硬质合金中钴的相变及影响因素

王书明1,张 华2,曹瑞军3,左玉婷1,李忠武3,王梦圆1

- (1. 国标(北京)检验认证有限公司,北京 100088)
- (2. 中国有色金属工业协会再生金属分会, 北京 100037)
 - (3. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

摘 要:选取 10%Co-WC(质量分数)硬质合金和原料钴粉试样,通过原位 X 射线衍射、扫描及透射电镜系统分析了钴相变温度和相变钴的组织,探讨了硬质合金中钴的相变及相变影响因素。结果显示,Co 相变的晶体学取向关系为 $\{111\}_a/\{0002\}_{\rho}$, $<110>_a/(<11\overline{2}0)>_{\rho}$,在钴粉及硬质合金中,Co 的晶内均存在切变相变引起的片层组织。相对于钴粉,硬质合金中的 Co 的 A_s 和 A_f 分别增加约 80 °C,主要原因是硬质合金中 WC 的固溶、 W_x Co $_y$ C $_z$ 析出、WC 和 Co 间热膨胀差引起的拉应力,使 Co 相变自由能及切变阻力增大,从而增加了 Co 相变所需过冷度。

关键词: 硬质合金; 钴; 相变; 固溶

中图法分类号: TG 135.+5 文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)-07-2464-06

WC-Co 硬质合金具有高强度、高硬度、耐磨损、抗冲击等优点,成为金属切削、石油开采、矿山机械不可或缺的工具材料^[1]。硬质合金中,Co 粘结相的质量分数多为 4.0%~16.0%,虽然钴相的体积分数通常小于 WC 的体积分数,但是 Co 的硬度、韧性和粘结性对合金的整体性能影响很大^[2]。因此,硬质合金中的 Co 相一直是人们关注和研究的热点。Co 相存在固态相变,且两相性能差异较大,因此钴相研究的关键是相变^[3]。除了烧结温度、冷却速度、Co 预处理等因素外,合金中 WC 和Co 的相间应力、WC 的固溶等都会影响相变进程,增加相变的复杂性^[4]。本研究选取烧结前 Co 粉,10%Co-WC(质量分数)硬质合金等,通过 X 射线衍射,金相显微分析,背散射电子衍射,透射电子显微分析等进行综合比较,系统分析 Co 的相变点、微观组织、元素分布、点阵常数等,探讨了 Co 的相变机制及影响因素。

1 实验

采用滚动球磨机将 WC 粉末和钴粉按比例在乙醇介质中进行湿磨,采用 WC-10Co (YG10) 硬质合金球作为磨球,球料比为 3:1,球磨机转速为 60 r/min,球磨时间为 24 h。湿磨后,在真空干燥箱中进行真空干燥,干燥后的粉末过筛。过筛后的粉末掺入质量分数 2%的蜡,而后在 200 MPa 下分别将混合料压制成型所需要的尺

寸。在 1430 ℃对压制的试样进行真空液相烧结 60 min,最后随炉缓慢冷却。

实验采用的WC粉末由江西耀升钨业股份有限公司提供,钴粉由南京寒锐钴业有限公司提供。WC粉末及Co粉末的粒度、碳氧含量等主要理化指标见表1。

将制备好的硬质合金去除表层,采用线切割切取厚度 3 mm 薄片,用金刚石砂纸打磨。以硬质合金为正极,Cu 箔为负极,置于 NaOH 碱性电解液,进行选择性电解剥离 WC, 电压 3 V, 时间约为 10 h, 获得表面约 50 μm 厚的纯钴骨架样品^[5]。图 1a 和 1b 为电解剥离前后的显微照片。可以看出,剥离前 Co 相(黑色)作为软质相将 WC 颗粒(灰白色)粘结成一体,剥离后仅剩下 Co 骨架。

采用 SmartLab (理学公司) X 射线衍射仪,以 7 \mathbb{C} /min 加热速度原位分析各样品的相变进程。用 $HCl+H_2O_2$

表 1 硬质合金原料粉末理化指标

Table 1 Physical-chemical properties of WC and Co powder for cemented carbide

Powder	Particle size/	Carbon content,	Oxygen
	μm	ω /%	content, ω /%
WC	30.3	6.17	0.012
Co	1.0	-	0.42

