

## 表面无立方相层功能梯度硬质合金的研究进展

丰平<sup>1,2</sup>, 贺跃辉<sup>1</sup>, 肖逸锋<sup>1,3</sup>, 谢宏<sup>1</sup>

- (1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
2. 三峡大学 机械与材料学院, 宜昌 443002;
3. 湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105)

**摘要:** 综述了目前应用于涂层基体的无立方相层含氮功能梯度硬质合金的研究进展; 详细介绍无立方相层的形成热力学基础、梯度结构特征、机理和动力学研究进展以及力学性能和切削性能; 重点评述 C、N 含量以及组分对无立方相层的影响规律; 提出获取合金系统真实的热力学相图和动力学数据是今后研究工作的重点。

**关键词:** 硬质合金; 功能梯度材料(FGM); 无立方相层(CCFL); 机理; 热力学; 动力学

中图分类号: TF 125.3

文献标识码: A

## Advance in functionally graded cemented carbides with cubic carbide free layer

FENG Ping<sup>1,2</sup>, HE Yue-hui<sup>1</sup>, XIAO Yi-feng<sup>1,3</sup>, XIE Hong<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Mechanical and Materials Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China;
3. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The advance in functionally graded cemented carbide containing nitrogen with cubic carbide free layer (CCFL), which is used as coating substrate, was reviewed. Some aspects of CCFL were introduced in detail, including the thermodynamic foundation, the gradient structure features, formation mechanism and kinetic progress, mechanical properties and cutting performance. The effects of content of C, N and components on CCFL were commented. Focus on real thermodynamic phase diagrams and kinetic data in alloy system in the future research was proposed.

**Key words:** cemented carbide; functionally graded material (FGM); cubic carbide free layer (CCFL); mechanism; thermodynamics; kinetics

硬质合金复合材料被广泛用于金属切削领域。为了满足材料的耐磨性能要求, 通常采用调整合金中的粘结相含量和添加立方相碳化物(如 TiC、TaC/NbC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 VC 等)等方法; 进一步的措施是引入涂层技术, 如 CVD 和 PVD, 在硬质合金基体表面涂敷陶瓷相层(如 TiN、TiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 单层、多层或复合多层), 借助表面硬度更高、化学性质更稳定的陶瓷相层承受与工件的机械和化学作用<sup>[1-5]</sup>。但在涂层技术

中, 由于涂层和基体的热膨胀系数的差异, 以及两者之间界面结合等原因, 涂层易发生开裂和剥离现象, 影响了涂层刀具的使用性能。而新型结构功能梯度硬质合金(Functionally graded cemented carbide, FGCC)的研制成功, 能够从本质上改善涂层裂纹的形成和裂纹向基体的扩展, 从而提高涂层刀具使用的可靠性和寿命<sup>[6-8]</sup>。

功能梯度硬质合金已发展了 2 大主要预制备成分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50323008); 中南大学博士后科学基金资助项目

收稿日期: 2006-12-06; 修订日期: 2007-04-23

通讯作者: 丰平, 副教授, 博士; 电话: 0731-8877391; E-mail: pingfeng@vip.sina.com

体系：非平衡碳硬质合金和含氮硬质合金。贫碳硬质合金通过渗碳工艺可制备用于凿岩工具的双相(DP)硬质合金<sup>[9-12]</sup>，而含氮硬质合金依据体内氮平衡分压与环境氮分压之差，可实现氮化和脱氮，分别形成2类性质截然不同的表层。氮化工艺可形成表面富立方相的硬化层，而脱氮则形成表面无立方相(Cubic carbide free layer, CCFL)的韧性层<sup>[8, 13-19]</sup>。本文作者主要研究涉及表面无立方相功能梯度硬质合金的相关问题。

1981年 Suzuki 等<sup>[20]</sup>首次披露通过在硬质合金中加入 TiN 组分，利用脱氮气氛烧结，在硬质合金表层形成富粘结相的无立方相层。由于 CCFL 层几乎是纯的二元 WC-Co 构成，且其中 Co 含量高于平均成分，因此具有良好的韧性。当其用做涂层基体时，能阻止裂纹向基体扩散，延缓刀具破裂失效。具有 CCFL 结构功能梯度硬质合金涂层刀片已成功地应用于金属切削业，切削性能较普通硬质合金涂层刀片有质的改善<sup>[7, 21-24]</sup>。

继 Suzuki 之后，Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>和 Gustafson 等<sup>[25]</sup>相继完善了含氮硬质合金的 CCFL 的形成机理和形成动力学理论；Yohe<sup>[26]</sup>发展了不含氮硬质合金中 CCFL 的形成机理和动力学；Frykholm 等<sup>[27-30]</sup>用热力学软件 Theo-Calc 及动力学软件 DIRCRA 对 CCFL 相成分、质量分布做了详细的描述，并探讨了影响 CCFL 的因素。

本文作者总结了目前国内外 CCFL 功能梯度硬质合金的主要研究工作，全面综述了含氮硬质合金 CCFL 的形成热力学基础、形成机理、梯度结构特征、力学性能和切削性能特点以及影响因素，并指出了有待解决的基础问题。

## 1 梯度形成的热力学基础

含氮硬质合金形成 CCFL 涉及组分 2 个热力学性质：含氮化合物的氮平衡分压和氮与合金体系中金属元素的亲和力。

### 1.1 碳氮化钛的平衡分压

在 CCFL 形成过程中，表层碳氮化物的碳、氮化学计量会发生变化，在低的  $N_2$  分压条件下，C 可置换氮化物中的 N，反之，N 可置换碳化物中的 C<sup>[31]</sup>。其置换过程可用反应式(1)描述<sup>[32]</sup>：



Ti(C, N)、C(石墨)、 $N_2$  三相平衡时，

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \left[ \frac{a(TiN)a(C)}{a(TiN)[p(N_2)]^{1/2}} \right] \quad (2)$$

式中  $a$  为活度。如将 Ti(C, N)看作理想固溶体，则  $a(TiN)/a(TiC)=x(TiN)/x(TiC)$ 。利用热力学数据<sup>[33]</sup>，可算出  $N_2$  平衡分压同 Ti(C, N)固溶体中 TiN 摩尔分数的关系，如图 1 所示。该曲线是了解 Ti(C, N)氮平衡分压的经典关系，至少在烧结过程的初始阶段是适用的<sup>[34]</sup>。

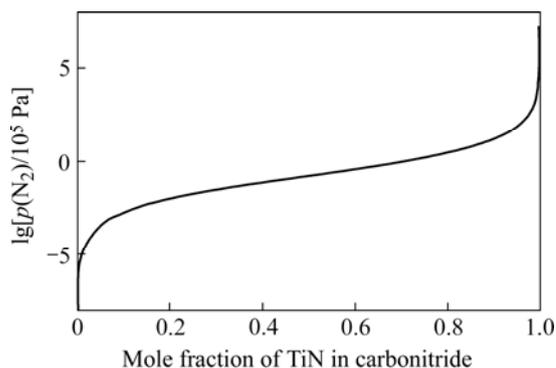


图 1 1450 °C 下  $N_2$  平衡分压与 Ti(C, N)中 TiN 的摩尔分数之间的关系

Fig.1 Relationship between nitrogen equilibrium pressure and mole fraction of TiN in Ti(C, N) solid state at 1450 °C

