

WC-Co 硬质合金的 γ 相^①

刘寿荣

(天津硬质合金研究所)

摘 要

研究了 WC-Co 硬质合金 γ 相的形貌和结构特征, 讨论了 γ 相的同素异构转变过程, 提出了 γ 晶粒和 γ 晶畴的不同概念: γ 晶畴是合金冷却过程中未转变的残余 fcc 型 β -Co 晶粒, γ 晶畴的基体主要是以扩散方式转变的产物, 即 hcp 型的 α -Co; γ 晶粒的轮廓与高温下固相形成时初生的 β -Co 晶粒一致。 γ 晶畴的数量和分布与合金的冷却速度等因素有关, 并对合金的性能有明显影响。

关键词: WC-Co 硬质合金 γ 晶粒 γ 晶畴

液相烧结硬质合金是由过渡族金属碳化物和铁族金属固溶体(γ 相)两相组成的机械混合物(对于 WC-Co 系合金来说, 当 WC 含量低于 1.0 wt.-% 时室温下为单相 γ 相, 碳过量时为 WC+Co+C 三相, 碳不足时为 WC+Co+ η 三相)。较多的研究表明, 其中的 γ 相并不是无限均匀和连续的, 而是由 γ 晶粒所组成^[1-4]。限于钴基固溶体同素异构转变的复杂性, 过去有关影响室温下 WC-Co 系合金 γ 相结构组成的因素和多晶结构的研究不够充分, 尤其是关于 γ 晶粒和 γ 晶畴的概念含混^[5,6]。作者在已有工作^[7]的基础上作了进一步实验研究和探索, 提出了关于 WC-Co 合金中 γ 晶粒和 γ 晶畴的不同概念, 讨论了 WC-Co 合金 γ 相同素异构转变的过程。

1 实验方法

按照通常的粉末冶金工艺, 通过液相烧结制备不同(WC)粒度、不同钴含量(从工业实用成分范围一直扩展到纯钴)的 WC-Co 硬质合金试样($\phi 40$ mm $\times$ 10 mm 和 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 30 mm 两种规格)。

采用 LSR-10 试剂化学腐蚀或电解腐蚀来

显示 WC-Co 合金中的 γ 晶畴。用 OM 观察 γ 晶畴的形态规律。用 STEREOSCAN-200 型 SEM 背散射电子像显示金相抛光面上的 γ 晶粒。采用 D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪测定合金中两种结构 γ 相的相对组成并用定量金相法测定的结果相对照。用 EDAX 分析 γ 晶畴和 γ 晶粒各部位的成分。用常规方法测定三点弯曲强度值、HV 硬度、比饱和磁化强度($4\pi\sigma$, KRUPP 型仪)和矫顽力(H_c , HCC 型仪)以确定 γ 晶畴的数量和分布同合金性能的关系。

