

文章编号:1674-2974(2016)12-0031-06

水韧处理对 TiC 基高锰钢结合金 组织与性能的影响*

肖平安[†], 李晨坤, 轩翠华, 张霞, 宋建勇

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:系统研究了水韧处理对 TiC 基高锰钢结合金力学性能的影响, 并通过分析合金在处理前后显微组织结构和微区成分的变化阐述了其中的内在关系. 经过 1 050 °C × 6 h 水韧处理后, 真空烧结试样的抗弯强度和冲击韧性分别提高 154.6% 和 125.3%; 对低压烧结试样则分别提高 61.81% 和 45.38%; 对真空烧结+低压烧结试样也分别提高 65.59% 和 32.90%. 研究结果表明, 水韧处理能够显著提高烧结态 TiC 基高锰钢结合金的抗弯强度和冲击韧性. 因此, 对烧结态 TiC 基钢结合金进行水韧处理或者高温成分均匀化热处理十分必要, 有利于充分发挥其性能潜力.

关键词: 钢结硬质合金; 水韧处理; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG148

文献标识码: A

Effect of Water Toughening Treatment on Microstructure and Properties of High Manganese Steel Bonded TiC

XIAO Ping-an[†], LI Chen-kun, XUAN Cui-hua, ZHANG Xia, SONG Jian-yong

(College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: The effect of water toughening treatment on mechanical properties of high manganese steel bonded TiC hard alloy was systemically investigated, and the microstructure and element distribution of the alloy before and after the treatment were also evaluated by SEM and EDS in order to understand the internal relationship with its properties. The bending strength and impact toughness of high manganese steel bonded TiC hard alloy by normal vacuum sintering were increased by 154.6% and 125.3%, but those of low pressure sintering specimens were increased by 61.81% and 45.38%, and 65.59% and 32.90% for vacuum and low pressure sintering specimens, respectively. The results revealed that water toughening treatment could effectively improve the bending strength and impact toughness of the steel bond hard alloy. As-sintered steel-bonded TiC hard alloy should be heating treated by water toughening treatment or high temperature homogenizing treatment for better mechanical properties.

Key words: steel bond hard alloy; water toughening treatment; mechanical property; microstructure

* 收稿日期: 2015-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074070), National Natural Science Foundation of China(51074070); 湖南省自然科学基金资助项目(13JJ3043); 新金属材料国家重点实验室开放基金资助项目(2012-Z06)

作者简介: 肖平安(1962-), 男, 湖南长沙人, 湖南大学教授, 博士生导师

[†] 通讯联系人, E-mail: changcluj@163.com

TiC 基高锰钢结合金是以 TiC 为硬质相、高锰钢为黏结相的一种优质抗冲击耐磨材料,已在水泥、采矿、冶金、建筑、机械加工和锅炉制造等行业获得越来越广泛的应用^[1].据估算,我国水泥行业破碎用镶铸锤头所需要的 TiC 基高锰钢结硬质合金镶块的年产量已近 1 000 t.因此,积极开展相应的基础研究,进一步提高合金的强韧度是非常必要的.

TiC 基高锰钢结合金中基体高锰钢的性能在很大程度上决定了合金的韧性和耐冲击性能,而提高普通铸造高锰钢性能的标准工艺方法是进行水韧处理^[2].即首先将高锰钢加热至奥氏体区温度并保温一段时间,使铸态组织中的碳化物基本上都固溶到奥氏体中,然后淬入水中快速冷却,从而得到单一的过冷奥氏体组织^[3-4].这种高锰奥氏体在强冲击磨料磨损的条件下能够有效地自主强化,表现出很好的耐磨性能^[5-9].作者至今未见对 TiC 基高锰钢结合金进行水韧处理的研究工作报告,因此,作者决定对 TiC 基高锰钢结合金开展水韧处理基础研究,探索水韧处理对硬质合金组织和性能的影响.

1 实验方案和方法

实验用 TiC 基高锰钢结合金耐磨块由国内某厂生产,牌号为 TM52,其主要成分见表 1.耐磨块的尺寸为:55 mm×47 mm×60 mm,在高度方向上带有 3°的锥度.耐磨块分别采用 4 种工艺方法生产:1) 常规压制+真空烧结(标记为 A 类);2) 常规压制+低压烧结^[10](标记为 B 类);3) 常规压制+真空烧结+低压烧结(标记为 C 类);4) 常规压制+真空烧结+热等静压^[11](标记为 D 类).

