

# 多组元硬质合金的热力学研究及其在微观组织控制中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.06.004

黄公治<sup>1</sup> 彭英彪<sup>1</sup>  
颜练武<sup>1</sup> 龙路平<sup>1</sup>  
陈宪宏<sup>1</sup> 龙坚战<sup>2</sup>

1. 湖南工业大学  
冶金与材料工程学院  
湖南 株洲 412007
2. 株洲硬质合金集团  
有限公司  
湖南 株洲 412000

**摘要:** 硬质合金是一种多组元多相材料, 其制造过程涉及复杂的热力学和动力学过程。为了给硬质合金的开发提供理论依据, 基于建立的热力学数据库 CSUTDCC1, 将通过 CALPHAD 计算模拟的结果与其他文献中的实验结果进行了比较, 以验证热力学数据库的准确性和热力学计算方法的高效性。同时, 为展示热力学计算在硬质合金设计中的应用, 包括合金成分、烧结温度和 N<sub>2</sub> 气氛控制等的确定, 通过热力学计算和实验验证, 研究了 Cr、V、Ta、Nb、Zr 等元素在钴黏结相和 M<sub>6</sub>C 碳化物中的饱和溶解度, 论述了热力学计算在硬质合金发展中的具体作用。

**关键词:** 硬质合金; 热力学计算; 饱和溶解度; CSUTDCC1

**中图分类号:** TP273

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2020)06-0025-09

**引文格式:** 黄公治, 彭英彪, 颜练武, 等. 多组元硬质合金的热力学研究及其在微观组织控制中的应用 [J]. 包装学报, 2020, 12(6): 25-33.

## 1 研究背景

硬质合金在制造业中的应用非常广泛, 长期以来, 其被应用于军工、航天航空工业、机械加工工具、冶金工业、石油钻井、矿用工具、电子通讯、建筑、耐磨耐腐蚀零部件等领域中。硬质合金是通过粉末冶金的方法, 以质地较软的过渡族金属 (如 Co、Fe 等) 将质地坚硬的难熔金属化合物 (包括 WC、TaC、TiC 等) 黏结成具有较高耐磨性能、较高硬度、较高耐腐蚀性能、较低热膨胀系数和较高化学稳定性能的

复合材料<sup>[1]</sup>。

为了提高硬质合金切削工具的使用效率和使用寿命, 制备时常在工具的基体上添加具有较高硬度、较高耐磨性能的涂层<sup>[2]</sup>。但是, 涂层材料的韧性常较差, 且其与基体有着不一样的热膨胀系数, 故在使用过程中, 涂层容易产生向内部扩展的裂纹。为了防止裂纹从涂层扩展到基底中, 常在添加涂层前对工具进行梯度烧结, 以使基体的表面形成梯度层, 该梯度层不含立方相, 但是富含黏结剂相<sup>[3-5]</sup>, 而后将涂层涂覆到工具表面。这样, 就可以得到表面具有较高硬度,

收稿日期: 2020-09-08

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2020JJ6077, 2020JJ6069), 山东省重点研发计划基金资助重大科技创新工程 (2019JZZY010361)

作者简介: 黄公治 (1996-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为硬质合金材料,

E-mail: 602917242@qq.com

通信作者: 彭英彪 (1987-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 硕士生导师, 主要从事硬质合金材料方面的

教学与研究, E-mail: pengyingbiao1987@163.com

芯部具有较高韧性和强度的合金。

影响硬质合金组织和性能的因素较多,如合金成分、相组成、烧结温度、烧结时间、 $N_2$ 分压等。在传统的合金开发方法中,需要通过大量的试验去试错,才能得到最优的参数。这不仅需要消耗大量的时间,而且耗费巨大。为了了解各种工艺条件之间的相互作用,热力学计算方法应运而生。通过热力学计算,可以提前得到需要控制参数的准确信息,然后进行关键部分的实验,验证计算的准确性,便可以完成对产品的改进,大大节约了人力物力。

研究者们已经通过使用 Thermo-Calc<sup>[6]</sup> 软件和 DICTRA<sup>[7]</sup> 软件的计算模拟功能,证明了两款软件是开发高性能硬质合金材料的有力工具<sup>[8-10]</sup>。与昂贵且耗时的实验方法相比,计算模拟方法在成分分析和工艺参数优化方面显得更为高效<sup>[11-12]</sup>。随着硬质合金热力学数据库的不断发展,可以实现多组分硬质合金材料微观结构的计算模拟。例如,在材料制备过程中,通过热力学计算,可以很容易地获得不同温度和不同合金成分下形成的物相。与此同时,开展其它不同尺度微观结构的模拟,如扩散模拟和相场模拟,其先决条件也是需要掌握材料体系的热力学、动力学信息。本研究旨在描述中南大学硬质合金热力学数据库 (central south university thermodynamic database for cemented carbides-version-1, CSUTDCC1)<sup>[13]</sup> 的开发,并展示几个通过该数据库计算出的结果,并将结果与相关文献结果进行对比,以验证数据库的准确性和热力学计算方法的高效性。

