

铬的添加量对 WC-9Ni 硬质合金微观结构与性能的影响

时凯华^{1,2}, 周科朝¹, 李志友¹, 管秀颀², 闵召宇², 廖军²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 自贡硬质合金有限责任公司, 四川 自贡 643011)

摘要: 以 WC、Ni 及 Cr 粉末为原料, 采用传统粉末冶金方法制备了 WC-9Ni-xCr 系列硬质合金。利用扫描电镜、X 射线衍射仪、机械性能检测设备和浸泡腐蚀测试方法等观察和表征了试样的微观结构、物理机械性能和耐浸泡腐蚀性性能。结果表明: Cr 的添加量对 WC-9Ni 硬质合金的微观结构与性能有着显著地影响。微量的 Cr 添加后, 合金的 WC 晶粒长大被抑制, 晶粒尺寸出现下降; 同时, 合金的密度、抗弯强度下降, 而硬度和耐中性水浸泡腐蚀性性能(根据国际标准 BS:6920:2000)得到提升。随着 Cr 添加量的进一步增加, 合金的晶粒尺寸、密度、硬度、强度和耐腐蚀性能等变化趋势放缓。另外, 根据 XRD、SEM 和 EDX 等检测结果发现: 过量的 Cr 粉添加后, WC-9Ni 硬质合金的结构中倾向于形成一种新相— $(W_x, Cr_{1-x})_2C$, 这种新相易成为合金的断裂源。综合合金的微观结构和各项性能检测分析认为: 当 Cr 粉添加量为 1.2% (质量分数)时, WC-9Ni 硬质合金具有相对最佳的综合性能。

关键词: 硬质合金; 铬; 添加量; 微观结构; 性能

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3149-06

传统意义上的硬质合金是指将具有优异物理性能的硬质相 WC 颗粒嵌入低熔点的粘结相 Co 中, 通过粉末冶金方法制备所得到的合金材料。由于其具有独特的性能, 如高强度、高硬度、高杨氏模量及耐磨损等优点, 被广泛应用于各种工业领域, 包括切削工具、矿山工具、耐磨零部件等^[1-3]。然而, 随着现代工业的发展, 硬质合金的应用范围正在不断扩大, 除了对硬度和强度之外, 诸如热轧零件、密封件和机械附件等产品的使用环境对硬质合金的耐腐蚀性能也有了较高的要求^[4]。在新型硬质合金的研究中, WC-Ni 以其优异的抗氧化能力、耐腐蚀性能和相对较低的价格成为人们关注的焦点^[5-7]。并且, 为了进一步提升 WC-Ni 合金的各方面性能, 研究人员做了大量的探索工作。

众多研究成果表明, Cr 元素的添加对 WC 基硬质合金的晶粒生长、耐磨性能和机械性能有着重要作用^[8-10]。而 Cr 的添加对 WC-Co 硬质合金的微观结构与性能的影响也成为研究热点之一^[11-13]。另外, 林春芳等^[14]研究了 Cr 元素的添加对 WC-Ni 硬质合金耐腐蚀性能影响, 他们通过分析硬质合金腐蚀过程中的电化学测试结果认为: WC-Ni-Cr 硬质合金在酸性介质 (HNO₃, H₂SO₄, HCl) 中的耐腐蚀性能明显优于传统的

WC-Co 牌号硬质合金。尽管 Cr 元素添加对 WC 基硬质合金结构和性能的影响研究较多, 但是, 关于 Cr 的添加量对 WC-Ni 硬质合金的微观结构和物理力学、耐水浸泡腐蚀性性能的影响则鲜有报道。

本实验通过对 WC-9Ni 硬质合金微观结构的观察, 物理、机械性能和水浸泡腐蚀性性能的测定, 探讨 Cr 的添加量对 WC-9Ni 硬质合金微观结构与性能的影响。

