

硬质合金/高铬铸铁基复合材料的 界面特性及磨损性能研究

侯书增, 鲍崇高, 付青然, 张志云, 严靖博

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 以 WC-Co 硬质合金棒为增强体, 采用消失模铸造工艺制备了硬质合金/高铬铸铁基表层耐磨复合材料, 并对其界面微观组织和三体磨料磨损性能进行了研究. 通过对界面微观组织的观察发现, 由于硬质合金表层的溶解和 W、C、Co、Fe、Cr 等合金元素的扩散, 硬质合金与高铬铸铁界面出现了厚度约为 800 μm 的过渡层, 在过渡层中生成了含有 W、Co、Fe 和 Cr 元素的碳化物, 确保了增强体和基体之间为良好的冶金结合. 三体磨料磨损试验结果表明, 复合材料的耐磨性是高铬铸铁(热处理态和铸态)的 6~8 倍, 这是因为增强体的高硬度及其与基体间的良好冶金结合, 使得复合材料在磨损过程中, 增强体对基体起到了有效的保护作用, 从而表现出优异的耐磨性能.

关键词: 硬质合金; 高铬铸铁; 复合材料; 界面; 磨粒磨损

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)05-0073-06

Interfacial Characteristics and Abrasive Wear Behavior of Cemented Carbide/High-Cr White Cast Iron Composite

HOU Shuzeng, BAO Chonggao, FU Qingran, ZHANG Zhiyun, YAN Jingbo

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: High-Cr white cast iron (WCI) matrix wear resistant composite reinforced with WC-Co cemented carbide rods was prepared by evaporative pattern casting process. The interfacial microstructure between the cemented carbide rods and the iron matrix, as well as the wear behavior of the fabricated composite, was investigated on the three-body abrasive wear tester. It is found that owing to the surface layer dissolution of the cemented carbide rods and the resulting inter-diffusion of W, Co, Fe, C and Cr, a transition layer about 800 μm in thickness is formed in the interface, where these elements combine into different carbides to ensure metallurgical bonding of the rods and matrix. The results of three-body abrasive wear test show that the wear resistance of the composite gets 6 - 8 times of the high-Cr WCI due to the high hardness of the reinforcement and the perfect metallurgical bonding between the reinforcement and the matrix, which leads to protection effect on the matrix during wear process.

Keywords: cemented carbide; high-Cr white cast iron; composite; interface; abrasive wear

硬质合金由于具有高硬度、耐磨、耐热等一系列优良性能, 已广泛应用于金属加工、矿山开采等领域. 但是, 由于硬质合金制造成本高、脆性大, 通常只

局限于制备承受冲击载荷较小、体积不大的易磨损件^[1]. 随着我国工业的飞速发展, 硬质合金的应用范围在不断扩展, 用量在逐年增多, 各种报废的硬质合

金工具以及制备工具时的料头也相应增多。目前,硬质合金回收再造工艺存在能耗大、设备复杂、环境污染严重等问题,报废硬质合金没有得到充分、有效的利用。如果能够把回收的报废硬质合金破碎成颗粒或经简单加工制成不同形状的几何体作为增强相来制备金属基耐磨复合材料,不仅可以节约耐磨零件的成本,而且对节约能源、保护环境也具有重要的经济意义和社会意义^[2-3]。

本研究将报废的硬质合金加工成棒状增强体,然后以聚苯乙烯泡沫为载体使硬质合金棒均匀排列,通过消失模铸造工艺制备了硬质合金增强高铬铸铁基表层耐磨复合材料。硬质合金棒在复合层中均匀有序分布,与金属基体构成蜂窝状结构,有利于减小金属熔液凝固时硬质合金棒与基体金属热力学性能不匹配的影响,使复合层与基体之间的结合更加牢固,可提高材料在服役过程中的稳定性^[4-5]。此外,由于硬质合金棒具有足够的强度和韧性,在磨损过程中不会因为基体材料的下凹而折断或脱落,对基体材料的磨损能起到有效的保护作用,从而可保证复合材料具有优异的耐磨性能。

