

文章编号: 1004 - 0609(2005)05 - 0757 - 06

具有梯度结构的涂层硬质合金刀片^①

张武装, 刘 咏, 贺跃辉, 羊建高, 龙郑易
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 研究了 Co 和 Ti(CN) 含量对梯度硬质合金的力学性能、梯度结构的影响。测试了梯度硬质合金刀片的切削性能。结果表明: 随着合金钴含量的增多, 合金梯度层厚度增厚, 梯度结构越明显; 合金的强度提高, 磁饱和提高, 磁力、硬度和密度减小。随着合金 Ti(CN) 含量的增多, 合金梯度层厚度有变薄的趋势; 随合金的硬度提高, 合金的强度和密度减小。切削试验表明: 具有梯度结构涂层硬质合金刀片的切削性能比无梯度结构涂层硬质合金刀片的切削性能优良。达到同一磨损高度 $h_B = 0.15$ mm 时, 前者的切削寿命较后者提高了近一倍。同时随着合金钴含量的增多, 硬质合金刀片的切削性能提高。

关键词: 硬质合金; 梯度结构; 强度; 硬度; 切削性能

中图分类号: TF 125.3

文献标识码: A

Coated cemented carbide with gradient structure

ZHANG Wu-zhuang, LIU Yong, HE Yue-hui, YANG Jian-gao, LONG Zheng-yi
(State Key Laboratory of Power Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of cobalt and Ti(CN) content on the structure and properties of graded cemented carbides was studied. The results show that, with the increase of cobalt content, the gradient structure becomes more distinct and the thickness of gradient structure increases, meanwhile, the transverse rupture strength and the magnetism saturation increases, while the hardness, coercive force and the density decrease. With the increasing Ti(CN) content, the thickness of gradient structure decreases; meanwhile, the hardness and coercive force increase, while the transverse rupture strength and the density decrease. The cutting tests demonstrate that the cutting property of the coated cemented carbide with gradient structure is much better than those without gradient structure. The severability of the forth is about one and a half of that of the later at $h_B = 0.15$ mm. Meanwhile, with the increasing cobalt content, the cutting properties increase.

Key words: cemented carbide; gradient structure; strength; hardness; cutting property

传统硬质合金的成分和性能从表到里基本上是一致的, 但存在硬度与韧性之间的矛盾。这使得传统硬质合金材料的应用受到一定的限制。采用新型材料制备技术, 通过改变硬质合金微观结构的分布特征, 从而使得材料的结构在一维、二维甚至三维的空间出现梯度变化^[1-3], 可解决硬质合金中存在的这种内部矛盾。梯度结构硬质合金是成分或组织

呈梯度分布的硬质合金^[4]。它通过成分或组织的梯度结构而实现合金良好的性能, 梯度合金制成的工具的综合使用性能明显优于传统合金^[5, 6]。为获得高性能的硬质合金切削工具材料, 可对合金进行梯度处理, 经梯度处理后的合金在其表面区域形成立方相碳化物和碳氮化物的韧性区域, 相应的粘结剂含量高于基体名义粘结剂的含量。在此合金上涂

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50323008)

收稿日期: 2004 - 11 - 22; 修订日期: 2005 - 02 - 25

作者简介: 张武装(1974 -), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张武装; 电话: 13975801389; E-mail: ghyzwz@mail.csu.edu.cn

层, 得到涂层梯度硬质合金。当涂层中形成的裂纹扩展到梯度韧性区域时, 由于其良好的塑性和韧性, 可以吸收裂纹扩展时的能量, 因此能够有效地阻止裂纹向合金内部的扩展, 提高硬质合金切削工具的使用性能^[7, 8]。

国外已有不少学者进行了梯度结构硬质合金的研究, 国内关于此类硬质合金的研究起步较晚, 研究报道不多。近几年来我国许多科研单位和企业也开始了梯度结构硬质合金的研究。

