

700 °C热循环冲击对 Stellite12 钴基合金组织以及折弯强度的影响

张海燕¹, 车洪艳², 曹睿¹, 刘国辉², 陈剑虹¹

(1. 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用省部级重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

2. 安泰科技股份有限公司, 北京 100086)

摘要: 通过对 Stellite12 钴基合金在 700 °C 下进行热循环冲击试验, 结合扫描电镜组织观察、能谱分析、X 射线衍射相分析、硬度分析以及弯曲试验, 对 Stellite12 热循环冲击前后的组织、硬度、裂纹出现情况及折弯强度进行研究。研究发现: 冲击前后 Stellite12 钴基合金的组织硬度并未发生较大变化, WC 相的边缘出现同成分的絮状扩散物。随着热冲击次数的增多, 材料出现微裂纹且微裂纹起源于边缘, 并不断扩展, 最终形成裂缝。而材料的折弯强度却在 75 次热循环冲击后大幅降低, 同时统计折弯断面上热冲击过程中出现裂纹的区域所占面积比率发现: 随着面积比率的增大折弯强度降低, 强度大幅降低的临界面积比率为 23%。

关键词: Stellite12; 热循环冲击; 裂纹; 折弯强度

中图分类号: TG146.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2017)02-0061-05

Effects of thermal cycling shock at 700 °C on microstructure and flexural strength of Stellite12 cobalt-based alloy

ZHANG Hai-yan¹, CHE Hong-yan², CAO Rui¹, LIU Guo-hui², CHEN Jian-hong¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University

of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Advanced Technology and Materials Co Ltd, Beijing 100086, China)

Abstract: Thermal cycling shock test of Stellite12 cobalt-based alloy was carried out at 700 °C. The microstructure, hardness and flexural strength of the alloys in thermal cycling shock tests were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy diffraction spectrum (EDS) analysis, X-ray diffraction (XRD) phase analysis, hardness and bending tests. The results show that the microstructure and hardness of the Stellite12 cobalt-based alloy do not change significantly before and after the thermal cycling shock. Congruent flocculent diffusion phase appears at the edge of WC phase after thermal cycling shock. With the increase of cycling number of thermal shock, micro-cracks which originate from the edge appear, and continue to extend, and eventually form the crack. The flexural strength of the alloy is greatly reduced after thermal cycling shock for 75 times. Meanwhile, the statistics of percentage of the cracks produced during the thermal shock processes on the fracture surface indicate that flexural strength decreases with the increase of percentage of the cracks, and the critical percentage of the cracks that results in sharp reduction of flexural strength is 23%.

Keywords: Stellite12; thermal cycling shock; crack; flexural strength

DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2017.02.010

钴基合金类似于航天航空技术中最常用的镍基合金, 是一种耐高温的硬面材料, 常作为镀层材料广泛应用于核电、航天和冶金等领域。它由热等静压方法, 经过粉末制备、压制成型^[1-2]和热力共同作用所形成的材料。热等静压技术是在高温时施加各向均匀

的静压力, 使材料实现致密化的工艺。由于高温高压的同时作用, 热等静压制备的材料致密度高、均匀性好, 同时可以降低材料的致密化温度, 晶粒细小, 材料性能优异, 是制备高性能材料的重要手段。由热等静压工艺制备的钴基合金耐磨层材料的表面在实际的生产应用中, 根据相关专家分析发现: 产生裂纹的主要原因是 Stellite12 在经历 700 °C 和 20 °C 之间的交变温度循环冲击下产生表面裂纹, 也就是经历了热疲劳^[3-5]的过程, 致使其裂纹在整个服役过程中不断萌生扩展长大, 严重地影响了实际生产应用中的承载强度、使用性能和服役寿命, 根据 Schleinkefer 和 Sockel^[6]、Torres^[7]、Kinderma 和 Schlund^[8]、

收稿日期: 2016-09-26; 修订日期: 2016-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51675255)