1 实验

采用传统粉末冶金方法制备了 Ni 粘结相含量为 9.0% (质量分数, 下同), Cr 粉添加量为 0%~1.6% 的 5 组 WC-9Ni 硬质合金试样。实验所使用的原料粉末包括 WC, Ni 和 Cr, 各原料的技术指标见表 1。相应的 5 组合金成分配比见表 2。

表 1 初始粉末技术参数

Table 1 Characteristics of raw powders (ω/%)							
Powder	Ni	Fe	S	C	Free C	O	FSSS/μm
WC	-	0.020	-	6.050	0.03	0.09	1.6
Ni	99.70	0.005	0.001	0.055	-	0.12	2.4
Cr	99.50	0.080	0.010	0.009	-	0.13	44.0

收稿日期: 2015-12-23

作者简介: 时凯华, 男, 1981 年生, 博士生, 自贡硬质合金有限责任公司, 四川 自贡 643001, 电话: 0813-5516745, E-mail: shizan1981@hotmail.com

表 2 WC-9Ni 基硬质合金的配比成分

Table 2 Nominal composition of WC-9Ni based cemented carbides (wt%)

Sample No.	WC	Ni	Cr
1#	Balance	9.0	0.0
2#	Balance	9.0	0.4
3#	Balance	9.0	0.8
4#	Balance	9.0	1.2
5#	Balance	9.0	1.6

实验采用滚动球磨方法制备混合料，球磨介质为正己烷，添加量：200 mL/kg；成型剂为石蜡，添加量为 2.0%；合金球为 WC-6%Co (ISO: K20) 合金，直径 10 mm；球料比 4:1；球磨时间 36 h。湿磨后，将混合料放置在真空干燥箱中干燥，干燥温度 60 °C，干燥时间 30 min。干燥好的混合料经擦筛制粒、冷压成形和低压烧结（烧结温度 1450 °C，烧结时间 90 min，压力 5 MPa）制备成合格的硬质合金试样。

采用阿基米德方法 (ISO 18754) 测定合金试样的密度；采用 JC05-PHR 洛氏硬度计和 WDS-100 测试仪分别测定合金试样的洛氏硬度与抗弯强度；合金的耐浸泡腐蚀性根据国际公认标准 BS:6920:2000 检测：合金试样表面积 15000 mm²，介质为中性水 (pH≈7.0)，单次浸泡时间 24 h，浸泡次数 6 次，利用 ICP 测定每次浸泡后水溶液中的 Ni 元素质量。

烧结以后的合金试样经过切割、粗磨、抛光，部分试样再经腐蚀（腐蚀液为浓度 20% 的铁氰化钾和氢氧化钠的混合液）制备得到待检测试样。采用 D/max2550pc 型 X 射线衍射仪测定合金中相组成；采用 FEI Nano230 型扫描电子显微镜（附带 EDAX 能谱检测系统）观察合金微观组织结构并测定感兴趣区域成分。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1 给出了 5 组合金的 X 射线衍射结果。由图可见，1#~3#合金的主要相成分为硬质相 WC 和粘结相 Ni，没有发现其他相成分。而 4#~5#合金中，除了 WC 与 Ni 相，还发现了一种新相，但是，这种新相目前还无法从标准 PDF 卡片中确定。

为了进一步探讨不同含量的 Cr 元素添加后各组合金的微观结构变化，对样品的断口做了扫描电镜的观察（见图 2）。图 2a 为未添加 Cr 元素的 WC-9Ni 硬质合金的断口，可见合金的晶粒度并不均匀，而经截线法测量可知其平均晶粒尺寸也较大，为 4.0 μm，这

主要源于较高的烧结温度使 WC 晶粒出现了比较明显的异常长大。然而，添加了不同含量 Cr 元素的其他几组合金中 WC 晶粒的长大则被很好的抑制，断面 WC 的晶粒尺寸较为均匀，经截线法测量后可知：2#合金的平均晶粒尺寸为 1.2 μm，而 3#~5#合金的晶粒尺寸均为 0.8 μm，与基础合金相比有明显地下降。这是因为 Cr 在 Ni 中有较大的溶解度，在液相烧结阶段，一定量的 Cr 溶于 Ni 中，降低了 W 和 C 元素在 Ni 中的溶解度，从而影响了合金 WC 的主要长大机制——溶解再析出的作用，抑制了 WC 晶粒的长大，使添加了不同含量 Cr 元素的 2#~5#合金保持了较小的 WC 晶粒尺寸。

