

# 基于热、动力学计算模拟研发梯度硬质合金

田智豪<sup>1</sup>, 彭英彪<sup>1,2</sup>, 颜练武<sup>1</sup>, 龙坚战<sup>2</sup>, 周书助<sup>1</sup>, 汤郡<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. 硬质合金国家重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 对于材料研发和过程参数优化来说, 掌握材料体系的热、动力学信息并基于 CALPHAD (相图计算) 方法进行计算模拟是一种强有力且高效的方式。CALPHAD 计算结果的准确性在很大程度上取决于热力学和动力学数据库的质量。基于前期建立的热力学数据库 (CSUTDCC1) 和动力学数据库 (CSUDDCC1), 对硬质合金研发过程中所关心的烧结“碳窗口”、立方相组分等信息进行了计算模拟。研究了几种在真空和不同 N<sub>2</sub> 分压下烧结的梯度硬质合金, 采用 SEM 和 EPMA 研究了梯度层的微观结构和元素浓度分布, 并通过热、动力学数据库进行了计算模拟, 计算模拟结果与实验数据吻合。本工作探讨了热、动力学计算模拟在梯度硬质合金的设计和研发中的应用示范, 为新型高性能梯度硬质合金的开发提供理论支撑。

**关键词:** CALPHAD; 硬质合金; 梯度烧结; 微观结构

**中图分类号:** TG135.75

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)01-0229-06

WC-Co 基硬质合金广泛应用于切削、模具和钻探等领域。在硬质合金中, 常添加 Ta、Ti 和 Nb 的立方相碳化物或碳氮化物, 以强化合金或用于形成梯度层<sup>[1-5]</sup>。此外, 也可少量添加一些诸如 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 VC 的晶粒抑制剂<sup>[6-10]</sup>。为防止裂纹从涂层扩展到基体, 梯度硬质合金表层通过梯度烧结形成不含立方相且富集着粘结相梯度结构<sup>[11, 12]</sup>。过去几十年间, 硬质合金主要是通过大量试验发展起来的。然而, 影响硬质合金组织和性能的因素很多, 如合金成分、烧结温度、烧结时间和烧结气氛等。若仅通过试验手段, 则会耗费大量人力物力且研发周期漫长。而采用热、动力学计算来模拟各种工艺条件之间的相互作用则使材料研发更为经济、高效<sup>[13, 14]</sup>。

用于热、动力学计算模拟的 Thermo-Calc<sup>[15]</sup>和 DIC TRA<sup>[16]</sup>软件被证实是研发高性能硬质合金材料的有力工具<sup>[17-19]</sup>。与昂贵、耗时的实验相比, 计算模拟在合金成分设计和工艺参数优化方面更高效。随着热力学 (CSUTDCC1<sup>[20]</sup>) 和扩散动力学 (CSUDDCC1<sup>[21]</sup>) 数据库的完善, 利用计算模拟来设计开发多元工业合金成为可能。基于热力学计算, 我们很容易得到硬质合金制备过程中不同温度、不同成分下所形成各相的信息。同时, 结合 CSUTDCC1 和 CSUDDCC1 数据库, DIC TRA<sup>[16]</sup>可以模拟烧结过程, 这是探究硬质合金在梯度层组织结构演变方面取得的重大进展。本研究旨在描

述 CSUTDCC1 和 CSUDDCC1 数据库的开发过程, 通过计算模拟分析合金成分、烧结温度和 N<sub>2</sub> 分压等对烧结“碳窗口”、立方相组分等的影响, 并设计一组实验来研究不同的烧结气氛对梯度层微观组织形成的影响。最后, 展示热、动力学计算模拟在硬质合金工业设计制造中实施的成功案例。

