

矿用硬质合金摩擦、腐蚀行为研究进展

吴玉程^{1,2}, 汤俊宇^{1,2}, 杨宇^{1,2}, 鲁振运^{1,2}, 鲍智勇¹, 朱晓勇^{2,3}, 罗来马^{1,2}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 有色金属与加工国家地方联合工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

(3. 合肥工业大学 智能制造研究院, 安徽 合肥 230051)

摘要: 硬质合金是一种包括硬质相(WC)和软粘结相(Fe、Co、Ni、HEA等)的金属陶瓷,其耐摩擦、高硬度、热硬性好等优良特性的组合使得硬质合金被广泛应用于矿山、隧道、钻井等地质工程。由于实际服役环境复杂,矿用硬质合金常面临极端恶劣的工况,存在诸多失效机制,例如摩擦、腐蚀和热冲击等一种甚至几种共同作用都会造成硬质合金材料的失效。因此,了解矿用硬质合金的失效机理,对不同环境下选用和改进硬质合金材料具有重要意义。本文对矿用硬质合金的摩擦、腐蚀行为进行了综述,重点涉及环境和热应力对硬质合金失效的影响,此外,由于成分对硬质合金的微观结构和力学性能具有重要的影响,还综述了粘结相和添加剂的加入对硬质合金摩擦、腐蚀行为的影响。旨在为后续硬质合金的选择、改进和新型硬质合金开发提供参考。

关键词: 硬质合金; 摩擦; 腐蚀行为; 工况; 粘结相; 热应力

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2361-14

由于地球资源的开采历史悠久,浅层的煤炭和矿产资源逐渐枯竭,煤炭和矿产的开采继续深入地球。目前,超过1000 m深度的开采是正常的,煤矿深度已达到1500 m,地热开采深度已超过3000 m,金属矿物质深度已达到4500 m左右,油气开采深度已达到7500 m左右^[1]。早在20世纪80年代,波兰、德国、英国、日本和法国的煤矿开采深度已超过1000 m,而中国目前有47座煤矿超过1000 m^[2-3]。就金属矿而言,据不完全统计,在1996年之前,至少有80座矿山的深度超过1000 m,资源开采越来越深;轨道交通、公路、铁路以及水利等隧道建设越来越长,城市建设越来越频繁。因此,在这样的深度和长度下进行开采和掘进使施工成本呈指数级增长,这迫切需要延长开采和掘进工具的使用寿命来降低成本^[3]。

硬质合金通常由硬质难熔的WC相组成,其晶粒分布在柔软、可延展的金属基体粘结相中^[4],通常粘结相为钴(Co),因为Co相对于WC颗粒表现出良好的溶解度和优异的润湿性^[5]。镍(Ni)和铁(Fe)也用作粘结材料^[6]。硬质合金因其耐磨和耐腐蚀性能的优异组合而在矿石开采(齿柱钻头、螺纹钻头等)、地下钻井(球齿钻头、钎头等)和隧道掘进(盾构机刀具或球齿等)

等工程中广泛应用,其主要通过粉末冶金路线制备^[7]。由于这些应用环境非常复杂,不同的使用条件和不同的工作方式下面临不同的使用寿命,且失效机制大不相同。例如,在高温高负载的钻井工作时,由于更高的氧化速率,会使得合金强度快速退化并导致各种微观结构缺陷的发展^[8]。合金的磨损程度还取决于工作环境内液体的腐蚀性以及岩石中磨料颗粒的机械性能^[9],在酸性环境中,粘结相会被溶解,而在碱性环境中粘结相会被钝化形成保护层,WC晶粒被溶解^[10]。此外,矿用硬质合金产品还面临较高的应力集中和不均匀的疲劳循环,再加上腐蚀液的侵蚀,合金在Co耗尽和触发裂纹后,WC晶粒的机械结合或保持强度降低,一旦裂纹开始,就会从一个WC晶粒向相邻晶粒快速扩展,最终导致断裂^[11-12]。

目前,为了改善矿用硬质合金的性能,提高产品的使用寿命,通常除了根据所需应用场景或工作类型选择相对应牌号和性能的硬质合金外,一些添加剂如Ti、Nb、Ta、Cr、V等也用于改性微观结构,以提高机械和耐腐蚀性能^[13-14]。例如,采用一些碳化物,如TiC、TaC和NbC等添加入硬质合金中,形成固溶体,不同碳化物的尺寸、形态和分布,结合不同类型的粘结相,可显著提高WC-Co硬质合金在工程应用中的性能^[8]。通过开发合

收稿日期: 2023-11-09

基金项目: 国家重大研发计划(2022YFE03140000, 2021YFE03120002); 安徽省科技重大揭榜挂帅项目(2022); 高等学校学科创新引智计划(B18018)

作者简介: 吴玉程,男,1962年生,博士,教授,合肥工业大学材料科学与工程学院,安徽 合肥 230009, E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

适的微观结构,也可以很容易地改善硬质合金的摩擦腐蚀性能。由于金属 Co 成本高,抗氧化性低,耐腐蚀性弱,在岩石钻探过程中常常出现过早失效现象,人们应对不同工作环境还尝试了其他粘结相材料,如 Ni、Fe、Ni-Co-Fe 和 Ni-Cr-Fe^[15-16]。此外,采用后处理例如为矿用硬质合金产品添加陶瓷涂层后,部件的摩擦、腐蚀抗力显著提高^[17-19],因此,极硬的 TiC、TiN、TiCN 和 Al₂O₃ 等材料常常用于对硬质合金产品进行涂层,以提高性能^[20],Hu 等采用激光熔覆对盾构机刀具进行 Ni 基 WC 复合涂层,磨损前后的体积损失表明涂层后的刀具比未进行涂层的刀具耐磨性提高了近 7 倍^[21]。仅通过改变基体材料的成分(用 Ni、Cr、Ni-Cr、NiCrMo 和超合金基体以及高熵合金基体部分或全部取代 Co)以及开发纳米结构 WC 涂层,WC-Co 基金属陶瓷涂层的腐蚀性能就显著提高^[22-23]。综上所述,不同的环境、不同添加剂和粘结相的成分对硬质合金耐摩擦、耐腐蚀性能的影响是十分巨大的,本文针对地质工程应用硬质合金刀具的摩擦、腐蚀行为,以及从环境、粘结相成分、添加剂成分的变化对硬质合金刀具的摩擦、腐蚀机理相关问题进行了综述分析。

1 矿用硬质合金的摩擦腐蚀行为

硬质合金刀具和钻头等产品广泛用于钻探、采矿、掘进等存在各种恶劣工况的行业,故这些产品可能会因各种机制而失效。WC-Co 硬质合金的不同失效模式,包括磨料磨损、侵蚀腐蚀、热裂纹和热诱导变形(微裂纹)都有研究报导^[24]。这些模式中一种或多种均可能是 WC-Co 硬质合金失效的主要原因。图 1 为典型的盾构机用刀具图(图 1a~1d)和钻头图(图 1e~1f),盾构刀具通常由刀体和刀头组成,刀体对刀头起到支撑作用,具有高强度和高韧性,刀头则是切削的关键部位,通常由 WC-Co 系硬质合金制作^[25]。通过多次实践发现,这类刀具中正常磨损到极限的刀具占所有失效刀具的比例仅为 45%左右,刀具的失效主要还是由于硬质合金刀头工作



图 1 典型的盾构机刀具以及工作前和工作 80 h 后钻头对比
Fig.1 Comparison of typical shield machine^[21,25]: (a) positive roller cutter, (b) double center cutter, (c) double-edged roller cutter, (d) three-flute roller cutter with tungsten carbide; (e) drill bit before work, and (f) drill bit after 80 h working

中受热导致的 Co 挥发严重以及产生的热裂纹使得硬质合金抗冲击性能下降^[26-27]。除盾构刀具外,如钻井工程中的硬质合金钻头等,由于服役过程中与环境的接触,硬质合金部分和矿石之间的机械和电化学相互作用导致了微观结构偏差,使得刀头磨损严重,产生塑性变形^[28],这还会导致 WC 颗粒的破裂或碎裂。未使用的钻头和工作 80 h 后磨损钻头的典型图像如图 1f 所示,实心箭头表示缺失的钻钮,虚线箭头表示磨损严重的钻孔钻钮^[29]。

图 2 显示了 WC-Co 硬质合金的 4 种主要的分离机制示意图。硬质合金摩擦产生的失效机制,主要涉及

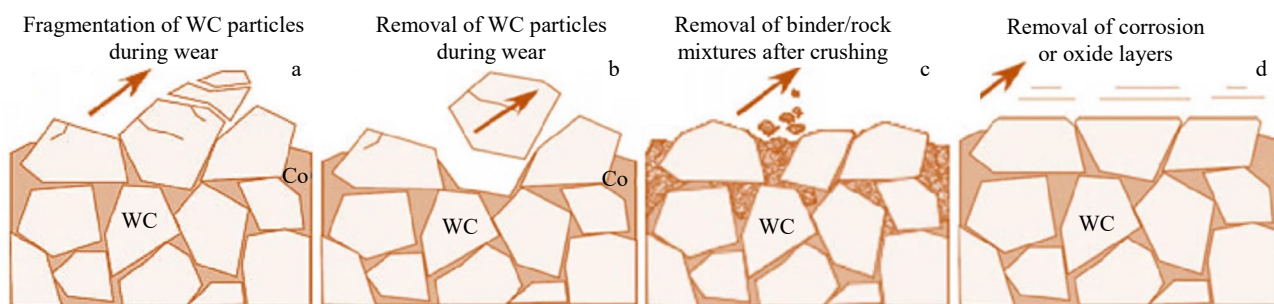


图 2 WC-Co 硬质合金的 4 种主要分离机制示意图

Fig.2 Schematic diagrams of four main separation mechanisms of WC-Co cemented carbide^[28]