在 CCFL 结构硬质合金成分工艺设计中， $N_2$  平衡分压是一个重要的指导性参数。当环境中  $N_2$  的分压低于烧结体的  $N_2$  平衡分压， $N_2$  就会发生逸出，发生脱氮现象，表层形成 CCFL。

### 1.2 氮和钛之间的热力学耦合

在本质上，梯度结构的形成是基体内的氮扩散以及氮与金属元素相互作用的结果。Ti 元素是形成 CCFL 梯度结构不可缺少的元素之一。

氮与硬质合金中碳化物的反应趋势是不同的<sup>[32]</sup>。氮与 TiC 反应能形成稳定的 Ti(C, N)和石墨，如式(1)所示；氮与 NbC 和  $Mo_2C$  仅有非常小的反应趋势；氮与 WC 和 TaC 即使在很高的压力下也不发生反应。可见，氮向外扩散将引起含钛化合物的成分变化，造成钛原子向氮浓度高处迁移。氮和钛之间强烈的热力学耦合是形成梯度结构的关键性热力学因素，亦是形成梯度结构的内因。氮原子朝外扩散，引起钛原子的定向迁移，改变局部的原子浓度，从而形成有别于基体的梯度层结构；除此之外，钛原子迁移后会留下空位，必须由其它原子来填充，进而引起其它金属或非金属原子的定向迁移，从而获得其它合金元素的梯度分布。

## 2 CCFL 功能梯度硬质合金的制备技术、组织、成分特征以及力学性能和切削性能

### 2.1 制备技术

CCFL 功能梯度硬质合金制备技术中的混料、压制成型工艺以及烧结设备与制备常规硬质合金几乎相同<sup>[24]</sup>, 关键差异在于烧结工艺。由于原子在液相中扩散快, 故 CCFL 通常选择在液相阶段形成, 称之为梯度烧结。梯度结构烧结工艺的制定原则是在梯度烧结温度前, 避免粘结相中的氮原子向外扩散, 解决办法在烧结过程中引入低压可控气氛, 通常是氩气或与氮的混合气氛, 阻止氮原子向外逸出。气氛压力和气氛的引入温度是控制的关键参数, 随合金成分的变化而发生改变。

具体烧结工艺可采用一步烧结法或两步烧结法。Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>的研究工作中采用的是的一步烧结法: 压制试样在可控气氛中加热到 1 260 °C, 保温 0.5 h 后在 0.25 h 内加热到梯度烧结温度, 在保温阶段形成 CCFL。文献[27-30]中采用两步烧结法—预烧结和梯度烧结。预烧结是在真空烧结温度升至 1 350 °C 后引入 5 kPa 的可控气氛, 气氛保持到 1 390 °C 烧结 0.25 h, 随后炉冷, 得到无梯度的致密体; 梯度烧结是采用重新加热至 1 450 °C, 在无氮气氛中烧结 2 h, 依靠氮原子向外的扩散形成梯度结构。

### 2.2 梯度结构特征

Frykholm 等<sup>[27-28]</sup>和 Andrén<sup>[35]</sup>对含氮硬质合金梯度结构的组织和成分分布作了细致的研究工作, 其研究结果如图 2 所示。FGCC 显微组织可分为 3 个特征区域: 表层区、边界区以及块体区。图 2(a)所示为 FGCC 的显微组织, 图 2(b)所示为各区域对应的相摩尔分数分布, 图 2(c)-(f)分别是元素 C、Co、Ti、W 的质量浓度分布。

从图 2 可以看到: 表面区是由几乎无立方相的 WC、Co 两相组成, 即 CCFL。向内迁移的钛原子在 CCFL 边界形成浓度积累, 形成富立方相的边界区域。该立方相具有金属陶瓷典型的芯-环结构<sup>[36]</sup>。黑色的芯部是未溶解的 Ti(C, N), 对应固、液相烧结阶段的氮活度的差异, 分别形成内环相和外环相; 由于 Ti 原子向内迁移留下的空位只能由液相粘结相 Co 填充, 使得 CCFL 中 Co 含量高于平均成分, 并且在边界处有一个富 Co 浓度跃迁; 边界朝内区域由于不受脱氮的影响, 为预烧结体的原始组织。

此外, 从边界区的相分数和成分分布还能观察到, CCFL 到基体的组织和成分过渡非常急剧, 因此, 目前趋向于将这种组织不归属于梯度结构, 而是层状结构<sup>[22]</sup>。

### 2.3 CCFL 力学性能和梯度涂层刀片的切削性能

Larsson 等<sup>[37]</sup>分别用显微硬度法和纳米压痕法测定了 CCFL 结构硬质合金的硬度和断裂韧性  $K_{Ic}$ , 用 XRD 法测定了 CCFL 层的应力状态。硬度测定结果如图 3 所示。硬度的变化与粘结相含量相对应, 在 CCFL 中硬度下降。而 CCFL 断裂韧性有所上升, 并处于弱的压应力状态, 对裂纹的形成和扩展起着抑制作用。

Chen 等<sup>[23]</sup>对梯度涂层刀片和普通涂层刀片的切削性能做了对比。研究表明, 在以  $v_c=220$  r/min 连续切削 1Cr18Ni9Ti 时, 两者切削性能无异, CCFL 对涂层磨损性能没有实质性的影响, 如图 4 所示。但在以  $v_c=350$  r/min 连续切削 45 钢时, 梯度涂层刀片显示出明显的优势, 如图 5 所示, 其平均冲击寿命上升 170%, CCFL 起到了阻止裂纹扩散的功效。

## 3 CCFL 形成机理和动力学

### 3.1 CCFL 形成机理

#### 3.1.1 CCFL 形成的成分条件

大量的文献报道, 氮和钛的存在是形成这种结构的先决条件。已有的研究合金组分主要集中在 WC-TiC-TiN-TaC/NbC-Co<sup>[20, 27-28, 35]</sup>。氮可以通过在原料配比中添加 TiN 或 Ti(C,N), 或者在烧结阶段孔隙没有封闭前通过氮化而引入。也有研究工作表明<sup>[26, 38-39]</sup>原料中不含氮化物, 而含有 TiH, 或过渡金属的碳氧化合物, 甚至立方碳化物中含有极少量的氮(0.04%, 质量分数)时也能形成 CCFL 结构。

#### 3.1.2 CCFL 的形成机理

1981 年 Suzuki 等<sup>[20]</sup>首次对含氮硬质合金体系在脱氮条件下形成 CCFL 做出理论解释。他们的实验结果显示 CCFL 生长厚度与时间呈抛物线关系, 揭示了 CCFL 的形成是一个扩散控制过程。不过, 他们认为液态粘结相中的氮含量决定着立方相的衰减, 仅仅由内向外的氮扩散控制着 CCFL 的形成速度, 忽视了钛原子的迁移。

后来, Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>从热力学理论分析以及 CCFL 厚度与几何形状相关的事实出发, 发现 Suzuki 动力学机理存在如下缺陷。