## 1 实验

实验粉末 (WC、(Ti,W)C、Ti(C,N) 和 Co) 由株洲硬质合金集团有限公司提供, 合金成分如表 1 所示。粉末经过球磨和干燥压制成切削刀具压坯。压坯在 1723 K 下烧结 2 h, 其中氮气分压下分别为 0、1000、2000 和 3000 Pa。烧结后, 样品被切割、嵌入树脂并抛光。通过扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6701F, JEOL, 日本) 分析梯度层的微观组织结构, 利用扫描电子探针 (EPMA, JXA-8230, JEOL, 日本) 分析梯度层由表至里元素的浓度分布。

表 1 梯度硬质合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the gradient cemented carbide WC-Co-Ti(C,N)-(Ti,W) C alloy (ω/%)

| Ti | Co | C    | N   | W    |
|----|----|------|-----|------|
| 5  | 8  | 6.25 | 0.2 | Bal. |

收稿日期: 2020-04-26

基金项目: 湖南省重点研发计划 (2019GK2052); 湖南省科技创新计划 (2018XK2203); 湖南省科技厅项目 (2018JJ2094); 湖南省教育厅项目 (17C0458)

作者简介: 田智豪, 男, 1993 年生, 硕士生, 湖南工业大学冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007, E-mail: 805139782@qq.com

## 2 吉布斯自由能和原子迁移率的建模

在 CALPHAD 方法中, 多组元体系中各相的吉布斯自由能或原子迁移率是从低阶体系开始建模, 模型参数是通过实验测定的和第一性原理计算的相图和热力学数据优化得到的。

### 2.1 热力学建模

热力学模型根据物相的晶体学、有序-无序转变和磁性特性进行建模。针对硬质合金体系中的物相, 热力学数据库采用了各种热力学模型<sup>[22,23]</sup>, 包括溶液置换模型、亚点阵模型、有序-无序模型。一个物相的吉布斯自由能可以用一个通用方程来表示:

$$G_m^{\theta} = {}^{\text{ref}} G_m^{\theta} + {}^{\text{id}} G_m^{\theta} + {}^{\text{E}} G_m^{\theta} + {}^{\text{mag}} G_m^{\theta} \quad (1)$$

式中:  ${}^{\text{ref}} G_m^{\theta}$  表示纯元素的吉布斯自由能,  ${}^{\text{id}} G_m^{\theta}$  表示理想混合熵对吉布斯自由能的贡献;  ${}^{\text{E}} G_m^{\theta}$  为过剩吉布斯自由能;  ${}^{\text{mag}} G_m^{\theta}$  为磁性对吉布斯自由能的贡献<sup>[20]</sup>。

### 2.2 动力学建模

一个多组元体系涉及大量的扩散系数, 这导致动力学数据库非常复杂。一个更好的替代方法是使用原子迁移性参数<sup>[16,21]</sup>。这样, 动力学数据库中存储的参数数量将大大减少, 并且参数相对独立。元素  $B$  的原子迁移率  $M_B$  可以表示为:

$$M_B = M_B^0 \exp(-Q_B / RT)(1 / RT) \quad (2)$$

式中:  $R$  是气体常数,  $T$  是温度,  $M_B^0$  为频率因子,  $Q_B$  为活化能。  $M_B^0$  和  $Q_B$  通常取决于成分和温度。

梯度层形成的模拟是基于具有分散相的连续矩阵的长程扩散模型。由于分散相 (WC、碳化物和碳氮化物) 存在, 基体 (液态粘合相) 中的扩散减少<sup>[24]</sup>。为此, 引入所谓的迷宫系数  $\lambda(f)$ , 其中  $f$  是矩阵的体积分数, 以减少矩阵扩散系数<sup>[25]</sup>。本工作中, 迷宫系数  $\lambda(f) = f$  是选自 Mohammadpour 等人的研究<sup>[25]</sup>。

## 3 CSUTDCC1 和 CSUDDCC1 数据库

CSUTDCC1 和 CSUDDCC1 数据库的开发始于梯度硬质合金中的主要元素 C-Co-Cr-W-Ta-Ti-Nb-N 的添加, 更多元素如 Fe、Ni、V、Zr、Mo 等正在被添加或将在未来引入。在工业化应用的过程中, CSUTDCC1 和 CSUDDCC1 数据库不仅要高质量而且要能提供服务复杂工业生产的信息。

