

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0331-03

WC 基硬质合金 CVD 涂层的组织与性能^①

高 见¹, 李建平¹, 马文存¹, 沈保罗², 高升吉², 易 勇²

(1. 成都工具研究所 涂层中心, 成都 610051; 2. 四川大学 金属材料系, 成都 610065)

[摘 要] 利用 X 射线衍射研究了 CP3 型硬质合金涂覆 5 层(TiC-TiCN-TiC-TiCN-TiN) 硬质层的组织, 用扫描电镜观察了涂层的断口形貌, 用划痕法测定了涂层与基体的结合力, 用三点弯曲方法测定了涂覆前后硬质合金的抗弯强度, 并用 Weibull 统计方法对其进行了分析。结果表明: 涂层组织由 TiC, $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ 和 TiN 组成, 涂层中无发达的柱状晶, 涂层与基体结合良好, 涂覆后硬质合金的抗弯强度有所下降, 但分散性却减小。

[关键词] 硬质合金; CVD; 结构; 抗弯强度; 分散性

[中图分类号] TG 174.444; TG 142.45

[文献标识码] A

为了改善硬质合金刀具的切削加工性能, 工业发达国家 80% 以上的硬质合金刀具都经过表面涂覆处理。用 CVD 法在刀具表面涂覆 TiC, TiCN 和 TiN 等已得到广泛应用。为了进一步改善涂层的性能, 近十余年来, 国内外相继开发了双涂层, 3 涂层以及多涂层的复合刀片, 有的涂层数甚至达到几十层、上百层的水平。为了弄清并改善涂层的性能, 本文作者研究了 5 涂层(TiC-TiCN-TiC-TiCN-TiN) 的组织结构, 涂层与基体的结合力以及硬质合金涂覆前后的抗弯强度及分散性。

1 实验方法

实验材料用自产 CP3 型硬质合金, 试样尺寸为 $30\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 在 CTF-C280M 型 CVD 涂覆炉中进行涂覆处理, 涂覆的顺序依次为 TiC-TiCN-TiC-TiCN-TiN。

用飞利浦 X'Pert 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析, 试验参数为: Cu 靶, 石墨单色器, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 $0.04^\circ/\text{s}$ 。在日本 X-650 型电子探针仪上观察合金的断口形貌。

涂层的结合力在 WS-88 型涂层结合力测定仪上测定。其抗弯强度在日本 T10A 型电子拉伸试验机上测定, 十字头速度为 1 mm/s 。

2 结果及分析

2.1 断口形貌

图 1 所示为有涂层硬质合金的断口形貌, 图中右侧为涂层。由图 1 可见, 涂层与基体之间的冶金结合紧密, 涂层中未见微缺陷且无明显的柱状晶。

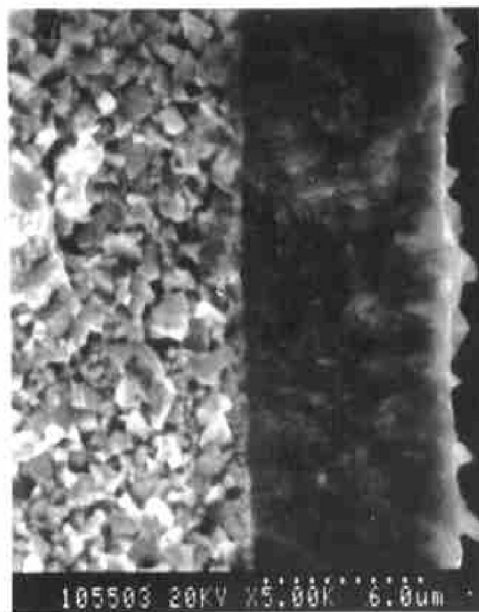


图 1 涂覆硬质合金断口形貌

Fig. 1 Fractograph of hard metal after coating

2.2 涂层组织结构

图 2 所示为涂层的 X 衍射结果, 由图可知, 涂层中有 TiC, TiN 和 $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ 相; 衍射结果中还有 WC 和 Co, 这是因为涂层较薄, 硬质合金中的主相 WC 和 Co 也会在衍射结果中有所反映。

