复合材料学报 第19卷 第2期 4月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 2 April 2002

文章编号: 1000-3851(2002)02-0041-04

WC/钢基复合材料奥氏体化后的硬化效应及微观机理

杨瑞成[1], 师瑞霞[1], 王 晖[1], 王军民[2]
(1. 甘肃工业大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 国家电力公司西安热工研究院, 西安 710032)

摘 要: 研究了碳化钨(WC)增强钢基复合材料经980 ℃～1240 ℃范围高温奥氏体化后的淬火硬化效应,发现此材料具有显著的淬火硬化效果(68 HRC)及良好的抗回火稳定性。研究了材料组织中大块硬质相,WC聚集区及基体显微硬度($HV_{0.05}$)的变化以及与宏观洛氏硬度之间的关系。最后,从材料科学及合金电子论角度得出了复合材料的超高硬度是来自W,Mo等含碳结构单元构成的强大马氏体基体及大体积比例分布的硬质相的贡献。

关键词: WC/钢基复合材料; 硬质相; 钢基体; 奥氏体化; 硬化
中图分类号: TB111.57 **文献标识码:** A

HARDENING EFFECTS AND MICRO-MECHANISMS OF WC/STEEL MATRIX COMPOSITES AFTER AUSTENIZATION

YANG Rui-cheng[1], SHI Rui-xia[1], WANG Hui[1], WANG Jun-min[2]
(1. College of Material Science and Engineering, Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Xi'an Thermal Power Research Institute of State Power Corporation, Xi'an 710032, China)

Abstract: The hardening properties of carbide (WC)-reinforced steel matrix composites after austenization between 980 ℃～1240 ℃ have been investigated. It has been found that the tested material has a remarkable hardening effect, 68HRC, and tempering resistance. The present work has measured the micro-hardness ($HV_{0.05}$) of the massive hard phase, WC aggregated and matrix in the material microstructures and studied the relationship between the micro-hardness ($HV_{0.05}$) and macro-hardness(HRC). From materialogy and alloy electron theory, the highly hardening effect comes from the contributions of the strong martensite matrix containing carbon structure units with W, Mo, etc and numerous hard phases.

Key words: WC/steel matrix composite; hard phase; steel matrix; austenization; hardening

碳化物颗粒增强钢基复合材料属于金属基复合材料(MMCS),它以难熔金属的碳化物微细粒子为增强相(亦可称为硬质相),以合金钢作为基体(亦起粘接相的作用),经粉末冶金方法复合而成的一类新型材料。近年,国内外总的发展趋势是硬质相多样化(WC, TiC, VC及TiN等)、微细化(～1 μm)、相成分的明显拓宽(硬质相比例变动范围为10 %～94 %)及热等静压等致密化工艺的应用[1～3]。与一般的有色金属基(Al基, Mg基及Zn基等)复合材料不同,它的合金钢基体具有优良的可热处理性,使材料具有高强度、高耐磨性的基本性能特征。本文作者侧重研究材料高温奥氏体化后的硬化效应与特征,并从材料学及合金电子论的角度分析其硬化的微观机理。

1 试验材料及方法

试验材料是由40 %的碳化钨粒子(≤10 μm)与原料金属粉末(Fe, Cr, Ni, Mo等)及碳粉(W_C为0.5 %～0.6 %)球磨、混合、制坯,再经1250 ℃氢气保护下液相烧结而成。烧结后的退火工艺为

收稿日期: 2000-06-15; 收修改稿日期: 2000-12-11
基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(ZR-96-061)
作者介绍: 杨瑞成(1946),男,教授,博导,主要从事材料微观结构性能及新材料开发的研究。

表 1　试验材料不同温度奥化淬火态的洛氏硬度(5 ? 0)和显微硬度值(5 $C_{0.05}$)

Table 1　The Rockwell(5 ? 0) and micro hardness(5 $C_{0.05}$) of the tested material in different austenizing temperatures

Austenizing temperature/ ℃	Annealing	980	1020	1040	1060	1100	1140	1190	1240
Matrix hardness	331	890	936	883	935	1050	1003	1130	980
WC aggregate hardness	765	1027	1290	1402	1389	1489	1437	1270	1334
Massive WC hardness		1679	1726	1687	1631	1779	1724	1651	1442
Rockwel hardness		68. 5	68. 3	68. 3	68. 0	68. 0	68. 0	68. 2	64. 3