1) 在液相烧结过程中当氮发生逸出, 没有理由认

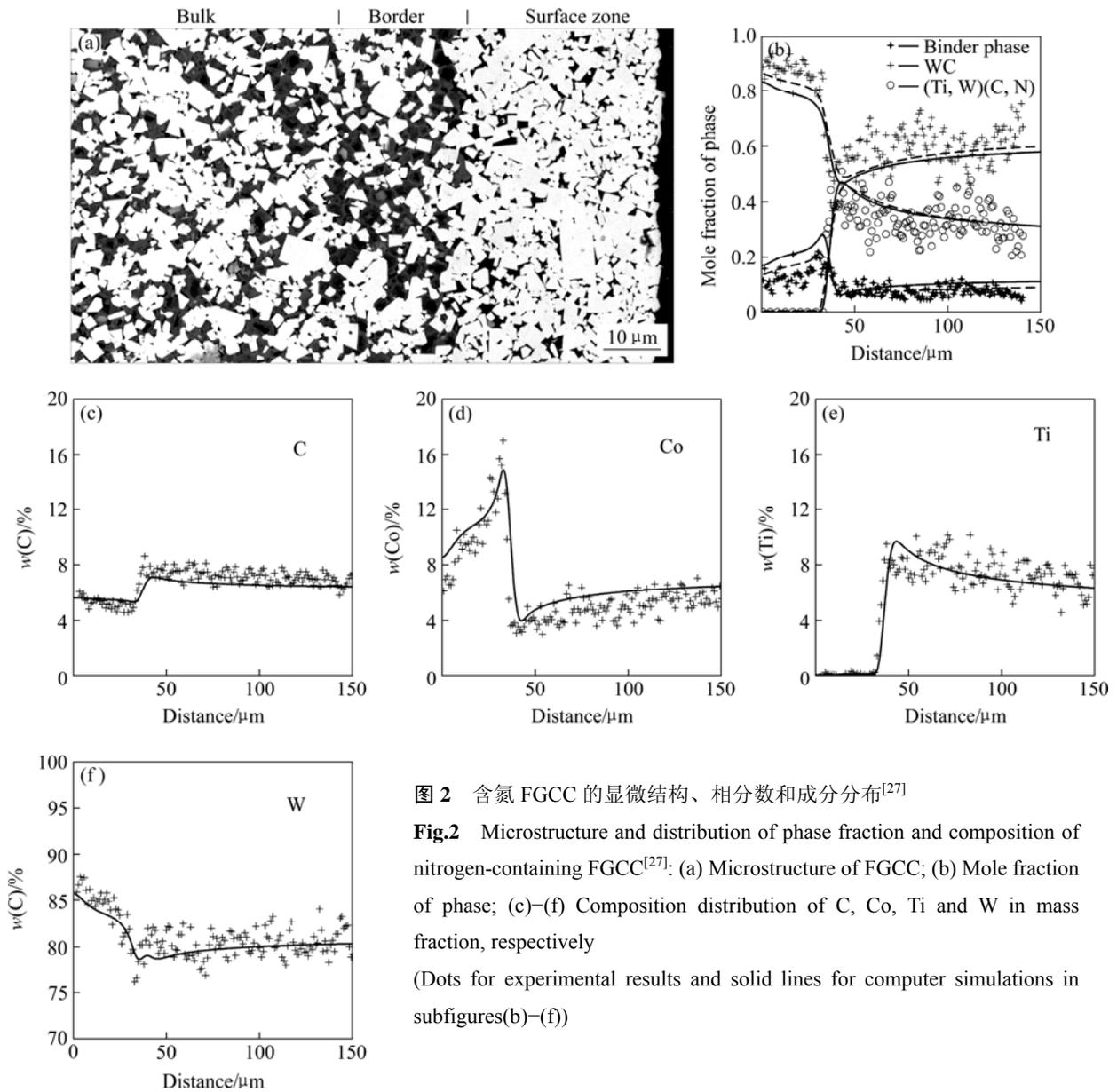


图2 含氮 FGCC 的显微结构、相分数和成分分布<sup>[27]</sup>

**Fig.2** Microstructure and distribution of phase fraction and composition of nitrogen-containing FGCC<sup>[27]</sup>: (a) Microstructure of FGCC; (b) Mole fraction of phase; (c)–(f) Composition distribution of C, Co, Ti and W in mass fraction, respectively

(Dots for experimental results and solid lines for computer simulations in subfigures(b)–(f))

为复式碳化物(W, Ti, Ta, Nb)C 就应该溶解在粘结相中。从表观上分析, 脱氮过程仅仅只能决定含氮相的消耗, 使 Ti(C, N)简单地转化为 TiC, 不会形成 CCFL。

2) 按氮单边扩散解释, 在刀片角边处 CCFL 应比实际尺寸厚。因此, 他们认为立方相的衰减除取决于向外的氮扩散外, 还与向内的钛扩散相关, 氮的浓度梯度在液相粘结相中形成的氮活度梯度驱动着钛原子迁移, 从而解决了上述存在的问题。

钛浓度梯度的建立过程如图 6 所示, 该图是 Gustafson 等<sup>[25]</sup>通过理论计算的 WC-Ti(C,N)-Co 合金体系三相线 liquid+WC+(Ti, W)C 与 liquid+WC+(Ti, W)(C, N)的钛活度与氮活度之间的关系。图中 A 点对应于合金整体性质所在处, B 点为 CCFL 相的前沿, C

点为合金的表面处。在离表面的某个距离, 由于氮浓度降低, 达到粘结相中的溶度积  $L=[W][Ti][N][C]$ , 溶解-析出平衡条件被破坏, 未溶的立方碳氮化合物就要溶解到液态粘结相中。

设定合金配方中自由碳达到饱和, 碳在粘结相中活度  $\alpha(C)=1$ 。

由于 WC 相的存在, 在液相粘结相中,  $[W][C]$  恒定, 因此,  $[Ti][N]$  为常数。

对上式距离  $x$  求导数, 得:

$$\frac{dw(Ti)}{dx} = - \left( \frac{w(Ti)}{w(N)} \right) \frac{dw(N)}{dx} \quad (3)$$

即在液态粘结相中, 由于氮梯度的存在, 会建立一个

钛的浓度梯度。钛浓度梯度与氮梯度成正比关系, 且方向相反, 如图 6(b)所示。由于 Ti 与 N 有很强的化学亲和力, 钛自然要扩散到高浓度氮所在处, 因此, 在液相粘结相中形成一个向内的钛扩散通量。

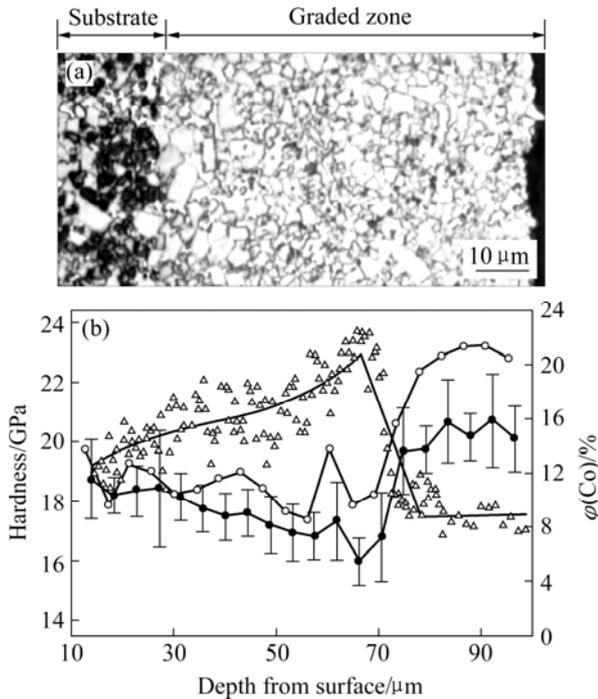


图 3 具有 CCFL 的硬质合金的形貌和硬度分布<sup>[37]</sup>  
**Fig.3** Microstructure and hardness profile of cemented carbide with CCFL<sup>[37]</sup>: ●—Hardness from nanoindentation; ○—Hardness from microindentation; △—Average Co content

