2018年1月 January 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.01.15

Ni₃Al 含量对 WC 基钢结硬质合金 组织与性能的影响



陈飞¹,龙坚战^{1,2,3},陈冲¹,李强³,申梦龙³,夏艳萍^{2,3},冉丽萍¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083;
2. 株州硬质合金集团有限公司 硬质合金国家重点实验室,株洲 412000;
3. 株洲硬质合金集团有限公司 硬质材料研发中心,株洲 412000)

摘 要:为了改善WC基钢结硬质合金性能,以热力学计算为基础,探索Ni₃Al添加量对WC-Fe(Cr,Mo)钢结硬 质合金组织与性能的影响。采用粉末冶金方法,以添加Ni₃Al预合金粉的方式添加Al,通过液相烧结制得不同Ni₃Al含量(0,0.5%,1.0%,1.4%,质量分数)的WC-50%(Fe-Ni-Al-Cr-Mo)合金样品。采用差示扫描量热分析(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和金相显微镜分别对合金的液相温度点、相组成和显微组织进行了 检测分析,并讨论了合金物理力学性能和磁性能的变化规律。结果表明:粘结相主要由 *y-a+β′*三相构成,且随着 Ni₃Al含量的增加,Ni元素可以稳定奥氏体,粘结相中 *y*-Fe含量增加,1250 ℃时,Fe-Ni-Al 粘结相从液相中析 出 *y*-Fe 相的形核驱动力增大,使得粘结相的晶粒细化,粘结相中析出的 NiAl 相增多;合金硬质相主要为 WC 和 Fe₃W₃C,WC 沿晶界偏聚; *y*-Fe 含量增多,固溶了更多 C 元素,使 Fe₃W₃C 的含量随 Ni₃Al 含量增加而减少;WC 晶粒细化,分布更为弥散。在上述因素共同影响下,合金密度略有降低,粘结相的磁饱和强度下降,矫顽磁力上 升;硬度上升,抗弯强度先下降后上升,并在添加 Ni₃Al 含量为 1.4%时,硬度和抗弯强度达到最大值。 关键词:WC 基钢结硬质合金;Fe-Ni-Al 粘结相;组织;性能

文章编号: 1004-0609(2018)-01-0126-09 中图分类号: TF125.3 文献标志码: A

钢结硬质合金是以 WC、TiC 等作为硬质相,钢 为粘结相,用粉末冶金方法制造的高硬度、高耐磨性 的工具材料^[1-4]。因其具有硬质合金的高硬度、高耐磨 性和高强度,同时具有钢的可机加工性、可热处理性、 可锻性和强韧性^[3],被认为是可加工、可热处理的硬 质合金,可广泛地应用于耐磨零件、矿山工具等材料 中^[5]。由于我国盛产钨,所以国内研制的主要是 WC 基钢结硬质合金,常用牌号有 GJW50、GW50、 TLMW50 等^[3]。

由于钢性能多样,通过调整粘结相组成,可以使 钢结硬质合金表现出良好的耐蚀、抗氧化等性能,以 适应各种工作环境^[6]。早期的研究表明,在Fe中加入 一定量 Ni 作为粘结相时,可使合金中产生马氏体相变 强化^[7-8]。另外,经 1400 ℃烧结获得的 WC-Ni-Fe 硬 质合金表现出良好的耐腐蚀性^[9]。近几年,在Fe-C 钢 基体中添加 Al 后能形成纳米级的 Fe₃AlC_x 沉淀强化相 可使钢基体得到强化^[10]。而在 Fe-Ni 合金中加入 Al 也可形成 γ'-Ni₃Al 或 β'-NiAl 沉淀强化相^[11-13],因此, 期望在 WC-Fe-Ni-Al 合金形成 γ(奥氏体)/γ'-Ni₃Al 或 β(铁素体)/β'-NiAl 共格强化结构。γ'-Ni₃Al 相为有序的 FCC(L1₂)结构,熔点高,在高温下仍具有较高的抗氧 化性和耐蚀性,且其屈服强度在 800 ℃以下具备正温 度效应^[14];β'-NiAl 相主要是有序的 BCC(B₂)结构,熔 点高,且具备良好的高温抗氧化性^[15]。限制 Ni₃Al 与 NiAl 应用的主要是它们的室温脆性,而奥氏体与铁素 体均具备良好的韧性,可以填补 Ni₃Al 与 NiAl 室温力 能的不足。Fe-Al、Ni-Al 系金属间化合物增韧 WC 等 陶瓷相的研究已经引起不少材料工作者的关注^[14],但 针对在 WC-Fe 钢结硬质合金中添加 Ni、Al 元素对合 金组织和性能影响的研究还未见相关报道。

