

# 电冶熔铸碳化钨钢结硬质合金的微观组织研究

尤显卿<sup>1</sup>, 黄曼平<sup>2</sup>, 郑玉春<sup>1</sup>, 程娟文<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009 2. 安徽建筑工程学院, 安徽 合肥 230022)

摘要: 针对矿冶工程用耐磨材料的特点, 用电冶熔铸工艺研制了新型的碳化钨钢结硬质合金。该工艺可用废弃的粉冶钢结硬质合金做原料, 低成本生产大体积工件。用扫描电镜、金相观察和 X 射线衍射等分析方法, 对加入 40% WC 的试验材料显微组织结构进行了研究, 还发现退火处理和锻造可以改善合金中的不良组织。

关键词: 电冶熔铸; 钢结硬质合金; WC; 显微组织

## Research on Microstructure of Steel Bonded Tungsten Carbide by Electroslag Melting and Casting

YOU Xian-qing<sup>1</sup>, HUANG Man-ping<sup>2</sup>, ZHENG Yu-chun<sup>1</sup>, CHENG Juan-wen<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. Anhui Building Engineering College, Hefei 230022, Anhui, China)

**Abstract:** In accordance with the characteristics of wear resisting materials in use for mining and metallurgical engineering, a new type of steel-bonded tungsten carbide is developed by means of electroslag melting and casting. This new technology can produce low-cost large volume workpieces using waste steel-bonded carbides of powder metallurgy as raw material. Through optical microscopic, scanning electron microscopic and X-ray diffraction analyses of microstructure of the test material alloying 40% wc, it is shown that annealing and forging can improve the alloy's structure.

**Key words:** electroslag melting and casting; steel bonded carbide; WC; microstructure

传统的钢结硬质合金是用粉末冶金烧结法制备的, 既具有钢的强韧性, 又具有金属陶瓷高硬度的新型材料。由于我国富产钨, 故国内主要研制的是碳化钨基钢结硬质合金。近年来, 钢结硬质合金逐渐被人们所认识, 在工业中被广泛应用<sup>[1~2]</sup>。但是, 粉冶钢结硬质合金由于制作工艺复杂, 从混料、磨料、掺腊、压形到最后的真空烧结、生产周期长, 而且用料精细, 所以产品的制作成本高达 200~300 元/kg; 另外, 又受烧结设备的限制, 所制的工件尺寸不能大, 粉冶液相烧结起来的合金中硬质相与钢基体相结合不牢, 在负载作用下, 裂纹很容易在两相界面上形成和扩展<sup>[3]</sup>, 所以, 这类合金在矿冶工程的工况条件下, 应用范围受到了限制。

针对矿冶工程用的耐磨构件尺寸大、多数受冲击载荷的服役条件, 研制了用电冶熔铸法制备新型碳化钨钢结硬质合金, 该制备工艺最大特点是可利用回收废弃的粉冶钢结硬质合金作原料, 而且是采用快速凝固的生产方法, 明显地缩短了生产周期, 使产品的制作成本降至 80~200 元/kg, 新工艺还可以生产大体积的工

件。本文对这种新型材料的微观组织进行了观察分析, 为改善这种合金原始组织结构提供理论依据。

### 1 实验材料与方法

实验用的电冶碳化钨钢结硬质合金是以回收废的粉冶碳化钨钢结硬质合金为原料, 保证实验材料的化学成分配比(质量分数, %):  $w(\text{WC}) = 40\%$ ;  $w(\text{C}) = 0.6\%$ ;  $w(\text{Ni}) = 1.7\%$ ;  $w(\text{Mn}) = 0.5\%$ , 其余为 Fe。制备材料所用的设备有 100 kW 的中频电炉、单臂式 150 kVA 的电渣炉等。

用电火花线切割机将制备好的原材料切成 15 mm × 15 mm × 15 mm 的金相试样; 55 mm × 10 mm × 10 mm 无缺口冲击试样; 冲击试验在 JB-6 型冲击试验机上进行。热处理用中温箱式电阻炉和硅碳棒高温电阻炉。退火处理采用 880 °C 加热 2 h, 再在 740 °C 等温 8 h 的等温退火工艺。锻造用 360 kg 空气锤。金相组织在 PEM 型光学显微镜上观察, 合金的相结构分析在 D/max-Y-B 型 X 射线衍射仪上进行, 断口分析用 S-570

扫描电镜。

## 2 实验结果与分析

图1所示的为合金原始组织的整体形貌。可见,在钢基体上分布着白块状 WC 相和细的网状碳化物, WC 相的面积百分数占 50% 以上。由于在制备合金过程中要经历两次结晶过程,硬质相 WC 要与钢基体相互溶解,冷却时还有析出过程,所以合金的显微组织结构比较复杂,存在铸造缺陷。