### 3.1 热力学数据库 CSUTDCC1

CSUTDCC1 是基于二元、三元甚至更高阶体系的热力学描述, 采用 CALPHAD 方法开发得到的热力学数据库, 能够对多组元体系和重要的工业化合金进行预测。硬质合金中的 6 个重要相, 如液相、碳化钨、碳化物或

碳氮化物、粘结相 (Co) 和  $\eta$  相 ( $M_6C$  或  $M_{12}C$ ), 是建模过程中的重点。因为 CSUTDCC1 数据库中的许多二元和三元体系都是建立在整个成分和温度范围内的, 所以 CSUTDCC1 中还包括大量附加相。在开发新合金和探索新成分范围时, 对系统中所有稳定相进行全面描述是很重要的。在 C-Co-Cr-W-Ta-Ti-Nb-N 这 8 个元素框架中, 它们的全部组成总共有 28 个二元系、23 个三元系和 10 个四元系。必须对每个二元系、三元系或高阶体系进行文献调查, 以便掌握体系的热力学描述和实验信息。考虑到实验信息, 特别是工业合金的实验信息的准确性, 所有二元体系和大多数三元体系的热力学描述都是从已发表和待发表的著作中仔细筛选出来的。此外, 我们计算了 7 种三元体系: C-Cr-Ta<sup>[26]</sup>, C-Cr-Ti<sup>[27]</sup>, C-Cr-Nb<sup>[28]</sup>, C-Ta-Ti<sup>[29]</sup>, C-Ta-Nb, C-Ti-Nb<sup>[30]</sup> 和 Co-Cr-Ti<sup>[31]</sup>。由于部分二元体系进行了重新优化, 考虑到高阶体系之间的相容性和重要的实验信息, 6 个三元体系 C-Co-Cr, C-Co-Ta, C-Co-Ti, C-Co-Nb, C-W-Ta 和 Co-Cr-W 被重新优化。这些体系的细节可参考文献<sup>[20]</sup>。

### 3.2 扩散率数据库 CSUDDCC1

CSUDDCC1 是一个扩散动力学数据库, 包含液相、fcc 相以及一些重要相的原子移动性参数。对于 fcc 相, C-Co-Cr-W-Ta-Ti-Nb-N 体系的数据库中包含 5 个二元系、10 个三元系、6 个四元系、4 个五元系和 1 个六元系的原子迁移率参数。由于缺乏液相扩散系数的数据, 修正后的 Sutherland 方程被用来预测液相中温度相关的扩散系数<sup>[32]</sup>。

## 4 热力学计算

多组元相图能展示在材料加工路线的不同阶段、不同温度和不同合金成分下可以形成哪些相, 因此在合金开发和工艺设计中非常重要。本工作通过将热力学计算应用于一些工业应用从而验证所建立的热力学数据库的准确性, 下面给出了其中的一些例子。

众所周知, 要避免石墨相和  $\eta$  ( $M_6C$  或  $M_{12}C$ ) 相的形成需严格控制硬质合金中的碳含量。借助热力学计算, 在开发新合金时, 我们很容易便知道该如何控制合金碳含量以及选择与之相适应的烧结温度。图 1 显示了 WC-8Co-5Ti-0.2N(质量分数, %) 合金在烧结区域附近的计算相图。图中红色区域和黄色区域分别为缺碳区 ( $\eta$  相) 和富碳区 (石墨相), 蓝色区域为烧结安全区。由图 1 可知, 合金质量分数必须严格控制在约 0.15% 的范围内, 才能避免组织中出现不利相 ( $\eta$  相和石墨相)。由此可见, 在制备梯度硬质合金之前, 可以基于 CSUTDCC1 热力学数据库计算烧结区域附近的相图, 确定合理的碳含量, 为混合料的补碳或补钨 (合金配碳) 提供理论指导。