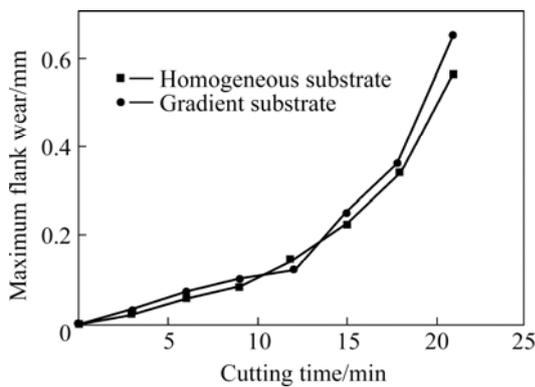


图 4 均质基体和梯度基体涂层刀片连续切削后刀面磨损比较<sup>[23]</sup>  
**Fig.4** Comparison of flank wear of coated inserts with homogenous and gradient substrate in continuous turning<sup>[23]</sup>

可见, 在真空或脱氮气氛下, 含氮硬质合金在液相粘结相中形成了方向相反的氮浓度梯度和钛浓度梯

度。脱氮使含氮化合物溶入液态粘结相中, 当表面处的原始的氮化物和碳氮化合物全部溶解到液态粘结相中, 就开始形成一个无含氮相的区域。由于溶度积规

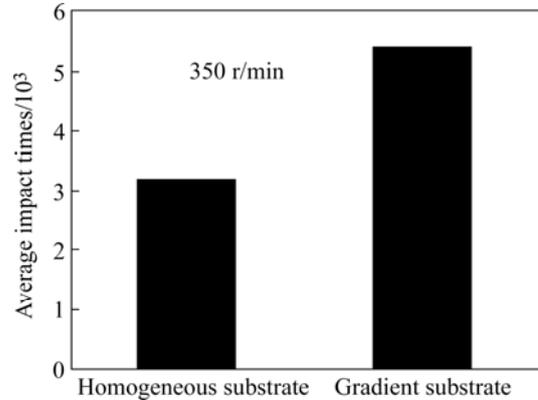


图 5 均质基体和梯度基体涂层刀片断续切削的抗冲击性能比较<sup>[23]</sup>  
**Fig.5** Comparison of impact resistance of coated inserts with homogenous and gradient substrate in interrupted turning<sup>[23]</sup>

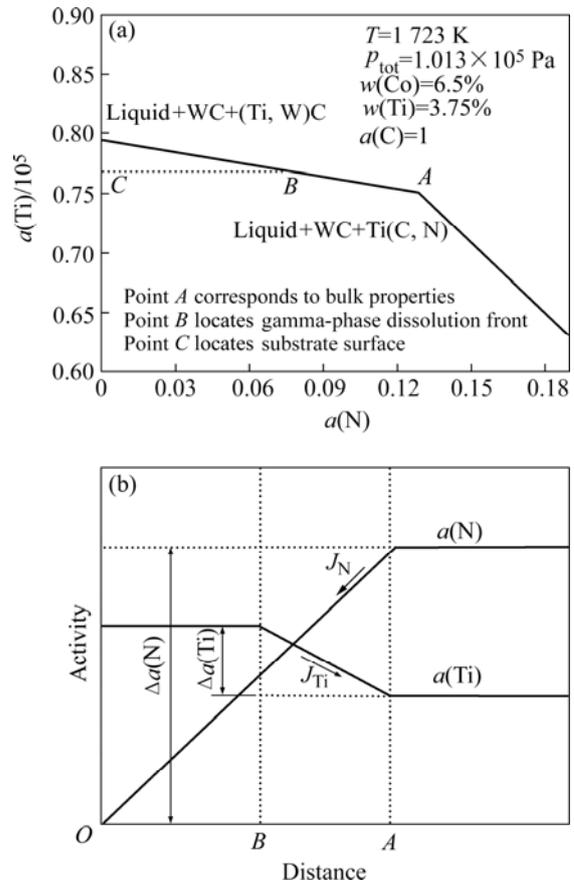


图 6 钛活度与氮活度关系(a)以及钛、氮活度梯度(b)示意图<sup>[25]</sup>  
**Fig.6** Functional relationship between titanium activity and nitrogen activity (a) as well as schematic profiles of titanium and nitrogen activity (b)<sup>[25]</sup>

则的调控,该无氮相区域会继续向内发展,并促使钛沿钛浓度梯度方向朝内部扩散。当粘结相中形成立方相的金属元素消耗殆尽,就会形成 CCFL。

### 3.2 CCFL 形成动力学

Suzuki 等<sup>[20]</sup>、Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>、Gustafson 等<sup>[25]</sup>和 Ekroth 等<sup>[27]</sup>先后在 CCFL 形成动力学方面做过有益的工作。由于含氮硬质合金 WC-TiN/Ti(C, N)-(TaC/NbC)-Co 是多元系,WC、TiC、TiN/Ti(C, N)等硬质相在 Co 中的溶解度存在差异,以至在烧结过程中,伴随着扩散的进行,存在着与浓度相联系的复杂冶金反应和溶解-析出过程<sup>[40]</sup>,因此,通常采用“扩散-局部热力学平衡假设”模型建立动力学关系。

表 1 列出了发展过程中的动力学关系式,亦反映了 CCFL 形成的动力学的完善过程。Suzuki<sup>[23]</sup>和 Schwarzkopf<sup>[24]</sup>关系式存在着局限性:前者只适用于在 Ti、N 弱偶合条件下(合金中高氮-低钛),长大速度是由向外的氮扩散控制的情况;后者侧重于在 Ti、N 强偶合条件(合金中高钛-低氮),长大速度是由向内的钛扩散控制的情形。而 Gustafson 等<sup>[25]</sup>的动力学关系式相对较为完善,包含了 Suzuki 等<sup>[20]</sup>和 Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>的推论。

值得一提的是,Ekroth 等<sup>[27]</sup>秉承了 Gustafson 等<sup>[25]</sup>对组元的热力学描述,用扩散动力学软件 DICTRA<sup>[41]</sup>对 CCFL 的相体积分数和组元浓度分布进行了计算机

模拟,模拟结果与实验结果相当吻合。

## 4 CCFL 形成的影响因素

### 4.1 烧结工艺的影响

梯度烧结时间  $t$  对 CCFL 厚度( $x$ )的影响早在 Suzuki 等<sup>[20]</sup>的研究中就有所报道,以后一些研究者采用各种动力学方程对其进行预测。随着烧结时间的延长,CCFL 层厚度增加,与烧结时间  $t$  的平方根成正比,即  $x \propto t^{1/2}$ ,呈抛物线关系。