## 2 热力学数据库的发展

CSUTDCC1 包含了硬质合金中的主要元素,如 C、W、Co、Fe、Ni、Cr、V、Ti、Ta、Nb、Zr、Hf、N、Mo 等元素。该数据库的基本信息,首先是一元数据,即纯元素,该数据直接采用欧洲科学热数据库 (scientific group thermodata Europe, SGTE)<sup>[14]</sup> 中的信息;然后是二元体系、三元体系甚至更高阶的体系。这些二元体系和三元体系中的物相都是通过吉布斯自由能来进行描述的。吉布斯自由能是成分和温度的函数,这使得热力学计算方法能够对多组元合金进行预测。

### 2.1 热力学模型

热力学模型,根据晶体学、有序无序转变和相的磁性,描述了不同类型相的热力学性质。

CSUTDCC1 对硬质合金中的物相采用了许多不同的模型<sup>[15-16]</sup>,其中包括替代溶体模型和亚点阵模型。硬质合金主要由 WC、立方碳化物/碳氮化物和黏结剂 fcc(Co) 组成。硬质合金中,碳含量的波动也容易导致石墨相和  $\eta$  相 ( $M_6C$ ) 的出现,因而制备过程中需要小心控制硬质合金中的碳含量,以避免这些不利相的形成。因此,上述相是众多相中热力学建模的重点。因为 CSUTDCC1 中的二元体系和三元体系的热力学信息都是建立在其整个成分和温度范围内的,所以 CSUTDCC1 中还包含大量其它物相。此外,在开发新合金和探索新合金成分范围时,对系统中所有稳定相进行全面描述也很重要。吉布斯自由能的热力学模型可以用一个通用的方程<sup>[17]</sup>来表示:

$$G_m^0 = {}^{\text{ref}}G_m^0 + {}^{\text{id}}G_m^0 + {}^{\text{E}}G_m^0 + {}^{\text{magn}}G_m^0.$$

式中:  ${}^{\text{ref}}G_m^0$  为纯元素的吉布斯能量;

${}^{\text{id}}G_m^0$  为理想混合的贡献能;

${}^{\text{E}}G_m^0$  为过剩能量;

${}^{\text{magn}}G_m^0$  为磁性的贡献能。

### 2.2 子系统概述

建立热力学数据库之前,需要对每个二元体系、三元体系,甚至更高的体系进行系统的文献评估。大多数的二元体系、三元体系的热力学描述,都是从已发表和未发表的文献中精心挑选出来的,这些体系不仅反映了与子系统相关的相图实验信息,也包含了与工业合金相关的实验信息。CSUTDCC1 中对 29 个具有重要技术意义的体系进行了评估或者重新评估,例如 W-Zr 体系、Fe-Ti 体系、Cr-Nb 体系、Hf-N 体系、C-W-Ta 体系、C-W-Zr<sup>[18]</sup> 体系、C-Co-Cr 体系、C-Co-Ta 体系、C-Co-Ti 体系、C-Co-Nb 体系、C-Fe-Ti 体系、C-Cr-W 体系、C-Cr-Ta<sup>[19]</sup> 体系、C-Cr-Nb<sup>[20]</sup> 体系、C-Ta-Zr 体系、C-Ta-Ti<sup>[21]</sup> 体系、C-Ta-Nb 体系、C-Ti-V<sup>[22]</sup> 体系、C-Ti-Nb 体系、C-Hf-Ta<sup>[23]</sup> 体系、C-Hf-Ti 体系、C-Mo-W 体系、C-Nb-Mo<sup>[24]</sup> 体系、C-Co-Mo 体系、C-Ni-Mo 体系、C-Mo-Ti 体系、Co-Cr-W 体系、Co-Cr-Ti<sup>[25]</sup> 体系、Co-Cr-Ta 体系,这些重新评估系统的细节可以参考文献 [13, 26]。

### 2.3 热力学优化

热力学优化是指通过查阅体系内的原有文献,得到相图以及实验数据,再经过热力学计算后,得到一套合理的、可以互相验证的实验数据参数。热力学优化过程可以分为如下 4 个步骤<sup>[15]</sup>:

1) 参数收集。即收集相图以及热力学实验数据、第一性原理数值, 以及稳定相或者亚稳定相的晶体结构图等。

2) 构建相的热力学模型。晶体结构决定了相的模型, 构建出的每个相模型必须是完全兼容的。

3) 优化参数。优化参数是通过更改参数值, 以缩小实验数据与计算得到的结果之间的误差, 从而获得较优参数。

4) 计算结果。得到一套参数以后, 先使用这套参数进行模拟计算, 然后进行实验, 比较计算结果与实验结果之间的偏差, 选取偏差值小、模型无冲突、优化合理的参数加入硬质合金热力学数据库中。

### 3 热力学数据库的应用

多组元计算相图可以被展示在材料加工路线的不同阶段, 可展示出在不同的温度和合金浓度下, 可以形成何种物相、物相的含量, 以及物相中各元素的浓度等相关信息。因此, 多组元相图在合金开发和工艺设计中非常适用。本部分内容拟通过将热力学计算应用于工业相关的应用分析中, 以验证其准确性和高效性。