了解合金元素在立方相中的溶解度是研究硬质合金某些性能如粒度、硬度、强度等的基础。基于 CSUTDCC1 热力学数据库，可以计算出烧结温度、烧结气氛等对立方相组分的影响。图 2 为计算的 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金中各个元素在立方相中的含量随温度的变化曲线。由图可知，随着烧结温度的升高，W 在立方相中的溶解度逐渐增大。这便是立方相在液相烧结阶段容易形成具有“亮色”环形相的“芯-壳”结构的原因<sup>[10]</sup>。因而，根据热力学计算的立方相溶解度变化规律，我们可以通过改变烧结工艺来调节立方相的“芯-壳”结构，从而进一步优化合金性能。

图 3 为计算的 1450 °C 下 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金中各个元素在立方相中的含量随氮活度(烧结氮分压)的变化曲线。由于 Ti 和 N 之间具有强烈的热力学耦合作用(这也是形成梯度层的主要原因)，随着氮势增加(烧结氮气压增大)，立方相中 Ti 含量增加，W 含

量降低(见图 3)。图 3 中虚线为计算的 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金达到平衡时的合金中氮活度(烧结氮分压  $P_{equil}=1005 \text{ Pa}$ )。当平衡氮分压低于  $P_{equil}$  时，合金将发生脱氮。脱氮时，立方相中 Ti 含量降低，W 含量增加。因而，梯度硬质合金进行脱氮烧结时，合金表层的立方相中的 N 通过分解形成  $N_2$ ，同时 Ti 会迅速脱溶，并在 Ti 和 N 强烈热力学耦合作用下向合金芯部扩散，最终形成无立方相的表层梯度结构。

由此可见，合金表层和芯部的 N 势差和 Ti 势差对梯度层的形成至关重要。图 4 为计算的 1450 °C 下 WC-8Co-5Ti-xN 合金中 N 活度和 Ti 活度随合金 N 含量的变化曲线。梯度合金表面的 N 含量为零，WC-8Co-5Ti-0.2N 合金芯部和表面的 N 活度和 Ti 活度差值分别代表合金表层和芯部的 N 势差和 Ti 势差。很显然，合金表层和芯部的 N 势差和 Ti 势差数值越大，梯度硬质合金烧结过程中梯度层的形成能力越大。

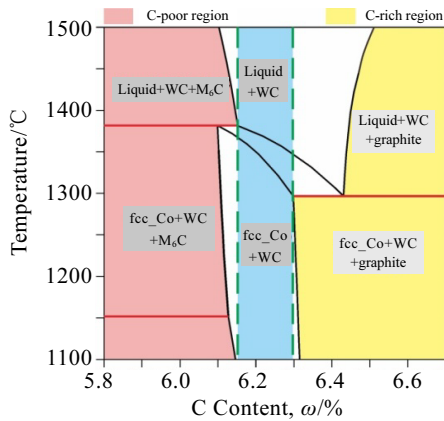


图 1 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金烧结区域附近相平衡计算

Fig.1 Calculated phase equilibria closing to the sintering region of an alloy with the composition of WC-8Co-5Ti-0.2N

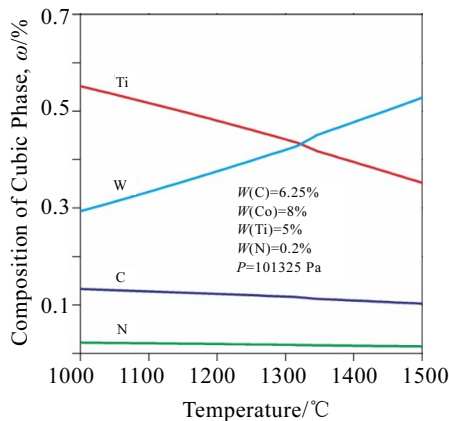


图 2 计算的 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金中各个元素在立方相中的含量随温度的变化曲线

