文章编号：1004-0609(2007)01-0039-06

碳含量对缺碳硬质合金组织和性能的影响

肖逸锋[1,2], 贺跃辉[1], 丰　平[1], 谢　宏[1,3], 张丽娟[1], 黄自谦[1], 黄伯云[1]

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083；
2. 湘潭大学 机械工程学院，湘潭 411105；
3. 株洲钻石切削刀具股份有限公司，株洲 412007)

摘　要：通过配制不同碳含量的 WC-6Co 缺碳硬质合金，采用 X 射线衍射、光学金相、显微硬度、钴磁和 TRS 等分析方法，对比研究碳含量对低压烧结缺碳硬质合金的显微组织和性能的影响。结果表明：碳含量影响合金中 η 相的类型、含量、分布、WC 的形状以及合金的性能；Co_3W_3C 相出现在缺碳程度相对较小的合金中，其含量随碳含量的增加而增大，而 Co_6W_6C 相与之相反；合金中的 η 相总量随碳含量的增大而减少；随着缺碳程度的增加，合金中 η 相的分散均匀性变差，并且 η 相趋向于成大块状；WC 大多呈现多角特征；合金的密度和维氏硬度随着碳含量的增加，先大幅度增加后缓慢减小，碳含量为 5.2%(质量分数)时均出现最大值，合金的钴磁和横向断裂强度随着碳含量的增加而增加。

关键词：硬质合金；碳含量；η 相；显微组织
中图分类号：TF 125.3; TG 135　　**文献标识码**：A

Effects of carbon content on microstructure and properties of carbon-deficient cemented carbides

XIAO Yi-feng[1,2], HE Yue-hui[1], FENG Ping[1], XIE Hong[1,3], ZHANG Li-juan[1], HUANG Zi-qian[1], HUANG Bai-yun[1]

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
3. Zhuzhou Cemented Carbide Cutting Tools Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Effects of carbon content on microstructure and properties of WC-6Co carbon-deficient cemented carbides with carbon content from 5.0% to 5.6% prepared by sinter-HIP were analyzed by X-ray diffractometry, optical microscopy, Vickers hardness analysis, cobalt magnetic analysis, TRS and so on. The results show that, in carbon-deficient cemented carbides, carbon content affects the type, amount and distribution of η phase, WC shape and properties of alloys. Co_3W_3C phase appears in alloys with relative lower degree of carbon-deficient and whose amount increase with increasing carbon content, whereas Co_6W_6C phase varies reversely. The total amount of η phase decreases with increasing carbon content. With the increase of degree of carbon-deficient, the homogeneity of η phase distribution decreases, η phase tends to become clump shape and WC mostly maintains multangular character. In the field of research, the density and Vickers hardness of alloys substantially increase then slowly decrease with increasing carbon content and both appear maximum in 5.2% carbon(mass fraction), the cobalt magnetic and TRS of alloys increase with increasing carbon content.

Key words: cemented carbides; carbon content; η phase; microstructure

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50323008)
收稿日期：2006-06-30；**修订日期**：2006-11-29
通讯作者：贺跃辉，教授；电话：0731-8877391；E-mail：yuehui@mail.csu.edu.cn

一直以来，人们普遍认为，对于诸如凿岩工具、压力加工工具和切削刀具之类的应用场合，WC-Co硬质合金应具有两相结构，即均匀分布的WC相和钴相。由图1的Co-W-C系相图可知，如果硬质合金中碳含量过高或过低，则会在其正常两相结构中生成第三相—游离碳相(石墨相)或脱碳相(M_6C、$M_{12}C$等η相)。这些第三相都会对上述应用领域硬质合金制品产生有害影响。

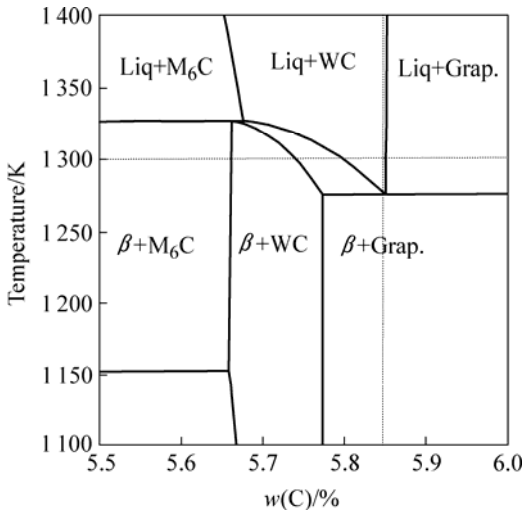

图 1 Co-W-C 系相图 6%Co 计算垂直截面[1]

