



引用格式:周向葵,李莹,朱雪杨,等. 烧结温度对硬质合金梯度形成及晶粒生长的影响[J]. 轻工学报,2020,35(5):55-60.

中图分类号:TG146.4 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.05.008

文章编号:2096-1553(2020)05-0055-06

烧结温度对 硬质合金梯度形成及晶粒生长的影响

Effect of sintering temperature on the gradient formation and grain growth of the hardmetals

周向葵¹,李莹¹,朱雪杨²,刘建秀¹,高红霞¹

ZHOU Xiangkui¹,LI Ying¹,ZHU Xueyang²,LIU Jianxiu¹,GAO Hongxia¹

1. 郑州轻工业大学 河南省机械装备智能制造重点实验室,河南 郑州 450002;

2. 上海理工大学 能源与动力工程学院,上海 200093

1. He'nan Key Laboratory of Intelligent Manufacturing of Mechanical Equipment, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

关键词:

硬质合金;烧结温度;
梯度形成;晶粒生长

Key words:

hardmetals;
sintering temperature;
gradient formation;
grain growth

摘要:以 WC-10% Co 硬质合金为研究对象,通过添加立方碳氮化物 Ti(C,N)和 (W,Ti)C,采用两步法烧结对硬质合金进行热处理,研究烧结温度对其梯度形成和晶粒生长的影响.结果表明,超细 WC 粉末经过真空预烧结后,合金的表层和芯部都均匀分布着硬质相 WC、粘结相 Co 和立方相,且出现少量异常长大的 WC 晶粒;经过 1460 °C 梯度烧结热处理后,合金表面无立方相,梯度层的厚度可达 55 μm,WC 晶粒平均尺寸约为 1.23 μm,尤其是异常长大的 WC 晶粒数量和尺寸都显著增加.

收稿日期:2020-04-30

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(20A430034);郑州轻工业大学博士启动基金资助项目(2016BSJJ011)

作者简介:周向葵(1986—),男,河南省平顶山市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为硬质合金.

Abstract: Taking WC-10% Co hardmetals as the research object, by adding cubic carbonitrides Ti(C,N) and (W,Ti)C, the hardmetals was heat treated by two-step sintering method, and the effects of sintering temperature on the gradient formation and grain growth were studied. The results showed that after the ultrafine WC powder was vacuum pre-sintered, the surface layer and core of the alloy were evenly distributed with hard phase WC, binder phase Co and cubic phase, and a small amount of abnormally grown WC grains appeared. After 1460 °C gradient sintering heat treatment, there was no cubic phase on the surface of the alloy, the thickness of the gradient layer could reach 55 μm and the average size of WC grains was about 1.23 μm, especially the number and size of abnormally grown WC grains were significantly increased.

0 引言

采用化学气相沉积的方法在硬质合金表面涂覆一层或多层 Al₂O₃、TiN 等耐磨涂层,能够在保持硬质合金强度的同时增强其耐磨性能^[1-2]。但是,由于涂层与基体之间的热膨胀系数不同,涂层中不可避免地会产生一些细小的微裂纹,而这些微裂纹会逐渐向基体内部扩展,最终导致刀具崩刃失效。如何增强硬质合金基体表面的抗裂纹扩展能力,对于提高涂层刀具的性能至关重要。H. Suzuki 等^[3]通过向硬质合金中添加部分含氮立方碳氮化物,然后经过无 N₂ 气氛烧结发现,在合金表面形成了一层无立方相而富粘结相的梯度层。由于无立方相梯度层中的粘结相含量较高,故其韧性较高,可以提高合金表层的抗微裂纹扩展能力^[4-5]。因此,表面无立方相梯度层硬质合金常被用作涂层刀具基体。

