

硬质合金 WC-TiC-Co 的制备和性能研究

张思玉 梁冰青 郑克全

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

关键词 硬质合金、难熔金属碳化物、耐磨性、显微组织、显微硬度

硬质合金是由难熔金属硬质化合物和粘结金属组成的复合材料, 难熔金属碳化物通常是指元素周期表中第 IV、V、VI 族的钨、钛、钽、钒、铪等元素的碳化物, 在硬质合金中用得最广的是 WC、TiC、TaC 等, 这些碳化物中的一种或者一种以上与粘结金属钴组成的合金常叫做硬质合金, 这类合金普遍具有硬度高、耐磨性能好、红硬性好、化学热稳定性高、抗压强度高和低膨胀系数等优异特性, 因而硬质合金就自然成为耐磨、耐高温、耐腐蚀等的优质材料, 这类材料制备目前国内外都采用烧结法, 这种方法工艺复杂, 制备周期长, 烧结炉温度高, 效率低等缺点。激光束是一种高能密度热源, 采用大功率激光束对金属材料表面改性是为众人所熟悉的新技术^[1-3]。本文介绍在常用碳钢表面采用激光束制备硬质合金所作的探索性的研究, 目前尚未见到国内外在这方面研究报道, 实验结果表明: 合金中含有大量 WC-TiC-Co 的物相, 而合金层的硬度和耐磨性都有大幅度的提高, 这种方法具有工艺简单、周期短、效率高、能量消耗少、处理条件容易控制、又容易实现自动化生产等优点, 用这种廉价、高效的方法可望在低质钢材表面得到高硬质合金优异性能的材料, 因而它可能对实际应用产生深远的影响。

一、实验条件和方法

本实验采用常用普通 45 钢作为基体金属材料, 加工成 $20 \times 20 \times 9\text{mm}$ 的金属块, 经过研磨, 去油和适当的清洁处理后待用。

合金粉末采用的是钨、钛、碳和钴四种粉末。以原子量按 WC、TiC 碳化物配制各种元素的含量, 使混合粉末中 WC 占 35%, TiC 占 55%, Co 占 10% 的重量比, 将混合粉末研磨成粒度小于 200 目的细小微粒, 用有机粘结剂将粉末调和成均匀的粉浆涂敷在基体的表面上, 涂层厚度约为 0.2—0.3 mm。

本实验采用了一台横向流动 CO₂ 激光器, 输出功率为 500—2kW 连续可调, 激光束用砷化镓透镜聚焦, 光斑直径为 4mm, 在实验中激光束功率固定在 1.8 kW, 扫描速度可以任意调节, 以氮气作保护气体。

二、实验结果和分析

1. X 射线衍射物相分析 为了弄清硬质合金是由哪些物相组成的, 本实验采用了一台 XD-3A 型 X 射线衍射仪对合金层做了 X 射线物相分析, 图 1 为 X 射线衍射图谱, 从图 1 谱可以查出合金层中的各种物相, 它们是由 TiC、WC、CoW、Co₃Ti 和 η 相 (Co₄W₄C、Co₆W₆C)

本文 1990 年 7 月 27 日收到。

等多种物相组成,从图谱还可以看出,各种硬质物相的相对强度与 α -Fe 相比较相差很小,这说明在合金中难熔金属硬质碳化物占着绝对的优势。这对提高金属材料表面硬度和耐磨性起着非常重要作用。

2. 显微组织的分析 本实验是将激光处理后的试样经过研磨和腐蚀处理后用一台 S-450 型扫描电子显微镜观察了显微组织结构,处理后的样品从表层至里呈现出三个不同结构区,表面为硬质合金区,合金层的下面为热影响区,最下面为基体。下面对三个区域作一些分析。

基体区: 基体为 45 钢,它的显微组织是珠光体和铁素体组成,由于基体区离表面较远一些,在激光处理过程中它起着传导热量的作用,在传热过程中它本身温度并不高,所以它的显微组织未发生任何变化,如显微组织照片(图 2a)所示。

热影响区: 热影响区介于基体和合金层之间,这个区域受表层激光能量影响较大,在各种扫描速度处理中,这个区域的温度都能达到奥氏体化温度范围,当移去加热的激光束后,表面大部分热量由基体迅速传走而急剧冷却,而奥氏体部分转变成马氏体组织,如图 2b 所示,因而这个区域的显微组织由针状马氏体和残留的奥氏体所组成。

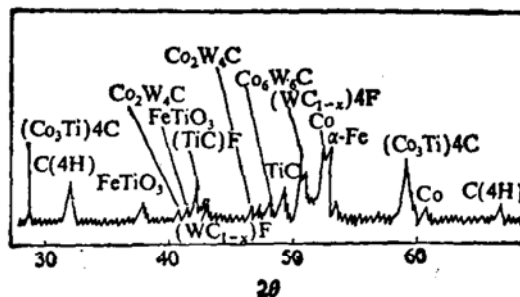


图 1 硬质合金 X 射线衍射图谱

Cokα 30kV 20mA, $\omega = 2^\circ/\text{min}$,
 $V_p = 20\text{mm/min}$, $\tau = 1\text{s}$

