



# 喷射成形 WC 颗粒增强高速钢基复合材料中 WC 的颗粒行为<sup>\*</sup>

张丽英<sup>\*\*</sup>

(北京科技大学, 100083)

黄 倬

(北京有色金属研究总院, 100088)

田海舸 吴成义

(北京科技大学, 100083)

吴庆华

(中国农业机械化科学研究院, 100083)

**摘要** 研究了喷射成形制备的 WC 颗粒增强 M2 高速钢复合材料中 WC 颗粒的形貌变化、成分变化。结果表明, WC 颗粒的形貌、成分发生了较大的变化, 但显微硬度并没有发生明显的下降。WC 颗粒增强 MMCs 的硬度明显高于喷射成形高速钢和铸锻高速钢。

**关键词** 喷射成形 WC 颗粒增强高速钢 金属基复合材料 颗粒行为

## 1 前言

高速钢是一种应用很广的工具钢。传统的高速钢由于其合金元素含量很高, 使其铸态组织存在着严重成分偏析和粗大不均匀的碳化物, 需经多次大变形量的反复锻造和严格的热处理后才能使用。六十年代初, 瑞典、美国曾用粉末冶金方法生产了高速钢材料, 但生产工艺复杂、成本高, 很难推广应用。用喷射成形技术制备高速钢具有其它工艺不可比拟的优越性。它不需要经过反复的锻造以破碎粗大的莱氏体, 更重要的是在雾化过程中由于金属液滴以极高的冷速冷却, 合金的晶粒细小、碳化物偏析少、组织均匀等。近年来逐渐应用在轧辊、内燃机阀杆、阀座等耐磨材料上, 但仅通过喷射成形工艺来提高合金硬度和耐磨性还满足不了对材料的要求。<sup>[1~5]</sup>

为了提高高速钢的硬度和耐磨性, 扩大高速钢的应用范围, 本文尝试用喷射成形工艺制备 WC 颗粒增强高速钢复合材料并重点研究高速钢基复合材料中 WC 颗粒的行

为, 主要包括 WC 颗粒植入效果, WC 增强颗粒在沉积和随后热处理过程中的形貌变化、成分变化及对复合材料力学性能的影响。

## 2 实验内容与方法

实验中采用真空喷射成形设备见图1, 用外环加入法加入 WC 增强颗粒<sup>[2]</sup>制备出体积分数不同的 WC 颗粒增强 M2 高速钢复合材料(MMCs)。实验中喷射成形制备 WC 颗粒增强 MMCs 基本工艺参数如下:

预真空度:  $4 \times 10^{-2}$  Pa, 雾化气压: 0.4 MPa,  
熔化温度:  $1873 \pm 20$  K, WC 颗粒平均尺寸: 1.4  $\mu$ m,  
喷嘴直径: 4 mm, 沉积距离: 210 mm,  
雾化气体: N<sub>2</sub>, 颗粒输送气压力: 0.05~0.15 MPa。

将喷射成形制得的复合材料坯料, 部分经线切割制成扫描电镜试样观察 WC 颗粒的变化, 部分经热处理后制成扫描电镜试样, 热处理制度如下:

- (1) 退火: 1123K, 4h  $\rightarrow$  1023K, 4h  $\rightarrow$  炉冷;
- (2) 淬火: 873K, 20<sub>min</sub>  $\rightarrow$  1123K, 20<sub>min</sub>  $\rightarrow$  1393K, 2<sub>min</sub>  $\rightarrow$  油淬;