Fig.2 Calculated composition of cubic phase of WC-8Co-5Ti-0.2N along with temperature

### 5 结果和讨论

烧结后，硬质合金表面通常通过涂覆硬质涂层以提高耐磨性。由于硬质合金和涂层之间热膨胀的差异，在涂覆后的冷却过程中不可避免地会产生裂纹，并且当涂覆工具用于金属加工时，裂纹容易扩展到基体合金中并导致刀具失效。一种阻止裂纹扩展的方法是在涂层与硬质合金合金基体之间形成一个梯度区，该梯度区富含坚韧的粘结相，不含立方碳化物相。实验研究梯度层的微观结构并进一步通过计算模拟研究其形成机理和规律，对材料设计和加工极为有用。

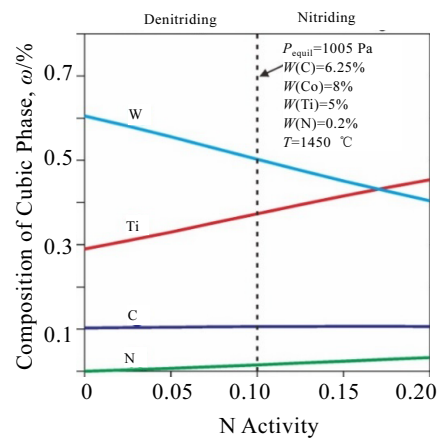


图 3 计算的 1450 °C 下 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金中各元素在立方相中的含量随氮活度 ( $N_2$  分压) 的变化曲线

Fig.3 Calculated composition of cubic phase of WC-8Co-5Ti-0.2N at 1450 °C along with nitrogen activity ( $N_2$  partial pressure)

### 5.1 实验结果

根据热力学计算，设计并制备了 WC-8Co-5Ti-0.2N 梯度硬质合金（成分见表 1）。图 5 显示了在不同氮分压（0、1000、2000 和 3000 Pa）下在 1450 °C 烧结 2 h 的合金横截面的扫描电镜形貌。图 6 为 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金在 1450 °C 以及真空下烧结 2 h 后横截面的 Ti、Co 和 W 元素分布。由图可见，合金的近表面形成了富含粘结相和无立方相的梯度层。梯度层的厚度随着氮分压的增加而减小。根据颜色对比，一些立方相形成了由(Ti,W)(C,N)<sub>x</sub> 相组成的芯-环结构。

### 5.2 动力学模拟

通过结合目前已建立的热力学和扩散率数据，DICTRA 软件已用于模拟梯度硬质合金梯度层的形成。图 7a 和 7b 展示了 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金在 1450 °C 及不同氮分压(0、1000、2000 和 3000 Pa)下，烧结 2 h 后 Co 和 Ti 的模拟元素浓度分布，与测量数据进行了比较的结果表明，梯度层中 Ti 的含量很少（几乎没有），而 Co 含量急剧增加，并达到一个峰值。在梯度层与芯部分界处，Co 的含量减少，并达到最小值，随后缓慢增加到其名义值。计算模拟得到的梯度层厚

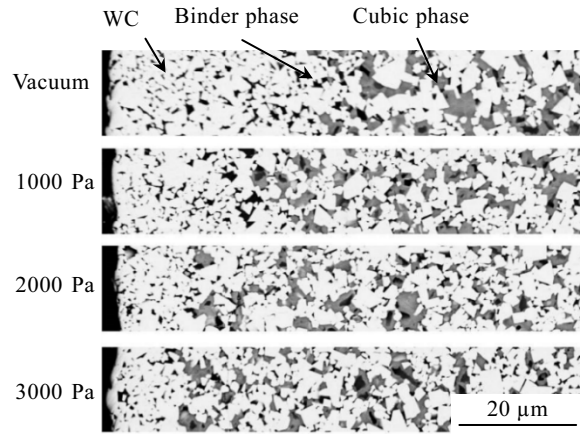


图 5 合金 WC-8Co-5Ti-0.2N 在 1450 °C 以及不同氮分压下烧结 2 h 后横截面的扫描电镜形貌

Fig.5 SEM morphologies of the cross section of alloy WC-8Co-5Ti-0.2N sintered under different nitrogen partial pressures at 1450 °C for 2 h