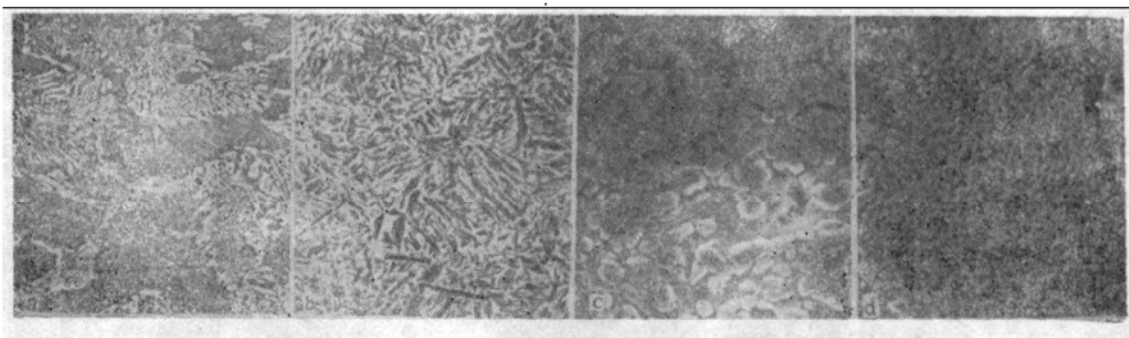


图 2 显微组织照片

a. 基体组织($\times 800$); b. 热影响区组织($\times 800$); c. 扫描速度 6.7mm/s 合金层组织($\times 1600$);
d. 扫描速度 12.5mm/s 合金组织($\times 1600$)

合金区: 合金区是试样的最表层区域,它直接受激光辐照区,在相同的涂层厚度和激光功率的条件下,改变激光束的扫描速度,用一台 S-450 型扫描电镜拍摄的显微组织照片如图 2c、d 所示。从图 2c、d 可看出,不同扫描速度其显微组织结构有所差别,图 2c 扫描速度为 6.7mm/s ,其显微组织呈现出胞晶状,晶胞较粗大,晶间排列较紧密,有重叠现象,好像晶粒间相互接触而构成了骨架状,图 2d 为扫描速度 12.5mm/s 的合金层照片,其组织呈现出细小的胞状晶,它的晶粒排列更紧密,晶粒间重叠得更多似乎已连结成了一个整体,这是由于扫描速度小时,激光光束在表面停留时间长,表面吸收热量多,在相同的传热条件下,冷却速度较慢,晶粒长大的时间长,因而晶粒较粗大,相反扫描速度快晶粒细小,从图 2d 还可以看出,在图中出现一条黑的痕迹,这是基体金属在强激光束的作用下出现的断裂现象,解决这个问题并不难,只要将基体金属材料在加热炉中进行一定温度的退火处理就可以避免断裂现象发生。

3. 扫描速度对硬度分布的影响 图 3 是应用了一台 71 型硬度计测量了在两种不同扫描速度下样品的硬度分布曲线,曲线(1)是扫描速度为 12.5mm/s 的硬度曲线,曲线(2)是扫