收稿日期: 2020-08-04

基金项目: 国家新材料测试评价平台建设项目(有色金属材料行业); 江西省重大课题研发专项(20194ABC28004)

作者简介: 王书明,男,1981 年生,硕士,高级工程师,国标(北京)检验认证有限公司,北京 100088,电话: 010-61681168,E-mail: wsm200606@126.com

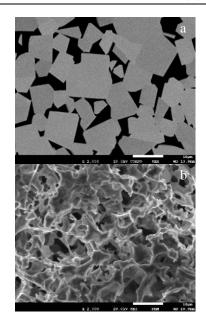


图 1 硬质合金电解剥离前后的显微照片

Fig.1 Morphologies of cemented carbide before and after selective electrolyzing: (a) backscattered electron image before electrolyzing and (b) morphology of Co frame after electrolyzing

(10:1)混合溶液进行金相刻蚀,并用 SEM7001F(JEOL公司)扫描电镜观察各样品的相变微观组织形貌。用 F20 (FEI 公司)透射电镜分析 Co 的元素分布及晶内析出

等。同时以烧结用纯 Co 粉末作为参照样品,通过综合比较,探讨 Co 的相变及 WC 对其影响。

2 结 果

2.1 原位 XRD 分析

图 2 为 Co 粉和硬质合金的原位 XRD 图谱。采用 Cu K α 射线源,电压 40 kV,电流 150 mA,测试时步长 0.02°,扫描速度 2 %min。可以看出,相变前,Co 粉和硬质合金中的 Co 除了 β 相外,还残留少量的高温 α 相,升温过程中, β 相{10 $\overline{1}$ 0}和{10 $\overline{1}$ 1}衍射峰逐渐消失时, α 相{111}和{002}不断增加。降温过程中, β 相的衍射峰未出现,表明在降至室温时, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变并未发生。

依据 YB/T5320-2006,拟合 $\{10\overline{1}1\}_{\beta}$ 和 $\{002\}_{\alpha}$ 衍射峰 (α 相主峰 $\{111\}_{\alpha}$ 与 β 相 $\{0002\}_{\beta}$ 重合,故采用 $\{002\}_{\alpha}$ 回 算主峰强度),然后采用 K 值法计算升温过程中 α 和 β 相含量变化:

$$\frac{w_{\alpha}}{w_{\beta}} = \frac{2.5 \overline{I}_{\alpha}^{002} k_{\beta}}{\overline{I}_{\beta}^{1011} k_{\alpha}} \tag{1}$$

式(1)中: w_{α} 、 w_{β} 分别为 α 和 β 相比例; $\overline{I}_{\alpha}^{002}$ 、 $\overline{I}_{\beta}^{10\overline{1}1}$ 分别为 α 相{002}和 β 相{10 $\overline{1}$ 1}积分强度; k_{α} 、 k_{β} 分别为 α 相和 β 相的 k 值。

结果见图 3。起始时粉末中的残留的 α 相含量为

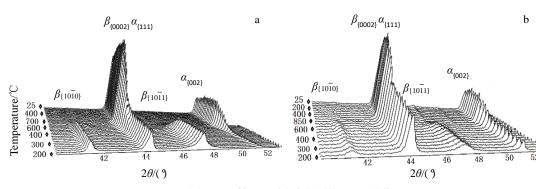


图 2 Co 粉和硬质合金的原位 XRD 图谱

Fig.2 In-situ XRD patterns of Co powder (a) and cemented carbide (b)

10%,在硬质合金中则较高,达到 28%,粉末样品 β → α 相变的起始温度 A_s 和终了温度 A_f 分别约为 480 和 720 ℃,而硬质合金的 A_s 和 A_f 增加约 80 ℃(A_s 和 A_f 分别为 560 和 800 ℃)。从起始时 α 相含量以及相变温度可以推测硬质合金中 Co 的相变需要更大的过冷度。