随烧结温度  $T$  升高,CCFL 形成速度加快。在上述各动力学方程中,均没有包含温度变量,而是隐含在温度对氮和钛在液相中的溶解度和扩散系数  $D_N$  和  $D_{Ti}$  的影响中。温度升高,Ti 和 N 在液相 Co 中溶解度增加, $c(A)-c(S)$ 亦增大<sup>[27]</sup>;温度对  $D_N$  和  $D_{Ti}$  的影响可按阿伦尼乌斯关系理解<sup>[24, 27]</sup>。

### 4.2 N、C 含量的影响

C、N 含量不仅对均质硬质合金和金属陶瓷的组织有很大的影响,而且对 CCFL 的形成亦存在重要的影响。

Gustafson 等<sup>[25]</sup>在 CCFL 的动力学研究过程中着重探讨了氮含量、碳含量以及活度对 CCFL 的影响。随着氮含量的增加,氮在液相中的活度梯度也增加,形

表 1 CFL 形成动力学的发展进程和关系式

Table 1 Advance in CCFL formation and expression

Presenter age	Mechanism	Original expression	Advance
Suzuki, 1981	Nitrogen diffusion control	$X^2 = \frac{2\alpha f_r D_N ([N]_b - [N]_s) t}{c(N)}$	Diffusion control process established <sup>[20]</sup>
Schwarzkopf, 1988	Reverse nitrogen and titanium diffusion control	$X^2 = 2k_2 A_A \frac{D_{Ti}^2}{D_N} c(N)[c(A) - c(S)] \left[ \frac{c(Ti)}{c(N)} \right]^2 t$	Titanium diffusion coefficient introduced <sup>[24]</sup>
Gustafson, 1994	Reverse nitrogen and titanium diffusion control	$Y_B = \frac{D_{Ti} k_1}{\gamma_i X_{Ti}^T} \sqrt{2 f_L \frac{V_m \gamma_N}{V_m^L D_N} X_N^T \Delta a(N) t}$	Concentration replaced with activity <sup>[25]</sup>
Ekroth, 2000	Reverse nitrogen and titanium diffusion control	Computer simulation	Simulation was in good agreement with experimental results <sup>[27]</sup>

$X$ : Thickness of CCFL;  $f_r$ : Volume fraction of binder;  $D_N$ : Diffusion coefficient of nitrogen in liquid binder;  $[N]_b$  and  $[N]_s$  represent the concentration of nitrogen in the boundary of CCFL and in liquid phase on the surface of sample, respectively;  $t$ : Sintering time;  $c(N)$ : Nitrogen concentration in bulk;  $k_2$ : Composition dependent constant;  $A_A$ : Minimal cobalt concentration;  $c(Ti)/c(N)$ : Concentration ratio of Ti to N;  $D_{Ti}$ : Diffusion coefficient of titanium in liquid binder;  $c(A)$ : Nitrogen concentration in bulk; Other variables as the same as Suzuki's;  $Y_B$ : Thickness of CCFL;  $f_L$ : Volume fraction of liquid phase;  $V_m$ : Mole volume of liquid phase;  $a(i)$ : Activity of component;  $\gamma_i$ : Activity coefficient of component;  $\Delta a(N)$ : Activity gradient of nitrogen

成 CCFL 的驱动力增大, 形成速率加快。碳含量对 Ti、N 活度以及 N 活度梯度有着重要的影响。随着 C 含量的增加,  $\gamma_N$  增大,  $\Delta\alpha(N)$  也随之增加, N 逸出的驱动力增加; 与此同时,  $\gamma_{Ti}$  减小, CCFL 的形成由 Ti 扩散控制。Ekroth 等<sup>[27]</sup>也验证了上述结论, 并与<sup>[25]</sup>Gustafson 等的结果作了对比, 如图 7 所示。

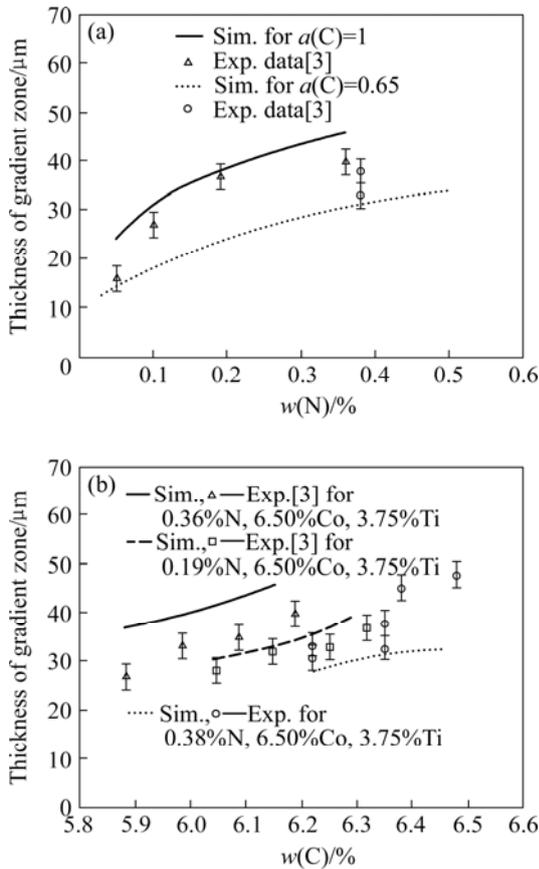


图 7 N、C 含量对 CCFL 厚度的影响<sup>[27]</sup>  
**Fig.7** Effect of contents of nitrogen and carbon on CCFL thickness<sup>[27]</sup>: (a) N content; (b) C content (Comment: Ref.[3] in figures is referred to as Ref.[25] in this paper)

Frykholm 等<sup>[29]</sup>详细地考查了不同立方相形成元素(如 Ti、Ta、Nb)的硬质合金中 C 含量对 CCFL 形成动力学和结构的影响, 成分分别为 WC-Ti(C, N)-(Ti, W)C-Co、WC-Ti(C, N)-TaC-Co 和 WC-Ti(C, N)-NbC-Co。研究表明, 对于含 Ti 立方相硬质合金: 1) 碳含量对 CCFL 的厚度有重大影响, 高 C 形成的 CCFL 厚度比低 C 大得多, 这主要归结于如上述 C 含量对 N 活度的影响; 2) 碳含量对 CCFL 边界的富 Co 幅值有重要影响, 高 C 使富 Co 幅值大为增加, 其原因是有更多的 Ti 原子朝内扩散; 3) 碳含量对 CCFL 区域的碳含量也存在影响, 低 C 合金中 CCFL 的碳含量高于高碳合金, 具有更高的碳化物体积分数。

但是, 对于含 Ta、Nb 碳化物硬质合金, 碳含量对上述因素的影响程度远比不上含 Ti 立方相合金。添加含 Nb 碳化物, 几乎没有影响, 添加含 Ta 碳化物比添加含 Nb 碳化物作用稍强, 即添加 Ta 和 Nb 到立方相中, 降低了碳含量对 CCFL 形成的影响。碳含量对含 Ti、Ta 和 Nb 这三种碳化物形成元素硬质合金的 C 活度和 N 平衡分压的计算结果如图 8 所示。从图中可以观察到: 碳含量对含 Ti 碳化物硬质合金影响最大, 最小的是含 Nb 碳化物硬质合金; 对 N 平衡分压的影响, 含 Ti 碳化物硬质合金最低, 含 Ta 碳化物硬质合金最高。

