

热力交变作用下 WC-12Co 硬质合金变形机理

黄道远¹⁾ 易丹青¹⁾ 李荐¹⁾ 周明哲¹⁾ 贾延林¹⁾ 陈响明^{1,2)}

1) 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083 2) 株洲钻石切削刀具股份有限公司, 株洲 412007

摘要 采用 Gleeble 1500 对 WC-12Co 硬质合金进行不同温度和应力场的压缩疲劳实验, 测量疲劳前后合金硬度的变化, 通过扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 等手段观察其组织结构的变化并分析其变形失效机理. 结果表明: 随着实验温度与加载载荷的升高, WC-12Co 合金硬度呈下降趋势, WC 晶粒发生圆化, WC 晶粒骨架的完整程度下降. WC-12Co 合金的疲劳变形失效机理为: 在较低变形温度和变形载荷下, 塑性变形由 WC 相中的位错滑移和黏结相马氏体转变所提供, 随着变形温度和变形载荷的升高, 塑性变形则通过硬质相的层错运动和 WC/WC 的界面滑动形成黏结相条带来实现.

关键词 硬质合金; 变形机理; 层错; 硬度

分类号 TG 135+.5; TG 146.4+11

Deformation mechanism of WC-12Co alloy under thermomechanical alternation

HUANG Dao-yuan¹⁾, YI Dan-qing¹⁾, LI Jian¹⁾, ZHOU Ming-zhe¹⁾, JIA Yan-lin¹⁾, CHEN Xiang-ming^{1,2)}

1) School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2) Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China

ABSTRACT Compression fatigue experiments of WC-12Co cemented carbide were carried out on Gleeble 1500 under different thermomechanical conditions. The Vickers hardness of the alloy was tested, the microstructures were observed by SEM and TEM, and the deformation mechanism was discussed. It is shown that with increasing experimental temperature and load, the continuity of WC skeletons is broken down, leading to the decreasing in hardness of WC-12Co alloy. The deformation mechanism of WC-12Co alloy is that the alloy's plastic ability is offered by the slipping of dislocations in WC phase and the binder's martensitic transformation at low deformation temperature and stress. With the deformation temperature and stress increasing, the further deformation ability is offered by the movement of stacking faults in WC and the slipping of WC/WC interfaces.

KEY WORDS cemented carbide; deformation mechanism; stacking faults; hardness

硬质合金由于具有高的耐磨性、红硬性, 在机械加工、矿山开采领域应用广泛. 硬质合金工具在进行切削加工、凿岩的时候, 将受到交变载荷的反复作用; 同时还由于冲击、摩擦的作用, 合金材料的温度将急剧变化, 其局部温度可达 1 000℃ 以上, 这种复杂的工况条件将对合金的性能、使用寿命产生巨大影响. 因此, 开展实际工况条件下硬质合金组织性能变化的研究具有重大现实意义.

Mihnan 等^[1] 对亚微米晶 WC-Co 硬质合金在 20~1 000℃ 的载荷挠度曲线进行分析, 发现在 300~700℃ 时合金发生延-脆转变, 并有明显的应变硬化. Kindemann 等^[2] 研究了温度和加载条件对

硬质合金抗弯强度的影响, 发现在 700℃ 静载荷加载后抗弯强度比室温下降 20%, 而 700℃ 交变载荷 10 次循环后抗弯强度降低 40% 以上. Sarin 和 Johansson^[3] 研究了 WC-Co 硬质合金变形过程中的黏结相 fcc-hcp 相变, 并对两者的取向关系进行了分析. 国内黄新等^[4] 对 WC 室温下的变形机制进行了研究, 他们认为 WC 的塑性变形主要以滑移为主, 孪生系统运动作补充. 刘武等^[5] 采用 X 射线衍射 (XRD) 等手段分析了 WC-20Co 合金压缩疲劳前后黏结相的变化, 结果表明, 硬质合金经热力复合循环后, 面心钴含量较单独热循环或力循环后的要低 60%~70%.

