消失模铸造 WC_p/Fe 复合材料微观组织研究

马国彬^{1,2,3},谭建波^{1,2,3},于延龙⁴,李春海⁴

(1.河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄 050018; 2.河北省材料近净成形技术重点实验室,河北石家庄 050018; 3.航空轻质复合材料与加工技术河北省工程实验室,河北石家庄 050018;

4. 石家庄工业泵厂有限公司,河北石家庄 050100)

摘要:采用消失模铸造工艺制备WC_p/Fe复合材料,研究了其组织形貌、物相成分及界面结合 情况。结果表明,粒度为600~2000目的WC颗粒在高温铁液内完全溶解并发生了化学反应, 反应产物绝大部分以Fe₃W₃C复式碳化物形式在晶界处析出,剩余少部分W和C 以多组分固溶 体形式存在于基体中;Fe₃W₃C相整体分布较为均匀,局部略有聚集,界面结合较好;WC颗 粒偏聚处产生大量的Fe₃W₃C相,使界面反应层形成较多的显微缩松,对界面结合状况有显著影 响。

关键词:消失模铸造;WC_p/Fe;颗粒粒度;微观组织;Fe₃W₃C复式碳化物

由于颗粒增强金属基复合材料具有耐磨、耐高温、良好的抗冲击性能及低成本 等特点,在冶金设备、水泥行业及矿山机械等领域得到了广泛应用^[1-5]。目前,颗粒 增强金属基复合材料制备方法主要有粉末冶金法、喷射沉积法、液态金属浸渗法、 搅拌铸造法及消失模铸造等^[6-7],其中粉末冶金法、喷射沉积法成本高,液态金属浸 渗法需制备预制件,因此,采用这几种方法难以制造大型、形状复杂的铸件;搅拌 铸造法较适用于工业规模化生产^[8-9],但搅拌铸造法在将陶瓷颗粒加入金属液时所需 时间长且难以被润湿而容易发生团聚;消失模铸造法是一种生产效率高,成本低的 制备方法,主要应用于表面复合材料的制备。

本文采用消失模铸造法,制备了含WC颗粒8%(体积分数)的WC_p/Fe整体复合 材料,研究了WC_p/Fe复合材料的微观组织形貌、物相成分及界面结合情况,研究结 果可为消失模铸造钢铁基复合材料提供参考。

1 试验材料及方法

基体选用高铬铸铁,其化学成分见表1,增强相为WC颗粒,纯度≥99.7%、粒度 为600目、1 000目、1 500目及2 000目;WC颗粒载体为EPS珠粒,粒径为1~2 mm、 密度为22 kg/m³。

将体积分数为8%的不同粒度WC颗粒分别与EPS珠粒、浓度为0.2 g/ml A型粘结 剂在搅拌混合机中以120~200 r/min搅拌30~50 s,保证EPS珠粒表面均匀涂覆有WC 颗粒,然后再将WC颗粒与EPS珠粒的混合物吹入模具中,在110~130 ℃高温水蒸气 下蒸制3~5 min,成形冷却后出模,制备的EPS消失模试块模样如图1所示。

在消失模试块模样表面涂涂料,烘干后和浇注系统组合后,放入砂箱震实,负 压浇注,负压度0.03~0.06 MPa,底注式浇注系统,浇注温度为1 420~1 470 ℃。冷 却清理后的试块放入热处理炉内,加热升温到850 ℃后保温6 h,出炉空冷得到正火 态WC_p/Fe复合材料试块。消失模铸造复合材料的铸造工艺原理示意图如图2所示。利 用金相显微镜、扫描电镜进行金相组织结构分析,用XRD、EDS能谱仪进行物相成 分分析。

作者简介:

马国彬(1993-),男,硕 士研究生,研究方向为精 确成型及凝固控制技术。 E-mail:992994201@qq.com 通讯作者: 谭建波,男,教授,博 士。电话:0311-81668716, E-mail: tanjian1998@163. com

中图分类号:TG333 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2020) 02-0149-05

