

硬质合金刀具材料的抗氧化性能研究

Oxidation Resistance of Cemented Carbide Tools

李友生, 邓建新, 张 辉, 李剑峰

(山东大学 机械工程学院, 济南 250061)

LI Yousheng, DENG Jianxin, ZHANG Hui, LI Jianfeng

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 选用牌号为 YG6, YG6X, YT15 和 YS8 四种硬质合金刀具材料, 利用电阻炉对刀具材料加热保温, 进行刀具材料的抗氧化性能实验。结果表明: 氧化实验中, 刀具材料表面的 WC 被部分氧化成 WO_3 ; Co 元素被氧化成 Co_3O_4 , 而刀具材料中的 TiC 非常稳定, 在温度达到 1300K 时才发现其氧化产物 TiO_2 ; 含有 TiC 的刀具材料比不含 TiC 的刀具材料具有更好的抗氧化性能, 晶粒小的刀具材料比晶粒粗大的刀具材料有更好的抗氧化性能; 四种刀具材料的高温抗氧化性能好坏顺序为: YS8 > YT15 > YG6X > YG6。

关键词: 硬质合金刀具材料; 氧化磨损; 抗氧化性能; 晶粒尺寸

中图分类号: TG113.23+3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)02-0034-04

Abstract: Four kinds of cemented carbide tools (YG6, YG6X, YS8 and YT15) were selected, and using electric stove, the cutting tools were heated and heat-preserved to make oxidation experiment. The results of trial are as follows. In the oxidation experiment, WC that is a component of cutting tools is partially oxidized to WO_3 , the element of Co is oxidized to Co_3O_4 . However, TiC is very stable in tool material, when the temperature is up to 1300K, TiO_2 that is the oxidation of TiC is found. Cutting tool materials which contain TiC have better oxidation resistance than those which don't contain TiC, similarly, tool materials that have smaller grain size often have better oxidation resistance. The oxidation resistance's sequence of four kinds of cutting tools is as follows: YS8 > YT15 > YG6X > YG6.

Key words: cemented carbide tool material; oxidation wear; oxidation resistance; grain size

硬质合金刀具应用相当广泛, 既可以用于加工各种铸铁、有色金属和非金属材料, 也适用于加工各种钢材和耐热合金等。硬质合金既可用于制造各种机夹可转位刀具和焊接刀具, 也可制造各种尺寸较小的整体复杂刀具, 如整体立铣刀、铰刀、钻头、复合孔加工刀具和滚齿刀等^[1]。目前随着超细晶粒硬质合金技术的发展, 硬质合金刀具的应用范围还在不断扩大。

许多学者对硬质合金刀具的应用进行了大量的研究。E. O. Ezugwu^[2]指出 YG 类硬质合金刀具比较适合切削加工钛合金, A. Jawaid 等人^[3]在 1999 年就使用细晶粒 YG 类硬质合金刀具进行了高速切削加工钛合金的研究; G. List, M. Nouari, D. Gehin^[4]对干切削加工铝合金的硬质合金刀具磨损形态进行了研究; Luigino Filice 等人^[5]使用硬质合金刀具进行低碳钢的直角切削试验; P. Kindermann 等人^[6]研究了硬质合金材料在周期载荷作用下的高温疲劳; 刘战强, 艾兴^[7]使用了超细晶粒硬质合金刀具进行了高速铣削

45[#] 调质钢的研究, 研究发现氧化磨损是刀具磨损的原因之一; 龙震海, 王西彬, 刘志兵^[8]使用了细晶粒硬质合金刀具对超高强度合金钢和马氏体不锈钢进行了高速铣削试验, 试验结果分析也证明氧化磨损是刀具磨损的原因之一。

大量的研究表明: 使用硬质合金刀具切削加工各种工件材料时, 高的切削温度会使刀具与周围介质发生氧化反应, 容易形成刀具的氧化磨损。但目前国内外对于各种硬质合金刀具的抗氧化性能没有一个系统的研究。

1 实验方法

选择牌号为 YG6, YG6X, YT15 和 YS8, 型号均为 4XH16Y 的四种硬质合金刀具材料, 首先进行刀具成分的化学热力学计算, 判断刀具氧化后可能的生成产物, 然后将四种刀具材料放入电阻炉(型号为 KSY-