另外，在图 2d 和 2e 中，均发现了不同于 WC 和 Ni 的不均匀结构存在于合金的断面上(见图 2d 的 A 点处与图 2e 的 C 点处)。为了解该结构的化学成分组成，对合金的感兴趣区域进行了 EDX 检测，结果见图 3。

由图 3 可知，B 点的化学成分主要为 W、Ni、Cr 和 C，其中 W 和 C 的原子比接近 1:1，而 Ni 的质量分数为 10.56%，接近合金的配料成分中 Ni 的含量 (9.0%)，因此推断该点应为正常的合金组织；而 A 点和 C 点的化学成分均与正常的合金组织不同，且不是 WC 和 Ni 的成分。结合 XRD 的检测结果，可以推测这种异常的组织结构应为一种新形成的物相。根据各元素的原子比，并结合 W-Cr-Ni 相图，作者推测在 4#~5#合金中形成的新相可能为 (W_xCr_(1-x))₂C (x=0.2~0.5) [14]。其中，由于 Cr 元素添加量的不同，在相对含量少的 4#合金中，新相可能为 (W_{0.5}Cr_{0.5})₂C；而在 Cr 元素含量相对高的 5#合金中，新相的成分可能为 (W_{0.4}Cr_{0.6})₂C。当然，由于本研究的限制，这种新结构的明确还需要进一步的研究。

2.2 物理力学性能

图 4 给出了 5 组合金烧结后密度的检测结果。从图中可知，随着合金中 Cr 含量的增加，合金的密度逐

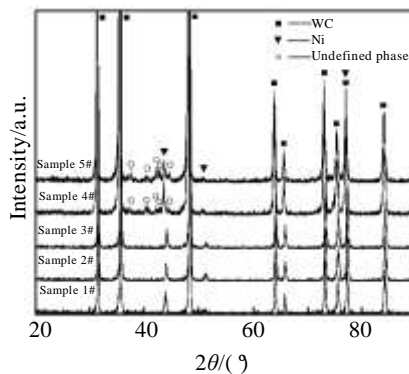


图 1 WC-9Ni 硬质合金烧结后 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of WC-9Ni cemented carbides after sintering

