

WC 硬质合金堆焊材料界面组织结构和力学性能*

邹增大 王新洪 刘雪梅
(山东工业大学材料学院, 济南 250061)

摘 要 应用扫描电镜、电子探针、透射电镜、X 射线衍射以及压痕实验对硬质合金与胎体金属的界面组织结构与力学性能进行了分析。结果表明, 焊接热输入对界面的力学性能影响很大, 大的焊接线能量易导致界面缺陷的产生和硬质合金力学性能的降低。堆焊焊条中, 硬质合金与胎体金属之间仅发生元素的扩散, 形成扩散型界面; 但堆焊层中, 界面附近不仅产生元素的扩散, 其中 W, Co, Ni 等元素的扩散较为激烈, 而且发生反应, 形成扩散型和化合物型混合的界面, 增加了界面的结合强度。

关键词 硬质合金, 界面, 显微结构, 力学性能

中图分类号 TG407

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)12-1279-05

STUDY ON THE INTERFACE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF WC CEMENTED CARBIDE HARDFACING MATERIALS

ZOU Zengda, WANG Xinhong, LIU Xuemei

School of Materials, Shandong University of Technology, Jinan 250061

Correspondent: ZOU Zengda, professor, Tel: (0531)2955081-2309, (0531)2616431

Manuscript received 2000-04-03, in revised form 2000-07-03

ABSTRACT The interface microstructure and mechanical properties of the cemented carbide and matrix metal have been studied by using SEM, TEM, EPMA, XRD and indentation test. The results show that the interface mechanical properties are greatly affected by heat input. The interface defect will appear and the mechanical properties of cemented carbide will lower while heat input is more than normal. The interface between cemented carbide and matrix metal in the electrode is one of the diffusion type, however, the interface in the hardsurfacing layer is a mixed type, at which new phases formed due to the obvious diffusions of W, Co and Ni atoms. The interface with mixed type has high adhesion strength.

KEY WORDS cemented carbide, interface, microstructure, mechanical property

WC 硬质合金耐磨堆焊材料是由高硬度的 WC 硬质合金颗粒和具有一定强度、韧性的胎体金属组成。由于其具有优异的耐磨性和承受冲击能力, 广泛地应用于石油钻井、井下作业中作为铣鞋和磨鞋等打捞工具承受磨损的工作面^[1-3]。

磨铣工具在铣削深层落物过程中, 承受很高的压应力、剪应力和冲击载荷的作用, 特别是硬质合金刀头在高温下受到急冷急热的温度变化, 其服役条件相当复杂。磨铣工具的失效是一个复杂的综合过程, 其失效形式不仅有磨损、高温氧化, 还有硬质合金颗粒的碎化及颗粒的脱落。一般来讲, 硬质合金颗粒的脱落与胎体金属的耐磨性、硬质合金与胎体金属的界面结构有关。因此, 为了提高磨

铣工具的寿命, 研究堆焊层中硬质合金与胎体金属的界面力学性能和界面显微结构, 具有重要的实用价值。

目前对硬质合金堆焊材料的堆焊耐磨性及其影响因素研究较多^[4,5], 而对界面的性能和结合机理少见报道。本文着重研究了 WC 硬质合金颗粒复合耐磨堆焊材料堆焊前后硬质合金与胎体金属的界面结构和力学性能, 探讨界面的结合机理, 为正确制定堆焊工艺提供理论依据。

1 实验方法

实验用硬质合金颗粒为具有高硬度和良好抗弯强度的 YT535 型 WC 硬质合金, 经机械方法破碎成粒度为 1-6 mm 的颗粒。胎体金属采用 Cu 基钎料, 在 Cu-Zn 合金中加入一定量的 Ni, 其高温力学性能和耐蚀性能都有提高。硬质合金和胎体金属的主要化学成分和力学性能见表 1。

* 收到初稿日期: 2000-04-03, 收到修改稿日期: 2000-07-03

作者简介: 邹增大, 男, 1941 年生, 教授

堆焊前将硬质合金破碎成 1—3 mm 与 5—6 mm 两类颗粒, 与 Cu—Zn—Ni 胎体金属按质量比 6:4 的比例混合, 并添加少量熔剂 QJ301 和 1.0%—1.5% 的稀土氧化物. 将混合物置于石墨模中, 然后在电阻炉中加热至 940—960 ℃, 保温 10—15 min, 制成直径 5—8 mm 的棒状焊条. 堆焊焊条采用钨极氩弧焊进行堆焊, 堆焊层母材为低碳低合金钢, 堆焊层厚度为 10—15 mm, 堆焊工艺参数见表 2.

