



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

梯度与新型结构硬质合金
Gradients and New Structures of
Cemented Carbides

梯度与新型结构硬质合金

CEMENTED CARBIDES OF GRADIENT

AND OTHER NEW STRUCTURES

刘咏 羊建高 著
Liu Yong Yang Jiagao



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

梯度与新型结构硬质合金

CEMENTED CARBIDES OF FUNCTIONALLY
GRADED AND OTHER NEW STRUCTURES

刘咏 羊建高 著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

梯度与新型结构硬质合金/刘咏,羊建高著. —长沙:中南大学出版社,2010.12

ISBN 978-7-5487-0150-7

I. 梯... II. ①刘... ②羊... III. 硬质合金 IV. TG135

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第251905号

梯度与新型结构硬质合金

刘咏 羊建高 著

☐ 责任编辑 刘颖维

☐ 责任印制 文桂武

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐ 印 装 长沙瑞和印务有限公司

☐ 开 本 720 × 1000 1/16 ☐ 印张 16.5 ☐ 字数 317 千字

☐ 版 次 2010 年 12 月第 1 版 ☐ 2010 年 12 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 978-7-5487-0150-7

☐ 定 价 75.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

梯度结构硬质合金是指其硬质相和黏结相在一定空间尺度上的分布呈梯度变化,从而使其性能的调节具有更大的自由度。该类材料能够很好地解决硬质合金硬度和强度、韧性和耐磨损性能之间的矛盾,在球齿、顶锤、模具和涂层刀片方面具有广泛的应用。本书首先简单介绍了梯度结构材料和硬质合金的基本知识,然后阐述了著者在三明治结构、双层结构以及涂层基体硬质合金方面的研究成果,主要包括制备工艺、梯度结构形成机理、力学以及服役性能。根据硬质合金的最新发展,最后还简单介绍了纳米及超细晶结构、超粗晶结构以及其他特殊晶粒分布结构的硬质合金。本书适合于粉末冶金、材料科学领域的工程技术和教学科研人员在工作中参考,也适合相应专业的高年级大学生和研究生在学习和研究中参考。

作者简介

About the Author

刘咏，1973 年 4 月出生，博士，教授，博士研究生导师。现为中南大学粉末冶金研究院副院长。2002—2004 年在中南大学—自贡硬质合金公司联合企业博士后流动站工作，从事梯度结构硬质合金的研发；2005—2006 年在美国橡树岭国家实验室和田纳西大学访问研究；2009 年获得德国“洪堡”奖学金，在亚琛工业大学进行访问研究；2004 年入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”。

长期从事与粉末冶金相关的新材料、新技术和基础理论研究，在复合材料、金属间化合物、金属陶瓷材料、粉末冶金技术等方面做了大量工作，先后承担和参加了 10 余项国家级科研项目。目前已在国内外发表学术论文 70 余篇，获得省部级科技进步奖 3 项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速,产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王 注 佑

2010 年 12 月

前言

Foreword

硬质合金主要利用难熔金属化合物的高硬度、高耐磨损性能和良好的耐高温性能及黏结相良好的塑性和韧性,来实现切削、钻探和抗磨损的作用。这些特性使得硬质合金的一些性能之间存在矛盾,例如,硬度和强度、韧性与耐磨损性能,这主要是因为很难同时提高硬质相和黏结相的含量。近年来,一些新型结构的出现,使得硬质合金的硬度和韧性均能够在一定程度上同时得到改善。这些新型结构包括,梯度结构、纳米及超细晶结构、超粗晶结构以及其他特殊晶粒分布结构等。