图1 合金的显微组织整体形貌

### 2.1 共晶组织

在电冶熔铸过程中发生了共晶反应,出现了枝晶状共晶组织(见图2),枝晶均沿择优方向生长,而且这种枝晶呈对称性生长状态。经退火、正火后退火及高温淬火等高温加热的热处理过程对枝晶的影响都不大,说明这种含 W 的共晶组织热力学稳定性很高。枝晶组织增加了合金的脆性,而且还发现枝晶主干上出现微裂纹。图3为合金的冲击断口照片,可见枝晶成为合金的断裂源。在制备材料工艺中增加电磁搅拌可以使这种不良组织得到大大改善(见图4),粗大的枝晶“破碎”变成颗粒状。文献[4]的研究也得出经过电磁搅拌的合金比未搅拌的更细小、均匀。增加电磁搅拌工艺制备金属基复合材料是非常有独特新颖的方法<sup>[5]</sup>,利用电磁力对金属熔体进行搅拌具有不接触,对熔体无污染等优点,磁声波具有促进凝固组织晶粒细化的作用<sup>[6]</sup>。

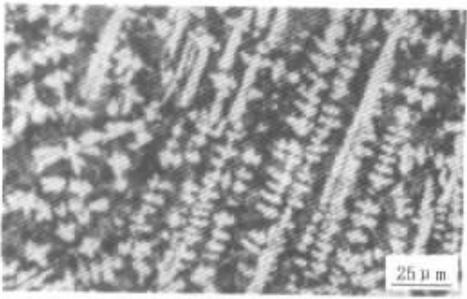


图2 枝晶状组织(未加电磁搅拌)

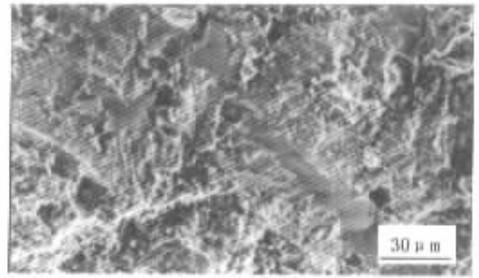


图3 冲击断口上枝晶断裂

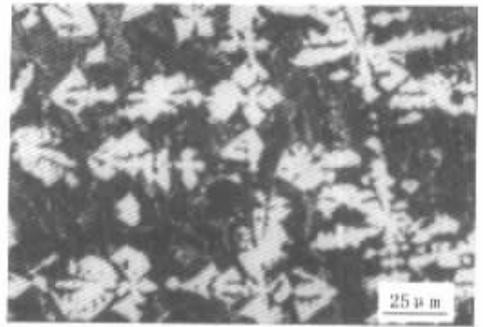


图4 枝晶“破碎”(加电磁搅拌)

### 2.2 莱氏体组织

虽然合金中的含碳量不高,但由于合金中含有大量的 W 及其它的合金元素,使 E 点向左移,使合金中出现明显的骨络状(较粗)或鱼骨状(较细)的莱氏体组织(见图5)。正常粉冶烧结碳化钨钢结硬质合金中并不出现莱氏体晶,因为烧结过程处于非平衡状。但在电冶溶铸过程中,熔融钢液冷却时,液相转变为奥氏体,同时析出合金渗碳体或碳化物,它们是以未溶 WC 做核心,不断长大;当合金部分或全部熔融,则在熔融部分出现莱氏体。



图5 鱼骨状莱氏体组织

### 2.3 条状块状组织

合金的钢基体中存在着大量细条状且呈平行分布组织,出现较大不规则块状组织,它们都与 WC 形态差别较大(见图6(a))。大的角型碳化物的成分与碳化物  $M_6C$  相似。经退火处理后,条状组织溶解在钢基体

中,而大块状组织部分分解成新相(见图 6(b)),并有少量的 WC 出现,共晶组织减少,晶粒细化,组织得到改善。对原始态和退火态 2 种试样的 X 射线衍射分析(见图 7)结果表明,退火试样的 X 射线衍射曲线中有明显的 WC 相衍射峰,合金中的碳化物主要是  $Fe_3W_3C$ 、 $Fe_3C$ 。