1 试验材料及试验方法

增强相为回收的报废 WC-Co 硬质合金,其主要化学成分(质量分数)为 92% 的 WC 和 8% 的 Co。利用线切割把硬质合金加工成棒状增强体,尺寸为 $\Phi 5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。基体采用高铬铸铁 Cr28,主要化学成分质量分数为: C 2.82%, Cr 28.10%, Si 0.71%, Mn 0.26%, P 0.058%, S 0.043%。复合材料采用消失模铸造工艺制备(如图 1 所示),浇铸温度为 1500°C 。增强体在基体中交错均匀排列,在复合层中的体积分数为 53.7%。

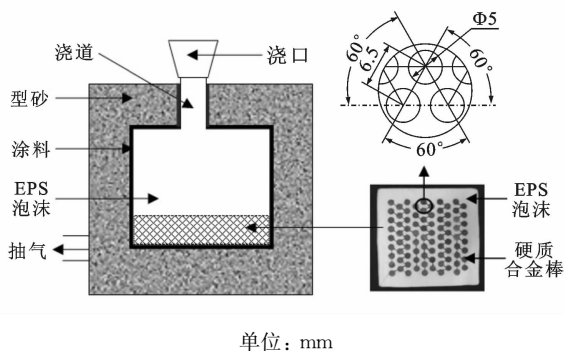


图1 消失模铸造工艺示意图

对复合材料进行三体磨料磨损试验,并分别与铸态和热处理态的工程常用耐磨材料 Cr28 进行对比。Cr28 的热处理工艺为: 980°C 保温 2 h, 空冷;

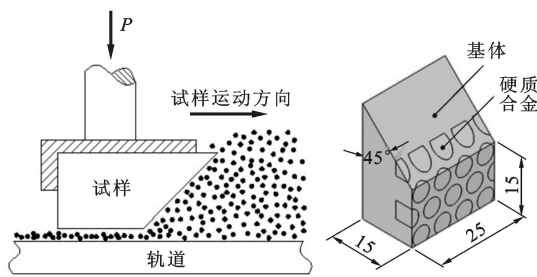
280°C 保温 2 h, 炉冷。

三体磨料磨损试验机的工作原理示意图及试样尺寸见图 2, 其中: 轨道半径为 170 mm, 轨道宽度为 20 mm; 磨料采用 40~70 目的石英砂; 加载为 3 kg; 主轴转速为 30 r/min。每个试样先进行预磨, 然后再磨损 120 min, 每磨损 30 min 为一个阶段, 每个阶段更换一次磨料, 并对试样称量一次。根据材料的密度和质量损失, 算出试样的体积磨损量, 公式如下

$$\Delta v_i = \frac{\Delta m_i}{\rho} = \frac{\Delta m_i}{\rho_c \alpha + \rho_m (1 - \alpha)}$$

式中: Δv_i 为试样在磨损试验各阶段的体积磨损量; ρ 为试样表层复合材料的密度; Δm_i 为试样在磨损试验各阶段的质量损失; ρ_c 、 ρ_m 分别为复合材料中增强体和基体的密度; α 为增强体在复合材料中的体积分。