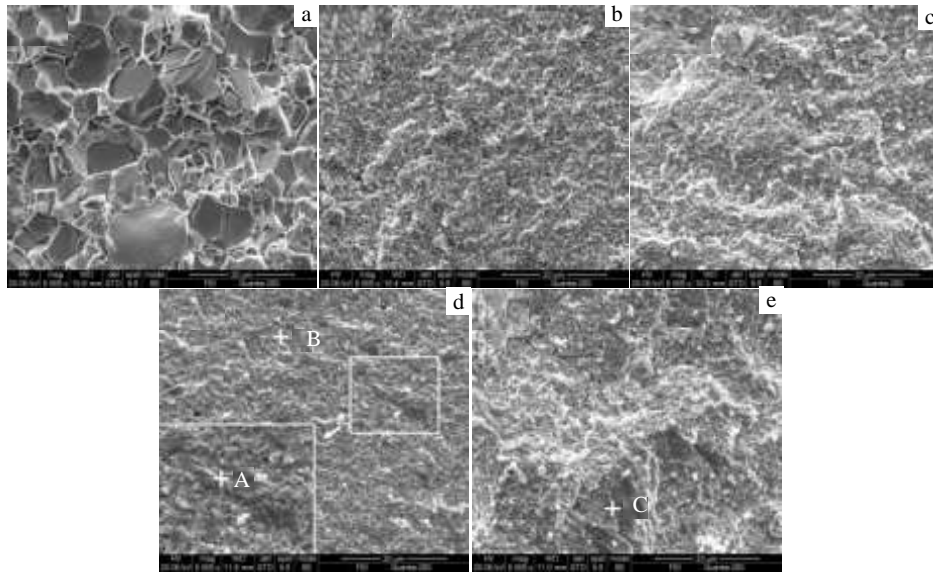


图 2 5 组 WC-9Ni 硬质合金烧结后断口 SEM 照片

Fig.2 SEM images of fracture surfaces of sample 1# (a), sample 2# (b), sample 3# (c), sample 4# (d), and sample 5# (e) after sintering

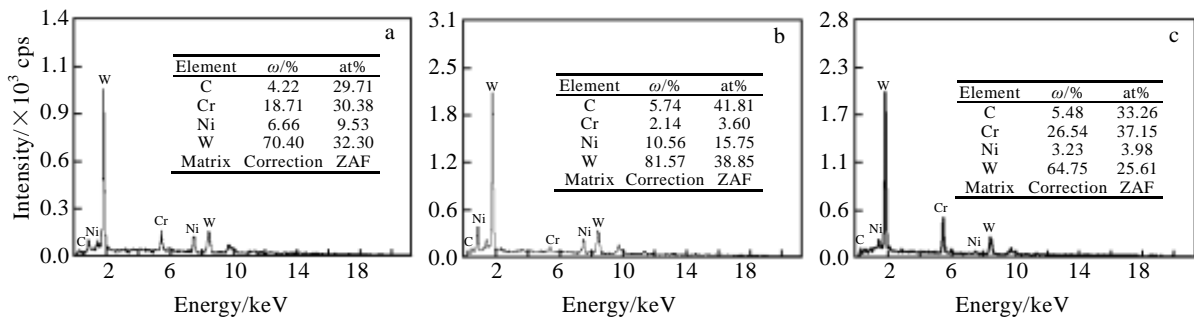


图 3 图 2d 和 2e 合金断口感兴趣区域 EDX 检测结果

Fig.3 EDX results of the marked points in Fig.2d and Fig.2e: (a) point A, (b) point B, and (c) point C

渐下降，当 Cr 含量增加至 1.6% 时，合金的密度为 14.30 g/cm³，与 1# 合金密度(14.66 g/cm³)相比下降约 2.6%。

众所周知，硬质合金的密度对成分极其敏感。一般来说，合金的理论密度可按式(1)计算：

$$\rho = \frac{100}{\frac{A}{d_a} + \frac{B}{d_b} + \frac{C}{d_c}} \quad (1)$$

式中：A、B、C 为各组元的质量分数，d_a、d_b、d_c 为各组元的密度。

硬质合金中 WC 组分的理论密度为 15.6 g/cm³，Cr 的密度为 7.19 g/cm³。本试验中，粘结相 Ni 组分的含量不变，当 Cr 的含量上升时，相应的 WC 的含量下降，而由于 WC 为高密度组元，根据式(1)可以知道，硬质合金的密度将会有所下降。