收稿日期: 2009-04-29

作者简介: 黄道远 (1978-), 男, 博士研究生; 易丹青 (1953-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: danqing@mail.csu.edu.cn

但是,对硬质合金在热力复合交变条件下组织、性能的演变还未开展系统深入的研究,其变形失效机理仍不清楚,有必要开展这方面的研究工作.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验材料采用株洲硬质合金厂生产的 WC-12Co 硬质合金,其制备工艺流程为:混料→干燥过筛→压制→脱胶→烧结.

WC-12Co 主要性能参数如表 1 所示,实验所用试样为 $\phi 8\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的圆柱.

表 1 实验所用合金的主要物理性能

Table 1 Physical properties of the experimental alloy

合金名称	硬度, HV ₆₀ / (kN·mm ⁻²)	密度 / (g·cm ⁻³)	横向断裂韧性 / (N·mm ⁻²)	矫顽磁力 / (kA·m ⁻¹)
WC-12Co	24.1	14.36	2460	10.6

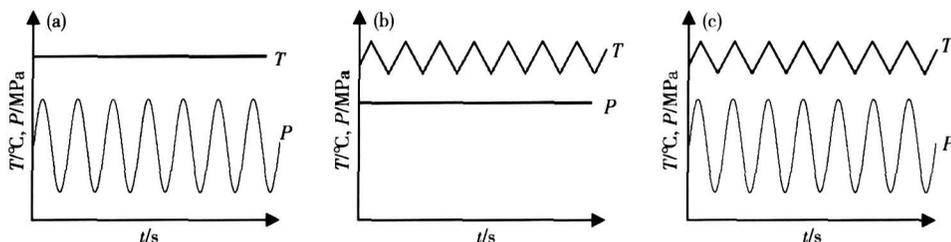


图 1 实验条件: (a) 恒定温度, 交变应力; (b) 恒定应力, 交变温度; (c) 温度、应力复合交变

Fig. 1 Experiment condition: (a) constant temperature and alternative pressures (b) constant pressure and alternative temperatures (c) alternative pressure and temperature

2 结果与讨论

2.1 热力交变前后 WC-12Co 合金的硬度变化

热力交变前后 WC-12Co 合金硬度与实验条件的关系曲线如图 2 所示. 可以看出,随着实验温度和交变载荷的升高,WC-12Co 合金维氏硬度呈下降趋势,热力复合交变后的 WC-12Co 合金硬度要比恒温力交变条件下低一些(图 2(a)).

热交变温度为 350~450℃ 时,热力复合交变后合金硬度比恒载热交变条件下的硬度要高一些(图 2(b)),且随着加载载荷的升高,两者的差值变小(最大加载载荷为 600MPa 时,热力复合交变后合金硬度比恒载荷热交变高 0.539 kN·mm⁻²,最大加载载荷为 1000MPa 时,热力复合交变后合金硬度比恒载热交变仅高 0.018 kN·mm⁻²). 随着热交变温度的上升(图 2(c-d)),合金硬度较 350~450℃ 交变时明显下降,且受载荷的影响很小(如热交变温

1.2 实验方法

采用 Gleeble 1500 材料热力模拟试验机,根据预设的程序对样品进行压缩疲劳实验,加热方式为电流通过试样的电阻加热,加载为液压伺服控制.最大载荷分别为 600、800 和 1000MPa,应力比为 $R=0.1$ 和 $R=1$,实验温度取 400℃ 恒定、350~450℃ 交变、600℃ 恒定、550~650℃ 交变、800℃ 恒定、750~850℃ 交变,热力复合交变时温度和应力同步变化(图 1). 实验循环次数 $N=1000$ 次,循环周期为 5 s.

用 69-1 型布洛维光学硬度计测量疲劳前后 WC-12Co 合金的硬度. 利用 LEO 1525 场发射扫描电镜和 Tecna G² 20 透射电镜观察合金微观组织变化,分析 WC-12Co 合金在热力交变条件下的变形失效机理.