表 1 TiC 基高锰钢结合金的主要成分

Tab. 1 The main composition of high manganese steel bonded titanium carbide

合金型号	质量分数/%					
	TiC	C	Mn	Ni	Mo	Fe
TM52	40~60	0.8~1.2	8~10	0.6~2.0	0.6~2.0	Remain

TiC 基高锰钢结合金耐磨块的加热在 SXX-4-13 型电阻炉中进行,水韧处理温度选取 1 050 ℃;耐磨块在 1 050 ℃保温 6 h 后进行水淬处理,冷水温度在 30 ℃以下.具体的水韧处理工艺如图 1 所示.

对水韧处理前后的耐磨块分别进行抗弯强度和冲击韧性测试.抗弯强度和冲击韧性检测标准试样

的尺寸均为 5 mm×5 mm×50 mm,首先通过线切割+表面磨削进行加工,然后分别在 WDW-100 型电子万能力学试验机和 JB-5 型冲击试验机上进行测量,每个实验数据均采用 3 次测试结果的平均值.采用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计进行硬度测量,每个实验数据均采用 5 次测试结果的平均值.

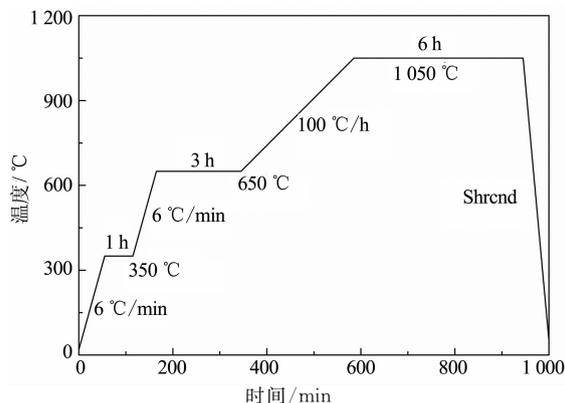


图 1 TiC 基高锰钢结合金的水韧处理工艺曲线

Fig. 1 The process curve of water toughening treatment of high manganese steel bonded titanium carbide

采用 401MVA 型显微维氏硬度计测量钢结合金的显微硬度,每个实验数据均采用 3 次测试结果的平均值;采用 JXA-8230 型电子探针显微分析仪分析合金中具体元素的分布情况,采用 FEI QUANTA 200 型环境扫描电镜(SEM)对水韧处理前后的钢结合金显微组织进行观察及分析,并利用该电镜自带能谱分析仪对烧结样品的成分及元素分布变化开展分析;用 D8-advance 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu 靶, $\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$)分析水韧处理前后基体高锰钢的物相变化.

2 实验结果与分析

2.1 水韧处理对 TiC 基高锰钢结合金力学性能的影响

表 2 和表 3 分别为采用不同制备工艺烧结的耐磨块在水韧处理前后的抗弯强度和冲击韧性检测结果.由表 2 可知,在水韧处理之前 B 类耐磨块的抗弯强度最高,而 C 类和 D 类耐磨块的抗弯强度与之相近,都在 2 000 MPa 以上.但是 A 类耐磨块的抗弯强度明显低于其他方法制备的耐磨块,也低于 TM52 的标准性能指标^[12].直接通过低压烧结制备耐磨块,由于在压力下烧结,能够充分致密化,而且

烧结时间相对比较短,因此强度最高。A 类耐磨块强度低于标准说明该厂生产的耐磨块可能存在残留孔隙偏高、集中性大孔隙、环状显微结构、相界面结合较弱和成分分布不均匀等缺陷。在 C 类和 D 类耐磨块的生产中虽然采用了低压烧结和热等静压工艺,但是,由于显微组织受到前期真空烧结的影响,因而强度指标不能成为最佳。

表 2 TiC 基高锰钢结合金的力学性能

Tab. 2 The mechanical properties of high manganese steel bonded titanium carbide

合金类型	抗弯强度/MPa		变化幅度/%
	未处理	处理后	
A	1 325	3 373	154.57
B	2 325	3 762	61.81
C	2 177	3 605	65.59
D	2 095	Fragilit	—

表 3 TiC 基高锰钢结合金的冲击韧性

Tab. 3 The impelling strength of high manganese steel bonded titanium carbide

合金类型	冲击韧性/(J·cm ⁻²)		变化幅度/%
	未处理	处理后	
A	0.75	1.69	125.3
B	1.30	1.89	45.4
C	1.55	2.06	32.9
D	0.77	Fragilit	—