<sup>\*</sup> 自然科学基金资助项目。

<sup>\*\*</sup> 张丽英, 55岁, 女, 副教授, 从事粉末冶金教学和科研开发。

收稿日期: 1997.11.12

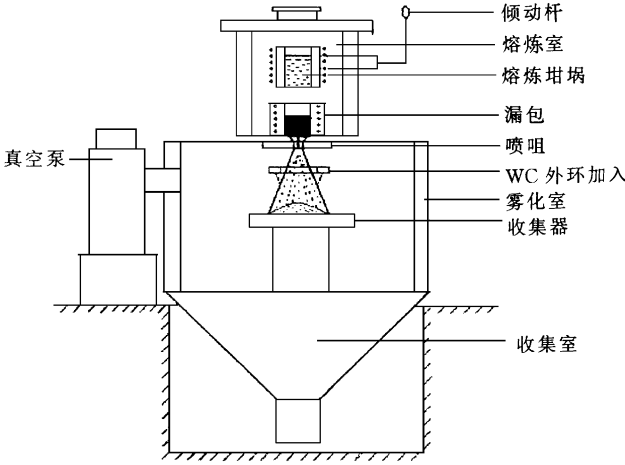


图1 喷射成形制备复合材料设备示意图

(3) 回火:833K, 1h→炉冷, 三次。

为了研究 WC 颗粒的变化对复合材料力学性能(主要是硬度)的影响,同时对 WC 颗粒的显微硬度和复合材料的宏观硬度进行了测定。

3 实验结果与分析

3.1 WC 颗粒植入效果

图2、图3为外环式加入法制得的 WC 含量不同的复合材料的显微组织照片。

由图2~3可以看出 WC 颗粒植入高速钢基体后,主要分布在晶粒及晶界内。这是由增强颗粒与凝固前沿之间存在的物理和化学作用所致。有关文献<sup>[4]</sup>曾报导,在某些条件下

颗粒将会被正在推进的液固界面排斥,出现颗粒排斥效应,凝固后颗粒偏聚在金属液最后凝固的区域,形成所谓的“未捕获”状态。在适当条件下,颗粒又可能被固液界面捕获,凝固后均匀分布在晶粒内部。由图3可看出, WC 颗粒在晶内和晶界分布较为均匀,说明 WC 颗粒在凝固过程中被凝固前沿所捕获。这种捕获机制不能用传统的四种判据,即热力学、临界速度、热传导和热扩散判据来解释<sup>[5]</sup>。针对喷射沉积过程中合金凝固时的缺点,本文提出另外一种解释:喷射成形过程中,由于合金在沉积时其微区的冷却条件相差较大,可能同时出现等轴晶、胞晶或枝晶等

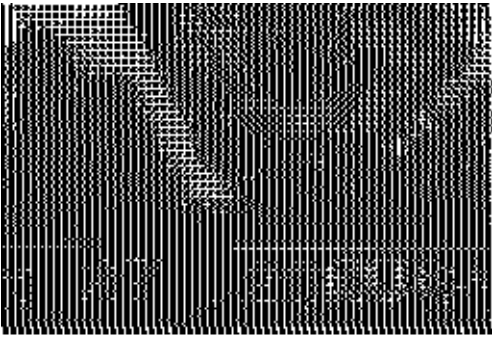


图2 WC(1~5%vol) MMCs 的显微组织

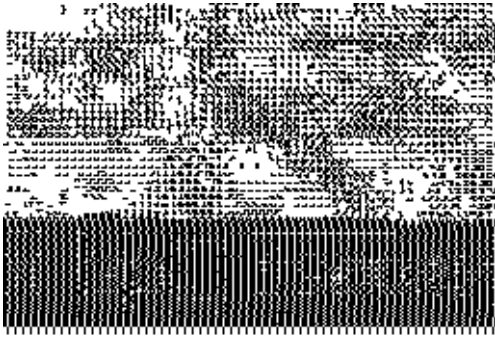


图3 WC(60~70%vol) MMCs 的显微组织

多种生长方式,而且凝固是多方向的,因此液固界面生长方向与颗粒移动方向相交的几率增大,在这种情况下,液固界面会同大多数移动的颗粒相遇,颗粒或者被界面捕获而留在晶内,或者被晶臂卡住而嵌在晶间,从而促进了 WC 颗粒在合金中的宏观均匀分布。另外,液相薄膜对颗粒间的浸润和分离作用,也是捕获及均匀分布的必要条件。

3.2 WC 颗粒的形貌变化

由图2、图3和图4对比可以看出,复合材料中的 WC 颗粒相对于原始 WC 粉末的颗粒发生了很大变化。WC 颗粒尺寸已由原始的 1.4  $\mu\text{m}$  变成 2~6  $\mu\text{m}$ 。WC 的颗粒形貌也由原始不规则的碎石状变成具有规则外形的 WC 颗粒。这种规则的 WC 颗粒具有两种形态:当基体中 WC 颗粒的含量较少时(图2),WC 颗粒外形为未平直化的近球状;当基体中 WC 含量较高时(图3),WC 颗粒几乎都发生了平直化(多棱镜状),颗粒边界出现明显的直线段和尖角。这是由 WC 颗粒在基体中的溶解-析出作用所决定的<sup>[6]</sup>。