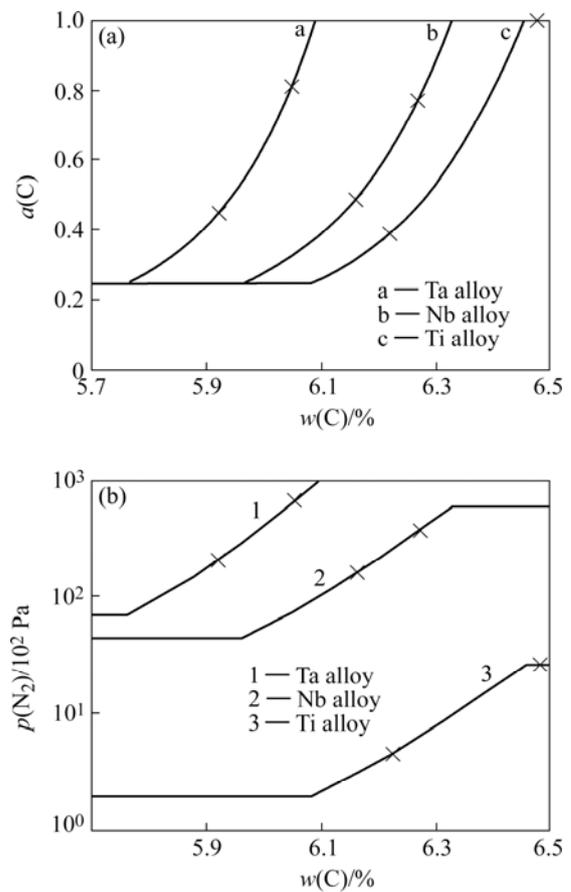


图 8 在含 Ti、Ta 和 Nb 碳化物的硬质合金中, C 含量对 C 活度和  $N_2$  平衡分压的影响<sup>[29]</sup>

**Fig.8** Effect of C content on C activity(a) and equilibrium pressure  $p(N_2)$ (b) in Ti, Ta, Nb-containing alloys<sup>[29]</sup>

### 4.3 粘结相 Co、氮化物和碳化物含量的影响

#### 4.3.1 粘结相 Co 含量对梯度形成能力的影响

在形成 CCFL 过程中, 原子的扩散是通过液相 Co 进行的。Co 的含量越高, 扩散通路的横截面积越大, 扩散通量增大, 梯度形成能力也越强。Frykholm 等<sup>[30]</sup>详细阐述了 Co 含量对梯度形成能力的影响。当 Co 的

含量低于约 4%(质量分数,下同)时,由于溶解-析出的碳氮化合物阻塞了粘结相通道,则不能形成 CCFL<sup>[24]</sup>。

#### 4.3.2 氮化物的影响

氮化物和碳化物对 CCFL 的影响与上述讨论的 N、C 含量对 CCFL 的影响既存在关联,也存在差异。在上述 N、C 对 CCFL 影响的评述中,是固定其它组元含量(如 Co、Ti、W 等)不变条件下,微调合金中的 N、C 含量。而研究组分(如 TiN、TiC、Co 等)对 CCFL 的影响,通常组分的相对含量会发生变化,因此,它们对 CCFL 的影响常常是多个因素影响的结果。

Ti(C, N)或 TiN 是形成 CFL 提供 N 原子的基本成分。尽管文献[26]中报道了含氮化合物并非是必要的,但组分中添加氮化合物,其 CCFL 形成能力要强得多,因此,主要研究工作依然集中在含氮化合物的硬质合金上。

作为实验现象, Suzuki 等<sup>[20]</sup>最先考察 TiN 对梯度厚度形成的影响。固定 Co 的体积分数为 16.4%,当 TiN 量约小于 1%(质量分数,下同)时,厚度随其量的增加而增加;超过 1%时,厚度  $x$  随其量的增加而减小。张武装等<sup>[42]</sup>采用较高含量的 Ti(C, N),研究结果表明,CCFL 厚度随 Ti(C, N)含量增加而略有减小。

从上述的各种梯度形成动力方程中均可以看出,CCFL 厚度的平方与  $[[N]_b - [N]]_s$  呈正比。当氮化物含量从 0 逐渐增加,  $[N]_b$  也增加, CCFL 形成能力增强, CCFL 厚度增加。由于 N 在粘结相的溶解度有限(实际很小),当达到饱和时,此时的 CCFL 形成能力最强。继续增加含氮化合物,未溶解的氮化物一方面成为扩散路径上的障碍,另一方面,要得到无立方相区域,需要延长扩散时间,让未溶解的氮化物溶解和扩散离开此区域,因此,CCFL 形成能力反而减弱。

#### 4.3.3 碳化物的影响

在制备 CCFL 梯度结构硬质合金中,主要研究的是 WC-TiN/Ti(C, N)-(Ti, W)C-Co 合金体系,碳化物使用复式(Ti, W)C,而 TiC、TaC 和 NbC 等立方碳化物(NaCl 结构)也是经常加入的组分。研究表明,在原料中加入 TiC、TaC 和 NbC,也能形成 CCFL。在烧结过程中, Ta、Nb 原子和 Ti 原子一样,也要发生朝内的扩散,以立方相形式存在于 CCFL 的边界区。

Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>采用固定 TiN 的含量(1.5%)、改变 TiC 和 TaC-NbC 含量的方法,研究了 TiC 和 TaC-NbC 含量对 CCFL 厚度的影响。研究表明,当 Ti 摩尔分数超过约 4%后,随着 Ti 摩尔分数的上升,CCFL 层厚度急剧下降。这是因为当 Ti 原子增多,在一定的 CCFL 厚度内需要扩散出去的 Ti 原子数量增

加;另一方面,析出立方相碳化物的体积分数也增加,从而减少了扩散的横截面积。

加入 TaC 和 NbC 的体系中, Ta、Nb 元素会降低 CCFL 的形成能力。在 1 400 °C 时 TiC、TaC 和 NbC 在粘结相 Co 中的溶解度分别为 1.5%、3%和 6%(摩尔分数)<sup>[43]</sup>, TaC 和 NbC 优先溶解在粘结相中,使粘结相中的 Ti 浓度降低, Ti 原子迁移的驱动力减弱。因此,以 TaC 和 NbC 替换 TiC, CCFL 厚度会更小。

Yohe<sup>[26]</sup>研究了无氮硬质合金的 CCFL 形成问题,研究表明:在硬质合金中不引入氮化物和碳氮化合物或氮气源的情况下,仍然能够形成 CCFL。这是一个非常重要的发现,为揭示 CCFL 形成机理提供了一个新的佐证。比较发现,添加 TiC 比添加(Ti, W)C 更容易形成 CCFL,但在 TiN 存在的情况下,这种差异会消失。

Frykholm 等<sup>[29]</sup>探讨 TiC、TaC 和 NbC 对基体和 CCFL 层的组织、厚度、相和元素分布的影响,尽管由于在 3 种合金中 N 浓度存在差异,不能评价这 3 种碳化物对 CCFL 形成能力的影响,但仍揭示了在梯度烧结过程中, Ta 和 Nb 原子向体内扩散,对 CCFL 边界区域的相体积分数存在影响。添加 NbC,在 CFL 边界区域有最大的 Co 消耗和最大的立方相体积分数, TaC 对上述的影响程度甚小,而 TiC 的影响居中。