表面无立方相梯度层主要通过两步法烧结获得:先在含有 N₂ 的真空炉中预烧结,然后再经过梯度烧结热处理。有研究^[6-9]表明,表面无立方相梯度层的形成主要由扩散控制,立方相、C 含量、Co 含量、WC 晶粒尺寸等对梯度层的形成厚度具有重要影响。然而,目前国内外应用的表面无立方相梯度层硬质合金的 WC 晶粒尺寸一般在 1 μm 以上,使得涂层刀具的强度和硬度较低,无法显现出耐磨涂层的性能^[10]。

当采用尺寸分布为 0.2 ~ 0.6 μm 之间的超细晶组织时,硬质合金的强度和硬度可以得

到显著提高,但制备超细晶硬质合金需要以超细 WC 粉末为原料,而超细 WC 粉末在烧结过程中很容易长大,所以目前还未见以超细 WC 粉末为原料来制备梯度硬质合金的相关研究。因此,本文拟以 WC-10% Co(若无特指,百分数均指质量分数)硬质合金为研究对象,通过添加立方碳氮化物 Ti(C,N)和(W,Ti)C,首先进行真空预烧结,然后在无 N₂ 气氛下进行梯度烧结热处理,研究热处理温度对合金表面无立方相梯度层的形成及晶粒生长的影响,确定表面无立方相梯度层的形成机理,为制备高性能梯度硬质合金提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

主要原料与试剂:GWC-004 超细 WC 粉末,厦门金鹭特种合金有限公司产;金刚石研磨膏(粒度分别为 1.0 μm 和 2.5 μm),郑州金刚石磨料磨具研究所产;无水乙醇(分析纯),郑州赛洲化工有限公司产;铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆],分析纯),上海紫一试剂厂产;NaOH(分析纯),济南运泽化工有限公司产;Co 粉,深圳格林美股份有限公司产;Ti(C,N)、(W,Ti)C、VC 粉末和 Cr₃C₂ 粉末,株洲德丰粉末冶金科技有限公司产。

主要仪器:ZDRY-100 型真空热压烧结炉,沈阳恒进真空科技有限公司产;LSM 700 型激光共聚焦扫描显微镜,德国蔡司有限公司产;SHIMADZU SSX-550 型钨灯丝扫描电子显微

镜,日本岛津仪器有限公司产。

1.2 试样的制备

合金成分按如下比例进行配料:WC 79%, Co 10%, Ti(C,N) 5%, (W,Ti)C 5%, VC 0.3%, Cr_3C_2 0.7%, 经球磨、干燥后压制成型。采用两步法烧结:首先在压力为 5000 Pa 的 N_2 气氛下升温至 1400 °C,保温 15 min 进行预烧结;然后再在无 N_2 气氛下进行梯度烧结热处理,热处理温度为 1430 °C 和 1460 °C,保温时间均为 2 h,保温结束后随炉冷却至室温,即得合金试样。

测试试样的处理:首先用粒度为 3 μm 的金刚石磨盘磨去线切割痕迹并将试样表面磨平,然后用金刚石研磨膏对其表面进行抛光,并用无水乙醇清洗试样表面;为了观察合金表层的组织,采用质量分数为 20% 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 NaOH 混合溶液对试样进行腐蚀,时间为 2 min。

1.3 测试方法

采用激光共聚焦扫描显微镜(放大倍数为 20 ~ 10 000)和钨丝灯扫描电子显微镜观察硬质合金表层和芯部的微观组织:分辨率为 3.5 nm,加速电压为 0.5 ~ 30 kV;利用钨丝灯扫描电子显微镜的线扫描对表层的 Co 元素和 Ti 元素分布进行检测。采用 WinROOF 图像分析软件对 600 个 WC 晶粒的等效直径进行测量。