经过水韧处理之后,各类耐磨块的抗弯强度均有很大程度的提高,相互之间的强度差距明显缩小。其中 A 类耐磨块的抗弯强度提高了 154.57%,B 类耐磨块的抗弯强度提高了 61.81%,C 类耐磨块的抗弯强度提高了 65.59%。水韧处理对钢结合金强度的提升产生显著的作用,应该是高温保温改善了合金中的成分分布均匀性,并促进了 TiC 硬质相与高锰钢基体的界面结合。此外,经过综合对比水韧处理强化的强度指标可以发现,影响 TiC 基钢结合金强度的主要因素是硬质相与黏接相的界面结合强弱和合金成分的均匀性。TiC 硬质相与基体黏接相的润湿性差,在真空条件下二者的润湿角为 10°~30°^[12],因此,界面结合比较差。水韧处理时耐磨块在 1 050 °C 保温 6 h,可以改善界面的成分分布,促进 TiC 颗粒与基体的界面相互溶解、扩散,增强了 TiC 硬质相与高锰钢基体的界面结合,使得强度显著提高。

由表 3 可知,虽然经过水韧处理之后各类耐磨块的冲击韧性获得了比较明显的提高,但是总体的冲击韧性指标都比较低。冲击韧性反映了材料在动

载荷作用下内部裂纹形成的难易和扩展的快慢。它与材料的显微组织结构、硬质相分布的均匀性、残留孔隙数量与分布、界面结合强度和成分分布等因素都存在关联^[13]。经过水韧处理后界面结合强度和成分分布得到了改善,而低压烧结和热等静压能够有效减少和消除残留孔隙。该厂生产的耐磨块冲击韧性低的原因应归结于显微组织结构和硬质相分布均匀性不理想。

因此,水韧处理是能够显著改善 TiC 基高锰钢结合金力学性能的热处理方法,特别是对采用普通真空烧结方法生产的这类钢结合金价值更高。可以大幅改善合金的抗弯强度和冲击韧性。

2.2 水韧处理对 TiC 基钢结合金物相组成的影响

为了分析水韧处理使 TiC 基高锰钢结合金强韧化的原因,作者分析了水韧处理前后钢结合金物相组成的变化。图 2 和图 3 分别是采用真空烧结和低压烧结生产的耐磨块的 XRD 检测图谱。由图可知,TiC 基高锰钢结合金主要由硬质相 TiC 和黏结相奥氏体组成,基体中既没有出现其他碳化物,也没有生成铁素体。通过对比水韧处理前后的 XRD 分析结果可以发现,经过水韧处理后,TiC 的衍射峰基本上没有发生变化,但是基体奥氏体的衍射峰产生了明显的矮化和宽化现象。

水韧处理的机理是首先通过高温固溶使得高锰钢基体中的 Mn, C, Ni 和 Mo 元素尽量溶入高温奥氏体中,然后借助水淬快冷将高温奥氏体保留到常温,防止冷却过程中析出碳化物和铁素体,从而得到过饱和固溶的亚稳定奥氏体组织。过饱和固溶使得奥氏体的衍射峰发生了宽化和矮化。

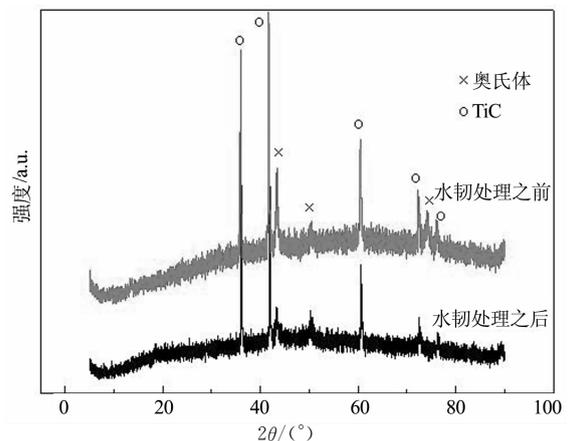


图 2 真空烧结耐磨块在水韧处理前后的 XRD 分析图谱
Fig. 2 The analysis of wear-resisting block of vacuum sintering before and after water toughening treatment