2.3 涂层结合力

通过划痕法测定的涂层结合力在 60~80 N 之间, 此结果进一步证明涂层与基体结合良好。

① [收稿日期] 2001-04-02; [修订日期] 2001-07-06

[作者简介] 高 见(1965-), 男, 高级工程师。

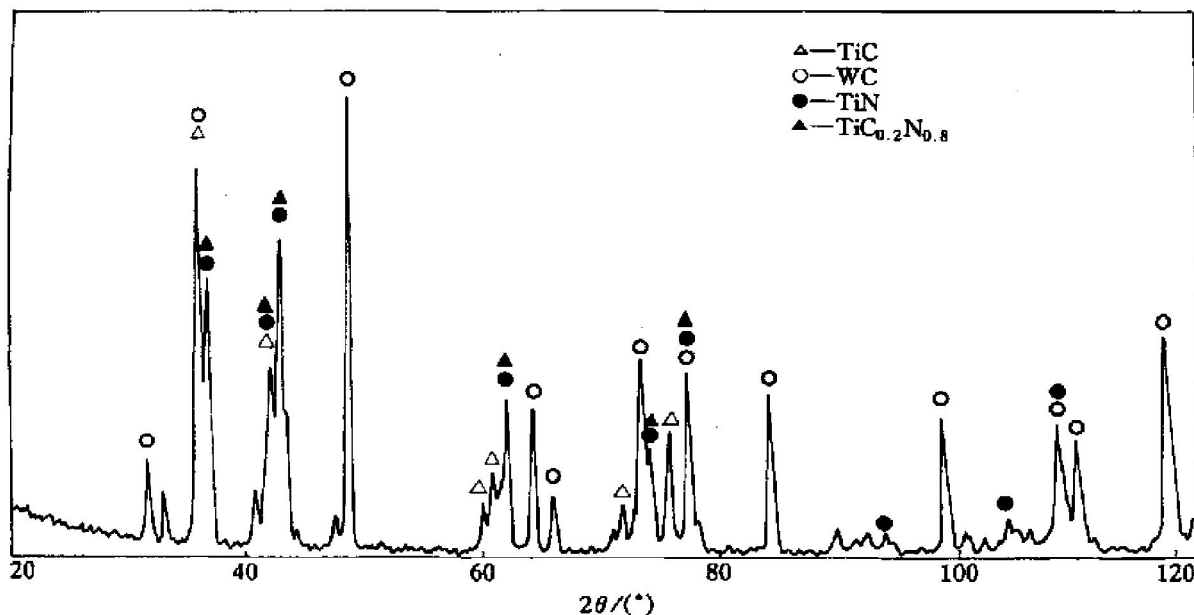


图 2 CVD 涂层 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of CVD coating

2.4 抗弯强度

该硬质合金在涂覆前的抗弯强度分别为 2 351, 2 648, 2 523, 2 446, 2 257, 2 172, 2 233, 2 194, 2 179, 1 902, 1 876, 1 679, 2 074, 2 053, 1 971, 2 148, 2 118, 2 230, 1 485, 2 206, 1 885, 2 034, 2 234 和 1 967 MPa, 平均为 2 119 MPa; 涂覆后该合金的抗弯强度分别为 1 996, 1 842, 1 877, 1 914, 1 515, 1 511, 1 736, 1 657, 1 548 和 1 682 MPa, 平均为 1 698 MPa。由该结果可知, 该强度存在着一定的分散性, 涂覆后硬质合金的抗弯强度虽有所下降, 但分散性却有所减小。

为了分析脆性材料强度的分散性大小, ASTM 标准已推荐使用 Weibull 统计方法分析先进陶瓷材料的单轴强度数据。也有人用 Weibull 统计方法描述钢在韧-脆转变区的断裂韧性以及复合材料的强度^[1~12]。在此作者引入两参数 Weibull 分布函数分析硬质合金的抗弯强度及其分散性。

Weibull 分布函数为

$$F(\sigma) = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m] \quad (1)$$

式中 $F(\sigma)$ 为弯曲应力 σ 的失效概率, m 为 Weibull 模量, σ_0 为尺度参数。 m 值越大, 表明材料强度的分散性越小, 反之亦然。

通过数学处理可将式(1)改写为

$$\ln\{\ln[1/(1-F(\sigma))]\} = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2)$$

以 $\ln[1/(1-F(\sigma))]$ 为纵坐标, $\ln \sigma$ 为横坐标则可得到图 3。用最小二乘法将图 3 中的数据拟合成直线, 其斜率即为 Weibull 模量 m 。拟合结果为: 涂覆前后硬质合金抗弯强度的 Weibull 模量分别为