在含 TaC 和 NbC 合金的梯度烧结过程中, Ta、Nb 原子将朝内迁移,但迁移的驱动力问题,从热力学和动力学上依然没有得到解释。目前已确认 Ti 原子朝内迁移的驱动力来源于氮逸出形成的 Ti 原子浓度(活度)梯度和 Ti 原子与内部高氮强烈的热力学偶合,但 Ta、Nb 与 N 之间是否也存在这种热力学偶合,则需要进一步的考证。

## 5 结论

CCFL 动力学理论研究自 1981 年由 Suzuki 等<sup>[20]</sup>开创以来,经过众多学者的发展和完善,已有近 30 多年的历史。但这些理论模型只能半定量或定性地说明或讨论实验结果,并且模型中包含的影响参量也不尽相同。有些重要的参量,如 C 含量(或活度),对 CCFL 长大速度的影响没有包含在模型参量中,只能通过其它参量间接反映。如 Gustafson<sup>[25]</sup>的模型中, C 含量(或活度)是通过氮和钛活度间接施加影响。这种结果是基于两个方面的困难: W-Ti-(Ta)-(Nb)-C-N-Co/Ni 多组元系统的冶金反应复杂性和缺乏相应的热力学相图。

WC-TiN-TiC-Co 冶金反应非常复杂,通过 Ti(C, N)

基金属陶瓷的研究工作, 已基本揭示冶金反应过程、显微组织特征、显微组织的形成机理和 C、N 元素及第二类碳化物对组织和性能的影响等<sup>[44-49]</sup>。目前欧洲在硬质合金和金属陶瓷方面广泛使用的 Thermo-Calc 热力学软件<sup>[28, 50]</sup>经过不断的升级, 已具备如 Gustafson 等<sup>[25]</sup>引用的 Co-N、Co-Ti-C、Ti-W-C、Ti-C-N 和 Ti-W-C-N 等系统的热力学数据, 但仍缺乏形成 CCFL 真实 Ti-W-C-N-Co 五元系统的数据。因此, 在合金系统热力学的描述上就会存在偏差和不足, 影响理论模型的预测能力。

由于上述原因, Suzuki 等<sup>[20]</sup>和 Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>在热力学上将实际系统简化为理想系统, 用组元浓度代替活度。King 等<sup>[51-52]</sup>已证明即使是单一的 Ti(C, N), 其固溶体也与理想溶液之间存在差异, 所以他们的理论模型结果必然会带来原理上的偏差。虽然 Schwarzkopf 等<sup>[24]</sup>和 Ekroth 等<sup>[27]</sup>用真实溶液的活度描述热力学体系, 但由于缺乏必要的热力学数据和相图, 也只能定性地说明 CCFL 的长大速度。

尽管 Ekroth 等<sup>[27]</sup>在扩散动力学的模拟方面获得了相当的成功, 但在这个过程中, 他们作了很多的近似处理。迄今, 仍缺乏 W、Ti、Ta、Nb、C、N 元素在粘结相 Co、Ni 中的扩散系数等动力学研究的基础数据<sup>[27]</sup>。

因此, 本文作者认为, 为加强动力学模型的预测能力, 未来的工作应集中在获取真实合金系统的热力学相图和扩散动力学数据。

## REFERENCES

- [1] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. *Prog Mater Sci*, 2003, 48: 57-170.
- [2] 高见, 李建平, 马文存, 沈保罗, 高升吉, 易勇. WC 基硬质合金 CVD 涂层的组织与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(2): 331-333.  
GAO Jian, LI Jian-ping, MA Wen-cun, SHEN Bao-luo, GAO Sheng-ji, YI Yong. Structure and properties of WC-based hard metal coating by CVD[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(2): 331-333.
- [3] 陈利, 吴恩熙, 尹飞, 王社权, 汪秀全. (Ti, Al)N 涂层的微观组织和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(2): 279-283.  
CHEN Li, WU En-xi, YIN Fei, WANG She-quan, WANG Xiu-quan. Microstructure and properties of (Ti, Al)N coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(2): 279-283.
- [4] 龙震海, 王西彬, 刘志兵. (Ti, Al)N 涂层硬质合金刀具高速铣削 30CrNi4MoV 钢时的磨损机理[J]. *北京理工大学学报*, 2004, 24(11): 942-946.  
LONG Zhen-hai, WANG Xi-bin, LU Zhi-bing. Wear mechanism of (Ti, Al)N coated carbide tools on high speed milling of 30CrNi4MoV alloy steel[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004, 24(11): 942-946.
- [5] 韩桂泉, 胡喜兰. TiN 涂层硬质合金刀具切削高锰钢的磨损破损研究[J]. *硬质合金*, 2005, 22(2): 100-103.  
HAN Gui-quan, HU Xi-lan. Wear and fracture mechanism of TiN coated carbide tool for Austenitic manganese steel cutting[J]. *Cemented Carbide*, 2005, 22(2): 100-103.
- [6] 尹飞, 陈康华, 王社权. 基体的梯度结构对涂层硬质合金性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2005, 36(5): 776-779.  
YIN Fei, CHEN Kang-hua, WAN She-quan. Influences of functionally graded structure of substrate on performance of coated cemented carbide[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2005, 36(5): 776-779.
- [7] 张武装, 刘咏, 贺跃辉, 羊建高, 龙郑易. 具有梯度结构的涂层硬质合金刀片[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(5): 757-762.  
ZHANG Wu-zhang, LIU Yong, HE Yue-hui, YANG Jian-gao, LONG Zheng-yi. Coated cemented carbide with gradient structure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(5): 757-762.
- [8] Chen L, Lengauer W, Dreyer K. Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2000, 18(2): 153-161.
- [9] Fischer-Udo K R, Hartzell E T, Akerman Jan G H. Cemented carbide body used preferably for rock drilling and mineral cutting[P]. USA 4743515. 1988.
- [10] 张力, 陈述, 熊湘君. 双相结构功能梯度 WC-Co 合金的微观组织结构与小负荷维氏硬度[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(8): 1194-1199.  
ZHANG Li, CHEN Shu, XIONG Xiang-jun. Microstructure and Vickers hardness of functionally graded WC-Co cemented carbide with dual phase structure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(8): 1194-1199.
- [11] Liu Y, Wang H B, Long Z Y, Liaw P K, Yang J G, Huang B Y. Microstructural evolution and mechanical behaviors of graded cemented carbides[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 426: 346-354.
- [12] 羊建高, 王海兵, 刘咏, 张林秋, 李芳, 龙郑易. 碳含量对矿用硬质合金梯度结构形成的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 424-428.  
YANG Jian-gao, WANG Hai-bing, LIU Yong, ZHANG Lin-qiu, LI Fang, LONG Zheng-yi. Influence of carbon content on formation of gradient structure of cemented carbide for mining[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 424-428.
- [13] Upadhyaya A, Sarashy G, Wagner G. Advances in sintering hard metals[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 499-506.
- [14] Tsuda K, IKegaya A, Isobe K, Kitagawa N, Nomura T.