作者简介: 张海燕(1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高温材料的开裂分析; 联系电话: 13659464504; E-mail: 1471316854@qq.com。

通信作者: 曹睿(1977—), 女, 博士, 博士, 主要研究方向为: 新材料的焊接性及材料的断裂变形行为的研究, E-mail: caorui@lut.cn。

Lisovsky^[9]和黄道远^[10]等的研究发现,由普通热压烧结工艺制备的含 WC 量较高的钴基硬质合金在经历一次热冲击后组织形成大量的氧化烧损孔洞且脆性相发生晶内开裂,多次的循环冲击使其产生较大的裂纹甚至断裂,且其强度和硬度均有较大的变化;因此本文重点研究 700 °C 热循环冲击后、由热等静压工艺制备的含 WC 量较低的 Stellite12 钴基合金其组织的变化以及折弯强度、硬度的变化规律。

1 实验材料及方法

本实验所使用的材料是 Stellite12 钴基合金,成分如表 1 所示。热冲击之前首先用 SEM-6700F 场发射电子显微镜结合能谱点扫描、面扫描以及 18 kW X 射线衍射仪确定该材料的组织以及相。

表 1 Stellite12 成分表

Table 1 Composition of the Stellite12 alloy

Elements	C	Cr	Co	W
mass%	5.95	30.62	52.85	10.58
at%	22.74	29.48	44.89	2.89

用线切割将试样加工为 3 mm × 4 mm × 36 mm 长条状。将试样表面用砂纸打磨至 2000 号后用 1 μm 的金刚石抛光剂机械抛光,同时为了消除试样边角处的线切割切痕的微缺陷和应力集中的影响,将试样的四个棱边做一个 0.1 × 45° 的倒角。在 SX-2.5-10 热处理炉电阻炉中将制备好的试样加热至 700 °C,保温 15 min,之后立即取出放入室温水(20 °C)中进行淬火,淬火后的样品用吹风机吹干这

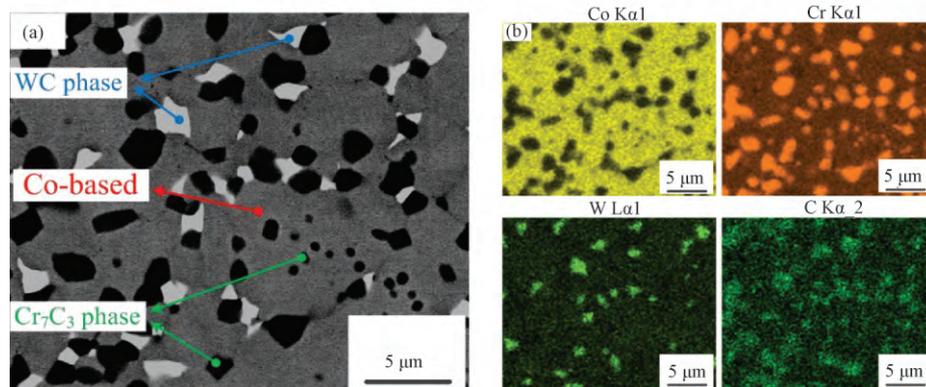


图 2 (a) Stellite12 的 SEM 组织和(b) 面扫描 EDS 图

Fig.2 SEM morphology showing microstructure (a) and EDS mapping(b) of the Stellite12 alloy

2.2 热循环冲击对组织的影响

在上限温度为 700 °C 的温度下对 Stellite12 进行多次热循环冲击,冲击之后发现:材料的组织并没有

样即完成一次热冲击,如此反复循环,循环次数分别设定为 1、15、30、45、60、75、90、105、120、135、150 等次。对经过不同循环次数的热冲击试样磨制后在扫描电镜下进行组织形貌观察和裂纹的统计。然后在 AG-10TA 材料万能实验机上进行折弯强度的测试,折弯示意图及试样表面受力取向如图 1 所示,测试根据 YB/T 5349-2006 《金属弯曲力学性能试验方法》和 GB 6569-86 陶瓷弯曲强度的试样标准进行。