Fig.1 Calculated vertical section in Co-W-C system at 6%Co

然而，近年来研究中发现，硬质合金烧结体如果能在其芯部形成细散而均匀分布的η相，同时含η相区域之外为仅含WC相和钴相的两相结构的表层区，则其强度将明显提高[2]。这种结构的WC-Co硬质合金制备原理实质是在制取脱碳即含η相的硬质合金的基础上，通过控制渗碳处理温度和时间改变合金中粘结相的分布，使其呈梯度变化，赋予不同部位以不同性能，从而使材料在获得高硬度和良好耐磨性能的同时提高材料的韧性, 因而倍受世界各国硬质合金生产厂家和科研单位的重视[3−8]。目前，国外的肯纳金属和山特维克等企业已经大量工业生产这种性能优异的梯度结构硬质合金，但到目前为止，国内还没有生产厂家能够大批量生产该类合金[8]。

这种具有梯度结构的硬质合金的制造关键技术是控制渗碳前驱体的组织和性能，优化渗碳工艺[5−9]。可是，硬质合金行业一直都是尽可能避免 η 相组织的存在，因此对于含 η 相的缺碳硬质合金的研究较少[10]。本文作者主要研究了碳含量对矿用梯度结构硬质合金渗碳前驱体中 η 相的生成、分布、形貌、均匀性、体积分数以及合金的磁性能和力学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

实验所用的原料 WC 粉、W 粉和 Co 粉均购自株洲硬质合金集团有限公司，各自的性能参数列于表 1。

表 1 原料粉末的性能参数

Table 1 Performance parameter of raw powders (mass fraction, %)

Powder	Total carbon	Oxygen	Particle size/μm (F.s.s.s.)
WC	5.920 0	0.060	2.13
W	0.001 3	0.079	1.35
Co	0.025 0	0.310	1.46

1.2 试样制取

将WC粉、Co粉和适量的纯W粉配制成低于化学计量碳含量的混合原料，依据图1的Co-W-C三元合金相图，A、B、C和D 4组混合料总碳含量的设计值分别为5.6%、5.4%、5.2%和5.0 % (质量分数)。将混合原料加入一定分子量的PEG和适量酒精, 通过湿磨、喷雾干燥、制粒后采用单向模压的方法压制成抗弯样条。所有样条采用脱成形剂和烧结一体炉进行低压烧结(Sinter-HIP)，烧结温度为1 440 ℃, 保温时间为 60 min，真空烧结后期通入一定压力的氩气进行低压处理，烧结后试样的尺寸为6.5 mm×5.25 mm×21 mm。

1.3 实验方案

采用 TG628A 分析天平测定烧结后硬质合金的密度；采用 FV-700 维氏硬度仪测定合金的维氏硬度；采用 ZS-1 型钴磁测量仪测定合金的钴磁；采用 CMT 万能试验机测定合金的抗弯强度。

采用光学金相显微镜(Leica Reichert MeF3A)进行微观结构分析，Q550 图像定量分析仪进行相体积分数定量分析，X 射线衍射仪(D/MAX-3A)进行物相分析。金相腐蚀采用等体积的 20%氢氧化钠溶液和 20%铁氰化钾溶液的混合液。

2 结果与分析

2.1 烧结合金的 XRD 物相分析

在硬质合金中已经发现 Co_3W_3C、Co_2W_4C、

Co_4W_2C、Co_6W_6C-F、 Co_6W_6C-104F、$Co_3W_9C_4$、Co_2W_6C、$Co_2W_8C_3$ 和 $Co_3W_{10}C_4$ 等多种脱碳相[11−12]。图 2 所示为 4 组混合料烧结合金的 XRD 物相分析结果。可见，四组混合料烧结合金中均没有发现钴相的衍射峰，合金中出现了 Co_6W_6C(a)、Co_6W_6C(b)或 Co_3W_3C 等 η 相，而且随着碳含量的变化，合金中 η 相的种类及其含量发生变化：Co_3W_3C 相出现在 A、B 和 C 合金中，其含量随碳含量的增加而增大；Co_6W_6C 相出现在 B、C 和 D 合金中，且其含量随碳含量的增加而减少。