本文作者以 WC-Fe(Cr, Mo)钢结硬质合金为基础,结合热力学计算,Ni和Al以Ni₃Al预合金粉的

收稿日期: 2016-12-29; 修订日期: 2017-04-27

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ5041)

通信作者: 冉丽萍, 教授, 博士; 电话: 0731-88830894; E-mail: rlp101@126.com

第28卷第1期

形式添加,在WC-Fe(Cr,Mo)钢结硬质合金中添加少量 Ni₃Al,探索 Ni₃Al 含量对 WC-Fe-Cr-Mo-Ni-Al 合金组织和性能的影响规律,为钢结硬质合金新材料的 开发提供经验。

1 Ni₃Al-Fe 热力学计算

为确定合适的合金成分及烧结工艺,对 Fe-Ni-Al 粘结相体系进行了热力学计算。由于 WC 在 Fe 液中 溶解度有限^[16],且加入的少量 Cr,Mo 等元素属于强 碳化物形成元素,更容易与 C 形成碳化物,从而对粘 结相显微结构的影响可以忽略。因此,计算忽略 W、 Mo、Cr 及 C 元素的影响,本研究重点关注 Ni、Al 对 Fe 基粘结相的影响,即 Fe-Ni-Al 粘结相。基于 CALPHAD 方法,根据文献报道的热力学参数(主要相 的过剩吉布斯自由能如表 1 所列)^[17],采用 ThermoCalc 软件对 Fe-Ni-Al 三元系粘结相系统进行了热力学计算。

表1 Fe-Ni-Al 三元系部分热力学参数^[17]

 Table 1
 Part thermodynamics parameters of Fe-Ni-Al ternary

 system^[17]

Phase	Excess Gibbs free energy/ $(J \cdot mol^{-1})$		
L	$x_{\rm Al} \cdot x_{\rm Ni} \cdot x_{\rm Fe} \cdot [(-62066.21 + 11.7632T)x_{\rm Al} +$		
	$(57195.0)x_{\rm Fe} + (-8440.930)x_{\rm Ni}]$		
γ	$x_{Al} \cdot x_{Ni} \cdot x_{Fe} \cdot [(-178140.69+96.0612T)x_{Fe}+$		
	$(-207403.88+117.740T)x_{\rm Ni}]$		
α	$x_{Al} \cdot x_{Ni} \cdot x_{Fe} \cdot [(-85763.63)x_{Al} + (-23327.05)x_{Fe} +$		
	$(-63420.34)x_{\rm Ni}]$		

根据 ZHANG 等^[17]建立起来的热力学数据库计算 得到的 Ni₃Al-Fe 的垂直截面相图如图 1 所示。为了在 Fe-Ni-Al 粘结相中形成 γ/γ' 或 β/β' 的共格强化结构,合 金成分应该控制在 $\gamma'+\gamma+\beta'$ 或 $\gamma+\alpha+\beta'$ 相区。而从图 1 中 可以看出, $\gamma'+\gamma+\beta'$ 相区狭长,要在一定热处理温度下 得到 $\gamma'+\gamma+\beta'$ 的三相组织,对合金成分有严格的要求, 不利于合金粘结相的组织控制。而在 $\gamma+\alpha+\beta'$ 相区,在 一定的热处理温度下(505~606 °C), Ni₃Al 含量为 3%~45%(质量分数)的范围内,都可以得到 $\gamma+\alpha+\beta'$ 的三 相组织。为了避免粘结相晶粒的粗化,烧结时保温时 间不宜过长,Ni、Al 元素得不到充分的扩散容易在局 部区域形成富集,粘结相中实际添加的 Ni₃Al 含量应 低于 $\gamma+\alpha+\beta'$ 相区的临界 Ni₃Al 含量(3%)。