#### 3.1 合金成分、烧结温度和 $N_2$ 气氛的控制

众所周知, 硬质合金中石墨相和  $\eta$  ( $M_6C$ ) 相通常是有害相, 因此控制硬质合金的碳含量时应十分小心, 以避免这些有害相的形成。图 1 展示了本工作组基于 CSUTDCC1, 利用热力学计算得到的, 3 种黏结剂质量分数为 20% 的 Fe-Co-Ni 黏结相成分不同的 WC-20(Fe-Co-Ni) 合金, 在烧结区域附近的相平衡, 并与文献 [27] 的实验结果进行比较, 可见本工作组计算的结果与文献报道的实验结果相吻合。由图 1 可以看出, 随着黏结相中 Fe 在合金中的质量分数的降低、Ni 的质量分数的升高, 硬质合金烧结过程中液相出现的温度逐步升高, 烧结碳窗口向低碳方向偏移。由此可见, 基于 CSUTDCC1 的热力学数据库计算, 可以指导硬质合金的碳含量控制以及对最终烧结温度的优化。

在传统合金开发方法中, 只能通过经验来进行试错试验, 在一个模糊的区域进行大量重复的实验来开发一个工艺, 以维持产品性能的稳定, 每一个新产品的开发, 都耗费巨大。而借助热力学计算, 可以很容易得出在开发新合金时该选择的碳含量和如何控制烧结温度, 极大地节约了开发成本。

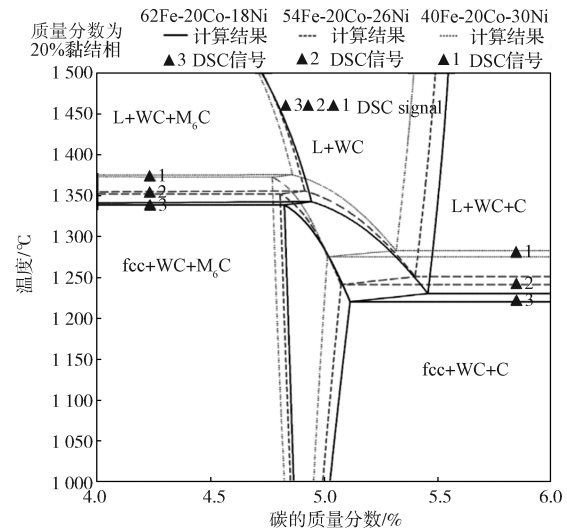


图 1 计算的 WC-20(Co-Fe-Ni) 合金烧结区域附近的相平衡以及与文献 [27] 实验结果的比较

Fig. 1 Calculated phase equilibria near the sintering region of WC-20(Co-Fe-Ni) alloy, in comparison with experimental data of reference [27]

图 2 为本工作组基于 CSUTDCC1, 计算得到的 WC-11Co-1.0Cr 合金在烧结区域附近的相平衡信息, 并与文献 [28] 的实验结果进行比较。

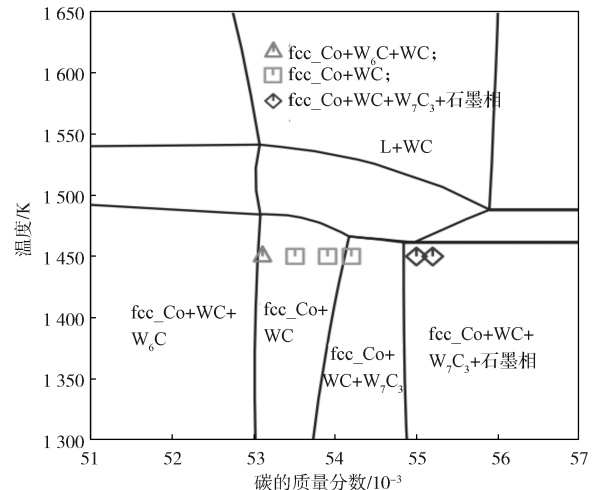


图 2 计算的 WC-11Co-1.0Cr 合金烧结区域附近的相平衡以及与文献 [28] 实验结果的比较

Fig. 2 Calculated phase equilibria near the sintering region of WC-11Co-1.0Cr alloy, in comparison with experimental data of reference [28]

通常, 晶粒抑制剂添加量的增加可以提升其细化 WC 晶粒细度的效果。然而, 当晶粒抑制剂的添加量超过其在黏结相中的饱和固溶度后, 容易在合金中析出脆性的  $M_7C_3$  相, 从而影响合金的性能。基

于 CSUTDCC1 的热力学数据库计算模拟, 可以获得添加较高含量晶粒抑制剂 WC-11Co-1.0Cr 合金的烧结区域附近的相图信息。由图 2 可以得知, 在高含量晶粒抑制剂超细硬质合金的开发过程中, 合金的碳含量需要被控制在一个相对较低的范围, 以避免脆性  $M_7C_3$  相的析出。

为了控制晶粒的生长和提高合金的高温性能, 通常在 WC-Co 基硬质合金中加入一些过渡族金属碳化物, 如 VC、 $Cr_3C_2$ 、TaC 和 NbC。然而, 当这些碳化物的添加量超过了其在黏结相中的饱和溶解度后, 立方相容易聚集, 形成蜂窝状的脆性组织, 从而导致合金微观结构的不均匀性, 降低合金的力学性能。Li N. 等<sup>[29]</sup> 利用基于 CSUTDCC1 的热力学计算并且耦合关键实验, 提出了一种避免超细 WC-10Co 基硬质合金出现立方相大尺度聚集现象的有效方法, 从而改善了合金的综合性能, 其计算得到的 WC-10Co-0.5Ta 硬质合金的相平衡图如图 3 所示。

