

等离子原位冶金复合碳化钨合金 组织特性与结晶机理研究

Microstructure and Crystallization Mechanism of
Composite WC Alloy Produced by
Plasma *In-situ* Metallurgy

王淑峰, 李惠琪, 迟 静, 李 敏, 柴 禄, 许 慧

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266510)

WANG Shu-feng, LI Hui-qi, CHI Jing, LI Min, CHAI Lu, XU Hui
(School of Materials Science and Engineering, Shandong University
of Science and Technology, Qingdao 266510, Shandong, China)

摘要: 采用等离子原位冶金技术得到了复合碳化钨合金。通过扫描电镜、X 射线衍射分析、硬度测试等手段对其微观组织、物相组成和结晶机理进行了研究。结果表明: 复合碳化钨合金的组织比较均匀, 硬质相主要为 WC, W_2C , Fe_3W_3C 和少量 Cr_7C_3 , 平均硬度 HRA 可达 84.2, 合金中的 WC 相显微硬度 $HV_{0.1}$ 可达 2636。高温液相熔体中, WC 的形核主要靠溶解扩散反应方式, 生长方式为以 (0001) 面为基面, 沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向的层片状堆叠方式生长, 最终成长为层片状三角棱柱空间结构, 晶粒最大能长到 $70\mu m$ 以上。

关键词: 等离子原位冶金; 复合碳化钨; 显微组织; 结晶机理

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)08-0072-05

Abstract: The composite WC alloy was prepared by plasma *in-situ* metallurgy. The microstructure, phases, hardness and crystallization mechanism were examined separately by SEM, XRD, hardness-testing devices. The results show that the microstructure of the sample is uniform, and the hard phases are WC, W_2C , Fe_3W_3C and a small amount Cr_7C_3 . The average hardness (HRA) of the alloy is 84.2, the average hardness $HV_{0.1}$ of the WC grains in the alloy is 2636. In the molten pool, dissolution and precipitation are the nucleation mechanism of the WC crystals. The growth pattern of WC is a layer-by-layer fashion by means of multi-layer stacking of (0001) basal along $\langle 0001 \rangle$ orientation to form a triangular prism shape, the largest WC grains can may grow to more than $70\mu m$.

Key words: plasma *in-situ* metallurgy; composite WC; microstructure; crystallization mechanism

WC 除用于制备硬质合金以外, 还用于表面强化领域, 目前主要研究采用激光熔覆技术^[1-3]或采用等离子熔注技术^[4]在钢铁零件表面熔覆或熔注包含 WC 颗粒的合金粉末来提高表面涂层的硬度和耐磨性。但是由于高能束流的作用, 在熔覆过程中 WC 颗粒很容易溶解形成合金碳化物, 并且纯 WC 和金属基体的浸润性也较差, 成形性不好。所以部分研究采用纯 W, Fe, Ni, C 等作为原料利用激光熔覆原位生成含碳化钨的表面强化涂层^[5,6], Minlin Zhong^[5]等研究发现只有在多层熔覆时在二次扫描重复加热的区域才能够生成 WC 颗粒, 表明只有在高温和一定保持时间下才能够形成适合 WC 生成的条件, 这就为利用等离子原位冶金法实现复合碳化钨合金的生产提供了可行性。等离

子能量转化效率高, 可迅速熔化高熔点金属, 并使熔池中的合金组分得到充分净化 and 均匀熔合, 对原料粒度及混合状态无特殊要求, 质量重现性和稳定性高^[7,8], 因此开展等离子原位冶金法复合碳化钨合金的研究尤为重要。

本工作采用等离子原位冶金技术制备了块体复合碳化钨合金, 克服了传统的气相还原碳化法生成粗晶 WC 难度大、周期长的缺陷, 实现了高效、短流程、低成本制备粗晶碳化钨复合材料。其主要特点是采用纯 W, Fe, Cr, Ni, C 等在等离子束流持续作用下形成高温熔体, WC, W_2C 等硬质相在高温熔体中原位生成, 这些硬质相和 Fe 基相的润湿性优良, 有效避免了复合材料中由于硬质相和基相结合不好而导致的材料破

坏,从而提高了复合碳化钨合金的使用性能。

1 实验方法

1.1 材料

用石墨和氧化铝制作等离子冶金坩埚。实验用等离子原位冶金原料为钨基合金粉末,化学成分(质量分数/%)为:65 W,7 Cr,3 Ni,8 C,余量为 Fe,粒度为 $50\sim 180\mu\text{m}$ 。

