

粉末冶金 Co-Cr-W-C 合金的组织与性能

傅祖明 宋科匠

(北京冶金研究所)

Co-Cr-W-C 合金是一种用途广泛的耐磨合金。它不仅具有较高的强度、硬度和优良的耐磨、耐蚀性能,而且红硬性也很好。由于该合金的 Cr、W 及 C 含量都较高,所以变形十分困难。长期以来它主要用来在零件表面进行堆焊,起到耐磨耐蚀作用,使用状态基本上是铸态组织。随着使用领域的不断扩大,对合金性能的要求也越来越高。在一些条件苛刻的工作环境下,不但要求材料有好的耐磨耐蚀性,而且要求有一定的韧性,耐应力腐蚀和疲劳腐蚀的性能等等。这样铸态组织已逐渐不能满足要求。国外多年前就已有可变形的 Co-Cr-W-C 合金,如 Stellite 6B,其性能比铸造材料高得多。然而这种合金的生产(尤其是变形)困难很多。即使生产出来,也只能是一些简单的几何形状,如棒、板等等。要得到其他形状的产品,还要进行机加工。由于它的硬度高,红硬性好,所以机加工也绝非易事。合金本身原材料昂贵,加上变形和机加工过程中材料的损耗,使最终产品的价格十分昂贵。所有这些因素对该合金的使用都造成了严重的障碍。

针对铸造和变形两种材料存在的问题,为了提高材料的利用率,得到性能优于铸态,接近或达到变形材料水平,而且具有所需形状,不需要或只需要很少程度的机加工就能使用的 Co-Cr-W-C 合金的制品,我们对该合金的粉末冶金工艺进行了摸索试验。结果证明,粉末冶金是提高此种合金性能,降低合金制品的成本的一种切实可行的途径。我们通过预合金粉末冶金方法制出的 Co-Cr-W-C (Stellite 6B) 合金,性能已超过铸态的同种合金,而且可以根据需要制成不同形状。如果经过小量变形和热处理,性能可以与变形材料相比美。

一、粉末冶金 Co-Cr-W-C 合金的组织特点

我们研究的 Co-Cr-W-C 合金成分是: C 0.9—1.1%, Cr 28—32%, W 3.5—5.5%, Mn 0.2—2%, Ni 1.25—3%, Fe $\leq$ 3% Co 余(均为重量百分比)。

在室温下,该合金的组织主要是面心立方和六方的 Co 基体,上面分布着 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 的颗粒。面心立方的 γ -Co 是高温稳定相,冷却时一部分转变成六方的 ϵ -Co。在高温下碳化物主要是 M_7C_3 。温度降低时 M_7C_3 转变成 $M_{23}C_6$, 并从基体中析出细小的 $M_{23}C_6$ 颗粒。这两种碳化物都是以 Cr 为主的碳化物。合金中的 W 主要溶解在基体中,起固溶强化的作用。

虽然铸造的、锻造的和粉末冶金烧结的该种合金的组织都是以上这几种相,但随着工艺的不同,这些相的形貌和分布却大不相同,因而性能也就有很大的差异。铸造状态下的合金基体呈现粗大的树枝晶。枝晶间是碳化物网或碳化物与 γ -Co 的共晶。其形貌如图 1 所示。

在我们的试验中,我们把 10—100 μ m 的预合金粉末在 4—7Kb 压力下成型后,经过 1200—1300 $^{\circ}$ C 真空烧结,得到的组织比铸态细得多,一般晶粒度在 8—8.5 级 (ASTM), 碳化物也很细小,且比较分散,如图 2 所示。

本文 1986 年 3 月 12 日收到。

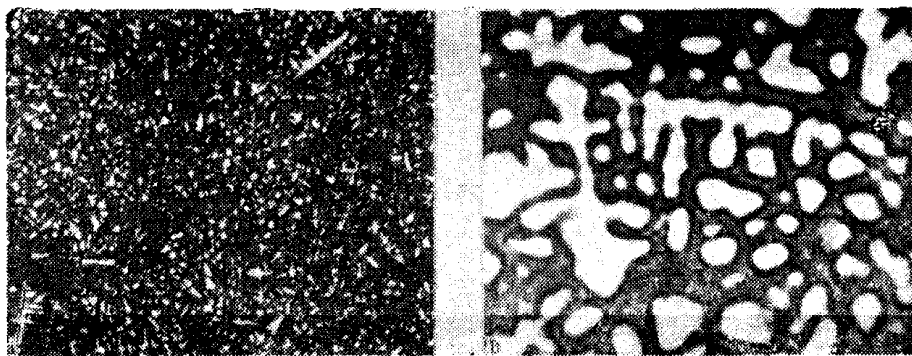


图1 Co-Cr-W-C 合金的铸态组织
a. 100×; b. 600×



图2 真空烧结 Co-Cr-W-C 合金的金相组织
a. 金相照片(600×); b. 扫描电镜(650×)