研究梯度合金的梯度结构形成机理, 工艺和成分对梯度合金的梯度结构、力学性能的影响都是十分有意义的。钴和 Ti(CN) 是含氮硬质合金中的重要成分, 研究合金中钴和 Ti(CN) 的含量对合金梯度结构和性能影响有着重要作用。本文作者通过气氛控制制备梯度结构硬质合金, 从钴和 Ti(CN) 含量对硬质合金梯度结构和性能的影响进行了一些探索性工作。

1 实验

实验混合料配比列于表 1。

表 1 硬质合金的成分配比

Table 1 Composition of cemented carbides (mass fraction, %)

Sample mark	WC	Ti(CN)	TaC	Co
FGCC-Cσ6	84.5	3.5	6	6
FGCC-Cσ8	82.5	3.5	6	8
FGCC-Cσ10	80.5	3.5	6	10
FGCC6-Ti(CN)-1	85.0	3.0	6	6
FGCC6-Ti(CN)-2	84.5	3.5	6	6
FGCC6-Ti(CN)-3	84.0	4.0	6	6

FGCC-Co: The content of Ti(CN) is the same and the content of Co is not the same. FGCC6-Ti(CN): The content of Co is the same and the content of Ti(CN) is not the same.

表 2 合金梯度处理后的物理与力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of graded cemented carbides

Sample mark	Magnetic force/ (kA · m ⁻¹)	Hardness (HRC)	Density/ (g · cm ⁻³)	Magnetic saturation/ (Gs · cm ³ · g ⁻¹)	Tensile strength/ MPa
FGCC-Cσ6	12.7	91.1	13.93	8.6	1800
FGCC-Cσ8	11.3	90.5	13.73	11.2	1810
FGCC-Cσ10	9.4	89.5	13.56	13.8	1860
FGCC6-Ti(CN)-1	12.1	90.9	14.25	8.8	1890
FGCC6-Ti(CN)-2	12.7	91.1	13.93	8.6	1800
FGCC6-Ti(CN)-3	13.5	91.3	13.79	8.4	1670

为防止烧结过程中和合金涂层时界面出现缺碳相, 配料时适当补些炭黑。将配制好的粉末分别进行混合球磨并干燥后得到成分均匀的原料粉末。

将混合料压制成压坯, 在氮气保护下于 400 °C 脱蜡后升温至 1380 °C 保温 1 h, 然后随炉冷却, 得到预烧结样品。将预烧后样品在真空下升温至 1420 °C 左右, 保温 2 h 后随炉冷却, 得到梯度处理样品。通过化学气相沉积法在烧结硬质合金表面先后涂上 Ti(CN)、Al₂O₃、TiN 3 层耐磨性涂层, 以达到硬质合金刀片所要求的高耐磨性。

对梯度硬质合金和涂层梯度硬质合金的磁力、硬度、密度、磁饱和、断裂强度等性能进行检测, 并观察合金的梯度微观组织。最后对涂层硬质合金刀片进行切削对比试验。将梯度硬质合金涂层刀片与无梯度结构涂层刀片以及瑞典山特维克公司 GC4015 牌号涂层梯度硬质合金刀片进行对比切削试验。切削对象为优质碳素钢(50# 钢), 所有切削实验在 CW61100E 机床上进行, 主偏角 K_r = 75°, 切削速度 300 m/min, 进刀量 a_p = 2.0 mm, 走刀速度 f = 0.2 mm/r。

2 结果与讨论

2.1 梯度处理后硬质合金力学性能

梯度烧结合金的磁力、硬度、密度、磁饱和、断裂强度等性能检测结果列于表 2。

从检测结果可看出, 随着合金钴含量增多, 合金断裂强度提高, 硬度、密度及磁力均减小。钴的韧性较大, 钴量增多后, 合金阻止裂纹扩展的能力增强, 宏观上就表现出更高的断裂强度。梯度结构硬质合金的强度与合金中的钴相含量、碳化钨的晶粒度、WC 晶粒的形貌、合金中的孔隙度、梯度厚度、钴相梯度分布、WC 在钴相中的固溶度以及合金中 fcc-Co 和 hcp-Co 的相对含量有关。随着钴含