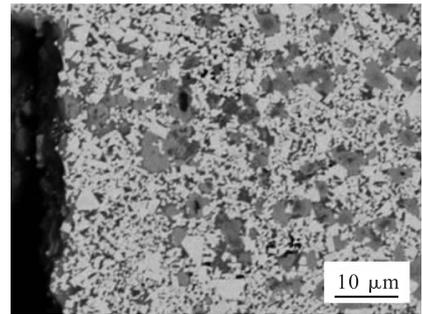
2 结果与分析

2.1 预烧结后合金的微观组织和晶粒尺寸分析

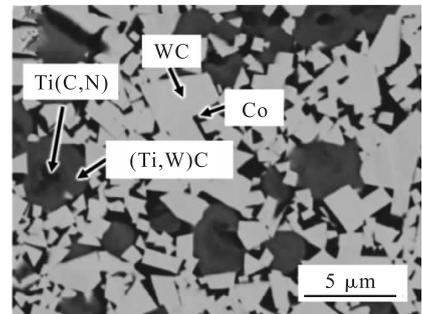
经过真空预烧结后合金的微观组织如图 1 所示。由图 1 可以看出,经过预烧结后,合金的表层和芯部都均匀分布着硬质相 WC、粘结相 Co 和立方相,硬质相 WC 呈现亮灰色,粘结相 Co 呈现黑色,立方相呈现灰色。

预烧结后合金的 WC 晶粒尺寸分布如图 2 所示。由图 2 可以看出,WC 晶粒平均尺寸为 0.89 μm ,晶粒尺寸在 0.4 ~ 1.5 μm 之间的 WC 晶粒数量占比约为 95%,而晶粒尺寸超过 2 μm

异常长大的 WC 晶粒数量占比约为 3%。由于 WC 粉末颗粒之间尺寸大小相差较大,小颗粒的 WC 粉末具有非常大的表面活性,易溶解并析出在大尺寸 WC 晶粒表面,使得小颗粒 WC 消失,大颗粒 WC 长大,最终导致出现较多异常长大的 WC 晶粒。



a) 表层



b) 芯部

图 1 预烧结后合金的微观组织

Fig. 1 The microstructure of alloy after pre-sintering

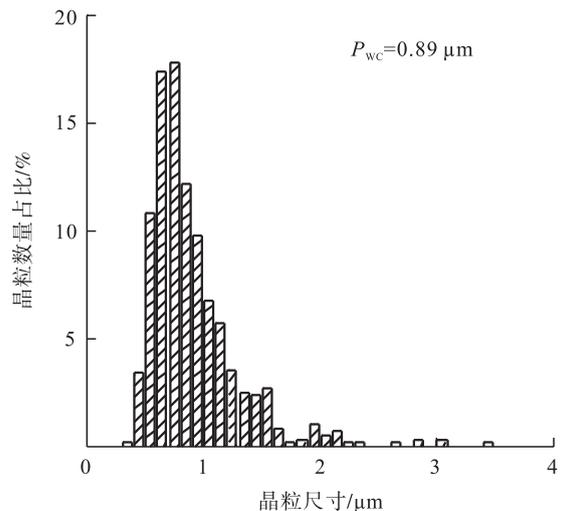


图 2 预烧结后合金的 WC 晶粒尺寸分布

Fig. 2 The distribution of WC grain size after pre-sintering

2.2 热处理后合金的表层组织和晶粒尺寸分析

不同热处理温度下合金的表层微观组织如图3所示. 由图3可以看出, 不同热处理温度下合金的表层和芯部的组织明显不同, 在表层仅存在亮白色的 WC 和黑色的粘结相 Co. 另外, 不同梯度烧结温度下梯度层的厚度也不同: 当梯度烧结温度较低(1430 °C)时, 梯度层厚度约为 45 μm, 而当梯度烧结温度较高(1460 °C)时, 梯度层厚度可达 55 μm 以上. 这表明提高热处理温度, 可以增加合金表面无立方相梯度层的厚度.