如果烧结工艺控制得不好,发生过烧,那么晶粒就会变粗,碳化物呈网状分布的倾向也增大。严重时还会出现共晶状组织(图3)。



图3 过烧合金的组织

对粉末烧结合金样品进行的扫描电镜、电子探针及X光衍射分析的结果说明,Co的基体分为两种相: fcc 的 γ -Co, $a = 3.58 \text{ \AA}$, 和 hcp 的 ϵ -Co, $a = 2.53 \text{ \AA}$, $c = 4.12 \text{ \AA}$ (图4a)。碳化物类型主要是 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 (图4b), 它们都是富Cr的碳化物^[1]。W基本上是均匀地分布在基体中(图5)。

烧结后的合金经过固溶处理之后,碳化物的尖角变圆,有聚集球化的趋势(图6a)。若再在 600—1100℃ 时效,则会在晶内沿一定的晶面析出二次碳化物 $M_{23}C_6$, 如图6b所示。

变形合金的组织更加细小,碳化物也更加弥散,且沿变形方向排列,晶粒也拉长。经热处理

理之后,变成细小的等轴晶.

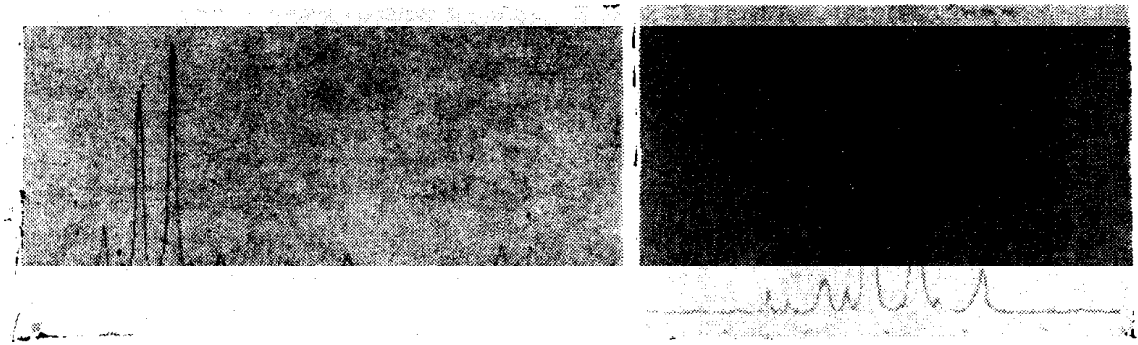


图 4a Co-Cr-W-C 烧结合金的结构

图 4b 烧结合金中碳化物的结构

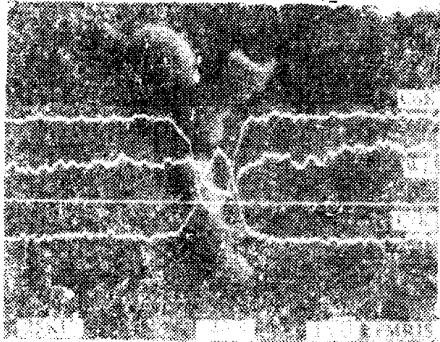


图 5 碳化物附近 Co、Cr、W 的分布

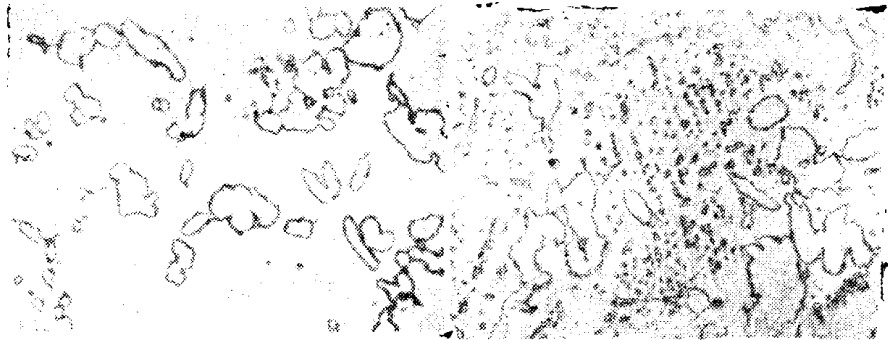


图 6 真空烧结 Co-Cr-W-C 合金经热处理后的金相组织(600×)

a. 真空烧结+固溶;

