

文章编号: 1000-324X(2000)05-0873-06

## 粉末表面涂层陶瓷的硬质合金刀具材料

陈元春<sup>1</sup>, 黄传真<sup>1</sup>, 艾兴<sup>1</sup>, 王宝友<sup>2</sup>

(1. 山东工业大学机械工程学院, 济南 250061; 2. 潍坊高等专科学校机械工程系, 潍坊 261014)

**摘要:** 使用溶胶-凝胶法在硬质合金粉末表面涂覆了一层氧化铝陶瓷, 涂层粉未经热压烧结后, 制得一种新型的涂层刀具材料. 这种刀具材料的耐磨性与陶瓷材料接近, 并且具有较高的强度和韧性, 在切削高硬度材料时表现出良好性能, 具有广阔的应用前景.

**关键词:** 粉末涂层; 涂层刀具; 溶胶-凝胶法; 硬质合金

**中图分类号:** TB 383 **文献标识码:** A

### 1 引言

陶瓷刀具以其卓越的高温性能、硬度及耐磨性得到了人们的普遍重视. 但是, 陶瓷材料的强度和韧性低, 在许多加工条件下易于因破损而失效, 这大大限制了它的应用范围, 尤其是在自动加工领域, 陶瓷刀具由于可靠性太差, 很少在自动化加工设备中使用. 尽管陶瓷材料可以通过一些增韧和补强的方法如颗粒增韧、相变增韧和晶须增韧等来提高其强度和断裂韧性<sup>[1~3]</sup>, 但提高的幅度十分有限. 七十年代出现了陶瓷涂层刀具, 它结合了陶瓷材料和硬质合金材料的优点, 在拥有与硬质合金材料相近的强韧性能的同时, 耐磨性大大提高, 能达到未加涂层刀具的几倍到十几倍, 并且使加工效率显著提高<sup>[4]</sup>, 从而成为刀具材料的一个重要研究方向, 在现代制造业尤其是在自动化加工中得到了广泛应用和迅速发展. 目前刀具的涂层方法仍以化学气相沉积法 (CVD) 和物理气相沉积法 (PVD) 为主, 这两种方法在生产实践中已日渐成熟, 但仍存在一些问题, 比较突出的是目前应用的涂层刀具只是刀片表面涂层, 而且涂层与基体间的界面结合强度低, 涂层易剥落, 这样就使涂层不可能做得太厚, 因此在使用中涂层的使用寿命不会太长, 一旦涂层被磨掉, 刀具就会迅速磨损<sup>[5]</sup>. 这种情况使进一步提高涂层刀具寿命变得十分困难. 另外, 涂层刀片基本上不具备重磨性, 这将限制其在粗加工和大型加工设备中的应用.

本研究提出了在硬质合金粉末表面涂层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷制备刀具材料的新方法, 成功地将溶胶-凝胶法引入刀具材料的制备过程. 溶胶-凝胶法作为一种湿化学合成方法, 具有设备简单、工艺易于控制、制品纯度和均匀度高等优点, 近几年被广泛用于制作超导材料、光电材料、铁电材料、光导纤维、光盘介质、纳米级陶瓷粉末及陶瓷薄膜、晶须和各种复合材料<sup>[6~9]</sup>. 由于溶胶中胶粒尺寸很小 (纳米级), 具有很大的比表面能和强烈的吸附趋势, 有可

收稿日期: 1999-10-22, 收到修改稿日期: 1999-12-9

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59605016)

作者简介: 陈元春 (1973-), 男, 博士研究生.

能形成结构致密、与基体结合牢固的陶瓷涂层。这种方法变传统的宏观涂层为微观涂层,突破了原有的刀具涂层的局限,是对探索制作涂层刀具新方法的一种有益尝试。

## 2 实验

选取异丙醇铝  $[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3]$  (北京化学试剂总厂, 分析纯) 为前驱物, 以去离子水 (自制) 作为溶剂, 用硝酸  $[\text{HNO}_3]$  (山东省化工研究院) 作为胶溶剂, 将上述原料按  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3 = 1:(60\sim 300):(0.07\sim 0.88)$  的比例混合均匀, 水浴恒温  $85^\circ\text{C}$ , 并施以强力搅拌, 48h 后即获得均一稳定的勃姆石溶胶。