如图 3a 所示, 3 条竖虚线表示样品的 3 种碳的质量分数。L 表示液体,  $\eta$  表示  $M_6C$ ,  $\gamma$  表示钴黏结剂,  $\delta$  表示立方相, C 表示石墨相<sup>[29]</sup>。由图可以得知, 在 1 410 °C 的烧结温度下, 在正常烧结碳窗口区域, 碳含量的小幅度变化导致了立方相存在的相区存在差异, 即低碳 (样品 1#) 中无立方相 ( $\delta$ ), 而中高碳 (样品 2# 和 3#) 中存在立方相。

图 3b 为立方相中 (Ta, W)C 的含量, 图中 WC 为灰色颗粒, IPF 颜色显示了立方相的取向<sup>[29]</sup>。由图可知, 随着合金中碳的质量分数的增加, 合金中立方相的物质的量分数随之增加, 即该烧结温度下, 样品 3# 中的立方相比样品 2# 的多。

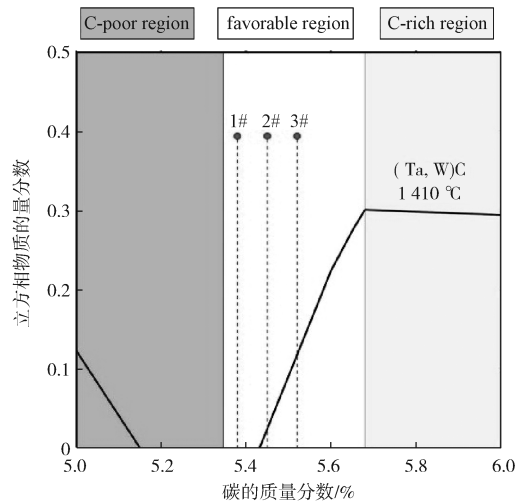
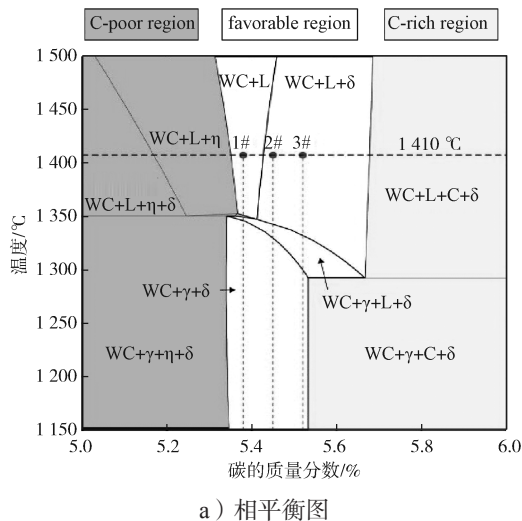
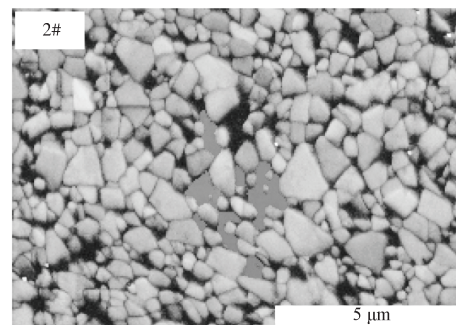
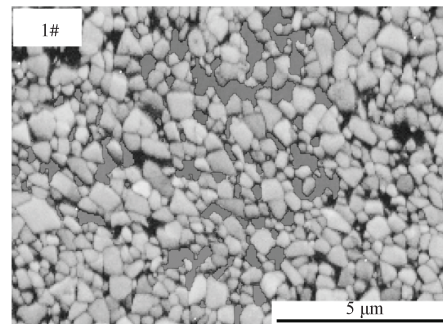
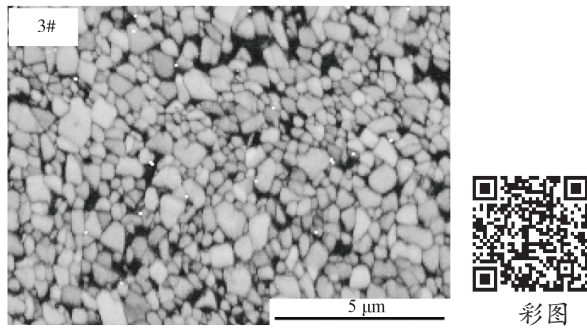


图 3 文献 [29] 计算的 WC-10Co-0.5Ta 硬质合金相平衡图和 (Ta, W)C 立方相物质的量分数

Fig. 3 Calculated phase equilibria and content of (Ta, W) C cubic phase in WC-10Co-0.5Ta cemented carbide of reference [29]

图 4 所示为具有不同碳含量的样品 1#、样品 2# 和样品 3# 的电子背散射衍射 (electron backscattered diffraction, EBSD) 图。各图中的灰色颗粒为碳化钨相, 而立方相的取向显示在反极图 (inverse pole figure, IPF) 颜色中。





c) 样品 3#

图 4 样品的 EBSD 图

Fig. 4 EBSD map of samples

由图 4 可以得知, 3 个不同碳含量的样品中, 立方相的分散性具有显著差异。对比 3 个碳含量样品的 EBSD 图可以得知, 随着碳含量的增加, 立方相的聚集逐渐消除, 微观组织更加均匀。出现这一现象的原因, 可以归因于在烧结过程中, 具有较高碳含量的样品 2# 和样品 3# 中未溶解的立方相 (Ta, W)C 较多, 这使得样品在后续立方相的冷却析出过程中具有更多的长大附着点。

