

# 渗碳时间对梯度硬质合金显微组织和抗弯强度的影响

龙郑易<sup>1,2</sup>, 刘咏<sup>1,2</sup>, 贺跃辉<sup>1</sup>, 肖逸锋<sup>1</sup>, 周永贵<sup>2</sup>, 李芳<sup>2</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 自贡硬质合金有限责任公司, 自贡 643011)

**摘要:** 采用预烧结-后续渗碳的方法制备钴相呈梯度分布的硬质合金, 通过对试样显微组织的观察和抗弯强度的测试, 研究渗碳时间对梯度硬质合金显微组织和抗弯强度的影响。结果表明: 试样富钴层钴相含量随渗碳时间的延长而增加, 试样的抗弯强度随渗碳时间出现了峰值现象, 即当渗碳时间少于 140 min 时, 试样的抗弯强度随渗碳时间的增加而增加, 在渗碳处理 140 min 时出现最大值, 当渗碳 160 min 后, 试样的抗弯强度开始下降。分析认为, 富钴层中金属钴的良好塑性变形能力能有效地吸收来自外部裂纹扩展的能量, 提高合金的抗弯强度, 同时当渗碳时间过长时(超过 140 min), WC 与  $\eta$  相晶粒出现了聚集长大, 造成钴相分布不均匀, 并局部形成 Co 池, 导致试样抗弯强度的下降。对于直径为 10 mm 的矿用梯度球齿, 其合理的渗碳时间应控制在 120~140 min。

**关键词:** 硬质合金; 梯度结构; 渗碳; 显微组织; 抗弯强度

中图分类号: TF125.3

文献标识码: A

## Effects of carburizing time on microstructure and transverse rupture strength of graded cemented carbides

LONG Zheng-yi<sup>1,2</sup>, LIU Yong<sup>1,2</sup>, HE Yue-hui<sup>1</sup>, XIAO Yi-feng<sup>1</sup>, ZHOU Yong-gui<sup>2</sup>, LI Fang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zigong Cemented Carbide Co. Ltd., Zigong 643011, China)

**Abstract:** Effects of carburizing time on microstructure and transverse rupture strength of cemented carbide with gradient cobalt structure fabricated by pre-sintering-carburizing process were studied by optical microscopy and transverse rupture strength test. The results show that the cobalt content in the Co-rich layer increases with prolonging carburizing time, the transverse rupture strength of samples increases when carburizing time is less than 140 min and the maximum appears at 140 min. The transverse rupture strength increases efficiently because of the tough Co-rich layer in samples. The distinct decreasing of the transverse rupture strength carburized for more than 140 min is ascribed to the grain growth of WC and  $\eta$  phase. The reasonable carburizing time should be controlled in 120–140 min for the  $d$  10 mm samples.

**Key word:** cemented carbide; gradient structure; carburizing; microstructure; transverse rupture strength

硬质合金是一种以难熔金属化合物(WC、TaC、TiC、NbC 等)为基体, 以过渡族金属(Co、Fe 和 Ni)为粘结相, 采用粉末冶金方法制备的金属陶瓷工具材

料<sup>[1-2]</sup>。传统的硬质合金钻具是通过钎焊工艺将硬质合金球齿与钢铁基体焊接在一起, 由于硬质合金与基体的热膨胀系数相差较大, 在高速凿岩工作时钻具周围

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50323008)

收稿日期: 2006-04-19; 修订日期: 2006-11-29

通讯作者: 刘咏, 教授; 电话: 0731-8830406; E-mail: yonliu@mail.csu.edu.cn

会产生很大应力,因此要求硬质合金具有很好的韧性。但硬质合金的硬度与强度、韧性与耐磨性能之间存在着矛盾,提高强度与韧性的同时却会降低其硬度与耐磨性<sup>[3-6]</sup>。功能梯度材料的出现,为解决传统硬质合金中存在的上述问题提供了有效的途径<sup>[7-8]</sup>。这类合金在组织结构上呈现出钴的梯度分布,即合金的最外层为低于合金名义钴含量的贫钴层,中间层为高于合金名义钴含量的富钴层,芯部为 WC-Co- $\eta$ 三相显微组织。由于表层 WC 含量较高,故合金具有高的耐磨性;而合金的中间层的钴含量较高,因此具有很好的韧性,在凿岩过程中硬质合金在破坏之前能够承受更高的载荷。因此,其使用寿命为同类传统硬质合金的 3~5 倍<sup>[8-9]</sup>。由于本文作者通过预烧结-后续渗碳的方法制备梯度硬质合金,研究渗碳时间对梯度硬质合金显微组织和抗弯强度的影响。