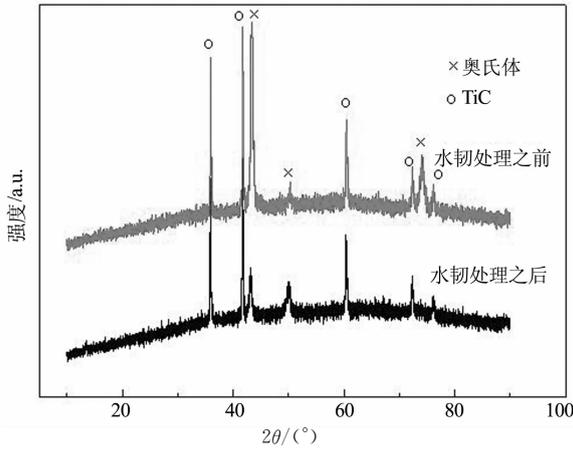


图3 低压烧结耐磨块在水韧处理前后的XRD分析图谱
Fig.3 The analysis of wear-resisting block of low pressure sintering before and after water toughening treatment

综合上述实验结果和分析可以发现,烧结态TiC基高锰钢结合金的黏接相基体为奥氏体,而经过水韧处理后能够使基体的过饱和度增加,并且合金元素分布更加均匀。

2.3 水韧处理对TiC基钢结合金显微硬度的影响

为了探究水韧处理改善TiC基高锰钢结合金强度的原因,作者选择真空烧结耐磨块为对象,对其水韧处理前后的显微硬度进行了分析检测,检测结果见表4.由表中数据可以看出,在水韧处理前,在TiC基钢结合金的显微组织中按照TiC大颗粒→TiC中小颗粒聚集区→TiC颗粒边缘的基体→高锰钢基体的顺序,显微硬度依次降低;其中,基体的显微硬度明显低于硬质相,而硬质相边缘的基体的硬度又明显高于远离TiC颗粒中心部位的基体,这说明在烧结过程中硬质相与黏接相在界面周围发生了比较强的相互作用,进行了相互溶解扩散,使得二者界面周围的硬质相和黏接相都发生了成分改变.水韧处理之后TiC大颗粒及其边缘的显微硬度基本不变,而TiC中小颗粒聚集区的显微硬度提高幅度高达64%.此外,高锰钢基体的显微硬度提高了15%,说明在水韧处理的高温加热保温过程中基体的成分均匀性获得了改善.由上述显微硬度检测结果和分析可看出,水韧处理使得高锰钢基体进一步得到强化,这是TiC基高锰钢结合金在水韧处理后强度提高的重要原因之一。

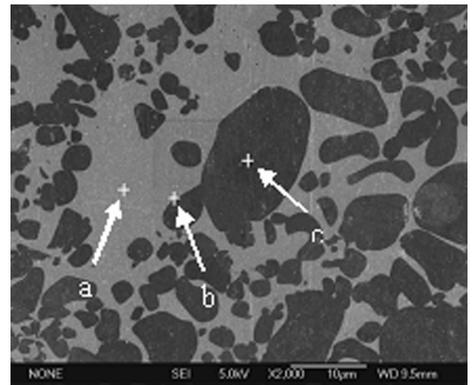
2.4 水韧处理前后TiC基高锰钢结合金的EDS分析

为从显微结构上探究水韧处理改善TiC基钢结合金强度和冲击韧性的原因,作者对其水韧处理前后真空烧结耐磨块的微区成分变化进行了EDS

分析.选取的分析位置为:远离TiC颗粒的基体内部、硬质相-黏接相界面和TiC颗粒中心.EDS检测位置和所获得的结果见图4与表5,及图5与表6.

表4 真空烧结TiC基高锰钢结合金的显微硬度值(HV_{0.05})
Tab.4 The microhardness of high manganese steel bonded titanium carbide of vacuum sintering

检测位置	显微硬度/HV _{0.05}		变化幅度/%
	未处理	处理后	
高锰钢基体	677	780	+15
TiC小颗粒	1 211	1 980	+64
TiC大颗粒	1 693	1 656	-2
TiC颗粒边缘的基体	1 095	1 171	+7



a—基体中心;b—相界面处的基体;c—硬质相中心

图4 真空烧结耐磨块的背散射显微组织照片
Fig.4 The back scattering microstructure pictures of vacuum sintered wear-resisting block

