

硬质合金颗粒增强铁基复合材料的 三体磨料磨损性能

李烨飞, 高义民, 史芳杰, 王必辉

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 以回收的钨钴钛类硬质合金为增强颗粒, 采用负压铸渗工艺制备了颗粒增强高铬铸铁基复合材料, 并借助于金相分析和 X 射线衍射等手段研究了复合材料的微观界面。由于铸渗过程中增强颗粒的部分溶解及 W、C、Co 和 Fe 等元素的扩散, 在界面处产生了 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 等化合物, 形成了明显的过渡层, 从而确保了增强颗粒与基体之间为冶金结合。利用三体磨料磨损试验机研究了复合材料的磨损性能, 结果表明: 磨损过程分为 4 个阶段, 复合材料的体积磨损量随着磨损试验的进行先下降后上升, 其中在第 3 阶段达到最低值; 复合材料的体积磨损量随着磨料粒度增大而逐渐增加。将制备的复合材料同工程中常用的热处理态高铬铸铁以及 WC 颗粒增强高铬铸铁基复合材料进行了耐磨性对比, 发现其体积磨损量显著低于高铬铸铁, 而与 WC 颗粒增强高铬铸铁基复合材料差别不大, 显示出优异的性能价格比。

关键词: 复合材料; 硬质合金颗粒; 负压铸渗; 磨损性能

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)05-0056-05

Three-Body Abrasive Wear Behavior of Iron Matrix Composite Reinforced with Cemented Carbide Particles

LI Yefei, GAO Yimin, SHI Fangjie, WANG Bihui

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

Abstract: The high-Cr white cast iron (WCI) matrix composite reinforced with recovered cemented carbide (CC) particles was prepared by the vacuum infiltration casting process. The interfacial structure between CC particle and the iron matrix was analyzed with optical microscope and X-ray diffraction (XRD). Owing to partial dissolution of the CC particles and diffusion of the elements such as W, C, Co and Fe, the compounds such as $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ were formed in the interface, which ensured metallurgical bonding in the interface. The wear behavior of the fabricated composite was investigated on the three-body abrasive wear tester. The results show that the test included four stages, the worn volume of the composite decreased firstly until reached the minimum at the third stage, then increased, and the worn volume increased with the increase of abrasive particle size. Compared with the heat-treated high-Cr WCI and the WC/high-Cr WCI composite, the worn volume of the fabricated composite was much lower than the former, but did not significantly differ from the later.

Keywords: composite; cemented carbide particle; vacuum infiltration; wear behavior

陶瓷颗粒增强铁基复合材料既具有陶瓷材料的高硬度、高强度及高耐磨性等特点,又具有钢铁材料的高韧性、易成型、可热处理、可机加工等一系列优点,因此近年来成为材料研究的热点,具有广阔的工程应用前景^[1-3]。

英国 Surrey 大学的冶金研究小组进行了铸渗法制备 WC 颗粒增强高铬铸铁基复合材料的研究,并将所研究的复合材料应用于球磨机衬板,使其使用寿命达到高铬铸铁衬板的 10 倍左右^[3]。芬兰 Tampere 技术大学的 Osara 等人研制的 WC 颗粒增强高速钢基复合材料,显示出比高锰钢和白口铸铁材料更加优异的抗冲击磨损性能^[4]。西安交通大学铸造研究所对颗粒增强铁基复合材料进行了广泛的研究:研制的 WC/Mn13 基复合材料既具有高强度、高韧性,又具有良好的耐磨性能,尤其在中、低冲击载荷下,克服了传统高锰钢材料不耐磨的缺点^[5];研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr20}$ 基复合材料应用于喷射口衬板,使其寿命提高了 3.5 倍^[6];研制的 WC/耐热钢基复合材料在 900 °C 下的高温耐磨性达基体材料的 33 倍之多^[7];研制的 Al_2O_3 /不锈钢基、WC/不锈钢基复合材料在模拟湿法磷酸工况下,冲蚀磨损性能在冲蚀角为 30°和 60°时显著优于高铬钢^[8];专门开发出的“复合剂技术”成功地应用于 WC/铁基复合材料的制备工艺中^[9]。

目前研究较多的铁基复合材料普遍采用 WC 增强颗粒,这是由于 WC 颗粒能够与高温铁液完全润湿^[5],因此用它与铁基体进行复合可使材料易于成形加工且质量稳定。但是,WC 颗粒价格昂贵(约 400 元/kg),用它来制备复合材料成本较高。