WC 颗粒与金属基体（粘结相）相的分离^[11-12,28,30-31]。磨损是由损伤累积、断裂和单个 WC 晶粒去除等渐进作用引起的^[32]。如图 2a 显示暴露的 WC 颗粒受力后 WC 颗粒的塑性变形和脆性断裂，甚至在磨损过程中，裸露的 WC 颗粒直接被剥离出基体（图 2b）。由于粘结 Co 相比硬质 WC 相软的多，很容易磨损，导致 WC 晶粒在金属基体中可能产生塑性变形（图 2c），磨损后合金表面可能存在粘附的岩石，这些矿物质不断渗透到粘结相中不断磨损粘结相，并在持续工作过程中使得粘结相耗尽，图 2d 显示粘结相 Co 和 WC 晶粒被持续氧化或被不断腐蚀，并在磨损中脱除，形成平整的表面^[29]。4 种机制相互影响和促成，WC 的缺失加剧 Co 粘结相损耗，相反 Co 的缺失会导致 WC 颗粒裸露后失去支撑，加剧破碎和剥离的可能。此外，当粘结相被磨损或溶解后，单个 WC 晶粒或相邻晶粒之间可能会产生裂纹，而磨损、热疲劳以及表面冲击疲劳是由于晶间裂纹的扩展而发生的，裂纹先存在于表层，表面受冲击剥落，产生明显的飞溅，裂纹短范围内扩展，导致 WC 晶粒被移除，随着裂纹扩展成长裂纹，会破坏硬质相 WC 晶粒网络并传播到整个硬质合金块体上，从而进一步导致硬质合金的断裂^[28,33-34]。

如图 3 为典型的矿用硬质合金磨损或腐蚀后的显微形貌。滚钻在铬铁矿中钻取 17 m 后提取钻头表面形貌，可以看到 WC 晶粒断裂（图 3a），在石英岩开采深度达到 280 m 时，凿岩机刀头上甚至刀具基体上出现大面积脱落（图 3b），从图 3c 看出 WC 颗粒之间存在 Co 和岩石矿物的混合物，以及大量 Co 粘结相的破碎和脱除，以及暴露的 WC 颗粒表面的摩擦化学磨损，对应图

2c 所示的典型的硬质合金刀具分离机制。在刀具工作时，矿石与水等物质混合后常常成为腐蚀性矿物质盐溶液，有时 WC 晶粒或多或少被氧化物层覆盖，例如图 3d 中磁铁矿对 WC 颗粒表现出强烈的化学侵蚀，且 WC 颗粒具有多孔的侧面（白色箭头所示），在后续 EDS 表征中的氧和钨的高比例证实了氧化物覆盖层，此外 WC 颗粒间的粘结相早已腐蚀或脱除殆尽，WC 颗粒间也存在大量裂纹。裂纹从表面开始不断的发展，形成短距裂纹如图 3e 所示，会导致工作时部分的 WC 和粘结相从刀头脱除，裂纹进一步发展成为长裂纹，影响整个 WC 晶粒网络。图 3f 显示高倍下 WC 晶粒的破碎，且存在塑性变形的现象。由上所述，硬质合金的失效受多重因素控制，在这些情况下，根据应用条件选择适当等级的硬质合金刀具或钻头是提高硬质合金产品使用寿命的最佳方法^[24,35-36]。

2 酸碱环境对硬质合金摩擦腐蚀性能的影响

硬质合金常使用于极其恶劣的环境下，例如高压、高温以及不同 pH 值和含有不同的腐蚀性离子水环境。因此，硬质合金刀具的寿命相当一部分取决于腐蚀环境的存在，这是由于与 WC 颗粒相比，粘结相具有更低的电极电势，因此腐蚀性环境会首先侵蚀粘结相^[29]，粘结相如金属 Co 从基体的脱除又称为 Co 浸出^[37]。为此，诸多学者提出了在酸性环境下硬质合金的腐蚀机理，如图 4 所示^[38-39]。硬质合金刀具循环极化后暴露于水性腐蚀环境中的新表面如图 4a 所示，粘结相金属和 WC 颗粒之间的电位差通过形成微电偶提供了腐蚀的驱动力，其

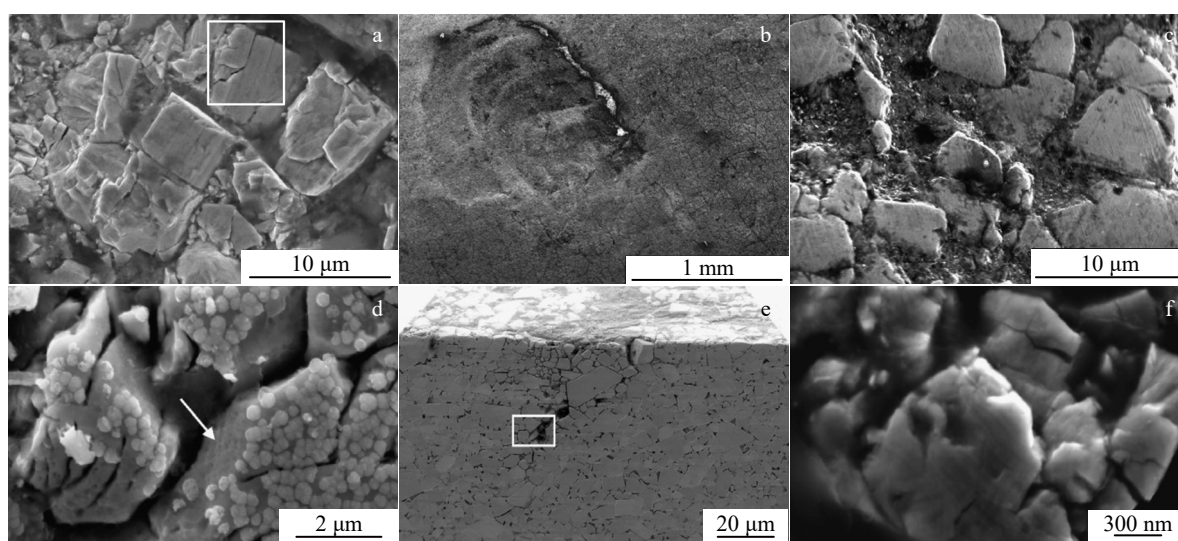


图3 典型硬质合金刀具磨损或腐蚀后的显微形貌

Fig.3 Morphologies of typical cemented carbide tools after wear or corrosion: (a) fracture of WC grains, (b) large-scale detachment of the matrix, (c) fragmentation and detachment of the binder phase, (d) formation of oxides by corrosion of WC, (e) crack extension, and (f) WC grain fragmentation^[28]

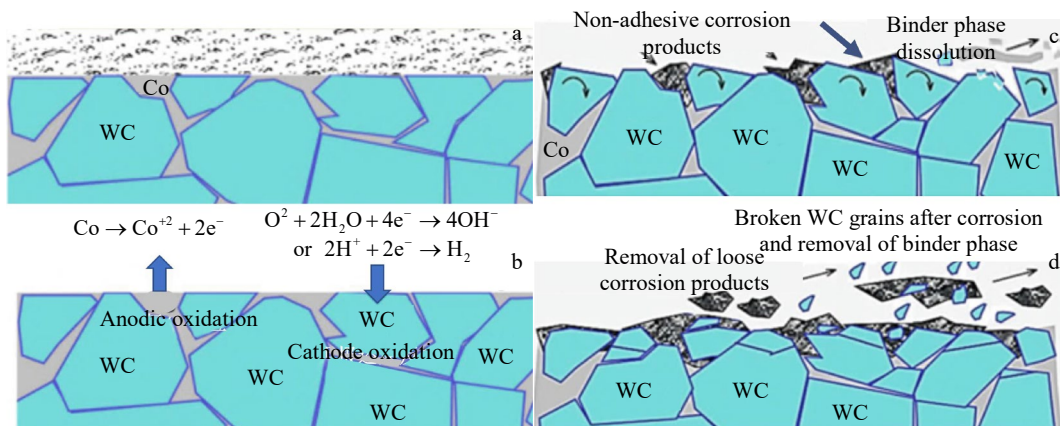


图4 硬质合金刀具腐蚀机理示意图

Fig.4 Schematic diagrams of corrosion mechanism of cemented carbide tools^[38-39]: (a) new surface of cemented carbide after corrosion, (b) oxidation and reduction reactions, (c) corrosion product, and (d) corrosion product exfoliating

中粘结相如 Co 充当阳极, WC 颗粒充当阴极, 分别进行氧化和还原反应, 如图 4b 所示, Co 在阳极被腐蚀, 并与腐蚀液或矿物质溶液形成腐蚀产物, 此时腐蚀产物多为松散的氧化物等(图 4c), 在刀具工作时产生脱落, 从而暴露出 WC 颗粒失去 Co 基体的稳定作用, 在工作时十分脆弱, 易产生破碎和剥离出基体。