了解合金元素在黏结剂和立方相中的不同溶解度, 是研究硬质合金某些性能的基础, 如研究合金的粒度、硬度和强度等。根据热力学公式进行计算, 可以方便地研究合金成分、烧结温度、 $N_2$  烧结分压等因素对立方碳氮化合物稳定性的影响。如 C. Crozet<sup>[30]</sup> 通过实验测定了 WC-Fe-Ti 合金中立方碳氮化合物在不同的烧结氮分压 ( $1 \times 10^5$  Pa 和  $1 \times 10^6$  Pa) 下的组分信息。针对已有文献报道的实验数据<sup>[30]</sup>, 本工作组基于 CSUTDCC1, 利用热力学计算公式计算了  $1850^\circ\text{C}$  温度下烧结, 氮分压分别为  $1 \times 10^5$  Pa 和  $1 \times 10^6$  Pa 时, WC-Fe-Ti 合金中立方碳氮化合物的组分信息, 并将计算结果与文献 [30] 中的实验结果进行了比较, 所得结果如图 5 所示。

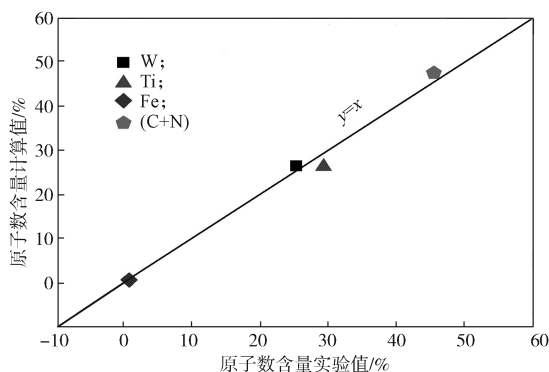
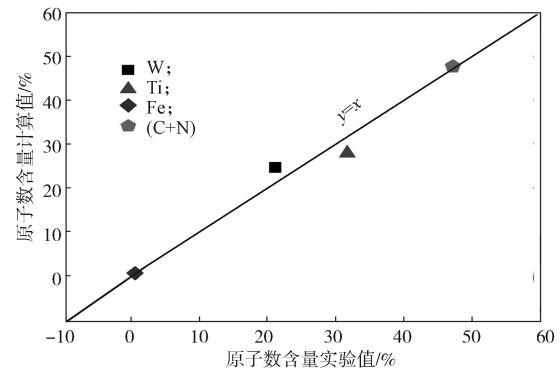
a)  $1850^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^5$  Pa  $N_2$ b)  $1850^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^6$  Pa  $N_2$ 图 5 WC-Fe-Ti 合金的立方碳氮化合物组分在不同  $N_2$  平衡下的计算结果和文献 [30] 中实验结果的比较

Fig. 5 Comparison between the thermodynamic calculations and experimental results of reference [30] for the composition of cubic carbonitride of the WC-Fe-Ti alloy reaching equilibrium at different  $N_2$

由图 5 所示 WC-Fe-Ti 合金的立方碳氮化合物组分在不同  $N_2$  平衡下的结果比较可以得知, 本工作组的计算结果与文献 [30] 的实验数据相吻合。由图 5 还可以得知, 随着烧结氮分压的增加, 立方相中 W 的含量降低, Ti 的含量增加。这个现象可能是因为 W 和 Ti 与 N 的热力学结合力的差异而导致的。

### 3.2 晶粒生长抑制剂在黏结相中的溶解度

晶粒生长抑制剂在碳化物和黏结相中的溶解度对硬质合金的力学性能有很大影响。因此, 预测晶粒生长抑制剂在碳化物和黏结剂相中的溶解度如何随温度和合金成分而变化是非常重要的。

借助热力学计算公式, L. Lauter 等<sup>[31]</sup> 设计并制备了高钴含量的 WC-Co 基模型合金, 且利用电子探针 (electron probe micro-analyzer, EPMA) 测量了模型合金中黏结相和  $M_6C$  在  $1000^\circ\text{C}$  温度下的组分信息。Q. Kruse 等<sup>[32]</sup> 测定了 C-Co-W-Ta(Nb) 合金中  $M_6C$  相在  $1400^\circ\text{C}$  温度下的组分信息。针对 L. Lauter 等<sup>[31]</sup> 和 Q. Kruse 等<sup>[32]</sup> 的实验数据, 本工作组基于 CSUTDCC1, 利用热力学计算公式对黏结相和  $M_6C$  的组分信息进行了计算, 得出的结果见表 1~3。表 1 和表 2 为计算的  $M_6C$  相组分信息及其与文献实验结果<sup>[31-32]</sup> 的比较, 表 3 为计算的黏结剂相组分信息及其与相关文献实验数据<sup>[31]</sup> 的比较。由于 EPMA 获得的碳浓度只是半定量的 (即测量绝对值的波动达到其质量浓度的 2%~3% 的幅度), 所以实验确定的碳浓度和计算的碳浓度之间的差异在一定范围内是可以

接受的。

**表1 计算的1000℃下添加不同晶粒抑制剂的 WC-Co 模型合金中 M<sub>6</sub>C 相的组分信息及其与文献 [31] 中实验数据的比较**

**Table 1 Calculated compositions of the M<sub>6</sub>C phase in model alloys with various dopants at 1000℃, compared with experimental data of reference [31]**