选用含有 WC 和 TiC 的硬质合金粉末作为基体材料。首先将基体粉末球磨 100h, 再将球磨过的粉末在丙酮中进行超声波清洗, 然后在稀酸中浸泡处理; 处理后的粉末用去离子水清洗干净, 加入到乙醇和水的混合溶液中, 并施以强力搅拌和超声波振荡, 令其分散均匀; 此时加入勃姆石溶胶, 保持搅拌, 使粉末表面均匀地涂覆上一层胶体; 然后静置一段时间, 待分层后, 经抽滤、干燥得到涂层粉末。将涂层粉末在  $900\sim 1200^\circ\text{C}$  的温度下进行预烧结, 以使涂层充分转化为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷。

涂层后的粉末再加入微量粘结金属球磨混合均匀, 干燥过筛。将混和料装入  $\phi 42\text{mm}$  的石墨模具, 热压烧结, 烧结温度范围  $1450\sim 1850^\circ\text{C}$ , 保温  $10\sim 30\text{min}$ , 压力  $15\sim 40\text{MPa}$ 。

将热压制成的圆片切割成截面为  $3\text{mm}\times 4\text{mm}$  的试样条, 经精磨、抛光后用三点弯曲法测量试样的抗弯强度, 跨距  $30\text{mm}$ , 加载速度  $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 用压痕法测量试样的硬度和断裂韧性, 使用维氏压头, 载荷  $200\text{N}$ ; 用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察涂层粉末和试样断口的形貌; 用 JEM-1000 型高压透射电子显微镜 (TEM) 观察了粉末涂层的形态。

切削实验使用的机床是 C620-1 普通车床改装的无级变速车床; 工件为 T10A 工具钢 (硬度为  $55\sim 61\text{HRC}$ ); 刀具材料分别是 FTC1、FTC2 (以上为粉末涂层材料)、LT55 (陶瓷刀具, 自制)、YT15 硬质合金和 YB01 氧化铝-碳化钛复合涂层硬质合金刀片 (以上为株洲硬质合金厂产品); 刀具的几何角度分别为  $\kappa_r=75^\circ$ 、 $\gamma_o=-5^\circ$ 、 $\lambda_s=-5^\circ$ 、 $\beta_o=90^\circ$ 、 $\epsilon_r=90^\circ$ 。干式切削。

## 3 结果和讨论

### 3.1 涂层粉末的形貌和结构

湿化学法涂层可以通过不同材料之间的物理吸附或化学键合来实现。就实验中所使用的碳化物粉末而言, 其粒度为微米级, 颗粒表面缺陷多, 比表面积大, 活性高。通过扫描电子显微镜观察 (图 1(a)) 可以看到, 粉末颗粒表面圆滑, 无棱角, 相互间形成大量团聚结构。粉未经稀酸浸渍处理之后, 颗粒表面的氧化物被清除掉, 在表层形成了大量的悬空键。为了达到具有较低能量的稳定状态, 粉末表面的悬空键会吸附水分而形成  $\text{W-OH}$  (以 WC 为例) 的结构。

在勃姆石溶胶中, 胶粒的尺寸为纳米级, 具有极大的比表面积, 其吸附能力更强, 只是由于胶粒吸附了带有同种电荷的离子而相互排斥才形成了均一稳定的悬浮体系。当粉末与溶胶混合时, 粉末的介入破坏了胶粒的离子氛, 并且粉末与胶粒的尺寸相差很大, 所以胶粒

就很容易吸附在粉末的表面. 这时, 胶粒中的  $\text{Al-OR}$  ( $R$  为异丙醇基) 和  $\text{Al-OH}$  会与  $\text{W-OH}$  通过氢键结合在一起, 形成强烈的吸附层. 随后, 涂层中部分水解的醇化物与基体表面的  $-\text{OH}$  发生缩合反应而形成  $\text{Al-O-W}$  的化学键结构. 干燥后的涂层粉末经过长时间球磨后, 涂层并未脱落, 这说明涂层与基体结合得相当牢固, 两者之间主要是以化学键形式, 而不是以物理吸附形式结合的. 这种键结形式能使涂层和粉末之间具有较高的结合强度, 从而在烧结后仍能基本保持涂层的完整性, 并且在涂层和基体颗粒之间形成良好的界面. 图 1(b) 是经烧结后的涂层粉末. 可以看出, 与图 1(a) 相比较, 由于已经形成了一层陶瓷涂层, 粉末的表面形态发生了很大的变化, 涂层很薄, 厚度并不均匀, 涂层颗粒比未涂层颗粒表面略显粗糙, 但涂层相当完整, 没有裂纹或剥落的情况.