由于 Fe-W-C 的共晶温度为 1250 ℃^[18],基于 CSUTDCC1 热力学数据库^[17],在 1250 ℃下,粘结相



图1 Ni₃Al-Fe 的垂直截面相图

Fig. 1 Vertical phase diagram of Ni₃Al-Fe

从液相中析出 y 粘结相的形核驱动力计算结果如图 2 所示。对于一个封闭体系,在恒温(*T*)、恒压(*p*)下,从 过饱和母相中析出少量新相的驱动力为该少量新相析 出前后体系的摩尔 Gibbs 自由能的降低量,称为该新 相的形核驱动力,可用下式表示:

$$\Delta G_{\rm m} = G_{\rm m}^{\rm p} - G_{\rm m}^{\rm r} \tag{1}$$

式中: G_m和 G_m分别为少量新相析出前、后体系的摩尔 Gibbs 自由能。

在热力学分析中,如果定义新相的形核驱动力 D 为^[19]

$$D = \Delta G_{\rm m}/(RT) = (G_{\rm m}^{\rm p} - G_{\rm m}^{\rm r})/(RT)$$
⁽²⁾

D 为无量纲数,稳定相的形核驱动力为 0,对于 一个自发过程和一个不可能进行的过程,其形核驱动



图 2 1250 ℃时粘结相从液相中析出 γ 相的形核驱动力 Fig. 2 Driving force for nucleation of γ-binder precipitate from liquid phase at 1250 ℃

力分别小于 0 和大于 0。随添加的 Ni₃Al 的增多,粘 结相液相的形核驱动力增大,说明粘结相更容易形核, 进而对合金组织形貌产生影响。

2 实验

所用 Fe 粉为还原 Fe 粉(约 30 µm), Cr 以 Cr₃C₂(约 2 µm)粉的形式添加, Mo 以 Mo 粉形式添加(约 4 µm); 为避免 Al 与 Fe、Ni 发生剧烈的化合放热反应及柯肯 达尔效应引起的膨胀^[20],本实验采用添加 Ni₃Al 预合 金粉的方法添加 Ni 和 Al,其 n(Ni):n(Al)=3:1; 混合粉 末加入无水乙醇湿磨 24 h; 球磨后浆料过 75 µm 筛, 干燥后过 250 µm 筛; 过筛后粉末经模压成型,压坯 为 6.5 mm×8 mm×20 mm 条状样;用 NETZSCH STA409PC 同步热分析仪测量了 Ni₃Al 含量为 1.4%的 合金混合料室温至 1500 ℃的热量变化,以确定合适 的烧结温度;结合热力学计算结果,最终确定 Ni₃Al 的添加量分别为 0、0.5%、1.0%、1.4%(对应的样晶编 号为合金 1、2、3、4),烧结温度为 1270 ℃,保温 1 h, 炉冷至 550 ℃后空冷至室温,样品成分如表 2 所示。

表 2 不同 Ni₃Al 含量合金的成分

 Table 2
 Components of alloys containing different Ni₃Al

Alloy No.	Mass fraction/%					
	WC	Cr	Мо	Ni ₃ Al	Fe	
1	50	1	1	0	Bal.	
2	50	1	1	0.5	Bal.	
3	50	1	1	1.0	Bal.	
4	50	1	1	1.4	Bal.	

合金经 4%(体积分数)硝酸酒精溶液腐蚀,在光学 显 微镜(REICHERT MeF3A)下观察其组织;使用 Quanta FEG 250 场发射环境扫描电子显微镜观察合金 背散射电子像;采用 D/Max 2550 型全自动(18kW)转 靶 X 射线衍射仪对合金进行物相分析,扫描速度为 4 (°)/min,角度为 10°~90°。对烧结态合金的密度、硬度、 矫顽磁力、粘结相磁饱和强度和抗弯强度进行了测量。 合金密度通过排水法测得;硬度使用 Wilson RB2000 洛氏硬度计测量;矫顽磁力通过 YSK-III型磁力仪测 量;粘结相磁饱和强度通过 ACOMT-I 微机型全自动 钴磁仪测得;抗弯强度是在美国 Instron 3369 电子万 能力学试验机上采用三点抗弯法测量,样品尺寸为 5.25 mm×6.5 mm×20 mm。

3 实验结果

3.1 合金液相温度

对合金 4 混合料进行了差热分析(DSC),其结果 如图 3 所示。可以发现,合金 4 中出现液相的温度范 围在 1247~1305 ℃之间,与 Fe-W-C 的共晶温度 (1250 ℃)^[18]相差不大,说明 Ni₃Al 添加对合金液相温 度影响不大,因而确定合金烧结温度为 1270 ℃。