## 1 实验

要通过预烧结-后续渗碳的方法制备梯度硬质合金,首先要制备出含  $\eta$  相弥散分布的基体。通过添加纯钨粉的方法来降低合金中的总碳含量,而且碳化钨粉也选择低于正常碳含量的碳化钨粉末原料,原料物理性能参数与质量配比列于表 1。配料后通过酒精湿磨 24 h,混料后取少量粉末进行化学分析,结果表明混合料的总碳含量为 5.23%,钴含量为 5.9%。掺蜡制粒后压制成  $d10\text{ mm}$  的矿用球齿样和标准抗弯强度样,然后将样品在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下脱蜡,脱蜡后随炉继续升温进行预烧结,烧结温度为  $1420\text{ }^\circ\text{C}$ ,烧结时间为 90 min,样品冷却后再置于石墨粒度约  $70\sim 250\text{ }\mu\text{m}$  的烧舟内,在氢气气氛下进行渗碳处理。前期的研究<sup>[9-10]</sup>表明,渗碳处理的温度在  $1400\sim 1420\text{ }^\circ\text{C}$  最为合适。本实验选择渗碳温度为  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ,渗碳时间分别为 80、100、120、140 和 160 min。

渗碳处理后试样在 WE-100B 液压式万能实验机上进行抗弯强度检测,再用线切割将断裂试样的断口

表 1 原料粉末的物理性能参数与配比

Table 1 Physics property and proportions of raw powders

Raw powder	Carbon content w/%	Particle size/ $\mu\text{m}$	w/%
WC	5.84	2.37	89.9
Co		2.20	6.0
W		1.12	4.1

切除,将切割面磨平抛光,并用含 10%铁氰化钾和 10%氢氧化钠的等体积混合溶液进行腐蚀,在德国 Leitz 公司生产的 MM6 型光学显微镜下进行显微组织观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 渗碳时间对合金显微组织的影响

由于合金的碳含量 (5.23%) 低于 YG6 类硬质合金的正常碳含量 (5.76%),在基体内会形成缺碳的  $\eta$  相(一般为  $\text{M}_6\text{C}$  或  $\text{M}_{12}\text{C}$  型)<sup>[11]</sup>。图 1 所示为试样在  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  预烧结 90 min 后的显微组织。基体内部的 WC-Co- $\eta$  三相组织呈均匀分布,图中呈黑色的为  $\eta$  相,其晶粒大小约  $2\text{ }\mu\text{m}$  左右,且在  $\eta$  相生成处未能明显看到 Co 相存在。这是因为试样在烧结过程中, $\eta$  相的形成可认为是 WC、Co 与添加的纯钨发生如下所示的化学反应<sup>[11-12]</sup>:



在  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  的烧结温度下,粘结相 Co 全部转为液相,部分 WC 与 W 会溶解在液相 Co 中。根据上述化学反应, $\eta$  相会先在液相 Co 中形成,且当  $\eta$  相存在时,WC 在 Co 中的溶解度会迅速增加<sup>[13-15]</sup>。由于  $\eta$  相在 Co 中的溶解度较低, $\eta$  相会在从液相中析出,并随着反应的进行,析出量不断增加,液相 Co 不断被消耗,因此在  $\eta$  相形成的区域未能看到明显的 Co 相。根据上述化学反应式还可以得知,基体内  $\eta$  相生成量取决于合金中的碳含量与纯钨粉的添加量。

图 2 所示为预烧结试样在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  渗碳 120 min 后横断面抛光试样的低倍 SEM 组织。由图可以看出,渗碳处理后合金的横断面可以分为 3 个区域,即表面

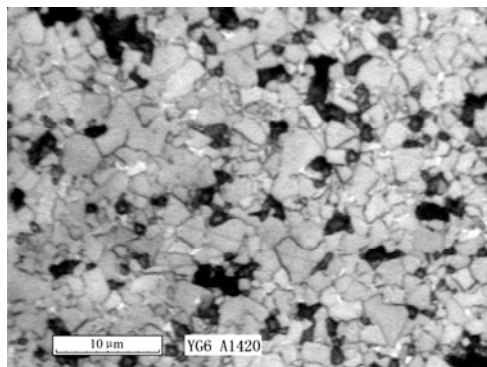


图 1  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后渗碳前试样的显微组织

Fig.1 Microstructure of sample pre-sintered at  $1420\text{ }^\circ\text{C}$

区、中间富钴区和芯部。图3~5所示为预烧结试样在1400℃下进行渗碳处理后断面不同位置的显微组织，渗碳时间分别为80、120和160 min。由图可以看出，渗碳处理后的试样中的Co相分布、WC晶粒及 $\eta$ 相都发生了变化：基体中间 $\eta$ 相明显减少或消失，形成了富钴层；同时随着渗碳时间的延长，WC及 $\eta$ 相晶粒出现不同程度的聚集长大，且局部形成钴池。