2.2 显微形貌分析

图 4 为 Co 粉和硬质合金中 Co 侵蚀后的微观形貌。可以看出,两者较为相似,晶粒内均分布着片层亚组织。

为进一步分析片层亚组织微观取向,对硬质合金中的 Co 进行 EBSD 分析,选取 α 相残留较多的位置,其

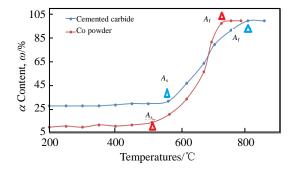


图 3 α 相含量随温度变化曲线 Fig.3 α content vs temperature

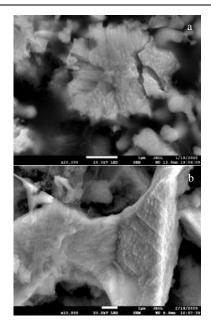


图 4 钴粉和硬质合金中 Co 侵蚀后的微观形貌

Fig.4 Morphologies of Co powder (a) and cemented carbide (b) after metallographic etching

相分布和衬度像如图 5 所示。 β 与 α 相没有明显的界限,部分 α 基体内存在细片状 β 相,细片多平直,推测 β 呈可以看出,两者较为相似,晶粒内均分布着片层亚组织。为进一步分析片层亚组织微观取向,对硬质合金中

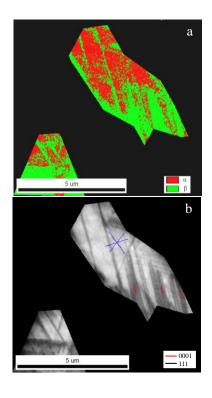


图 5 硬质合金中 Co 的相分布及衬度像

Fig.5 Phase distribution (a) and contrast image (b) of Co in cemented carbide

片层状沿固定晶面形成,然后片层累积变厚,吞噬 α 基体。在衬度像中亦可见 β 内存在明显的片层亚结构,结合晶体取向,片层方向多与 $\{0002\}$ 晶面轨迹线平行,推测相变时 β 片层平行于 $\{0002\}$ 晶面。

从图 5 单个晶粒中提取 α 和 β 的晶体学取向,并绘制 α 相的{111}和{110}, β 相的{0002}和{11 $\overline{2}$ 0}极图,结果见图 6。可以看出, α {111}极密度点与 β 的{0002}极密度点位置接近, α {110}极密度点与 β 的{11 $\overline{2}$ 0}极密度点位置接近,可以推断,两者的取向关系接近{111} α /{0002} $_{\beta}$, <110> $_{\alpha}$ //<11 $\overline{2}$ 0> $_{\beta}$ 。

3 讨论

3.1 Co 相变晶体学及微观组织

Co 为切变型马氏体相变。按照堆垛模型,如图 7 所示,在相变过程中, α 相第 3 层{111}原子层沿<11 $\overline{2}$ >切变 1/3 原子间距,从而由 fcc{111}的 ABC 堆垛转变为hcp 的{0002}AB 堆垛 $^{[6]}$ 。据此,可以判断与文中观察到 α 和 β 相的取向关系一致。从 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, α 相{111}密排面上<110>晶向的相邻原子间距和 β 相{0002}密排面上<11 $\overline{2}$ 0>晶向的相邻原子间距分别为0.2505 和0.2507 nm,而密排面间距分别为0.2047 和0.2035 nm,推算相变时 β 的{0002}晶面内发生约0.08%的压应变,<0002>方向发生约0.59%的拉应变 $^{[7]}$ 。当切变一定距离,相界面难以维持共格,会引入位错,以降低界面能。另外,切变一定的厚度时,体积应变能累积,受周围环境约束达到弹性极限后,将引入层错、小角晶界等,从而形成图 4中片层组织 $^{[8]}$ 。