图 3 合金 4 的差热分析曲线 Fig. 3 DSC curve of alloy 4

3.2 合金相种类及成分

合金的 XRD 谱及合金 1 的分析区域分别如图 4 和5所示,表3所列为图5相应区域成分结果。分析 可知,4种成分合金中均存在WC及Fe。合金中的Fe 以 α 相及 γ 相的形式存在, γ 相的衍射峰较标准衍射 峰向右偏移。这可能与y-Fe基体晶格常数的变化有关。 结合表 3 中粘结相(图 5(d)中区域 II)的合金成分可知, y-Fe 基体中固溶了少量 Cr 和 Ni 元素。Cr 和 Ni 原子 易替代 Fe 原子形成置换固溶体, 而 Cr 和 Ni 的原子半 径(分别为 0.1249 和 0.1246 nm)较 y-Fe 原子半径 (0.1288 nm)小, 使 y-Fe 基体的晶面间距减小, 衍射峰 向右移。合金1、2、3中可观察到较为明显的贫碳相 M₆C的衍射峰。结合表 3 中贫碳相(图 5(a)区域 I)成分 可确定,合金中存在固溶了少量 Mo 的 Fe₃W₃C。在添 加了 Ni₃Al 的样品中还可以观察到金属间化合物 β'-NiAl 的特征峰, 这与计算得到的相图结果一致。随 着Ni₃Al含量的增加,Fe₃W₃C衍射峰的相对强度降低, β'-NiAl 及 γ 相衍射峰的相对强度升高, α 相的衍射峰 宽化。



图 4 不同 Ni₃Al 含量合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of alloys containing different Ni₃Al contents: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.4%

3.3 粘结相组织

通过 EDS 检测合金 1 的粘结相成分,从表 3 中可 看出,Ni和 Al 元素主要存在于粘结相中。

腐蚀后合金组织形貌如图 5 所示。从图 5 中可看 出,粘结相组织主要以马氏体+奥氏体为主,粘结相 晶粒间存在偏聚的细小 WC 晶粒(图 5 箭头所示)。粘 结相的这种组态与相图及 XRD 检测结果是一致的。 固溶的 Cr 和 Ni 均增加了过冷奥氏体的稳定性,使粘 结相在冷却至室温时仍存在较多的过冷奥氏体。随着 合金中 Ni₃Al 含量的增加,马氏体变细变短,由粗大 的板条状转变为细长的针状或竹叶状;过冷奥氏体晶 粒随合金中 Ni₃Al 含量的增加也产生了细化。

3.4 硬质相组织

图 6 所示为合金的背散射电子衍射图像。从图 6(a)~(d)可看出,合金硬质相基本由 3 部分组成:未溶 解的 WC 大晶粒+二次析出的 WC 小晶粒+贫碳相

表3 合金1中贫碳相(I)与合金4中粘结相(II)的成分

Table 3 Composition of $M_6C(I)$ in alloy 1 and binder phase(II)in alloy 4

	M ₆ C(I)		Binder phase(II)	
Element	Mass	Mole	Mass	Mole
	fraction/%	fraction/%	fraction/%	fraction/%
С	1.6	13.6	1.2	5.5
W	70.5	38.9	4.0	1.2
Fe	23.8	43.2	88.9	87.1
Ni	_	-	3.4	3.2
Al	_	-	0.4	0.8
Cr	_	-	2.1	2.2
Мо	4.1	4.3	_	-



图 5 不同含量 Ni₃Al 合金腐蚀后的显微组织

Fig. 5 Microstructures of alloys containing different Ni₃Al contents after corrosion: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.4%



图 6 不同 Ni₃Al 含量合金背散射电衍射图像

Fig. 6 Backscattered electron diffraction images of alloys containing different Ni₃Al contents: (a) 0; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 1.4%; (e) 0; (f) 1.4%

Fe₃W₃C(见图 6 箭头所示)。合金中 WC 大多呈圆钝状, 基本不存在尖锐的棱角。这主要是由于 WC 在 Fe 中 溶解度较小,减缓了合金液相烧结时 WC 的溶解--析 出过程。随 Ni₃Al 含量的增加, WC 晶粒有减小趋势, 在合金 4 中尤为明显。