基金项目: 河北省新兴产业前沿技术 开发专项(18211021D)。 收稿日期: 2019-08-19收到初稿, 2019-10-11收到修订稿。

150 **持造** FOUNDRY 复合材料

2 试验结果与分析

2.1 复合材料显微形貌分析

图3为不同WC颗粒粒度时WC_n/Fe复合材料正火 态微观组织。图4为图3a试样在扫描电镜下1 000倍、 5 000倍的局部微观组织。通过观察显微组织发现,基 体组织主要为奥氏体,晶界处存在着许多条块状碳化 物。在图3中,明显地散布着少量白色网状碳化物,没 有发现明显的WC增强颗粒。分析其原因,一是虽然 WC颗粒熔点高达2 800 ℃,化学性能稳定,但遇到高 温金属液,WC颗粒周围环境升降温度迅速,使其内部 和外部温差大,由此产生的内应力可能使增强颗粒产 生微裂纹,裂纹扩展后分解为大量的小颗粒,加上本 文所选WC颗粒尺寸较小,这些小颗粒在高温铁液中溶 解^[10-12];二是溶解WC颗粒直接与高温熔融铁液发生化学 反应。结合SEM和EDS能谱分析得出:试样晶界处存在白 色网状碳化物且W元素含量较高,基体中W元素含量也 有所增加。一方面,WC颗粒发生溶解固溶到基体中;另 一方面,WC颗粒与铁液发生反应生成了新物相。

2.2 复合材料物相分析

图4晶界处存在黑色条块状和白色网状碳化物。 为了确定碳化物的种类,进行了XRD物相分析。进过 X射线衍射分析(图5)可知,复合材料存在的物相为 Fe_3W_3C 、(Cr,Fe)₇C₃、Cr₂₃C₆和Fe-Cr,未发现WC 物相。为了研究Fe₃W₃C在复合材料中的存在形式,选 取了20个微观区域,对复合材料试样进行SEM及EDS 分析。图6为图4a不同区域对应的SEM形貌,表2为图6 中各个区域EDS能谱分析结果。

从表2可以看出,在白色网状物质上的10、12和16 处均为含W较高相,分别为22.45%、25.73%和20.43%, 均含有10%左右的Mo元素,并且 10和16处含有1%左 右的Ni元素,结合XRD衍射结果分析,该物质为含有 合金元素的Fe₃W₃C复式碳化物和(Cr, Fe)₇C₃的混合 物。对图6d的13处进行EDS分析,结果表明,该处W和 Mo元素分别达到了7.34%和3.21%,结合XRD衍射结果 分析,该物质为较多的(Cr,Fe)₇C₃、Cr₂₃C₆及少量的 Fe₃W₃C复式碳化物的混合物。对图6a的8处进行EDS及 **XRD**衍射结果分析,该物质主要为(Cr, Fe)₇C₃。对 基体组织(6e图的14处)进行EDS及XRD衍射结果分 析,该物质主要为Fe-Cr,固溶了2%左右的W元素。 在高温铁液中WC分解为W和C,C容易扩散进入铁液 中,促进了WC溶解,同时WC、W和铁液反应生成 Fe₃W₃C,冷却过程中,以白色网状碳化物的形式在晶 界处沉淀析出,该过程可通过以下反应解释:

$$2WC \rightarrow W_2C + C$$
 (1)

 $W_2C+C\rightarrow 2W+2C$ (2)

 $L+WC+C \rightarrow Fe_3W_3C \qquad (3)$

剩余少部分W和C以多组分固溶体形式存在于基体中。试验结果和热力学分析可得,细粒度的WC颗粒在铁液内溶解严重甚至可以完全溶解,WC颗粒分布的均匀性对其界面结合状况有显著影响。WC颗粒聚集处,当铁液冷却凝固时,大量的反应产物会阻塞铁液向界面补缩的通道,导致收缩时在界面反应层中形成显微缩松,颗粒与反应产物连成一片呈现出大块网状结构。但由图4a发现,仅有局部区域存在大块网状Fe₃W₃C复式碳化物,大部分Fe₃W₃C以条状碳化物形式较均匀地分布在晶界处,且显微缩孔较少,界面以冶金方式结合,界面结合较好。

表1 高铬铸铁的化学成分 Table 1 Chemical composition of high chromium cast iron w_B/%

С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
1.6~1.8	1.0~2.0	≤2.0	26~30	1.5~4.0	1.0~4.0	1.0~3.0	余量



图2 消失模铸造复合材料的工艺原理示意图 Fig. 2 Schematic diagram showing the process principle of lost foam casting composite



(a) 600目; (b) 1 000目; (c) 1 500目; (d) 2 000目
图3 不同颗粒粒度时复合材料的微观组织
Fig. 3 OM microstructure of composites with different WC particle sizes



图4 图3a中局部微观组织的SEM图像 Fig. 4 SEM images of local microstructure in Fig.3a



Fig. 5 XRD pattern of composite material





(a) 8; (b) 10; (c) 12; (d) 13; (e) 14; (f) 16 图6 图4a中不同区域对应的SEM形貌 Fig. 6 SEM images at different zones in Fig. 4a