度为 750~850℃, 100~1000MPa 交变后合金的 HV₆₀ 仅比 60~600MPa 交变后合金的 HV₆₀ 低 0.372 kN·mm⁻²).

2.2 热力交变后 WC-12Co 合金的 SEM 分析

WC-12Co 合金热力交变前后的 SEM 照片如图 3 所示. 烧结态合金(图 3(a))的 WC 晶粒为规整多边形,边角尖锐,其平均晶粒尺寸约 2μm,均匀地分布在黏结相中,形成连续的骨架结构. 合金在 400℃ 以下及 600℃ 恒温、60~600MPa 力交变后,其组织较烧结态组织没有明显的变化(图 3(b)、(c)和(d)). 对比图 3(d)和(e)可发现热力复合交变与恒温力交变后合金组织区别不大.

600℃ 恒温,交变载荷为 80~800MPa 时(图 3(f)),可观察到 WC/WC 晶界发生滑动,将部分黏结相挤出,形成黏结相条带(图 3(f)中黑色箭头所示),其连续骨架结构遭到破坏. 交变载荷提高到 100~1000MPa 时,黏结相条带变宽,WC 晶粒的

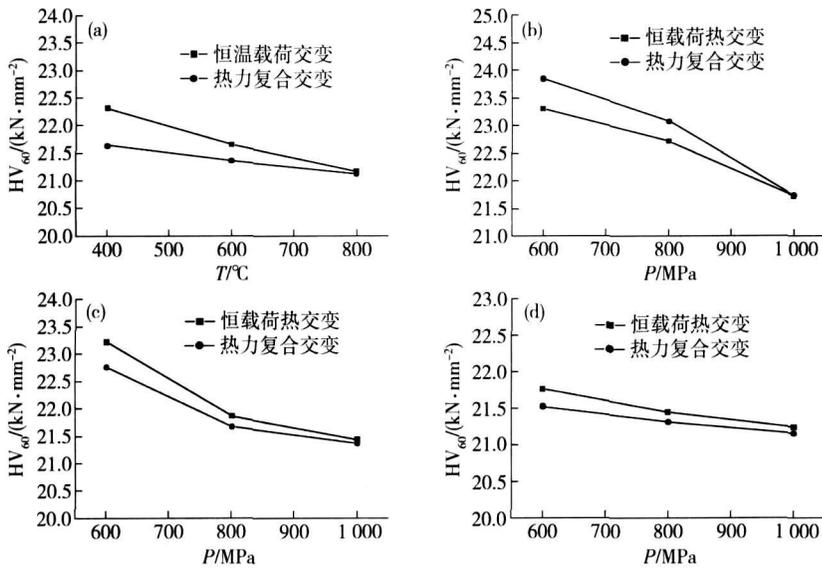


图 2 硬度与实验条件的关系曲线。(a) 100~1000MPa 应力交变条件下硬度与温度的关系；(b) 350~450°C 热交变条件下硬度与载荷的关系；(c) 550~650°C 热交变条件下硬度与载荷的关系；(d) 750~850°C 热交变条件下硬度与载荷的关系

Fig. 2 Curves of Vickers hardness to experimental conditions. (a) curves of Vickers hardness to temperature after the fatigue of 100 MPa to 1000 MPa; (b) curves of Vickers hardness to pressure after the fatigue of 350°C to 450°C; (c) curves of Vickers hardness to pressure after the fatigue of 550°C to 650°C; (d) curves of Vickers hardness to pressure after the fatigue of 750°C to 850°C