梯度结构硬质合金是指其硬质相和黏结相在一定空间尺度上的分布呈梯度变化,从而使其性能的调节具有更大的自由度。按照性能要求不同,功能梯度硬质合金的种类也较多。20世纪80年代,瑞典山特维克(Sandvik)凿岩工具公司开发出了一种功能梯度结构硬质合金,成功推出牌号为DP55、DP60和DP65 3个牌号的双相(DP)硬质合金。这类合金一般呈现出类似于三明治的结构,在合金的最外层和中间层均为WC+Co两相组织,内层为WC+Co+ η 三相显微组织。材料最外层Co相含量低于合金的名义钴含量,具有很高的硬度和耐磨损性能;中间层Co相含量高于合金的名义钴含量,具有很好的韧性和塑性。DP合金耐磨损性能和韧性明显优于标准硬质合金。该技术被誉为“硬质合金历史自1950年以来最重要的革新”。20世纪90年代末,Sandvik又将该技术应用于金属切削用钻头,大幅提高了该类产品的寿命和切削效率。另一类非常重要的梯度结构硬质合金是用于涂层刀片基体。硬质合金刀片的微观组织通常包括WC, Co和 β 相。 β 相是一种含钛的脆性相,可提高材料的硬度,但却降低了韧性。涂层基体和涂层之间存在一定的物理、化学和力学性质的不相容性。通过控制烧结和热处理气氛,能够在硬质合金刀片表面形成约50 μm 的无 β 相层,具有较好的韧性,并与涂层的结合强度高,大幅提高涂层刀片的抗崩韧性和切削寿命。由于该工艺比较

简单,现在大部分硬质合金涂层刀片基体都采用了这种梯度结构。

我国在梯度结构硬质合金方面的研究在 20 世纪 90 年代就已经有报道,但是还缺少较系统深入的阐述。著者自 2002 年以来开展梯度结构硬质合金研究,开发出了具有自主知识产权的梯度结构硬质合金材料。本书主要是针对球齿、顶锤以及涂层刀片基体中各种梯度结构的形成机理、工艺参数和性能研究进行了系统的论述,期望能够对我国梯度结构硬质合金的大规模生产提供借鉴。本书同时在硬质合金的纳米压痕行为、梯度结构硬质合金的疲劳断裂行为等方面也作了首次系统的阐述。

由于硬质合金和功能梯度结构材料的研究领域较专门化,为了方便其他领域材料科学工作者的理解,在第 1 章和第 2 章中特别简述了功能梯度结构材料和硬质合金的基础知识。同时,结合硬质合金的最新发展,在第 4 章和第 5 章,对其他新型结构,如纳米及超细晶结构、超粗晶结构以及其他特殊晶粒分布结构等硬质合金的发展也作了简述,期望能够对材料科学工作者在开发高硬度、高韧性硬质合金材料时有所启发。上述章节主要是在综合他人的研究结果基础上进行阐述,因此在数据引用方面由于时间和精力所及,如果未能准确表明来源之处,还请相关研究者见谅,也欢迎来信告之,以便进一步修订。著者特别感谢李亚林同志对本书的资料收集、整理,并直接参与了第 1 章的撰写,也感谢肖代红博士参与纳米及超细晶结构硬质合金一章的撰写,并提供了宝贵的图片、数据。著者同时感谢贺跃辉教授、李昆副教授、周永贵高工、王海兵、张武装、龙郑易、刘峰晓、张林秋、李克林等同志在课题研究和书稿撰写过程中提供的无私奉献和帮助。著者还感谢国家自然科学基金项目(编号:50823006)以及湖南有色基金项目的资助。

著 者

2010 年 10 月

第 1 章 梯度结构功能材料	1
1.1 天然梯度结构材料	1
1.1.1 骨骼	1
1.1.2 牙齿	2
1.1.3 皮肤	3
1.1.4 贝壳	3
1.1.5 竹子	5
1.2 新型梯度结构材料	6
1.2.1 表面改性	6
1.2.2 层状结构材料	7
1.2.3 其他梯度结构	8
1.3 梯度结构材料制备	9
1.3.1 构造法	9
1.3.2 传输法	12
1.4 梯度结构材料的性能	15
1.4.1 断裂韧性	16
1.4.2 抗热震性能	17
参考文献	19
第 2 章 宏观梯度结构硬质合金	22
2.1 硬质合金概论	22
2.1.1 难熔金属碳化物	23
2.1.2 黏结相	33
2.1.3 硬质合金制备工艺	36
2.1.4 硬质合金的性能	40
2.2 金属中碳的扩散	55

