



粘结剂中加入镍、铬对辊环用硬质合金材质性能影响的研究

白佳声 封志奎 张鹤年 沈树亭

(机电部上海材料研究所, 上海 200437)

摘要 对 Ni、Cr 在粘结 Co 相中的作用机理进行了探讨。结果表明: Ni、Cr 能促使粘结 Co 相的高温稳定态 ϵ (f. c. c.) 相完全保留至室温而不发生向低温稳定态 α (h. c. p.) 相的转变。从而在改善合金韧性的同时, 也有助于合金的耐热疲劳性能、耐蚀性能以及抗氧化性能的提高。此外, 由于以固溶体方式存在的 Cr 在腐蚀介质中有钝化作用, 使合金的耐蚀性能得到进一步提高。

主题词 硬质合金 高速线材轧机 粘结剂

1 概述

随着高速线材热轧机组陆续在各地投入使用, 对高速线材轧机精轧机组用硬质合金辊环的认识日益深入。在实际应用过程中, 人们注意到^[1]: 无论使用进口辊环还是国产辊环, 以 Co—Ni—Cr 复合金属作粘结剂的合金制作的辊环与传统的纯 Co 作粘结剂的合金辊环相比, 不仅每一重磨间隔的轧制量大幅度提高, 而且所获得线材的表面质量也明显改善。为此, 有必要结合辊环服役条件就两种合金的结构及其性能进行对比, 从而获取对“粘结剂中加入的 Ni、Cr 对合金性能的影响作用机理”这一问题的认识。

2 引进辊环材质的结构性能对比:

随生产线配套引进的部分辊环材质, 其结构性能参数见表 1; 这些合金在冷却水中的腐蚀极化曲线见图 1。

从表 1 中可以看出, 除 CR60 粘结剂为 Co-Ni-Cr 外, 其余四种牌号合金粘结剂均为纯 Co。与此相对应, 只有 CR60 粘结相相结构为纯 (f. c. c.) 相, 其余均为 (h. c. p.) +

(f. c. c.) 两者共存。

表 1 部分引进辊环材质结构性能参数

Table 1 Structural property parameter of imported roller

合金编号	国外牌号	粘结剂成分	粘结相相结构	硬度	密度
瑞典一号	CR60	Co, Ni, Cr	f. c. c.	83.1	13.98
西德一号	MN2	Co	h. c. p. + f. c. c.	84.4	14.02
西德二号	VG56	Co	h. c. p. + f. c. c.	82.6	13.21
美国一号	SM78	Co	h. c. p. + f. c. c.	85.8	14.03
卢森堡一号	CE79	Co	h. c. p. + f. c. c.	82.6	13.98

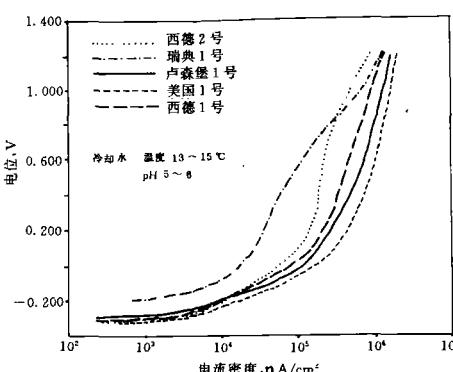


图 1 部分引进辊环材质在冷却水溶液中的阳极极化曲线(所用冷却水为生产车间在线冷却水)

Fig. 1 Curve of anode polarization for imported roller materials in cooling water solution

图 1 结果则表明, 以 Co-Ni-Cr 作粘结剂的 CR60 合金在冷却水中的耐蚀性能最好, 且有明显的钝化区域存在, 这一点是其它四种牌号的合金所没有的。

3 试验合金材质结构性能参数的测定

为了进一步确认上述这种成分—结构—性能之间对应关系的存在, 在考虑辊环服役条件的基础上, 配制了四种牌号的合金(见表 2)。其中 S30, S60, S90 采用 Co-Ni-Cr 作粘结剂, H18 以纯 Co 为粘结剂。

四种牌号合金的结构性能参数测试结果

见表 3。其在冷却水中的腐蚀极化曲线见图 2。

表 2 试验合金成分

Table 2 Composition of tested alloy

合金编号	合金成分, wt%		
	Co-Ni	Cr *	WC
S30	15	0.5~3	85
S60	16	0.5~3	84
S90	20	0.5~3	80
H18	18	—	82