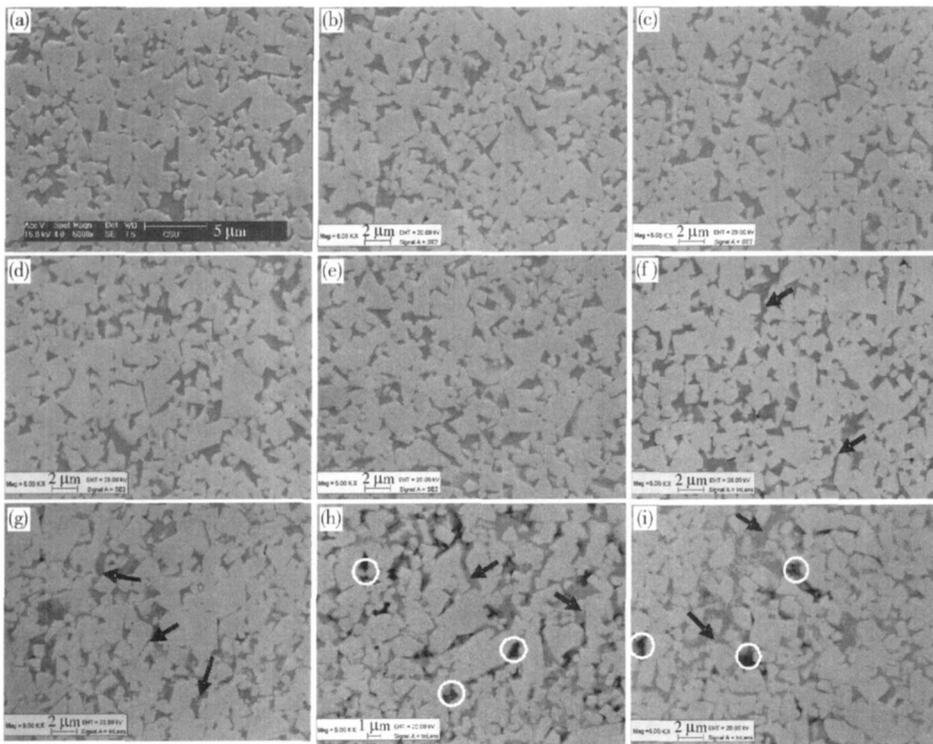


图 3 WC-12Co 合金的 SEM 照片。(a) 烧结态；(b) 室温，100~1000MPa 应力交变后；(c) 350~450°C，100~1000MPa 热力复合交变后；(d) 600°C，100~1000MPa 应力交变后；(e) 550~650°C，60~600MPa 热力复合交变后；(f) 600°C，80~800MPa 应力交变后；(g) 600°C，100~1000MPa 应力交变后；(h) 800°C，100~1000MPa 应力交变后；(i) 800°C，1000MPa 恒应力压缩后

Fig. 3 SEM images of WC-12Co alloy: (a) as-sintered; (b) mechanical alternation of 100 to 1000 MPa at room temperature; (c) the thermo-mechanical alternation of 350 to 450°C and 100 to 1000 MPa; (d) mechanical alternation of 60 to 600 MPa at 600°C; (e) the thermo-mechanical alternation of 550 to 650°C and 60 to 600 MPa; (f) mechanical alternation of 80 to 800 MPa at 600°C; (g) mechanical alternation of 100 to 1000 MPa at 600°C; (h) mechanical alternation of 100 to 1000 MPa at 800°C; (i) 1000 MPa, 800°C

尖锐程度下降 (图 3(g)), 温度升高到 800℃ 时 (图 3(h)、(i)), WC/WC 晶界滑动明显, 黏结相条带的数目明显增多, 宽度变宽, 并出现了大量微孔洞 (图 3(f) 圆圈所示), 同时硬质相晶粒明显圆化并被破碎, 其骨架结构遭到破坏.