迄今为止, 已有许多关于硬质合金在各种化学侵蚀环境中的腐蚀性能的研究, 例如 H_2SO_4 和 HCl 等^[10,40-42], 以评估硬质合金的腐蚀行为, 由于硬质合金刀具的实际应用条件与腐蚀性酸性溶液可能不同, 因此, 研究人员还对不同 pH 的中性 (NaCl) 盐溶液^[38,43]和碱性 (NaOH 和 KOH) 溶液^[38,37,44-46]进行了测试, 以明确解释腐蚀机理。但在针对例如切削液、润滑剂、石油化工环境以及模拟矿山 (ore)、土壤 (soil)、混凝土 (concrete) 和海水等实际工作环境, 很少有文章发表。根据在不同 pH 下的研究发现, WC-Co 硬质合金的腐蚀敏感性在较高的 pH 下降低, 因为 Co 倾向于在外表面上形成稳定且粘附的钝化氧化物层 (CoO 和 Co_3O_4), 而在较高的 pH 值下, WC 颗粒的溶解倾向较高^[31,44]。Hochstrasser^[31]等人利用 ICP-MS (电感耦合等离子体质谱分析), SKPFM (扫描 Kelvin 探针力显微镜), XPS (X 射线光电子能谱技术) 等多种手段发现了 WC-Co 硬质合金在不同 pH 值的不同水溶液中的腐蚀行为, 在中性和酸性溶液中, WC-Co 的腐蚀过程主要是以 Co 的溶解为主导, Co 在碱性环境下处于钝化阶段, 反而 WC 相的溶解在 pH 呈碱性的溶液下更显著, 此外, 他们还证明了 WC 和 Co 粘结相之间的电流耦合相互作用, 根据实验结果, 提出了在碱性环境下的腐蚀机制, 如图 5 所示, Co 在碱性环境中表面会形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 使得 Co 相保持稳定。电化学技术可以很直观表现出硬质合金的腐蚀程度, Katiyar^[45]等人将试

样经受 1 h OCP (开路电位测试) 后发现 OCP 值在不同介质中不同, 其在不同溶液中的腐蚀趋势如图 6a 所示。当 WC-Co 试样面对含氯化物的环境时, 极易受到腐蚀。OCP 值的正向移动可能是由于特定环境下钝化膜的自发形成, 该钝化膜通过形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 来减少 Co 的溶解。然而, WC-Co 的 OCP 降低表明, 由于形成电偶, Co 可能会主动溶解, OCP 负值越高, 表示腐蚀倾向越高。但与质量分数 3.5%NaCl 溶液相比, 在 5%NaCl 溶液中 1 h 暴露期间试样却更加稳定, 这可能是由于 5%NaCl 溶液中的氧溶解度较低, 因此 WC 晶粒上的反应 (如图 5 中的阴极反应) 较少, 因此 Co 溶解可能受到限制。此外, 随着腐蚀时间增长, WC 颗粒先由碎裂变为严重脱落, 他们还证实了腐蚀过后氧化钨 (WO_3) 的存在。Machio^[38]对掺杂不同含量 VC 的 WC-10Co 在 NaCl 溶液以及合成矿物质水 (SMW) 进行了腐蚀行为研究, 在 NaCl 溶液中硬质合金会显示出活性-伪钝化的腐蚀行为, 在 SMW 溶液中的所有试样在阳极极化过程

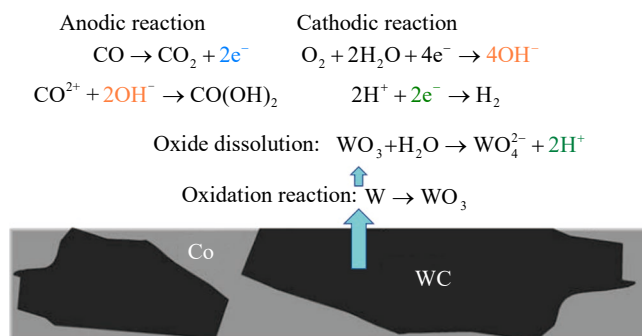


图5 碱性环境下硬质合金的腐蚀机制

Fig.5 Corrosion mechanism of cemented carbide in alkaline environment

中都会发生主动腐蚀, 高 VC 含量不利于在 NaCl 中的耐蚀性, 但大大提高了硬质合金在 SMW 中的耐蚀性能, 出现这种现象的主要原因是 VC 的加入并不参与腐蚀样品表面保护膜的形成, 反而本为细化硬质合金 WC 晶粒的 VC 会增加腐蚀电流密度, 使得试样易发生点蚀。Konadu 等^[30]将相同材料 (WC-Co-VC) 放入强酸 (HCl 和 H_2SO_4) 中后发现增加 VC 含量使得测试溶液中的开路电位比基体合金更负, 如图 6b 和 6c。所有样品的表面膜中均形成了水合 WO_3 , 由于水合 WO_3 的钝化膜的形成, 所有样品在 HCl 和 H_2SO_4 中均表现出假钝化行为, 而 H_2SO_4 溶液可能比 HCl 溶液更具腐蚀性, 因为 VC 含量较高的样品还形成了水合硫酸氧钒 ($VOSO_4 \cdot H_2O$), 这种水合物可能会降低硬质合金的耐腐蚀性。这一结论与 Sutthiruangwong 等人^[34]的研究似乎存在一些矛盾, 他们观察到, 在室温下, HCl 比 H_2SO_4 对 WC-Co 材料更

具腐蚀性。矿用硬质合金的绝大多数工作环境中都会存在 Ca 元素, 研究发现^[44]WC-6Co 硬质合金在存在 $Ca(OH)_2$ 的碱性环境下的腐蚀中, Ca 离子的作用十分明显, 将阳极腐蚀时产生电流下降了 5 倍, 而阴极不受影响, 在碱性环境下, Ca 离子生成 $Ca(OH)_2$ 和 Ca 盐的混合物存在于硬质合金表面, 似乎有效地保护了硬质合金。如图 7 为硬质合金刀具分别在 H_2SO_4 (图 7a)^[34]、NaCl (图 7b、图 7c)^[45]、NaOH (图 7d)^[37]下腐蚀后的显微图片。

3 热应力对硬质合金摩擦腐蚀性能的影响

在地质工程应用中, 硬质合金除了受到化学侵蚀外^[47], 还在面临复杂的负载条件。硬质合金在间歇切削、凿岩和其他领域的一些典型应用中, 热疲劳是一种主要的失效机制。显然, 矿用硬质合金材料不仅应能抵

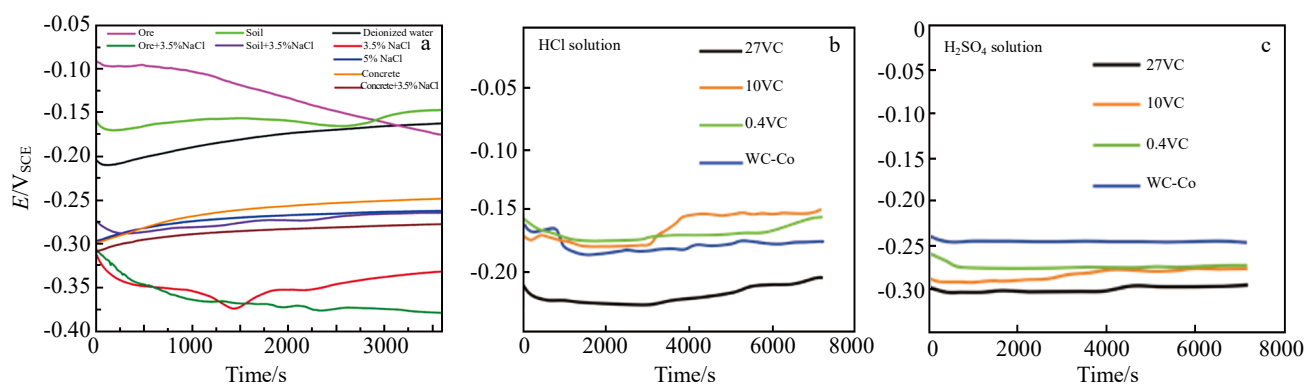


图 6 WC-Co 硬质合金在模拟矿物溶液、HCl 溶液以及 H_2SO_4 溶液的开路电位曲线

Fig.6 Open circuit potential curves of WC-Co carbide in simulated mineral solution (a), HCl solution (b) and H_2SO_4 solution (c)^[30,45]

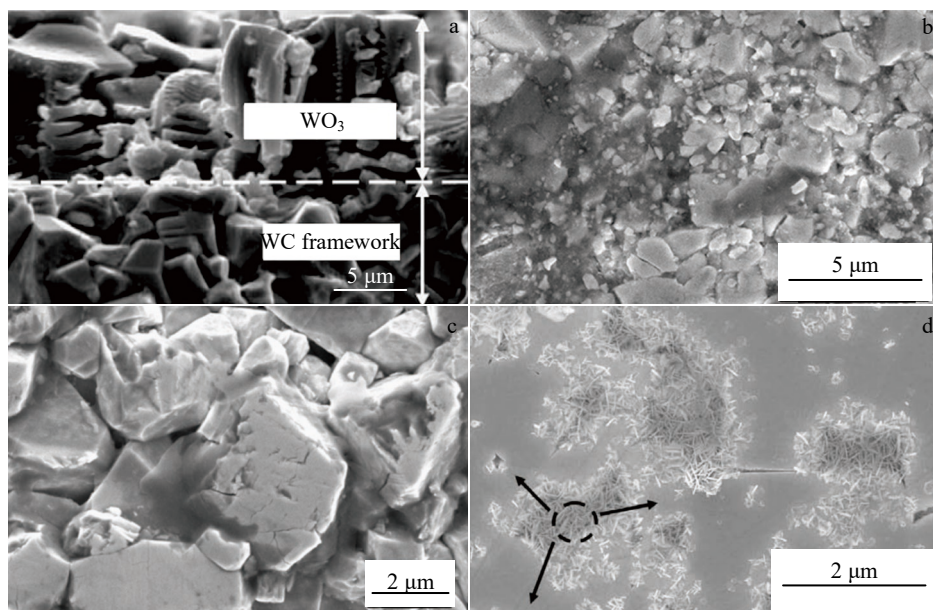


图 7 不同溶液中硬质合金腐蚀后的显微形貌

Fig.7 Morphologies of cemented carbide after corrosion in different solution: (a) H_2SO_4 ^[34], (b-c) NaCl^[45], and (d) NaOH^[37]