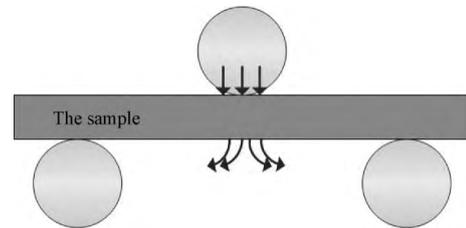


图 1 折弯示意图及试样表面受力取向

Fig.1 Bending diagram and the sample surface stress orientation

2 实验结果以及分析

2.1 该材料的组织以及相鉴别

通过扫描电镜背反射观察热等静压成型材料 Stellite12 的组织,如图 2(a) 所示。发现其组织十分均匀,晶粒比较细小,基体为 Co 固溶体相,同时分布圆整的黑色相和多边形状的白色相。为了确认两种第二相的属性进行了扫描电镜面扫描(如图 2b)、点扫描(扫描结果如表 2)以及 XRD 分析(如图 3)。结合 SEM、EDS 和 XRD 的分析结果发现:其中的黑色相主要是 Cr₇C₃ 相,白色相主要为 WC 相。

发生较大变化,但随着热循环冲击次数的增多,白色 WC 相的周围产生了类似于絮状物的组织,经 SEM 和 EDS 分析发现该絮状物的成分和 WC 相同;如

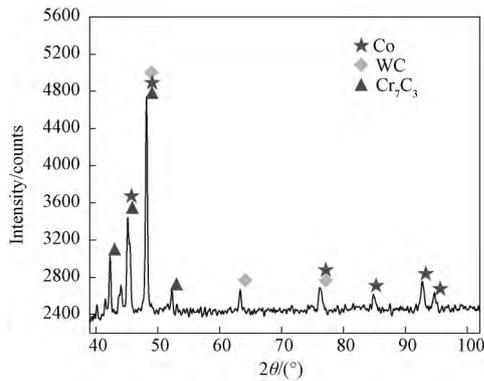


图 3 Stellite12 的 XRD 相分析

Fig. 3 XRD pattern of the Stellite12 alloy

表 2 图 1 中对应的三个相的点扫描数据

Table 2 EDS results of the three phases in Fig. 1

Elements /at%	C	Co	Cr	W
WC phase	31.9	24.7	21.0	22.4
Co-based	25.5	33.6	39.2	1.7
Cr ₇ C ₃ phase	35.7	11.8	51.3	1.2

图 4(a~e) 所示, 分别是未冲击、30 次、90 次热循环冲击后的组织形貌。在 30 次热冲击后试样边缘出现微观裂纹, 通过 SEM 观察发现: 随着热循环冲击次数的增多, 边缘层(长条试样另一面的表层) 被氧化烧损, 并且微孔增多、氧化层厚度增大、面积增大, 氧化烧损程度明显加重, 如图 4(b) (d) (e) 所示, 图 4(b) 中未冲击时试样边缘平齐无孔洞, 图 4(d) 是冲击 30 次后试样边缘形貌, 明显地可以看出白色线的右面约 20 μm 的区域出现氧化孔洞, 并有微裂纹产生。图 4(e, f) 是 90 次冲击后形貌, 图 4(f) 是图 4(e) 的椭圆区域局部放大图, 从图中可以看出: 裂纹起始于试样边缘分布的表面微孔洞(微裂纹), 这些微孔洞不断扩展聚集形成表面裂纹源, 裂纹源扩展最终形成裂缝, 且大量微孔洞包裹黑相分布, 每个氧化烧损的微孔聚集形成微裂纹, 微裂纹聚集扩展形成裂缝。