图 6(e)和(f)所示为合金 1 和 4 的低倍背散射电子 像。观察可以发现,合金中 WC 小规模偏聚成岛状分 布在粘结相中,WC "岛"之间又存在粒度相对较小 的 WC 或桥接碳化物连接各 WC "岛",即 WC 钢结 硬质合金中的桥接现象。比较图 6(e)与图 6(f)可以发现,合金 4 中单个 WC "岛"的面积减小,WC 晶粒分布更为弥散。

3.5 合金物理力学性能

物理性能如表 4 所示。由于奥氏体不显磁性或弱 磁性,因此粘结相磁饱和强度在一定程度上可以代表 铁素体或马氏体的含量。通过测量合金中磁性物质的 含量(粘结相的磁饱和强度)对奥氏体含量可以做定性 的分析^[1]。结果显示:随 Ni₃Al 含量的增加,合金粘 结相磁饱和强度下降,且添加 Ni₃Al 后,合金粘结相 磁饱和强度有较大幅度的增加。矫顽磁力表示对应于 磁壁移动的阻抗值,在粘结相含量一定的情况下,合 金碳化物晶粒度越细,则粘结相厚度越小(粘结相平均 自由程越小),矫顽磁力越大。从表4中可以看出,随 合金中 Ni₃Al 含量的增加,合金的矫顽磁力上升,且 添加 Ni₃Al 后,合金矫顽磁力有较大幅度的上升。此 外,从表4中还可以看出,合金密度随着 Ni₃Al 含量 的增加略微降低。合金的硬度和抗弯强度如图7所示。 从图7中可得知,合金硬度随 Ni₃Al 含量的增加逐渐 上升,合金4的硬度取得最大值;而合金抗弯强度随 Ni₃Al 增加而先下降后增加。

表4 合金的物理性能

Table 4Physical performance of alloys

Alloy	Binder magnetic	Coercive force/	Density/
No.	saturation/%	$(kA \cdot m^{-1})$	$(g \cdot cm^{-3})$
1	49.93	3.89	10.53
2	46.83	5.03	10.43
3	46.36	5.27	10.39
4	45.35	5.37	10.36



图7 合金的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of alloys

4 分析与讨论

4.1 Ni₃Al 含量对合金显微组织的影响

从 XRD 分析结果(见图 4)可知, Ni₃Al 的增加可 以有效地抑制贫碳相 Fe₃W₃C 的析出,增加了粘结相 中 γ 相及 β'-NiAl 相的含量,细化了α相的晶粒,使得 β'相析出增多。Fe₃W₃C 的质地硬脆,合金的这种硬脆 性会降低合金的强度及断裂韧性。Fe₃W₃C 析出的减少 可能与 y 相的增多有关, y 相为过冷奥氏体, Ni 固溶 于奥氏体中可以起到稳定奥氏体的作用, 因此, 随 Ni₃Al 含量的增加, 粘结相中奥氏体增多; 而 C 在奥 氏体中有较大固溶度, 随奥氏体增多, 更多的 C 固溶 于奥氏体中, 从而抑制 Fe₃W₃C 的析出。

观察图 5 和 6 可知, Ni₃Al 的添加使合金粘结相 与硬质相晶粒均出现一定程度细化,在合金 4 中尤为 明显,这与 XRD 谱中 a 相衍射峰宽化的结果是一致 的。粘结相晶粒的细化可以用形核驱动力的变化来解 释。图 2 表明,1250 ℃时,从液相析出 y 相的形核驱 动力随 Ni₃Al 的增加而增大。形核时的高驱动力有利 于增加凝固时的形核质点,使粘结相晶粒增多而尺寸 减小。a 相为马氏体,在原奥氏体晶界形核并向晶内 生长,得益于奥氏体晶粒变小,马氏体组织产生细化。 硬质相晶粒的细化可能是因为超显微 NiAl 相的析出, 钉扎晶界,抑制晶粒生长。