硬质合金由硬度和熔点都很高的碳化物(WC、TiC 等)与粘结剂(Co、Ni 等)经高温烧结而成,其硬度高达 HRC 71~76,具有优良的耐磨性^[10]。失效的硬质合金工模具通常作为废品处理,造成巨大的浪费,所以人们研制出许多方法从废弃硬质合金中回收 WC^[11-12],但是这些方法大多工艺复杂,成本高,实用性较差。本文采用破碎的废弃硬质合金来制备颗粒增强复合材料,使制得的复合材料不仅具有优良的耐磨性能,同时还具备价格低、无污染等优点。

1 试验方法

1.1 复合材料的制备及热处理

试验采用的基体材料为 Cr20 高铬铸铁,增强颗粒为 20~30 目废弃钨钴钛类硬质合金(WC-TiC-Co)颗粒。将李秀兵等^[9]研制的复合剂与硬质合金

颗粒混合均匀,制成预制块放置于铸型中特定位置,然后合箱。用中频感应电炉熔炼基体金属,经脱氧处理后出炉浇注,浇注温度为 1 490~1 510 °C。浇注前、后的真空度控制为 0.07 MPa,浇注前 5 min 开始抽真空,浇注后 3 min 停止。

复合材料的热处理工艺采用 980 °C 保温 2 h 后空冷。高温空冷的目的是为了获得马氏体基体组织,进而最大限度地提高复合材料的耐磨性。

1.2 三体磨料磨损试验

磨损试验在本课题组研制的三体磨料磨损试验机上进行,考察硬质合金颗粒增强 Cr20 高铬铸铁基复合材料(记为 2# 试样)的耐磨性,并将其与工程中常用的热处理态 Cr20 高铬铸铁(记为 1# 试样)以及 WC 颗粒增强 Cr20 高铬铸铁基复合材料(记为 3# 试样)进行耐磨性对比。每个试样的试验周期为 120 min,每 30 min 为一个阶段,测量一次质量损失。质量损失的测定在精度为 0.000 1 g 的天平上进行。分别使用粒度为 20 目、50 目、70 目、100 目(均为平均值)的精制石英砂作为磨料。

由于复合材料基体与增强颗粒的密度相差较大,质量损失没有可比性,因此采用体积损失进行耐磨性能评价。复合材料的体积磨损量由下式计算

$$\Delta V = \sum_{i=1}^4 \frac{\Delta V_i}{4} = \sum_{i=1}^4 \Delta m_i / 4\rho \quad (1)$$

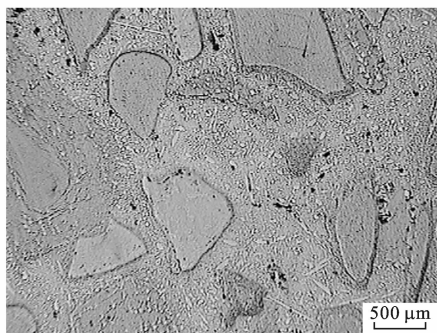
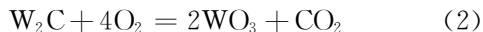
式中: Δm_i 为试样在磨损试验各阶段的质量损失; ρ 为试样表层材料的密度, $\rho = \rho_p \alpha + \rho_m (1 - \alpha)$, 其中 ρ_p 、 ρ_m 分别为复合材料中增强颗粒和基体材料的密度, α 表示增强颗粒在表层复合材料中的体积分数,可由 LEICA-2001 型定量金相显微镜测得^[13-14]。