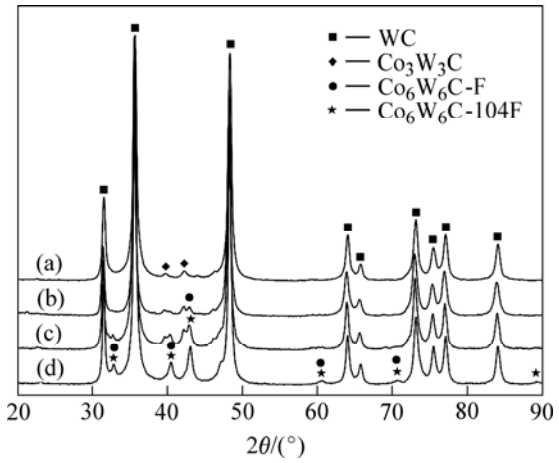

图 2　低压烧结 WC-6Co 缺碳硬质合金的 X 射线衍射谱

Fig.2　XRD patterns of WC-6Co carbon-deficient cemented carbides by Sinter-HIP: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C; (d) Alloy D

由于合金本身的钴相含量较低，同时由于原料粉末在配粉时加入了一定剂量的钨粉，烧结升温过程中，钨粉所在的微区形成了不同程度的缺碳现象，在共晶温度达到之前就会形成缺碳相[11−13]，消耗了部分钴，致使合金中的钴相含量降低，X 射线衍射难以检测到。钨在钴中的溶解度强烈的受到碳含量的影响，碳含量减少，钴中溶解的钨含量增加[10]。因此，不难理解 Co_6W_6C 和 Co_3W_3C 含量随碳含量的变化规律。Co_6W_6C 和 Co_3W_3C 的生成过程可用式(1)和(2)表示：

$$WC+2W+3Co=Co_3W_3C \quad (1)$$

$$WC+5W+6Co=Co_6W_6C \quad (2)$$

2.2　烧结合金的金相组织

图 3 所示为不同碳含量的缺碳硬质合金的金相显微组织。定量分析结果表明合金 A、B、C 和 D 中 η 相的体积含量分别为 18.358%、24.381%、31.301%和 54.421%，即随着碳含量的增加，合金中的 η 相总量逐渐减少。由图可知，随着缺碳程度的增加(亦即钨粉添加量增加)，η 相的分散均匀性变差，并且 η 相趋

