

# 硬质合金的激光增韧研究

田乃良

(天津理工学院应用物理系 天津 300191)

孙 景

(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

王尚志

(天津硬质合金研究所 天津 300222)

**提要** 报道了经激光处理后硬质合金表面抗弯性能的提高及其与钴相结构的关系。讨论了能量密度与抗弯强度的关系。通过 YG20 硬质合金经激光处理后表面结构的变化,分析了显微硬度、耐磨性、韧性等提高的原因,给出了相关的实验结果。

**关键词** 硬质合金, 韧性, 激光处理

## 1 引 言

硬质合金不论在高温硬度还是在耐磨性方面,都优于高速钢,但其韧性较差。如果能在保持硬度的情况下,提高其韧性和耐磨性,使硬质合金作为冲压工具材料和结构材料,将会得到更广泛的应用。因此,对硬质合金性能与结构参数之间的关系,有关研究工作给予了很大的关注<sup>[1]</sup>。

激光处理硬质合金表面具有能量密度高、作用时间短、升温 and 冷却速度快等特点。特别是用连续波大功率 CO<sub>2</sub> 激光器进行表面改性处理时,对在硬质合金表面形成一些特殊的微观结构很有意义。

激光处理可以使硬质合金的碳化钨相和粘结相相互作用得到强化。当激光功率密度特别高,硬质合金表面达到 2500℃时,碳化物出现亚结构 W<sub>2</sub>C 和 β-WC,其中 WC 相显微畸变增加。当合金温度达到 1340℃时,WC 溶解过程增强,使粘结相中的 W 和 C 浓度增加,导致高 Co 合金中所有的碳化物都溶解到粘结相中<sup>[2]</sup>。但在这种较高激光能量密度下,虽然可使碳化钨和粘结相的组份改变,由于合金表面层存在较厚的液相,在过热体积中可能出现气泡和显微弧坑。要排除气泡则可能引起热张力值的增长和严重恶化硬质合金表面层的性能。

所以,探讨出一种合适的激光处理工艺,既能增加硬质合金表层的韧性,提高其强度和耐磨性,又不因表层熔化而使硬质合金的性能变坏,才是有意义的。

本文通过 YG20 硬质合金的激光处理,研究表层结构状态及性能与激光能量密度的关系。研究硬质合金表面韧性、强度、耐磨性提高的原因,也指出了热应力过大容易造成合金抗弯强度和硬度都急剧下降。

## 2 实验方法和条件

### 2.1 硬质合金试样的制备

碳化钨粉平均粒度为  $3.0 \mu\text{m}$ , 总含碳量为  $6.02\text{wt}\%$ , 自由碳含量为痕迹, Co 粉平均粒度为  $1.45 \mu\text{m}$ , 氧含量为  $0.02\text{wt}\%$ ; 碳黑灰粉  $< 0.1\text{wt}\%$ , 水分  $< 0.02\text{wt}\%$ , 挥发物  $< 0.3\text{wt}\%$ 。

将 WC 粉, Co 粉, 碳黑按所需配比, 在球磨筒内加汽油介质混匀, 出料前添加 3% 切片石蜡作为成型剂, 干燥过筛, 制粒后, 在  $100 \text{ MPa}$  下模压得到  $6.25 \text{ mm} \times 6.25 \text{ mm} \times 37.5 \text{ mm}$  压坯, 再经氢气保护下的钼丝炉内  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$  高温烧结, 保温 1 h, 得到含 WC $80\text{wt}\%$ , Co $20\text{wt}\%$  的  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$  的 YG20 合金试样。