掺杂 碳化物	取值	(Co <sub>u</sub> W <sub>v</sub> M <sub>w</sub> )C					
		u(Co)	v(W)	w(Cr)	w(V)	w(Ta)	w(Nb)
MCr	实验值	2.9	2.7	0.5			
	计算值	2.54	2.93	0.53			
MV	实验值	3.0	2.6		0.4		
	计算值	2.73	2.85		0.41		
MTa	实验值	3.1	2.7			0.2	
	计算值	2.81	2.99			0.20	
MNb	实验值	3.0	2.8				0.1
	计算值	2.83	3.07				0.10
MTaV	实验值	3.0	2.5		0.4	0.1	
	计算值	2.74	2.86		0.34	0.06	
MCrVTa	实验值	3.2	2.5	0.2	0.2	0.2	
	计算值	2.51	2.78	0.46	0.21	0.04	

**表2 计算的1400℃下 C-Co-W-Ta 和 C-Co-W-Nb 合金中 M<sub>6</sub>C 相的组分信息及其与文献 [32] 中实验数据的比较**

**Table 2 Calculated compositions of M<sub>6</sub>C phase in C-Co-W-Ta and C-Co-W-Nb alloys at 1400℃, compared with experimental data of reference [32] %**

体系	取值	w(C)	w(Co)	w(W)	w(Ta)	w(Nb)
C-Co-W-Ta	实验值	1.98	24.3	68.3	5.4	
	计算值	1.62	23.7	69.3	5.4	
C-Co-W-Nb	实验值	2.06	24.7	71.2		2.0
	计算值	1.65	24.4	71.9		2.1

分析表1和2中的数据可以得知：1000℃下添加不同晶粒抑制剂 WC-Co 模型合金中 M<sub>6</sub>C 相的组分信息计算结果与文献 [31] 的实验数据间的差异，及1400℃下 C-Co-W-Ta 和 C-Co-W-Nb 合金中 M<sub>6</sub>C 相的组分信息的计算结果与文献 [32] 的实验数据间的差异，均在允许的试验误差范围内，可见，热力学计算结果与实验结果的一致性较好。

**表3 计算的1000℃下添加不同晶粒抑制剂的 WC-Co 模型合金中黏结相的组分信息及其与文献 [31] 中实验数据的比较**

**Table 3 Calculated compositions of the binder phase in model alloys with various dopants at 1000℃, compared with experimental data of reference [31]**

掺杂 碳化物	C 活性	组成质量分数/%								掺杂 碳化物	C 活性	组成质量分数/%								
		Cr	Ta	V	Nb	Zr	C	W	Co			Cr	Ta	V	Nb	Zr	C	W	Co	
MCr	+C	实验值	6.1				1.9	1.0	90.9		MNbZr	+C	实验值			0	0.1	3.0	2.1	94.8
		计算值	5.4				1.9	0.7	91.9	计算值					0	0	1.2	0.5	98.3	
	-C	实验值	11.7				1.6	3.9	82.8	实验值				n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		
		计算值	13.5				0.5	3.3	82.8	计算值				0	0	0.3	5.8	93.9		
MTa	+C	实验值	0				1.5	1.0	97.5	MCrV	+C	实验值	5.6	0.8			1.0	1.4	91.1	
		计算值	0				1.3	0.5	98.2			计算值	5.2	0.5			2.0	0.7	91.5	
	-C	实验值	0.7				1.1	7.1	91.1		实验值	7.4	1.6			0.5	3.4	87.1		
		计算值	0.3				0.3	5.7	93.7		计算值	11.3	1.5			0.6	2.9	83.7		
MV	+C	实验值		1.3			2.0	1.3	95.4	MCrTa	+C	实验值	6.4	0			0	1.1	92.4	
		计算值		0.5			1.4	0.5	97.6			计算值	5.4	0			1.9	0.7	91.9	
	-C	实验值		2.9			1.6	5.9	89.5		实验值	11.5	0			0	3.3	85.2		
		计算值		2.6			0.4	5.0	92.0		计算值	13.4	0			0.5	3.3	82.8		
MNb	+C	实验值			0.1		1.0	0.9	98.0	MTaV	+C	实验值	0	1.7			0	2.4	95.9	
		计算值			0		1.2	0.5	98.3			计算值	0	0.3			1.3	0.5	97.8	
	-C	实验值				n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		实验值	0	2.7			0	6.3	91.0		
		计算值				0	0.3	5.8	93.8		计算值	0.2	1.8			0.4	5.5	92.2		
MZr	+C	实验值				n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	MCrTaV	+C	实验值	5.6	0	0.8		0	1.5	92.1	
		计算值				0	1.2	0.5	98.3			计算值	5.3	0	0.5		2.0	0.7	91.5	
	-C	实验值					0.2	3.1	93.6		实验值	7.0	0	1.8		0.5	3.6	87.1		
		计算值					0	0.3	93.9		计算值	11.4	0	1.4		0.6	2.9	83.7		