1.2 实验过程

冶金样品的制备在自制的等离子原位冶金设备上进行,以 Ar 气作离子气、保护气和送粉气,实验过程示意图如图 1 所示。实验参数:输出功率 20kW,电流 500A,离子束流直径 5mm,送粉气流量 $0.8\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,保护气流量 $1.2\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,离子气流量 $0.6\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。实验时底部的石墨坩锅接等离子电源的正极,等离子炬中的钨极接等离子电源的负极。等离子炬起弧后,同时送入合金粉末,这时粉末在等离子弧的高温下迅速熔化,进入下面的坩锅中形成熔池,当熔池达到一定的高度后,灭弧停粉,等冷却后破碎去掉坩锅外壳取出冶金试样。制备的试样尺寸为 $\phi 30\text{mm}\times 20\text{mm}$ 。

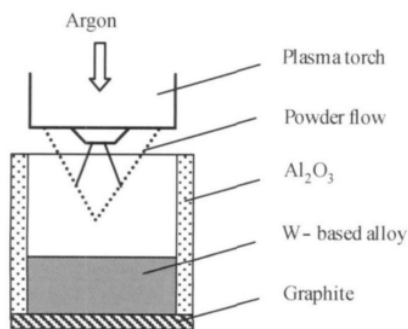


图 1 等离子原位冶金过程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the plasma
in-situ metallurgical process

1.3 样品的表征

用线切割分别从横截面和纵剖面截取分析用试样,镶嵌抛光后用 $10\text{gK}_4[(\text{Fe}(\text{CN})_6)]+10\text{gNaOH}+100\text{mLH}_2\text{O}$ 配成的混合溶液进行腐蚀,用 JXA-8230 型电子探针观察试样的微观组织;用 Tecnai 20U-TWIN 高分辨透射电镜分析相界面形貌,并获取晶粒的选区电子衍射花样;用 RUGAKU D/MAX2500 X 射线衍射仪测定相组成;用 HR-150A 型洛氏硬度计测定样品的洛氏硬度值;用 FUTURE-TECH FM-700 型维氏硬度计测试试样的显微硬度(载荷 100g,保持时间 10s)。

2 结果与讨论

2.1 复合碳化钨合金的物相分析

图 2 为等离子原位冶金试样的 XRD 分析结果,可知试样中的主要硬质相为 WC, W_2C , $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 和 Cr_7C_3 , (Fe, Ni) 相为黏结相。WC 的峰最强,可以定性得到 WC 相的量是比较高的。硬质相中,WC 和 W_2C 的硬度最高,其次是 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$,它们是硬质合金中的主要强化相。

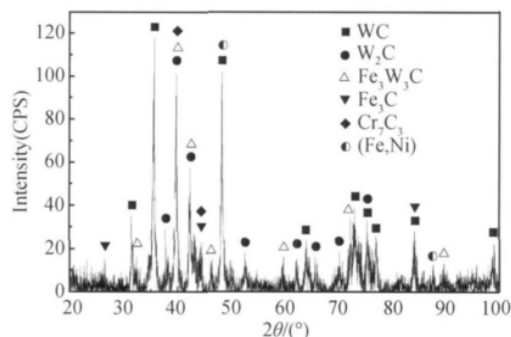


图 2 复合碳化钨合金的 XRD 分析结果
Fig. 2 The X-ray analysis result of the
block composite WC alloy

2.2 复合碳化钨合金的微观组织特征

图 3(a) 所示为等离子原位冶金试样的低倍背散射电子像,合金整体致密无裂纹及夹杂出现,仅有部分微小气孔存在。图 3(b) 是合金内部主要的显微组织形貌特征,可以看出合金中较均匀地分布着三角形和矩形规则形状的结晶,根据 XRD 分析和图 5(b) 的选区电子衍射分析,可以确定这种结晶即为 WC 颗粒;在背散射电子像中颜色衬度稍深一些的即为 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 晶粒;颜色最深的基体部分即是 Fe 基化合物相,它的硬度最小,在合金中作为黏结相存在。图 3(c), (d) 是 WC 颗粒典型的显微组织形貌,由于熔池中的反应是快速非平衡反应,所以 WC 颗粒有明显的颗粒级配,粒度范围一般在 $0.5\sim 40\mu\text{m}$ 之间,大颗粒能长到 $70\mu\text{m}$ 以上。