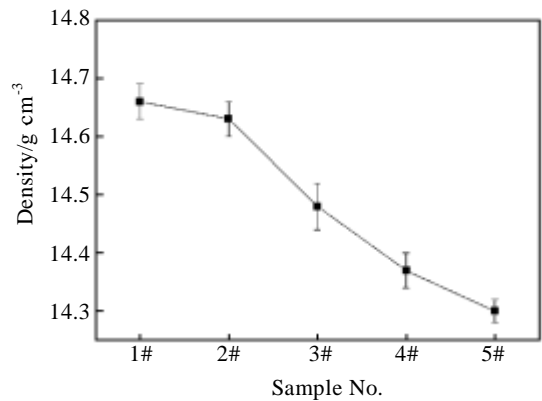


图 4 WC-9Ni 硬质合金烧结后密度曲线

Fig.4 Densities of WC-9Ni cemented carbides after sintering

前面的分析中提到, Cr 元素的加入对合金的结构影响十分明显, 而微观结构的变化将直接影响材料的力学性能。图 5 给出了合金的洛氏硬度和抗弯强度随 Cr 元素的添加量增加的变化曲线。随着 Cr 元素在合金中的含量由 0% 增加至 1.6%, 合金的洛氏硬度逐渐提高, 由最初的 86.7HRA 提升至 91.6HRA, 但上升趋势逐渐放缓。我们知道, 影响硬质合金硬度变化的因素主要有 3 个: 粘结相(Ni)含量、WC 晶粒度与合金中的 C 含量。在本试验中, 各组合合金中的粘结相(Ni)含量与 C 含量相近, 因此主要是 WC 晶粒度变化的影响。随着合金中 Cr 含量的增加, WC 晶粒的生长被抑制, 材料中 WC 晶粒度降低, 硬质合金中粘结相 Ni 的平均自由程增加, WC 的邻接度上升, 由于金属 Ni 的硬度远低于 WC 的硬度, 故提升了合金的硬度。

从图 5 中还可以看出, 随着 Cr 含量的增加, 合金的抗弯强度逐渐上升, 当 Cr 含量为 1.6% 时, 5#合金的横向抗弯断裂强度 2030 MPa, 较未添加 Cr 元素的 1#合金的强度(2780 MPa)下降了超过 36.9%。一般来说, 合金的抗弯强度主要取决于 γ 相的含量及分布, 而其又由平均自由程(λ_γ)决定, λ_γ 则是由 WC 晶粒尺寸和 Ni 含量决定的^[15]。本实验中, 5 组硬质合金样品的 Ni 含量相同, 因此 λ_γ 取决于 WC 晶粒尺寸的变化, 即随着 Cr 含量的增加, WC 晶粒度降低, λ_γ 减小, 不利于 γ 相在塑性变形中的位错运动和增殖, 故使 γ 相中内应力状态协调能力降低, 降低了合金的抗弯强度。另外, 在图 2 的分析中, 发现了存在于 4#和 5#合金断口处的异常组织。从这种组织的出现位置和断裂形貌, 可以推测这种结构的组织易成为合金的断裂源而降低合金的横向抗弯断裂强度, 这也是在 4#和 5#合金的 WC 晶粒尺寸均为 0.8 μm 的情况下, 合金的强度依然继续下降的原因。

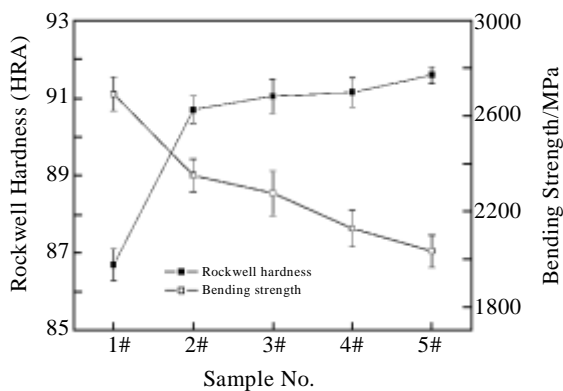


图 5 WC-9Ni 硬质合金烧结后洛氏硬度与抗弯强度变化曲线
Fig.5 Rockwell hardness and bending strength of WC-9Ni cemented carbides after sintering

2.3 耐水浸泡腐蚀性能

图 6 为 5 组合合金在中性水 (pH \approx 7.0) 中浸泡 6 次 (每次 24 h) 后, 水中 Ni 析出量的 ICP 检测结果。从图中可见: 第 1 次 24 h 浸泡后, 1#合金中的 Ni 析出量超过 450 $\mu\text{g/L}$, 而 2#~5#合金中的 Ni 析出量均低于 300 $\mu\text{g/L}$; 随着浸泡次数的增加, 几组合合金的 Ni 元素析出量均出现下降, 同时, 下降的趋势逐渐放缓。当完成 6 次浸泡后, 1#合金的 Ni 元素析出量仍然较高, 为 297 $\mu\text{g/L}$, 而其他几组添加了 Cr 元素的合金中 Ni 的析出量均低于 80 $\mu\text{g/L}$ 。其中, 4#与 5#合金 6 次浸泡后 Ni 的析出量接近, 均低于 20 $\mu\text{g/L}$ 。尤其是 5#合金, 其 Ni 析出量仅为 16 $\mu\text{g/L}$, 为 5 组中最低。