12-16) 于空气中分别加热到 900, 1000, 1100, 1200, 1300K 和 1400K 并保温 30min, 再通过电子天平(型号为 JA2103) 进行氧化称重, 最后对刀具材料的氧化产物进行 X 射线衍射分析, 并与化学热力学计算的结果比较, 分析研究刀具的实际氧化产物。

2 化学热力学计算结果及分析

在进行氧化试验之前, 可以通过物质吉布斯自由能公式(1) 进行化学热力学计算, 从而判断某一化学反应发生的必要条件是否成立。由热力学原理可以知道: 在一个特定的温度下对某个化学反应方程式计算的 ΔG_T^\ominus 大于零时, 化学反应不会发生; 当 ΔG_T^\ominus 小于零时, 化学反应从理论上就可以发生。

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T \Delta \Phi \tag{1}$$

式中: ΔG_T^\ominus 为标准反应吉布斯自由能; ΔH_{298}^\ominus 为标准反应热效应; T 为绝对温度; $\Delta \Phi$ 为反应吉布斯自由能函数。

表 1 为选用的四种硬质合金刀具的成分(质量分数 / %)。表 2 为刀具可能发生的氧化反应及其通过公式(1) 利用数据手册^[9] 计算的标准反应吉布斯自由能的结果。

表 1 硬质合金刀具的成分

Table 1 Composition of tungsten carbide tools

	Mass fraction / %			Grain size/ μm
	WC	Co	TiC	
YG6	94	6	—	2-3
YG6X	94	6	—	1-2
YT15	79	6	15	2-3
YS8	90	6	4	0.5-1

表 2 刀具可能发生的氧化反应及其热力学计算结果($T=1000\text{K}$)

Table 2 Possible oxidation reaction of cutting tools and calculating results of thermodynamics ($T=1000\text{K}$)

	$\Delta H_{298}^\ominus/\text{J}$	$T \Delta \Phi/\text{J}$	$\Delta G_T^\ominus/\text{J}$
$2\text{WC} + 5\text{O}_2 = 2\text{WO}_3 + 2\text{CO}_2$	-2392746	-500700	-1892046
$\text{WC} + 2\text{O}_2 = \text{WO}_2 + \text{CO}_2$	-943157	-175300	-767857
$3\text{Co} + 2\text{O}_2 = \text{Co}_3\text{O}_4$	-904999	-395600	-509399
$2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$	-477812	-149500	-328312
$\text{TiC} + 2\text{O}_2 = \text{TiO}_2 + \text{CO}_2$	-1154165	-169340	-984816
$2\text{TiC} + 3\text{O}_2 = 2\text{TiO} + 2\text{CO}_2$	-1458040	-132460	-1325580

表 2 的计算结果表明: 在温度为 1000K 时, 刀具中的 WC 和 Co 可能会被分别氧化成 WO_3 或 WO_2 和 Co_3O_4 或 CoO , 但由于生成 WO_3 的反应方程式的吉布斯自由能的绝对值要比生成 WO_2 的大, 生成 Co_3O_4 的反应方程式的吉布斯自由能的绝对值又比生成 CoO 的大。所以, 刀具成分中 WC 和 Co 被氧化成 WO_3 和 Co_3O_4 的可能性就大一些。同样, YT15 中的 TiC 可能被氧化成 TiO 要比氧化成 TiO_2 的概率就大。

3 氧化实验结果与讨论

3.1 氧化产物的 X 射线衍射分析

从表 1 中可以发现四种刀具材料成分上的主要差别是 YG6 和 YG6X 不含有 TiC, 而 YT15 和 YS8 刀具材料中含有 TiC, 所以对刀具材料的 X 射线衍射分析选用 YG6 和 YT15 为例。图 1a, b 分别为 YG6 刀具在温度为 300K 和 1200K 下的 X 射线衍射分析图, 图 2a, b, c 分别为 YT15 刀具在温度为 300, 1200, 1300K 下的 X 射线衍射分析图。