利用扫描电镜对复合材料界面的显微组织和磨损形貌进行观察, 通过能谱仪对复合材料界面元素的成分分布进行分析, 并借助 X 射线衍射仪对界面物相进行鉴定。



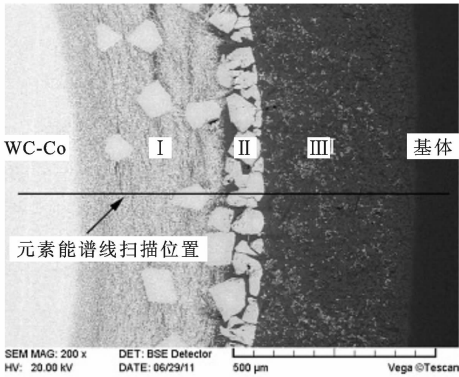
单位: mm

图2 三体磨料磨损试验机工作原理及试样尺寸

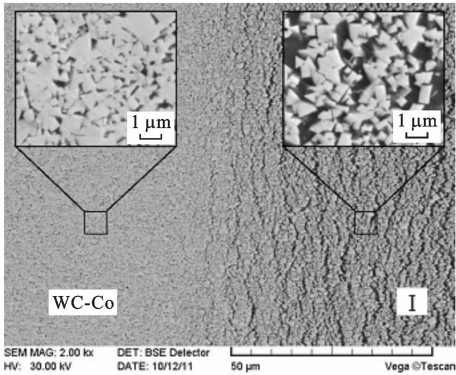
2 试验结果与分析

2.1 界面显微组织

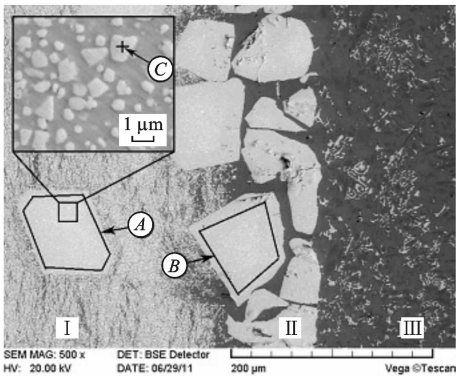
硬质合金/高铬铸铁基复合材料界面的微观组织如图 3 所示。从图 3a 中可以看出, 在硬质合金和基体之间出现了由 3 个区域构成的过渡层(I、II、III区), 其总宽度约为 $800 \mu\text{m}$ 。从图 3b 中可以看出, WC-Co 区中的 WC 晶粒在黏结相 γ 的作用下紧密地聚集在一起, 而 I 区中 WC 晶粒的分布则较为松散, 与硬质合金的正常组织相比出现了明显差异。II 区主要由块状碳化物组成(见图 3a、3c), I 区中也分布有少量块状碳化物(见图 3a), 在这些碳化物上有大量棱角圆整的颗粒(见图 3c)。III 区布满了长条状和六边形的初生碳化物, 以及鱼骨状的共晶碳化物, 属于过共晶组织, 与基体的亚共晶组织相比具有明显的区别(见图 3c、3d)。复合材料界面的微观组



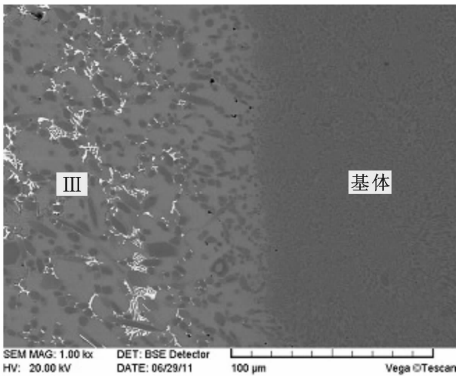
(a) 复合材料界面



(b) 图 3a 中 WC-Co 区与 I 区交界处放大图



(c) 图 3a 中 II 区放大图



(d) 图 3a 中 III 区与基体交界处放大图

图 3 复合材料界面的显微照片

织表明,硬质合金与高铬铸铁基体之间发生了明显的冶金反应并形成了过渡层,这种过渡层的存在对复合材料的界面结构及其性能具有重要的影响。

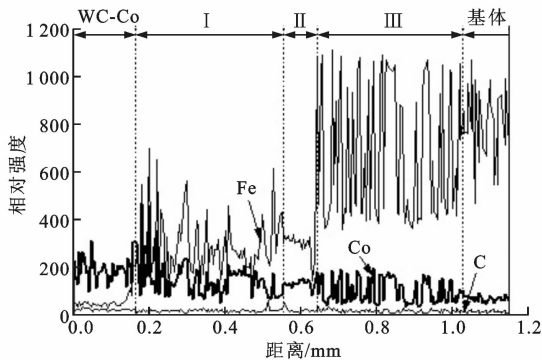
表 1 是 I 区和 II 区内大块状碳化物及其内部的小颗粒状碳化物(见图 3c 中 A、B 和 C 处)的能谱分析结果. 由表 1 可知: I 区和 II 区中的大块状碳化物主要由 C、Fe、Co 和 W 4 种元素组成,且元素含量基本一致,其中 Fe、Co 元素之和与 W 元素的摩尔比接近 1 : 1;大块状碳化物内的小碳化物颗粒主要由 C、W 2 种元素组成,其摩尔比接近 1 : 1. 图 4 为界面区域的元素能谱线扫描结果(扫描位置见图 3a),从中可以看出,在界面区域硬质合金和基体之间发生了明显的元素互扩散. 图中 Co 和 C 元素的能谱线扫描曲线趋于平滑,是因为 Co 和 C 原子的浓度低且扩散速度快的缘故^[6]. 图 5 和图 6 分别为 I 区和 III 区的 X 射线衍射结果. 从图 5 可以看出, I 区组织由 WC、 α -Fe 和 M_6C 型 η 相组成. 结合前面的能谱分析可以确定, I 区的黏结相为含有 Co、Cr 等多种元素的 α -Fe 固溶体, I 区和 II 区内的大块状碳化物为同一种物相,即 Co_3W_3C 和 Fe_3W_3C 的混合物,其上的颗粒为 WC 晶粒,这与李焱飞等人^[3]的研究结果一致. 从图 6 可以看出, III 区中含有 Cr_7C_3 、 $(Cr, Fe)_7C_3$ 、 Fe_3C 、 Fe_2C 、 Fe_3W_3C 、 FeW_3C 和 Fe_6W_6C 碳化物. 由 III 区元素的能谱面扫描结果(见图 7)可知,条状和六边形的组织为富 Cr 的初生碳化物,鱼骨状组织为富 W 的共晶碳化物,这与 Kambakas 等人^[7]的研究结果一致.