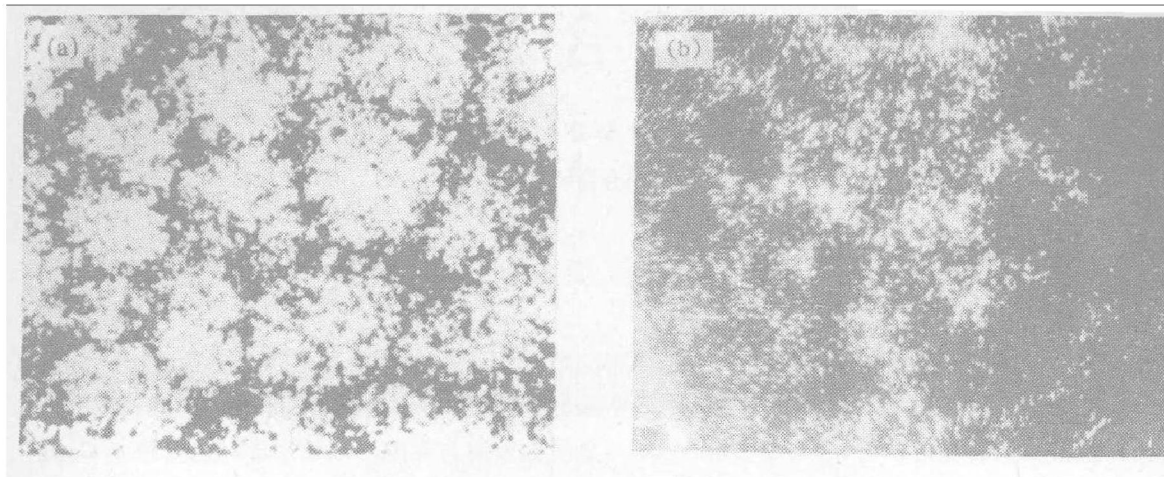
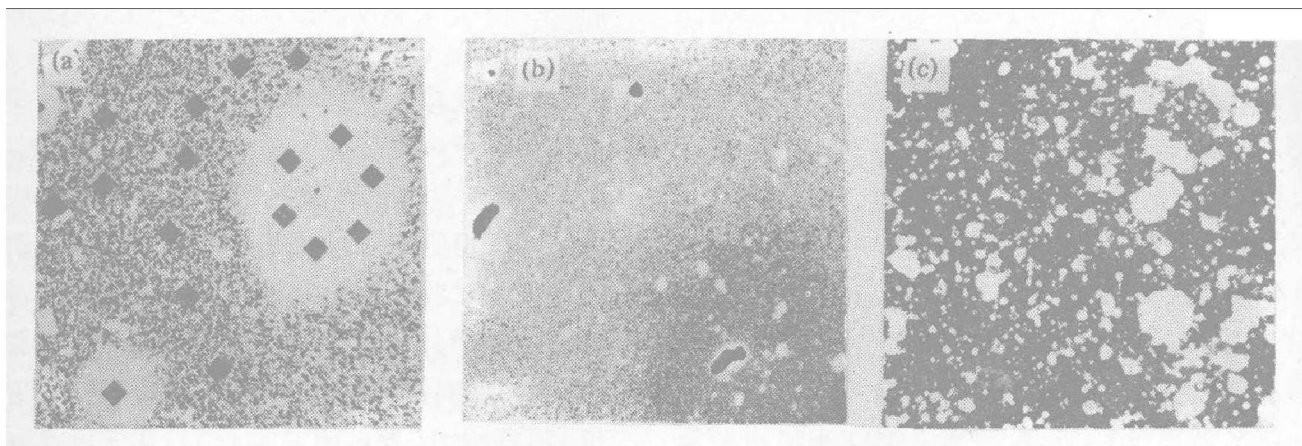
改变合金烧结后的冷却速度、淬火处理和电火花线切割加工及不同金相制样方法, 考察 γ 晶畴随合金冷却速度和加工形变及应力的改变所发生的变化。

2 实验结果

2.1 WC-Co 合金 γ 相的形貌特征

WC-Co 合金的烧结表面通常清晰地保留有 γ 相的晶粒形貌(图 1(a)), 用化学腐蚀法难以显示试样抛光面上的 γ 晶界, 而用 SEM 背散射电子像显示是可行的(图 1(b))。WC-Co 合金中 γ 相通常是等轴形的粒度接近的(约 0.1~1.2 mm)彼此以晶界毗连的多晶体, 合金烧结

① 1992 年 6 月 15 日收到初稿

图1 WC-20Co合金 γ 晶粒形貌(a) —烧结表面, OM, $\times 25$; (b) —内层抛光面上, SEM背散射, $\times 21$ 图2 三种WC-Co合金的 γ 晶畴(a) —WC-15Co合金的 γ 晶畴, OM, $\times 300$; (b) —WC-20Co合金的 γ 晶畴, OM, $\times 25$;(c) —纯钴的 γ 晶畴, OM, $\times 25$