表 2　不同温度回火的硬度值对比(5 ? 0)

Table 2　Comparison of hardness for different tempering temperatures (5 ? 0)

Tempering temperature/ ℃	Quenching	200	250	300	350	400	450	500
WC/ steel hardness	67. 2	65. 8	63. 8	61. 3	60. 9	58. 6	56. 6	56. 2
5CrNiMo hardness	60. 0	59. 1	55. 2	52. 8	50. 0	48. 3	46. 0	44. 8

表 3　多次回火的硬度值对比(550℃, 每次 10 min)(5 ? 0)

Table 3　Comparison of hardness for multi-tempering (550℃, 10 minutes per time)

Cycling times	0	1	3	6	10	15
WC/ steel hardness	63. 4	56. 5	55. 4	54. 6	54. 0	53. 0
Cr12MoV hardness	62. 2	56. 3	51. 1	48. 5	46. 7	46. 0

860 ℃加热 4 h, 再 710 ℃4 h 等温后炉冷, 退火硬度为 33 HRC～35 HRC。材料的后续热处理包括 980℃, 1020℃, 1040℃, 1060℃, 1100℃, 1140℃, 1190℃及 1240℃系列温度加热并淬火(油冷)。测量其洛氏硬度与显微硬度, 并进行显微组织的观察比较。对部分硬化状态的试样进行了200℃～550℃的系列回火试验, 并与常规模具材料 5CrNiMo, Cr12MoV 作对比。

硬化组织马氏体基体的合金价电子结构计算采用固体与分子经验电子理论(余氏理论)的键距差法[6, 7], 根据计算结果, 可分析马氏体内键的类型及键强大小等。

2　试验结果

2. 1　硬化情况

WC/ 钢基复合材料的宏观硬度(HRC) 与显微硬度(H $V_{0.05}$) 的结果见表 1, 图 1～图 2。与 5CrNiMo 及 Cr12MoV 的对比见表 2～表 3。表中数据表明, WC/ 钢基合金奥化淬火态的硬度可高达 68HRC, 抗回火性能明显优于 5CrNiMo(其成分与试验材料的钢基体比较近似) 及 Cr12MoV(是一种典型的高硬度、高耐磨性的高合金模具钢)。

2. 2　组织特征

WC / 钢基复合材料的退火组织的一个显微特

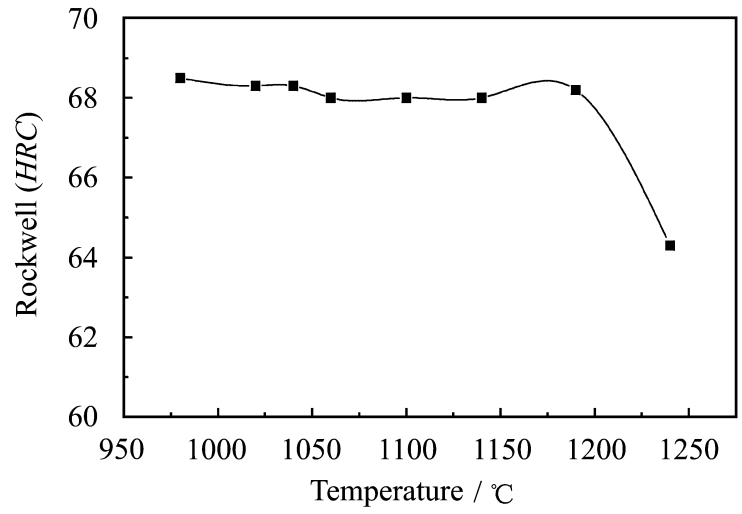

图 1　WC/ 钢基合金不同温度淬火后的洛氏硬度变化

Fig. 1　Rockwell hardness of WC-steel matrix alloy in various quenching conditions