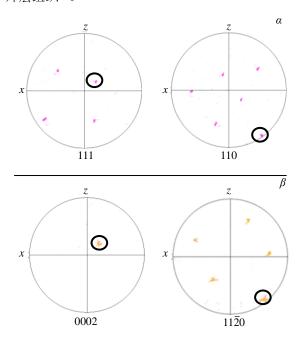


图 6 硬质合金中钴的 α 和 β 相极图

Fig. 6 Pole figures of α and β of Co in cemented carbide

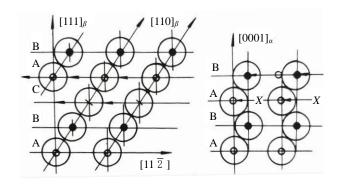


图 7 Co 的相变切变晶体学模型

Fig.7 Crystal model of shear transformation in Co^[6]

3.2 WC 的扩散对 Co 相变的影响

Co 相变的化学自由能焓较小,研究表明,其热焓值为—16 J/mol,如上所述,相变时需要克服 0.08%界面应变和 0.6%体积应变^[9]。经计算,仅相变体积应变能就达到约 100 J/mol,因此,相变需要较大的过冷度以克服较大的相变阻力。本研究测试结果与理论一致,升温时 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变温度较理论值高,降温至室温时仍未发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。

另外,从 Co-WC 相图看,WC 在 Co 中有一定的固溶度,且随着温度的降低,固溶度逐渐减小^[10]。在烧结过程中,WC 和 Co 间在浓度差作用下难免发生互扩散,图 8 为硬质合金在高分辨透射电镜下 EDS 元素面扫描。

其中黄色为 Co 元素, 红色为 C 元素, 蓝色为 W 元素。可以看出, 钴相中存在明显的 W 和 C 元素。扩散的 W 和 C 元素在 Co 中有 2 种存在形式:

一种是固溶体。文中 XRD 图谱亦显示硬质合金中 Co 的衍射峰较纯钴粉明显左移,通过拟合 α 相 $\{002\}$ 衍射峰,并采用重心法确定衍射角 θ ,采用式(2)计算 α 相点阵常数,同理,通过拟合 β 相 $\{10\overline{1}0\}$, $\{10\overline{1}1\}$ 衍射角,采用式(3)和(4)计算 β 相点阵常数:

$$a_{\alpha} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta^{\alpha}} \tag{2}$$

$$a_{\beta} = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{\sqrt{3}\sin\theta_{hk0}} \tag{3}$$

$$c_{\beta} = \frac{l}{2\sqrt{\frac{\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2} - \frac{h^2 + k^2 + hk}{3a_{\beta}^2}}} \tag{4}$$

式中: a_{α} 、 a_{β} 、 c_{β} 分别为 α 、 β 相点阵常数; λ 为 X 射线 衍射波长,这里 λ =0.154 nm; θ 为布拉格衍射角; h、k、l 为衍射晶面指数。

由式(2)~式(4)得到的结果见表 2。可以看出,后者 α 和 β 晶胞参数均较前者有所增加,表明 W 和 C 原子部 分固溶于 Co 之中;研究表明,W 原子多以置换形式固溶,且 W 的原子半径 (0.141 nm) 较 Co (0.126 nm) 大,

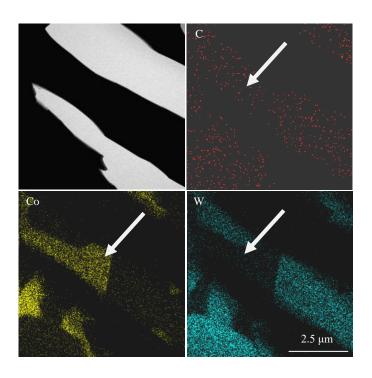


图 8 硬质合金的透射电镜像及 EDS 元素面扫描

Fig.8 TEM image and EDS mapping of elements C, Co, W for cemented carbide

C原子以间隙形式固溶,W和C固溶后Co的晶胞尺寸会变大,固溶引起的晶格畸变,改变了相变化学自由能和界面能^[11],且从堆垛模型看,C原子位于面心立方的八面体间隙,即{111}密排面的层间,而切变沿着{111}密排面进行,对切变有较大的阻碍作用^[12]。