度随着氮分压的增加而减小，这与实验结果一致。从图 7a 和 7b 中可以看出，目前获得的热力学和扩散数据库可以合理准确地模拟梯度浓度曲线。

### 5.3 应用

由于发展高性能硬质合金的迫切需要，利用材料热、动力学计算模拟来指导产品研发显得尤为重要。基于热、动力学计算模拟，本工作设计了几个牌号的硬质合金，如图 8 所示。硬质合金设计和制造中实现集成计算材料工程化的途径可以表示为以下步骤。首先，通过 CALPHAD-type 计算/模拟设计合金成分和工艺参数；然后，在计算模拟的指导下，制备一系列相应的硬质合金；其次，对硬质合金的微观结构和力学性能进行了实验研究，从而验证了计算/模拟的准确性；最后，优化工艺路线，最终选择出性能优异或特殊的硬质合金进行工业化生产。

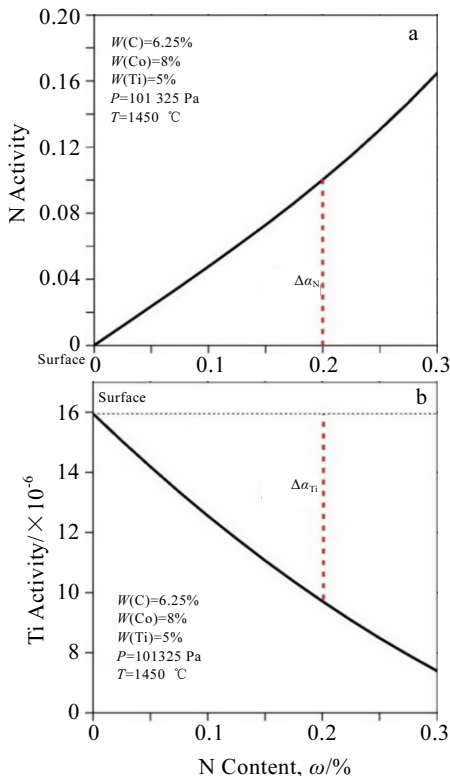


图 4 计算的 1450 °C 下 WC-8Co-5Ti-xN 合金中 N 活度和 Ti 活度随合金 N 含量的变化曲线

Fig.4 Calculated N activity (a) and Ti activity (b) along with the N content in WC-8Co-5Ti-xN at 1450 °C

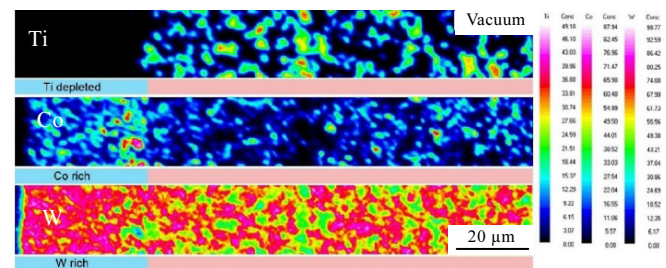


图 6 WC-8Co-5Ti-0.2N 合金在 1450 °C 以及真空下烧结 2 h 后横截面的 Ti、Co 和 W 元素分布

Fig.6 Distributions of Ti, Co and W elements of the cross section of alloys sintered under vacuum at 1450 °C for 2 h