图4是1430 °C 梯度烧结后保温2 h 的合金表层元素分布. 由图4可以看出, 右侧表面梯度层的 Co 元素含量明显高于左侧芯部 Co 元素含量, 而 Ti 元素含量的分布刚好相反, 梯度层内的 Ti 元素含量几乎为0, 可以进一步证实在合金表面形成了一层富含粘结相而不含 N 立方相

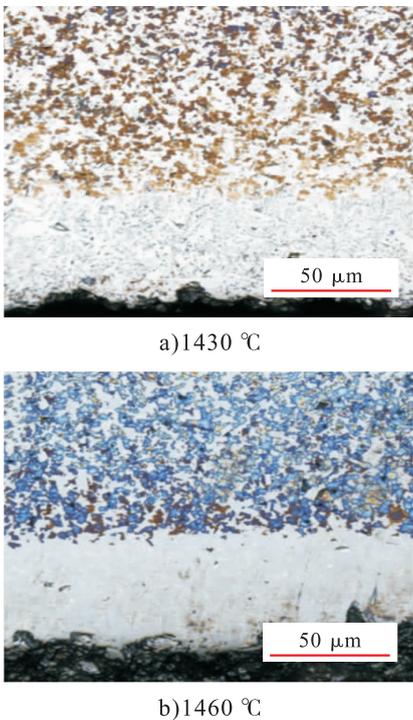


图3 合金热处理后的表层微观组织
Fig. 3 The surface microstructure of hardmetals after heat treatment

的梯度层. 在梯度烧结过程中, 由于炉内 N₂ 分压低于基体中的 N₂ 平衡分压, 在基体表面与芯部之间建立了 N 的活度梯度, 基体表面的 N 原子会向外逸出. 由于 Ti 原子与 N 原子之间具有强热力学耦合特性, Ti 原子向内部扩散而 N 原子向外扩散^[11-12]; 粘结相 Co 则会填充到 N 原子和 Ti 原子扩散后的空位, 从而使合金表层的粘结相含量高于芯部, 而立方相 Ti 元素含量低于芯部, 在表面形成了一层富含粘结相而缺少含 Ti 立方相的梯度层. 因此, 在烧结过程中, 温度对 N 立方相的稳定性和碳化物的形成具有重要影响. 梯度烧结温度越高, 立方相 Ti(C, N) 和

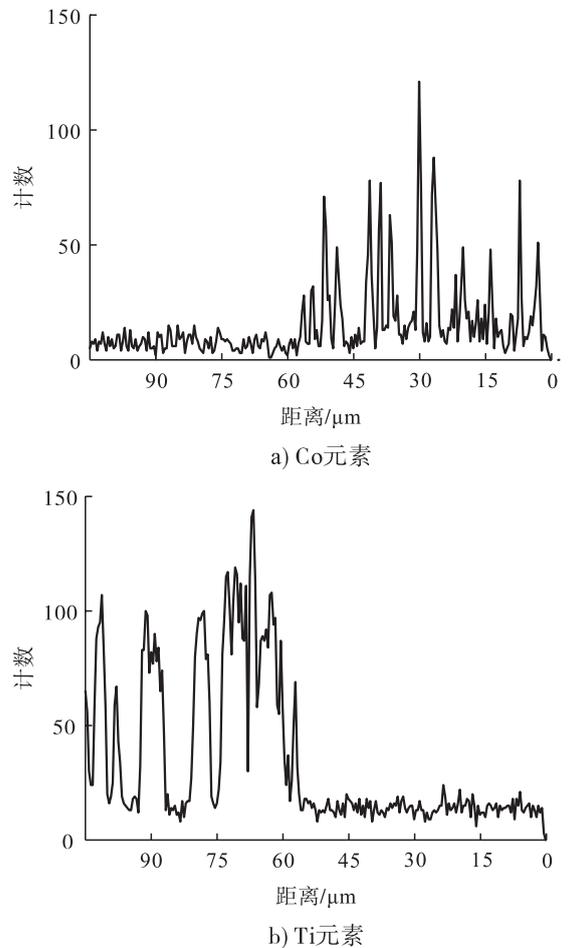
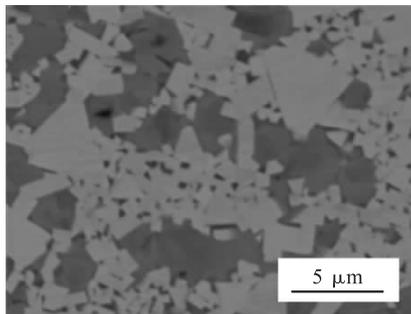