表 1 界面碳化物的能谱分析结果

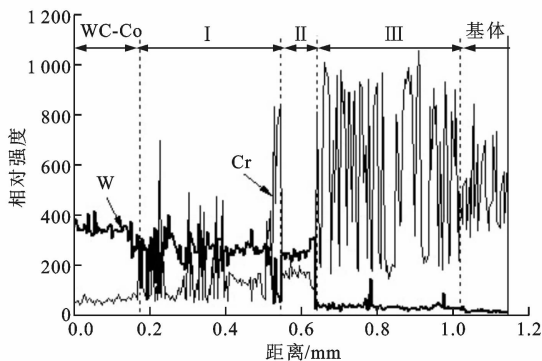
图 3c 中的位置	w/%				
	C	Cr	Fe	Co	W
A	17.52	9.46	20.32	17.94	34.75
B	19.92	9.32	22.98	14.00	33.78
C	40.58	1.37	2.41	2.02	53.61

由 W-Co-C 相图^[8]可知,WC-Co 硬质合金两相(WC+ γ)区内 C 含量的范围很窄,很容易因为缺 C 或脱 C 而出现 η 相. 在浇铸过程中,硬质合金表层因与高温铁合金熔液接触而熔化($WC + \gamma \rightarrow WC + L$),并与附近的铁合金熔液共混,从而造成该区域缺 C 严重;此外,该区域附近过冷度大、杂质多,这些成分、能量和结构条件都促成该区域 η 相的大量形核和长大,形成了主要由大块状 M_6C 型 η 相碳化物组成的 II 区(见图 3a、3c). η 相可以在一个 WC 晶

粒的不同界面或者在同一个界面的不同位置形核,然后吞并周围的 WC 晶粒而长大^[9],因镶铸的热过程比较短暂,WC 向 η 相的转变不能进行完全,形成大块 η 相碳化物里含有大量未耗尽的 WC 晶粒的组织(见图 3c). 紧靠 II 区的硬质合金由于受到高温影响而出现部分黏结相 γ 的熔化,液相的出现使该区域内 WC 晶粒之间的黏结作用变弱,晶粒被渗透过来的高温铁合金熔液稀释而变得松散,黏结相由原来的 γ 相(W 和 C 在 Co 中的固溶体)变为 α -Fe 固溶体(见图 5). 此外,界面区域元素的扩散造成 I 区脱碳及黏结相中 Fe 含量的增加(见图 4),促使 I 区内少量 η 相形核并长大^[6],形成了 I 区内的块状碳化物(见图 3a). III 区为过共晶组织(见图 3c、3d),其形成原因是 C 元素从硬质合金向基体扩散造成该区域内 C 含量增加(见图 4),在冷却过程中发生了过共晶凝固,从而形成了过共晶组织.