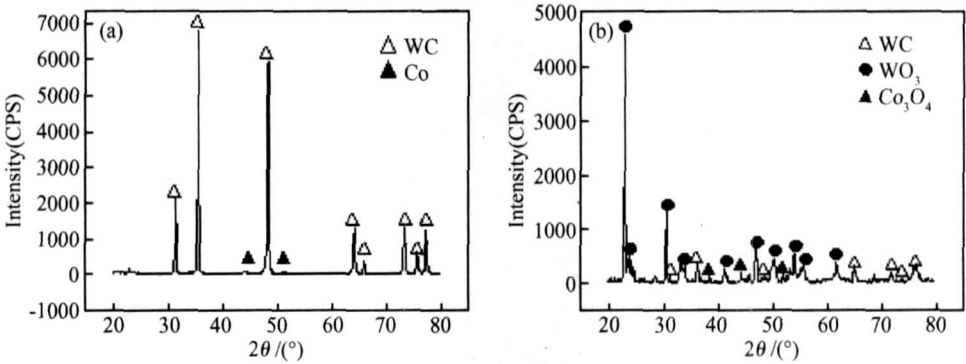


图 1 不同温度下 YG6 的 X 射线衍射分析 (a) 300K; (b) 1200K

Fig. 1 X-ray diffraction analysis of YG6 under different temperatures (a) 300K; (b) 1200K

通过对刀具氧化产物的 X 射线衍射分析可知: 刀具成分中的 WC 部分被氧化 WO_3 , 而 Co 元素被氧化

为 Co_3O_4 , 在氧化物的 X 射线衍射分析中未发现 WO_2 和 CoO 的成分, 这与化学热力学计算的结果相符。从

图 2b 中可以发现: 通过化学热力学计算, 虽然 YT15 刀具中的 TiC 在 1000K 时可能被氧化, 但在温度为 1200K 时, 仍未发现 TiC 的氧化产物。在温度为

1300K 时, 发现 YT15 中的 TiC 的氧化产物 TiO_2 , 而不是 TiO 。这可能是由于在氧气充足的 1300K 高温下, TiC 先被氧化成 TiO , 然后继续被氧化成 TiO_2 。

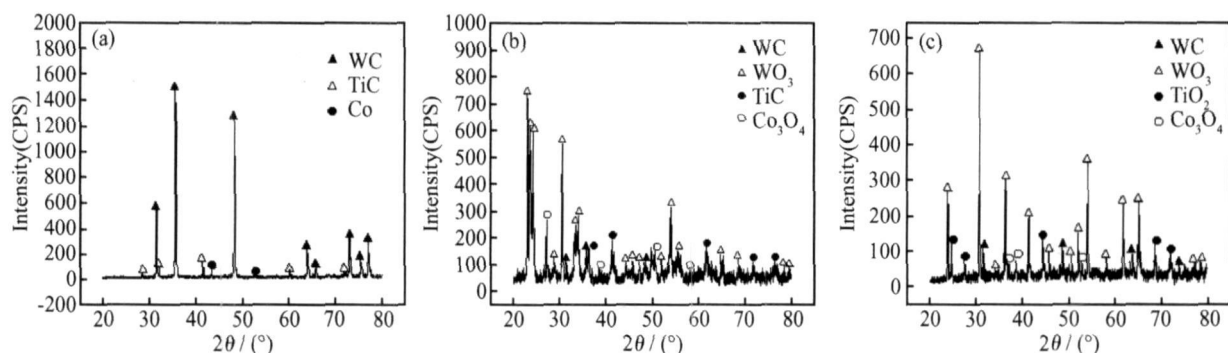


图 2 不同温度下 YT15 的 X 射线衍射分析 (a) 300K; (b) 1200K; (b) 1300K

Fig 2 X-ray diffraction analysis of YT15 under different temperatures (a) 300K; (b) 1200K; (b) 1300K

3.2 刀具抗氧化性能研究

图 3 为四种刀具材料氧化 30min 后的氧化增重曲线。从图 3 中我们可以看出刀具材料在 1000K 以下氧化不明显, 温度在 1000~1100K 时氧化速度开始加快, 在 1100~1200K 之间, 刀具材料急剧氧化。在 1100~1200K 这个温度范围内刀具的急剧氧化主要是由于 WC 的氧化物(WO_3) 在 1100K 时就会发生升华现象^[10]。刀具表面生成的 WO_3 迅速升华, 从而更多的刀具基体裸露在空气中, 使刀具材料急剧氧化。这个阶段主要是 WC 不断被氧化成 WO_3 而 WO_3 又迅速升华的一个相互影响相互促进的过程, 从而导致刀具急剧被氧化。当温度超过 1200K 或 1300K 时, 四种刀具材料的氧化增重速率减缓, 在一定范围内甚至还有下降趋势。这主要是由于高温作用下刀具表层开始就迅速被氧化为一层致密的 WO_3 薄膜, 虽然 WO_3 也会升华, 但致密的薄膜会减缓氧气向刀具的深层渗透趋势, 所以刀具的氧化速率减慢, 氧化增重在某个温度范围内还有减小的趋势。从图 3 中可以发现: 在 1200K 以上的高温下, 四种刀具的抗氧化性能优劣的顺序为: $\text{YS8} > \text{YT15} > \text{YG6X} > \text{YG6}$ 。