利用 JXA-840 扫描电镜、电子探针、H-800 型透射电镜, 观察分析界面的形貌和元素的分布; 用 D/MAX-III B 型 X 射线衍射仪在平行于界面的不同平面内逐层进行物相分析, 获得界面层的物相, 试样的制备详见文献 [6]; 采用显微硬度计测界面附近的显微硬度, 并用压痕法测量硬质合金的断裂韧性.

2 实验结果与分析

2.1 界面缺陷的形式

在堆焊层中界面缺陷主要有垂直于界面的裂纹和界

面剥离两种.

2.1.1 界面显微裂纹

由于硬质合金和胎体金属的线膨胀系数相差很大, 冷却过程中在堆焊层产生很大的残余应力. 在应力的作用下位错运动, 并在界面聚集形成显微裂纹源. 显微裂纹在拉伸残余应力作用下, 向硬质合金侧扩展, 从而形成垂直于界面的裂纹 (见图 1a). 研究表明, 堆焊层中存在残余应力, 其大小和硬质合金与胎体金属间线膨胀系数差及温度梯度大小成正比. 最大拉伸应力出现在硬质合金侧, 因此硬质合金产生裂纹多在此处 [7]. 为了防止裂纹的产生, 必须采取降低残余应力的措施, 如采用焊后缓冷和保温等措施, 以减小温度梯度, 降低残余应力.

2.1.2 界面的剥离

当采用大的焊接能量进行堆焊时, 硬质合金受到电弧高温作用, 边缘产生熔化, 冷却后在残余应力的作用下造成硬质合金边缘的剥离 (如图 1b 所示). 产生边缘硬质合金剥离的主要原因是硬质合金, 尤其是边界处受到高温电

表 1 堆焊材料的主要化学成分与力学性能

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of hardfacing material

Component	Main chemical composition mass fraction, %	Mechanical property				
		Hardness	Density g·cm ⁻³	Flexural strength MPa	Tensile strength MPa	Thermal expansion coefficient 10 ⁻⁶ , ℃ ⁻¹
Cemented carbide	WC-(4—8)Ti-4TaC(N ₆ C)-(8—10)Co	HRA 90.5	12.7	180	—	4.5—6
Matrix metal	Zn-(46—50)Cu-(9—11)Ni	HV 265	8.6	—	870	16.2

表 2 堆焊工艺参数

Table 2 Condition of hardfacing

Sample No.	Partical size of cemented carbide, mm	Welding current A	Welding voltage V	Flow capacity of gas L/min	Speed of hardfacing mm/s
1	5—6	300—320	25—30	5—6	0.5—1.0
2	5—6	180—200	25—30	5—6	0.5—1.0
3	1—3	300—320	25—30	5—6	0.5—1.0
4	1—3	180—200	25—30	5—6	0.5—1.0

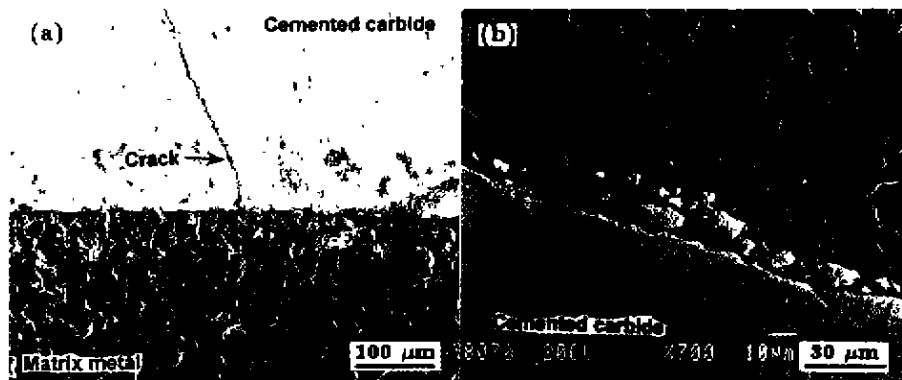


图 1 硬质合金与胎体金属界面缺陷

Fig.1 Crack (a) and stripping (b) at interface between cemented carbide and matrix metal

弧的作用, 硬质合金边缘温度已达到粘结相 Co 的熔点, 造成 Co 元素熔化和扩散流失; WC 分解和 W, C 元素的扩散, 在随后冷却中形成重结晶的碳化物与本体硬质合金分离, 从而形成界面的剥离. 因此, 为了减少界面的剥离, 就必须适当降低焊接热输入, 避免高温电弧直接接触硬质合金, 即避免硬质合金的过热.

