強度低，只達 657.4 MPa；而 WC-Co 之燒結溫度提高至 1300°C 時，對照其顯微結構組織可知，雖試片內部孔隙已大幅減少，但少量孔隙處仍不可避免地易發生應力集中現象[5,6]，同樣情形亦可見於 WC-Ni, Fe 燒結溫度為 1250°C 時，其抗折強度可增加至 1696.6 MPa；當兩組之燒結溫度更為提高，足以使其進行良好之液相燒結時，如 WC-Co 燒

結溫度 1350°C 及 1400°C 與 WC-Ni, Fe 燒結溫度 1400°C 之試片，此時試片內部據顯微組織之觀察已幾乎不具孔隙，且相對密度達 98% 以上，在抗折強度上亦達到本組試驗之最高值，於 WC-Co 燒結溫度 1350°C 組為 2471.2 MPa，而 WC-Ni, Fe 燒結溫度 1400°C 則達到 2524.5 MPa，如圖 9 所示。

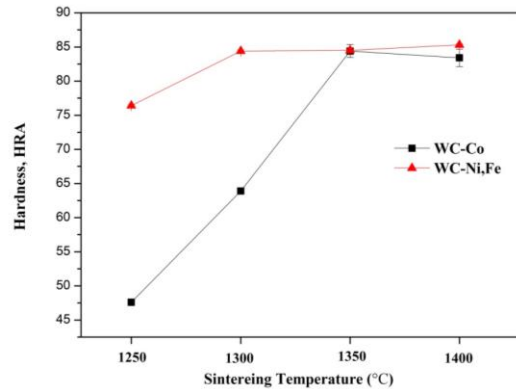


圖 8 硬度與燒結溫度變化之趨勢圖

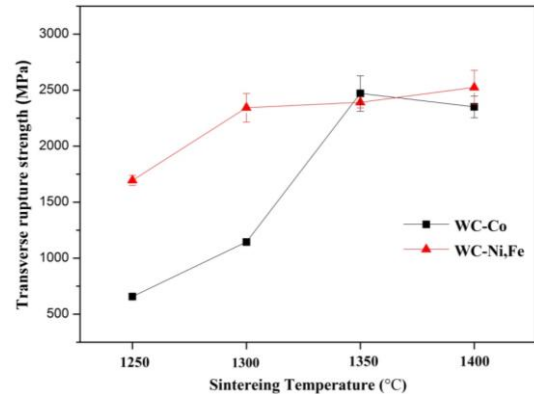


圖 9 試片隨燒結溫度變化之橫向抗折強度(TRS)趨勢圖

3.5 SEM破斷面觀察

圖 10 為經三點抗折試驗後試片破斷截面之 SEM 圖，其中圖 10(a)、(b)為 WC-Co 燒結溫度 1250°C 與 1300°C 之 SEM，由圖中顯示出在此溫度下未達到良好液相燒結，仍然殘留大量內部孔隙，由於孔隙較多容易造成應力集中現象，故在測試過程中短時間內就產生斷裂；圖 10(c)、(d)為 WC-Co 燒結溫度 1350°C 與 1400°C，皆為抗折強度表現優良之參數，其 TRS 皆達到 2000 MPa 以上，可明顯發現當材料完成緻密化燒結時，足以產生大量液相填補孔隙，此液相之主要成分大多為 Co binder，亦即黏結相厚度增加，圖中可見 WC 顆粒被許多具有韌性的 Co 包覆著。然而，由圖中可見 WC 顆粒之間的 Co 於破斷時產生拉伸之現象，由此可知 WC-Co 超硬合金材料其韌性主要由黏結相 Co 所提供。

圖 11 為 WC-Ni, Fe 試片破斷截面之 SEM 圖，由圖 11(a)、(b)燒結溫度 1250°C 與 1300°C 時，可發現在低溫組 WC-Ni, Fe 試片就可形成 Ni 包覆在 WC 顆粒，可推斷出原始粉末粒徑越小，在相對較低溫就能達到緻密，因此低溫燒結之抗折強度優於 WC-Co；圖 11(c)、(d)為 WC-Ni, Fe 燒結溫度 1350°C 與 1400°C 之 SEM 圖，其中 TRS 最高達到 2524.5 MPa，WC-Ni, Fe 超硬合金之韌性是由黏結相 Ni, Fe 所提供。