从图 3 可以发现: YT15 的氧化增重比 YG6 和 YG6X 氧化增重要缓慢。结合表 1 和图 2 可以知道, 这主要是因为 YT15 中含有抗氧化性能好的 TiC, 所以 YT15 刀具材料的抗氧化性能比 YG6 和 YG6X 要好。

从图 3 中还可以发现: YT15 的氧化增重曲线具有随氧化温度升高而一直上升的趋势。在 1100~1200K 的温度范围内, YT15 刀具的急剧氧化同样是由于 WC 的氧化物(WO_3) 在 1100K 时发生了升华现象, 刀具表面生成的 WO_3 迅速升华, 从而更多的刀具基体裸露在空气中, 使刀具材料急剧氧化。当温度超

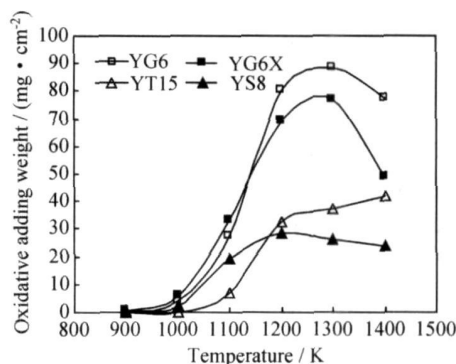


图 3 不同刀具材料的氧化增重曲线

Fig 3 Oxidative adding weight curves of different kinds of cutting tools

过 1200K 时, YT15 刀具的氧化速度减缓, 这主要是由于高温作用下刀具表层开始就迅速被氧化为一层致密的 WO_3 薄膜, 虽然 WO_3 也会升华, 但致密的薄膜会减缓氧气向刀具的深层渗透趋势, 所以刀具的氧化速率减慢。当温度超过 1300K 时, 刀具成分中的 TiC 也开始被氧化, 刀具的氧化增重持续增加。图 4a, b 分别为 YT15 刀具在温度为 1100K 和 1300K 时的氧化横截面电子扫描照片。从图 4 中可以发现 YT15 刀具在温度为 1300K 时氧化层出现明显的纵向裂纹, 在 1300K 时的氧化明显比 1100K 时的氧化严重。

根据表 1 和图 3, 可以发现: YG6 和 YG6X 的刀具成分和氧化趋势都一样, 但 YG6X 的抗氧化性能比 YG6 要好。这主要是由于 YG6 和 YG6X 的刀具晶粒尺寸大小不同, YG6 的晶粒尺寸属于中等晶粒, 而 YG6X 属于细晶粒。刀具晶粒尺寸越小, 晶粒和晶粒之间的晶界缺陷越少, 晶界空隙也越小^[11], 相应氧化层的缺陷就少, 氧化层更致密, 从而阻止了氧气向基体

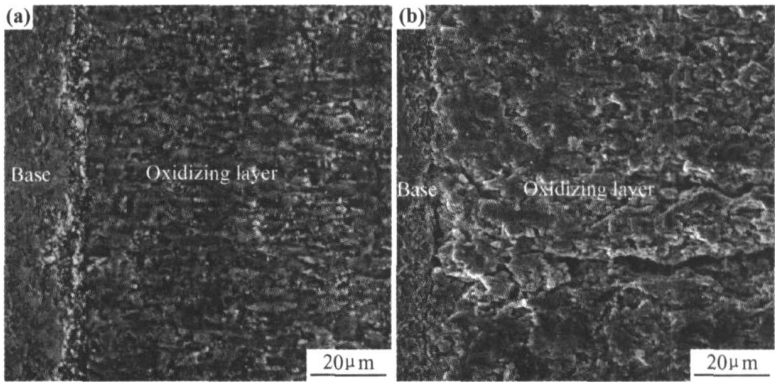


图 4 YT15 刀具在不同温度下的氧化横截面电子扫描照片 (a) 1100K; (b) 1300K

Fig 4 Scanning electron microscope of oxidized cross section of YT15 under different temperatures (a) 1100K; (b) 1300K