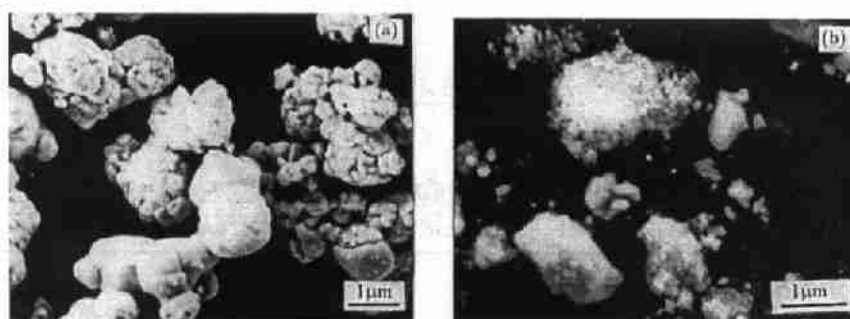


图 1 WC 粉末的表面形貌

Fig. 1 Morphologies for (a) WC powders and (b) coated powders after heat treatment

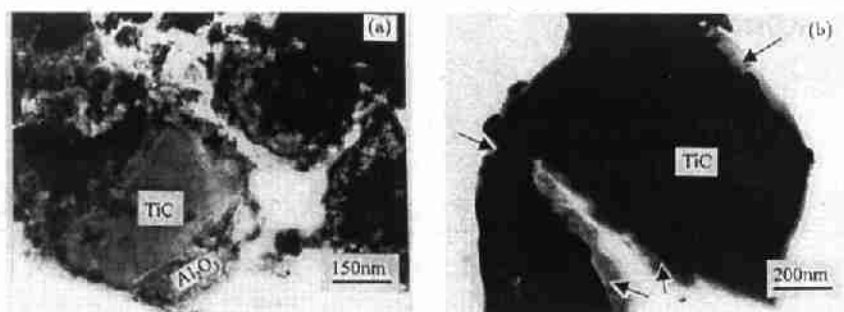


图 2 涂层 TiC 粉末颗粒的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of coated TiC powders (a) before heat treatment and (b) after heat treatment

图 2 是 TiC 粉末涂层后在预烧结前后的 TEM 照片. 预烧结前 (图 2(a)) 涂层为非晶态的勃姆石, 结构较为散乱松弛, 表层起伏不平, 尚带有明显的胶粒粘连形态的痕迹, 并且涂层相对较厚, 涂层颗粒间的粘结十分严重. 另外从图 2(a) 中也能看到一些散落的涂层物质, 是在粉末的分散过程中形成的, 但同时涂层仍然保持得较为完整. 烧结后 (图 2(b)) 的涂层变薄 (箭头指处是较为明显的涂层), 表面和界面更为整齐和清晰, 结构也显得更为致密, 涂层和粉末表面的结合也比较好, 界面没有可见的缝隙和孔洞. 但是涂层和粉末的粘结强度明显下降, 在分散的过程中, 部分表面的涂层已经脱落, 涂层粉末颗粒之间的粘结也同时减弱了, 图中两个颗粒的涂层只有一小部分粘在一起.

### 3.2 材料的力学性能

在实验中, 基体材料的选择对涂层粉末材料的性能具有重要的影响. 以 YT14、YW1 和 YG6 硬质合金为粉末基体烧制成的材料 (分别标记为 FYT、FYW 和 FYG) 内部存在许多微裂纹, 力学性能比较差, 很难磨成抗弯强度试样. 在充分考虑材料的物理匹配和化学相容性的基础上, 对基体粉末中碳化物的比例进行了调整, 得到了两种分别以 TiC 和 (WC, TiC) 为主要成分的粉末基体, 由此制成的两种涂层粉末材料 FTC1 和 FTC2 则表现出良好的力学性能. 几种涂层粉末硬质合金材料的力学性能在表 1 中分别列出, 两种自制的氧化铝基的陶瓷刀具材料的性能也同时列出进行比较.

两种涂层粉末材料的硬度比一般硬质合金要高得多, 而强度则略低一些. 其中 FTC2 的抗弯强度最高达 1100MPa, 已经接近 YT15 硬质合金的水平. FTC1 和 FTC2 的性能与两种陶瓷刀具材料 LT55 和 SG4 相似, FTC1 和 SG4 同样具有较高的硬度, 但 FTC1 的强度要比 SG4 平均高 50MPa; FTC2 则与 LT55 的硬度接近, 其平均抗弯强度比 LT55 高约 80MPa. 另外, FTC1 和 FTC2 的断裂韧性都比 LT55 和 SG4 明显要高一些.