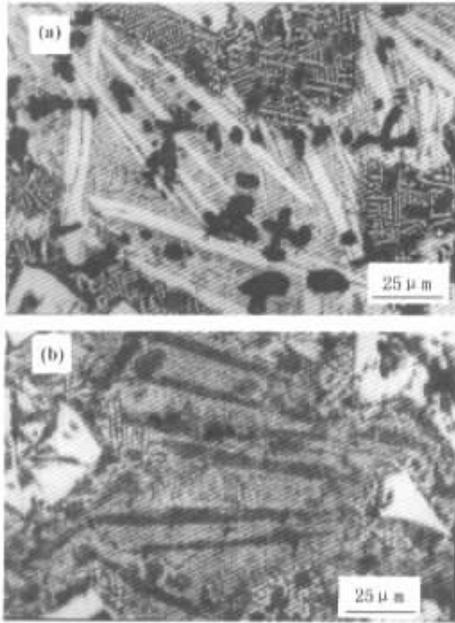


图 6 合金中的条块状组织  
(a)原始态;(b)退火态

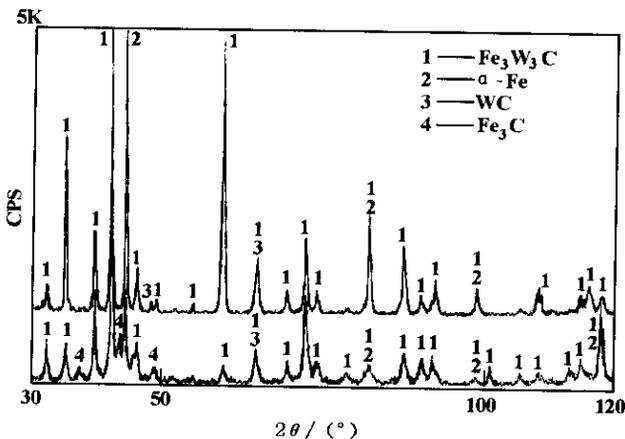


图 7 合金退火前后的 X 射线衍射图

### 2.4 WC 相的变化

原始的 WC 相颗粒尖峰角锐,呈多边形或三角状。它的部分物理、力学性能:密度为  $15.5 \text{ g/cm}^3$ ,线膨胀系数为  $3.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,硬度为  $\text{HV} = 2800 \sim 3000$ ,弹性模量为  $810 \text{ MPa}$ 。经电冶炼铸后的 WC 存在两组粒度和数量都不同的原始颗粒区和扩散颗粒区,它们的成

分和组织结构不相同<sup>[7]</sup>。原始颗粒区的形貌与自耗电极中颗粒形貌不完全一样,只是部分保留了后者的性能和形态。WC 颗粒边缘组成元素与金属熔池组成成分间发生了化学扩散,WC 转变成贫碳的复式碳化物<sup>[8]</sup>。文献<sup>[9]</sup>指出,合金中加入的 WC 相的体积分数对 WC 相的变化也起到重要影响。随着 WC 颗粒的体积分数的减少,基体中有面块状的奥氏体和白条状碳化物组成。WC 粒子的粒度对其变化也有影响,适中的粒度,例如  $0.425 \sim 0.250 \text{ mm}$ ,这既可避免因颗粒过大而出现脆裂(自裂),又可避免颗粒过小而出现溶解严重,又保证在铸渗时颗粒过小而出现溶解严重,有利金属液的渗透<sup>[10]</sup>。图 8 为粗颗粒 WC 在金相显微镜下的形貌。可以看到粒子中心还有微细粒子存在,这可能是  $W_2C$ <sup>[11]</sup>,周围的 WC 晶粒上分布着大大小小的孔隙。

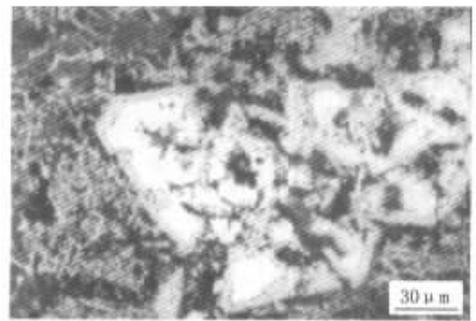


图 8 粗颗粒 WC 的显微剖面图

由于合金中的增强粒子 WC 的熔点  $2780^\circ\text{C}$ ,它在钢液中存在一定程度的溶解,钢基体中弥散分布着尺寸很小的再结晶碳化钨颗粒。由此可见二相之间存在双向扩散,但是碳化钨在钢水中的扩散要比钢水向碳化钨扩散强烈得多,因而基体中溶解有碳化钨,并弥散分布着大量细小的再结晶碳化钨微粒<sup>[12]</sup>。当 WC 颗粒与钢水复合时,有的颗粒甚至被解体(见图 9)。WC 颗粒表面被钢水的溶解,使其周围液相中的 W 含量增高,在随后的冷却过程中原位析出细小棒状 WC 结晶体,而远离 WC 颗粒基体中析出网式复式碳化物<sup>[13]</sup>。