量增加, 合金的抗弯强度和断裂韧性均相应增大^[9-13]。钴是韧性相, WC 是硬质相, 合金硬度降低主要原因是钴含量增加导致的, 同时钴含量增加, 合金梯度层厚度增加, 合金抗压能力降低, 所以硬度降低。WC 的密度比钴的密度大, 钴含量增多, WC 含量相应就减少, 导致合金密度减小。因为 WC 的晶粒尺寸一定, 随着钴含量的增加, 钴层厚度增厚, 所以合金磁力减小^[14]。随着合金 Ti(CN) 含量的增多, 合金断裂强度和密度减小, 硬度和磁力增大。因为 Ti(CN) 是脆性相, Ti(CN) 量增多后, 合金阻止裂纹扩展的能力降低, 宏观上就表现

出更低的断裂强度。WC 的密度比 Ti(CN) 的密度大, Ti(CN) 含量增多, WC 含量相应就减少, 导致合金密度减小。Ti(CN) 质硬, Ti(CN) 的含量越多, 合金抗压能力越大, 所以硬度提高。因为 WC 的晶粒尺寸一定, 随着 Ti(CN) 含量的增加, 钴相分布越均匀, 钴层厚度变薄, 所以合金磁力增大。

2.2 梯度处理后硬质合金的微观组织

梯度处理后合金金相照片如图 1 所示。图中黑色相为钴的固溶体, 灰色相为碳化钨相, 灰色相为 η 相。照片右边为合金的表面。

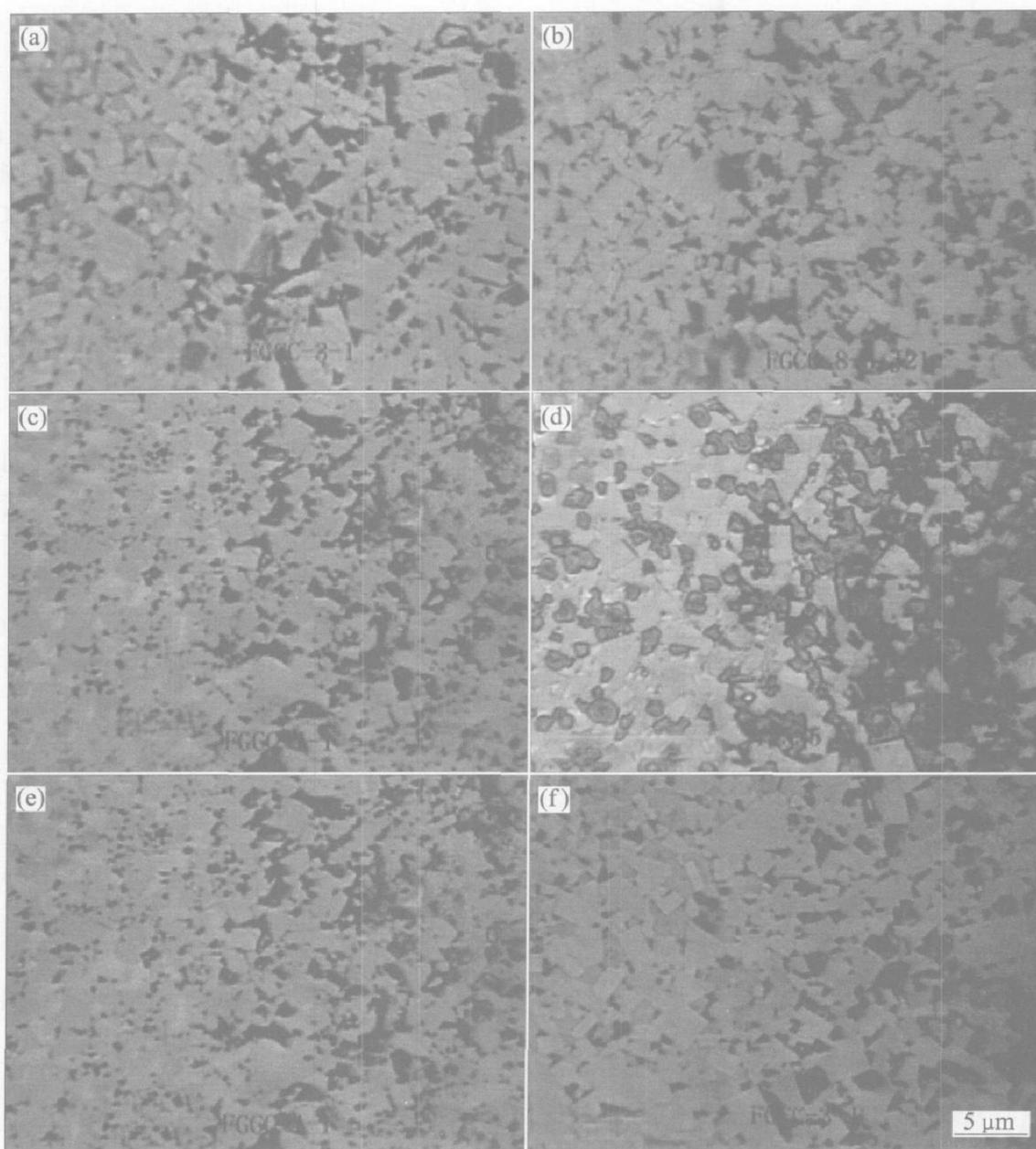


图 1 梯度处理后合金的微观组织

Fig. 1 Microstructures of graded cemented carbides

- (a) —FGCC-Co-6; (b) —FGCC-Co-8; (c) —FGCC-Co-10;
(d) —FGCC6Ti(CN)-1; (e) —FGCC6Ti(CN)-2; (f) —FGCC6Ti(CN)-3

从梯度处理合金金相照片可看出, 梯度处理后合金都有明显梯度结构出现, 这由于预烧结体在真空气氛中烧结时, 合金内部的氮活度大于表面氮活度, 内部的氮原子向表面进行扩散。而 N 原子与 Ti 原子之间存在很强的热力学耦合, 所以, 在液相烧结温度下, 合金内部氮原子通过液相粘结剂向表面扩散的同时, 表面的 Ti 原子也通过液相粘结剂向内部扩散。