WC-12Co 合金热力交变后 SEM 下组织变化的原因包括如下几个方面: 第一, 硬质合金随着温度升高, 整体强度下降, 但是黏结相强度随温度下降速度比硬质相要快, 所以随着温度升高, 较硬的 WC 晶粒会把较软的黏结相 Co 挤出, 占据部分 WC/WC 晶界, 形成黏结相条带^[6]. 黏结相在被 WC 骨架挤出的过程中, 由于晶界处发生滑移, 导致孔洞以及裂纹的萌生. 第二, 温度的升高将导致 WC 中的 W、C 原子向黏结相中扩散^[7-8], 由于在晶粒尖角处比表面较大, 黏结相条带形成过程中的滑动都将大大提高 W、C 原子向黏结相中的扩散速度, 从而造成 WC 晶

粒的圆化. 第三, 在热交变条件下, 由于两相热膨胀系数的差异 (WC 的热膨胀系数为 $3.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Co 的热膨胀系数为 $12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 将产生第 1 类热应力, 循环过程中热应力的积累将导致相界面分离^[9]. 但是, 由于热交变的温度幅值上下相差仅 100℃, 产生的热应力有限, 当交变温度和应力升高时, 热交变的影响将变小.

在进行硬度测试时, 加载载荷基本由 WC 骨架所承受^[10], 随着温度和加载载荷的升高, WC-12Co 合金中 WC 骨架的破坏程度加大, 导致合金硬度降低.

2.3 热力交变前后 WC-12Co 合金的 TEM 分析

图 4 是 WC-12Co 合金热力交变前后的 TEM 照片. 可以发现, WC-12Co 合金烧结态样品黏结相中仅有少量层错和少量细小析出物的存在 (图 4

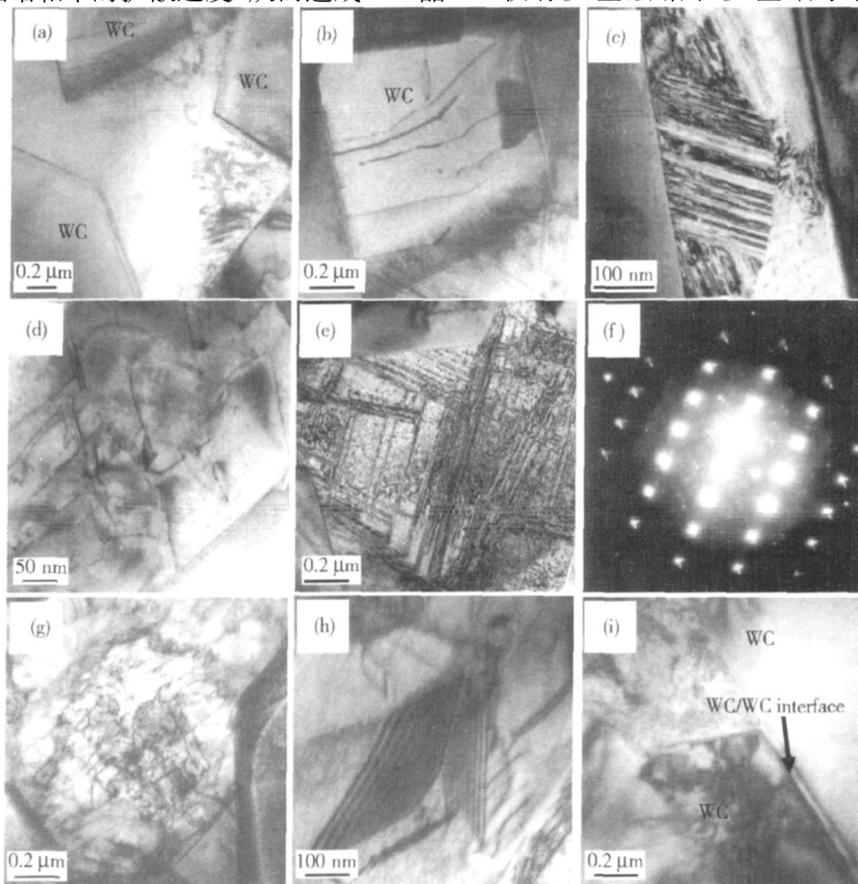


图 4 WC-12Co 合金的 TEM 照片. (a) 烧结态; (b) 烧结态中的硬质相; (c) 350~450℃, 100~1000MPa 热力复合交变后的黏结相; (d) 350~450℃, 100~1000MPa 热力复合交变后的硬质相; (e) 800℃, 100~1000MPa 热力复合交变后的黏结相; (f) 图 4(e) 中区域所对应衍射花样; (g) 800℃, 100~1000MPa 应力交变后硬质相中的位错缠结; (h) 800℃, 100~1000MPa 应力交变后硬质相中的堆垛层错; (i) 800℃, 100~1000MPa 应力交变后 WC/WC 界面滑动