* Cr 为外加量。

表 3 试验合金结构性能参数测试结果

Table 3 Testing results of structural property parameters of tested alloy

合金编号	粘结相相结构	硬 度 HRA	密 度 g/cm ³	抗弯强度 MPa	断裂韧性 MPa·m ^{1/2}	冲击韧性 J/cm ²
S30	f. c. c.	85.0~85.5	14.22	2033	15.98	4.58
S60	f. c. c.	84.5~85.0	13.96	2587	24.17	8.66
S90	f. c. c.	81.5~82.0	13.69	2433	22.44	6.25
H18	h. c. p. + f. c. c.	83.5~84.0	13.74	2533	23.60	7.80

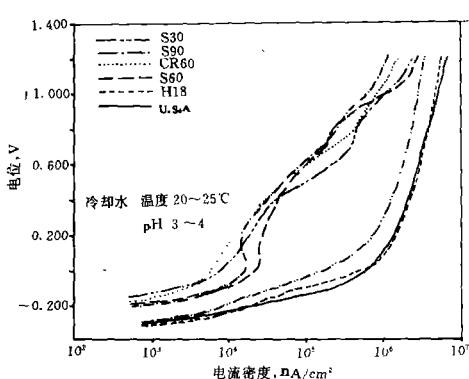


图 2 试验合金在冷却水溶液中的阳极极化曲线
(所用冷却水为生产车间在线冷却水)

Fig. 2 Curve of anode polarization for testing alloy in cooling water solution

表 3 中再次出现了表 1 中的情形。即粘结剂为 Co-Ni-Cr 的合金其粘结相相结构均

为纯(f. c. c.)相, 而粘结剂为纯 Co 的合金其粘结相为(h. c. p.)+(f. c. c.)两者共存。

同样, 图 2 结果与图 1 类似。以 Co-Ni-Cr 为粘结剂的合金不仅耐蚀性能优于纯 Co 粘结剂的合金, 且有明显的钝化区域存在。

值得注意的是表 3 中 S60 合金比 H18 合金具有更好的韧性。

4 分析与讨论

(1) Ni, Cr 与粘结相相结构

表 1、表 3 中结构参数一栏的结果表明^[1], 粘结剂中加入 Ni, Cr, 在常规烧结工艺下, 可使高温稳定的(f. c. c.)相全部保留至室温而不发生向低温稳定的(h. c. p.)相转变。而未加入 Ni, Cr 时, 在常规烧结工艺下, 只能保留部分(f. c. c.)相, 形成(h. c. p.)+(f. c. c.)两相共存的状态。

(2) Ni, Cr 与粘结相耐热疲劳性能

辊环在服役过程中, 由于表面与红钢接

触而出现温升^[2]，从而导致硬质相和粘结相受热膨胀。考虑到热胀系数的差异，显然粘结相以纯(f. c. c.)相存在要比以(h. c. p.)+(f. c. c.)两相存在更有利于防止热裂纹的萌生与扩展，换句话说，粘结剂中加入Ni、Cr，有助于改善粘结相的耐热疲劳性能。

(3) Ni、Cr 与粘结相韧性

硬质合金的韧性主要取决于粘结相本身的韧性以及粘结相与硬质相的结合情况这两个因素^[3]。粘结剂中加入Ni、Cr使得(f. c. c.)相得以全部保留至室温，而(f. c. c.)相比(h. c. p.)相具有更多的滑移系^[4]，从而使Co—Ni—Cr复合金属粘结相合金比纯Co相合金具有更好的韧性成为可能。这一点解释了为什么S60合金比H18合金具有更好的韧性。

(4) Ni、Cr 与粘结相的耐蚀、抗氧化性能

金属学原理告诉我们^[4]，在与外界发生反应的条件下，合金以单相存在比两相共存具有更大的稳定性。故此，以纯(f. c. c.)相存在的粘结相比以(h. c. p.)+(f. c. c.)两相共存的粘结相具有更好的耐蚀、抗氧化性能。

此外，由于Cr在粘结相中是以固溶体状态存在的^[1]，能够形成致密的氧化膜而使表面具有钝化作用^[5]。图1、图2的结果也证实

了这一点。这也使得含Cr粘结相比纯Co粘结相具有更好的耐蚀性能。

综上所述，粘结剂中加入Ni、Cr，在硬度维持基本不变的情况下(粘结剂含量相同时)，通过改善粘结相的结构，提高了粘结相的耐热疲劳性能、耐蚀性能、抗氧化性以及韧性。辊环失效机理的研究告诉我们^[2]，这些性能正是辊环服役条件对辊环用材质所要求的。