2 试验结果与讨论

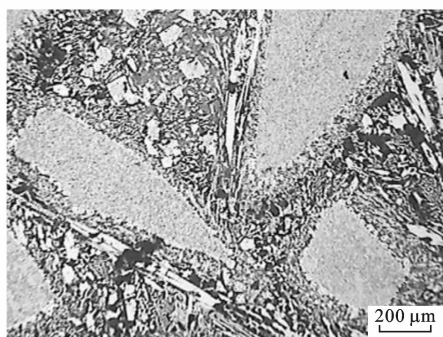
2.1 复合材料试样微观分析

图 1 为硬质合金颗粒增强复合材料的微观形貌,图 2、图 3 分别为铸态及热处理态复合材料铸渗层的 X 射线衍射(XRD)图。由图 1 和图 2 可知,硬质合金颗粒弥散分布在高铬铸铁基体中,且由于铸渗过程中增强颗粒的部分溶解(见图 1b)及 W、C、Co、Fe 等元素的扩散,在界面处形成了明显的过渡层,并产生了 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 等化合物(见图 2),确保了增强颗粒与基体金属之间为冶金结合。这与蒋业华^[15]、Kambakas^[4]等人的研究结果是一致的。从图 3 可以看出,热处理态硬质合金颗粒增强复合材料铸渗层中的物相与铸态时相比出现了 WO_3 相,而 W_2C 相消失,原因主要是材料在热处理过程

中发生了化学反应(见式(2)~式(4)),这与本文前期工作中的材料热力学计算结果^[16]是一致的.



(a)未侵蚀



(b)质量分数4%的硝酸酒精溶液侵蚀

图1 硬质合金颗粒增强复合材料的金相照片

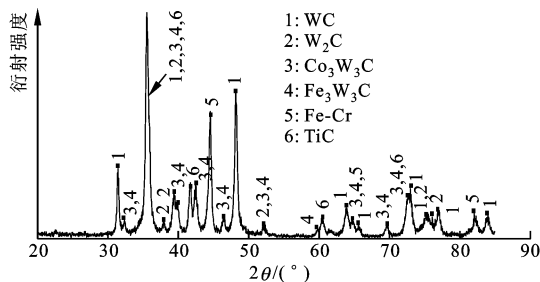


图2 铸态硬质合金颗粒增强复合材料铸渗层的XRD图

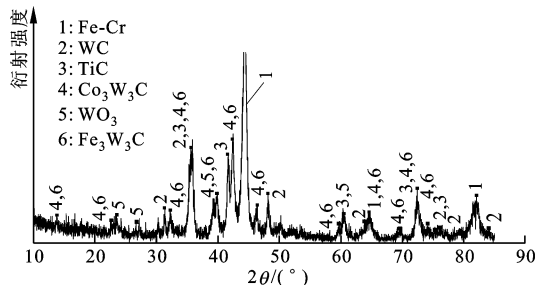


图3 热处理态硬质合金颗粒增强复合材料铸渗层的XRD图

表明硬质合金颗粒增强复合材料在热处理过程中发生了氧化, WO_3 正是化学反应的产物. 由于 W_2C 相在热处理过程中既可以同 O_2 反应生成 WO_3 , 又能同 C 反应生成 WC , 因此热处理结束后 W_2C 相被反应消耗殆尽, 如图3所示. 硬质合金颗粒增强复合材料在热处理过程中的氧化对其耐磨性是不利的, 因为发生化学反应时会产生 CO_2 气体(见式(2)、式(3)), 使得复合材料界面附近的组织变得相对疏松.

2.2 三体磨料磨损试验结果与讨论

2.2.1 不同阶段及磨料粒度下的磨损性能 图4所示为不同磨料粒度条件下硬质合金颗粒增强复合材料的体积磨损量在三体磨料磨损试验不同阶段的变化, 可以看出: 在同一种磨料粒度条件下, 复合材料的体积磨损量先减小后增大, 其中在第3阶段达到最小值; 同时, 复合材料的体积磨损量随磨料粒度增大而增加.

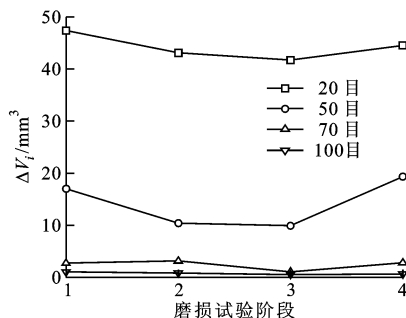


图4 不同磨料粒度下硬质合金颗粒增强复合材料体积磨损量与磨损阶段的关系

颗粒增强复合材料三体磨料磨损机制的物理模型如图5所示. 磨损前, 增强颗粒与金属基体处于同一平面接受磨料的磨损, 由于增强颗粒硬度高, 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, 因此导致磨损初期基体材料磨损严重, 致使此时复合材料的体积磨损量较大. 随着磨损时间延长, 基体由于率先被磨料磨去而下凹, 增强颗粒则凸出于基体之上承受磨料的主要磨损, 从而对基体产生了“阴影效应”, 可以有效保护基体金属材料, 同时增强颗粒又受到基体材料的“支撑效应”(见图6a), 两者相互配合大大降低了磨损中期复合材料试样的体积磨损量. 在磨损后期, 复合材料基体由于磨损下凹过度, 对增强颗粒的支撑作用不足, 出现部分增强颗粒折断与少量较小增强颗粒剥落的现象(见图5d、图6b), 导致复合材料的体积磨损量有所上升.