2.2 界面的力学性能

磨铣工具的堆焊层在工作中, 硬质合金不仅承受磨损的作用, 而且还受到冲击载荷的作用, 因此要求堆焊后硬质合金具有高的硬度和较高的断裂韧性. 图 2 是 2 号堆焊材料在不同堆焊工艺下, 硬质合金与胎体金属界面附近显微硬度的变化. 从图可以看出, 堆焊后由于碳化物的分解、元素的扩散, 界面处硬质合金的硬度下降, 而胎体金属侧的硬度略有增加, 并且随着焊接电流的增加, 硬质合金的硬度下降程度增加.

表 3 是不同堆焊工艺条件下, 堆焊前后界面处硬质合金断裂韧性的对比. 堆焊后硬质合金的断裂韧性降低, 随着焊接电流的增加, 硬质合金颗粒粒度的减小, 硬质合金边缘的烧损严重, 界面处断裂韧性明显下降, 界面变脆.

2.3 硬质合金与胎体金属界面的结合机制

如果界面结合脆弱(存在裂纹或剥离), 在载荷的作用下, 易导致硬质合金颗粒的脱落. 因此, 硬质合金与胎体金属界面结合的好坏, 直接影响堆焊层中硬质合金的力学

性能和使用寿命.

一般来讲, 硬质合金与胎体金属结合的界面可以分为: 突变型、扩散型和化合物型. 界面间没有化学反应和元素扩散时, 即形成突变界面; 在界面附近相互反应形成化合物时, 则得到化合物型界面; 当二者之间存在一定的溶解度时, 便形成扩散型界面. 从界面结合强度看, 突变型界面最差, 化合物型界面最好. 图 3,4 分别是 2 号焊条中硬质合金与胎体金属的界面形貌、成分分布, 以及界面

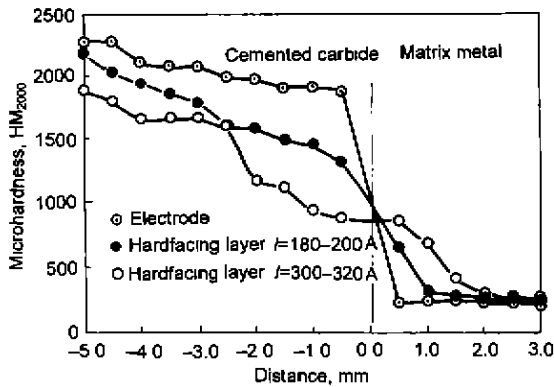


图 2 硬质合金与胎体金属界面显微硬度

Fig.2 Microhardness curves across the interface of cemented carbide and matrix metal (*I*: welding current)

表 3 堆焊前后硬质合金的断裂韧性
Table 3 Fracture toughness of cemented carbide

Sample No.	Welding current, A	Fracture toughness, MPa·m ^{1/2}		
		Initial cemented carbide	Electrode	Hardfacing layer
1	300—320	8—12	8—11	6—8
2	180—200	8—12	9—12	8—10
3	300—320	8—12	9—10	5—7
4	180—200	8—12	10—11	8—9

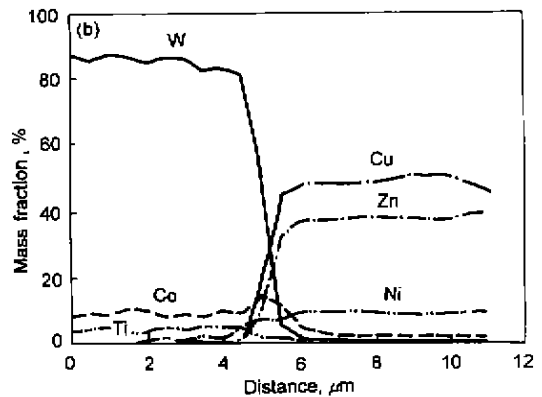
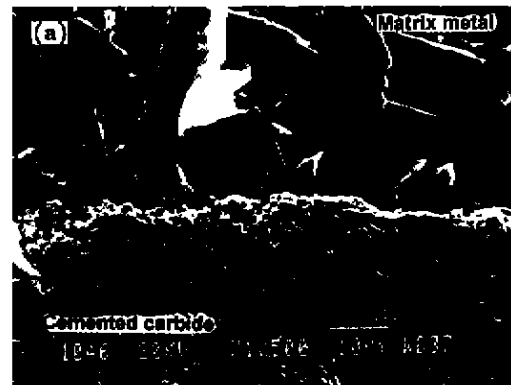