表 1 几种粉末涂层材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of coated-powder materials and ceramics

Materials	Hardness HV/GPa	Bending strength $\sigma_{bb}$ /MPa	Frachire toughness $K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>	Could be used as cutting tools or not
FYT	140	—	7.5	No
FYW	17.5~18.5	—	6.7~7.2	No
FYG	15.5	—	5.5	No
FTC1	18.5~23.0	800~1000	5.8~7.4	Yes
FTC2	18.0~20.3	860~1100	5.0~5.9	Yes
LT55	21.0	900	5.0	Yes
SG4	21.5	850	4.9	Yes

在复合材料的烧结过程中, 当碳化物粉末中含有杂质时, 杂质离子由于尺寸或电价上的差异, 更倾向于在晶界富集, 对晶界的运动产生一定的牵制作用, 即所谓的杂质牵制效应<sup>[10]</sup>. 当碳化物粉末被包覆上一层  $Al_2O_3$  时,  $Al_2O_3$  涂层对碳化物晶界的移动产生阻碍作用, 碳化物晶界要向前运动, 必须克服  $Al_2O_3$  涂层所造成的阻力. 而  $Al_2O_3$  的晶界要向前运动时, 碳化物颗粒又起到了钉扎的作用. 这种相互牵制的结果, 细化了材料的晶粒. 由于脆性材料的破坏以沿晶断裂为主, 当裂纹沿着晶界扩展时, 材料的晶粒越细, 裂纹的扩展路径就越曲折, 扩展的路程也就越长, 因此就能消耗更多的断裂能量. 另外, 一般材料的初始裂纹尺寸与晶粒尺寸相当, 所以晶粒越细, 初始裂纹的尺寸也就越小. 综合两方面的效果, 因为涂层延缓了晶粒在烧结过程中的长大, 所以只要粉末的初始尺寸小, 就能得到具有较高强度和断裂韧性的细晶粒材料 (图 2). 在这种涂层粉末材料中, 理想的状态是  $Al_2O_3$  将碳化物完全包覆, 颗粒间的烧结行为只发生在  $Al_2O_3/Al_2O_3$  及  $Al_2O_3$ /金属之间, 而碳化物颗粒并不相互接触, 而是被  $Al_2O_3$  均匀地分隔开, 这种近似于单一材料烧结的情况更有助于形成高致密度的结构<sup>[11]</sup>. 当然实际情况要相差很多, 仍然是一种复合材料烧结的情况. 但是从另一个角度看, 即把  $Al_2O_3$  作为一种添加剂, 由于它是以液相浸涂的形式引入的, 所

以其在基体材料中分布更为均匀, 而且涂层粉末经过预烧结,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和碳化物之间的界面具有更高的强度. 界面强度的提高, 会大大增加材料破坏时穿晶断裂的数量. 图 3 中 FTC1 材料的断口有清晰的解理台阶, 部分晶粒断面处有滑移纹, 明显具有穿晶断裂的特征. 大量穿晶断裂的形成, 消耗了裂纹扩展的能量, 提高了材料的强度和断裂韧性.

### 3.3 切削效果

为了检验新型刀具材料的效果, 分别与普通硬质合金刀具、陶瓷刀具和 CVD 法  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层刀具进行了对比实验. 图 4 是刀具

FTC1、LT55 和 YT15 在  $v=75\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $f=0.1\text{mm}\cdot\text{r}^{-1}$ ,  $a_p=0.15\text{mm}$  的切削条件下切削淬硬 T10A 工具钢时的后刀面磨损情况. 由图可以看出, 在这种条件下, 由于工件材料较硬, 当切削长度为 530m 时, YT15 后刀面磨损已达到 0.58mm, 不能继续切削; 而 LT55 和 FTC1 切削长度为 2650m 后, 后刀面磨损才约 0.3mm, 两者的磨损情况相似, FTC1 的磨损比 LT55 还要轻微一些.



图 3 FTC1 试样断口形貌

Fig. 3 Morphology of FTC1 fracture surface

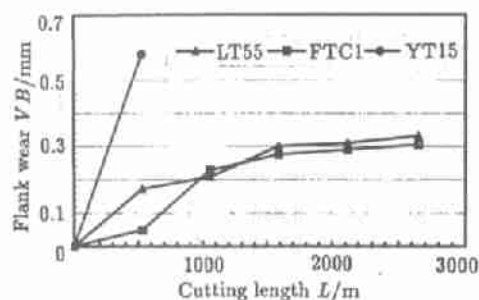


图 4  $v=75\text{m}/\text{min}$  切削淬硬 T10 工具钢时后刀面的磨损情况

Fig. 4 Flank wear when cutting quenched tool steel T10A at the speed of  $75\text{m}\cdot\text{mm}^{-1}$