2.2.2 不同试样的三体磨料磨损性能 图7所示

上述化学反应的 Gibbs 自由能变化均为负值,

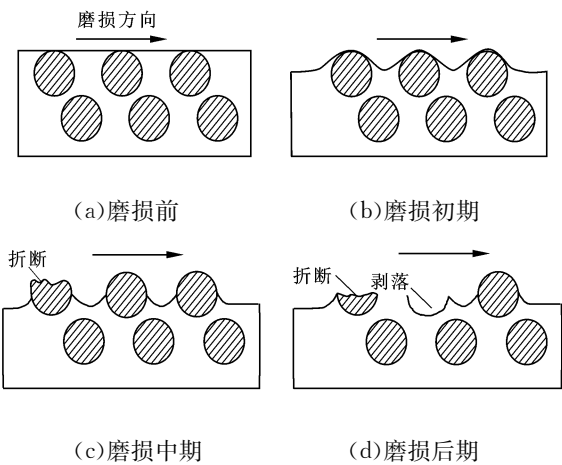


图 5 复合材料三体磨料磨损机制的物理模型

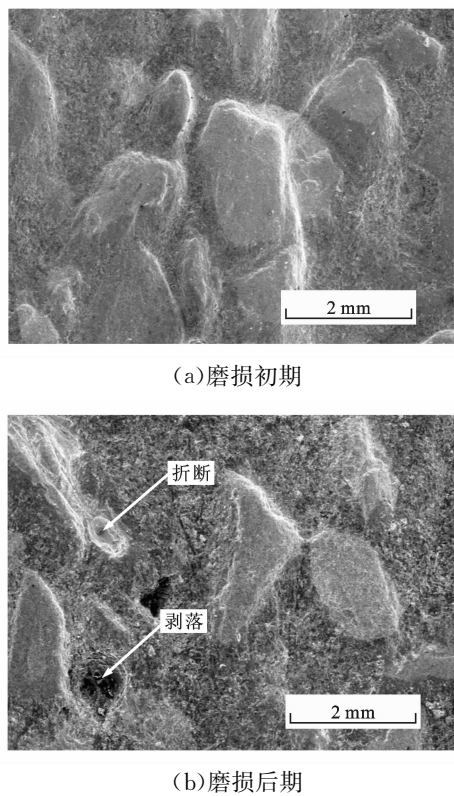


图 6 磨料粒度为 50 目时硬质合金颗粒增强复合材料的 SEM 形貌

为当磨料粒度为 50 目时,不同试样的三体磨料磨损体积磨损量,可以看出,铸态或热处理态的硬质合金颗粒增强复合材料试样(2[#])和 WC 颗粒增强复合材料试样(3[#])的体积磨损量均比热处理态高铬铸铁试样(1[#])的低,这主要是因为前述复合材料金属基体的“支撑效应”与增强颗粒的“阴影效应”共同作用的结果。同时,根据 Richardson 理论^[17],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,而本文中用到的 2 种增强颗粒的硬度比石英砂磨料的硬度高得多,因而增强颗粒本身的磨损量都很小,所以铸态时 2 种复合材料试样的体积磨损量差别不大。

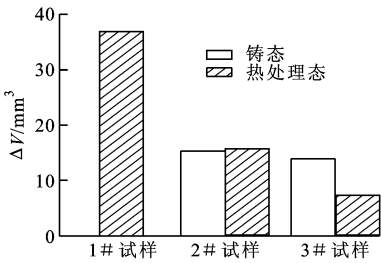


图 7 不同试样的三体磨料磨损体积磨损量

在热处理后,复合材料试样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 3[#] 试样在热处理态时的体积磨损量显著下降,但是对于 2[#] 试样来说,由于热处理过程中伴随有氧化作用,出现了 WO_3 等氧化产物并产生出 CO_2 气体,使得复合材料表层组织变得相对疏松,从而导致 2[#] 试样在热处理态时的体积磨损量比铸态时略大,但是增加幅度不大。由此看来,硬质合金颗粒增强铁基复合材料在热处理过程中的氧化行为是影响其耐磨性的主要因素,合理控制或消除氧化作用,预期可进一步提高此类复合材料的耐磨性。