由于试样表层附近的碳势较高，试样表层WC-Co- $\eta$ 的共晶温度会低于内部的共晶温度<sup>[14]</sup>，因此在1420℃的渗碳温度下，试样表层会先出现液相Co，

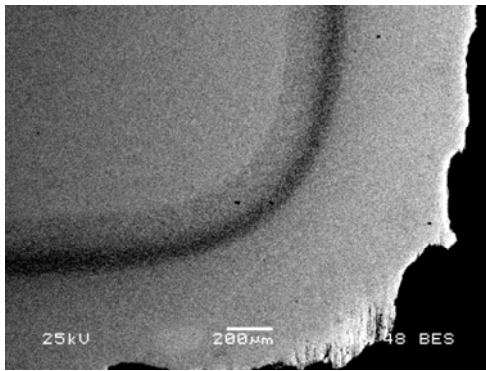


图2 1400℃渗碳120 min合金的低倍组织

Fig.2 SEM image in BSE mode of samples carburized at 1400℃ for 120 min

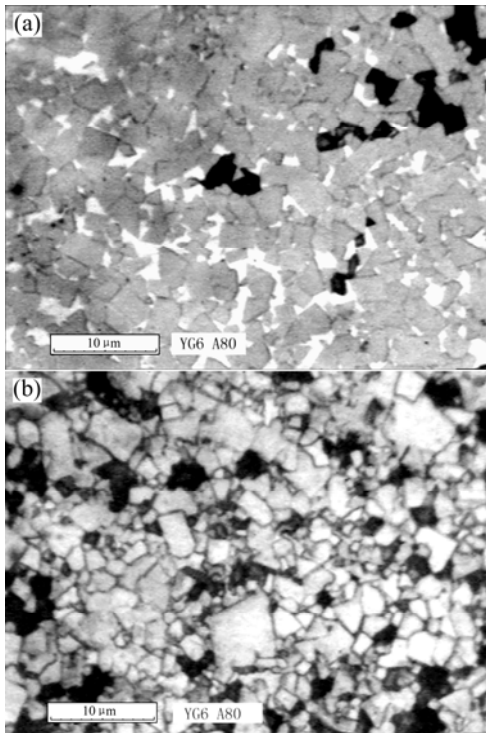


图3 1400℃渗碳80 min合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of samples carburized at 1400℃ for 80 min: (a) Co-rich layer; (b) Core

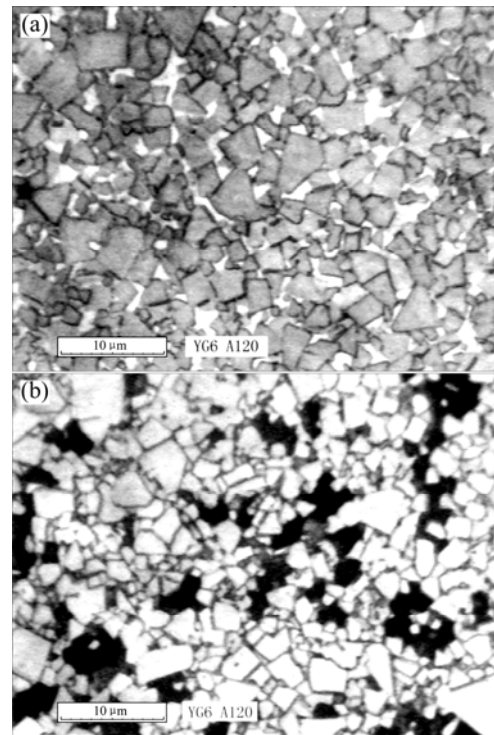


图4 1400℃渗碳120 min合金的显微组织

Fig.4 Microstructures of samples carburized at 1400℃ for 120 min: (a) Co-rich layer; (b) Core