图 4 为参比样硬质合金 YG13C(中南大学粉末冶金厂)的显微组织形貌及 XRD 结果,可以看出, YG13C 中的硬质颗粒为纯 WC 相,颗粒大小在 $1\sim 4\mu\text{m}$ 之间,颗粒形貌为规则的三角形或矩形。

为进一步确认 WC 晶粒形貌,对复合碳化钨合金进行了透射电镜分析。图 5(a) 为试样中 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, WC 和 $\gamma\text{-Fe}$ 相交界面的透射电镜照片,可以看出,各晶粒之间界面洁净,说明在原位反应中基体和硬质相之间具有良好的润湿性;图 5(b) 是 WC 晶粒 $[101]$ 晶带轴

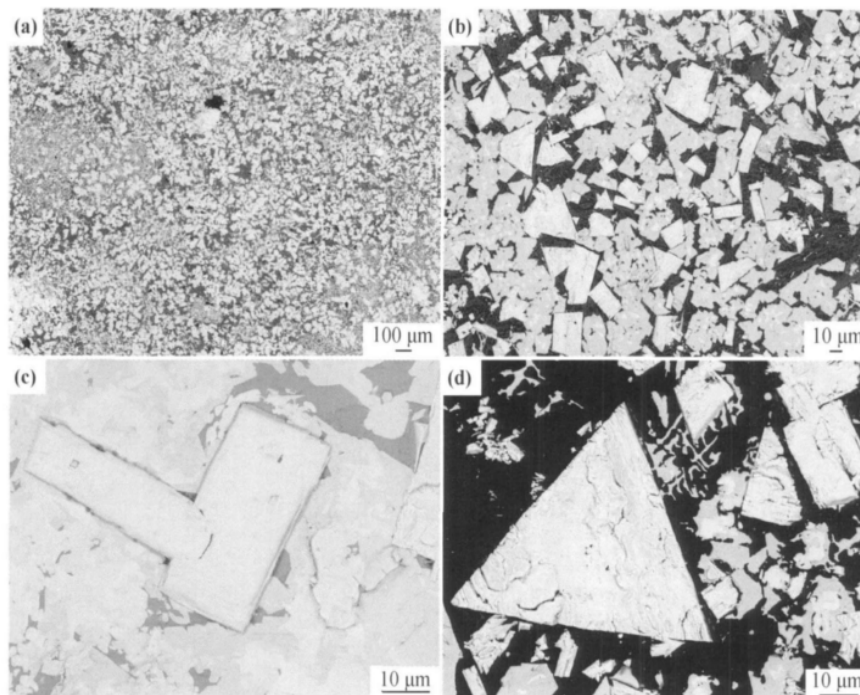


图3 复合碳化钨合金块体的组织形貌 (a)合金的低倍微观形貌;(b)合金内部主要组成相;
(c),(d)原位自生的 WC 颗粒的典型形貌

Fig. 3 Microstructure of the block composite WC alloy (a) low-magnification image of the alloy;
(b) the principal phases in the alloy; (c), (d) typical morphologies of *in-situ* synthetic WC grains

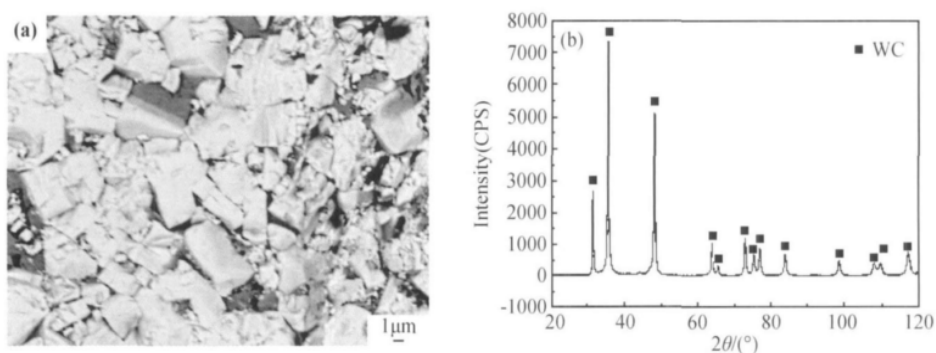


图4 参比样硬质合金 YG13C 显微组织形貌(a)和 X 射线衍射分析结果(b)