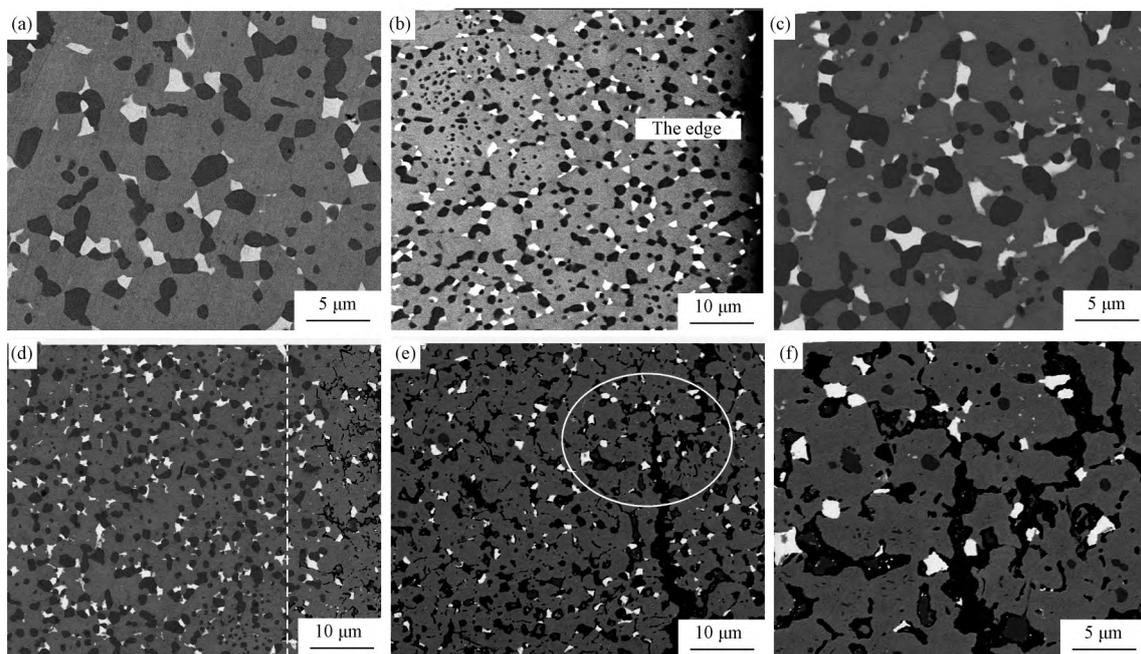


图 4 热循环冲击后组织形貌 (a) 0 次; (b) 0 次边缘; (c) 30 次; (d) 30 次边缘; (e) (f) 90 次边缘

Fig. 4 SEM morphology showing microstructure of the alloy after thermal cycling shock for different times

(a) 0 time; (b) 0 time in edge; (c) 30 times; (d) 30 times in edge; (e) (f) 90 times in edge

2.3 热循环冲击对强度的影响

根据图 4 可知热冲击过程中产生的裂纹实际上发生了氧化, 这在断口形态上表现为氧化特征的区域, 因此可直接从断口上统计氧化区域的面积, 也就是热冲击过程中产生的裂纹, 这样可以更好的揭示热冲击过程中产生的裂纹对折弯强度的影响。图 5 为不同热冲击后折弯强度、热冲击过程中产生的裂纹面

积随热冲击循环次数的关系曲线。原始材料的折弯强度为 2224 MPa, 冲击次数在 15 次以内时, 折弯强度并没有发生较大的变化: 15 次之后持续循环冲击至 60 次时, 折弯强度缓慢下降, 这与图 4(d) 中 30 次左右的微裂纹出现相吻合, 材料折弯强度为 2127 MPa, 但在折弯断口处并没有出现明显的宏观裂纹, 如图 5 percentage of cracks 曲线所示; 75 次热循环