5 结论

(1) 粘结相中加入Ni、Cr，在常规烧结工艺下，可使高温稳定的(f. c. c.)相完全保留至室温，形成单一均匀相。从而使合金具有良好的耐热疲劳、耐蚀以及抗氧化性能。

(2) 由于(f. c. c.)相比(h. c. p.)相拥有更多的滑移系，从而改善合金的韧性。当Ni、Cr加入量适当时，Co—Ni—Cr复合金属粘结相合金比相同含量的纯Co粘结相合金具有更好的韧性。

(3) Cr的钝化作用进一步提高了合金的耐蚀性能。

(4) 就材料而言，采用Co—Ni—Cr复合金属为粘结剂的合金比以纯Co为粘结剂的合金更适宜作为硬质合金辊环材料。

6 参考文献

- 1 James J Oakes. Effect of Cr and Mo Addition to the Binder Phase of Cemented Carbides Used for Rod Mill Rolls. *Metal Powder Report*, 1987, 7/8: 492~499.
- 2 F Hiefer, H Menne. Tungsten Carbide as Roll Material for Hot Rolling. *Proceedings of The 1986 International Powder Metallurgy Conference and Exhibition "The Future of Powder Metallurgy, P/M' 86"*, Düsseldorf, 7~11 July, 1986. 579~581.
- 3 Leo J Prakash. The Influence of Carbide Grain Size and Binder Composition on the Properties of Cemented Carbides. *Proceedings of The 1986 International Powder Metallurgy Conference and Exhibition "The Future of Powder Metallurgy, P/M' 86"*, Düsseldorf, 7~11 July, 1986. 261~264.
- 4 胡廉祥,钱苗根. 金属学. 上海科技出版社, 1980. 151.
- 5 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册. 上海科技出版社, 1987. 289.

**RESEARCH ON INFLUENCE OF Ni AND Cr
ADDITIONS IN Co BINDER PHASE ON PROPERTIES OF
CEMENTED CARBIDES USED FOR ROLLERS**

Bai Jiasheng, Feng Zhikui, Zhang Henian and Shen Shuting

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437)

Abstract The mechanism of the effect of Ni and Cr in Co binding phase has been discussed. The results have shown that Ni and Cr can promote the stabilizing state phase(f. c. c.) of Co binding phase at high temperature to remain at room temperature completely without transformation to stabilizing phase(h. c. p.) at low temperature with the results of improving ductility of alloy, and at the same time increase thermal fatigue corrosion and oxidation resistance. Furthermore, due to Cr dissolving in Co binder phase to form solid solution, Cr has a passivation effect in corrosive medium and the corrosion resistance of alloy can also be further improved.

Key words cemented carbide binder high speed rolling machine for wire materials

日本铁粉、铜粉及粉末冶金零件生产情况

表 1 本粉末冶金零件产量, t

零件类别	1988	1989	1990	90/89, %
轴 承	7676	7886	8949	1135
结构零件	69563	75818	81074	106.9
摩擦材料	505	548	585	106.8
电触头	181	191	205	107.3
集电器	240	264	325	123.1
其 他*	438	338	283	83.7
总 计	78603	85045	91419	107.5

* 除耐火材料, 磁性材料及硬合金。

表 2 日本粉末冶金结构零件用量, t

	1988	1989	1990	90/89, %
工业机械	4244	4194	4410	105.2
电器机械	8484	7451	6473	86.9
汽 车	55537	62871	68988	109.7
其 他	1298	1302	1203	92.4
总 计	69563	75719	81074	107.1

表 3 日本铁粉、铜粉产量, t

铁粉	1988	1989	1990	90/89, %	铜粉	1988	1989	1990	90/89, %
用于粉末冶金	86191	95023	103981	109.4	用于粉末冶金	5562	5626	5818	103.4
其他用途	37823	38062	39510	103.8	其他用途	1103	1147	1162	101.3
出 口	9099	10732	11632	108.4	出 口	330	255	264	103.5
总 计	133113	143817	155123	107.9	总 计	6995	7028	7244	103.1