图 3 焊条中硬质合金与胎体金属界面形貌和成分分布

Fig.3 Microstructure (a) and composition distribution (b) near cemented carbide/matrix metal interface in electrode

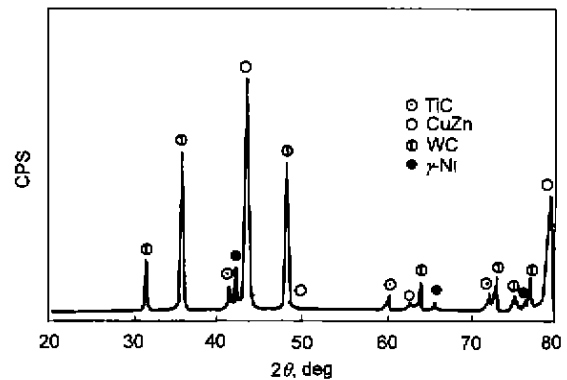


图 4 焊条中界面处 X 射线衍射谱图

Fig.4 X-ray diffraction pattern at cemented carbide/matrix metal interface of electrode

的 X 射线衍射图。由图 3 可见, 界面结合良好, 二者之间只存在元素的扩散, 在界面附近相互掺杂, 表明这种界面不是突变型。图 4 分析表明, 界面没有新的物相产生, 而是以固溶的形式结合。这种结合形式主要是由于焊条成形温度较低, 硬质合金边缘的碳化物的分解和扩散量很小, 硬质合金边缘硬度的下降较小, 这对提高焊条的质量是有利的。

对堆焊层硬质合金与胎体金属界面进行电子探针分析, 其结果如图 5 所示。界面附近硬质合金的 Co、W 已向胎体金属中扩散, 胎体金属中的 Ni 向硬质合金中扩散, 而硬质合金中 Ti 和胎体金属中 Cu、Zn 元素的扩散不如 W、Co、Ni 强烈。Ni 元素向硬质合金中扩散, 替代硬质合金中 Co 元素, 起到一定的粘结作用, 因而有利于提高界面的结合强度。

2 号试样堆焊层中硬质合金与胎体金属界面显微结构的透射电镜观察结果及选区衍射环的标定如图 6 所示。其中 A 区是 WC 颗粒, B 区是 Cu 与 Cu-Zn 固溶体, C 区是 $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, D 区由 Cu、 W_2C 和 TiC 组成, E 区是 NiTi。结果表明在电弧高温的作用下, 硬质合金与胎体金属之间产生元素的扩散、再结晶。界面中除 WC 和 Cu-Zn 分别是硬质合金和胎体金属所固有外, 还生成新相 NiTi 和 $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ 。其中 $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ 是硬质合金中常见

的一种物相, 也称 η 相^[8]。当合金缺碳时, 就容易形成 η 相, 这是由于硬质合金中的碳元素向界面扩散导致局部脱碳而形成, 同时 Ni 与硬质合金具有较强的亲和力, 因此 Ni 元素向硬质合金界面扩散, 并且与硬质合金中 TiC 的分解物 Ti 反应形成 NiTi。在界面处由于元素的扩散, 形成新的化合物型和扩散型界面, 对提高界面结合强度将起到非常有利的作用, 但由于也形成脆性的 η 相, 对硬质合金的抗冲击性能不利, 因此堆焊时要求焊接能量要选择适当, 堆焊操作要正确。

从图 5 还可以看出, 硬质合金颗粒与胎体金属之间存在一细晶区。这种细晶区的形成主要是由于在界面处存在大量缺陷(位错、晶界), 将扩散的 Cu、Ti、Ni、W 等元素捕获, 使界面处基体的表面能大大降低, 增加成核部位。此外, W、Ti 等元素被界面吸附, 又有效地阻止晶核继续长大, 这样就促使了细晶区的形成, 细晶区不仅提高界面的抗冲击性能和结合强度, 而且也改善了胎体金属对碳化物的润湿性, 使胎体金属与硬质合金能较好地结合。

3 工程应用

该焊条已由胜利油田井下作业公司批量生产。图 7a、b 分别是钻压为 49 kN 和钻速为 74 cyc/min 下, 国产某牌焊条堆焊的磨鞋与上述 2 号试样堆焊的磨鞋使用效果