在中性和酸性介质中, 硬质合金的腐蚀主要为电化学腐蚀, 被腐蚀的主要为合金中的粘结相, WC 相一般不会参与整个腐蚀过程的^[16]。因此, 在浸泡介质中所形成的微电池的阳极反应应该为:



而在阴极上, 一般不易发生析氢反应, 这主要是因为在中性环境下氢离子浓度较低所造成。因此, 吸氧反应将会成为阴极上的主要反应:



在腐蚀过程中, Cr 将会在粘结相表面形成一层钝化膜, 这层钝化膜不但会提高合金粘结相表面氧化膜的抗腐蚀性, 而且也会强化该氧化膜与合金的结合强度, 从而提高硬质合金的耐腐蚀性能^[17,18]。

在本研究中, 5#合金在中性水中表现出最佳的耐浸泡腐蚀性能, 而 1#合金的耐腐蚀性能最差。主要是

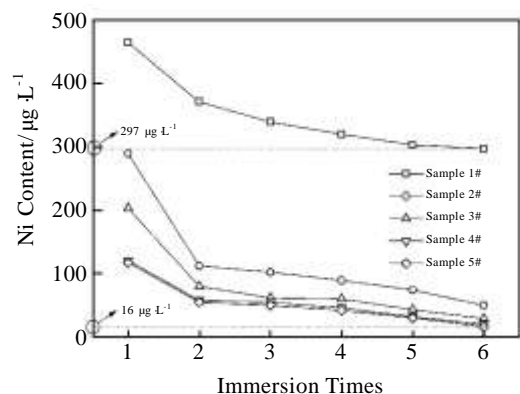


图 6 WC-9Ni 硬质合金在中性水中浸泡后 Ni 的析出量变化曲线
Fig.6 Variation of the dissolution mass of Ni of WC-9Ni-cemented carbides in neutral tap water with immersion times

因为影响几组合金耐腐蚀性能的主要原因为各组合金的 Cr 含量与 WC 晶粒度。2#~5#合金中均添加了不同含量的 Cr, 因此, 合金的耐中性水浸泡腐蚀的性能明显优于 1#合金。另外, 由于 Cr 元素对 WC 晶粒长大的抑制作用, 使 2#~5#合金的 WC 晶粒度较 1#有不同程度的降低。对于硬质合金来说, 较细的 WC 晶粒度可以提高硬质相的颗粒表面积, 促进更多含量的 WC 溶解在粘结相中, 使粘结相得到强化; 同时, 也降低了 Ni 相的厚度, 给腐蚀带来阻碍, 从而提高了合金的耐腐蚀性能。

3 结 论

1) Cr 的添加可以显著抑制 WC-9Ni 硬质合金中 WC 晶粒的溶解再析出长大, 细化 WC 晶粒。但当 Cr 添加量超过 0.8% 后继续增加时, 合金的 WC 晶粒度细化效果变化不再明显。

2) 过量的 Cr 添加在 WC-9Ni 中, 可导致合金 W-Cr-C 体系的平衡发生变化, 在结构中出现一种易成为断裂源的新相。根据 XRD 和 EDX 结果推测, 这种新相的结构与 Cr 的添加量有关, 其结构可能为 $(W_xCr_{1-x})_2C$ 。