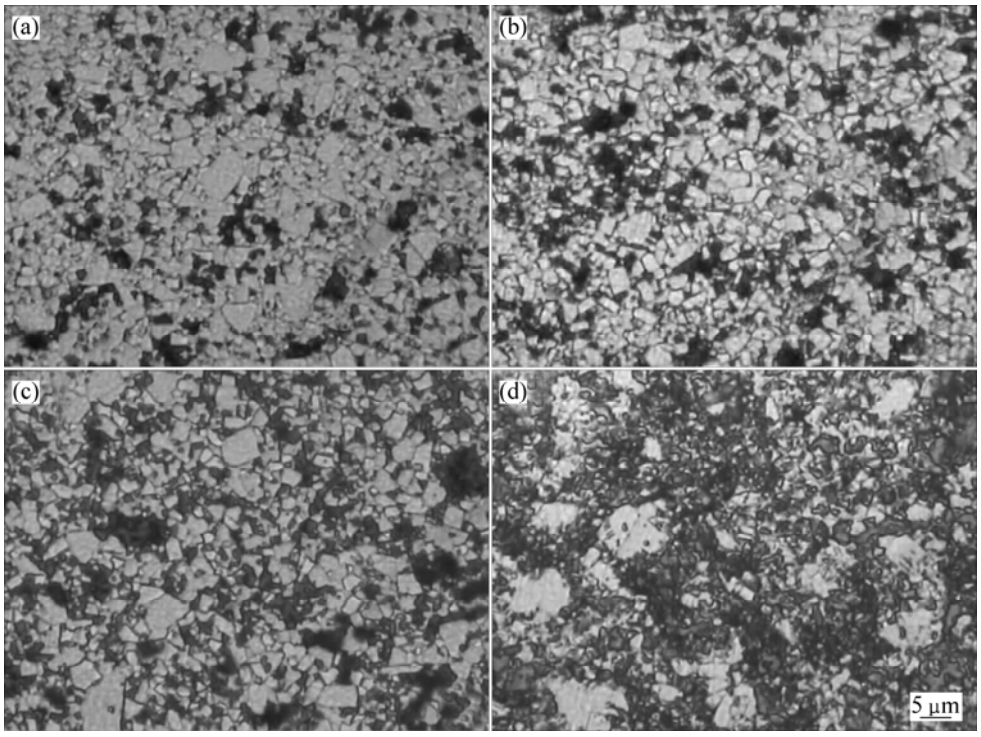

图 3　低压烧结缺碳硬质合金的显微组织

Fig.3　Microstructures of WC-6Co carbon-deficient cemented carbides by Sinter-HIP: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C; (d) Alloy D

向于成大块状。此外，缺碳合金中的 WC 大多呈现多角特征[5]，这与 Kim 等[14]关于碳含量对 WC 晶粒形状影响的结果一致。上述现象主要的原因在于，缺碳硬质合金在烧结升温的过程中，含钨粉的微区由于缺碳而发生式(1)或(2)的反应，生成 η 相，且随着缺碳程度的增加 η 相含量增加。由于 η 相的生成，消耗了部分 Co，液相含量减少，不利于液相烧结的 3 个阶段的进行，即当液相含量的减少时，由于 WC 晶粒之间相互接触，WC 晶粒的连通性增大，使 WC 晶粒的运动受到限制，WC 颗粒的滑动、旋转和一次重排进行困难，生成的 η 相就会在局部位置被“钉扎”，组织均匀性就会变差，且随着缺碳程度的增大更加严重；同时，液相含量的减少，溶解－析出阶段也会难以进行，大颗粒的棱角、微凸及微细的颗粒没有足够的液相来溶解，颗粒形状就会被保留下来，使得 WC 呈现多角特征。

2.3 碳含量对合金密度的影响

图 4 所示为不同烧结温度下合金的密度随着碳含量的变化。可以看出，随着碳含量的增加，合金的密度均先大幅度增加后逐渐缓慢减少；在碳含量为 5.2% 时合金的密度出现最大值。其原因在于：碳含量为 5.0%时，缺碳太严重，整个烧结过程中，液相量较少，难以达到完全致密，从而导致密度过低；随着碳含量的增加，烧结过程中的液相生成数量大增，促进烧结致密化的进行，合金密度在碳含量为 5.2%时达到最大值；继续增加原料粉末中的碳含量，由于近全致密的合金中的石墨含量增加，导致合金的密度下降。

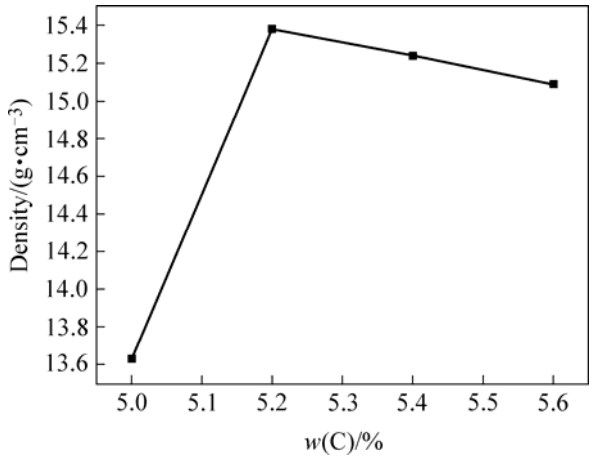

图 4 碳含量对缺碳硬质合金密度的影响

Fig.4 Effect of carbon content on density of carbon-deficient cemented carbides

2.4 碳含量对合金钴磁的影响

钴磁表示合金在磁场中能被磁化的钴(具有磁化机构的钴)占合金质量(被测合金)的质量分数，是直观反映合金的磁性钴尺度而间接评定碳含量的一个参数。图 5 所示为烧结合金的钴磁随碳含量的变化。由图可知，钴磁随着混合原料中碳含量的增加而增加。