Fig. 4 Microstructure (a) and the XRD analysis result (b) of the reference sample, hard alloy YG13C

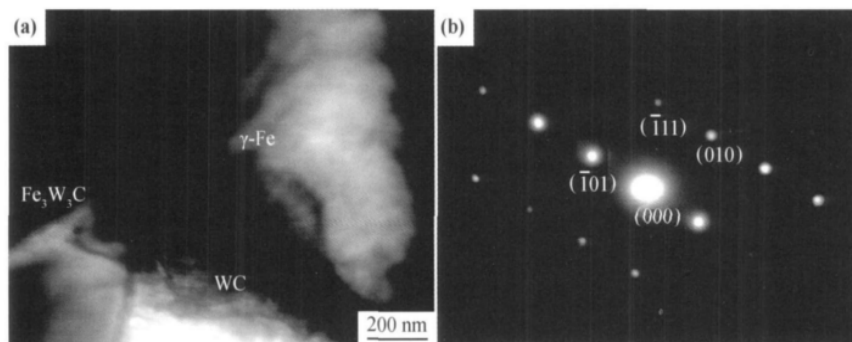


图5 复合碳化钨合金中三相交界区形貌(a)和 WC[101]晶带轴选区电子衍射图(b)

Fig. 5 TEM image of the $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, WC and $\gamma\text{-Fe}$ boundary area (a) and selected-area
electron-diffraction-pattern of WC [101] zone axis (b)

电子衍射花样,从而确认了反应过程中原位生成了 WC 晶粒。

2.3 复合碳化钨合金的硬度

原位冶金复合碳化钨合金的平均洛氏硬度 HRA 为 84.2 (在五个不同位置测试五次取平均值,3 次的结果再取均值),参比样粉末冶金生产的 YG13C 硬质合金的洛氏硬度 HRA 为 85.0。复合碳化钨合金的整体显微硬度 $HV_{0.1}$ 平均值为 1914。对 WC 相进行硬度测试发现,复合碳化钨合金中的 WC 相平均显微硬度 $HV_{0.1}$ 可达 2636,而 YG13C 试样平均显微硬度 $HV_{0.1}$ 为 2067。分析两个试样中 WC 相的显微硬度不同的原因,主要是由于复合碳化钨合金中的 WC 晶粒发育比较完整,另外,WC 晶粒能长成较大尺寸,而且内部缺陷较少,故其硬度可达较高值;而 YG13C 由于晶粒尺寸较小,另外从图 4 可以看到,硬质合金中的 WC 颗粒内部有较多缺陷存在,所以达不到其应有的硬度。

从图 3,4 可以看出,复合碳化钨合金试样中的 WC 颗粒尺寸更大,这种粗晶 WC 在合金块体中分布均匀且较密集,而且这种微观结构也显示出良好的硬度级配:较软的 Fe 基化合物作为基底,提供黏结相的作用;粗晶 WC 颗粒相硬度最高,在合金中是主要的耐磨相;Fe 元素、熔体中溶入的 W 元素及 C 元素反应生成的低熔点合金碳化物 Fe_3W_3C 硬度也较高,平均显微硬度 $HV_{0.1}$ 达到 1686,这种组织也具有较好的耐磨性能。复合碳化钨合金的均匀内部组织以及良好的硬度级配显示出优良的耐磨性能,在耐磨材料方面将具有良好应用前景。

2.4 碳化钨形核与长大机制探讨

等离子原位冶金熔池中晶粒的成核和生长是一个非平衡过程,熔体中的 Fe, Cr, Ni 等元素对 W 与 C 生成 WC 的反应以及 WC 晶粒的成核与长大都有比较大的影响。在等离子束流热量的持续供应下,等离子