图 6(e)和(f)表明 Ni₃Al 的添加使 WC "岛"面积 减小,WC 分布更为弥散。如图 8 所示,桥接现象的 形成可以从以下 3 个方面来解释:1) 二次析出的 WC 优先在未溶解的 WC 晶粒界面上形核;2) 贫碳相 Fe₃W₃C 析出并迅速长大,联接 WC 晶粒;3)随着粘 结相液相形核的进行,WC 晶粒在液相中富集,当两 个粘结相晶粒长大相遇时,WC 晶粒迁移到晶界处, 形成 WC 晶粒沿粘结相晶界的偏聚^[21]。WC 的桥接现 象使合金组织结构不均匀,局部脆性过大,降低合金 性能。WC 晶粒随 Ni₃Al 含量增加的这种分布变化可 以从两个方面来解释:一方面,Ni₃Al 的增加使 Fe₃W₃C 的析出减少,降低了对 WC 晶粒的联接作用;另一方 面,粘结相晶粒细化,总晶界面积增加,为WC 提供 更多形核中心,单个 WC "岛"面积减小,使更多 WC 沿粘结相晶界偏聚。

4.2 Ni₃Al 添加量对合金性能的影响

表 4 所列为合金的物理性能。由表 4 可看出,粘结相磁饱和强度、合金密度随 Ni₃Al 增多而降低,矫顽磁力却随之增大。粘结相磁饱和强度的降低是由于奥氏体的增多所致,而奥氏体不显磁性,这与 XRD 检测结果一致;合金密度的降低主要是由于 Ni₃Al 的增加, Ni₃Al 的理论密度为 7.5 g/cm³,略小于 Fe 的理论密度;而矫顽磁力的增加也与实验中观察到的晶粒 细化的现象相符。

从图 7 中可看出,合金硬度随 Ni₃Al 含量增多而 上升。这主要与合金组织、晶粒度、硬质相分布等变 化有关。随 Ni₃Al 含量增加,NiAl 析出增多,沉淀硬



图8 WC 的桥接现象示意图

Fig. 8 Schematic diagram of bridge connection of WC

化效果更显著; 晶粒细化程度提高, 晶界总面积增加, 界面能的升高促进合金硬化; WC 分布更为弥散也可提高合金硬度。

由图 7 中的数据还可看出,合金的抗弯强度随 Ni₃Al 增加先下降后上升,这是众多因素共同影响的 结果。理论上,粘结相 β'-NiAl 的析出可阻碍位错运 动,形成沉淀强化,提高合金强度;晶粒细化及硬脆 相 Fe₃W₃C 析出减少,也使合金强化。但 Ni₃Al 的增 加也加剧了 WC 沿粘结相晶界的偏聚。合金中 WC 的 偏聚,主要是由于随粘结相晶粒长大而迁移,这种情 况下的 WC 与粘结相界面结合强度低,促使合金沿晶 断裂,从而降低合金强度。在这些因素的共同作用下, 合金 2 和 3 整体表现为抗弯强度的下降,而合金 4 则 表现为抗弯强度的上升。

5 结论

1) 合金硬质相主要为 WC, 还有少量 Fe₃W₃C 析出; Ni、Al 元素主要存在于粘结相中, 其组织主要为

过冷奥氏体+马氏体。

2) 添加 Ni₃Al 后,粘结相中可形成 γ+α+β'的三相 组织,β'相为 NiAl; 且随 Ni₃Al 含量的增加,NiAl 析 出增加,WC 晶粒细化;溶解的 Ni 含量增多导致奥氏 体含量增多,Fe₃W₃C 析出减少;1250 ℃时,从液相 中析出 γ 相的形核驱动力增大,奥氏体晶粒细化,WC 分布更为弥散。

3)随 Ni₃Al 含量的增加,合金密度略微降低;同时,由于奥氏体含量增多,晶粒细化,导致合金粘结相磁饱和强度下降,矫顽磁力上升;在 NiAl 沉淀硬化、奥氏体和 WC 晶粒细化以及 WC 晶界偏聚的共同影响下,合金硬度上升,抗弯强度呈现先下降后上升趋势,在添加 Ni₃Al 含量为 1.4%时,分别达到最大值。

REFERENCES

 龙坚战,夏艳萍,陈 冲,陆必志,易茂中,武文花. Al 含量 对 TiC-Fe 钢结硬质合金组织与性能的影响[J].中国有色金属 学报,2016,26(2):383-391.
 LONG Jian-zhan, XIA Yan-ping, CHEN Chong, LU Bi-zhi, YI Mao-zhong, WU Wen-hua. Effects of Al content on microstructure and mechanical properties of TiC-Fe alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 383–391.