图4 1430 °C 梯度烧结后保温2 h 的合金表层元素分布
Fig. 4 The element distribution of hardmetals at 1430 °C for 2 h

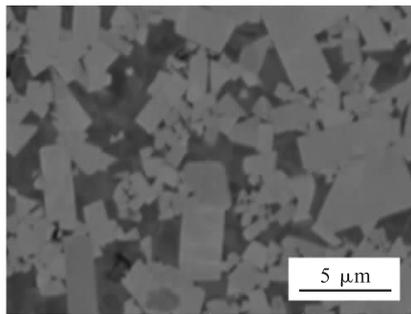
(W,Ti)C 越容易在液相中溶解,液态粘结相中的 N 原子和 Ti 原子的浓度梯度增加,加快了 N 原子和 Ti 原子的扩散与溶解,同时 N 原子和 Ti 原子在液态粘结相中的扩散系数也会显著增加,从而导致梯度层厚度增加。

图 5 和图 6 分别是不同梯度烧结温度下硬质合金芯部的显微组织和 WC 晶粒尺寸分布图。由图 5 和图 6 可以看出,随着梯度烧结温度的增加,WC 晶粒尺寸增大,分布更加不均匀,异常长大的 WC 晶粒数量显著增多;当烧结温度增至 1460 °C 时,最大 WC 晶粒尺寸约为 5 μm ,平均晶粒尺寸约为 1.23 μm 。

已有研究^[13]表明,烧结过程中晶粒主要是按照溶解-析出机制长大。在梯度烧结热处理过程中,尺寸越小的 WC 晶粒表面活性越高,越容易溶解,然后析出在大尺寸 WC 晶粒表面,导致小尺寸的 WC 晶粒消失,WC 晶粒尺寸不断增大,使得合金中的 WC 晶粒之间尺寸相差较



a) 1430 °C



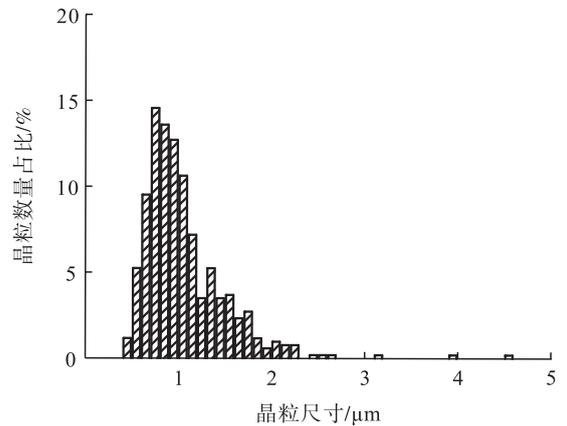
b) 1460 °C

图 5 热处理后合金芯部显微组织
Fig. 5 The core microstructure of hardmetals after heat treatment

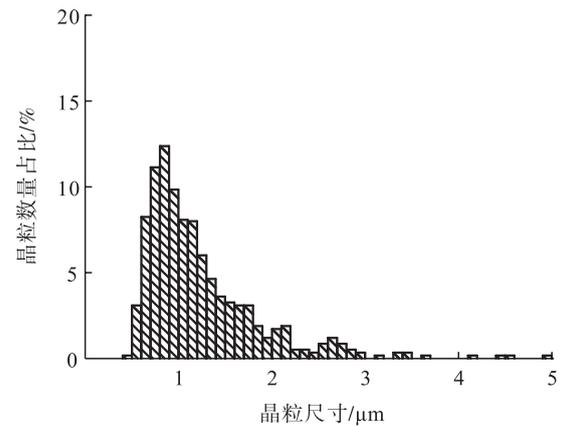
大,分布范围变宽。同时,液相中的 WC 含量增加且其扩散速率增大,WC 晶粒的生长速率加快,尺寸增大。