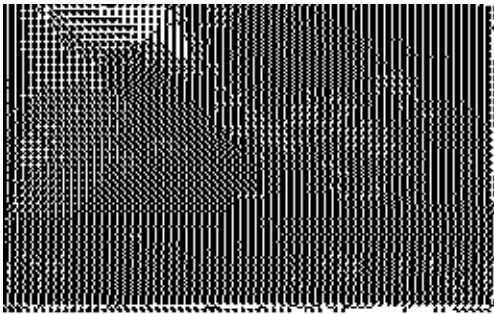


图4 原始 WC 颗粒形貌

进一步观察发现,在沉积态合金及回火态合金中,WC 颗粒之间存在一种“桥接”现象,如图5所示。这种现象是由于 WC 颗粒局部溶解入高速钢基体,在随后的冷却过程中将以含 W 的复式碳化物重新沉淀析出,其析出方式一种是独立成核分布在基体中,另一

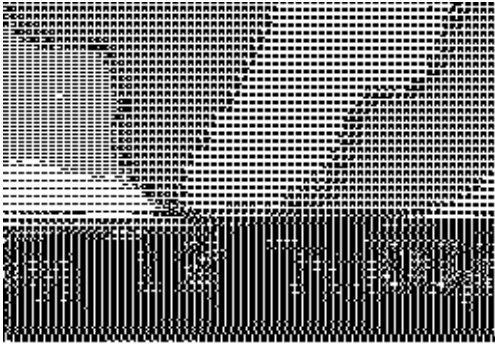


图5 回火态 MMCs 的显微组织

种则是依附在尚未溶解的 WC 颗粒上,通过原子扩散沉淀析出长大,其结果往往会造成邻近 WC 颗粒相互毗连,从而产生这种“桥接”现象。

图5为回火态 MMCs 颗粒增强高速钢基复合材料的 SEM 照片。由于高温回火的影响,大部分 WC 颗粒“桥接”现象比较严重。但 WC 颗粒仍表现出平直化和未平直化两种状态,在 WC 颗粒周围的基体中合金元素的分析结果如表2所示。

从表2可看出无论是 WC 颗粒与钢基体的相界面处,

表2 不同形态 WC 颗粒周围基体中合金元素成分分析(atm%)

合金元素		W	Mo	Cr	V	Fe
平直化	相界面	8.107	1.576	1.252	4.714	84.352
	颗粒 基体	3.108	0.860	0.567	4.064	91.329
未平直化	相界面	3.848	1.510	0.567	4.040	90.035
	颗粒 基体	2.767	1.036	0.698	3.835	91.664

还是在 WC 颗粒周围基体中,平直化 WC 颗粒附近的 W 含量均高于未平直化 WC 颗粒附近的含量,这表明 WC 颗粒附近基体中 W 的含量,即 WC 颗粒的局部溶解程度是影响 WC 颗粒形貌的一个重要因素。

3.3 WC 颗粒的成分变化

图6为沉积态复合材料中 WC 颗粒成分分析的显微组织照片。其 SEM/EDX 分析结

果如表3所示。从中可看到随着测定距离离开 WC 颗粒中心, W 元素的含量呈明显的下降趋势, 特别是在 WC 颗粒与基体的界面处, 而 Fe 元素的含量则正好相反, 越靠近颗粒

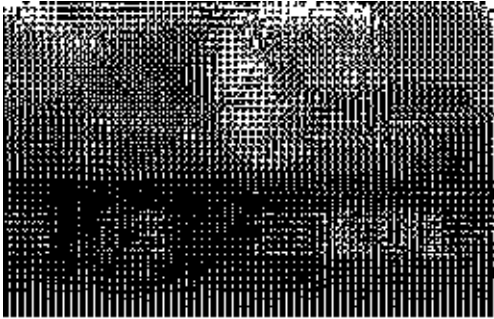


图6 WC 颗粒成分分析显微组织

表3 沉积态 WC 颗粒成分分析结果( atm%)						
合金元素	1	2	3	4	5	6
W	59.759	40.711	36.880	41.107	6.631	4.223
Mo	1.328	2.921	3.808	1.949	1.334	1.269
Cr	1.863	3.241	3.741	3.205	3.980	3.262
V	0.755	1.745	1.871	1.899	1.067	1.064
Fe	36.303	51.381	53.701	51.840	86.988	90.183

心部, 其含量越低, 在相界面处也存在着一个急剧变化。相比之下, Mo、Cr、V 等合金元素的分布较为均匀, 但其中 WC 颗粒上 Mo、V 的含量还是明显高于基体中的含量, 而且成分分析表明在界面上 Mo 含量最高, 而 Cr 元素的含量在颗粒中和基体中几乎相等。

应当指出, 一般在大的 WC 颗粒上存在的白亮区( 图6), 称之为“白斑”。由成分分析结果可知, 在“白斑”内 W 元素的含量要高出颗粒中其它部位约20%( 原子), 而 Mo、Cr、V、Fe 等元素的含量都低于其它点。这种现象在文献[3]中已进行了详细的报导。