2 / 梯度与新型结构硬质合金

2.2.1 碳的扩散途径	55
2.2.2 渗碳方法	57
2.2.3 金属中碳浓度梯度	60
2.2.4 碳势的测量	62
2.3 液态钴中碳的扩散	64
2.3.1 液态金属的结构与扩散模型	64
2.3.2 碳在液态钴中的扩散系数	68
2.4 宏观梯度结构硬质合金制备	79
2.4.1 基于渗碳的制备方法	79
2.4.2 熔体浸渗法	110
2.4.3 构造法	112
2.5 宏观梯度结构硬质合金的力学性能	120
2.5.1 硬度	120
2.5.2 横向断裂强度(抗弯强度)和冲击韧性	123
2.5.3 疲劳性能	126
2.5.4 使用性能	138
参考文献	142

第3章 涂层结构硬质合金 146

3.1 硬质合金涂层基体	146
3.1.1 涂层基体成分体系	146
3.1.2 涂层基体制备工艺	151
3.2 硬质合金涂层技术	152
3.2.1 硬质合金涂层的种类	153
3.2.2 化学气相沉积	157
3.2.3 物理气相沉积	163
3.2.4 热喷涂	170
3.2.5 溶胶-凝胶法	175
3.3 梯度结构涂层基体	177
3.3.1 烧结方式对合金梯度结构和性能的影响	177
3.3.2 Co含量对合金性能和梯度结构的影响	181
3.3.3 Ti(C, N)含量对合金梯度结构与性能的影响	188
3.3.4 梯度基体涂层刀片切削性能的研究	192
3.3.5 硬质合金涂层基体的梯度形成机理	194
参考文献	200

第 4 章 纳米及超细结构硬质合金	203
4.1 硬质合金纳米粉体的制备	204
4.1.1 纳米及超细 WC 粉体	204
4.1.2 纳米及超细 Co 粉的制备	209
4.1.3 超细晶粒长大抑制剂的制备	212
4.1.4 纳米及超细 WC - Co 复合粉的制备	213
4.2 纳米及超细硬质合金粉体的成形	216
4.2.1 成形前的准备	216
4.2.2 成形方法	217
4.3 纳米及超细硬质合金致密化	220
4.3.1 纳米及超细结构硬质合金致密化的特点	220
4.3.2 硬质合金晶粒长大的控制	220
4.3.3 纳米及超细硬质合金粉末烧结致密化方法	221
4.4 纳米及超细硬质合金的性能	234
参考文献	237
第 5 章 其他新结构硬质合金	239
5.1 双晶结构硬质合金	239
5.2 双黏结硬质合金	242
5.3 蜂窝结构硬质合金	244
5.4 超粗晶粒硬质合金	245
参考文献	246

第1章 梯度结构功能材料

梯度结构功能材料也称功能梯度材料(functionally graded materials, 简称FGM)是指构成材料的要素(组成、结构)沿某一维度呈连续梯度变化,从而使材料的物理、化学和力学性能在空间上具有相应梯度变化的材料。它可分为成分梯度材料、晶粒度梯度材料和相成分梯度材料等^[1~2]。

结构材料常遇到一些较复杂的服役条件,有时会要求材料的性能随构件中的位置而不同。例如,一把厨房用刀只需其刃部坚硬;而在其他地方,用于制造它的材料则必须具有高强度和韧性。同样,一个齿轮轮体必须有好的韧性,而其表面则必须坚硬和耐磨。涡轮叶片的主体必须具有高强度、高韧性和抗蠕变的特性,而它的外表面必须耐热和抗氧化。功能梯度材料在一个构件中引入显微组织与成分的逐渐变化,可以满足在该部件中不同位置上不同的性能要求,进而使该部件的服役性能整体上获得最佳效果。由于FGM具有组成和显微结构连续变化、适应环境和可设计性的特点,其应用已从航空航天拓展到核能、生物医学、机械、石油化工、信息及建筑等诸多领域^[3]。