3) 随着 Cr 在 WC-9Ni 合金中的添加量增加, 合金密度和抗弯强度下降, 硬度上升, 但硬度、强度的变化趋势逐渐放缓。

4) Cr 的添加可大幅度提高 WC-9Ni 硬质合金在中性水中的耐浸泡腐蚀性能: 当 Cr 添加量为 1.6% 时, 合金在中性水中浸泡 6 次 (每次 24 h) 后的 Ni 元素析出量仅为 16 $\mu\text{g/L}$, 远低于未添加 Cr 元素合金的 297 $\mu\text{g/L}$ 。

参考文献 References

- [1] Cao Shunhua(曹顺华), Li Jiongyi(李炯义), Lin Xiping(林信平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(11): 1703
- [2] Ortner H M, Ettmayer P, Kolaska H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 44: 148
- [3] Zhao Shixian(赵世贤), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wang Mingsheng(王明胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 896
- [4] Aristizabal M, Rodriguez N, Ibarreta F *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 516
- [5] Dong Kailin(董凯林), Shi Kaihua(时凯华), Jiang Qing(江庆) *et al. Cemented Carbide* (硬质合金) [J], 2013, 30(4): 190
- [6] Bonny K, DeBaets P, Van Wittenberghe J *et al. Tribology International*[J], 2010, 43: 2333
- [7] Shi K H, Zhou K C, Li Z Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(9): 3222
- [8] Li Ning(李宁), Qiu Youxu(邱友绪), Zhang Wei(张伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1763
- [9] Bonache V, Salvador M D, Fernández A *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29: 202
- [10] Shi K H, Zhou K C, Li Z Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 38: 1
- [11] Espinos L, Bonache V, Salvador M D. *Wear*[J], 2011, 272: 62
- [12] Aristizabal M, Sanchez J M, Rodriguez N *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53: 2754
- [13] Bonny K, Baets D, Vleugels P *et al. Wear*[J], 2009, 267: 1642
- [14] Lin Chunfang(林春芳), Du Yuguo(杜玉国), Sun Dan(孙丹) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2010, 27(4): 224
- [15] Brieseck M, Bohn M, Lengauer W. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2010, 489: 408
- [16] Hochstrasser-Kurz S, Mueller Y, Latkoczy C *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49: 2002
- [17] Sutthiruangwong S, Moria G, Kösters R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23: 129
- [18] Hu Daoping(胡道平), He Baoshan(何宝山), Kong Dehui(孔德会). *Corrosion & Protection* (腐蚀与防护)[J], 2006, 27: 382

Effect of Additive Amount of Cr on Microstructure and Properties of WC-9Ni Cemented Carbides

Shi Kaihua^{1,2}, Zhou Kechao¹, Li Zhiyou¹, Zan Xiuqi², Min Zhaoyu², Liao Jun²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Zi Gong Cemented Carbide Corporation Limited, Zigong 643011, China)

Abstract: A series of WC-9Ni-xCr cemented carbides were prepared through a traditional powder metallurgy method. The effects of Cr additive amount on the microstructure and properties of WC-9Ni cemented carbides were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscope, mechanical property tester and immersion corrosion tests. The results show that Cr addition has an impact on the microstructure and mechanical properties of the WC-9Ni cemented carbides. The trace addition of Cr inhibits the grain growth of the WC grains, decreases the density and bending strength of WC-9Ni cemented carbides, and increases the hardness and immersion corrosion resistance in neutral water of the alloys. With the Cr content increasing, the variation tendency of grain size, density, hardness, bending strength and corrosion resistance of the alloy slows down. Furthermore, extensive addition of Cr in WC-9Ni cemented carbides results in the formation of a new phase, $(W_xCr_{1-x})_2C$, which is easy to become a fracture source of the alloy. Combining the results of microstructure and properties, we conclude that sample 3# with Cr addition of 1.2 wt% exhibits a relatively optimal comprehensive performance in the five groups of samples.

Key words: cemented carbide; chromium; additive amount; microstructure; properties

Corresponding author: Zhou Kechao, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836264, E-mail: zhoukc-s@hotmail.com