(a) Fe, Co, C



(b) W, Cr

图4 界面区域元素的能谱线扫描结果

从以上分析可知,本试验制备的复合材料界面发生了明显的冶金反应,形成了过渡层. 该过渡层对界面有效传递载荷、调节材料内部应力分布、阻止裂纹扩展和提高复合材料的综合力学性能具有重要意义^[10]. 过渡层内发现有大块状 η 相,且在界面聚集并连续分布,这可能会对界面的性能产生不利影

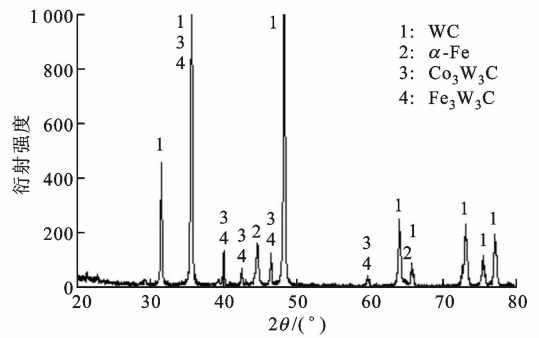


图5 I区的X射线衍射图谱

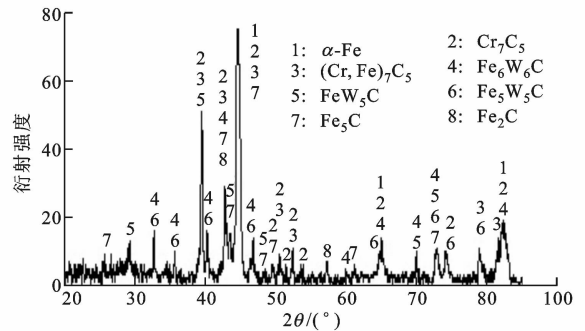
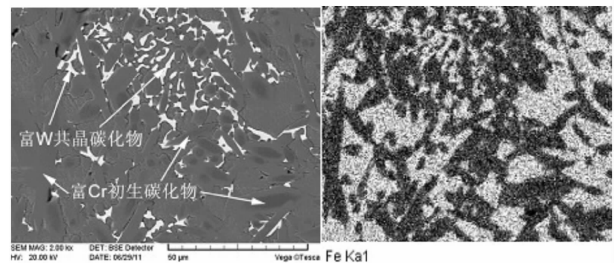


图6 III区的X射线衍射图谱

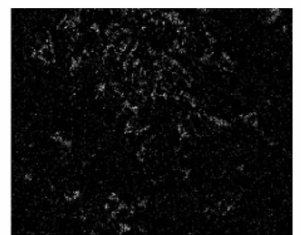


(a)能谱扫描区域

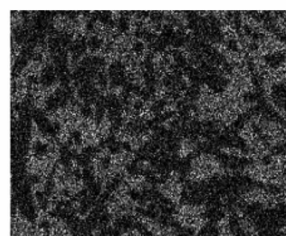
(b)Fe元素分布



(c)Cr元素分布



(d)W元素分布



(e)Co元素分布



(f)C元素分布

图7 III区元素的能谱面扫描结果

响^[11]. 根据 η 相的形成机制,可通过适当降低浇铸温度(在保证不出现冷隔、浇不足等铸造缺陷的前提下)和在硬质合金表面镀 Ni 层(W-Ni-C 系中(WC + γ)两相区的 C 含量范围较宽)的方法来减少或抑制 η 相的形成,这也是作者下一步将要研究的内容.

2.2 三体磨料磨损性能

图 8 为复合材料三体磨料磨损试验的结果,从中可以看出:随着磨损的进行,复合材料的体积磨损量在第一、二阶段逐渐减小,在第三、四阶段趋于稳定,而 Cr28 的体积磨损量在磨损过程中基本保持不变. 与工程常用耐磨材料 Cr28 相比,复合材料表现出了优异的耐磨性能,其体积磨损量不到铸态 Cr28 的 1/8,不到热处理态 Cr28 的 1/6.