的进一步渗透, 提高了刀具的抗氧化性能。图 5a, b 分别为 YG6 和 YG6X 在 1400K 时的氧化横截面电子扫

描照片。从图 5 可见, 在同一氧化温度下, YG6X 的氧化层要比 YG6 的氧化层更致密, 气孔更小、更少。

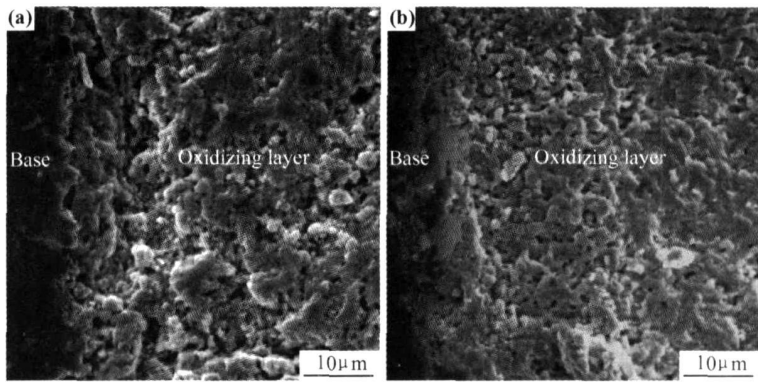


图 5 不同刀具材料在 1400K 时的氧化横截面电子扫描照片 (a) YG6; (b) YG6X

Fig 5 Scanning electron microscope of oxidized cross section of different tools as temperature is 1400K (a) YG6; (b) YG6X

从图 3 中可以发现: YS8 的氧化增重曲线与 YG6 和 YG6X 的氧化增重曲线基本一致, 但 YS8 的氧化峰值温度为 1200K。四种刀具中, YS8 的抗氧化性能最

好, 这主要是因为 YS8 中既含有抗氧化性能好的 TiC, 同时刀具晶粒尺寸比 YG6X 更小, 所以 YS8 的抗氧化性能更好。图 6a, b 分别为 YS8 刀具在温度为

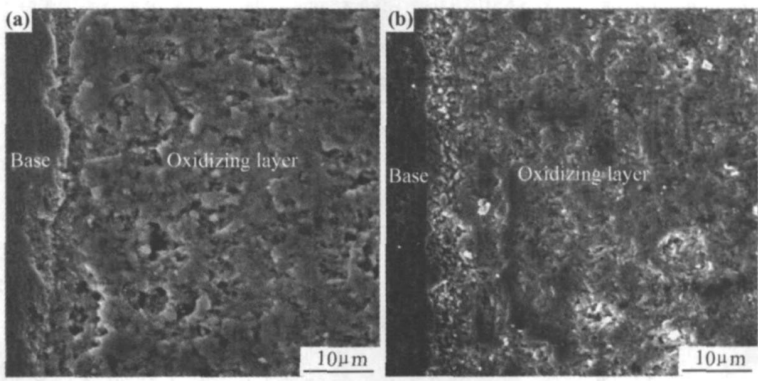


图 6 YS8 刀具在不同温度下的氧化横截面电子扫描照片 (a) 1200K; (b) 1400K

Fig 6 Scanning electron microscope of oxidized cross section of YS8 under different temperatures (a) 1200K; (b) 1400K

3 结论

(1) 8YSZ 粉体烧结活性温度范围: 1350~1550℃, 其中 1350℃以前为烧结初期, 1350~1450℃为烧结中期, 1450~1500℃为烧结后期, 随着烧结温度和烧结时间的提高, 8YSZ 陶瓷致密度提高。烧结温度 1450℃, 相对致密度达到 95%, 1500℃达到 98%。但烧结温度过高(1500℃以上)和烧结时间过长(8h 以上)均会导致晶粒粗化。

(2) 为解决致密化与晶粒粗化的矛盾, 可以采用两步烧结工艺。8YSZ 纳米粉体合理的烧结工艺为: 采用两步烧结, 首先升温到 1500℃, 使其具有一定的致密度, 然后, 降低温度到 1450℃, 烧结时间为 4h, 控制其晶粒粗化。可以得到相对密度 98%, 晶粒尺寸小于 3μm 的性能优异的 8YSZ 陶瓷。