- [2] 熊拥军,李溪滨,刘如铁,赵福安.新型TiC钢结硬质合金致密化技术[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(6): 1563-1567.
 XIONG Yong-jun, LI Xi-bin, LIU Ru-tie, ZHAO Fu-an. Densification processing of a new steel bonded titanium carbide[J]. Journal of Central South University (Science and Control South University)
- [3] 尤显卿,郑玉春,程娟文,任 吴. 热应力作用下碳化钨基钢 结硬质合金梯形裂纹的形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2003,13(5):1098-1102.

Technology), 2009, 40(6): 1563-1567.

YOU Xian-qing, ZHEN Yu-chun, CHENG Juan-wen, REN Hao. Formation mechanism of trapezoid crack in WC steel bonded carbide under action of thermal stress[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1098–1102.

 [4] 张 雷,陈 文,孙海身,解传娣,李国平,郭丽波. TiC 含量 对钢结硬质合金组织和性能的影响[J].稀有金属与硬质合金, 2016,23(6):64-67.

ZHANG Lei, CHEN Wen, SUN Hai-shen, XIE Chuan-di, LI Guo-ping, GUO Li-bo. Effects of TiC contents on microstructure and properties of steel-bonded cemented carbide[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2016, 23(6): 64–67.

 [5] 陈 骏, 郭志猛, 罗 骥, 陈存广, 陈 文. 稀土添加量对 TiC 基钢结硬质合金性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(3): 12-16.
 CHEN Jun, GUO Zhi-meng. LUO Ji, CHEN Cun-guang, CHEN

Wen. Effect of rare earth addition on properties of TiC-based steel bonded carbide[J]. Powder Metallurgy Industry, 2015, 25(3): 12–16.

- [6] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 1-4.
 Zhuzhou Cemented Carbide Factory. Steel-bonded carbide[M].
 Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 1-4.
- KAKESHITA T, WAYMAN C M. Martensitic transformation in cermets with metastable austenitic binder: II. TiC-Fe-Ni-C[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 147(1): 85–92.
- [8] KAKESHITA T, WAYMAN C M. Martensitic transformations in cermets with a metastable austenitic binder I: WC-(Fe-Ni-C)[J]. Materials Science & Engineering A, 1991, 141(2): 209–219.
- [9] 朱 斌,柏振海,高 阳,罗兵辉. WC 粒度对 WC-15Fe-5Ni 硬质合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1065-1074.

ZHU Bin, BO Zhen-hai, GAO Yang, LUO Bing-hui. Effects of WC particle size on microstructure and properties of WC-15Fe-5Ni cemented carbides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1065–1074.

- [10] KIM H, SUH D W, KIM N J. Fe-Al-Mn-C lightweight structural alloys: A review on the microstructures and mechanical properties[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2013, 14(1): 14205–14215.
- [11] CHEN X, QI J Q, SUI Y W, HE Y Z, WEI F X, MENG Q K, SUN Z. Effects of aluminum on microstructure and compressive properties of Al-Cr-Fe-Ni eutectic multi-component alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 681(3): 25–31.
- [12] SAGARADZE V V, SHABASHOV V A, KATAEVA N V, KOZLOV K A, KUZNETSOV A R, LITVINOV A V. The anomalous diffusion processes "dissolution-precipitation" of the γ' phase Ni₃Al in an Fe-Ni-Al alloy during low-temperature deformation[J]. Materials Letters, 2016, 172: 207–210.
- [13] 石照夏,颜晓峰,裴丙红,段春华,赵明汉,何云华. 一种新型 Fe-Ni-Cr 基高温合金组织特征及平衡相析出热力学研究[J].稀有金属材料与工程, 2016, 23(6): 1539–1544.
 SHI Zhao-xia, YAN Xiao-feng, PEI Bing-hong, DUAN Chun-hua, ZHAO Ming-han, HE Yun-hua. Microstructural characteristics and thermodynamic calculation on equilibrium precipitated phases of a new-type Fe-Ni-Cr based superalloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 23(6): 1539–1544.
- [14] 肖代红,李秀秀,申婷婷,宋旼.添加 LaB_6 对超细晶 WC-Ni_3Al 合金的组织与力学性能影响[J].中南大学学报 (自然科学版), 2015, 46(1): 81-87.
 XIAO Dai-hong, LI Xiu-xiu, SHEN Ting-ting, SONG Min. Effect of LaB₆ addition on microstructure and mechanical properties of ultrafine grain WC-Ni₃Al alloys[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(1): 81-87.
- [15] CONTRERAS-PIEDRAS E, DORANTES-ROSALES H J, LÓPEZ-HIRATA V M, SANTIAGO F H, GONZÁLEZ-VELÁZQUEZ J L, LÓPEZ-MONRROY F I. Analysis of precipitation in Fe-rich Fe-Ni-Al alloys by diffusion couples[J]. Materials Science & Engineering A, 2012, 558(4): 366–370.
- [16] 吴 强,肖建中,崔 昆,胡镇华. 钢结硬质合金中的硬质 相[J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 13(2): 76-80.
 WU Qiang, XIAO Jian-zhong, CUI Kun, HU Zhen-hua. Hard phase in steel bonded carbide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1991, 13(2): 76-80.
- [17] ZHANG L, WANG J, DU Y, HU R, NASH P, LU X, JIANG C. Thermodynamic properties of the Al-Fe-Ni system acquired via a hybrid approach combining calorimetry, first-principles and CALPHAD[J]. Acta Materialia, 2009, 57(18): 5324–5341.
- [18] UHRENIUS B. Calculation of phase equilibria in the Fe-W-C system[J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1980, 4(3): 173–191.
- [19] 田素贵,谢广亮,谢 君. MC 型碳化物自粉末镍基合金中析 出的热力学驱动力[J]. 沈阳工业大学学报, 2013, 35(6): 618-623.