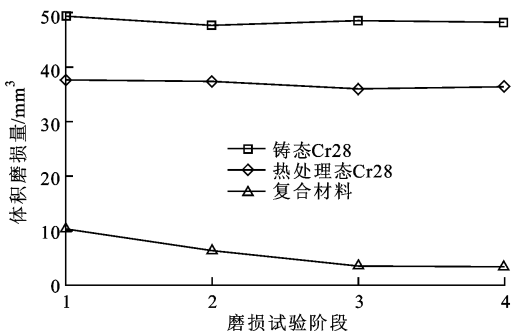
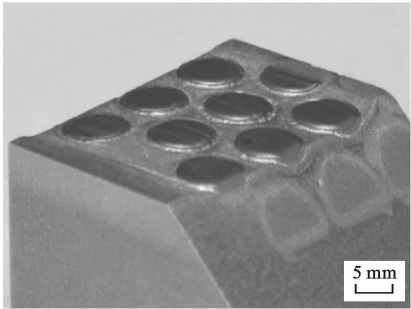


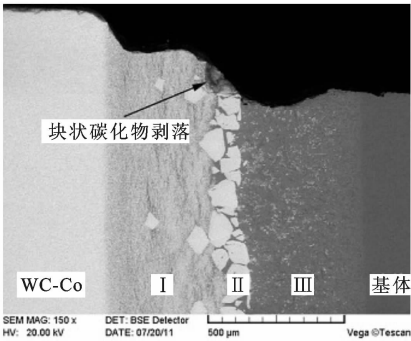
图 8 三体磨料磨损试验结果

在磨损初期,由于硬质合金棒的硬度高,可以有效地抵抗磨料的磨损,而基体材料硬度低,抵抗磨料磨损的作用较弱,因此基体材料磨损严重,致使复合材料的体积磨损量较大. 随着磨损的进行,基体由于率先被磨料磨去而开始下凹,而硬质合金棒则相对凸出于基体之上(见图 9),在随后的磨损过程中对基体材料起到了保护作用. 在磨损后期,当基体下凹的深度超过了磨粒的直径后,基体几乎不再承受磨料磨损的作用,而硬质合金棒开始承受主要的磨料磨损作用,此时复合材料的体积磨损量降到最低并趋于稳定^[3,12]. 磨损后期复合材料的耐磨性主要取决于硬质合金的耐磨性及其体积分数的大小. 根据 Richardson 理论^[13],当材料硬度与磨料硬度之比 $H_m/H_a \geq 0.8$ 时,材料的体积磨损量将急剧下降,而该复合材料所用增强体(WC-Co 硬质合金)的硬度远高于石英砂磨料的,故复合材料的体积磨损量远低于 Cr28 的. 热处理后, Cr28 的基体组织从珠光体转变成马氏体,硬度有所上升,抵抗磨料磨损的作用增强,因此 Cr28 在热处理态时的体积磨损量有所下降.

从复合材料三体磨料磨损形貌(见图 9)可以看出,硬质合金棒明显凸出于基体,硬质合金棒和基体之间呈现由高到低的阶梯状过渡,这种阶梯状过渡有利于基体材料对硬质合金棒的有效支撑. 由于 WC-Co 区具有高硬度和高耐磨性,因此其凸出于基体最高. 界面 I 区由于受到高温影响,WC 晶粒间变得松散(见图 3b),晶粒分布密度降低,致使该区硬度下降,耐磨性降低,其凸出于基体的高度低于 WC-Co 区. 界面 II 区内的大块状 M_6C 型碳化物的硬度虽然较高,但在磨损过程中由于得不到两边基体(I 区和 III 区)的有效支撑而容易断裂或整块剥落(见图 9b),其凸出于基体的高度略低于 I 区. III 区不但没有凸出于基体,反而略低于基体,可能是因为该区域分布有大量粗大碳化物,这些碳化物被高硬度的磨料“刻入”而优先于基体剥落所致^[14]. 在该区域中,越接近硬质合金棒一侧,生成的粗大碳化物数量越多,体积越粗大(见图 3c),高硬度磨料“刻入”所造成的崩裂越严重,相对下凹的深度越大,这与磨损面的截面形貌是一致的(见图 9b).