抗腐蚀造成的损坏,而且还应能抵抗热疲劳,理想情况下,硬质合金刀具最重要的特征是即使在非常高的温度下也必须保持的硬度和强度。硬质合金腐蚀和热疲劳的研究对于阀门、模具、切削和钻具等关键部件中使用的此类材料具有重要意义^[48-49]。这 2 个因素可能协同作用,导致材料失效,其失效率高于其单独影响的总和。当硬脆材料经历反复的热冲击时,亚临界微裂纹早在不稳定断裂发生之前就开始了。Ishihara^[50]等人对硬质合金和金属陶瓷进行了反复的热冲击试验,并观察到微裂纹强烈影响主裂纹的发展和扩展,这是导致合金失效的最主要因素。因此,当硬质合金经受反复的热冲击条件时,为了进一步改进硬质合金刀具材料,了解高温疲劳中发生的微观结构损伤机制是绝对必要的。

Llanes^[51]等基于对 5 种不同微观结构的 WC-Co 硬质合金的断裂韧性和疲劳裂纹扩展 (FCG) 实验数据分析,发现 WC-Co 硬质合金的断裂韧性和 FCG 抗性与碳化物粒度和粘结相含量密切相关。WC-Co 硬质合金的疲劳敏感性显著取决于粘结相和碳化物的均匀程度,即这些材料中的微观结构对疲劳断裂的影响不同于对静态断裂的影响。Zhang^[52]等采用缺口淬火方法研究了 pH 值对 WC-8Co 硬质合金热疲劳裂纹扩展行为的影响,结果表明,腐蚀环境对测试材料的热疲劳裂纹扩展行为有很大影响。中性溶液比酸性 (HCl) 和碱性 (NaOH) 溶液具有更好的抗热疲劳性能,酸碱环境会增加裂纹扩展速率,

典型的热裂纹如图 8a 所示。热腐蚀会导致硬度显著降低,在酸性环境中甚至可以看到这种影响。在所有情况下,氧化物中仅存在 WO_3 和 CoWO_4 相。腐蚀环境和疲劳响应的共同作用产生了热腐蚀疲劳机制。矿用硬质合金刀具常需与面临高温和循环载荷的工作环境,高温循环载荷下硬质合金的强度和寿命显著低于室温下的相应性能,并且这不是表面氧化的影响,因为与相同退火时间的循环载荷下的应力振幅相比,退火硬质合金的强度显著增加^[53]。在室温下,在弯曲强度约 40% 的应力幅度下,Co 粘结相体系从 fcc 相向更脆的 hcp 相改性的相变。在较高温度下,脆性裂纹通过 Co 粘结相传播,这是由于 Co 相沿距离氧化物/基底界面约 30 μm 的亚临界裂纹氧化引起的。亚临界 (稳定) 裂纹扩展似乎主要发生在粘结相^[53]。Tarragó^[54]等研究了多种硬质合金牌号的断裂和疲劳特性及其微观结构的函数,并评估了粘结相的化学性质和含量 (Co 和 76%Co-24%Ni, 质量分数) 以及碳化物粒度对硬度、弯曲强度、断裂韧性和疲劳裂纹扩展行为的影响,实验结果表明,对于给定的粘结相平均自由程,Co-Ni 和 Co 基硬质合金表现出的疲劳敏感性水平相似。这些发现的依据是随着微观结构变得粗糙,裂纹偏转机制的相关性越来越大,以及粘结相中类似的疲劳退化现象,而这些现象与粘结相的化学性质无关。循环载荷下断裂的样品进行了详细的 FE-SEM 断口检查,如图 8b 所示,指出了与在单调载荷下测试的失效

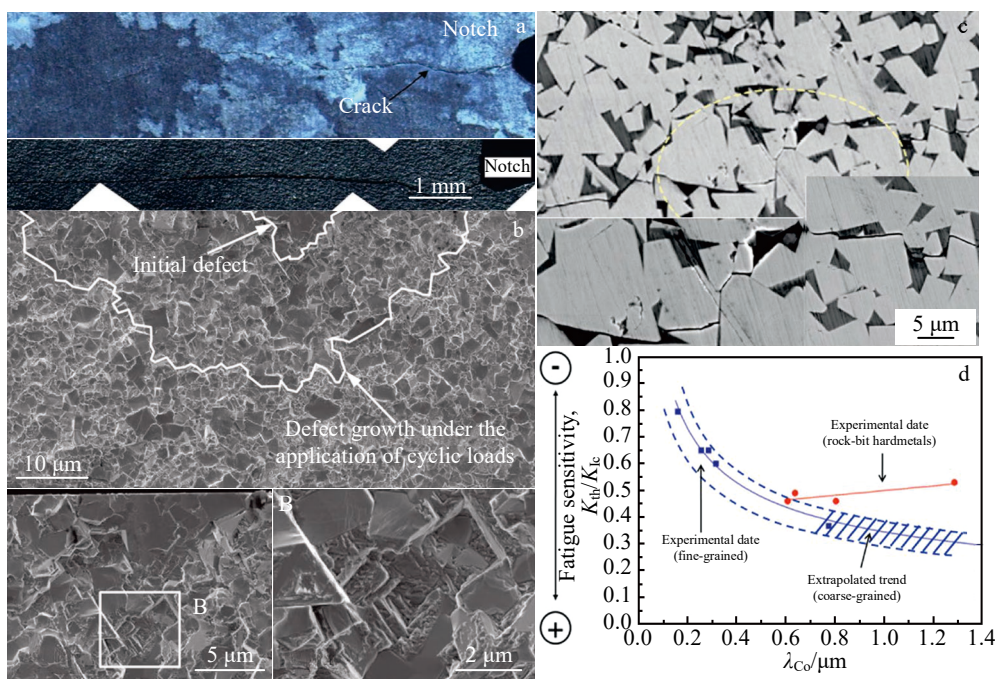


图 8 典型的热裂纹、循环载荷下的疲劳端口、裂纹偏转和穿晶断裂以及疲劳敏感性与微观结构的关系

Fig.8 Typical thermal cracks (a)^[52], fatigue ports under cyclic loading (b)^[54], crack deflection and through-crystal fracture (c), and fatigue susceptibility versus microstructure (d)^[55]

样品中观察到的相似性质和几何形状的关键缺陷。然而,在循环载荷的作用下,这些缺陷充当亚临界裂纹扩展的起始位置,直到它们达到发生不稳定断裂的临界尺寸。硬质合金钻头的FCG行为可以理解为普遍的增韧机制(延性韧带桥接和裂纹偏转)在循环载荷下表现出明显的退化或抑制敏感性。在这种情况下,它们的相对优势成为确定循环载荷下韧性有效性的关键参数,从而确定最终疲劳敏感性。研究人员^[55]观察到了该硬质合金的裂纹偏转和穿晶碳化钨裂纹之间的局部竞争以及疲劳敏感性-微观结构关系,如图8c和8d。Casas^[56]等人研究了多道次电火花加工对WC-10Co硬质合金断裂和疲劳行为的影响,发现硬质合金在单调和循环载荷下的弯曲强度受到电火花加工的强烈影响,这种强度下降的主要原因是与成形表面存在明显的电火花加工引起的残余拉伸应力有关,用退火的方式消除电火花加工引起的残余应力是改善WC-Co硬质合金断裂行为的有效途径。He^[57]等采用有限元和实验结合的方法对WC-Co硬质合金进行热应力的模拟,裂纹萌生的位置主要出现在WC/WC

晶界、邻接长度大和邻接周围大的Co基体中。随着载荷的逐渐增加,裂纹在Co相中扩展,由于WC骨架是主要的受力体,Wc/Wc晶界破坏后,应力转移到Co相,裂纹继续扩展,导致材料失去承载能力。Chen^[58]等模拟了不同粘结相含量的WC-Co金属陶瓷的应力-应变行为,发现高水平残余热应力(residual thermal stress, RTS)分别集中在靠近WC/WC晶界的WC区域和靠近WC/Co界面的Co区域。在具有RTS的WC-Co金属陶瓷中,随着Co含量的降低,应变分配和应变局部化的累积速率减小。Co含量为6.2、8.5、10.0和12.0wt.%的WC-Co金属陶瓷的RTS分布如图9所示,图9a₁~9a₄为WC相中的最小主应力分布;图9b₁~9b₄为Co相中的最大主应力分布。此外Chen^[59]等还对比残余热应力对不同晶粒尺寸金属陶瓷力学行为的影响,如图9c₁~9c₄分别为0.45、0.80和1.80 μm的WC晶粒内最小主应力等值线以及WC晶粒内最小主应力方向,图9d₁~9d₄为WC晶粒0.45、0.80和1.80 μm的硬质合金中Co相的最大主应力等值线和Co相的最大主应力方向。