TIAN Su-gui, XIE Guang-liang, XIE Jun. Thermodynamic

driving force for precipitation of MC carbides in nickel-based P/M alloy[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2013, 35(6): 618–623.

[20] GEDEVANISHVILI S, DEEVI S C. Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325(1): 163-176.

[21] WEIDOW J, OLSSON E, ANDRÉN H. Chemistry of binder phase grain boundary in WC-Co based cemented carbide[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41(4): 366–369.

Effects of Ni₃Al content on microstructure and properties of WC based steel bonded carbide

CHEN Fei¹, LONG Jian-zhan^{1, 2, 3}, CHEN Chong¹, LI Qiang³, SHEN Meng-long³, XIA Yan-ping^{2, 3}, RAN Li-ping¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Cemented Carbide, Zhuzhou Cemented Carbide Group Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China;

3. Research and Development Center of Hard-metal,

Zhuzhou Cemented Carbide Group Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: In order to improve the performance of WC based steel bonded carbide, the effects of Ni₃Al content on microstructure and properties of WC-Fe(Cr, Mo) steel bonded carbide were explored based on thermodynamic calculation. The alloys with different Ni₃Al contents (0, 0.5%, 1.0%, 1.4%, mass fraction) were prepared by liquid phase sintering method through adding Al with the form of Ni₃Al prealloyed powders. The liquidus temperature, phase composition and microstructure of alloys were analyzed by the differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and metalloscope, respectively. The effects of Ni₃Al content on the mechanical and magnetic properties of alloys were investigated. The results show that, with the increase of Ni₃Al content, γ -Fe content increase, due to the improved stabilities of austenite through the solution of Ni element. The driving force for the nucleation of the γ -binder precipitating from liquid phase at 1250 °C increases, which refines the grains, NiAl precipitation in the binder phase increases. The hard phases are mainly WC and Fe₃W₃C, with the increase of Ni₃Al content, more C element dissolves in γ -Fe binder phase, which leads to a less precipitation of Fe₃W₃C, refined WC grains are distributed more dispersedly. Above all, with the increase of Ni₃Al content, the density of alloys decreases slightly. The magnetic saturation of binder phase decreases while coercive force increases. The hardness of alloys raises while the transverse rupture strength of alloys first decreases, then increases. Both the hardness and transverse rupture strength reach maximum value when the Ni₃Al content is 1.4%.

Key words: WC based steel bonded carbide; Fe-Ni-Al binder phase; microstructure; property

Foundation item: Project(2016JJ5041) supported by Natural Science Foundation of Hunan Province, China Received date: 2016-12-29; Accepted date: 2017-04-27

Corresponding author: RAN Li-ping; Tel: +86-731-88830894; E-mail: rlp101@126.com

(编辑 李艳红)