表面和内部的 γ 晶粒特征相似。

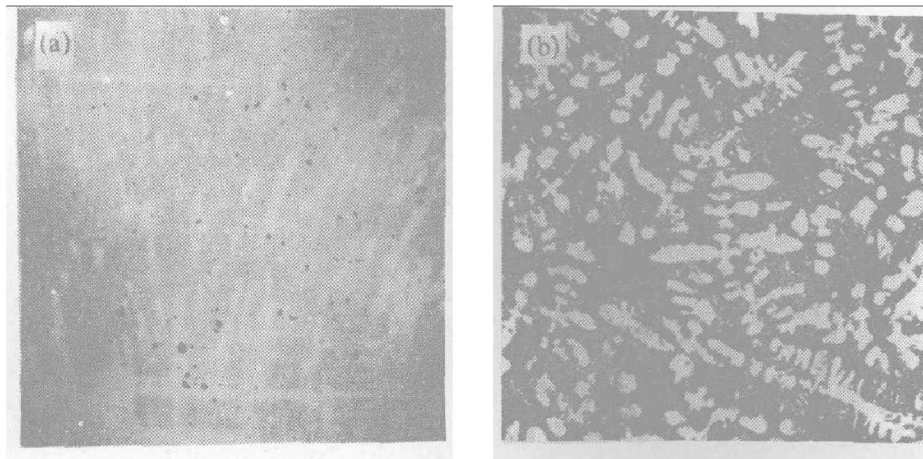
WC-Co合金抛光面上的 γ 晶畴可用化学腐蚀法(LSR试剂)加以显示,显示结果的重复性好。高倍OM观察表明, γ 晶畴同基体的衬度是基于二者对化学试剂耐蚀性的差别(图2(a))。各种钴含量的WC-Co合金中普遍存在 γ 晶畴,即使烧结纯钴也不例外。烧结态的WC-Co合金的 γ 晶畴呈等轴形或近于等轴形,以“孤岛”形式不均匀地分布于基体内并常以孔洞、污垢或杂质为核心(共晶石墨可以贯穿整个 γ 晶畴), γ 晶畴的尺寸和合金的钴含量间没有明确的关系并且有很大的分散度(图2(b)、(c))。

WC-Co合金表面层的 γ 晶畴分布呈现出一

定的规律性(图3(a)),在快速冷却的WC-Co伪共晶合金(约含66.7wt.-%Co)中 γ 晶畴呈树枝状分布(图3(b)),烧结纯钴试样的表层中 γ 晶畴颇像Fe-C合金因表面脱碳所呈现的亮铁素体层那样连成一片。

2.2 WC-Co合金中 γ 相的结构和成分特征

由图3(b)知, γ 晶畴可以呈树枝状,而树枝状晶的“树枝”是从一个结晶中心生长出来的单晶体^[9],说明 γ 晶畴是单相晶粒。对 γ 晶畴内和基体的 H_m 测定表明,虽然 γ 基体和 γ 晶畴内的 H_m 值略有差异,但都是均匀的(图2(a))。SEM的二次电子和背散射电子像均不能显示 γ 晶畴,EDAX分析也未能检测出 γ 晶畴内外W含

图3 两种 WC-Co 合金的 γ 晶畴分布(a) —WC-15Co 合金, OM, $\times 25$; (b) —WC-Co 共晶合金, OM, $\times 25$

量的差别(虽然在 β -Co 中应该较在 α -Co 中有稍高的 W 固溶度),用化学腐蚀法能清晰地显示出纯钴试样中的 γ 晶畴(图 2(c)),说明 γ 晶畴和基体耐蚀性的差别不是基于成分的不同而是因为结构上的差异。

X 射线衍射物相分析表明,无论在烧结表面还是在合金内部 WC-Co 合金在室温下通常都是由两种同素异构物 α -Co 和 β -Co 所组成(图 4)。对不同钴含量合金所测得的两种结构 γ 相的比例组成和用定量金相法所测得的 γ 晶畴的体积含量非常吻合。因此, γ 晶畴是具有 β -Co 结构而基体部分对应为 α -Co 结构。