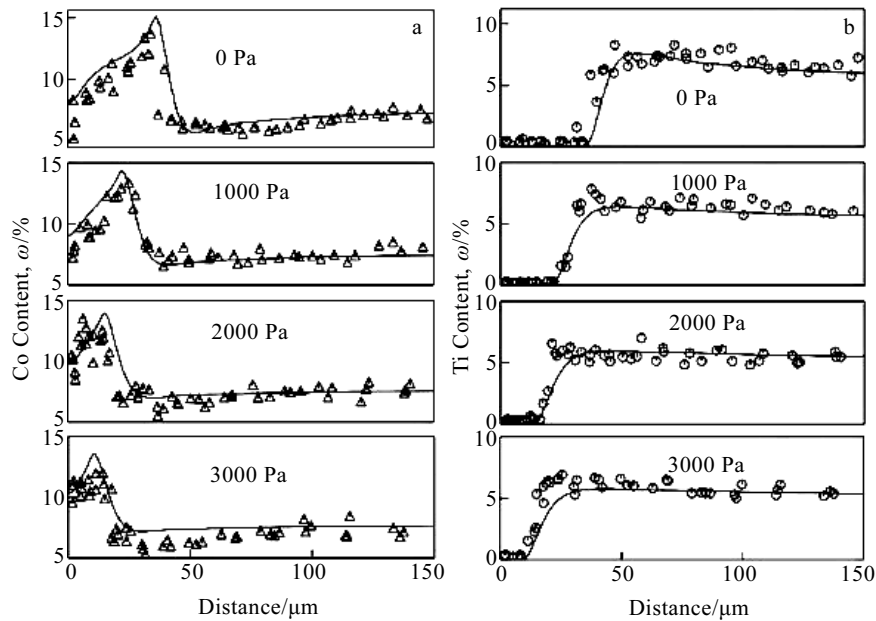


图 7 Co 和 Ti 浓度分布: 测量值(符号)和计算值(曲线)

Fig.7 Measured (symbols) and calculated (curve) Concentration profile for Co (a) and Ti (b):



图 8 应用热、动力学计算模拟设计制造的工业化硬质合金

Fig.8 Designed and manufactured industrial cemented carbides with thermodynamic and kinetic simulations

## 6 结 论

1) 硬质合金热力学数据库 CSUTDCC1 和动力学数据 CSUDDCC1 是通过实验、理论计算和模拟相结合而开发的。基于所建立的数据库对硬质合金研发过程中所关心的烧结“碳窗口”、立方相组分等信息进行了计算模拟。

2) 制备了在不同  $N_2$  分压下烧结的梯度硬质合金 WC-8Co-5Ti-0.2N, 采用 SEM 和 EPMA 对其梯度层微观组织结构进行了分析, 并基于所建立的热、动力学数据库利用 DICTRA 软件对梯度层微观组织结构进行了计算模拟。

3) 模拟结果与实验结果之间的一致性表明了目

前已建立的数据库在硬质合金设计和工艺优化方面的可靠性。目前已建立的 ICME 框架具有可靠的成分设计、工艺优化、微观结构和性能预测的能力, 并可应用于生产。

## 参考文献 References

- [1] Huang Ziqian(黄自谦), He Yuehui(贺跃辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1705
- [2] Shi Kaihua(石凯华), Liu Xiaohu(刘小胡), Zhou Kechao(周科朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 2593
- [3] Yuan Xiaokun(原效坤), Zhang Xuehong(张雪红), Deng Sixu(邓思旭). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2454
- [4] Lei Chunpeng(雷纯鹏), Tang Jiancheng(唐建成), Liu Gang(刘刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 2146
- [5] Cheng Yanhai(程延海), Hou Qingqiang(侯庆强), Yang Jinyong(杨金勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(8): 1931
- [6] Upadhyaya G S. *Cemented Tungsten Carbides, Production, Properties, and Testing*[M]. Westwood, USA: Noyes, Westwood N J, 1998
- [7] Zhang Hejia(张贺嘉), Wang Quanzhao(王全兆), Sun Jing(孙静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有