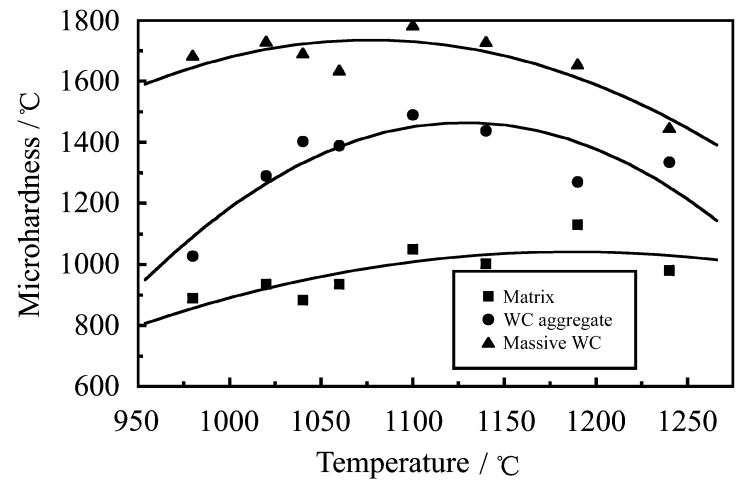

图 2　WC/ 钢基合金淬火态微观组成单元的显微硬度

Fig. 2　Micro-hardness of WC-steel matrix alloy

色是中等倍率下的“白区”与“暗区”的相间分布[4], 其实“白区”为大块硬质相的集中分布区, “暗区”则是大量细小碳化物的群集(图 3)。奥化淬火后由于细小碳化物的溶解, 明暗区不太分明, 1020 ℃以上差别即消失。整个奥化淬火组织为马氏体基体上分布着不同尺寸的硬质相(图 4)。