原位冶金温度场比等离子表面冶金温度场要相对均匀得多,反应时间也比等离子表面冶金中的更长更充分,这就为 WC 的生成以及成核、生长提供了有利的热力学和动力学条件。

相对于传统粉末冶金 WC 硬质合金的制备方法,等离子原位冶金具有快速熔化、快速冷却凝固的特点,这种非平衡凝固特性使大部分 W 原子溶解后不能通过扩散达到整个熔体范围的均匀化,这部分 W 原子提供了很好的非均匀形核核心或基面从而快速外延生长。等离子束流的温度能到 2800°C 左右,在熔体中, W 和 C 的扩散系数差距较大(在 2785°C 时,扩散系数 D_W 和 D_C 分别为 1.57×10^{-5} , $5.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),根据碳化物的热力学生成自由能^[9]可知,在等离子束流高温下 W_2C 更容易生成,随 C 原子的进一步扩散, WC 晶体才能够进一步成核与长大。

碳化钨属于六方晶系,晶格常数 $a = 0.2906 \text{ nm}$, $c = 0.2837 \text{ nm}$, $c/a = 0.967$ 。WC 空间群为 $P\bar{6}m2$,这种非中心对称结构使得 WC 的各个晶面在生长中具有不同的生长速率,最终导致 WC 晶粒的底面在液态金属熔体中长大成近等边三角形的结构。图 6 是试样中 WC 晶体的成核与长大示意图,根据 Christensen^[10,11]等的研究,在 $\langle 0001 \rangle$ 方向的棱柱面中,截断因子 $r = \sum a_{\text{short}} / \sum a_{\text{long}}$, r 取值在 $0 \sim 1$ 之间。当 r 趋向于 0 时,WC 颗粒也就倾向于生长成三角形的底面。晶粒各个表面的生长速率跟各表面的表面能状态有关,在铁基熔体中, $\{10\bar{1}0\}$ 棱柱面的表面能比 $\{01\bar{1}0\}$ 棱柱面的表面能高得多,在生长过程中 $\{10\bar{1}0\}$ 面向外推进速率较快,最终会消失;而 WC 晶体厚度也同底面三角形的大小以及截断因子 r 有关,故生长过程中 $\{0001\}$ 基面的生长厚度也是有限的,这样的特殊结构决定了 WC 颗粒在结晶生长过程中倾向于生长成片状结构。