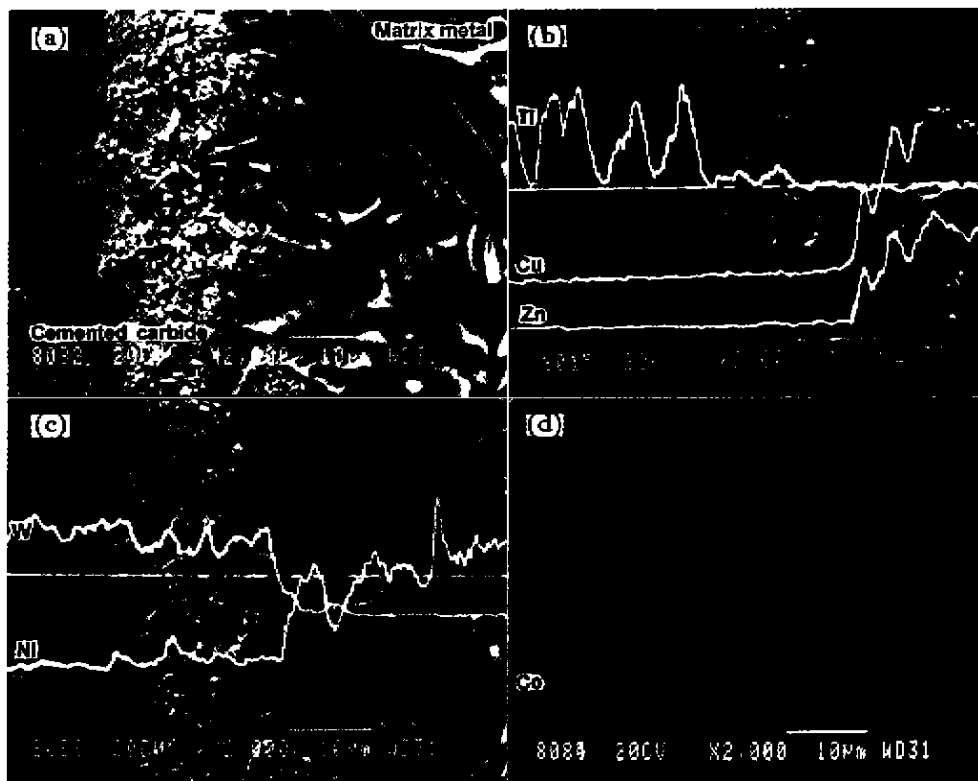


图 5 堆焊层中界面的 SEM 形貌及电子探针分析结果

Fig.5 SEM image of interface (a) and distributions of Ti, Cu, Zn (b), W, Ni (c) and Co (d) elements by EPMA

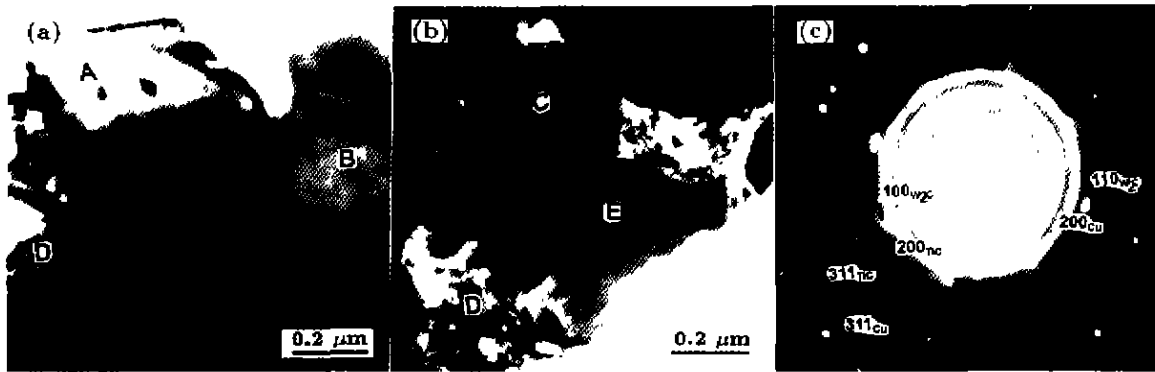


图 6 堆焊层中硬质合金与胎体金属界面 TEM 形貌

Fig.6 TEM micrographs of cemented carbide/matrix metal interface in hardfacing layer
(a), (b) micrographs of interface (c) diffraction pattern from region D
(A: WC; B: Cu and Cu-Zn solid solution; C: Co_2W_4C ; D: Cu, W_2C and TiC; E: NiTi)