Fig 4 TEM images of WC-12Co. (a) as-sintered; (b) hard phase in the as-sintered alloy; (c) binder phase after the thermomechanical alteration of 350 to 450°C and 100 to 1000MPa; (d) hard phase after the thermomechanical alteration of 350 to 450°C and 100 to 1000MPa; (e) binder phase after the mechanical alteration of 100 to 1000MPa at 800°C; (f) diffraction pattern of Fig 4(e); (g) dislocation twist in hard phase after the mechanical alteration of 100 to 1000MPa at 800°C; (h) stacking faults in hard phase after the mechanical alteration of 100 to 1000MPa at 800°C; (i) WC/WC interface slip after the mechanical alteration of 100 to 1000MPa at 800°C

(a), 而烧结态硬质相中有少量呈平行分布的位错存在(图 4(b)), WC 中位错的存在说明硬质的 WC 相也可以通过位错的运动提供部分塑性变形, WC/WC 和 WC/Co 之间的界面清晰平直(图 4(a)).

在 350~450°C、100~1000 MPa 热力复合交变后, 黏结相中的层错密度增高, 并沿不同的方向开始出现, 以协调继续变形的需要, 析出第 2 相的数目增多并出现了明显长大(图 4(c)). WC 相中位错发生运动并出现明显的位错缠结(图 4(d)).

当合金在 800°C、100~1000 MPa 下交变后, 黏结相中堆垛层错密度急剧增高, 并从不同方向生长, 形成毯状结构的 β -Co(图 4(e)), 并出现大量第 2 相析出物的数目增多且有所长大. 对该区域进行选区衍射, 对衍射斑点进行标定(图 4(f)), 图中比较明亮的为 fcc 基体斑, 其晶带轴取向为 [013], 较暗斑点为 hcp 基体斑点上有芒线, 这是由于堆垛层错的小尺寸效应而产生. 硬质相中的位错密度增大并发生缠结形成位错胞(图 4(g)), 同时还观察到 WC 相中有呈对称生长的层错出现(图 4(h)). 部分 WC/WC 晶界发生滑动并分离, 被黏结相填充(图 4(i)). 这与 SEM 的观测结果一致.

2.4 WC-12Co 硬质合金的变形机理分析

黏结相存在两种结构, 在常温下, 烧结态 WC-12Co 合金中的黏结相主要以 fcc 形态存在, 中间夹杂着少量的层错, 由于室温下 fcc Co 的层错能较低, 这些极薄的层错就成为马氏体的形核平面^[11]. 当合金变形时, fcc 结构中每两个平行 (111) 面中的肖克莱不全位错产生滑动形成层错, 堆垛层错合并后就形成 hcp 板条^[12]. 它们之间的取向关系如下: (111) fcc || (0001) hcp; [110] fcc || [11 $\bar{2}$ 0] hcp. 当合金承受热力循环的时候, 热膨胀系数差异产生的热应力也将有助于 Co 中层错的扩展, 促使 fcc Co-hcp Co 转变. 由于 fcc Co 中不全位错滑移是在平行滑移平面上进行的, 因此在 TEM 下观测不到位错缠结现象.