另外, 对回火态 MMCs 中 WC 颗粒的形貌和成分分析表明, WC 颗粒仍保持有平直化和未平直化两种形态, 其元素分布规律与沉积态相同。

3.4 WC 增强颗粒的植入对复合材料硬度的影响

为了研究 WC 颗粒的植入及其变化对复合材料力学性能的影响, 试验中对复合材料的硬度进行了测定, 同时对比测定了喷射成形高速钢和铸锻高速钢的硬度, 结果如表4所示。

表4 不同材料硬度测定结果

宏观硬度( HRc)			WC 颗粒显微硬度( Hv)		
WC 颗粒增强 MMCs ( WC>50%wt)	沉积态	70~70.5	WC 颗粒增强 MMCs ( WC>50%wt)	沉积态	1054~1390
	回火态	70.5~71		回火态	1148~1410
喷射成形高速钢		66.5~67	部分 Fe-Ni 代 Co 硬质合金		1094~1507
铸锻高速钢		64.5~65	新型 Fe-Ni-WC 硬质合金		1147~1489

可以看出 WC 颗粒( > 50wt %) 增强 MMCs 的硬度明显高于喷射成形高速钢和铸锻高速钢。MMCs 的宏观硬度的上升主要有两方面的原因: 一是增强颗粒对基体的应变约束, 提高了基体抵抗外加载荷的能力; 另一方面是由于 WC 本身具有较高的显微硬度和高的弹性模量<sup>[7]</sup>。

必须指出的是, 在制备 MMCs 的过程中, WC 颗粒在成分和结构类型上都发生了

很大的变化。透射电镜分析表明, 原始 WC 已转变成 M<sub>6</sub>C 和 M<sub>4</sub>C 两种碳化物<sup>[8]</sup>, WC 颗粒的这种转变必然导致其显微硬度的变化。试验中测定了 WC 颗粒在沉积态和回火态的显微硬度, 同时对比测定了部分 Fe-Ni 代 Co 硬质合金和新型 Fe-Ni-WC 硬质合金中 WC 颗粒的显微硬度。可以看到, MMCs 中的 WC 无论是沉积态还是回火态, 其显微硬度都低于原始 WC, 这是由于 WC 的转变产

物  $M_6C$  和  $M_4C$  的显微硬度较低造成的<sup>[3]</sup>。但是通过对比硬质合金中 WC 颗粒的硬度测试结果,发现 MMCs 中 WC 的显微硬度与硬质合金中并没有明显的差异。这说明虽然 WC 的物质结构类型在喷射沉积过程中发生了转变,但其转变产物仍保持有较高的显微硬度,其相对显微硬度并没有明显的下降。WC 颗粒的这种转变特点,是 WC 颗粒能够使 MMCs 复合材料具有高硬度的一个重要因素。

4 结论

(1) 沉积态 WC 颗粒增强 MMCs 中 WC 颗粒具有两种形态;一种是发生平直化的颗粒;另一种是未发生平直化的颗粒。这种形态的不同取决于 WC 颗粒的体积分数及溶解析出过程的完整性。

(2) 沉积态 WC 颗粒增强 MMCs 中 WC 颗粒成分发生了很大变化,固溶了较多的合金元素,特别是 Fe。这是由复式碳化物的析出特性所决定的。

(3) 回火态 WC 颗粒增强 MMCs 中 WC 颗粒的形态和成分与沉积态相比,没有发生明显的变化。

(4) WC 晶形转变后显微硬度并没有发

生明显的下降,复合材料的硬度得到明显的提高。

5 参考文献

1 吴成义,张丽英. 喷射成形高速钢显微组织和性能. 北京科技大学学报,1994,16( 5) :409

2 张丽英,田海舸,黄倬,吴成义. 超声雾化沉积 WC 颗粒增强高速钢基复合材料的制备. 北京科技大学学报,1997,19( 6) :595

3 张丽英,黄倬,田海舸,吴成义. WC 颗粒在喷射成形高速钢复合材料中溶解-析出机理. 北京科技大学学报,1997,19( 6) :599

4 M· Gupta· F· Mchamed, E· Iavemia· Metall· Trans· ,1992:A 23:831

5 陈国良. 粉末雾化喷射沉积直接成形技术( 研究报告) . 北京科技大学,1993. 15( 3) :305

6 Zhang Liying, Huang Zhuo, Tian Haige, Wu Chengyi· High Speed Steel and WC Particle-Reinforcede Composites Produced by Spray Forming· Journal of University of Science and Technology Beijing,1997,4( 4) :47