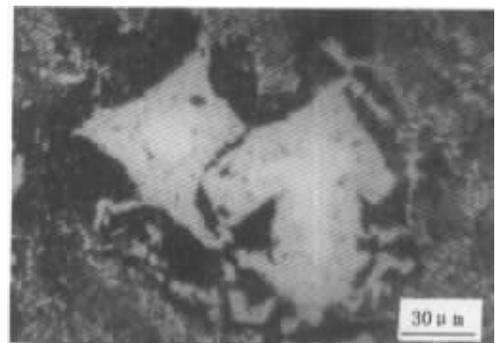


图 9 WC 颗粒表面局部溶解

## 2.5 锻造态合金的微观组织

经退火处理后又经充分锻造的合金显微组织,可见细小、均匀的白色硬质相碳化物粒子均匀地分布在钢基体中,与锻造态的粉末冶金钢结硬质合金的相类似,但前者的两相是冶金结合,具有更高的综合力学性能。锻造后显微组织的变化说明锻造过程中,在高温锻造力的作用下,硬质相碳化物会产生“碎化”且随钢基体的高温塑性流变而均匀分布,起到颗粒增强钢基体的作用<sup>[14]</sup>。

## 3 结 语

1) 用废钢结硬质合金作原料的电冶熔铸碳化钨钢结硬质合金的原始组织是在钢的基体上均匀分布条块状硬质相,另外还有细的网状碳化物。由于 WC 相与钢基体发生的冶金反应,使两相牢固地结合在一起。

2) 该合金铸态组织特征明显,存在粗大树枝晶和鱼骨状共晶组织,另外还有长条状组织和大块状碳化物,它们都增大了合金的脆性。在制备材料时,增加电磁搅拌工艺可以使前者断枝、细化,退火处理可以使后者溶解或部分溶解在钢基体中。

3) 在制备合金的过程中,WC 相与钢基体相发生相互溶解和析出过程,有一部分 WC 被保留下来,大部分向复式碳化物( $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ )转变。锻造可以使这些硬质相碳化物的形态和分布状态得到明显的改善,使它们以细小、均匀的形式分布在钢基体中,起到颗粒增强钢基体的作用。

## 参 考 文 献

- [1] 张春友,熊惟皖. 钢结硬质合金在模具工业中的应用. 机械工程材料,1988,2(6):39~42
- [2] 李良福. 钢结硬质合金在工业中的应用. 硬质合金,2000(2):120~124
- [3] 游兴河. WC 系钢结硬质合金断裂过程与断裂机制的研究. 粉末冶金技术,1988(3):141~146
- [4] 袁晓光,刘正,许沂. 电磁铸造对 AZ91D 合金组织及力学性能的影响. 中国有色金属学报,2002,12(4):784~790
- [5] 郭景杰,张铁军,苏彦庆,等. 电磁技术在铸造中的研究与应用. 特种铸造及有色合金,2002(3):37~39
- [6] 王强,赫冀成,川合悟,等. 磁声波对金属凝固组织的影响. 金属学报,2002,38(9):961~965
- [7] 储少军,王淑生,素示林,等. ESR 前后硬质合金中 WC 形貌变化的分形研究. 钢铁研究学报,2001,13(1):54~59
- [8] 王激,钟涛兴,周美玲. 烧熔的钢结硬质合金组织的研究. 稀有金属与硬质合金,2001(1):16~23
- [9] 蒋业华,周荣,张玉勤,等. 颗粒体积分数对 WC/铁基表面复合材料冲蚀磨损性能的影响. 铸造,2002,51(7):428~430
- [10] 梁作俭,邢建东,鲍崇高,等. 碳化钨/铁基铸造复合材料的抗冲蚀磨损性能. 铸造,2000,49(5):265~267
- [11] 邹序权. 用废合金回收碳化钨制造硬质合金的工艺优化试验. 稀有金属与硬质合金,2001(1):24~27
- [12] 王溪,胡汉起. WCp/Fe-N 钢基复合材料的界面. 钢铁研究学报,1998,10(4):46~49
- [13] 宋延沛,李秉哲,王文焱,等. WC 颗粒增强铁基复合材料辊环的研究. 机械工程学报,2001,37(11):99~102
- [14] 尤显卿,王基才,郑玉春,等. 锻造对 DGJW50 钢结硬质合金组织和性能的影响. 新技术新工艺,2002(8):44~45