- 金属材料与工程[J], 2011, 40(1): 608
- [8] Wang Yao(王 瑶), Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Xuemei(刘雪梅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3172
- [9] Fu Jun(付 军), Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Xuemei(刘雪梅) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1928
- [10] Zhou Shuzhu(周书助), Tan Yexia(覃业霞), Wan Chunlei(万春磊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S1): 792
- [11] Tang J, Xiong J, Yang T E *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 61: 168
- [12] Yang T E, Sun L, Xiong J *et al.* *Rare Metals*[J], 2015, 34: 413
- [13] Yu Yiping(余艺平), Wang Song(王 松), Li Wei(李 伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 63
- [14] Wang Jie(王 杰), Liu Ying(刘 颖), Ye Jinwen(叶金文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1385
- [15] Sundman B, Jönsson B, Andersson J O. *CALPHAD*[J], 1985, 9(2): 153
- [16] Andersson J O, Höglund L, Jönsson B *et al.* *Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion*[J], 1990(1): 153
- [17] Frisk K, Durnitrescu L, Ekroth M *et al.* *Journal Phase Equilibria*[J], 2001, 22: 645
- [18] Ekroth M, Frykholm R, Lindholm M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2000, 48(9): 2177
- [19] Ekroth M, Frisk K, Jönsson B *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2000, 31: 615
- [20] Peng Y B, Du Y, Zhou P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 57
- [21] Zhang W B, Du Y, Chen W M *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 164
- [22] Lukas H L, Fries S G, Sundman B. *The Calphad Method*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- [23] Saunders N, Miodownik A P. *Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD)*[M]. New York: Elsevier, 1998
- [24] Frykholm R, Ekroth M, Jönsson B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2003, 51(4): 1151
- [25] Mohammadpour M, Abachi P, Parvin N *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 164
- [26] Sha C S, Bu M J, Xu H H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 5996
- [27] Schuster J C, Du Y. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31: 393
- [28] Peng Y B, Zhou P, Bu M J *et al.* *CALPHAD*[J], 2016, 53: 10
- [29] Zhou P, Peng Y B, Du Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 408
- [30] Zhang W B, Peng Y B, Zhou P *et al.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2013, 34: 212
- [31] Zhou P, Peng Y B, Hu B *et al.* *CALPHAD*[J], 2013, 41: 42
- [32] Chen W M, Zhang L J, Liu D D *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2013, 42(6): 1158

## Development of Gradient Cemented Carbides Through Thermodynamic and Kinetic Simulations

Tian Zhihao<sup>1</sup>, Peng Yingbiao<sup>1,2</sup>, Yan Lianwu<sup>1</sup>, Long Jianzhan<sup>2</sup>, Zhou Shuzhu<sup>1</sup>, Tang Jun<sup>2</sup>  
 (1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)  
 (2. State Key Laboratory of Cemented Carbide, Zhuzhou 412007, China)

**Abstract:** It is a powerful and efficient method for materials development and process optimization by grasping the thermodynamic and kinetic information of studied materials and further performing simulations. The quality of CALPHAD-type calculations is strongly dependent on the quality of the thermodynamic and diffusivity databases. Based on previously developed thermodynamic database (CSUTDCC1) and diffusivity database (CSUDDCC1), some simulations concerned during the research and development of cemented carbides, like sintering “carbon window” and cubic phase composition, were performed. Several gradient cemented carbides sintered under vacuum and various partial pressures of N<sub>2</sub> were studied. The microstructure and element concentration in the gradient layer were investigated via SEM and EPMA. Thermodynamic and kinetic simulations were performed and agreed well with experimental data. Examples of thermodynamic and kinetic simulation applications in design and manufacture for gradient cemented carbides were shown, providing theoretical basis for the development of novel and high-performance gradient cemented carbides.

**Key words:** CALPHAD; cemented carbide; gradient sintering; microstructure

Corresponding author: Peng Yingbiao, Ph. D., College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, P. R. China, Tel: 0086-731-22183452, E-mail: pengyingbiao1987@163.com