b. 真空烧结+时效

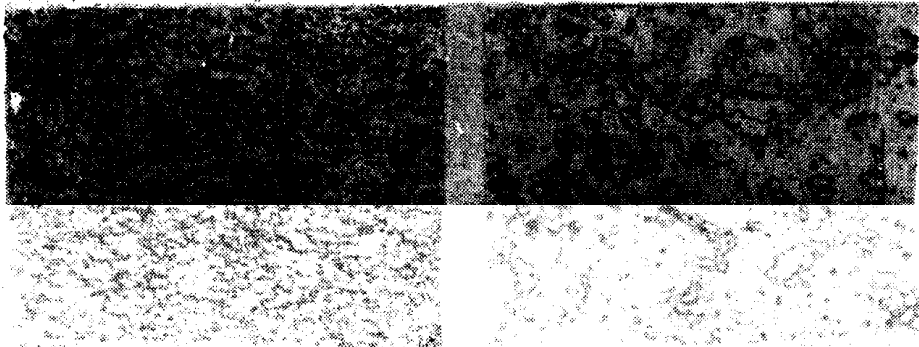


图 7 Co-Cr-W-C 合金烧结+锻造+固溶后的组织

a. 100×;

b. 600×

预合金粉末烧结后的合金,若经小量变形,其金相组织与变形合金非常相似.热处理后,可以获得如图 7 中那种很细小的等轴晶和细小分散的碳化物.

二、粉末冶金 Co-Cr-W-C 合金的性能

由上述粉末冶金 Co-Cr-W-C 合金的金相组织特点,我们估计它的力学性能会优于铸造合金,而稍低于变形合金。室温力学性能测量的结果证实了这一点。

我所用离心铸造生产的 Stellite 6B 焊条 ($\phi 6\text{mm}$) 力学性能为: $\sigma_b \sim 84.71\text{kg/mm}^2$, $\delta \leq 2\%$, $\text{HR}_c \geq 40$ 。

我们试验的粉末冶金 Stellite 6B 合金,加工成 $\phi 5\text{mm}$ 的拉伸试样,其烧结状态的力学性能为: $\sigma_{0.2} \sim 79.0\text{kg/mm}^2$, $\sigma_b \sim 90.5\text{kg/mm}^2$, $\delta \sim 3.5\%$, $\psi \sim 5.5\%$, $\text{HR}_c \sim 37$ 。烧结后再经过固溶处理的样品,其性能可达到 $\sigma_{0.2} \sim 80.0\text{kg/mm}^2$, $\sigma_b \sim 94.5\text{kg/mm}^2$, $\delta \sim 3.5\%$, $\psi \sim 7\%$, $\text{HR}_c \sim 35$ 。可见除硬度外,粉末冶金合金的其他性能均高于铸造合金。为提高硬度,可以对固溶后样品进行时效处理。根据我们的试验,在 $650-850^\circ\text{C}$ 时效 $1-15\text{h}$ HR_c 可以超过 40,高的达 45 左右。

粉末烧结的样品虽然具有晶粒细,碳化物细小分散等优点,美中不足的是总会在内部保留一些小的孔隙。根据一些有关资料介绍,变形的 Stellite 6B 合金的密度为 8.38g/cm^3 左右^[2]。而经过真空烧结的同种合金,密度在 8.2g/cm^3 , 最高也只有 8.3g/cm^3 。内部残留的这些孔隙无疑会大大降低料材的性能,尤其是疲劳性能。为了解决这个问题,我们通过小量的变形,使内部孔隙密合,密度提高。经过适当的固溶处理,获得细小均匀的组织,使室温力学性能较烧结固溶状态又有较大的提高。几种不同状态的 Stellite 6B 合金的室温力学性能列于表 1。

表 1 不同状态的 Stellite 6B 的室温力学性能

室 温 力 学 性 能					材料状态	备 注
$\sigma_b(\text{kg/mm}^2)$	$\sigma_{0.2}(\text{kg/mm}^2)$	$\delta(\%)$	$\psi(\%)$	HR_c		
74—84	74—84	3	3	43	铸造	[2]
73.8	70.3	1		40	铸造	[3]
80—85		1—2		≥ 40	离心铸造	本所生产
108.1	65.3	17			变形,固溶,棒材	[2]
104.1	61.9	7	9	41	变形,固溶,板材	[2]
103.0	64.8	11		45.5	变形,固溶,带材	[2]
94.5	80.0	3.5	7	35	真空烧结,固溶	本所试验
112.6	83.8	8.6		42	真空烧结,变形,固溶	本所试验

由上面介绍的试验结果可以看出,粉末冶金方法是提高 Co-Cr-W-C 合金性能的一个有效方法。经过烧结和热处理的材料性能优于铸态合金。经少量变形和热处理后,性能可以达到甚至超过变形材料。同时,用粉末冶金方法生产该种材料,成材率会大大高于传统的变形工艺,且可制成各种形状的制品,降低成本,从而扩大该材料的应用范围,使它具有新的生命力。

致谢: 此项试验在进行过程中得到李振宙、高茂林、胡小军和郭小洁等同志的大力协助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Guyard, C. et al., *J. Mat. Sci.*, 17(1982), 717—731.
- [2] *Metals Handbook*, 9th Edition, Am. Soc. Formetals, 1982.
- [3] Drapier, J. M. et al., *Cobalt*, 3(1974), 62—68.