### 2.2 激光处理工艺

用连续波  $\text{CO}_2$  激光器, 低阶模最大输出功率为  $2.5 \text{ kW}$ , 用 GaAs 透镜聚焦, 焦距为  $150 \text{ mm}$ , 光斑直径为  $4 \text{ mm}$ , 沿激光束同轴方向吹氩气, 以保护样品表面和聚焦透镜清洁。氩气流速为  $5.5 \text{ L/min}$ , 当激光处理功率为  $1500 \text{ W}$  时, 由数控运动平台改变扫描速度(从  $300 \text{ mm/min}$  至  $2250 \text{ mm/min}$ ), 试样用专用夹具固定在运动平台上。激光功率为  $1200 \text{ W}$  时, 扫描速度从  $250 \text{ mm/min}$  增至  $1800 \text{ mm/min}$ ; 激光功率为  $800 \text{ W}$  时, 扫描速度从  $170 \text{ mm/min}$  增至  $1200 \text{ mm/min}$ 。试样的表面粗糙度为  $0.8 \mu\text{m}$ 。为了减少样品表面对激光能量的反射, 样品表面涂有机吸收剂。

### 2.3 样品结构和成分分析测试仪器

用 D/MAX-RC 型 X-射线衍射仪对试样进行 Co 相状态分析。用 MM-200 型磨损试验仪进行耐磨性测试。用 EPMAX-650 型电子探针进行能谱和微区成分分析。用扫描电子显微镜进行结构分析。XJG-05 型金相显微进行金相分析。在材料试验机上进行抗弯强度测量。

## 3 实验结果

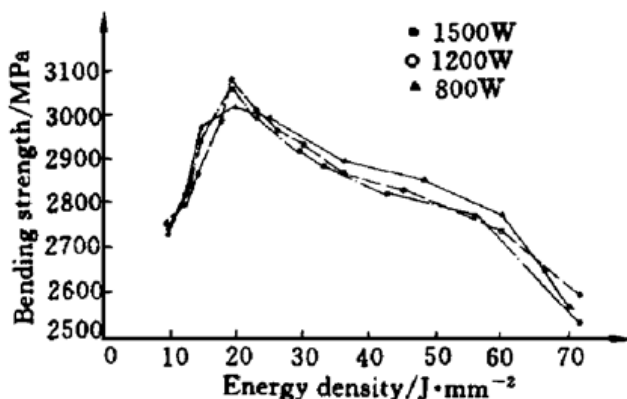


图 1 抗弯强度与能量密度的关系

Fig. 1 Bending strength vs the energy density

YG20 硬质合金平均的抗弯强度  $\delta$  为  $2690 \sim 2750 \text{ MPa}$ , 在功率分别为  $1500 \text{ W}$ ,  $1200 \text{ W}$ ,  $800 \text{ W}$  下, 扫描速度为  $2250 \text{ mm/min}$  至最低  $170 \text{ mm/min}$ 。测量处理各种情况下的抗弯强度, 对应上述各种功率, 根据  $W/VD$  换算能量密度, 得到抗弯强度与能量密度曲线, 这里  $W$  表示激光功率,  $V$  表示扫描速度,  $D$  表示激光光斑直径。由图 1 可看出其抗弯强度的最大值均出现在  $20 \text{ J/mm}^2$ , 为  $3030 \text{ MPa}$  至  $3100 \text{ MPa}$ , 当能量密度从  $10 \text{ J/mm}^2$  增加到  $20 \text{ J/mm}^2$  时, 抗弯强度增加很快, 能量密度超过  $20 \text{ J/mm}^2$  时, 开始缓慢下降, 超过  $60 \text{ J/mm}^2$  时, 下降很快。  $70 \text{ J/mm}^2$  激光能量密度下的金相照片如图 2。

当表面能量密度超过  $70 \text{ J/mm}^2$  时, YG20 试样的合金表面熔化严重, 高温热应力造成合金表面呈鳞片状分层, 此时合金的抗弯强度和硬度都急剧下降。YG20 硬质合金在功率为  $1200 \text{ W}$ , 光斑直径为  $4 \text{ mm}$  时, 扫描速度为  $900 \text{ mm/min}$ (相当于  $20 \text{ J/mm}^2$  的能量密度) 的激



图 2 YG20 硬质合金表面严重熔化的金相照片

Fig. 2 Metallograph of YG20 of surface serious melted  
(50×)