但是,SEM 背散射电子像可以显示未腐蚀的抛光面上的 γ 晶粒(图 1(b)),EDAX 成分分析也表明 WC-Co 合金中的 γ 晶粒内较 γ 晶界上

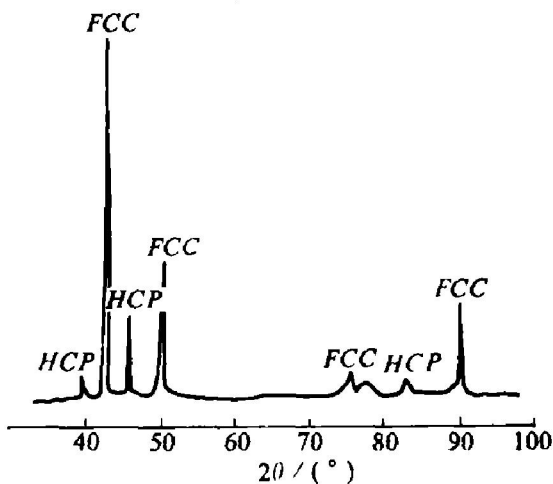
有较低的 W 含量。SEM 对 γ 晶粒的显示作用正是基于这种成分衬度实现的。

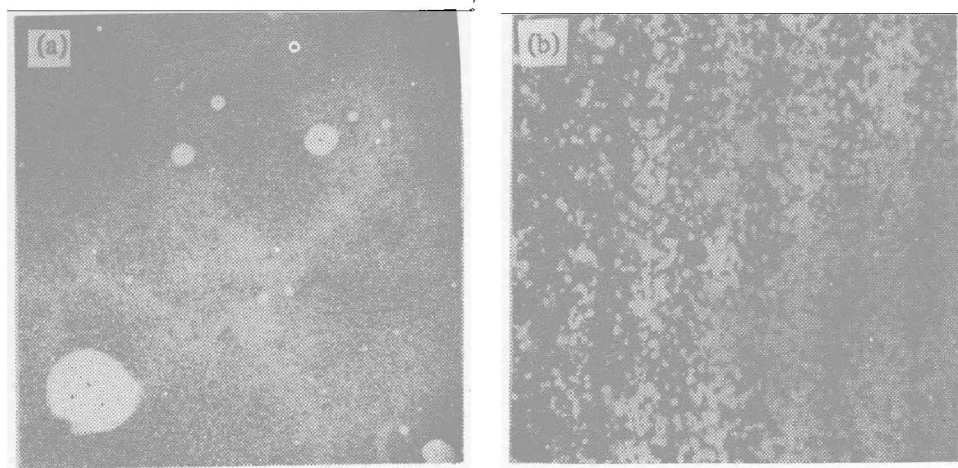
2.3 影响 WC-Co 合金 γ 晶畴的因素

合金烧结后出炉时的冷却速度增加及淬火处理均导致 γ 晶畴细化、分布均匀化和相对含量增加^[7],经钼丝线切割加工后在加工面的热影响区内 γ 晶畴的相对含量增加、明显细化(图 5(a)、(b))。WC-Co 合金烧结表皮中 γ 晶畴的分布特征花样反映了合金 γ 相开始凝固时的表面温度场分布(图 3(a)),未发现合金内部 γ 晶畴有类似的规律性。

在相同钴含量和制备工艺条件下,细(WC)晶粒合金较粗晶粒合金有较粗的 γ 晶畴和较多的相对含量。如细晶 WC-20Co 合金 γ 晶畴尺寸为 0.1~0.6 mm,而粗晶 WC-20Co 合金 γ 晶畴尺寸则为 0.01~0.18 mm。

通过改变金相制样技术规范以造成对样品抛光面不同的形变程度和残留应力所测得的 β -Co 相对含量(X 射线衍射方法)和 γ 晶畴数量(金相测定)彼此一致地减少了,而 γ 晶粒的形貌却未发生变化。相反,作者用文献 [9] 所推荐的制样方法对钴含量大大超过工业实用合金钴含量范围的 WC-80Co 合金样品进行抛光后所进行的 β -Co 含量的 X 射线衍射和 γ 晶畴定量金相测定都表明, β -Co 和 γ 晶畴的相对含量都接近 100%,说明该制样过程所造成的形变程度甚小,在此种情况下 γ 晶粒和 γ 晶畴的