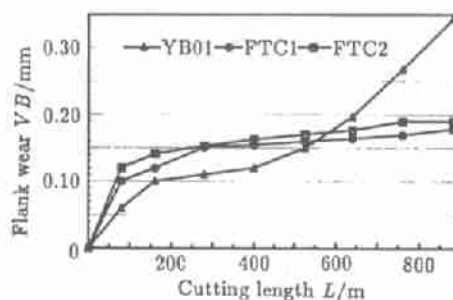


图 5  $v=75\text{m}/\text{min}$  切削淬硬 T10 工具钢时后刀面的磨损情况

Fig. 5 Flank wear when cutting quenched tool steel T10A at the speed of  $75\text{m}\cdot\text{mm}^{-1}$

图 5 是 YB01、FTC1 和 FTC2 在  $v=75\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $f=0.1\text{mm}\cdot\text{r}^{-1}$ ,  $a_p=0.15\text{mm}$  的切削条件下后刀面的磨损情况. 可见在切削淬硬材料时, 由于 FTC1 和 FTC2 涂层比较薄, 所以在初期磨损阶段磨损量要比 YB01 大. 但是粉末涂层材料在进入正常磨损阶段后, 磨损保持均匀稳定, 而 YB01 的正常磨损阶段则比较短, 在切削长度达到 520m 后, 就进入急剧磨损阶段, 这主要是因为刀片的硬质涂层此时已基本被磨掉, 功效也大大降低. 另外, YB01 在切削过程中前刀面有贝壳状剥落, 可能是由于在切削力较大时, 涂层被挤裂失效, 从而降低了涂层的效能, 而 FTC1 和 FTC2 在切削速度较低时, 一般不发生破损. 在 YB01 后刀面磨损达到 0.3mm 后, 由于切削时涂层不再起作用, 刀尖变钝, 切削中的振动加剧, 加工表面也变得十分粗糙, 几乎不能继续进行切削. 这样看来, 新型涂层刀具的使用寿命至少要比 YB01 提高一倍.

## 4 结论

利用溶胶-凝胶法在碳化物粉末表面涂覆了一薄层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，涂层与基体之间主要是以化学键形式结合；使用这种复合粉末烧结成的刀具材料晶粒细小均匀，具有很高的硬度和较高的强度，其断裂形式以沿晶断裂为主，同时存在相当数量的穿晶断裂；这种刀具材料在切削淬硬材料时，切削性能与陶瓷刀具相近，明显优于普通硬质合金刀具和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层刀具，表现出良好的综合性能，是一种具有很大发展潜力的新型刀具材料。

## 参考文献：

- [1] Whitney E D. *Ceram. Bull.*, 1988, **67** (6): 1010-1016.
- [2] Evans A G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **73** (2): 187-196.
- [3] Steinbrech R W. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992, (10): 131-139.
- [4] 肖诗纲. 刀具材料及其合理选择, 第二版. 北京: 机械工业出版社, 1990. 156-157.
- [5] Okada K, Otsuka N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (9): 652-658.
- [6] 陈元春. 新型陶瓷涂层硬质合金刀具的开发和性能研究. 硕士论文. 山东工业大学, 1997. 8-9.
- [7] Kamiya Hidehiro, Suzuki H, Ichikawa T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (1): 173-182.
- [8] Miyazawa Kun'ichi. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (2): 347-353.
- [9] Ramesh P D, Rao K J. *J. Mater. Res.*, 1994, **9** (8): 1929-1933.
- [10] Hu Ching-Li, Mohamed N Rahaman. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (10): 2549-2554.
- [11] Jagota Anand. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (8): 2237-2245.

## Advanced Cutting Tool Material by Hot-Pressing Ceramic Coated Carbide Powders

CHEN Yuan-Chun<sup>1</sup>, HUANG Chuan-Zhen<sup>1</sup>, AI Xing<sup>1</sup>, WANG Bao-You<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Jinan 250061, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Weifang Academic School, Weifang 261014, China)

**Abstract:** Carbide powders were coated with very thin alumina films by the sol-gel process. The coated powders were then hot-pressed as a novel cutting tool material. This material possessed relatively high hardness, which led to similar wear resistant ability with ceramics. At the same time, its bending strength and toughness were higher than that of the ceramic cutting tool materials with similar composition. As a result, these tools show good performance in cutting high-hardness materials. SEM and TEM photographs of coated powders and fracture surface were presented as an aid to illustrate the strengthen mechanism.

**Key words** coated powder; sol-gel process; coated cutting tools; cemented carbides