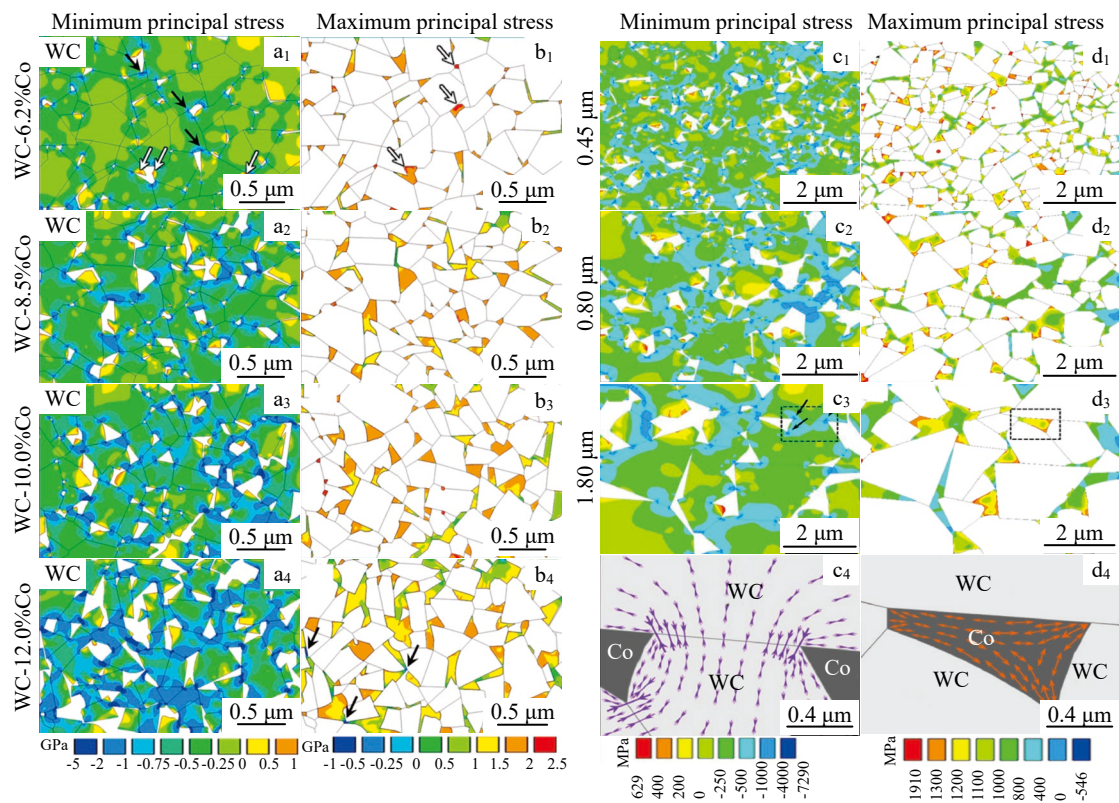


图9 Co质量分数为6.2%、8.5%、10.0%和12.0%的WC-Co金属陶瓷的RTS曲线:WC相中的最小主应力分布;Co相中的最大主应力分布;0.45、0.80、1.80 μm的WC晶粒内最小主应力等值线以及WC晶粒内最小主应力方向;WC晶粒0.45、0.80和1.80 μm的硬质合金中Co相的最大主应力等值线和Co相的最大主应力方向

Fig.9 RTS contours in WC-Co with Co content of 6.2wt%, 8.5 wt%, 10.0 wt%, and 12.0 wt%: (a₁-a₄) minimum principal stress distribution in the WC phase; (b₁-b₄) maximum principal stress distribution in the Co phase^[58]; (c₁-c₄) minimum principal stress contours in WC grains of 0.45, 0.80, and 1.80 μm and the minimum principal stress directions in WC grain; (d₁-d₄) maximum principal stress contours in the Co phase and the maximum principal stress directions in the Co phase in cemented carbide for WC grains of 0.45, 0.80, and 1.80 μm^[59]

总的来说,在相同应力幅下,与常温下的疲劳相比,经过热-机械疲劳的合金寿命会大大降低。首先,在高温以及腐蚀液作用下合金表面会形成一层疏松的氧化物层,这些氧化物脱落后会改变工作部件的形状,从而改变部件的受力情况;其次,高温会导致合金的力学性能显著下降。热应力导致裂纹的萌生和扩展大致可总结为如下过程:微裂纹是经数次后的热循环才形成,即裂纹的形成需要一定的孕育期,裂纹形成后会不断扩展,在达到一定尺寸时停止扩展或者直至断裂。热裂纹扩展有别于常温疲劳裂纹扩展,几乎都呈现出先快后慢的趋势。高粘结相含量的硬质合金具有较低的热裂纹扩展速率。如上所述,尽管大量文献已经表明热应力包括冷却后的残余应力对硬质合金的使用寿命和机械性能具有十分重要的影响,且影响机制各不相同,诸多学者也观测和提出了许多热应力导致硬质合金失效的原因和机制,但大都是实验模拟出的结论。Ishihara^[50]将模拟和实验结合探究在 180 K 下硬质合金受 5 次热冲击(该实验中热冲击被定义为试样表面温度的突然下降)后热诱导微裂纹的位置与密度,如图 10a 和 10b,实验与模拟结果匹配度高,硬质相与粘结相之间的热膨胀系数差异大是导致硬质合金经反复热冲击后易产生微裂纹的重要因

素。在热-腐蚀疲劳中,裂纹扩展机理更加复杂。在热与腐蚀共同作用下,裂纹扩展速率不仅受单纯热疲劳和腐蚀有关,还有两者强烈的交互作用^[60]。Zhang^[52]等通过加热试样后在不同 pH 值下的溶液下淬火,得到裂纹长度以及硬度与热循环次数的关系分别如图 10c 和 10d 所示,但在该实验中并未采用带有盐或矿物质的淬火液进行更加准确的实验。目前,微观结构、工作环境、摩擦机制等与热应力之间的因果关系和相互作用以及由热应力和热应力导致的热裂纹在硬质合金中的分布和特性依然难以预测。表 1 列举了关于残余应力的相关研究报道。

4 粘结相和添加剂对硬质合金摩擦腐蚀性能的影响

硬质合金(WC-Co)是一种重要的刀具材料,其中基体材料如 Co 通常用作粘合相以提高韧性。然而,实践证明 Co 作为粘结相有一些局限性,主要有:(1)Co 是一种昂贵金属;(2)部件磨损和腐蚀释放的 Co 在很大程度上会影响人身健康;(3)WC-Co 硬质合金的耐腐蚀性低^[65]。采用 Fe 和 Ni 等其他粘合相材料代替 Co,除了解决前面提到的 3 个问题外,还提高了所得硬质合金的耐腐蚀性和抗氧化性。实验表明,在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶

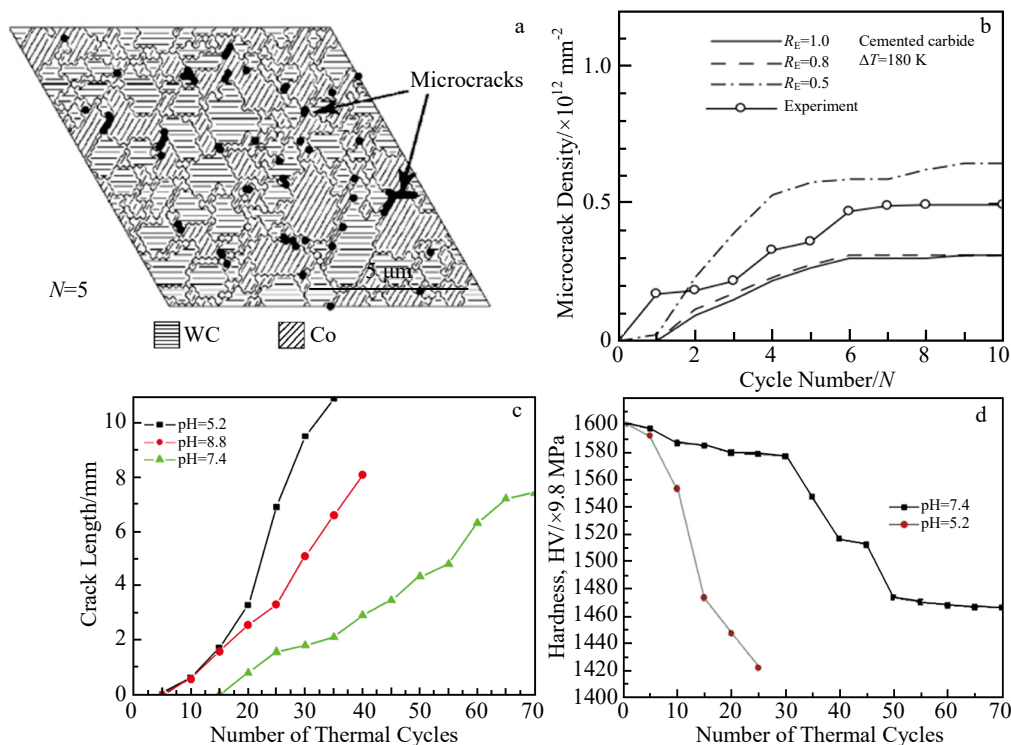


图 10 模拟结果显示了在 $\Delta T=180$ K 下 5 次重复热冲击后硬质合金的表面;硬质合金热冲击次数函数的微裂纹密度的模拟变化与实验变化的比较;不同 pH 值下微裂纹长度以及硬度与热循环次数之间的关系

Fig.10 Simulation results showing the surface of cemented carbide after five repeated thermal shocks at $\Delta T=180$ K (a); comparison between simulated changes in microcrack density as a function of the number of thermal shocks of cemented carbide and experimental changes (b)^[50]; relationship between microcrack length (c) as well as hardness (d) and the number of thermal cycles at different pH values^[52]