图4 WC-20Co 合金烧结表面 γ 相的 X 射线衍射谱

图5 线切割加工对 WC-20Co 合金 γ 晶畴的影响

(a) —基体中 γ 晶畴, $\times 25$; (b) —线切割加工面上 γ 晶畴(亮条带对应着线切面上的低点位置), $\times 25$

轮廓完全相符(图6)。对烧结表面上含有约 90% β -Co(X 射线衍射分析)的 WC-20Co 合金样品抛磨掉 0.2 mm 厚分析表明, γ 晶粒的尺寸和分布未变而 γ 晶畴数量减少到 80%, 说明合金表面和内层的 γ 晶畴可有较大的数量差别。

2.4 WC-Co 合金 γ 晶畴与合金性能的关系

经过 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 在 H_2 保护下保温 30 min 于机油中淬火处理后, 可使 WC-Co 合金 γ 晶畴细化、分布均匀化和相对数量增加; 不同钴含量的合金抗弯强度的增加分别为: WC-6Co, 3.0%; WC-8Co, 4.2%; WC-10Co, 5.0%; WC-20Co, 9.0% 及 WC-20Co, 10.0%。WC-20Co 合金在 30 kg 压荷下的维氏压痕裂纹总长由烧结态的 78 μm 减少到淬火态的 45 μm , 即韧性有所改善。相应地, 比饱和磁化强度 $4\pi\sigma$ 也有所降低, 而矫顽力则有

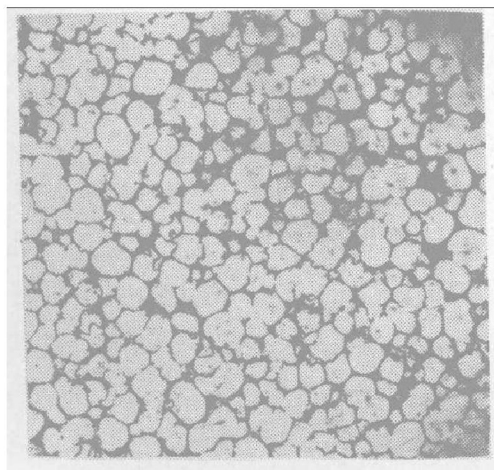
所提高。

3 讨论

文献[10]指出, 纯钴的 $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ 转变温度 (M_s) 是 700 K。而 WC-Co 合金中由于 W 在 γ 相中的固溶和 WC 晶粒在合金中的刚性骨架的机械约束作用, 使得 β -Co 的稳定性增加, M_s (马氏体型) 转变温度低达室温, 因而室温下 WC-Co 合金的 γ 相基本保持 β -Co 状态, 其中少量的 α -Co 的存在是由于在室温下范性形变或(切)应力诱导造成的[1]。

但是, 已有的工作[7,8,12]表明; 纯钴和 WC-Co 合金的 γ 相室温下通常是 α -Co 和 β -Co 的混合物, 即使在烧结体表面也有少量的 α -Co 存在。同时高钴含量的 WC-80Co 合金在金相制样过程中应该受到比低钴的 WC-20Co 合金为多的形变和应力影响以及较少的 WC 刚性骨架的机械约束作用, 但是, 在其抛光面上却有高达 100% 的 β -Co 含量, 这说明室温下 WC-20Co 合金中 α -Co 的存在即使有着形变或应力的影响, 也主要是在 M_s 温度以上合金降温期间相转变的结果。

因此, WC-Co 合金烧结后冷却期间 $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ 转变可以认为是通过扩散型和非扩散型(马氏体型)两种方式进行的, 并遵循成核和长大规律。在 M_s 温度以上, 由于通常烧结后的冷却速度

图6 WC-80Co 合金的 γ 晶畴

不大(样品通常在烧结炉的低温带和冷却端停留较长时间),因而上述转变过程应是以扩散方式为主。由于该转变过程缓慢,所以室温下合金的 γ 相主要以 β -Co 形式存在。