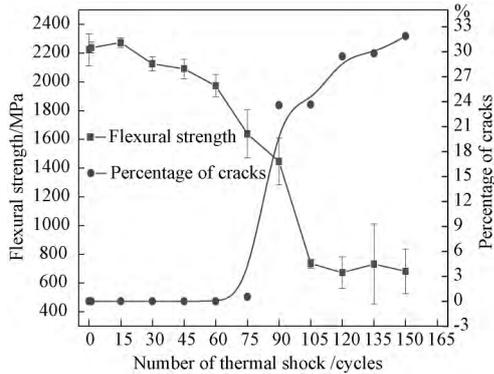


图5 不同热循环冲击后折弯强度及断裂面上热冲击产生裂纹面积比率之间的关系

Fig. 5 Flexural strength and percentage of cracks area of the alloy after thermal cycling shock for different times

冲击之后,试样折弯强度下降为 1639 MPa,降低的速率急剧增大,并在折弯断面上出现了面积比率为

0.6%的氧化区域。试样经 105 次热循环冲击,折弯强度降为原始折弯强度的 33.1%,试样的断面均出现了面积比率为 23% 的氧化区域;在高于 105 次的热循环冲击之后,其折弯强度也整体降为原始强度的 30% 左右,断面上热循环冲击过程中裂纹形成后的氧化区域面积比率达到了 23% ~ 30%;不同次数热循环冲击后断面上出现裂纹的氧化面积如图 6(a) 中的虚线所圈区域所示,图 6(b) 为 120 次热循环冲击后折弯断面较高倍数照片,虚线区域下方为热循环冲击过程中出现的裂纹扩展表现在断面上的氧化区域;75 次热循环冲击之后随着次数的增加,折弯断面上出现原始裂纹氧化面积逐渐增大至 30% 左右。在整个冲击过程中材料折弯强度的降低主要是由于热冲击造成断面位置出现裂纹,裂纹的氧化面积比率达到一个临界值 23% 时,折弯强度急剧下降。因此这个临界裂纹面积是折弯强度陡降的主要原因。

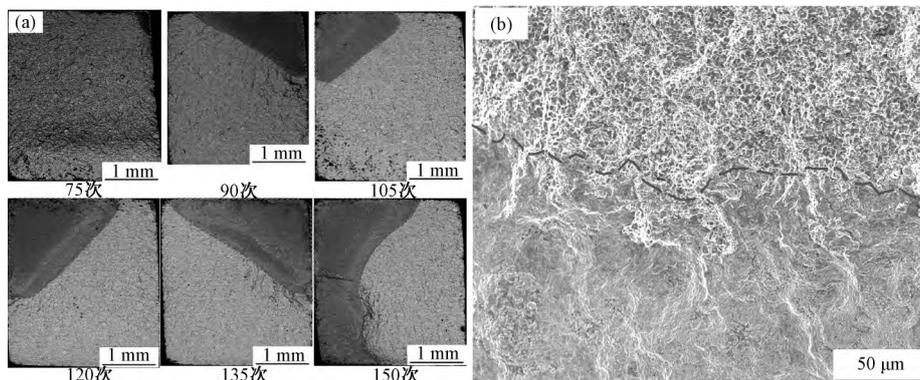


图6 (a) 不同次数热循环冲击后断面上出现裂纹的氧化面积; (b) 氧化的断面

Fig. 6 (a) Oxidized area on the fracture cracks of the alloy after thermal cycling shock for different times; (b) oxidized fracture

2.4 热循环冲击对硬度的影响

在 700℃ 多次热循环冲击之后,材料的硬度如图 7 所示,从图中可以看出,热循环冲击前后材料的硬

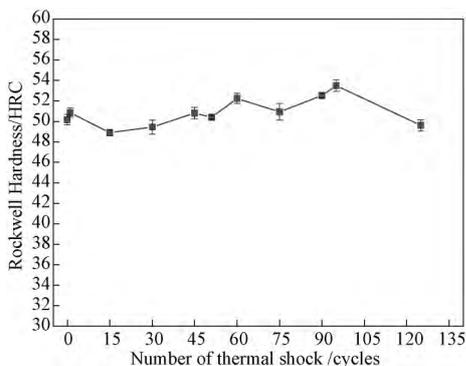


图7 不同热循环冲击次数下的硬度值

Fig. 7 Hardness of the alloy after thermal cycling shock for different times

度值保持在 51 HRC 左右,并未发生较大的变化,这主要是热循环冲击前后材料的组织没有发生变化,进一步说明了多次热冲击后强度的降低与组织及硬度没有直接联系,只是冲击过程中断面位置裂纹的形成直接导致了其折弯强度的急剧下降。