表2 复合材料试件中各种物相的EDS能谱分析 Table 2 EDS spectrum analysis of various phases in composite samples												
 区域	С	Cr	Fe	W	Мо	Si	Ni	Cu				
 (a) 8	19.96	23.77	56.27									
(b) 10	1.94	24.88	41.14	22.45	8.67		0.92					
(c) 12	2.62	26.07	34.08	25.73	11.51							
(d) 13	3.60	63.48	22.37	7.34	3.21							
(e) 14	1.43	19.13	70.83	2.22		1.74	2.32	2.32				
(f) 16	3.04	25.96	41.02	20.43	8.35		1.19					

合材料试样由冬种物相的FDS能谱分析

3 结论

(1)粒度为600~2000目的WC颗粒在高温铁液内完全溶解并发生了化学反应,反应产物绝大部分以Fe₃W₃C复 式碳化物形式在晶界处析出,剩余少部分W和C以多组分固溶体形式存在于基体中,Fe₃W₃C相局部略有聚集,整体 分布较为均匀。

(2)Mo元素集中分布在Fe₃W₃C相区域。由于Fe₃W₃C偏聚处阻塞了铁液向界面的补缩通道,导致收缩时在界面反应层中形成较多的显微缩松;反之,Fe₃W₃C含量低的区域,界面反应层中显微缩孔较少且界面结合良好,所以WC颗粒在铁液中分布的均匀性对复合材料的界面结合状况有显著影响。

参考文献:

- [1] 李菊. 泡沫陶瓷增强钢基复合材料的制备与性能研究 [J]. 铸造, 2017, 66(2): 142-144.
- [2] 刘侃,徐方伟,涂小慧,等. ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (5): 398-403.
- [3] MOHAMMED M, FATHY A, El-Kady O. Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25 (1): 46–53.
- [4] 姬长波. WC颗粒增强高铬铸铁复合材料的制备及其性能研究 [D]. 山东大学, 2018.
- [5] 郝世明,毛建伟,谢敬佩,等.陶瓷颗粒增强SiC_p/Al铝基复合材料制备和性能研究 [J].铸造,2017,66(4):332-336.
- [6] MOHANAVEL V, RAJAN K, SURESH K S, et al. Mechanical and tribological characterization of stir-cast Al-SiCp composites [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 1 (5): 1740–1746.
- [7] MOHANAKUMARAKC, RAJASHEKARH, GHANARAJAS, et al. Development and mechanical properties of SiC reinforced cast and extruded Al based metal matrix composite [J]. Procedia Materials Science, 2014, 5: 934–943.
- [8] MOSES J J, DINAHARAN I, SEKHAR S J. Prediction of influence of process parameters on tensile strength of AA6061/TiC aluminum matrix composites produced using stir casting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26 (6): 1498–1511.
- [9] SIRAHBIZU Y B, JHA P K, MAHAPATRA M M. The key attributes of synthesizing ceramic particulate reinforced Al-based matrix composites through stir casting processe: a review [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2013, 28 (9): 969–979.
- [10] 蒋业华,李祖来,叶小梅,等.碳化钨颗粒在WC/Fe基复合材料基体中的断裂和熔解 [J].铸造,2007,56(5):491-494.
- [11] 张春红,张宁,强颖怀,等.电渣熔铸WC/Cr12Mo1V1钢基复合材料的摩擦磨损特性 [J].铸造技术,2014,35(7):1483–1486.
- [12] 吴迎飞,陈华辉,李海存,等. 铁基复合材料中碳化钨颗粒的溶解析出行为 [J]. 材料工程,2018,46(8): 98–105.

Study on Microstructure of Lost Foam Cast WC_p/Fe Composites

MA Guo-bin^{1,2,3}, TAN Jian-bo^{1,2,3}, YU Yan-long⁴, LI Chun-hai⁴

(1. Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Key Laboratory of Near-Net Forming Technology of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 3. Hebei Engineering Laboratory of Aviation Lightweight Composite Materials and Processing Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 4. Shijiazhuang Industrial Pump Factory Co., Ltd., Shijiazhuang 050100, Hebei, China)

Abstract:

 WC_p/Fe composites with different WC particle sizes were prepared by lost foam casting. The microstructure, phase composition and interfacial bonding of the WC_p/Fe composites were studied. The results show that the WC particles between 600 to 2 000 meshes were completely dissolved into high temperature molten iron and undergo chemical reactions. And the great majority of the reaction product Fe_3W_3C carbide (a ternary compound) precipitated at the grain boundaries, while W and C were found only in small amounts in the matrix with multi-component solid solution form. The overall distribution of Fe_3W_3C phase was fairly uniform, with a slight local aggregation and good interface bonding. A large amount of Fe_3W_3C phase was produced at the segregation and aggregation zone of WC particles, which resulted in more microshrinkage in the interfacial reaction layer, and had a significant effect on the interfacial bonding.

Key words:

lost foam casting; WC_p/Fe; particle size; microstructure; Fe₃W₃C double carbides