当合金样品冷却至状态图的液相线,从液态 γ 相中生成 β -Co 晶核(生核率受过冷度制约),长大的 β -Co 晶粒相接触即形成 β -Co 多晶体,即初生 γ 晶粒。固态的 β -Co 晶粒形成引起局部的体积收缩,邻近的液相相向补充并将原生 WC 晶粒排开使之不同程度地聚集在初生 γ 晶界附近。

当合金降温到 1 000 K 左右^[12],主要靠扩散过程支配的 α -Co 相晶核在初生 γ 晶界(β -Co 晶界)上形成,并随着降温过程的延续向 γ 晶粒内长大。室温下 WC-Co 合金中未转变的 β -Co 即是 γ 晶畴,即残余的 β -Co 晶粒,已转变部分即为基体(α -Co)。 γ 晶畴和基体间成分的差异仅在于 W 的固溶度的不同,因而 EDAX 难以分辨。在固态 WC-Co 合金冷却过程中,初生的 γ 晶粒形貌和 WC 晶粒的分布基本上能保留下来,只是 γ 晶畴的尺寸和形状发生不同程度的变化(其尺寸小于 γ 晶粒的粒度)。鉴于树枝状晶粒应该在同素异构转变后消失^[13],图 3(b)所示的树枝状晶畴的存在也说明 γ 晶畴正是残存的 fcc 型的 β -Co。同时,无论根据晶界非晶质粘合理论还是过渡点阵理论, γ 基体的范围之大(远大于 100 个钴原子间距)、成分和结构之均匀都说明基体部分是独立相而不是晶界。

由于合金内各部分的温度起伏和成分起伏不尽相同, γ 相的 $fcc \rightarrow hcp$ 转变并非均匀发生,因而初生 β -Co(γ 晶粒)可以完全、部分或基本上未转变成 α -Co,这就造成室温下合金中 γ 晶畴分布不均和尺寸分散。同时,位于孔隙、污垢等缺陷处的 β -Co 晶粒能量较低而容易保存下来(图 2(b))。

γ 相的 $fcc \rightarrow hcp$ 转变的两种方式并非严格分开进行,随着冷却速度的增加,非扩散型的马氏体转变方式加强,但是在 M_s 温度以上仍以扩散型转变为主。所以烧结后冷却速度越大, α -Co 转变量越少, γ 晶畴数量越多。合金表面中较内

层 γ 晶畴数量多以及烧结纯钴表面层 γ 晶畴连成一片,就是因为烧结体表面较内部的冷却速度大所致。

淬火加热过程中,由于 γ 晶界处 W 含量高(成分条件) β -Co 晶核优先在 γ 晶界处形成,并逐渐向 γ 晶内长大与 γ 晶畴相连,超过 1 000 K 则 α -Co 全部转成为 β -Co 而 γ 晶粒的尺寸及 WC 晶粒的分布基本保持不变。随后的冷却造成极大的过冷度,引起 α -Co 的高生核率和低的长大速率,相应地室温下 γ 晶畴数量多且分布弥散。

线切割加工过程中,由于加工面上 γ 相熔化,去离子水造成的极大过冷度导致 β -Co 的高生核率,使初生 γ 晶粒细小。在随后的固态冷却过程中发生 $fcc \rightarrow hcp$ 转变, α -Co 晶核优先在晶界上形成(能量条件)由于 γ 晶界数量大,加之大的过冷度造成 α -Co 很分散且转变量少,相应地在合金线切割面上较合金内层 γ 晶畴尺寸细化、分布弥散而数量多。

具有相同钴含量的细(WC)晶粒合金较粗晶合金在液相凝固时成分起伏较小, β -Co 生核率低,因而初生 γ 晶粒较粗而晶界数量较少,造成室温下 γ 晶畴较粗大。

由于 fcc 型的 β -Co 较 hcp 型的 α -Co 滑移系多且 W 的固溶度大,故 β -Co 的范性和韧性较 α -Co 为好,故凡是利于 γ 晶畴数量增加和分布弥散化的过程(如淬火处理),均可导致 WC-Co 合金强韧性的提高。 γ 相结构对合金 $4\pi\sigma(H_c)$ 的影响远小于其成分的影响,所以淬火后虽然 γ 晶畴数量增加(提高 $4\pi\sigma$),但 W 在 γ 相中的固溶度提高使合金的 $4\pi\sigma$ 降低,故淬火处理造成的综合影响是降低合金的 $4\pi\sigma$ 和升高 H_c 。