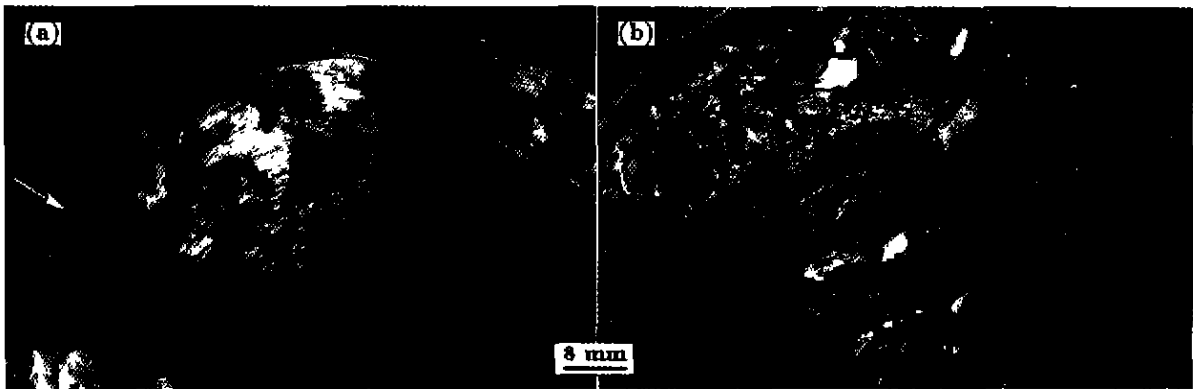


图 7 失效磨鞋的堆焊层形貌

Fig.7 Hardfacing appearance of invalid fish compared with some electrode (a) and present electrode (b)

对比图。从图中可以看出,国产某牌堆焊层硬质合金的脱落和破碎情况非常严重(图中箭头所示部位),而 2 号试样堆焊层基本为正常的磨损。根据回收失效的磨鞋看,堆焊层硬质合金的脱落和碎断率已由过去的 16% 以上^[9],下降到现在的 10% 以下,其使用寿命也大大提高。

4 结论

(1) 堆焊层中硬质合金与胎体金属的界面附近存在元素的相互扩散,并形成了新的物相,其界面类型为扩散型和化合物型界面的混合,提高了界面的结合强度,而堆焊焊条中只有因扩散而产生的扩散型界面。

(2) 堆焊工艺对硬质合金与胎体金属的界面力学性能影响很大,随着焊接电流的增加,界面处硬质合金的硬度和断裂韧性降低,因此,为了提高界面的力学性能应适当降低热输入量和避免电弧直接作用于硬质合金。

(3) 当堆焊工艺参数选择和堆焊操作不当时,界面处容易形成缺陷,降低了堆焊层的使用性能。

参考文献

- [1] Zou X M. *Rear Met Cem Carbide*, 1995; 3: 11
(邹序枚. 稀有金属与硬质合金, 1995; 3: 11)
- [2] Wang X H, Li Y J, Zou Z D, Liu X M. *Weld Technol*, 1999; (6): 25
(王新洪, 李亚江, 邹增大, 刘雪梅. 焊接技术, 1999; (6): 25)
- [3] Charles Mayer A. *Weld Design Fabr*, 1982; 55: 61
- [4] Zhang S S, Wang Z P, Dong X Q. *J Shenyang Polytech Univ*, 1991; 13: 43
(张树生, 王志平, 董晓强. 沈阳工业大学学报, 1991. 13: 43)
- [5] Gao F, Zhao Y L, Yang R L, Li L J. *J Chin Coal Soc*, 1996; 21: 85
(高峰, 赵艳玲, 杨瑞林, 李力军. 煤炭学报, 1996; 21: 85)
- [6] Hao H Q, Wang Y L, Jin Z H, Wang X T. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 1994; 28(7): 67
(浩宏奇, 王水兰, 金志浩, 王笑天. 西安交通大学学报, 1994; 28(7): 67)
- [7] McDonald G. *Thin Solid Films*, 1980; 73: 491
- [8] Konyashin I Y. *Mater Sci Eng*, 1997; 230A: 213
- [9] Zou X M. *Cem Carbide*, 1995; 12: 183
(邹序枚. 硬质合金, 1995; 12: 183)