- Development of functionally graded sintered hard materials[J]. Powder Metallurgy, 1996, 39(4): 296–300.
- [15] Nomura T, Moriguchi H, Tsuda K, Isobe K, Ikegaya A, Moriyama K. Material design method for the functionally graded cemented carbide tool[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17(6): 397–404.
- [16] Lengauer W, Dreyer K. Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs)[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 24(1/2): 155–161.
- [17] Königshofer R, Eder A, Lengauer W, Dreyer K, Kassel D, Hans-Werner Daub H W, van den Berg H. Growth of the graded zone and its impact on cutting performance in high-pressure nitrogen modified functionally gradient hardmetals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366(1/2): 228–232.
- [18] 张武装, 刘咏, 王海兵, 龙郑易. 烧结方式对硬质合金梯度结构和性能的影响[J]. 硬质合金, 2004, 21(4): 193–196.  
ZHANG Wu-zhuang, LIU Yong, WANG Hai-bing, LONG Zheng-yi. The effect of sintering methods on structure and properties of graded cemented carbides[J]. Cemented Carbide, 2004, 21(4): 193–196.
- [19] 羊建高, 王海兵, 刘咏. 用于涂层的梯度硬质合金基体的制备方法与梯度形成机理[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(5): 295–299.  
YANG Jian-gao, WANG Hai-bing, LIU Yong. Fabrication methods and formation mechanism of surface gradient zone of cemented carbide[J]. Powder Metallurgy Technology, 2003, 21(5): 295–299.
- [20] Suzuki H, Koji H, Yasuro T. Beta-free layer formed near the surface of vacuum-sintered WC-beta-Co alloys containing nitrogen[J]. Trans Jpn Inst Met, 1981, 22(11): 758–764.
- [21] Dreyer K, Kassel D, Daub H W, van den Berg H, Lengauer W, Garcia J, Ucakar V. Functionally graded hardmetals and cermets preparation, performance and production scale up[C]//Kneringer G, Rodhammer P, Wildner H. Proc. 15th International Plansee Seminar. Reutte, Austria: Plansee AG, 2001: 768–783.
- [22] Lengauer W, Dreyer K. Functionally graded hardmetals [J]. J Alloys Compd, 2002, 338: 194–212.
- [23] CHEN Li, WU En-xi, EN Fei, LI Jia.. Effects of gradient structure on the microstructures and properties of coated cemented carbides[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(4): 363–367.
- [24] Schwarzkopf M, Exner H E, Fischmeister H F. Kinetics of compositional modification of (W, Ti)C-Co alloy surface[J]. Mater Sci Eng A, 1988, 105/106: 225–231.
- [25] Gustafson P, Östlund Å. Binder-phase enrichment by dissolution of cubic carbides[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1993–1994, 12: 129–136.
- [26] Yohe W C. The development of cubic-carbide-free surface layers in cemented carbides without[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1993–1994, 12: 137–144.
- [27] Ekroth M, Frykholm R, Lindholm M, Andrén H O, Ågern J. Gradient zones in WC-Ti(C, N)-Co-based cemented carbides-experimental study and computer simulations[J]. Acta Mater, 2000, 48: 2177–2185.
- [28] Frykholm R, Andrén H O. Development of the microstructure during gradient sintering of a cemented carbide[J]. Mater Chem Phys, 2001, 67: 203–208.
- [29] Frykholm R, Ekroth M, Jansson B, Andrén H O, Ågern J. Effect of cubic phase composition on gradient zone formation in cemented carbides[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2001, 19: 527–538.
- [30] Frykholm R, Ekroth M, Jansson B, Ågern J, Andrén H O. A new labyrinth factor for modelling the effect of binder volume fraction on gradient sintering of cemented carbides[J]. Acta Mater, 2003, 51: 1115–1121.
- [31] Zhang S Y. Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties[J]. Mater Sci Eng, A, 1993, 163(1): 141–148.
- [32] Chen L M, Lengauer W, Ettmayer P. Fundamentals of liquid sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides(FGCC)[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2000, 18: 307–322.
- [33] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.  
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Inorganic thermodynamic data book[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [34] Ettmayer P, Kolaska H, Dreyer K. Effect of sintering atmosphere on the properties of cermets[J]. Power Metall Int, 1991, 23(4): 224–229.
- [35] Andrén H O. Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets[J]. Mater Chem Phys, 2001, 67: 209–213.
- [36] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, Dreyer K. Ti(C, N) Cermets—metallurgy and properties[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1995, 13: 343–351.
- [37] Larsson C, Odén M. Hardness profile measurements in functionally graded WC-Co composites[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 382: 141–149.
- [38] Nemeth B J, Grab G P. Preferentially binder enriched cemented carbide bodies and method of manufacture[P]. US 4610931, 1986.
- [39] Fujimoro N, Tobioka M, Asai T, Yamamoto T, Miyake M. Sintered hard metal and the method for producing the same[P]. US 4279651, 1981.
- [40] Tracey V A. Nickel in hardmetals[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1992, 11: 137–149.
- [41] Andersson J O, Helander H, Hdghmd H, Shi P F, Sundman B. Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science[J]. Calphad, 2002, 26(2): 273–312.
- [42] 张武装, 刘咏, 贺跃辉, 王海兵. Ti(CN)含量对硬质合金梯

- 度结构和性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(2): 28-30.
- ZHANG Wu-zhuang, LIU Yong, HE Yue-hui, WANG Hai-bing. Effect of Ti (CN) content on the gradient structure and properties of cemented carbides[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005, 33(2): 28-30.
- [43] Upadhyaya G S. Materials science of cemented carbide-an overview[J]. Mater Des, 2001, 22(6): 483-489.
- [44] Wally P, Ettmayer P, Lengauer W. Ti-Mo-C-N system: Stability of the (Ti, Mo)(C, N)<sub>1-x</sub> phase[J]. J Alloys Compd, 1995, 228(1): 96-101.
- [45] Lindahl P, Gustafson P, Rolander U, Stals L, Andrén H O. Microstructure of model cermets with high Mo or W content[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1999, 17: 411-421.
- [46] Yoshimur H, Sugizawa T, Nishigaki K, Doi H. Reaction occurring during sintering and the characteristics of TiC-20TiN-15WC-10TaC-9Mo-5.5Ni-11Co cermet[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1983, 2(4): 170-174.
- [47] Kim E S, Kang S H. Precipitation phenomena in MC-Ni-Co cermet systems[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 405-410.
- [48] Zackrisson J, Rolander U, Andrén H O. Development of cermet microstructure during sintering[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 86(32): 85-94.
- [49] FENG Ping, XIONG Wei-hao, YU Li-xi, ZHENG Yong, XIA Yang-hua. Phase evolution and microstructure characteristics of ultrafine Ti(C, N)-based cermet by spark plasma sintering[J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2004, 22: 133-138.
- [50] Chung H J, Shim J H, Lee D N. Thermodynamic evaluation and calculation of phase equilibria of the Ti-Mo-C-N quaternary system[J]. J Alloys Compd, 1999, 282: 142-148.
- [51] King S. Stability of N in Ti(C, N) solid solutions for cermet applications[J]. Powder Metall, 1997, 40(2): 139-142.
- [52] Jung I J, King S. A study of the characteristics of Ti(C, N) solid solutions[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 87-90.

(编辑 李向群)