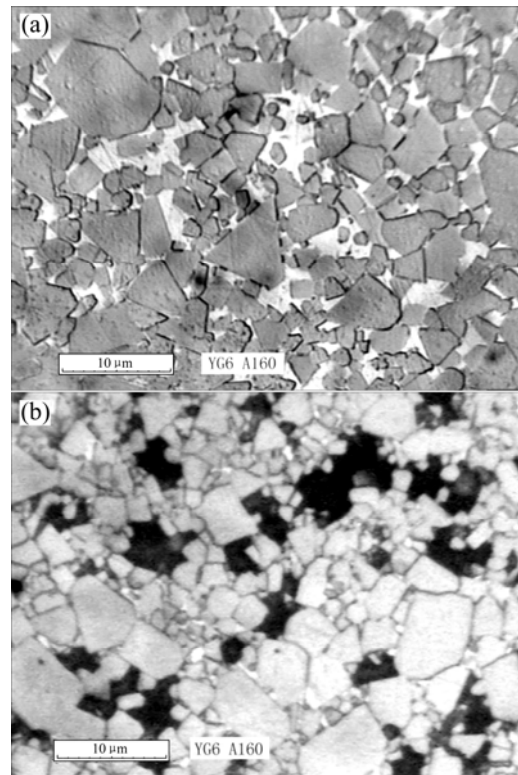


图5 1400℃渗碳160 min合金的显微组织

Fig.5 Microstructures of samples carburized at 1400℃ for 160 min: (a) Co-rich layer; (b) Core

液相 Co 的存在会加速碳原子的扩散, 碳原子会通过液相 Co 与溶解在液相中的  $\eta$  相先发生如下化学反应:



反应所生成的 Co 以液相游离出来。随着碳原子的不断渗入, 反应进一步进行,  $\eta$  相由表及里逐渐消失, 液相量不断增加, 反应生成的 W 原子和 C 原子通过溶解析出机制以平衡 WC 的方式析出并依附在附近未溶解的 WC 晶粒上。由于液相中碳势气氛的存在, 此时  $\eta$  相不能稳定存在<sup>[16]</sup>, 倾向于与溶解在液相中的碳原子进行反应, 因此从表层到芯部,  $\eta$  相会不断在液相中溶解并与液相中的碳原子反应, 游离出来的液相 Co 又进一步溶解试样内部的  $\eta$  相, 同时在表层碳势的作用下, W 原子与表层 C 原子之间的结合趋势增加, 因此 W 原子向表层进行迁移, 反应生成的 WC 不断在表层的 WC 晶粒上析出长大, 由于内部 W 向表层迁移, 出现大量空位由液相 Co 填补, 从而在合金内 WC+Co 两相区与 WC+Co+ $\eta$  三相区的中间带形成富钴层。

## 2.2 渗碳时间对合金抗弯强度的影响

在对合金试样进行抗弯强度检测后得出合金抗弯强度随渗碳时间的关系如图 6 所示。可以看出, 试样的抗弯强度随渗碳时间的延长出现了峰值: 在渗碳前期, 合金的抗弯强度随着渗碳时间的延长而增加, 在渗碳时间为 140 min 时达到最大值 1 850 MPa 左右; 当渗碳时间为 160 min 时, 试样的抗弯强度开始下降。对于同一预烧结试样, 随着渗碳时间的增加, 渗入的

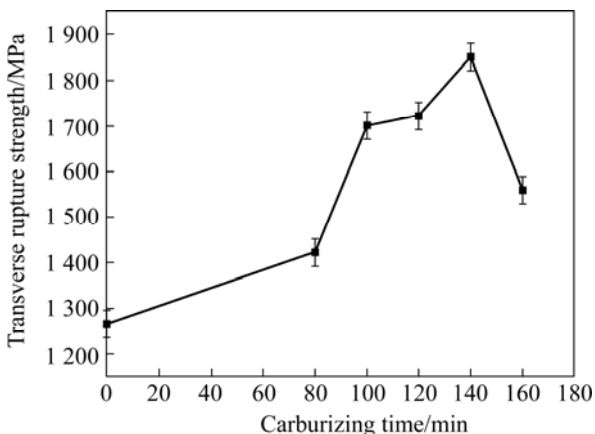


图 6 试样抗弯强度随渗碳时间的变化

Fig.6 Effect of carburizing time on transverse rupture strength

碳量增加,  $\eta$  相的分解量增加, 游离出的液相 Co 量也相应的增加, 因此富 Co 层的范围不断增加。金属钴作为粘结相, 具有非常好的韧性, 在试样断裂的过程中, 富钴层中的钴相通过良好的塑性变形吸收来自裂纹扩展的大量能量, 有效阻止裂纹向内部进一步扩展, 防止试样过早断裂, 从而可提高试样的强度。富钴层的厚度越厚, 对来自裂纹扩展的能量的吸收能力越强, 合金的强度越高。因此在渗碳早期, 合金的抗弯强度随渗碳时间的延长而增加。