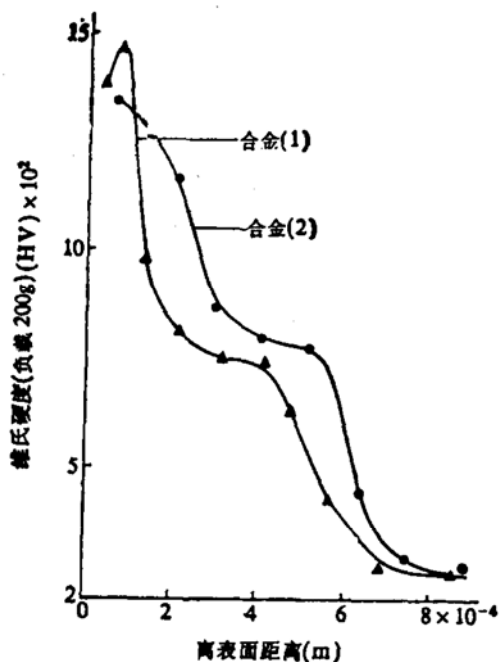


图3 硬质合金硬度分布曲线

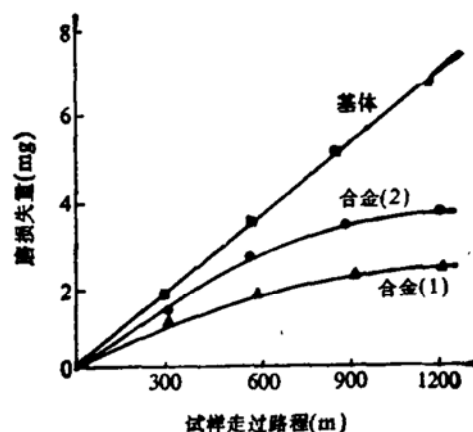


图4 硬质合金对比耐磨曲线

描速度为 6.7mm/s 的硬度曲线,两条曲线对比可看出,当扫描速度大时,合金层的厚度较薄,其合金层硬度值最高达 1450HV ,而热影响区的硬度偏小,当扫描速度小时,硬度值偏小,合金层的厚度较厚,而热影响区硬度较高,这种现象是符合激光合金化吸收热量、导体传热和冷却结晶的规律的。

4. 耐磨性能的测定 图4是激光束扫描为 12.5mm/s 和 6.7mm/s 两样品与基体耐磨性的对比曲线,从两条耐磨曲线与基体对比可看出,合金层的耐磨性有很大的提高,合金层的表面薄层耐磨性能稍差,随着表面向内的耐磨性能越来越好,原因是钴元素在硬质碳化物中的溶解度极小,随着 WC 和 TiC 的形成,钴元素被分离聚集在最表面薄层,而钴元素本身的硬度和耐磨性能都比难熔金属硬质碳化物差得多,从硬度曲线变化规律也证实了这个结论的正确性。

三、讨 论

一般说来硬质合金的生成主要决定于处理温度和生成各种硬质碳化物的合金元素。下面就这两个方面对硬质合金生成的机理作一些初步的讨论,在 WC-Co 、 WC-TiC-Co 、 WC-TiC-Ta(NbC)-Co 等系列硬质合金中,其中的硬质碳化物(如 WC 、 TiC 、 TaC 和 NbC 等)都是采用纯金属或者金属的氧化物与碳元素相混合后,在 $1400\text{--}2300^\circ\text{C}$ 的高温下发生反应生成的^[4]。根据这个事实本实验采用一台千瓦级 CO_2 激光束作为热源,根据理论计算和实际测量结果表明,采用 2kW 的激光束辐照基体金属涂敷几种合金元素的表面,而表面温度达到几千度是非常容易的,而且根据各种实验具体要求,表面温度可改变激光束的功率,光斑的大小和激光束的扫描速度作任意的调节,因而大功率激光束就成为目前金属材料表面强化和改性的一种理想的热源。

硬质合金形成的机理是由于在基体金属材料表面涂敷有 W 、 Ti 、 C 和 Co 等合金元素粉末,它们在激光束的辐照下,表层吸收了大量的激光能量,这些能量使得表层的合金元素粉末

和薄层基体金属材料由室温上升到熔化状态,在温度上升的过程中,碳元素将分别与钨元素和钛元素发生碳化反应生成碳化钨和碳化钛等硬质碳化物。一般来说,碳元素与金属元素发生碳化反应是在温度较低的条件就开始了,随着温度的升高碳化反应急剧加快,当温度上升到 1500°C 以上时,碳化反应逐渐减弱而达到饱和状态。这时表层已生成了大量的硬质碳化物(如 TiC 、 WC 等)。当温度再进一步上升时,表层就达到熔化状态,使得表层形成的硬质碳化物和薄层基体金属元素同处于熔池中,由于在高温条件下, WC 、 TiC 和其他元素自扩散速度较大,同时在表层的温度梯度引起的表面张力和重力等因素的作用下,熔池中的各种化合物和元素相互扩散,相互掺和的作用下在极短时间内使得熔池中各种化合物和元素就能达到均匀混合的效果,当移去加热的激光束后,熔池中的 WC 、 TiC 等就成为成核的核心,当温度逐渐降低时,这些核心就逐渐长大成为晶粒,同时也会形成其他的化合物。这些晶粒和化合物组成了表面硬质合金层。

四、结 论

1. 利用高功率 CO_2 激光束作为热源能在常用 45 钢表面形成 WC-TiC-Co 硬质合金层,并形成多种硬质物相。
2. 激光束作为热源,其特点是加热和冷却速度都非常高,能使硬质合金细化程度大大提高,使表面强化产生极好效果。
3. 利用高功率 CO_2 激光束制取硬质合金比常规采用烧结法优越得多,有潜在应用前景。

参 考 文 献

- [1] Gnanamuthu, D., *Opt. Eng.*, 19(1980), 5:782—792.
- [2] 郑克全、张思玉,科学通报,33(1988), 15: 1144—1147.
- [3] 张思玉、郑克全,中国激光, 15(1988), 12: 742—745.
- [4] 株洲硬质合金厂著,硬质合金的生产,冶金工业出版社, 1974, 50—170.