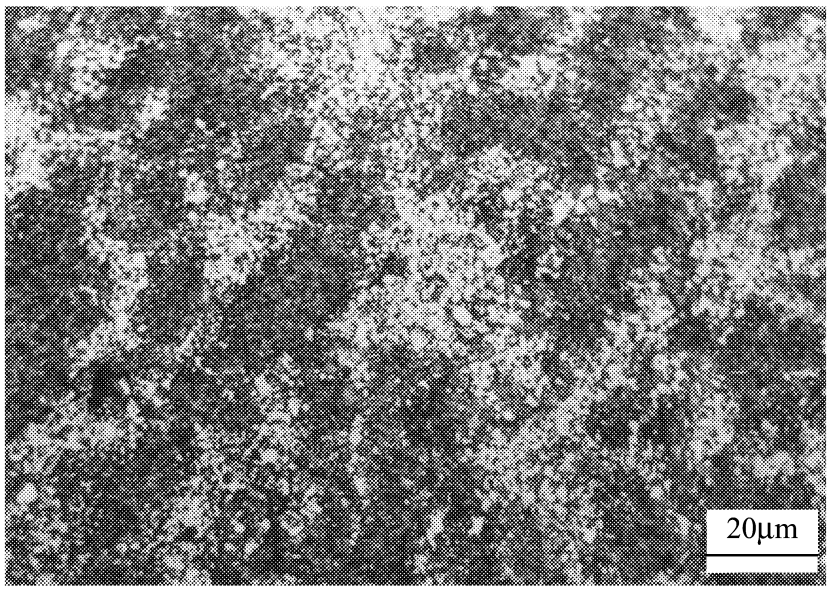

图 3 WC/钢的退火组织

Fig. 3 Annealing microstructure of WC-steel matrix alloy

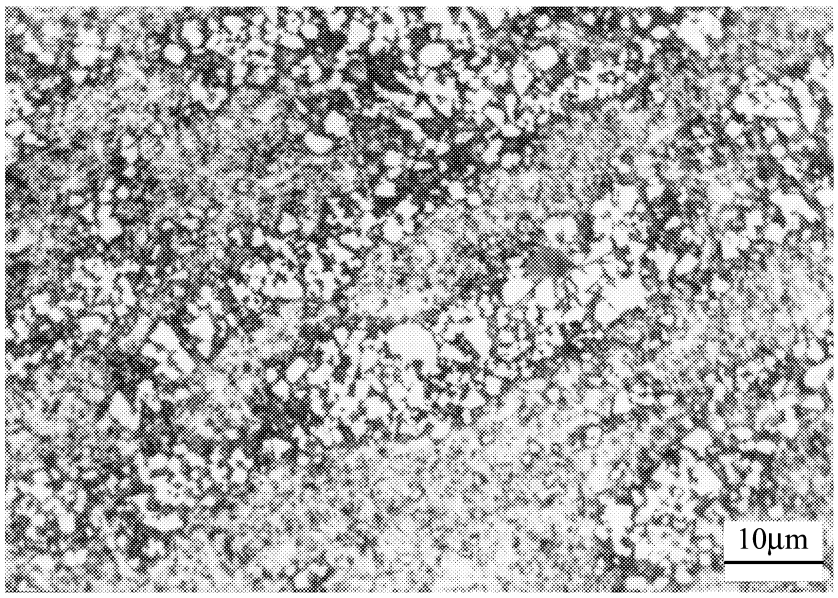

图 4 WC/钢 1020℃奥化油淬组织

Fig. 4 Quenching microstructure of WC-steel matrix alloy in oil

3 分析与讨论

3.1 材料组成单元的显微硬度与宏观硬度的关系

从表 1 的数据可以看出, 大块硬质相的显微硬度基本保持恒定, 只是极高奥化温度的 1240 ℃试样的测量值偏低, 显然是由于周围支撑基体软化的缘故(残余奥氏体增多, 基体硬度下降)。硬质相聚集区的 HV 数值实际上是中小碳化物颗粒与基体抵抗塑性变形的综合效果, 它的显微硬度范围位于大块硬质相与基体 HV 数值的之间, 显然这是合理的。所测基体的 HV 数值看来偏高一些, 这是因为硬度测试有个作用体积问题。最后, 如果将这三种组分的显微硬度值与材料的洛氏硬度值相对照, 可见变化趋势是相似的。WC/钢基合金试验材料的宏观洛氏硬度正是这类颗粒增强复合材料微观组成单元上显微硬度的综合反映。

3.2 硬化效应的材料学分析

试验材料奥化淬火后的组织特征是马氏体基体上分布着大量的硬质相。基体的高强度是抵抗塑性变形的基本要素。而且, 数量众多、大小不同的硬质相对于基体内塑性变形产生的约束及区域性封锁效应使金属的滑移带的扩展受阻, 有效滑移距离大为缩短, 难以形成明显的塑性变形。加之硬质相本身的高硬度(HV1500 以上), 因此使得试验材料淬火后获得非一般钢材所能达到的超高硬度, 显示出这类碳化物增强颗粒复合材料明显的附加硬化效应: 5 HRC～8 HRC。必然具有优越的耐磨性能。我们曾用试验材料制作冲压模具, 刃磨寿命为原 Cr12 型模具的 10 倍以上。

3.3 硬化效应的电子理论分析

钢基体内主要含有 Fe, C, Cr, Mo, Ni 等元素, 尚有硬质相高温溶入的部分 W。按照余氏理论[6]并考虑元素之间化学亲和、相聚或分离的倾向, 可以确定马氏体基体可由不含碳结构单元 T-Fe, T-Fe-Ni 和一元含碳单元 Fe-C, Fe-C-Cr, Fe-C-Mo, Fe-C-Ni, Fe-C-W 及二元含碳单元 Fe-C-Cr-Mo, Fe-C-Cr-Ni, Fe-C-Mo-Ni, Fe-C-Cr-W, Fe-C-W-Mo, Fe-C-W-Ni 共 13 种结构单元组成。根据试验材料钢基体的成分, 马氏体的 W_C 约为 0.4 % 。由此可以算出一系列的价电子结构特征参数(表 4)。其中 n_T(T= A, B, C)是相应结构单元中二原子间不可忽略键上的共

表 4 马氏体基体的价电子特征参数(0= 0.40 %)

Table 4 The characteristic valence electron parameters of martensite matrix

Structure unit	Hybrid level	n_A	E_A (kJ · mol^{-1})
T-Fe	Fe^{8}	0.3824	10.7417
T-Fe-Ni	Fe^{8} Ni^{8}	0.4921	10.4529
Fe-C	Fe_{I}^{10} Fe_{II}^{10} Fe_{III}^{9}	0.9426	35.1716
Fe-C-Cr	Cr^{18} Fe_{II}^{13} Fe_{III}^{9}	1.4646	67.5876
Fe-C-Ni	Fe_{I}^{11} Fe_{II}^{10} Ni^{10}	0.9518	35.8929
Fe-C-Mo	Mo^{15} Fe_{II}^{17} Fe_{III}^{15}	2.7285	141.9462
Fe-C-W	W^{16} Fe_{II}^{16} Fe_{III}^{15}	2.6934	162.6441
Fe-C-Cr-Mo	Mo^{8} Cr^{8} Fe_{III}^{14}	1.3890	70.1929
Fe-C-Cr-Ni	Cr^{15} Fe_{II}^{13} Ni^{12}	1.4494	66.8652
Fe-C-Mo-Ni	Mo^{13} Fe_{II}^{16} Ni^{14}	2.3743	122.3614
Fe-C-W-Ni	W^{4} Fe_{II}^{17} Ni^{17}	2.4367	145.2856
Fe-C-Cr-W	W^{4} Cr^{7} Fe_{III}^{15}	1.1147	64.0818
Fe-C-W-Mo	W^{8} Mo^{6} Fe_{III}^{16}	1.5192	88.4218