扩散的结果将会导致合金表面的 TiC、TiN、(Ti, W)(C, N) 等立方相碳化物、氮化物以及碳氮化物发生分解, 向合金内部扩散的金属原子与内部的碳、氮等原子发生反应生成一些硬质相碳化物、氮化物以及碳氮化物。由于金属原子向合金内部扩散导致在合金的表面形成体积空位, 从而, 液相粘结剂 Co 流向合金的表面, 在合金的表层形成具有梯度结构的表层韧性区域^[15]。并且从图 1 (a)、(b)、(c) 可看出, 随着合金中钴含量的增加合金梯度结构越明显, 梯度层厚度增加。这是因为合金钴含量增多使得合金内部原子扩散更加充分, 导致合金表层 TiN、Ti(CN) 等分解加剧, 流向合金表层的钴量也增多, 所以梯度层厚度增加。从图 1 (d)、(e)、(f) 可看出, 随着合金中 Ti(CN) 含量的增加合金梯度层厚度有减薄的趋势, 这是因为相同条件下, 梯度处理相同时间, 气氛中氮气压力一定, Ti(CN) 分解的量一定。随着合金 Ti(CN) 含量的增多, 梯度处理后合金表层钴含量就相对减少, 从而梯度层厚度略减薄。

2.3 梯度硬质合金涂层的微观结构

将梯度处理后所得合金表面进行涂层, 先后按序用 CVD 法涂上 Ti(CN)、Al₂O₃、TiN 3 层耐磨性涂层。合金涂层后扫描电镜照片如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 合金表面清晰呈现 3 层涂层物质, 且涂层与基体合金结合很好, 涂层之间结合也很好。合金表面涂覆的多层耐磨物质可以提高刀具的耐磨性, 合金表层富钴的梯度结构可以提高刀具的断裂强度。

2.4 涂层硬质合金刀具的切削性能

图 3 示出了硬质合金刀具的切削性能。

从图 3(a) 可见, 相同切削条件下, 切削相同时间后, 梯度结构涂层刀片 FGCC-Co-6 的磨损量比无梯度结构涂层刀片 ZC312 的磨损量小, 达到同一磨损高度 $h_B = 0.25 \text{ mm}$ 时, FGCC-Co-6 刀具的寿命较 ZC312 刀具提高了近一倍。