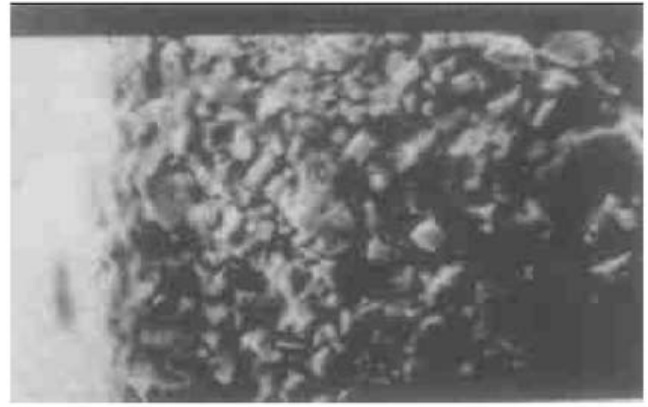


图 3 激光处理后 YG20 合金的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of YG20 of laser treatment  
(4120×)

光处理试样的扫描电镜(SEM)照片如图 3 所示。左侧为表层,可看出碳化钨晶粒已经细化。经测量其熔化层为 0.12mm。其抗弯强度达 3050 MPa。未经激光处理时, YG20 样件的表层显微维氏硬度  $H_v$  平均值为 742, 经 800 W, 1200 W, 1500 W 激光处理, 扫描速度分别为 600 mm/min, 900 mm/min, 1125 mm/min 时的平均显微维氏硬度高达 1412, 比原来提高 90%。

将上述试样在同一磨损条件下进行对比试验, 比较其磨损量(磨损体积  $\Delta V$ ) 大小。MM-200 磨损试验机的载荷为 50 N, 转速为 200 r/min, 对磨试样为 GCr15, 硬度 HRC61.5, 磨损体积按下式计算

$$\Delta V = \left[ R^2 \arcsin \frac{b}{2R} - \frac{b}{2} \sqrt{R^2 - \left[ \frac{b}{2} \right]^2} \right] \cdot l$$

式中  $R$  表示磨轮半径(25 mm),  $b$  表示磨痕宽度,  $l$  表示磨痕长度。表 1 给出了磨损量的实验结果。

表 1 激光处理样品的磨损实验参数

Table 1 The sample wear test of laser treatment

Parameter	Sample without treatment			Sample of laser treatment		
$b / \text{mm}$	1.90	1.86	1.93	1.65	1.68	1.61
$l / \text{mm}$	4.90	4.79	5.08	2.83	2.91	2.70
$\Delta V / \text{mm}^3$	0.112	0.103	0.122	0.032	0.035	0.028

处理后试样的磨损量仅为原来的 1/3~ 1/4。对激光处理前后的试样进行钴相组成的 X-射线分析如图 4 所示。

可以看出, 未处理的 1<sup>#</sup> 试样的钴相以  $\alpha\text{-Co}$  为主, 如图 4 的  $\alpha\text{-Co}(002)$ ; 经 20 J/mm<sup>2</sup> 能量密度处理的 2<sup>#</sup> 试样, 基本上以  $\beta\text{-Co}$  为主, 如图 4 的  $\beta\text{-Co}(200)$ ,  $\beta\text{-Co}(111)$ 。这是因激光处理使合金表层中固溶了超出平衡浓度的钨和碳, 抑制了  $\alpha\text{-Co}$  相变。对 2<sup>#</sup> 试样和 1<sup>#</sup> 试样的能谱分析表明, 处理后的试样粘结相中, 钨含量明显提高, 其固溶含量为 11.82at-%, 处理前为 5.54at-%, 碳的固溶含量处理后的试样为 0.58at-%, 处理前为 0.36at-%, 有部分碳在处理过程中逸失。