4 结 论

(1) WC-Co 合金氮 γ 晶畴是合金烧结后冷却过程中未转变的残余 fcc 型的 β -Co 晶粒,其基体主要是以扩散方式转变的产物,即 hcp 型的 α -Co, γ 晶粒的轮廓与高温下 γ 固相形成时初生的

β -Co晶粒一致。通常在室温下两种结构的 γ 相都存在的情况下, γ 晶畴不是 γ 晶粒,只是其中残余的fcc型 β -Co部分;

(2) 用LSR试剂和SEM背散射电子像,可分别显示出WC-Co合金中的 γ 晶畴和 γ 晶粒。 γ 晶畴的显示提供了一种直观地鉴定WC-Co合金中 β -Co的简易方法;

(3) WC-Co合金的 γ 晶畴和 γ 晶粒通常均呈等轴形或近于等轴形,尺寸分别为10~700 μm 和0.1~1.2 mm。 γ 晶畴以“孤岛”形式分布于基体内,其尺寸和分布受合金烧结后的冷却速度的影响,并与合金的初生 γ 晶粒度有关;

(4) WC-Co合金的 γ 晶畴的体积含量和分布特征对合金的强韧性有明显影响。

致 谢

实验工作中得到南开大学张世表教授、本所李喜山工程师和机电部46研究所王香泉、郝建

民、王利杰诸位工程师的协助,深表谢意。

参考文献

- 1 Virwanhai R K. Metallography, 1979, 12, 333.
- 2 Willbrand J *et al.* Journal of Powder Metallurgy, 1972, 8(2), 89-93.
- 3 Almond E A *et al.* In: Proc 10th Plansee Seminar, Metallwerk Plansee. Reutte, Austria, 1981. 659.
- 4 刘寿荣. 金属热处理学报, 1991, 12(4), 48.
- 5 铃木 寿, 林宏尔, 福家康矩. 粉体すよひ粉末冶金, 1973, 19(8), 346-353.
- 6 Suouki H *et al.* Planseeber Pulvermet, 1979, 27, 215.
- 7 刘寿荣. 金属热处理学报, 1988, 9 (2), 32, 34.
- 8 乌曼斯基等(著), 中科院金属研究所(译). 金属学物理基础. 北京: 科学出版社, 1958. 248.
- 9 刘寿荣. 理化检验(物理分册), 1988, 24(1), 42.
- 10 Exner H E. In: Viswanadham *et al.* (ed.), Science of Hard Materials. New York: Plenum Press, 1983. 239.
- 11 Suzuki H *et al.* J Japan Inst Metals, 1968, 32, 993.
- 12 Giamei A F *et al.* Cobalt, 1968, 40, 140.
- 13 北京钢铁学院等. 金属学及热处理. 北京: 中国工业出版社, 1961. 38.

(上接61页)

参考文献

- 1 Lipsitt H A. In: High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, I, MRS Symp, Proc, Vol 31, Pittsburgh, PA, MRS. 1985, 351.
- 2 Kim Y W, Dimiduk D M. J of Metals, 1991, 43, 40.
- 3 Kim Y W. J of Metals, 1989, 41, 21.
- 4 曲选辉, 孔祥炎, 黄伯云等. 钛科学与工程, 1990, 1, 319.
- 5 Huang S C, Hall E L. Metall Trans, A, 1991, 24A, 427.
- 6 Shechtman D, Blackburn M J, Lipsitt H A. Metall Trans, A, 1974, 5A, 1373.
- 7 Qu X H, Huang B Y. In: Intersymp on Heat Treatment and Annealing of Ordered Alloys, Materials Week 1990. Cobo Hall, Detroit, Michigan, USA, 1990, 10, 8-11.
- 8 Aindow M *et al.* Scripta Metall, 1990, 24, 1105.