从图 3(b) 也可见, 相同切削条件下, 切削相同

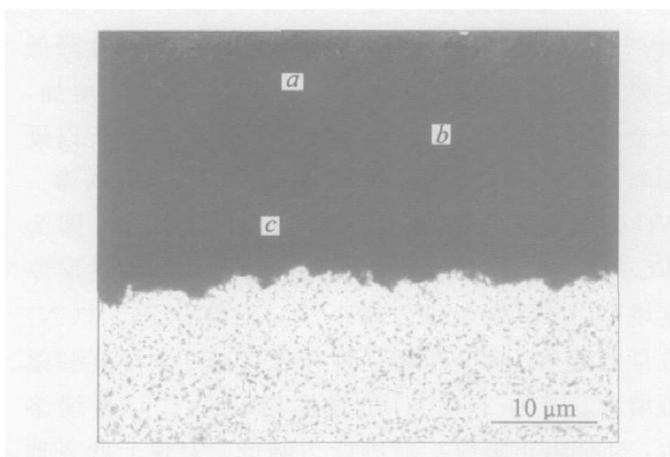


图 2 合金涂层的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of coated cemented carbide

a—TiN; b—Al₂O₃; c—Ti(CN)

时间后, 梯度结构涂层刀片 FGCC-Co-8 的磨损量也比无梯度结构涂层刀片 ZC314 的磨损量小, 达到同一磨损高度 $h_B = 0.15 \text{ mm}$ 时, FGCC-Co-8 刀具的寿命较 ZC314 刀具提高了近一倍。

FGCC-Co-6 和 FGCC-Co-8 梯度结构涂层刀片显示出较好的切削性能, 这与合金基体形成了梯度结构, 富钴过渡层可以阻止裂纹扩展, 从而强度提高有关。

从图 3(c) 可见, 相同切削条件下达到同一磨损高度 $h_B = 0.12 \text{ mm}$ 时, 钴含量较高的梯度结构涂层刀具的寿命较钴含量较低的梯度结构涂层刀具提高了三分之一。对于切削工具材料而言, 切削性能的好坏与材料的强度及韧性有关^[16]。FGCC-Co-8 梯度涂层刀具显示出较好的切削性能, 这与它的钴含量较多, 强度较大有关系。

从图 3(d) 可见, 相同切削条件下, 切削相同时间后, 梯度结构涂层刀片 FGCC-Co-8 的磨损量与瑞典山特维克 GC4015 刀具的磨损量相差不多, 达到同一磨损高度 $h_B = 0.15 \text{ mm}$ 左右时, FGCC-Co-8 刀具的寿命与瑞典山特维克 GC4015 涂层梯度硬质合金刀具基本一样。这说明 FGCC-Co-8 梯度结构涂层刀具具备了与代表国际先进水平的瑞典山特维克 GC4015 牌号刀具接近的切削性能。