3 结论

1) 原始材料的组织是由 Co 基体、 Cr_7C_3 和 WC 组成,经过上限温度为 700℃ 的热循环冲击之后材料的组织并没有发生变化,WC 周围出现同成分的絮状物;随着冲击次数的增加,试样边缘出现氧化孔洞,孔洞扩展聚集形成裂纹;

2) 在 700℃ 热循环冲击过程中,随着热冲击次数的增加,材料的硬度值浮动在 51 HRC 左右,说明这一过程中组织并未发生较大改变;而材料的折弯

强度却逐渐降低,特别是 75 次之后折弯强度大幅度降低,冲击至 105 次时,折弯强度降低为未冲击试样折弯强度的 33.1%,在这一过程中折弯断面上原始裂纹氧化面积也在逐步增大。在整个冲击过

程中材料折弯强度的降低主要是由于热冲击造成断面位置出现裂纹,裂纹的氧化面积比率达到一个临界值 23%。因此这个临界裂纹面积是折弯强度陡降的主要原因。

参 考 文 献

- [1] 汤春峰,曲选辉,段柏华,等. 新型钴基耐热合金高温流变变形行为[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(6): 542 - 545.
TANG Chun-feng, QU Xuan-hui, DUAN Bai-hua, et al. Flow behavior of a modified cobalt alloy at high temperature [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(6): 542 - 545.
- [2] 邵卫东,童潮山,庄伟. 新型钴基高温合金成分设计及其组织与性能[J]. 机械工程材料, 2005, 29(9): 41 - 44.
SHAO Wei-dong, TONG Chao-shan, ZHUANG Wei. Composition design of a new cobalt base superalloy and its microstructure and properties [J]. Materials For Mechanical Engineering, 2005, 29(9): 41 - 44.
- [3] 姜勇. WC-Co 类硬质合金的疲劳性能及应力分析方法的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
JIANG Yong. Research of WC-Co fatigue properties of cemented carbide and stress analysis method [D]. Changsha: Hunan University, 2011.
- [4] 陈振华,姜勇,陈鼎,等. 硬质合金的疲劳与断裂[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2394 - 2401.
CHEN Zhen-hua, JIANG Yong, CHEN Ding, et al. Fatigue and fracture of cemented carbides [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2394 - 2401.
- [5] 郭圣达,张正富. WC-Co 类硬质合金疲劳特性研究现状[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 69 - 72.
GUO Sheng-da, ZHANG Zheng-fu. Study on fatigue property of WC-Co cemented carbide [J]. Material Review, 2009, 23(11): 69 - 72.
- [6] Schleinkofer U, Soekel H G. Fatigue of hard metals and cermets [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 209: 313 - 317.
- [7] Torres T, Anglada M. Fatigue mechanics of WC-Co cemented carbides [J]. Int J Refractory Metals and Hard Mater, 2001, 19: 341 - 348.
- [8] Kindermann P, Sehlund P. High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads [J]. Int J Refractory Metals and Hard Mater, 1999, 17: 55 - 68.
- [9] Lisovsky A F. Some speculations on an increase of WC-Co cemented carbide service life under dynamic loads [J]. Int J Refractory Metals and Hard Mater, 2003, 21: 63 - 67.
- [10] 黄道远. 热/力作用下钴基硬质合金组织性能变化及相关机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
HUANG Dao-yuan. Research of under the action of thermal/mechanical cobalt-based hard alloy organization performance change and related mechanism [D]. Changsha: Central South University, 2010.