注：表中 n. a. 代表未分析。

由表3可知，Cr在Co黏结剂相中的溶解度最大，其次分别是W和V。Ta、Nb和Zr在Co黏结剂相中的溶解度很小，大多数都低于EPMA的检测限。总

的趋势是黏结剂相中掺杂元素的含量随着合金碳势的上升而急剧下降，这是由于黏结相外增加的碳对掺杂元素产生了热力学耦合力。

## 4 结论

本研究主要描述了耦合实验、理论分析和优化评估相结合建立多组元硬质合金 C-W-Co-Fe-Ni-Cr-V-Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-N-Mo 的热力学数据库 (CSUTDCC1) 的方法。并基于该数据库, 进行了一些与工业相关的计算, 例如硬质合金开发过程中合金成分、烧结温度和  $N_2$  气氛的控制。

通过热力学计算和实验验证, 研究了各种元素在黏结相和  $M_6C$  碳化物中的饱和溶解度。本工作计算模拟在硬质合金开发中的应用, 不仅验证了所建立的热力学数据库的准确性, 也展示了计算模拟在材料高效开发设计中的作用。基于 CSUTDCC1, 硬质合金的研发模式可以在一定程度上由原本仅通过试错法的模式转变为实验和热力学计算模拟相互融合的创新研发模式。计算模拟可以为硬质合金的开发提供研发思路, 使开发人员无需开展耗费大量时间与经济的大批量实验, 而专注于问题的核心, 进行少数高通量的实验即可。

此外, 实验工具与计算模拟相辅相成, 互相验证, 通过计算模拟与重要实验参数有机结合的研究方法, 可以建立优秀的热力学数据库, 通过多个实际应用案例, 基本确认了 CSUTDCC1 的准确性。

但是, 计算模拟工具目前最主要的问题是不具备大范围的普适性, 没有一种真正广泛适用的, 可以实现多空间、多时间尺度的仿真计算方法。而且目前的计算模拟无法完全达到实际工程应用的精度, 数据库的主要数据来源于实验室得到的结果, 而在实际的工业生产中, 生产条件往往与实验室条件有一定差异, 且工程上的产品一般为多元多组分的、相对复杂的体系, 无论是其生产过程中, 还是其服役过程中, 其所处的环境均多种多样, 这就对模拟计算提出了很高的要求。同时, 高水平的硬质合金产品生产工艺与内部结构都是高度保密的, 这也极大地限制了硬质合金热力学数据库的完善、发展与应用。因此, 建立拥有自主知识产权的硬质合金热力学数据库将是我国发展高质量硬质合金的关键点。

### 参考文献:

- [1] 彭英彪, 周鹏, 龙坚战, 等. 硬质合金及耐磨涂层: 理论设计及产品开发 (I) [J]. 硬质合金, 2019, 36(4): 255-259.
- [2] PENG Yingbiao, ZHOU Peng, LONG Jianzhan, et al. Cemented Carbide and Hard Coating: Theoretical Design and Product Development[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(4): 255-259.
- [2] 张伟彬, 杜勇, 彭英彪, 等. 研发硬质合金的集成计算材料工程 [J]. 材料科学与工艺, 2016, 24(2): 1-28.
- ZHANG Weibing, DU Yong, PENG Yingbiao, et al. Integrated Computational Materials Engineering(ICME) for Developing the Cemented Carbides[J]. Materials Science and Technology, 2016, 24(2): 1-28.
- [3] YANG T E, XIONG J, SUN L, et al. Effect of Nitrogen Introduction Methods on the Microstructure and Properties of Gradient Cemented Carbides[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011, 18: 709-716.
- [4] CHEN L, WU E X, YIN F, et al. Effects of Gradient Structure on the Microstructures and Properties of Coated Cemented Carbides[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(4): 363-367.
- [5] 周永贵. 双层结构的梯度硬质合金的制备技术研究 [J]. 化学与粘合, 2020, 42(5): 343-347.
- ZHOU Yonggui. Study on Preparation Technology of Gradient Cemented Carbide with Bi-Layer Structure[J]. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(5): 343-347.
- [6] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J O. The Thermo-Calc Databank System[J]. Calphad, 1985, 9(2): 153-190.
- [7] ANDERSSON J O, HÖGLUND L, JÖNSSON B, et al. Computer Simulation of Multicomponent Diffusional Transformations in Steel[C]//Proceedings of the International Symposium of Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion. Amsterdam: Elsevier, 1990: 153-163.
- [8] FRISK K, DUMITRESCU L, EKROTH M, et al. Development of a Database for Cemented Carbides: Thermodynamic Modeling and Experiments[J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22(6): 645-655.
- [9] EKROTH M, FRYKHOLM R, LINDHOLM M, et al. Gradient Zones in WC-Ti(C, N)-Co-Based Cemented Carbides: Experimental Study and Computer Simulations[J]. Acta Materialia, 2000, 48(9): 2177-2185.
- [10] EKROTH M, DUMITRESCU L F S, FRISK K,