3 结论

1) 随着合金中钴含量增多, 梯度结构合金强度与磁饱和提高, 硬度、磁力、密度减小。合金梯度结构越明显, 梯度层越厚。

2) 随着合金中 Ti(CN) 含量增多, 梯度结构合

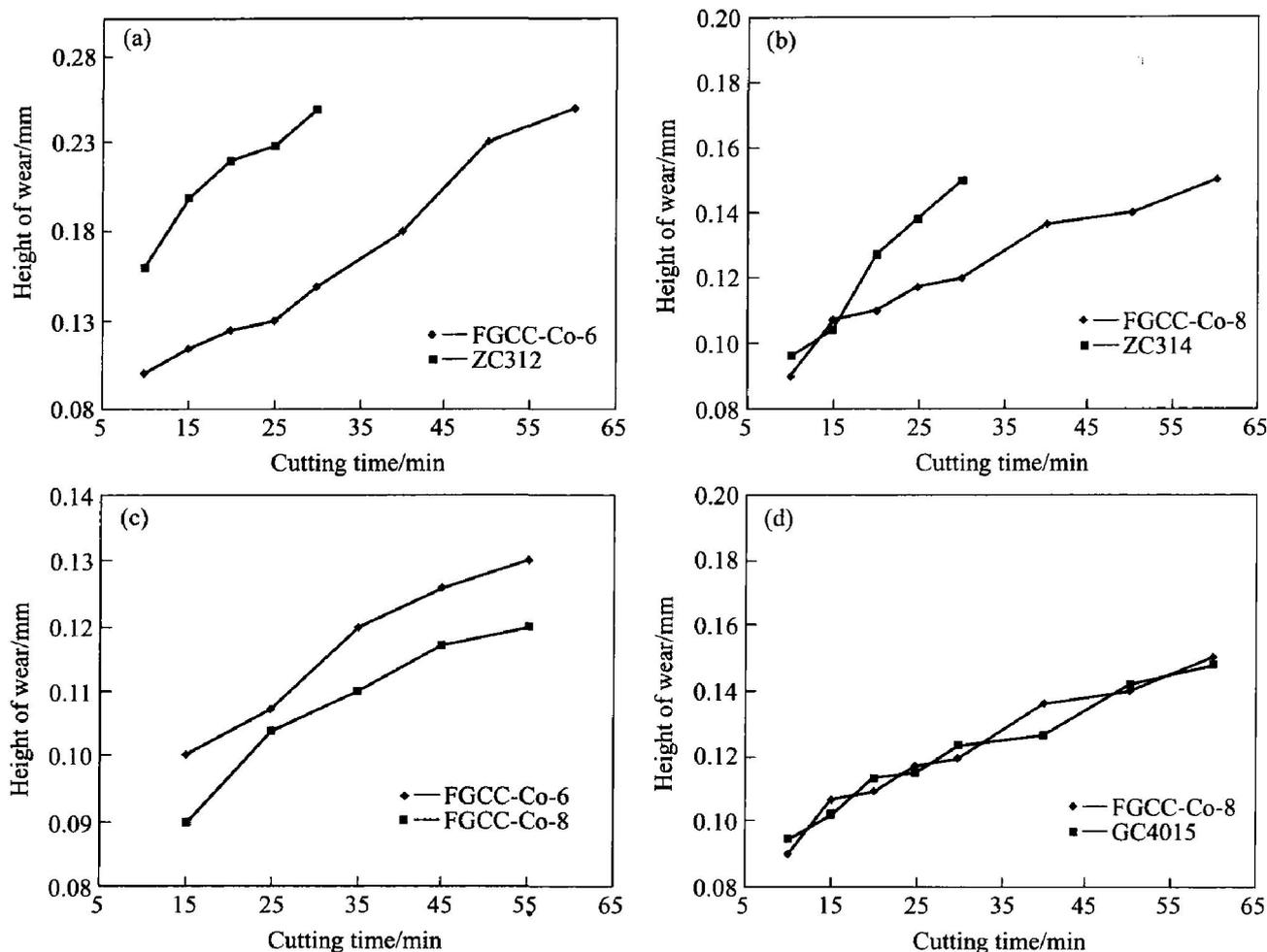


图 3 硬质合金刀片的切削性能对比

Fig. 3 Comparison of cutting property of different cemented carbides

金硬度提高, 磁力增大, 强度和密度减小。合金梯度层厚度薄。

3) 在基体和涂层成分相同的情况下, 有梯度结构涂层硬质合金刀片的切削性能比无梯度结构涂层硬质合金刀片的切削性能更优良。达到同一磨损高度 $h_B = 0.15 \text{ mm}$ 和 $h_B = 0.12 \text{ mm}$ 时, 前者的切削寿命较后者提高了近一倍。