表 1 硬质合金残余应力研究

Table 1 Study of residual stresses in cemented carbides

Materials	Research content	Conclusion
WC-Co ^[58]	Stress-strain behavior under different binder phase content and residual thermal stress	Residual thermal stress of WC matrix and Co is a linear function of Co content
WC-Co ^[59]	Effect of residual thermal stress on mechanical behavior of cemented carbide with different grain sizes	Smaller WC grain size, lower Co thin layer ratio and higher triple connection ratio of adjacent WC grain and Co phase are beneficial to reduce stress concentration and to improve the strength and fracture toughness of cements
WC-Co ^[57]	Finite element simulation and experimental verification of residual thermal stress, fracture toughness and hardness	Crack initiation occurs mainly at the WC/WC grain boundary
NbC-Ni ^[49]	Thermal residual stress neutron diffraction characterization	NbC particles are almost spherical, which results in the decrease in residual stress with the increase in binder phase content and carbide grain size
WC-Co ^[55]	Mechanics and mechanism of crack propagation resistance under monotonic and cyclic loads	Effect of microstructure coarsening on fracture toughness can be explained by considering the effective role of ductile ligament bridging and crack deflection, rather than the inherent crack propagation resistance of WC, as a prominent toughening mechanism
WC-Co ^[61]	Finite element simulation of thermal residual stress in microstructures	Effective macroscopic thermal mechanical properties and thermal residual stress of WC-Co microstructure in sintered samples are obtained by finite element analysis
WC-Co ^[62]	Effect of WC reprecipitation on state of residual stress in WC20	Final residual stress state is independent of the cooling state. The average cooling rate of 0.5 K/min to 4 K/min does not result in a change increasing from in the final residual stress state
WC-Co ^[63]	Thermal residual microstress of cemented carbide	Thermal residual stress at the center of large size WC-Co cemented carbide workpiece is about 1.8 times of the surface thermal residual stress, and the calculation formula of the surface and center thermal residual microstress of WC-Co cemented carbide specimen is proposed
WC-Co ^[64]	Effect of WC particle size on the mean relative stress and internal strain of a series of WC-Co	WC particle size and Co content have significant and measurable effects on RTS in WC-Co composites. As the Co content increases, the size of the average RTS in WC increases

液中的耐腐蚀性强弱分别是，WC-Ni > WC-Co > WC-Fe^[40]。然而，WC-Ni 略低于 WC-Co 的硬度，且 Co 作为硬质合金粘结相却有着比 Ni 和 Fe 更优异的对 WC 晶粒的润湿性，WC 在 Co 中可以获得最大的溶解度，获得的 WC-Co 系硬质合金具有更优异的机械性能^[66-67]。与 Ni 和 Co 相比，Fe 的摩擦学、抗氧化和耐腐蚀性能较差，但极具价格优势。据报道，纯 W、Co 和 Ni 的钝化倾向分别是良好、零和优异，并且 WC 在自由曝光的 0.01 mol/L H₂SO₄+0.99 mol/L Na₂SO₄ (pH≈2.55) 溶液中表现出良好的钝化倾向，但界面仍遭受微电偶腐蚀^[10]。Rocha^[68]等人研究了 WC-Co、WC-Fe-Co-Ni、WC-Ni-Cr-Co-Mo 和 WC-Ni-Cr-Mo 等不同粘结相成分的硬质合金在自由曝气的 NaCl 溶液中暴露 24 h 后的平均开路电位值 (OCP)，分别为 -0.343、-0.386、-0.052 和 -0.057 mV，由此可以看出 Ni 的抗腐蚀性能相较于 Co 来说更好。WC 基硬质合金的耐腐蚀性主要取决于其成分，除了 Ni、Fe 外，Sutthiruangwong^[34]等加入 Cr 和 C 来改进粘结相成分，以形成钝化 Co-Cr 氧化物层和降低粘结相的溶解速率来提高这些材料的耐腐蚀性。此外，通过少

量添加 Cr₃C₂ 以在粘结相上形成稳定的粘附 Cr₂O₃ 氧化物层，显著提高了耐蚀性，其过程如图 7 所示^[43]。目前，粘结相不断向多元素组合的方向发展，人们努力通过以不同比例合金化合适的元素来改变粘结相材料的组成，以开发具有非常高耐磨性的 WC 基硬质合金，这包括大量高熵合金 (HEA) 作为粘结相的报道。高熵合金是具有固溶体结构的多组分合金 (超过 5 种元素)^[69-70]。独特的设计理念和特点使 HEA 成为材料研究领域的热点。随着对 HEAs 的深入研究，它们被用作硬质合金的粘结相，显示出良好的应用前景。含 HEA 粘结相的 WC 基硬质合金 (WC-HEA) 具有诱人的高温抗氧化性、耐磨性、抗冲击等性能，未来可能成为切削工具和钻头的理想材料^[69,71-72]。值得注意的是，研究人员证实 WC-HEAs 在酸性和含铬腐蚀介质中均表现出优异的耐蚀性^[73-74]，例如 10%Al_xCoCrCuFeNi (x=0, 0.5, 1.0, 1.5) 高熵合金 (HEA) 作粘结相的 WC 基硬质合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀，WC 硬质相和 HEA 粘结相之间发生电极反应，HEA 作为阳极溶解。在 HEA 表面形成的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 钝化膜抑制了阳极的溶解，这提高了 WC-HEA 硬

质合金的耐蚀性。HEA 粘结相的腐蚀性能在很大程度上决定了 WC-HEA 硬质合金的耐蚀性。随着 HEA 粘结相中 Al 含量的增加,耐腐蚀性差的富 Cu 相和耐腐蚀性更好的 Cr_2O_3 钝化膜的形成受到抑制^[71]。Moghaddam^[75]等制备出 WC-(0~30%)NbTaTiVW (质量分数) 合金的矿用钻头,在进行冲击实验中观察到典型的磨料磨损以及随着 HEA 含量增高,耐磨性下降。Zhou^[76]等观察到 WC-(3~11%)FeCoCrNi 合金的摩擦系数 (COF) 随 WC 的增加先增后减,磨损机制也从粘结相磨损机制转变为 WC 的磨料磨损。氧化物层的存在可以减少摩擦腐蚀,这取决于在钻头表面上形成的氧化物层的类型和性质,例如 WC 颗粒在高 pH 下极易腐蚀,但由于 Co 钝化,增加了在粘结相表面形成稳定钝化层的可能性,但腐蚀后的钝化层一旦去除和新鲜表面的暴露大大增加了 WC 钻头的摩擦腐蚀。非常粘附且无孔的致密保护氧化物层可以减少磨损和摩擦腐蚀,但需要进一步研究^[29]。根据相图^[77], W-C-M ($M=\text{Co}$ 、Fe、Ni、Fe-Ni、Fe-Al、Co-Fe-Ni、Cr 和 Cr-Fe) 和后续的 W-C-HEA 诸如此类成分的文献还存在许多,均存在不同的使用价值,但是大多数实验关注的重点目前还集中于硬质合金硬度、断裂韧性等力学性能方面的内容,实验均在实验室中完成,模拟条件下的摩擦、腐蚀研究可能会给出错误的结论,因为实际条件下磨损和腐蚀的联合作用非常复杂。针对一种腐蚀机制优化的硬质合金成分和微观结构可能不适合其他腐蚀机制。例如,WC-Ni 的强度和硬度低于 WC-Co,耐腐蚀性和抗氧化性强于 WC-Co,这是 Ni 粘结相在停机条件(静态腐蚀条件)下测试的结果,但在实际工作条件(摩擦腐蚀环境)下性能可能较差。因为在实验室静态下腐蚀 Ni 形成被动层,但在摩擦腐蚀的动态测试中不确定被动层是否还有存在或有具体的作用。此外,矿用刀具或钻头 etc 面临循环钻井液中剧烈的温度波动、高压以及不同的腐蚀离子,会导致粘结相中的裂纹形成,最终导致合金

中 WC 骨架的断裂。这一裂纹控制机制可以从大量裂纹存在于 WC/WC 界面,而不是 WC/粘结相界面得到证实^[78]。因此,了解具体腐蚀、摩擦的协同机制对于选择、改进和开发合适的硬质合金非常重要。

除了改变粘结相的元素,还尝试通过加入一些添加剂来改善硬质合金刀具,除了上述中的最常见的 VC 和 Cr_3C_2 外,例如 TiC、TaC、NbC、 Mo_2C 和 ZrC 等^[79-81],添加剂的加入会 WC 材料的硬度和断裂韧性进一步提高。此外,Correa^[82]等人发现,加入 Si 的 WC-10Ni 硬质合金具有优异的强度、高断裂韧性和与传统 WC-Co 硬质合金相似的硬度;Su^[83]等发现 Ni 和/或 Cu 的添加在抑制 WC 晶粒生长和稳定 FCC-Co 方面起到了一定的作用,与 Ni 相比,Cu 牺牲了断裂韧性为代价来提高硬度。此外,添加 1.2%Cu 的 WC-Cu 获得了接近圆形的 WC 晶粒,使得 WC-Cu 合金的耐磨性能急剧下降。添加少量的这些元素 (Ti、Ta、V、Cr 和 Nb) 形成碳化物,有助于抑制烧结期间 WC 晶粒的生长,这些添加剂不仅改变了微观结构,而且有助于获得所需的性能,从而有助于延长 WC 工具的使用寿命^[84]。VC 是 WC-Co 和 WC-Ni 材料的众所周知的晶粒生长抑制剂。VC 作为晶粒细化剂的可能机制是,VC 抑制了液相烧结时 WC 在粘结相中的溶解析出,并在 WC 晶粒周围形成一个富含(V,W)C 的层,这归因于 WC/粘结相界面处存在一到 4 个原子层厚的富 V 立方碳化物^[23,38]。Konadu^[30]等采用 TEM-EDX 和原子探针断层扫描观察到这种行为。据报道,以更大的量(高达 10%)添加粒度为 2 μm 的 VC 可以提高硬度,且不会损害韧性。与粗晶 WC 相比,当 WC 晶粒减小时,硬质合金刀具显示出更小的磨损表面以及更低的磨损率,因此,钻头的硬度和磨损性能可通过减小 WC 晶粒尺寸而增加,图 11^[85]显示了磨损率、Co 含量和平均自由程之间的相关性,磨损量随着 WC 晶粒尺寸以及 Co 含量的增大而增加。晶粒生长抑