另一种是析出相。从相图看,随着温度的降低,Co的固溶度降低,适当条件下,过饱和固溶体会发生析出。图 9 为硬质合金中 Co 晶格高分辨透射电子衬度像。经分析,占大部分区域的灰白色单一晶体结构的相为 Co基固溶体,而箭头所指的区域为异于基体的 $\mathbf{W}_x\mathbf{Co}_y\mathbf{C}_z$ 纳米弥散析出相 $\mathbf{I}^{[12]}$ 。纳米析出相除了增加晶格微观畸变外,对相变切变产生一定的拖拽阻碍 $\mathbf{I}^{[13]}$ 。

因此,不论是固溶引起界面能提高,还是析出相引起切变受阻,都将需要更大的过冷度以完成相变,所以硬质合金中 Co 的相变温度较钴粉增加约 $80 \, ^{\circ}$ 、而且室温下,硬质合金的 Co 中残留约 28%的 α 相,较钴粉多近 26 倍。

3.3 WC 的热应力对 Co 相变的影响

硬质合金中 WC 的热膨胀系数约 $3.84 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,远小于 Co (α 相约 $1.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, β 相约 $1.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) [^{14]},烧结冷却过程中,Co 收缩率大,且其含量较低,受 WC 的约束拉拽,在 Co 相中将引起拉应力,而 WC 中则引起与之平衡的压应力。由于 Co 含量较少,难以测试其残余应力,本研究通过 $\cos \alpha$ 法对室温下 WC 相进行残余

表 2 钴粉和硬质合金的晶胞参数

Table 2 Lattice parameters of Co powder and cemented carbide

Sample	Lattice constant/nm		
Sample	α_{α}	a_{β}	c_{β}
Co powder	0.3546	0.2505	0.4074
Cemented carbide	0.3559	0.2515	0.4082

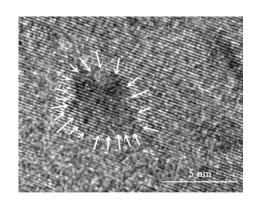


图 9 硬质合金中钴的高分辨透射电镜晶格衬度像 Fig.9 HRTEM lattice contrast image of Co in cemented carbide

应力测量^[15],结果见图 10。拟合计算 WC 相的应力约为 -470 MPa。因此,可以推测 Co 相中存在拉应力。而 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变时,晶胞体积收缩约 0.6%,其内部的拉应力将进一步增加相变阻力。

4 结 论

- 1) 硬质合金中 Co 的 $A_{\rm s}$ 和 $A_{\rm f}$ 分别为 560 和 800 ℃,较纯 Co 粉增加约 80 ℃。表明硬质合金中 Co 的相变阻力较大,需要更大的过冷度。
- 2) 烧结过程中 WC 扩散进入 Co 相,并固溶于晶格,或析出纳米 W_xCo_yC_z相,引起晶格畸变,切变受阻;另外,冷却过程中,Co 和 WC 的热膨胀系数差异较大,引起 Co 内积聚拉应力,而 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变,晶胞体积收缩,将进一步增加相变阻力。从而导致硬质合金中 Co 的相变需要更大的过冷度,以获取足够的驱动力。
- 3) Co 的相变为切变马氏体相变, α 和 β 取向关系为 $\{111\}_{\alpha}//\{0002\}_{\beta}$, $<110>_{\alpha}//<11\overline{2}0>_{\beta}$, 由于界面能及应变能的影响, Co 粉和硬质合金中的 Co 相的 β 晶粒内均存在

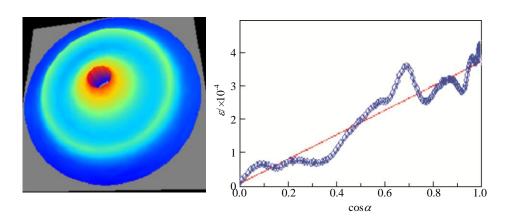


图 10 WC 相的 cosα 法残余应力测试

Fig.10 Residual stress of WC measured by $\cos \alpha$ method

发达的片层组织。通过 EBSD 轨迹线分析,推断片层界面平行于{0002}晶面。

4) 相变时, β 相的 $\{0002\}$ 晶面内发生约 0.08%的压应变,<0002>方向发生约 0.59%的拉应变,相变初期 $\{111\}_{\alpha}$ 和 $\{0002\}_{\beta}$ 间较大的共格界面能,以及 β 晶粒内各向异性体积应变,导致晶粒内存在发达的片层组织。