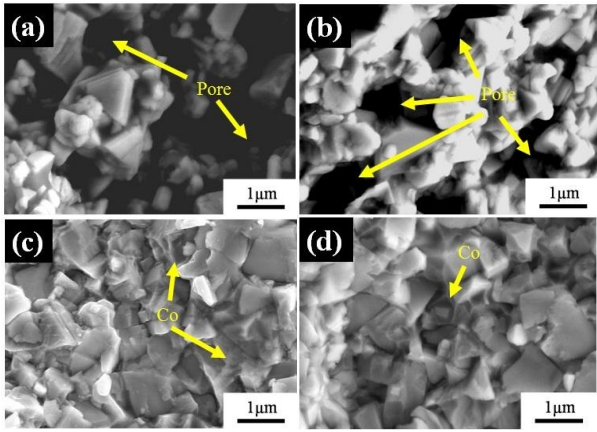


圖 10 WC-Co 抗折破斷面之 SEM 二次電子影像

(a) WC-Co 1250°C, (b) WC-Co 1300°C, (c) WC-Co 1350°C, (d) WC-Co 1400°C

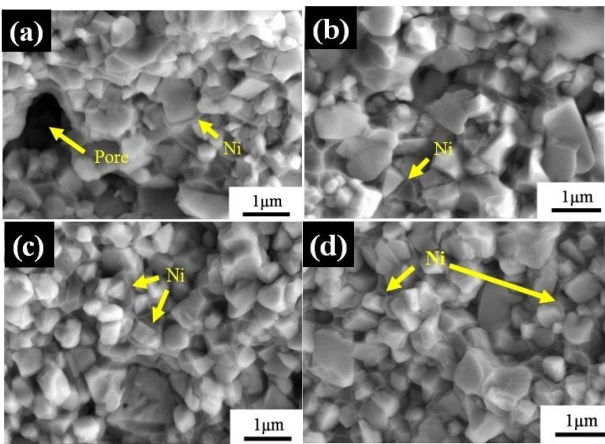


圖 11 WC-Ni, Fe 抗折破斷面之 SEM 二次電子影像

(a) WC-Ni, Fe 1250°C, (b) WC-Ni, Fe 1300°C, (c) WC-Ni, Fe 1350°C, (d) WC-Ni, Fe 1400°C

4. 結論

- (1) WC-Co 在燒結溫度為 1250°C 與 1300°C 時，由於試片並未發生良好的液相燒結，相對密度偏低，只能達到 60% 與 73%；但當燒結溫度提高至 1350°C 時，表現出最高的相對密度 98.3%。而另一 WC-Ni, Fe 碳化鎢合金在此四組燒結溫度參數下，相對密度皆可以達到 87% 以上，其最高值出現在燒結溫度為 1400°C 時，相對密度為 98%。
- (2) 經由燒結後試片視孔隙率的量測結果，可判斷試片之孔隙大多存在於試片內部而非試片表面位置；WC-Co 於最佳燒結溫度 (1350°C) 時視孔隙率約為 0.2%，而 WC-Ni, Fe 於 1400°C 燒結溫度時，視孔隙率則為 0.3%。
- (3) WC-Co 與 WC-Ni, Fe 經不同溫度參數燒結後，試片硬度的高低主要受其視孔隙率之影響，而原始粉末平均粒徑較細的 WC-Ni, Fe，其硬度值之最高值為 HRA 85.3，優於平均粒徑較粗之 WC-Co 的硬度最高值 HRA 84.4。
- (4) 抗折試驗中試片內部之孔隙處易發生應力集中現象，顯微組織觀察中幾乎不具孔隙之 WC-Co 燒結溫度 1350°C 組與 WC-Ni, Fe 燒結溫度 1350°C 及 1400°C 組，抗折強度之表現明顯優於其它各組，1350°C 燒結之 WC-Co 其抗折強度達 2471.2 MPa，而 WC-Ni, Fe 燒結溫度 1400°C 時達到 2524.5 MPa。

致謝

感謝台灣盛百股份有限公司提供相關之研究材料與經費，使本研究之實驗得以順利進行。

5. 參考文獻

- (1) H.C. Kim, D.Y. Oh and I.J. Shon, "Sintering of Nanophase WC-15vol.%Co Hard Metals by Rapid Sintering Process," International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 22, 2004, pp.197-203.
- (2) Chongbin Wei, Xiaoyan Song, Shixian Zhao, Li Zhang and Wenbin Liu, "In-situ synthesis of WC-Co composite powder and densification by sinter-HIP," Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 28, 2010, pp.567-571.
- (3) S. Zhang, C. D. Qin and L. C. Lim, "Solid Solution Extent of WC and TaC in Ti(C,N) as Revealed by Lattice Parameter Increase," International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 12, 1994, pp.329-333.
- (4) ASTM, "Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure", Designation: C830-00.
- (5) D. Broek, Elementary Engineering Fracture Mechanics, Nijhoff Int. Pub., 1994, pp. 332.
- (6) Akshay Kumar, K. Singh and O.P. Pandey, "Sintering behavior of nanostructured WC-Co composite," Ceramics International, vol. 37, 2011, pp.1415-1422.