3 结论

本文以 WC-10% Co 硬质合金为研究对象,通过添加立方碳氮化物 Ti(C,N)和(W,Ti)C,采用两步法烧结制备了表面不含有立方相的功能梯度结构硬质合金,并研究了梯度烧结温度对梯度层形成和 WC 晶粒生长的影响,得到如下结论:表面无立方相梯度层的形成主要受立方相溶解和原子扩散控制,增加梯度烧结温度,可以加快立方相的溶解和原子扩散,有利于形成更厚的梯度层,但同时也会使 WC 晶粒尺寸



a) 1430 °C



b) 1460 °C

图 6 热处理后 WC 晶粒尺寸分布
Fig. 6 The WC grains size distribution of hardmetals after heat treatment

增大,异常长大的 WC 晶粒数量显著增加;当梯度烧结热处理温度为 1460 ℃时,合金表面无立方相的梯度层厚度约为 55 μm, WC 晶粒平均尺寸约为 1.23 μm,异常长大的 WC 晶粒尺寸最大可达 5 μm。上述结果证实了超细 WC 粉末不适合采用真空预烧结,下一步拟选用合适的烧结方式,降低烧结温度,抑制 WC 晶粒在烧结过程中的长大,在不减小梯度层厚度的同时获得晶粒细小的组织。

参考文献:

- [1] KOVILADA B, GANGOPADHYAY S, THAKUR A. Comparative evaluation of machinability characteristics of Nimonic C-263 using CVD and PVD coated tools [J]. *Measurement*, 2016, 85: 152.
- [2] ABHISHEK S, GHOSH S, ARAVINDAN S. Flank wear and rake wear studies for arc enhanced HiPIMS coated AlTiN tools during high speed machining of nickel-based superalloy [J]. *Surface & Coating Technology*, 2020, 381: 125190.
- [3] SUZUKI H, HAYASHI K, TANIGUCHI Y. The β -free layer formed near the surface of vacuum-sintered WC- β -Co alloys containing nitrogen [J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1981, 22: 758.
- [4] DENKENA B, GROVE T, THEUER M. Micro crack formation in hardmetal milling tools [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 70: 210.
- [5] HOLLMANN P, GRUMBT G, ZENKER R, et al. Investigation of cracking prevention in magnetron-sputtered TiAlN coatings during subsequent electron beam hardening [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 338: 75.
- [6] EKROTH M, FRYKHOLM R, LINDHOLM M, et al. Gradient zones in WC-Ti(C,N)-Co-based cemented carbides: Experimental study and computer simulations [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 2177.
- [7] YANG T E, SUN L, XIONG J, et al. Adherent coating on gradient cemented carbide with ultra-fine Ti(C_{0.5}, N_{0.5}) [J]. *Rare Metal*, 2015, 34(6): 413.
- [8] GARCIA J, PITONAK R. The role of cemented carbide functionally graded outer-layers on the wear performance of coated cutting tools [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36: 52.
- [9] CHEN W M, XIE W, ZHANG L J, et al. Diffusion-controlled growth of fcc-free surface layers on cemented carbides: Experimental measurements coupled with computer simulation [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 531.
- [10] ORTNER H M, ETTMAYER P, KOLASK H, et al. The history of the technological progress of hardmetals [J]. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 49: 3.
- [11] WALBRUHL M, BLOMQUIST A, KORZHAVYI P A, et al. Surface gradients in cemented carbides from first-principles-based multiscale modeling: Atomic diffusion in liquid Co [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 66: 174.
- [12] WALBRUHL M, LINDER D, AGREN J, et al. Diffusion modeling in cemented carbides: Solubility assessment for Co, Fe and Ni binder systems [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 68: 41.
- [13] MANNESSON K, JEPPSSON J, BORGSTAM A, et al. Carbide grain growth in cemented carbides [J]. *Acta Materials*, 2011, 59: 1912.