参考文献 References

- [1] Zhang Weibing(张卫兵), Liu Xiangzhong(刘向中), Chen Zhenhua(陈振华) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2015, 39(2): 178
- [2] Zhang Hejia(张贺佳), 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], 2015, 44(6): 1550
- [3] Ma Chunan(马淳安), Zhu Youqun(褚有群), Huang Hui(黄 辉) et al. Journal of Zhejiang University of Technology(浙江工业大学学报)[J], 2003, 31(1): 3
- [4] Padmakumar M., Guruprasath J, Achuthan P et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 74: 87
- [5] Liu Shourong(刘寿荣), Hao Jianmin(郝建民). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 1991, 20(2): 61
- [6] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(全健民), Tian Minbo(田民波). Foundation of Materials Science(材料科学基础)[M]. Beijing:

- Tsinghua University Press, 2007: 640
- [7] Liu Manlang(刘曼朗), Huang Xiaoying(黄孝瑛), Duan Shitian(段石田) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 1982, 18(6): 689
- [8] Zhang Li, Chen Shu, Xiong Xiangjun et al. Journal of Central South University of Technology[J], 2007, 14(2): 149
- [9] Tria L A, Fu W X, Chen H et al. Journal of Alloys & Compounds[J], 2017, 694: 1265
- [10] Qu Guanglin(屈广林), Yan Lianwu(颜练武), Zhang Weibing(张卫兵) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2014, 31(1): 8
- [11] Roebuck B, Almond E A, Cottenden A M. Materials Science & Engineering[J], 1984, 66(2): 179
- [12] Cao Shunhua(曹顺华), Li Jiongyi(李炯义), Lin Xinping(林信平) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1703
- [13] Xie Chenhui(谢晨辉), Zhou Huatang(周华堂), Peng Yu(彭 宇). Cemented Carbide(硬质合金)[J], 2013, 30(5): 242
- [14] 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
- [15] Toshihiko Sasaki, Kei Koda, Yohei Fujimoto et al. Advanced Materials Research[J], 2014, 3130(1844): 167

Phase Transformation and Effect Factors of Co in Cemented Carbide

Wang Shuming¹, Zhang Hua², Cao Ruijun³, Zuo Yuting¹, Li Zhongwu³, Wang Mengyuan¹
(1. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd, Beijing 100088, China)
(2. China Nonferrous Metals Industry Association Recycling Metal Branch, Beijing 100037, China)
(3. RIMAT Engineering Institute Co., Beijing 101407, China)

Abstract: The phase transformation temperature, microstructure of 10 wt% Co-WC cemented carbide and pure Co powder were analyzed using in situ X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The phase transformation and effect factors of Co in cemented carbide were also investigated. The results show that the crystal orientation relationship of Co phase transformation is $\{111\}_{\alpha}//\{0002\}_{\beta}$, $\langle 110\rangle_{\alpha}//\langle 11\overline{2}0\rangle_{\beta}$ and lamellar structure is formed as the stacking fault induced at the $\{0002\}$ crystal plane during Co phase transformation. Compared with pure Co powder, the A_s and A_f of Co phase in cemented carbide are up about 80 °C, which shows the supercooling degree increases. The main reasons are the W and C atoms solid solution, $W_xCo_yC_z$ precipitation, the thermal residual tensile stress caused by the different coefficients of thermal expansion between WC and Co, thus increasing the needed supercooling of Co phase transformation.

Key words: cemented carbide; cobalt; phase transformation; solid solution

Corresponding author: Wang Shuming, Master, Senior Engineer, Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-61681168, E-mail: wsm200606@126.com