- et al. Development of a Thermodynamic Database for Cemented Carbides for Design and Processing Simulations[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(4): 615-619.
- [11] 李波, 杜勇, 邱联昌, 等. 浅谈集成计算材料工程和材料基因工程: 思想及实践 [J]. *中国材料进展*, 2018, 37(7): 264-283.  
LI Bo, DU Yong, QIU Lianchang, et al. Shallow Talk About Integrated Computational Materials Engineering and Materials Genome Initiative: Ideas and Practice[J]. *Materials China*, 2018, 37(7): 264-283.
- [12] 肖杰, 张贞贞, 张瑞勇, 等. 超细晶 WC-Co 硬质合金抗拉强度有限元计算方法研究 [J]. *塑性工程学报*, 2018, 25(1): 241-245.  
XIAO Jie, ZHANG Zhenzhen, ZHANG Ruiyong, et al. Finite Element Method for Tensile Strength of Ultra-Fine Grained WC-Co Cemented Carbide[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2018, 25(1): 241-245.
- [13] PENG Y B, DU Y, ZHOU P, et al. CSUTDCC1-A Thermodynamic Database for Multicomponent Cemented Carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 42: 57-70.
- [14] DINSDALE A T. SGTE Data for Pure Elements[J]. *Calphad*, 1991, 15(4): 317-425.
- [15] LUCAS H, FRIES S G, SUNDMAN B. *Computational Thermodynamics*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007: 157-173.
- [16] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. *Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD): A Comprehensive Guide*[M]. New York: Elsevier Science, 1998: 205-222.
- [17] HILLERT M, JARL M. A Model for Alloying Effects in Ferromagnetic Metals[J]. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1978, 2(3): 227-238.
- [18] ZHOU P, PENG Y B, DU Y, et al. Thermodynamic Modeling of the C-W-Zr System[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 50: 274-281.
- [19] SHA C S, BU M J, XU H H, et al. A Thermodynamic Modeling of the C-Cr-Ta Ternary System[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 5996-6003.
- [20] PENG Y B, ZHOU P, BU M J, et al. A Thermodynamic Evaluation of the C-Cr-Nb System[J]. *Calphad*, 2016, 53: 10-19.
- [21] PENG Y B, ZHOU P, DU Y, et al. Thermodynamic Evaluation of the C-Ta-Ti System and Extrapolation to the C-Ta-Ti-N System[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 40: 36-42.
- [22] ZHANG W B, PENG Y B, DU Y, et al. A Thermodynamic Description of the C-Ti-V System over the Whole Composition and Temperature Ranges[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 48: 346-354.
- [23] PAN Y F, ZHOU P, PENG Y B, et al. A Thermodynamic Description of the C-Hf-Ta System over the Whole Composition and Temperature Ranges[J]. *Calphad*, 2016, 53: 1-9.
- [24] ZHANG C, PENG Y B, ZHOU P, et al. Thermodynamic Assessment of the C-Nb-Mo System over the Entire Composition and Temperature Ranges[J]. *Calphad*, 2015, 51: 104-110.
- [25] ZHOU P, PENG Y B, HU B, et al. A Thermodynamic Description of the  $\text{Co}_3\text{Cr}_3\text{Ti}$  Ternary System over the Entire Composition and Temperature Ranges[J]. *Calphad*, 2013, 41: 42-49.
- [26] 彭英彪. 多组分硬质合金的热力学研究及其在组织控制中的应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
PENG Yingbiao. Study on the Thermodynamics of Multi-Component Cemented Carbide and Its Application in Tissue Control[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [27] ZHOU P, PENG Y B, BUCHEGGER C, et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Assessment of the C-Co-Fe-Ni-W System[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 54: 60-69.
- [28] KAPLAN B, NORNGREN S, SCHWIND M, et al. Thermodynamic Calculations and Experimental Verification in the WC-Co-Cr Cemented Carbide System[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 48: 257-262.
- [29] LI N, ZHANG W B, DU Y, et al. A New Approach to Control the Segregation of (Ta, W)C Cubic Phase in Ultrafine WC-10Co-0.5Ta Cemented Carbides[J]. *Scripta Mater*, 2015, 100: 48-50.
- [30] CROZET C. *Equilibrium Studies of N-Containing Cemented Carbides*[R]. Stockholm: KIMAB, 2007: 72-77.
- [31] LAUTER L, HOCHENAUER R, BUCHEGGER C, et



al. Solid-State Solubilities of Grain-Growth Inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co Hardmetals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 675: 407–415.

[32] KRUSE O, JANSSON B, FRISK K. Experimental Study of Invariant Equilibria in the Co-W-C and Co-

W-C-Me (Me=Ti, Ta, Nb) Systems[J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22(5): 552–555.

(责任编辑: 廖友媛)

## Thermodynamic Study on Multicomponent Cemented Carbides and Its Application in the Control of Microstructure

HUANG Gongzhi<sup>1</sup>, PENG Yingbiao<sup>1</sup>, YAN Lianwu<sup>1</sup>, LONG Luping<sup>1</sup>, CHEN Xianhong<sup>1</sup>, LONG Jianzhan<sup>2</sup>

(1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412000, China)

**Abstract:** Cemented carbide is a kind of multicomponent polyphase material, and its manufacturing process involves complex thermodynamic and kinetic processes. In order to provide a theoretical basis for the development of cemented carbide, based on the established thermodynamic database CSUTDCC1, the CALPHAD simulation results were compared with the experimental results in other literatures to verify the accuracy and efficiency of the thermodynamic calculation method. To demonstrate the application of thermodynamic calculation in the design of cemented carbide, including the control of alloy composition, the confirmation of sintering temperature and N<sub>2</sub> atmosphere, the saturated solubility of Cr, V, Ta, Nb and Zr in cobalt bonding phase and M<sub>6</sub>C carbide was studied by thermodynamic calculation and experimental verification. The specific role of thermodynamic calculation in the development of cemented carbide was discussed.

**Keywords:** cemented carbide; thermodynamic calculation; saturated solubility; CSUTDCC1