在较低的变形温度和变形载荷时, WC-12Co 合金的变形能力由黏结相的 fcc-hcp 的马氏体相转变 ($V_{\text{fcc}} = 11.1375 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, $V_{\text{hcp}} = 11.0790 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, fcc Co 转变为 hcp Co 时单胞体积减少 0.53%) 和 WC 相中的位错滑动所提供 (棱柱面 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ {1 $\bar{1}00$ } 滑移系开动, 柏氏矢量反应为 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle \rightarrow 1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle + 1/3 \langle 01\bar{1}0 \rangle$)^[13]. 随着变形的继续, WC 相中的位错运动加剧, 黏结相沿不同

方向发生马氏体转变以协调变形. 由于 WC 中位错密度较低, 且仅有四个独立的滑移系统并且不能沿着 c 轴方向扩展, 黏结相所占的体积分数较低且马氏体相变提供的体积变化有限, 在发生马氏体转变后, 黏结相滑移系由 12 个减少到 4 个, 其协调变形能力下降^[8]. 因此, 这种硬质相的位错滑移、黏结相的马氏体相变机制不足以满足继续变形的需要, 必须引入新的变形方式来实现.

当变形载荷继续增加时, 硬质 WC 相内部将产生层错, 并沿对称方向生长, 这种对称生长的层错能成为阻碍裂纹生长和扩展的壁垒, 提供更多的位错堆积点和裂纹形核点, 避免应力集中^[14]; 另外它能作为一种中介变形模式, 改变滑移的方向, 使滑移变得更易进行, 提高合金的塑性变形性能. 与此同时, WC/WC 的界面发生滑动, 将较软的黏结相 Co 挤出, 形成黏结相条带. 由于 WC 相组成了复杂的骨架结构, 单个晶粒的微小变形就将导致整个骨架的扭曲, 这为 WC-12Co 合金的继续变形提供新的途径.

3 结论

(1) WC-12Co 合金热力交变后硬度随着实验温度和加载载荷的升高而降低, 热力复合交变后合金硬度比恒温力交变条件下要低一些.

(2) 随着交变温度、载荷的增加, WC 晶粒发生圆化, WC 晶粒骨架的完整程度下降.

(3) WC-12Co 热力交变下的变形机理是: 低变形温度和变形载荷下, 合金塑性变形由硬质相 WC 位错运动和黏结相 fcc-hcp 转变所提供; 随着变形温度和变形载荷的升高, 塑性变形则通过硬质相的层错运动和 WC/WC 的界面滑动形成黏结相条带来实现.

参 考 文 献

- [1] Mihlan Y V, Luyckx S, Goncharuk V A, et al. Results from bending tests on submicron and micron WC-Co grades at elevated temperatures. *Int J Refract Met Hard Mater* 2002, 20: 71
- [2] Kindemann P, Schlund P, Sockel H G, et al. High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads. *Int J Refract Met Hard Mater* 1999, 17: 55
- [3] Sarin V K, Johansson T. On the deformation of WC-Co cemented carbides. *Met Sci* 1975, 9: 472
- [4] Huang X, Sun Y L, Yan J, et al. The mechanism of deformation twin in WC phase of cemented carbide. *Rare Met Mater Eng* 2006, 35(12): 1888
(黄新, 孙亚丽, 颜杰, 等. 硬质合金中 WC 相的孪生变形机制. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(12): 1888)