10.2 和 34.3。

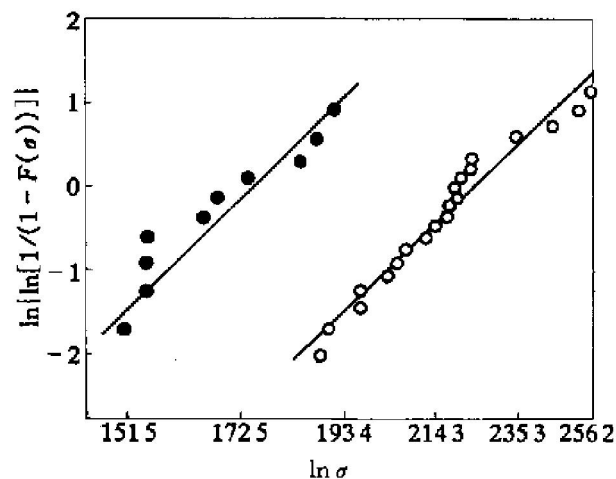


图 3 抗弯强度与失效概率的关系

Fig. 3 Relation between bending strength and failure probability

○—Before coating; ●—After coating

这两个数据说明, 涂覆前该材料抗弯强度的分散度较大, 涂覆后该材料抗弯强度的分散性变小。影响硬质合金的抗弯强度有: WC 的颗粒尺寸和体积分数, 硬质合金中的缺陷尺寸和分布、硬质合金的表面状态以及涂层的种类和厚度等。因为涂层硬质合金在弯曲中断裂首先是从涂层开始的, 而 TiN, $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ 和 TiC 都是硬脆相, 由此可知, 这种复合涂层会降低硬质合金的抗弯强度。但是值得注意的是, 该硬质合金涂覆后其抗弯强度虽有所下降, 但其分散性却变得更小, 这说明涂覆工艺较稳定, 涂层的一致性较好。现在, 该涂覆工艺已成功

地用于硬质合金梳刀的生产。

3 结论

1) 硬质合金经 CVD 涂覆处理后, 涂层由 TiN, $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ 和 TiC 组成, 该涂层与基体结合良好。

2) 该硬质合金涂覆前后的抗弯强度的平均值分别为 2 119 MPa 和 1 698 MPa, 其 Weibull 模量分别为 10.2 和 34.3。

3) 该涂覆工艺已用于涂层精密复杂成型刀具的生产, 取得了显著的经济效益。

[REFERENCES]

- [1] Wisnom M R. Size effects in the testing of fiber composite materials [J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59(13): 1937– 1957.
- [2] Hui C Y, Shia D, Berglund L A. Estimation of Interfacial Shear strength: an Application of a new Statistical theory for single fiber composite test [J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59(13): 2037– 2046.
- [3] ZHAO Kang, WANG Hong, YAN Jun-hui, et al. High temperature notch flexure strength and its probability distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramics [J]. *Acta Material composite Sinica*, 1999, 16(2): 125– 128.
- [4] Dusza J, Steen J. Fractography and fracture mechanics property assessment of advanced structural ceramics [J]. *International Materials Reviews*, 1999, 44(5): 165– 216.
- [5] Lara-Curzio E, Russ C M. Study on the relationship between the parameters of the distributions of fiber diameter, breaking loads, and fiber strengths [J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(24): 2041– 2044.
- [6] Lambrigger M. Weibull master curves and fracture toughness testing, Part IV, Dynamic fracture toughness of ferrite-martensitic steels in the DBTT-range [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(18): 4457– 4468.
- [7] Lambrigger M M. Weibull master curves and fracture toughness testing, Part III, Master curves for the evaluation of dynamic charpy impact tests [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(18): 4447– 4455.
- [8] Barbero E, Fernandez-Saez J, Navarro C. On the estimation of percentiles of the Weibull distribution [J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(17): 1441– 1443.
- [9] GONG Jiang-hong. Determining the confidence intervals for Weibull estimators [J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(17): 1405– 1407.
- [10] Gope P C. Determination of sample size for estimation of fatigue life by using Weibull or log-normal distribution [J]. *International J of Fatigue*, 1999, 21(8): 745– 752.
- [11] Mussert K M, Janssen M, Bakker A, et al. Modeling fracture in an Al_2O_3 particle reinforced AA6061 alloy using Weibull statistics [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(17): 4097– 4104.
- [12] Shinohara N, Okumiya M, Hotta T, et al. Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(17): 4271– 4277.

Structure and properties of WC-based hard metal coating by CVD

GAO Jian¹, LI Jian-ping¹, MA Wen-cun¹, SHEN Bao-luo², GAO Sheng-ji², YI Yong²

(1. The Center of Coating, Chengdu Tool Institute, Chengdu 610051, China;

2. Department of Metal Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] The microstructures of a cemented carbide with five coated layers by CVD were investigated using XRD. Bonding force between coating and base was measured by scratching. Three-point bending strength was surveyed and its scatter was analyzed by Weibull statistic. Results show that the coating consists of TiC, $\text{TiC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ and TiN, there is no developed column crystal in there, bonding between coating and base is very nice, after coating bending strength of the hard metal decreases but its scatter becomes smaller.

[Key words] cemented carbide; CVD; coating structure; bending strength; scatter

(编辑 龙怀中)