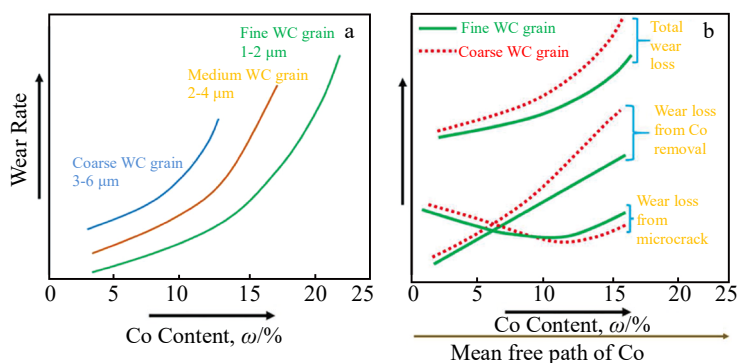


图 11 磨损率与钴含量、WC 晶粒尺寸的关系曲线; 磨损率以及 Co 粘结相的平均自由程与钴含量、WC 晶粒尺寸的关系曲线

Fig.11 Relationship curves of wear rate with Co content and WC grain size (a); relationship curves of wear rate and mean free path of the Co binder with Co content and WC grain size (b)^[85]

制剂的有效性顺序如下： $VC > NbC > TaC > TiC > Mo_2C > Cr_3C_2 > ZrC$ ^[86]。因此，通过使用选择性添加剂可以进一步提高耐磨性和耐磨性。加入添加剂 Cr 后，对硬质合金

腐蚀性能改变的机制如图 12^[87]所示。不同成分和微观结构的 WC 基硬质合金在不同腐蚀介质中的腐蚀行为总结如表 2 所示。

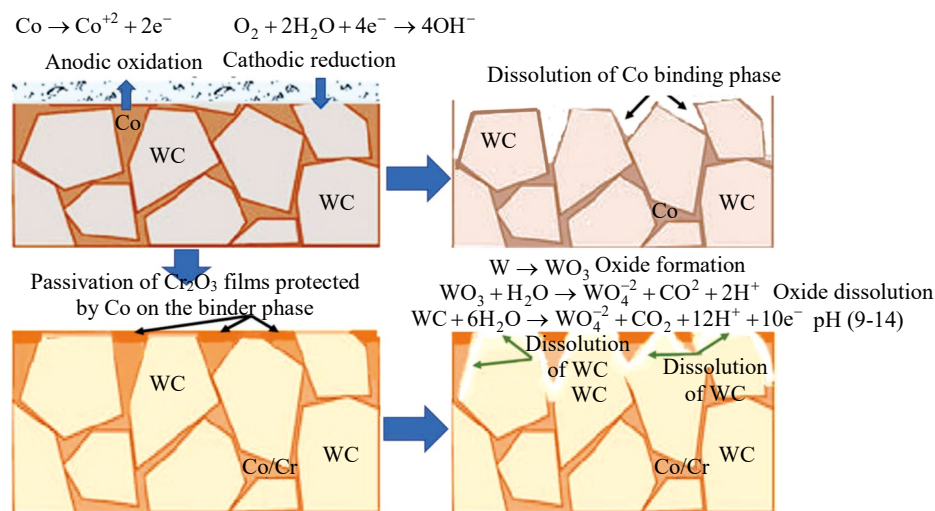


图 12 不添加添加剂与典型的添加剂 Cr 加入硬质合金后的腐蚀行为

Fig.12 Corrosion behavior after adding cemented carbide without additives and with typical additive Cr^[87]

表 2 不同成分和微观结构的碳化钨硬质合金在不同腐蚀介质中的腐蚀行为

Table 2 Corrosion behavior of tungsten carbide cemented carbide with different compositions and microstructures in different corrosive media

Material	Corrosive material	Conclusion
WC-Co ^[88]	-	Synergies must be used to describe the combined effects of wear and corrosion mechanisms
Co(W,C) ^[10]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	The addition of W and C reduced the corrosion current density and shifted the corrosion potential value in a more positive direction
WC-Co ^[34]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	The formation of passivated cobalt chromium oxide layer improves the corrosion resistance, and the higher tungsten content leads to a slight increase in corrosion resistance
WC-Co WC-Ni ^[39]	0.01 mol/L H ₂ SO ₄ +0.99 mol/L Na ₂ SO ₄ (pH≈2.55)	The Ni bonding phase has better corrosion resistance than Co, but it is worse than pure Ni because it forms a passivation film that protects the surface from further corrosion
WC-Co ^[45]	3.5% simulated (concrete, soil and mine) solutions with and without chloride	WC-Co materials showed higher corrosion rates in chloride-contaminated simulated mine solution, followed by chloride-contaminated simulated soil solution and chloride-contaminated simulated concrete solution
WC-Co ^[24]	Real conditions of service	The only way to improve the efficiency of the bit is to switch the corresponding bit under various conditions
WC-10Co WC-10Ni WC-10Fe ^[40]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	Corrosion resistance follows the following order (WC-Ni) > (WC-Co) > (WC-Fe)
WC-VC-Co ^[30]	1 mol/L H ₂ SO ₄ and HCl	The corrosion current density decreased with the increase in VC addition
WC-15Co ^[31]	0.1 mol/L HCl 0.1 mol/L (NaCl) 0.1 mol/L NaOH	In neutral and acidic solutions, corrosion occurs primarily through Co dissolution. The WC particles in WC-CO dissolve significantly at alkaline pH
WC-Co (small amount of VC and Cr ₂ C ₃) ^[43]	Acidic/3%NaCl (pH≈2.8) and neutral 3%NaCl solutions	A small amount of added Cr ₃ C ₂ significantly improved corrosion resistance. A small amount of VC has little effect on corrosion resistance
WC-Co WC-Co-Ni ^[89]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	The pseudo-passive behavior of WC-Co and WC-Co-Ni cemented carbides was confirmed
WC-FeAl-B ^[90]	0.5 mol/L H ₂ SO ₄ and 1 mol/L NaOH	Boron above 500 ppm increases the corrosion rate. The current coupling between the FeAl-B bond phase and WC accelerates the dissolution of the bond phase
WC-Co ^[91]	Synthetic mine water solution	Corrosion occurs due to the selective dissolution of the Co binding phase, leaving a skeleton of WC grains by consuming the remaining Co matrix

5 总结与展望

硬质合金由于其优异的特性在机加工、钻井、隧道、采矿等工业应用中被广泛运用,但由于使用环境的恶劣常常导致硬质合金刀具、钻头失效。本文讨论了在复杂使用条件下硬质合金的磨损和腐蚀机理,合金的性能尤其受酸、碱性环境与粘结相之间的反应控制,而摩擦或冲击产生的热应力等与腐蚀造成的合金组织破坏或脱落之间的相互作用更加剧了合金的失效。因此,通过了解详细的摩擦腐蚀机制,并根据应用选择适当级别和粘结相的硬质合金和钻井液,可以提高钻头硬质合金产品的使用寿命。目前对硬质合金的研究重点多在于超细晶的制备、添加剂或粘结相的创新以获得优异的显微组织和力学性能,但在硬质合金的使用上仍是以传统的 WC-Co 硬质合金为主,有关创新型粘结相或添加剂的硬质合金实际运用的报道还十分鲜见,人们对这些矿用刀具或钻头真实的失效机制更是知之甚少。虽然诸多学者提出了大量不同的硬质合金失效机理,但是这些结论大都是通过实验室模拟摩擦、腐蚀条件得到的,例如许多文献中提及粘附层和粘结相钝化层的形成提高了硬质合金的腐蚀性能,然而,该保护层对硬质合金刀具在现实摩擦、腐蚀环境中工作时有没有具体存在价值并不明确。当然,研究 WC/WC 和 WC/Co 界面对磨损和腐蚀联合作用的影响及其相关机制,以及在模拟实际环境中或就在真实环境中,针对不同工况进行不同粘结相材料成分设计以及 WC 颗粒形态改变研究可以作为未来的研究,也使得开发的新型硬质合金更具有实际意义。