价电子对数, n_A 为最强健,因此 n_A 可代表结构单元主键络的强弱(原子结合能力的大小),又可表示形变阻力的大小,是结构单元的一个特征值。E_A 为主键键能,反映原子结合的强弱。由表 4 可以看到 Ni 溶入 T-Fe 后,使 n_A 增加,即强化了 T-Fe。合金元素的存在,使含碳单元的 n_A, E_A 均明显增大,尤其是碳化物形成元素的作用明显,如 Fe-C-Mo 单元中,主键的 n_A, E_A 值由于 Mo 的加入分别从 0.9426, 35.1716增大到 2.7285, 141.9462。由于硬质相/基体交互作用所产生的部分硬质相的溶解[5], W, C 进入基体,形成一元及二元强大的含 W 结构单元及更多的含碳单元,使基体进一步得到强化。并且由于众多强键的存在,基体的强化效果可以维持到更高温度,因此可获得更好的抗回火性能(表 2～表 3)。

因此, WC/钢基合金的超高硬度是多元合金化的基体与大量硬质相共同作用的结果。从固体与分子经验电子理论分析的结果来看,碳及其它合金元素使马氏体基体含有大量均匀分布的强大的 Fe-C, Fe-C-Me^X 和 Fe-C-Me^X-Me^Y 结构单元;同时,即使在不含碳单元中,存在着比 T-Fe 强的 T-Fe-Ni 单元。以上均使钢基体得以大大强化,加上大量硬质相碳化物的存在(WC 可达 HV1780 以上),形成了该合金的超高硬度。

4 结　论

(1) WC/钢基复合材料在 980℃～1100℃奥化淬火后均能获得细马氏体组织,淬火态硬度高达 68HRC。显示出比典型中碳多元合金钢(5CrNiMo)及高碳高合金钢(Cr12MoV)优越得多的抗回火性能。

(2) 淬火状态大块硬质相的显微硬度基本稳定在 1650HV～1750HV, WC 聚集区显微硬度在 1000 HV～1500 HV 范围变动,其数值位于基体硬度的测量值(800 HV～1000 HV)与大块硬质相 HV 值的之间。宏观洛氏硬度是材料的三类微观组分显微硬度的综合反应。

(3) 碳化钨增强颗粒复合材料的超高硬度主要归于高强度的钢基体和大体积比例分布的硬质相这二者的综合贡献。按照价电子结构分析结果, W, Mo, Cr, Ni 及 C 的存在,既强化了 T-Fe 单元,又形成了多种类型强大的含碳结构单元。构成了高强度、高硬度基体对于硬质相的坚强支撑,导致了强烈的硬化效果与抗回火稳定性。

参考文献:

[1] 王洪海. 硬质颗粒钢基复合材料[J]. 硬质合金, 1993, 10(3): 169- 173.

[2] Chagnon F. Wear resistance of PM Fe-Cu-C materials containing steel-TiC particles [J]. International Journal of Refractory and Hard Metals, 1988, 7(1): 29- 33.

[3] She Zhenhui. Influence of compositions of TiC-WC solid solution on microstructure and properties of cemented carbide [J]. International Journal of Refractory and Hard Metals, 1988, 7(1): 34- 36.

[4] 杨瑞成. WC/钢基合金热处理状态的微观特征 [J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(3): 29- 33.

[5] 杨瑞成. 颗粒复合材料中硬质相(WC)与钢基体的交互作用 [J]. 金属热处理, 1998, 23(12): 7- 9.

[6] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论 [J]. 科学通报, 1978, 23(2): 217- 224.

[7] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 长春: 吉林科学出版社, 1993. 268- 278.