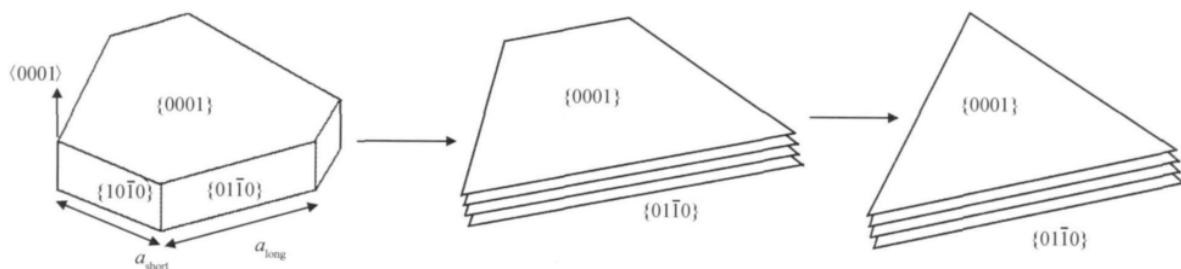


图 6 碳化钨的形核与长大示意图

Fig. 6 The schematic diagram of the nucleation and growing of the WC grains

复合碳化钨合金试样中 WC 晶粒的生长形态也充分证明了上述生长模式(图 7,图 3(c),(d))。WC

晶粒比较小时,底面形状为典型的六边形(图 7(a)中箭头所指处),由于熔体中热量的持续供应,WC 晶粒

继续长大。最终底面成长为三角形结构(图 3(d), 图 7(c)), 棱柱面则发展为矩形或梯形的层片状结构(图 3

(c), 图 7(b)), 可以推测, 这种层片状的结构将会导致 WC 晶粒耐磨损性能的各向异性。

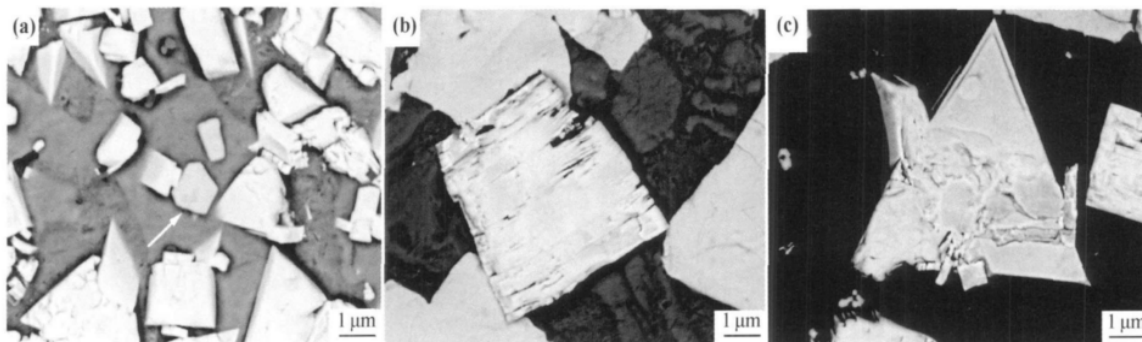


图 7 合金中 WC 结晶的典型形态 (a)晶粒较小时的典型六面体基面;
(b)呈现明显层片状结构的棱柱面;(c)呈明显层状生长的晶体基面

Fig. 7 The typical morphologies of WC crystals in the alloy (a)the typical hexahedral fundamental facet of the small grain;
(b)the obvious layer-by-layer fashion of the ridge planes;(c)the obvious layer-by-layer fashion of the crystalline basal planes

3 结论

(1)采用等离子原位冶金技术制备出了复合碳化钨合金, 合金整体致密无裂纹气孔夹杂, 主要的硬质相为 WC, W_2C , Fe_3W_3C 和 Cr_7C_3 , Fe-Ni 基固溶体作为黏结相和韧性相。

(2)等离子原位冶金复合碳化钨合金的硬度较高, 平均硬度 HRA 达到 84.2, 试样中的 WC 颗粒和硬质合金 YG13C 的 WC 颗粒相比, 复合碳化钨合金中的 WC 颗粒由于粒度较大, 缺陷较少, 表现为显微硬度 $HV_{0.1}$ 比 YG13C 的高 500 以上。

(3)复合碳化钨合金中碳化钨晶粒的生长方式为以(0001)面为基面, 沿<0001>方向的层片状堆叠方式生长, 晶粒发育比较完整, 成长为层片状堆叠的三角棱柱空间结构, 晶粒最大达到 $70\mu m$ 以上。

参考文献

- [1] TOBAR M J, ÁLVAREZ C, AMADO J M, et al. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi-WC coatings on stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200 (22-23): 6313-6317.
- [2] ZHOU S F, ZENG X Y, HU Q W, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization [J]. Applied Surface Science, 2008, 255 (5): 1646-1653.
- [3] AMADO J M, TOBAR M J, ALVAREZ J C, et al. Laser cladding of tungsten carbides (Sphertene®) hardfacing alloys for the mining and mineral industry [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(10): 5553-5556.
- [4] ZHAO M H, LIU A G, GUO M H, et al. WC reinforced surface

metal matrix composite produced by plasma melt injection[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 (3-4): 1655-1659.

- [5] ZHONG M L, LIU W J, ZHANG Y. Formation of WC/Ni hard alloy coating by laser cladding of W/C/Ni pure element powder blend [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2006, 24(6): 453-460.
- [6] WU X L, CHEN G N. Nonequilibrium microstructures and their evolution in a Fe-Cr-W-Ni-C laser clad coating [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 270(2): 183-189.
- [7] 王淑峰, 李惠琪, 迟静, 等. 等离子原位冶金快速制备钨基硬质合金的研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2010, 29(1): 85-89.
- [8] WANG S F, LI H Q, CHEN X, et al. Improving microstructure and wear resistance of plasma clad Fe-based alloy coating by a mechanical vibration technique during cladding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(1): 397-401.
- [9] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] CHRISTENSEN M, WAHNSTRÖM G, LAY S, et al. Morphology of WC grains in WC-Co alloys: theoretical determination of grain shape[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1515-1521.
- [11] YANG Y Q, MAN H C. Microstructure evolution of laser clad layers of W-C-Co alloy powders [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2-3): 130-136.

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(2009ZRB01417); 山东科技大学春蕾计划资助项目(2010AZZ002)

收稿日期: 2011-01-07; 修订日期: 2011-05-13

作者简介: 王淑峰(1980—), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为等离子技术及应用, 联系地址: 山东青岛经济技术开发区前湾港路 579 号 山东科技大学材料学院(266510), E-mail: www.xiaojun@163.com