- [5] Liu W, Lv M S, Meng L P. Effect of thermomechanical circulation on cobalt binder phase's structures of YG20C cemented carbides. *J Cent South Univ Technol* 1995, 26(3): 373
(刘武, 吕满珊, 孟力平. 热-力循环对热处理硬质合金钴相结构的影响. 中南工业大学学报, 1995, 26(3): 373)
- [6] Berg G, Buss K, Christensen M, et al. Mechanisms of plastic deformation of WC-Co and Ti(C, N)-WC-Co. *Int J Refract Met Hard Mater* 2006, 24: 135
- [7] Uygur M E. Modeling tungsten carbide/cobalt composites. *Adv Mater Processes* 1997, 151(1): 35
- [8] Tan Y S, Cai H P. TEM Investigation of WC-Co cemented carbides after heat treatment. *Rare Met Mater Eng* 1997, 26(5): 59
(谭永生, 蔡和平. WC-Co 硬质合金热处理后的 TEM 观察. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(5): 59)
- [9] Song S X, Ai X, Zhao J, et al. Thermal shock resistance and fracture mechanisms of $Al_2O_3/TiCN$ cutting tool material. *J Jinan Univ* 2003, 17(2): 97
(宋世学, 艾兴, 赵军, 等. $Al_2O_3/TiCN$ 陶瓷刀具材料的抗热震性能及断裂机理研究. 济南大学学报, 2003, 17(2): 97)
- [10] Liu S R, Liu Y. Relationship between coercive force and hardness of cemented carbides. *Rare Met Mater Eng* 1995, 24(5): 58
(刘寿荣, 刘宜. 硬质合金的硬度和矫顽力及其相互关系. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(5): 58)
- [11] Schlenkofer U, Sockel H G, Görting K, et al. Fatigue of hard metals and cements: new results and a better understanding. *Int J Refract Met Hard Mater* 1997, 15: 103
- [12] Wu Y F. Study on mechanism of phase transformation in binder phase. *Carbide* 2004, 26(2): 65
(邬荫芳. 粘结相相变机制的研究. 硬质合金, 2004, 26(2): 65)
- [13] Lewis D, Porter L J. Plastic deformation in hafnium carbide. *J Less Common Met* 1970, 22(4): 439
- [14] Kalidindi S R. Incorporation of deformation twinning in crystal plasticity models. *J Mech Phys Solid* 1998, 46: 267

(上接第 49 页)

参 考 文 献

- [1] Hou J P, Su H, Zhou D, et al. Original position analysis of central segregation in continuously cast slab of 10CrNiCu steel. *Iron Steel* 2006, 41(11): 69
(侯家平, 苏航, 周丹, 等. 10CrNiCu 钢连铸坯中心偏析的原位分析. 钢铁, 2006, 41(11): 69)
- [2] Xue Z L, Qi J H, Gao J B, et al. Study on solidification segregation of billets based on original position statistic distribution analysis. *Henan Metall* 2006, 14(9): 36
(薛正良, 齐江华, 高俊波, 等. 40Cr 连铸坯元素偏析金属原位分析研究. 河南冶金, 2006, 14(9): 36)
- [3] Wang H Z, Zhao B, Chen J W, et al. Original position statistic distribution analysis study of low alloy steel continuous casting billet. *Sci China Ser E* 2005, 48(1): 104
- [4] Xu H W, Zhang L, Fang Y, et al. Continuous casting slab's macrosegregation characteristics. *Baosteel Technol* 2007(2): 66
(徐红伟, 张立, 方圆, 等. 连铸板坯宏观偏析特性. 宝钢技术, 2007(2): 66)
- [5] Zhao L Y, Xing J D, Wang R P, et al. Center segregation and its effect on microstructure and toughness of continuously cast steel plate. *Iron Steel* 2005, 40(11): 62
(赵路遇, 邢建东, 王任甫, 等. 连铸钢板中心偏析及其对组织和韧性的影响. 钢铁, 2005, 40(11): 62)
- [6] Wang H Z, Li M L, Chen J W, et al. Original position statistic distribution analysis (OPA) study on the quality of billet. *Eng Sci* 2003, 5(10): 34
(王海舟, 李美玲, 陈吉文, 等. 连铸钢坯质量的原位统计分析研究. 中国工程科学, 2003, 5(10): 34)
- [7] Xue Z L, Zuo D W, Qi J H, et al. Analysis of original position statistic distribution on solidification segregation of cast billet. *Spec Steel* 2007, 28(1): 13
(薛正良, 左都伟, 齐江华, 等. 连铸坯凝固偏析的原位统计分析. 特殊钢, 2007, 28(1): 13)
- [8] Zhou Y H, Hu Z Q, Jie W Q, et al. *Solidification Technology*. Beijing: China Machine Press 1998
(周尧和, 胡壮麒, 介万奇, 等. 凝固技术. 北京: 机械工业出版社, 1998)