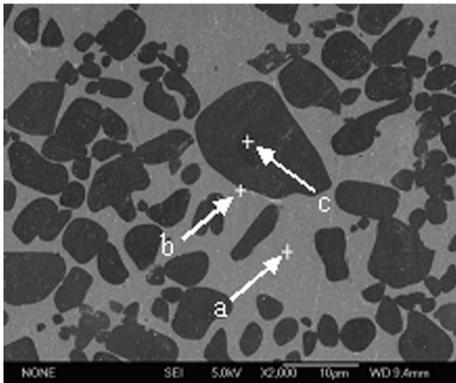
表5 真空烧结耐磨块的EDS分析结果

Tab.5 The EDS analysis results of vacuum sintered wear-resisting block

位置	质量分数/%					
	SiK	TiK	MnK	FeK	NiK	CK
a	00.79	02.12	15.89	78.29	02.90	—
b	01.07	13.67	13.58	69.03	02.65	—
c	—	75.92	—	—	—	24.08

由图4中检测位置的分析结果可知,在水韧处理前,虽然经过了较长时间的高温烧结,但是TiC硬质相的中心部位除Ti和C外没有其他元素存在,说明基体元素在硬质相中的扩散十分缓慢.而在高锰钢基体中心检测出2.12%Ti,说明TiC在高锰钢中的溶解和扩散速度相对而言要快得多;不过,在相界面附近的基体中检测出的Ti高达13.67%,是基体中心Ti含量的6.42倍.说明高锰钢基体中存在明显的Ti的浓度分布梯度,烧结过程不能使合金成分实现均匀分布.这不仅说明在烧结过程中硬质相和黏接相在界面上发生了强烈的相互扩散,印证了在显微硬度检测中得到的TiC颗粒在相界面上

与高锰钢基体发生相互作用的推论,而且也解释了界面附近基体的显微硬度比中心部位更高的原因.另外一个值得注意的现象是在基体中没有检测出 Mo 元素.按照文献[1]报道,在 TiC 基钢结合金中加入 Mo 的主要作用之一是在硬质相表面形成“包覆相” Mo_2C ,从而起到在烧结过程中改善 TiC 与黏接相钢基体的润湿性的作用. Mo 元素在真空烧结过程中发生了重新分布,偏聚在硬质相表面,形成了包覆相.



a—基体中心;b—相界面处的基体;c—硬质相中心

图 5 经水韧处理后真空烧结耐磨块的背散射显微组织照片

Fig. 5 The back scattering microstructure pictures of vacuum sintered wear-resisting block after water toughening treatment

表 6 经水韧处理之后真空烧结耐磨块的 EDS 分析结果
Tab. 6 The EDS analysis results of vacuum sintered wear-resisting block after water toughening treatment

位置	质量分数/%						
	SiK	TiK	MnK	FeK	NiK	CK	MoK
a	00.74	02.03	15.35	79.09	02.78	—	—
b	00.85	02.86	15.17	78.39	02.73	—	—
c	00.31	68.56	01.19	05.47	—	24.00	00.65

与水韧处理之前相比,图 5 中 TiC 基高锰钢结合金显微组织检测位置的 EDS 分析结果主要有两个方面的变化.一方面在 TiC 颗粒的中心检测到了 Fe, Mn 和 Mo 元素,说明水韧处理过程中的保温进一步促进了 TiC 颗粒与基体的界面相互溶解、扩散作用,并使得这种作用的影响范围扩展到整个硬质相;另一方面,远离硬质相的基体中心和临近硬质相边缘的基体相比,除了后者的 Ti 含量比前者高约 41% 之外,其他元素的含量几乎相同.说明经过水韧处理中的长时间高温保温后基体成分获得了比较充分的均匀化.这也解释了水韧处理后基体的显微硬

度提高 15% 的原因.

从所获得的水韧处理前后样品的 EDS 结果和上述分析可以发现,在 TiC 基高锰钢结合金的烧结过程中硬质相和基体在相界面处发生了强烈的相互作用,即溶解和互扩散.相互作用的结果是,一方面 TiC 颗粒的边缘能够部分溶解到基体中,由于在烧结温度下这种溶解比较强烈,所以在基体内形成高的 Ti 元素浓度分布梯度,因而,可以使得其周围的基体组织脆化,二者的相界面结合强度不理想,最终表现为烧结态 TiC 基高锰钢结合金强度和韧性都不理想,在此过程中, Mo 元素能够完成偏聚,在硬质相表面形成包覆相.另一方面基体合金元素也能够发生在硬质相中发生溶解和扩散,但是影响范围十分有限,因为烧结时间相对较短,而且 Fe 和 Mn 等合金元素在 TiC 中的扩散溶解比较困难.在水韧处理中高温保温不能起到进一步强化硬质相和基体界面相互溶解和扩散的作用,但是使得合金中的元素分布得到了比较充分的均匀化,从而改善了相界面的结合,进而提高了基体高锰钢的力学性能.因此,经过水韧处理之后 TiC 基高锰钢结合金的力学性能获得明显提高.