(a)宏观磨损形貌



(b)磨损面截面形貌

图 9 三体磨料磨损截面的形貌

综上所述,复合材料在三体磨料磨损过程中,一方面硬质合金棒凸出于基体,对基体的磨损起到了有效的保护作用,另一方面,由于界面的良好冶金结合,硬质合金棒得到了基体材料的有效支撑作用,这种增强体保护基体材料和基体材料支撑增强体的协

同效应成就了复合材料的高耐磨性。

3 结 论

(1)本研究采用消失模铸造工艺,利用报废的硬质合金成功制备出了硬质合金/高铬铸铁基表层耐磨复合材料,硬质合金棒作为增强体在复合层中均匀有序分布,与金属基体构成蜂窝状结构,且与基体界面结合良好,没有出现裂纹、空洞等缺陷。

(2)由于硬质合金棒表层的溶解和 W、C、Co、Fe、Cr 元素的扩散,在复合材料界面形成了包含 3 个反应区的过渡层,确保了增强体和基体之间为良好的冶金结合。

(3)在三体磨料磨损试验过程中,硬质合金棒保护基体和基体支撑硬质合金棒的协同效应成就了复合材料的高耐磨性,其耐磨性是目前工程常用耐磨材料 Cr28 的 6~8 倍。

参考文献:

- [1] 符寒光,吴建中,刘金海. 复合硬质合金制造技术的开发[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(S1): 107-108.
FU Hanguang, WU Jianzhong, LIU Jinhai. The development of composite hard alloy manufacture technology [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1999 (S1): 107-108.
- [2] 刘亚民,陈振华,魏世忠,等. 硬质合金-球墨铸铁复合铸造[J]. 河南科技大学学报:自然科学版, 2004, 25 (1): 23-25.
LIU Yamin, CHEN Zhenhua, WEI Shizhong, et al. Compound casting of cemented carbide and nodular iron [J]. Journal of Henan University of Science and Technology: Natural Science, 2004, 25(1): 23-25.
- [3] 李烨飞,高义民,史芳杰,等. 硬质合金颗粒增强铁基复合材料的三体磨料磨损性能[J]. 西安交通大学学报, 2009, 43 (5): 56-60.
LI Yefei, GAO Yimin, SHI Fangjie, et al. Three-body abrasive wear behavior of iron matrix composite reinforced with cemented carbide particles [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009, 43(5): 56-60.
- [4] 史芳杰. 碳化钨颗粒增强铁基表层复合材料的制备与性能研究[D]. 西安:西安交通大学, 2011.
- [5] 尹宏飞. 氧化铝颗粒增强高铬铸铁基复合材料的制备及磨损性能研究[D]. 西安:西安交通大学, 2011.

- [6] XU Peiquan. Dissimilar welding of WC-Co cemented carbide to $\text{Ni}_{42}\text{Fe}_{50.9}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{3.5}\text{Nb}_3$ Invar alloy by laser-tungsten inert gas hybrid welding [J]. Materials and Design, 2011, 32(1): 229-237.
- [7] KAMBAKAS K, TSAKIROPOULOS P. Solidification of high-Cr white cast iron-WC particle reinforced composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 413/414: 538-544.
- [8] GUILLERMET A F. Thermodynamic properties of the Co-W-C system [J]. Metallurgical Transactions: A Physical Metallurgy and Materials Science, 1989, 20(5): 935-956.
- [9] 刘荣寿. WC-Co 硬质合金中的 η 相[J]. 硬质合金, 1997, 14(4): 198-203.
LIU Rongshou. η phase in WC-Co cemented carbides [J]. Cemented Carbide, 1997, 14(4): 198-203.
- [10] 张国定. 金属基复合材料的界面问题[J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 649-657.
ZHANG Guoding. Interfaces in metal matrix composites [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(6): 649-657.
- [11] RODELAS J, HILMASI G, MISHRA R S. Sinter-bonding cobalt-cemented tungsten carbide to tungsten heavy alloys [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27(5): 835-841.
- [12] 张国赏,刘国宇,邢建东,等. WCp/Mn13 表面复合材料的制备及其冲击磨损性能[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(7): 757-761.
ZHANG Guoshang, LIU Guoyu, XING Jiandong, et al. Fabrication and impact wear resistance of WCp/Mn13 surface composites [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(7): 757-761.
- [13] RICHARDSON R C D. The wear of metals by hard abrasives [J]. Wear, 1967, 10(4): 291-309.
- [14] 邢建东,王小同,陆文华. 在不同磨料磨损条件下高铬铸铁磨损过程的研究[J]. 西安交通大学学报, 1982, 16(5): 115-125.
XING Jiandong, WANG Xiaotong, LU Wenhua. The investigation on the abrasive wear resistance of high-Cr cast irons [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1982, 16(5): 115-125.

(编辑 葛赵青)