参考文献 References

- [1] Ranjith P G, Zhao J, Ju M *et al. Engineering*[J], 2017, 3(4): 546
- [2] Xie Heping(谢和平), Gao Feng(高峰), Ju Yang(鞠杨). *Journal of China Coal Society*(煤炭学报)[J], 2015, 40(1): 1
- [3] Xie Heping(谢和平). *Advanced Engineering Sciences*(工程科学与技术)[J], 2017, 49(2): 1
- [4] Yang Yu, Luo Laima, Zan Xiang *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 92: 105324
- [5] Tang Junyu, Luo Laima, Liu Zhen *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 107: 105904
- [6] Weidow J, Andrén H O. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(1): 38
- [7] Wu Yucheng, Yang Yu, Tan Xiaoyue *et al. Frontiers in Materials*[J], 2020, 7: 94
- [8] Kagnaya T, Boher C, Lambert L *et al. Wear*[J], 2009, 267(5-8): 890
- [9] Sigl L S, Exner H E. *Trans A, Phys Metallurgical Transactions A*[J], 1987, 18: 1299
- [10] Human A M, Roebuck B, Exner H E. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 241(1-2): 202
- [11] Beste U, Coronel E, Jacobson S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(1-2): 168
- [12] Beste U, Hartzell T, Engqvist H *et al. Wear*[J], 2001, 249(3-4): 324
- [13] Wittmann B, Schubert W D, Lux B. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2002, 20: 51
- [14] Gomes M P, Richardi V S, Bicalho E M *et al. Science of the Total Environment*[J], 2019, 651(2): 2671
- [15] García J, Collado Ciprés V, Blomqvist A *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 80: 40
- [16] García J, Englund S, Haglöf F. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 62: 126
- [17] Shipway P H, Gupta K. *Wear*[J], 2011, 271(9-10): 1418
- [18] Cho J E, Hwang S Y, Kim K Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(8): 2653
- [19] Souza V D, Neville A. *Wear*[J], 2005, 259(1-6): 171
- [20] Kümmel J, Poser K, Zanger F *et al. Advances in Tribology*[J], 2013, 519686: 1
- [21] Hu Dengwen, Liu Yan, Chen Hui *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 404: 126432
- [22] Suresh Babu P, Madhavi Y, Rama Krishna L *et al. JOM*[J], 2018, 70(11): 2636
- [23] Sugiyama I, Mizumukai Y, Taniuchi T *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 30(1): 185
- [24] Katiyar P K, Singh P K, Singh R *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 27
- [25] Lv Zhifeng(吕志峰), Liu Yuhai(刘玉海), Liu Xuehong(刘学红). *Rock Drilling Machinery Pneumatic Tools*(凿岩机械气动工具)[J], 2013, 152(3): 53
- [26] Yao Qiangsheng(姚强生), Li Liutao(李留涛). *Mechanical Engineer*(机械工程师)[J], 2022, 10: 90
- [27] Tang Huan(唐欢), He Jun(贺军). *Rock Drilling Machinery Pneumatic Tools*(凿岩机械气动工具)[J], 2016, 165(4): 31
- [28] Beste U, Jacobson S. *Wear*[J], 2008, 264(11-12): 1129
- [29] Katiyar P K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 92: 105315
- [30] Konadu D S, Merwe J V D, Potgieter J H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(9): 3118
- [31] Hochstrasser S, Mueller Y, Latkoczy C *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49(4): 2002

- [32] Gee M G, Gant A, Roebuck B. *Wear*[J], 2007, 263(1-6): 137
- [33] Tkalic D, Kane A, Saai A *et al.* *Wear*[J], 2017, 386-387: 106
- [34] Sutthiruangwong S, Mori G. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2003, 21(3-4): 135
- [35] Bailey S G, Perrott C M. *Wear*[J], 1974, 29(1): 117
- [36] Huo Junzhou, Zhang Zhange, Meng Zhichao *et al.* *Engineering Failure Analysis*[J], 2021, 127: 105557
- [37] Kellner F J J, Hildebrand H, Virtanen S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(4): 806
- [38] Machio C N, Konadu D S, Potgieter J H *et al.* *ISRN Corrosion*[J], 2013, 2013: 1
- [39] Tomlinson W J, Linzell C R. *Journal of Materials Science*[J], 1988, 23: 914
- [40] Scholl H, Hofman B, Rauscher A. *Electrochimica Acta*[J], 1992, 37(3): 447
- [41] Voorhies J D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1972, 119: 219
- [42] Sutthiruangwong S, Mori G, Kösters R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23(2): 129
- [43] Tomlinson W J, Ayerst N J. *Journal of Materials Science*[J], 1989, 24: 2348
- [44] Kellner F J J, Lynch R, Virtanen S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(3): 370
- [45] Katiyar P K, Randhawa N S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 85: 105062
- [46] Singh G. *International Journal of Mine Water*[J], 1986, 5: 21
- [47] Szwedzicki T. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*[J], 1998, 35(6): 825
- [48] Janka L, Norpoth J, Tomastik C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 337: 177
- [49] Lavigne O, Luzin V, Labonne M *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 109: 105966
- [50] Ishihara S, Shibata H, Goshima T *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(7): 559
- [51] Llanes L, Torres Y, Anglada M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 2381
- [52] Zhang Zhongjian, Xu Tao, Peng Wen *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 40: 14
- [53] Kindermann P, Schlund P, Sockel H G *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1999, (17): 55
- [54] Tarragó J M, Roa J J, Valle V *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 49: 184
- [55] Torres Y, Tarrago J M, Coureaux D *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 45: 179
- [56] Casas B, Torres Y, Llanes L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(1-2): 162
- [57] He Meiling, Zheng Xiaoyu, Tian Haixia *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 21: 2445
- [58] Chen Jinghong, Lu Hao, Wang Haibin *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 842: 143101
- [59] Chen Jinghong, Zhao Chong, Lu Hao *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 221: 117428
- [60] Chen Zhenhua(陈振华), Jiang Yong(姜勇), Chen Ding(陈鼎) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2394
- [61] Öhman M, Ek M, Larsson F *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 85: 105065
- [62] Kayser W, Van Kempen S, Bezold A *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105003
- [63] Golovchan V T. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2007, 25(4): 341
- [64] Coats D L, Krawitz A D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 359(1-2): 338
- [65] Kim H C, Shon I J, Yoon J K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(6): 427
- [66] Almond E A, Roebuck B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1988, 105-106: 237
- [67] Fernandes C M, Senos A M R, Vieira M T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26(5): 491
- [68] Rocha A M F, Bastos A C, Cardoso J P *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 147: 384
- [69] Luo Wenyan, Liu Yunzhong, Luo Yang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 754: 163
- [70] Solodkyi I, Teslia S, Bezdorozhev O *et al.* *Vacuum*[J], 2022, 195: 110630
- [71] Luo Wenyan, Liu Yunzhong, Dong Bowen *et al.* *Intermetallics*[J], 2022, 151: 107738
- [72] Chen C S, Yang C C, Chai H Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 200
- [73] Kao Y F, Lee T D, Chen S K *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(3): 1026
- [74] Fu Yu, Li Jun, Luo Hong *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 80: 217
- [75] Moghaddam A O, Pasandideh J, Abdollahzadeh A *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 99: 105608
- [76] Zhou Rui, Chen Gang, Liu Bin *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 75: 56

- [77] Fernandes C M, Senos A M R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(4): 405
- [78] Szwedzicki T. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*[J], 1998, 35(6): 825
- [79] Li Guoping, Peng Yingbiao, Yan Lianwu *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(1): 902
- [80] Xu Xiangyu, Zheng Yong, Zhao Yijie *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(3): 3826
- [81] Lison D, Lauwerys R. *Toxicology in Vitro*[J], 1995, 9(3): 341
- [82] Correa E O, Santos J N, Klein A N. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(5): 572
- [83] Su Wei, Wen Yan, Zhang Qinying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 70: 176
- [84] Silva A G P D, Souza C P D, Gomes U U. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 293(1-2): 242
- [85] Basse L J. *Powder Metallurgy*[J], 1973, 16(31): 1
- [86] Ren X Y, Miao H Z, Peng Z J. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 39: 61
- [87] Hochstrasser-Kurz S, Reiss D, Suter T *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2008, 155(8): C415
- [88] Wood R J K, Herd S, Thakare M R. *Tribology International*[J], 2018, 119: 491
- [89] Martins V, Corrêa W, Rodriguespeterson *et al.* *Materials Research*[J], 2011, 14(2): 274
- [90] Habibi Rad M, Ahmadian M, Golozar M A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 35: 62
- [91] Kasar A K, Siddaiah A, Ramachandran R. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*[J], 2019, 5(44): 36

Research Progress on Friction and Corrosion Behavior of Mining Cemented Carbide

Wu Yucheng^{1,2}, Tang Junyu^{1,2}, Yang Yu^{1,2}, Lu Zhenyun^{1,2}, Bao Zhiyong¹, Zhu Xiaoyong^{2,3}, Luo Laima^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. National-Local Joint Research Center of Nonferrous Metals and Processing, Hefei 230009, China)

(3. Institute of Intelligent Manufacture, Hefei University of Technology, Hefei 230051, China)

Abstract: Cemented carbide is a kind of cement containing hard phase (WC) and soft bonded phase (Fe, Co, Ni, HEA, etc.) and its combination of good friction resistance, high hardness, good hot hardness and other excellent characteristics makes cemented carbide widely used in mines, tunnels, drilling and other geological engineering. Due to the complex actual service environment, cemented carbide in geological engineering applications often faces extremely harsh working conditions, and there are many failure mechanisms, such as friction, corrosion and thermal shock, each of them or a combination will cause the failure of cemented carbide materials. Therefore, understanding the failure mechanism of cemented carbide in geological engineering applications is of great significance for the selection and improvement of cemented carbide materials in different environments. The friction and corrosion behavior of cemented carbide for mining was reviewed, focusing on the influence of environmental and thermal stress on cemented carbide failure. In addition, due to the important influence of composition on the microstructure and mechanical properties of cemented carbide, the influence of binder phase and additives on the friction and corrosion behavior of cemented carbide was also reviewed. It aims to provide a reference for the selection, improvement and development of new cemented carbide in the future.

Key words: cemented carbide; friction and corrosion behavior; working conditions; bonded phase; thermal stress

Corresponding author: Wu Yucheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: yewu@hfut.edu.cn