1.1 天然梯度结构材料

天然生物材料历经了长期的进化,其微结构和与之相对应的力学性能趋于最优化,大都具有微观复合、宏观完美的结构,表现出优异的强韧性及功能适应性。例如,骨骼、皮肤、贝壳、竹子等生物材料由于其呈梯度分布的结构而表现出优异的力学和生物性能,因此对人工梯度结构材料的制备有较强的指导作用^[4~5]。

1.1.1 骨骼

人体和动物体的骨骼是典型的梯度结构。骨骼表面由骨膜组成,是一层坚韧的结缔组织膜,覆盖在骨的表面;内含有丰富的血管、神经和成骨细胞,对骨营养、再生和感觉有重要作用。骨质部分主要是细小胶原纤维微束连接成的网状骨架和所沉积的片状或针状矿物质晶体的复合体。纤维微束的直径通常为100~2000 nm,矿物质晶体主要是羟基磷灰石,厚度为1.5~5 nm,宽度约为20 nm,长度通常为20~60 nm,平行于胶原纤维沉积在胶原骨架上。在整体结构上骨质部分具有明显的梯度结构,主要包括骨密质和骨松质,各部分密度明显不同。前者相对质地坚硬致密,分布于骨的表层;后者呈海绵状,由许多片状的骨小梁交

织而成，分布于骨的内部。

骨密质由与骨干方向平行的圆柱形的骨单元组成。骨单元的中间是哈弗斯管，由骨内膜平行排列组成。哈弗斯管周围是以同心圆的方式排列的胶原纤维层状骨板。骨单位之间由无定形的基质黏结。骨单位之间胶原纤维的取向、密度及孔隙率对骨密质的强度有很大影响。这种结构可以有效地增强骨的支持力，阻止裂纹的扩展。

骨松质内部结构是由板状或棒状的骨小梁相互交织构成的三维多孔网络，孔中充满骨髓组织，每个骨小梁由平行薄片状的胶原纤维组成。这种结构不仅减轻了质量，且不影响强度^[6-7]。

长骨的构造特点是两端粗大而中部细长，是一种管形骨。骨干部分细长，其截面积近似为圆形，骨干是空心的，中段壁厚约为直径的1/5。中部是质地致密、抗压、抗扭曲力强的骨密质。生物力学的分析表明，骨骼中应力大的区域正好是强度高的区域，即骨密质区域；而长骨两端粗大，是呈海绵状、疏松的骨质，其作用一方面是在受压时减缓压力的冲击，另一方面是通过与韧带、肌肉组织的协调配合，粗大的端部有利于应力的传递，能更有效地发挥骨质致密的中段骨的承力作用。同时这种从骨端圆滑过渡到长骨中部的结构，也不会引起应力的集中，如图1-1所示^[4-5]。