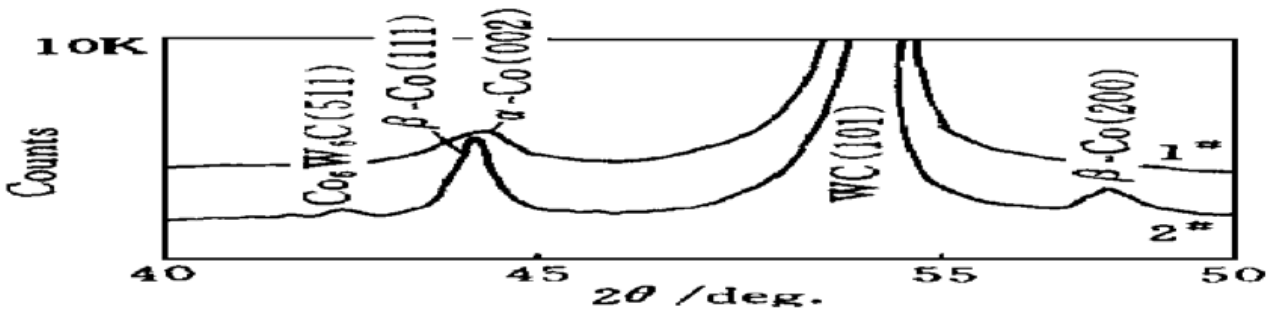


图4 激光处理前后钴相的X射线衍射图

1<sup>#</sup>: 未处理样品; 2<sup>#</sup>: 激光能量密度 20 J/mm<sup>2</sup> 处理的样品

Fig. 4 X-ray diffraction spectrum of cobaltic phase

1<sup>#</sup>: untreated sample; 2<sup>#</sup>: sample treated by energy density 20 J/mm<sup>2</sup>

## 4 实验结果讨论和分析

从图1可以看到激光处理使碳化钨和粘结相发生变化, 抗弯强度开始随激光能量密度的增加而增加, 在 10 J/mm<sup>2</sup> 到 20 J/mm<sup>2</sup> 时增加得较快, 在 20 J/mm<sup>2</sup> 时达到 3100 MPa, 比原来提高 12%, 然后再增加能量密度, 抗弯强度开始下降, 直到能量密度增加到 60 J/mm<sup>2</sup> 时, 抗弯强度与原试样持平。这说明硬质合金的表面增韧, 存在一个最佳的能量阈值, 与表面熔化状态相对应。在一定的碳化钨熔化层发生相转变时, 使合金表面细化, 如图3所示。由于激光的升温速度极快(5 × 10<sup>3</sup> ~ 1 × 10<sup>4</sup> °C/s), 在较薄的熔化层 0.12 mm 内, 快速凝固时, 形成部分球形熔化聚集区, 使显微硬度有较大提高。液相的碳化钨也在快速冷却时部分碳逸出, 粘结相钴中钨的固溶浓度增大, 实验中由能谱分析得到, 钨的固溶含量由原来的 5.54at-% 提高到 11.82at-%。这就提高了粘结相钴的强度, 而粘结相的强度又对硬质合金的强度起着重要作用。同时也由于钨在钴相中含量的增大, 提高了显微维氏硬度 Hv, 由原来的 742 提高到 1412, 提高了 90%。在过高的能量密度下, 如图1的 60 J/mm<sup>2</sup> 至 75 J/mm<sup>2</sup> 时抗弯强度急剧下降。出现不符合化学计量值的 Co<sub>x</sub>W<sub>y</sub>C<sub>z</sub> 型复式碳化物, W<sub>2</sub>C 和立方碳化物 β-WC 的含量增大, 此时熔层的厚度增大, 熔层的连续性被孔隙和显微裂纹所破坏, 在热应力的作用下, 扩展到材料的深处, 合并成细的分层, 导致表面层产生局部鳞片状分层, 如图2所示。