3 结 论

1) 对烧结 TiC 基高锰钢结合金进行水韧处理可以有效提高其抗弯强度和冲击韧性,其中又对真空烧结产品的效果最为显著.

2) 在 TiC 基高锰钢结合金的烧结过程中硬质相-基体界面发生了强烈的相互溶解和扩散,使得基体中形成了高的 Ti 浓度分布梯度,不利于相界面的有效结合.

3) 水韧处理提高 TiC 基高锰钢结合金的力学性能不是通过进一步强化硬质相-基体的界面相互作用,而是因为改善其中元素分布均匀性,起到了优化相界面结合的作用.

4) 对烧结态 TiC 基钢结合金应进行类似于水韧处理的热处理,以进一步改善其力学性能,充分发挥其作为优质耐磨材料的潜能.

参考文献

[1] 范安平,肖平安,李晨坤,等. TiC 基钢结硬质合金的研究现状[J]. 粉末冶金技术, 2013, 31(4): 298-303.

- FAN An-ping, XIAO Ping-an, LI Chen-kun, *et al.* Research situation of TiC base steel bonded carbide[J]. Powder Metallurgy Technology, 2013, 31(4): 298–303. (In Chinese)
- [2] 吴霞,董志鑫,岳学庆. 高锰钢的热处理[J]. 热处理技术与装备, 2009, 30(1): 44–47.
WU Xia, DONG Zhi-xin, YUE Xue-qing. Heat treatment for high manganese steel[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2009, 30(1): 44–47. (In Chinese)
- [3] 谢敬佩,王文焱,李继文,等. 耐磨奥氏体锰钢[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 172–178.
XIE Jing-pei, WANG Wen-yan, LI Ji-wen, *et al.* Wear resistant austenitic manganese steel[M]. Beijing: Science Press, 2008: 172–178. (In Chinese)
- [4] 马壮,白晶. 高锰钢铸件的直接水韧处理工艺[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2001, 20(3): 352–354.
MA Zhuang, BAI Jing. Direct water toughening treatment process of high manganese steel castings[J]. Journal of Liaoning Technical University: Natural Science, 2001, 20(3): 352–354. (In Chinese)
- [5] PETROV Y N, GAVRILJUK V G, BERNS H, *et al.* Surface structure of stainless and Hadfield steel after impact wear[J]. Wear, 2006, 260(6): 687–691.
- [6] LI Yong-qiang, ZHU Lian-chun, LIU Yao, *et al.* On the strain hardening and texture evolution in high manganese steels: experiments and numerical investigation[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2013, 61(12): 2588–2604.
- [7] 李小强, 陈火金, 李子阳, 等. WC增强Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C粉末冶金钢的制备及其耐磨性能研究[J]. 机械工程学报, 2013, 49(18): 57–62.
LI Xiao-qiang, CHEN Huo-jin, LI Zi-yang, *et al.* Study on manufacturing and wear resistance of WC reinforced Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C powder metallurgy steel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(18): 57–62. (In Chinese)
- [8] AKHTAR F, GUO S, FENG P, *et al.* TiC-maraging stainless steel composite; microstructure, mechanical and wear properties[J]. Rare Metals, 2006, 25(6): 630–635.
- [9] 杨瑞成, 师瑞霞, 王晖, 等. WC/钢基复合材料奥氏体化后的硬化效应及微观机理[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 41–44.
YANG Rui-cheng, SHI Rui-xia, WANG Hui, *et al.* Hardening effects and micro-mechanisms of WC/steel matrix composites after Austenization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(2): 41–44. (In Chinese)
- [10] XIAO D H, HE Y H, SONG M, *et al.* Y₂O₃-and NbC-doped ultrafine WC-10Co alloys by low pressure sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 28(3): 407–411.
- [11] HU C, LI F, QU D, *et al.* Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites[J]. Advances in Ceramic Matrix Composites, 2014, 2(21): 164–189.
- [12] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金的生产[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 136–144.
Cemented carbide plant of Zhuzhou. The production of steel bonded carbide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 136–144. (In Chinese)
- [13] 贺娟, 刘俊友, 刘杰. TiC-高锰钢结硬质合金显微组织分析[J]. 热加工工艺, 2009, 38(18): 71–73.
HE Juan, LIU Jun-you, LIU Jie. Study on microstructure of high manganese steel bonded titanium carbide[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(18): 71–73. (In Chinese)