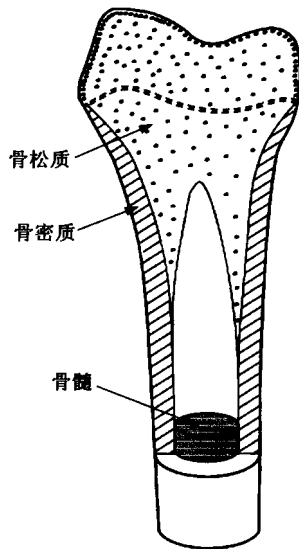


图1-1 人体长骨结构示意图

1.1.2 牙齿

牙齿的硬组织包括牙釉质、牙本质和牙骨质3种，如图1-2所示。

牙釉质覆盖于牙冠表面，是牙体组织中高度钙化的最坚硬的部分。牙釉质半透明，呈乳白色，其颜色与牙釉质的钙化程度有关。钙化程度越高，釉质越透明；钙化程度低则釉质呈乳白色、不透明。乳牙钙化程度低，故呈乳白色。牙骨质覆盖于牙根表面，色淡黄，硬度和骨相似，在牙颈部较薄，在根尖和磨牙根分叉处较厚。牙本质构成牙齿的主体，位于牙釉质和牙骨质的内层，色淡黄，硬度比釉质低，比骨组织稍高。牙本质中央的髓腔内充满牙髓组织。

牙釉质由羟基磷灰石组成，95%以上为无机物，其余为水和有机物。其中羟基磷灰石主要是平行排列的柱状晶体，与齿面垂直排列，柱状晶体之间由有机质和釉质素填充。

牙本质含矿物质 65% ~ 70%，其余主要是蛋白质和水。牙本质包含牙质小管，这些小管周围是高度钙化的柱状小管牙本质，其数量在牙冠处向顶部逐渐减少。

在垂直齿面向牙齿内部的方向，矿物质的含量逐渐减少。牙釉质的矿物质含量高，且晶体规则排列，取向性好，而牙本质矿物质含量少。牙质小管的数量也呈梯度变化。因此牙釉质硬度高，耐磨性能好，而牙本质的硬度则较牙釉质低，形成梯度变化^[8~9]。

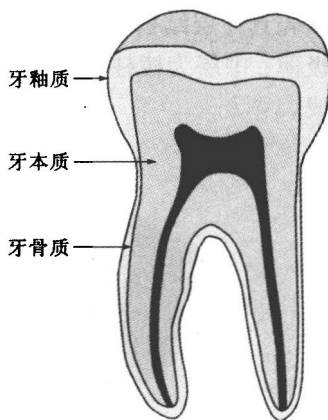


图 1-2 牙齿的基本构造

1.1.3 皮肤

皮肤由表皮、真皮、皮下组织及其间的附属器构成。其中表皮和真皮由基底膜带连接，基底膜带由表皮脚与真皮乳头镶嵌而成。表皮厚度为 0.04 ~ 1.6 mm，平均 0.1 mm，真皮为 1 ~ 3 mm。表皮和真皮均由多层细胞组成，如图 1-3 所示^[10~12]。

表皮中主要是角质形成细胞和树枝状细胞，形成 4 ~ 5 个细胞层，具有相应的生物、力学功能，对机械性刺激，物理、化学刺激起保护作用。

真皮层可分为两层：乳头层、网状层。乳头层与表皮脚呈犬牙交错样相接；网状层较厚，由胶原质和镶嵌其间的弹性纤维组成。真皮层具有抵御外界冲击力，支撑皮下组织，储存水、电解质及血液和调节体温等作用。

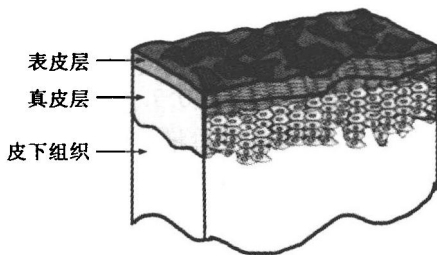


图 1-3 皮肤组织结构示意图

皮肤的这种结构使其既具有抗外界病菌的侵蚀能力，又具有良好的力学性能。

1.1.4 贝壳

贝壳的种类很多，有着复杂的结构，都表现出优异的力学性能，引起了科学家的广泛关注。贝壳材料的抗压强度高过抗拉强度 6 000 多倍，贝壳块体所具有的断裂功大约是作为它基本成分的碳酸钙晶体的断裂功的 3 000 倍。这一优异的力学性能，使得研究贝壳的微结构和性能的关系，成为当今世界材料仿生设计研究中的一个热点问题，也被誉为“生物矿化研究领域的皇冠上的明珠”。实际上，