碳化钨晶粒在溶解过程中, 尖部变圆, 集中应力减小。溶解是沿晶界进行的, 使碳化钨与碳化钨相互接触面积减小, 降低了碳化物接触程度, 提高了硬质合金的变形功和断裂功。钴相的重新结晶, 也使其粘结相细化, 这对提高硬质合金的韧性有所贡献。硬质合金在烧结状态下, 钴相大部分以密排六方的 α 相占主导地位<sup>[3]</sup>, 经激光处理后的钴相以面心立方的 β 相为主。钴相在 417 °C 以上时转变为 β 相。在 417 °C 以下时, 又转变回 α 相。因激光熔化层很薄, 虽然温度达 1500 °C, 但由于散热条件好, 降温速度达 10<sup>3</sup> °C/s, 在快速冷却过程中, 使得正常情况下的 β 相向 α 相的转变还来不及发生, 大量的 β-Co 就保留下来。在图4的X-射线衍射中, 激光处理后的 β-Co(111) 和 β-Co(200) 占主导地位。从图4的X-射线分析得知, 原来的 β-Co(111) 峰和 α-Co(002) 峰的位置基本重合, 但激光处理后 β-Co(111) 明显增强, 并与 α-Co(002) 有一微小位移。这表明 Co 基固溶体中钨浓度有提高。钴相的晶型转变与晶体的层错能有关, 而上述溶质的偏聚, 可以升高晶体的层错能。激光处理可以抑制高温下形成的饱和固溶体中的钨和碳的析出, 钨和碳偏聚在 β-Co 相内的位错上, 有效地减小了层错宽度, 这将不利于 α 钴形核。大量 β-Co 相的存在, 钨和碳在 β 相中的含量增加, β-Co 有 12 个滑移系, 增强了

粘结相吸收应变能, 松弛应力, 协调碳化钨和钴两相应变能力, 提高了抗弯强度和韧性<sup>[4]</sup>。

由于微熔层内结构的细化, 显微硬度的提高, 也使其耐磨性有较大提高<sup>[5]</sup>。如表 1 所示, 处理后的试样的磨损量  $\Delta V$  平均为  $0.032 \text{ mm}^3$ 。而未经处理过的试样的  $\Delta V$  平均值为  $0.113 \text{ mm}^3$ , 与对应能量密度  $20 \text{ J/mm}^2$  的处理工艺显微维氏硬度 1412 相符合。这是由于面心立方的  $\beta\text{-Co}$  比密排六方的  $\alpha\text{-Co}$  耐磨性要好。

### 参 考 文 献

- 1 A. B. Лавринович *et al.*. Влияние размерной лазерной обработки на структуру и свойства нитрида кремния. Порошковая мета лургия, 1990, (4): 85~ 89
- 2 Wang Sangzhi, Sun Jing, Tian Nailiang. Study of laser surface phase transition hardening quenching for high cobalt cemented carbide. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 89~ 94 (in Chinese)
- 3 Liu Shourong. Heat treatment of WC-Co cemented carbides. *Transaction of Metal Heat Treatment* (金属热处理学报), 1988, 9(2): 30~ 36 (in Chinese)
- 4 Li Zhizhong. Laser Surface Ruggedization. Beijing: Beijing Mechanical Industry Press, 1992. 167~ 175
- 5 Sun Jing, Tian Nailiang, Wang Shangzhi. Study on laser heat treatment of cemented carbide. *Chinese J. Lasers*, 1998, B7(5): 445~ 450 (in English)

## Study on Laser Reinforced Toughness of Cemented Carbide

Tian Nailiang

(*Department of Applied Physics, Tianjin Institute of Science and Technology, Tianjin 300191*)

Sun Jing

(*Institute of Materials Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Wang Shangzhi

(*Tianjin Research Institute of Cemented Carbide, Tianjin 300222*)

**Abstract** This paper reported the bending strength improvement with relation to cobaltic phase structure of laser heat treatment in the surface of cemented carbide. The change of surface structure of YG20 cemented carbide was analyzed. The energy density with relation to bending strength are discussed. The microhardness, wear resistance, toughness of cemented carbide are improved. Some experimental results were given.

**Key words** cemented carbide, toughness, laser treatment