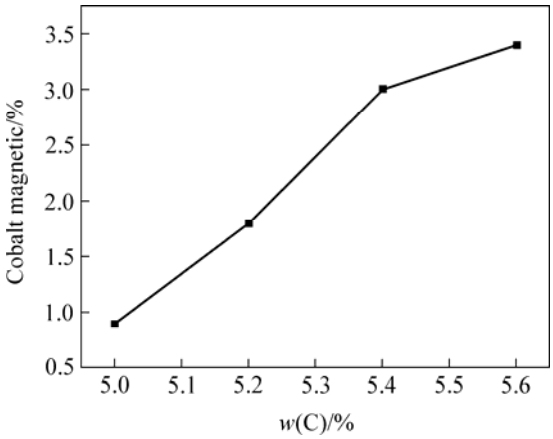

图 5 碳含量对缺碳硬质合金钴磁的影响

Fig.5 Effect of carbon content on cobalt magnetic of carbon-deficient cemented carbides

合金中的钴在磁场中被磁化的比例受到碳含量的制约[15]：当合金缺碳时，非磁性的 η 相增加，失去磁性的钴增加，磁饱和性能随之显著下降，钴磁降低；当合金渗碳时，钴磁最大为钴的名义含量；当合金处于正常的两相组织时，磁饱和性能随着碳含量的增加而增加。因此钴磁是直观反映合金的磁性钴尺度而间接评定碳含量的一个参数。

2.5 碳含量对合金维氏硬度的影响

HV3与碳含量的关系如图6所示。由图可知，随着缺碳合金碳含量的增加，维氏硬度先大幅度增加后缓慢减小，在碳含量为5.0%时维氏硬度最小，在碳含量为5.2%时达到最大值。硬度是合金抵抗变形和磨损的能力，变形阻力大，硬度高；阻力小，硬度低。硬度与钴含量和WC粒度有关，随着钴含量的增加或WC粒度的增大, 合金的硬度降低[16−17]。与图4类似，碳含量为5.0%时由于缺碳合金液相含量少，远没有达到致密，合金WC骨架中的孔隙多，硬度自然较低。碳含量为5.2%时的密度达到最大表明此时孔隙已经不是影响硬度的主要因素，碳含量增大时影响硬度的主要因素是WC颗粒大小。碳含量增大时，WC粒度也增

大，所以HV3略有减小。

2.6　碳含量对合金抗弯强度的影响

横向断裂强度(TRS)是 WC-Co 硬质合金力学性能最常用的指标之一。由于 TRS 对孔隙和其他缺陷敏感，其常常也被用于韧性的检测标准[18]。TRS 真实的反映了 WC-Co 硬质合金与钴含量、晶粒度、碳平衡以及其他的化学成分和显微组织因素等决定的内在性能[18]。缺碳硬质合金的 TRS 与碳含量的关系见图 6。可以看出，随着碳含量的增加，缺碳硬质合金的横向断裂强度不断增大。缺碳程度较高时，合金的致密化是影响 TRS 的主要原因：随着碳含量增加，合金的缺碳程度减少，液相含量增加，烧结过程中致密化程度增大，合金的 TRS 就会增大。碳含量继续增加，缺碳程度下降，合金在近全致密的情况下，粘结相的含量是影响 TRS 的主要原因：合金的缺碳程度减少，液相含量增加，钴相的平均自由程增大，合金的 TRS 增大。同时另外一个可能的原因是随着缺碳程度的降低，W 对粘结相的固溶强化效果进一步增强，使得 TRS 增大。

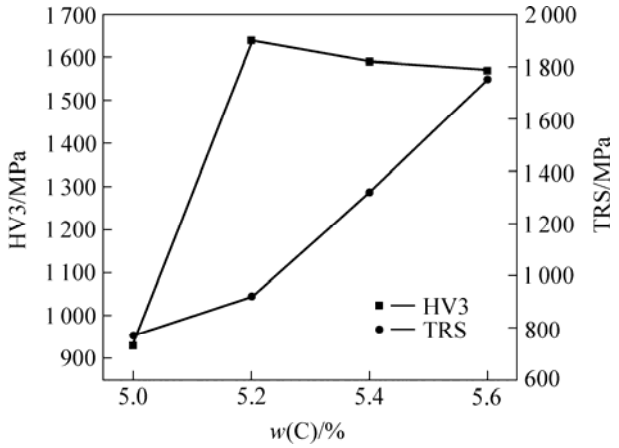

图 6　碳含量对缺碳硬质合金的维氏硬度和横向断裂强度的影响

Fig.6　Effects of carbon content on Vickers hardness and TRS of carbon-deficient cemented carbides