4) 钴含量较高的 FGCC-Co-8 梯度涂层刀片的切削性能稍优于钴含量较低的 FGCC-Co-6 梯度涂层刀片的切削性能。

REFERENCES

- [1] Upadhyaya A, Sarashy D, Wagner G. Advances in sintering hard metals[J]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 499 - 506.
- [2] Vadasdi K. Effluent-free manufacture of ammonium paratungstate (APT) by recycling the by products[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, 13(1-3): 45 - 49.
- [3] Tsuda K, Ikegaya A, Isobe K, et al. Development of functionally graded sintered hard materials[J]. *Powder Metallurgy*, 1996, 39(4): 296 - 300.
- [4] Rosso M, Porto G, Geminiani A. Studies of graded cemented carbides components[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1999, 17(1-3): 187 - 192.
- [5] Andren H. Microstructure development during sintering and heat treatment of cemented carbides and cermets[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1-3): 209 - 213.
- [6] Lengauer W, Dreyer K. Functionally graded hardmetals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 338(1-2): 194 - 211.
- [7] 张 伟. 功能梯度材料的研究现状和前景[J]. *自然杂志*, 1995, 17(4): 216 - 219.
ZHANG Wei. The present situation and prospects of function gradient structure material[J]. *Nature Magazine*, 1995, 17(4): 216 - 219.
- [8] 程继贵, 王华林, 夏永红, 等. 功能梯度硬质合金和金属陶瓷材料研究的新进展[J]. *材料导报*, 2000, 14

- (4): 16 - 18.
- CHENG Ji-gui, WANG Hua-lin, XIA Yong-hong, et al. New progress of function gradient structure cemented carbides and cermet material [J]. *Materials Review*, 2000, 14(4): 16 - 18.
- [9] 陈 昕, 周国安. 合金中碳化钨相形貌的研究[J]. *粉末冶金工业*, 1998, 8(3): 30 - 32.
- CHEN Xin, ZHOU Guo-an. Study on the microstructures of WC phase in alloy [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 1998, 8(3): 30 - 32.
- [10] 吕满珊, 刘 武, 张富贵, 等. 热处理 YT14 硬质合金微观结构与性能的关系[J]. *中南矿业学院学报*, 1993, 24(2): 227 - 232.
- LI Man-shan, LIU Wu, ZHANG Fu-gui, et al. The relation between microstructures and properties of heat treatment YT14 cemented carbides [J]. *Central South Mining Institute Journal*, 1993, 24(2): 227 - 232.
- [11] 谭永生, 蔡和平, 刘忠侠, 等. WC-Co 硬质合金热处理的 TEM 观察[J]. *稀有金属材料科学与工程*, 1997, 26(5): 58 - 61.
- TAN Yong-sheng, CAI He-ping, LIU Zhong-xia, et al. TEM observation on Heat treatment of WC-Co cemented carbides [J]. *Rare Metals Material Science and Engineering*, 1997, 26(5): 58 - 61.
- [12] 张廷楷, 高家诚. 钨钴硬质合金热处理[J]. *机械工业材料*, 1990, 17(2): 33 - 35.
- ZHANG Ting-kai, GAO Jia-cheng. Heat treatment of tungsten and cobalt cemented carbides [J]. *Machinery Industry Materials*, 1997, 26(5): 58 - 61.
- [13] 李沐山. 国外硬质合金热处理技术的进展[J]. *国外金属热处理*, 1992, 13(2): 9 - 16.
- LI Mu-shan. Progress on the heat treatment of abroad cemented carbides [J]. *Abroad Metal Heat Treatment*, 1992, 13(2): 9 - 16.
- [14] 周旭峰. 石蜡工艺 YG 硬质合金矫顽磁力的控制[J]. *硬质合金*, 2000, 17(2): 89 - 91.
- ZHOU Xu-feng. Control on magnetic force of wax technology YG cemented carbides [J]. *Cemented Carbides*, 2000, 17(2): 89 - 91.
- [15] Milman Y V, Luyckx S, Northrop I T. Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1999, 17(1): 39 - 44.
- [16] 王辉平, 尹志民. TiCN 基金属陶瓷刀片的研究[J]. *硬质合金*, 2003, 20(3): 133 - 137.
- WANG Hui-ping, YIN Zhi-min. Study on the TiCN base cermet cutter blade [J]. *Cemented Carbides*, 2003, 20(3): 133 - 137.

(编辑 龙怀中)