7 《合金钢钢种手册( 合金工具钢、高速工具钢)》. 冶金工业出版社,1993

8 黄倬. 喷射成形制备 WC 颗粒增强高速钢基复合材料中颗粒行为的研究. 北京科技大学硕士论文集,1997

欧洲汽车粉末冶金零件应用水平预测

据有关人士预测,欧洲汽车粉末冶金零件应用水平将接近目前水平( 7kg/辆) 的4倍,达27kg/辆,但须满足三项条件:

1. 粉末冶金制造工艺的总成本少于与其竞争工艺总成本的70%。

2. 粉末冶金零件的强度与锻造高强钢相近( 例如 DIN 16MnCr5) 。

3. 粉末冶金零件尺寸精度可达 IT5。

汽车发动机和变速箱是粉末冶金零件最有发展潜力的领域。为了使粉末冶金零取代传统工艺制造零件,必须继续改善其力学性能,尤其是提高密度。三十年来,粉末冶金零件密度正从6.6g/cm<sup>3</sup> 提高到7.4g/cm<sup>3</sup>,甚至达7.5g/cm<sup>3</sup> 以上。尺寸精度是提高汽

车粉末冶金零件应用水平的另一个关键、目前其精度为 IT7,在下一个十年期间可达 IT5。

欧洲汽车粉末冶金零件应用水平( 单位 kg/辆)

	已有零件		新零件	总计
	现在	将来增长		
阀系统	1.9	1.2	1.7	4.8
发动机	0.6	0.3	5.8	6.7
变速箱	1.4	1.0	5.1	7.5
驱动系统	0.1	0.1	2.3	2.5
转向系统	0.6	0.3	1.2	2.1
悬挂系统	0.8	0.1	0.1	1.0
底盘	0.9	0.4	1.1	2.4
总计	6.3	3.4	17.3	27.0

( 本刊通讯员摘自 MPR· 1998. 1)

Wu Enxie Qu Xuanhui (National Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha, 410083), China, V 16, No. 2, 1998, 97~100

The thermal debinding of low molecular weight components (LMWC) in cemented carbide's extruding compacts and its debinding mechanism have been studied. The LMWC were almost totally removed at 240°C, the retained substances (about 5 wt %) with the copolymer will be removed at more high temperature. In the new binder systems, the main LMWC components may exist in a independent phase. Only about 5wt % of it exists as the mixture of polymer A and LMWC.

Key words: cemented carbide, extrusion, binder, thermal debinding

#### Pre-heat Treatment PREP FGH<sup>95</sup> Powders

Niu Liankui, Zhang Yingcai (Central Iron & Steel Research Institute MMI), China V 16, No. 2, 1998, 101~107

The effect of various pre-heat treatments (950~1150°C) on the surface and inside microstructure of the PREP FGH<sup>95</sup> powder-particles has been studied. The results show that during pre-heat treatment, the microstructure of the powder particles may be more homogenized and the nonequilibrium carbides (MC) can be transformed into stable carbides (MC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C).

Key words: PREP FGH<sup>95</sup>, Pre-heat treatment

#### Behavior of WC Particles of WC Particle-Reinforced High Speed Steel Composites

**Fabricated by Spray Forming** Zhang Liying, Huang Zhuo, TIAN Haige, Wu Chengyi (University of science and Technology Beijing, Beijing 100083 China, General Research Institute for Non-ferrous Metal, Beijing 100008) Wu Qinghua (Institute of Agriculture Mechanizing China, Beijing 100083), China, V 16, No. 2, 1998, 111~115

The changes of morphology and composition of WC particles in the WC particle-reinforced M<sup>2</sup> high speed steel composites fabricated by spray forming were studied. The results shows that the morphology and the composition of WC particles have been changed considerably, while the micro-hardness has not been decreased obviously. The hardness of WC particle-reinforced MMCs is appreciably higher than that of the high speed steel made by spray forming, casting or forging process.

Key words: spray forming, WC particle-reinforced high speed steel

**Investigation of High-Chromium Iron-Based Sintered Material** Wang Caide, Cao Shunhua (Central-South University of Technology, Changsha, 410083), China, V 16, No. 2, 1998, 116~118

The process technology and properties of Fe-13Cr-1Mo-(1.8~4.0) C material have been studied. The results show that sintering densification can be completed at 1160°C~1260°C in vacuum. Density of this material is above 7.3g/cm<sup>3</sup>, and its quenching hardness is more than 76 HRA.

Key words: high-chromium iron-based sintered material