3　结论

1) 碳含量影响合金中 η 相的类型和含量。Co_3W_3C 相出现在缺碳程度相对较小的合金中，其含量随碳含量的增大而增大；与之相反，Co_6W_6C 相出现在缺碳程度相对严重的合金中，其含量随碳含量的增大而减少；合金中的 η 相总量随碳含量的增大而减少。

2) 碳含量还影响合金中 η 相的分布和 WC 的形状。随着缺碳程度的增加，合金中 η 相的分散均匀性变差，并且 η 相趋于大块状；WC 大多呈现多角特征。

3) 在研究范围内，合金的密度和维氏硬度随着碳含量的增加，先大幅度增加后缓慢减少，在碳含量为 5.2%时均出现最大值；合金的钴磁和横向断裂强度随着碳含量的增加而增加。

REFERENCES

[1] Gustafson P, Åkesson L. Formation of stratified binder phase gradients[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A209:192−196.

[2] Fischer, Udo K R, Hartzell, et al. Cement Carbide Body Used Preferably for Rock Drilling and Mineral Cutting[P]. US 4743515, 1988−05−10.

[3] PM special feature. Rock tools leads the way in drilling[J]. Metal Powder Report, 1992, 47(12): 48−50.

[4] 孙绪新. 梯度硬质合金的研制[J]. 粉末冶金技术, 1998 , 16(4): 260−264.
SUN Xu-xin. Fabrication of graded cemented carbide [J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(4): 260−264.

[5] 张　立, 陈　述, 熊湘君, 等. 双相结构功能梯度 WC-Co 合金的微观组织结构与小负荷维氏硬度[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1194−1199.
ZHANG Li, CHEN Shu, XIONG Xiang-jun, et al. Microstructure and Vickers hardness of functionally graded WC-Co cemented carbide with dual phase structure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1194−1199.

[6] Lengauer W, Dreyer K. Functionally graded hardmetals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 338(1/2): 194−212.

[7] Chen Li-min, Lengauer W, Peter E, et al. Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides(FGCC)[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, 18(6): 307−322.

[8] 羊建高, 王海兵, 刘　咏, 等. 碳含量对矿用硬质合金梯度结构形成的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 424−428.
YANG Jian-gao, WANG Hai-bing, LIU Yong, et al. Influence of carbon content on formation of gradient structure of cemented carbide for mining[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004,14(3): 424−428.

[9] 覃伟坚. 功能梯度硬质合金球齿的研制[J]. 中国钨业, 1999, 14(5−6): 198−201.
QIN Wei-jian. Fabrication of function graded cemented carbides[J]. Chinese Tungsten Industry, 1999, 14 (5/6): 198−201.

[10] Haglund S, Ågren J. W content in Co binder during sintering of WC-Co[J]. Acta Mater, 1998, 46(8): 2801−2807.

[11] Pollock C B, Stadelmaier H H. The eta carbides in the Fe-W-C and Co-W-C systems[J]. Metall Trans, 1970, 1: 767−770.

[12] 刘寿荣. WC-Co 硬质合金中 η_1 相和碳含量的磁性测定原理[J].

有色金属, 1994, 46(1): 63−67.
LIU Shou-rong. Measure principle for η_1-phase and carbon content in WC-Co cemented carbides[J]. Nonferrous Metals, 1994, 46(1): 63−67.

[13] Adorjan A, Schubert W D, Schön A, et al. WC grain growth during the early stages of sintering[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 24(5): 365−373.

[14] Kim S, Han S H, Park J K, et al. Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 635−639.

[15] 王国栋. 硬质合金生产原理[M] . 北京: 冶金工业出版社, 1988: 315−323.
WANG Guo-dong. Production Fundamentals of Cemented Carbides[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 315−323.

[16] XU Zhi-hui, Ågren J. A modified hardness model for WC-Co cemented carbides[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A386: 262−268.

[17] Larsson C, Odén M. Hardness profile measurements in functionally graded WC-Co composites[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A382: 141−149.

[18] Fang Z Z. Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005, 23(2): 119−127.

(编辑 陈爱华)