随后对合金的显微组织再进行仔细观察, 发现合金内 WC 晶粒和  $\eta$  相随着渗碳处理时间的延长出现了聚集长大。WC 晶粒由渗碳前的 3  $\mu\text{m}$  左右长大到渗碳处理 160 min 后的 8  $\mu\text{m}$  左右,  $\eta$  相晶粒从渗碳前的 2  $\mu\text{m}$  左右长大到渗碳处理 160 min 后 7  $\mu\text{m}$  左右, 且在图 4(a)中可以明显观察到粗大的 WC 晶粒, 同时局部有 Co 池形成; 在图 4(b)中黑色的  $\eta$  相明显聚集在一起, 对于低钴类硬质合金, 这些现象都会损害合金性能。这是因为 WC 晶粒长大后, WC 晶粒之间的接触增加, 粘结相 Co 的分布不均匀; 而 Co 相分布的不均又降低了 Co 相的平均自由程, 有效形变范围减少, 因此合金抵抗外部载荷的能力减弱, 强度下降; 此外, 合金内部的  $\eta$  相与 WC 晶粒的聚集也会降低芯部结构的强度。因此, 对于不同尺寸的合金应选择合理的渗碳时间, 对于本研究中的  $d10$  mm 矿用球齿, 其合理的渗碳时间应控制在 120~140 min。

## 3 结论

- 1) 通过预烧结-后续渗碳的方法制备了钴相呈梯度分布的硬质合金, 研究发现合金内富钴层中的钴含量随渗碳时间的延长而增加。
- 2) 合金内 WC 晶粒与  $\eta$  相都随渗碳时间的延长而出现聚集长大, 当渗碳时间过长时, 合金内局部有钴池形成。
- 3) 合金抗弯强度随着渗碳时间的延长出现了峰值, 在渗碳处理 140 min 时出现了最大抗弯强度值。在渗碳处理 160 min 后合金的抗弯强度出现下降, 分析认为是由于合金内 WC 与  $\eta$  相的晶粒长大所导致。
- 4) 采用预烧结-渗碳法制备梯度硬质合金, 要根据产品的尺寸选择合理的渗碳时间, 对于本研究中的  $d10$  mm 矿用球齿, 其合理的渗碳时间应控制在 120~140 min。

## REFERENCES

- [1] Bhaumik S K, Upadhyaya G S, Vaidya M L. Full density processing of complex WC-based cemented carbides[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, 58(1): 45–52.
- [2] Upadhyaya G S, Sarashy D, Wagner G. Advances in sintering hard metals[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 499–506.
- [3] Prakash L J. Application of fine-grained tungsten carbide based cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory & Hard Materials*, 1995, 13(5): 257–264.
- [4] Mills B. Recent development in cutting tool materials[J]. *Journal of Processing Technology*, 1996, 56(1/4): 16–23.
- [5] Upadhyaya G S. Materials science of cemented carbides-an overview[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 483–489.
- [6] Zhigang Zak Fang. Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2005, 23(2): 119–127.
- [7] Larsson C, Odén M. Hardness profile measurements in functionally graded WC-Co composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 382: 141–149.
- [8] Upadhyaya A, Sarathy D, Wagner G. Advances in alloy design aspects of cemented carbides[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 511–517.
- [9] 王海兵. 梯度结构硬质合金的制备及梯度形成机理分析[D]. 长沙: 中南大学, 2004.  
WANG Hai-bing. Fabrication of Gradient Cemented Carbide and the Theory Analysis of the Formation of Gradient Structure[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [10] 羊建高, 王海兵, 刘咏, 等. 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, et al. 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.
- [11] 吴恩熙, 严武华, 曾青.  $\eta$ 相均匀分布的WC-Co硬质合金制造方法[J]. *硬质合金*, 2004, 21(3): 149–152.  
WU En-xi, YAN Wu-hua, ZENG Qing. A method for the formation of cemented carbide WC-Co with  $\eta$  phase uniform distribution [J]. *Cemented Carbide*, 2004, 21(3): 149–152.
- [12] Frisk K, Bratberg J, Markström A. Thermodynamic modeling of the  $M_6C$  carbide in cemented carbide and high-speed steel[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2005, 29(2): 91–96.
- [13] Penrice T W. Some characteristics of the binder phase in cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1997, 15(2): 113–121.
- [14] Andrén H O. Microstructure of cemented carbides[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 491–498.
- [15] Haglund S, Ågren J W. Content in Co binder during sintering of WC-Co[J]. *Acta Materials*, 1998, 46(8): 2801–2807.
- [16] LIU Bing-hai, ZHANG Yue, OUYANG Shi-xi. Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC-Co cemented carbides[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 62(1): 35–43.

(编辑 陈爱华)