(3) 粉体粒度对烧结性能影响较大, 纳米粉体比普通微米粉体具有较低的开始烧结温度, 双粒度混合粉体可以进一步提高其烧结性能。

(上接第 37 页)

1200K 和 1400K 时的氧化横截面电子扫描照片。从图 6 可以看出: 在温度为 1200K 时, YS8 刀具表面形成了一层较疏松的氧化层, 且刀具氧化层晶粒粗大。对比图 5 和图 6b, 可以发现在相同条件下, 由于 YS8 的刀具晶粒尺寸比 YG6 和 YG6X 的晶粒尺寸更小, 其氧化层更致密, 抗氧化性能更好。

4 结论

(1) 硬质合金刀具材料的氧化试验中, 刀具材料表面的 WC 被部分氧化成 WO_3 ; Co 元素被氧化成 Co_3O_4 , 而 TiC 在温度为 1300K 时才被氧化为 TiO_2 。

(2) 含有 TiC 的刀具材料比不含 TiC 的刀具材料具有更好的抗氧化性能, 晶粒小的刀具材料比晶粒粗大的刀具材料有更好的抗氧化性能。

(3) 四种刀具材料的高温抗氧化性能好坏顺序为: YS8> YT15> YG6X> YG6。

参考文献

- [1] 邓建新, 赵军. 数控刀具材料选用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [2] EZUGWU E O, WANG Z M. Titanium alloys and their machinability—a review [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 68(3): 262–274.
- [3] JAWAID A, CHE HARDON C H, ABDULLAH A. Tool wear characteristics in turning of titanium alloy Ti-6246[J]. *Journal of*

参考文献

- [1] PIMENO Y, ULLRICH J, LUNKENHEIMER P, et al. Enhanced specific grain boundary conductivity in nano crystalline Y_2O_3 stabilized zirconia[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 108: 111–118.
- [2] 刘珍, 梁伟. 纳米材料制备方法及其研究进展[J]. *材料科学与工程*, 2000, 8(3): 103–108.
- [3] 周锡荣, 唐绍裘. 纳米陶瓷的烧结方法[J]. *山东陶瓷*, 2004, 8: 18–22.

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目: 平板式氧化锆汽车氧传感器技术(2008GZC0055); 江西省教育厅科技项目(GJJ09209); 华东交通大学基金项目(07JD05); 载运工具与装备省部共建教育部重点实验室开放基金资助

收稿日期: 2007-01-12; 修订日期: 2007-05-05

作者简介: 任继文(1969–), 男, 副教授, 在读博士生, 现从事汽车氧传感器的研究, 联系地址: 江西南昌华东交通大学机电工程学院(330013), E-mail: renjiwen@163.com

Materials Processing Technology, 1999, 92–93: 329–334.

- [4] LIST G, NOUARI M, GEHIN D, et al. Wear behaviour of cemented carbide tools in dry machining of aluminium alloy[J]. *Wear*, 2005, 259(7–12): 1177–1189.
- [5] FILICE L, MICARI F, SETTINERI L, et al. Wear modelling in mild steel orthogonal cutting when using uncoated carbide tools [J]. *Wear*, 2007, 262(5–6): 545–554.
- [6] KINDERMANN P, SCHLUND P. High temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard materials*, 1999, 17(1–3): 55–68.
- [7] 刘战强, 艾兴. 高速切削刀具磨损表面形态研究[J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(6): 468–471.
- [8] 龙震海, 王西彬, 刘志兵. 高速铣削难加工材料时硬质合金刀具前刀面磨损机理及切削性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2005, 25(1): 83–87.
- [9] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] 肖诗纲. 刀具材料及其合理选择[M]. 北京: 机械工业出版社, 1990.
- [11] 谭树松. 有色金属材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.

基金项目: 教育部基础科研资助项目(A1420060196); 国家自然科学基金基金资助项目(50675120)

收稿日期: 2008-02-18; 修订日期: 2008-06-11

作者简介: 李友生(1981–), 男, 博士研究生, 主要从事高速加工钛合金的刀具性能匹配研究, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号山东大学(南区)机械工程学院 06 机制博(250061), E-mail: ly_s@mail.sdu.edu.cn