总体而言,这 2 类复合材料的体积磨损量差别不大(尤其对铸态试样),且均显著低于热处理态高铬铸铁的体积磨损量。据此,我们不但可以使用硬质合金颗粒增强高铬铸铁基复合材料来代替热处理态高铬铸铁,而且完全可以使用硬质合金颗粒代替铸造 WC 颗粒来制备颗粒增强铁基复合材料,从而获得良好的经济效益。

3 结 论

- (1)采用负压铸渗工艺成功研制出硬质合金颗粒增强高铬铸铁基复合材料,增强颗粒与基体界面表现为冶金结合。
- (2)此复合材料的体积磨损量在三体磨料磨损试验的不同阶段先减小后增大,这是由于在磨损试验后期复合材料基体磨损过度,使得基体材料的“支撑效应”不足,从而导致增强颗粒部分折断或剥落所致。
- (3)此复合材料的体积磨损量随磨料粒度增大而逐渐增加。

(4)此复合材料的体积磨损量明显低于热处理态高铬铸铁,且其铸态时的体积磨损量与铸态 WC 颗粒增强高铬铸铁基复合材料的相当,显示出较高的性能价格比,具有良好的工程应用价值。

参考文献:

- [1] PAGOUNIS E, LINDROOS V K. Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites [J]. *Material Science and Engineering: A*, 1998, 246(1): 221-234.
- [2] 李秀兵, 刘琛, 高义民. WC_p 增强钢基表层复合材料的两体磨粒磨损性能 [J]. *铸造*, 2006, 55(5): 482-485.
LI Xiubing, LIU Chen, GAO Yimin. The two-body abrasive wear of WC particle reinforced steel matrix composites [J]. *Foundry*, 2006, 55(5): 482-485.
- [3] 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.
- [4] OSARA K, TIAINEN T. Three-body impact wear study on conventional and new P/M+HIPed wear resistant materials [J]. *Wear*, 2001, 250: 785-794.
- [5] 张国赏, 刘国宇, 邢建东, 等. WC_p/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 WC_p/Mn13 surface composites [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2005, 39(7): 757-761.
- [6] 祈小群, 李秀兵, 高义民. WC 颗粒增强高铬铸铁基表面复合材料喷射口衬板的研制 [J]. *铸造技术*, 2002, 23(5): 282-284.
QI Xiaoqun, LI Xiubing, GAO Yimin. The development of WC particle reinforced high chromium cast iron matrix surface-layer composites lining plates of eject orifice [J]. *Foundry Technology*, 2002, 23(5): 282-284.
- [7] 鲍崇高, 王恩泽, 高义民, 等. 氧化铝颗粒耐热钢基复合材料的高温磨损特性 [J]. *西安交通大学学报*, 1999, 33(11): 79-81.
BAO Chonggao, WANG Enze, GAO Yimin, et al. Properties of alumina particle/heat resistant steel composites under high temperature abrasive wear [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1999, 33(11): 79-81.
- [8] 高义民, 张风华, 邢建东, 等. 颗粒增强不锈钢基复合材料冲蚀磨损性能研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2001, 35(7): 727-730.
GAO Yimin, ZHANG Fenghua, XING Jiandong, et al. Erosive wear resistance of particle reinforced stainless steel composites [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2001, 35(7): 727-730.
- [9] 李秀兵, 邢建东, 高义民, 等. 一种制备 WC_p 增强铁基表层复合材料用复合剂: 中国, 200510043187.4 [P]. 2005-09-05.
- [10] BESTE U, JACOBSON S. A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons [J]. *Wear*, 2008, 262(11/12): 1129-1141.
- [11] 刘秀庆, 许素敏, 王开群. WC-Co 硬质合金废料的回收利用 [J]. *有色金属*, 2003, 55(3): 59-61.
LIU Xiuqing, XU Sumin, WANG Kaiqun. Recycling of waste WC-Co alloy [J]. *Nonferrous Metals*, 2003, 55(3): 59-61.
- [12] 汤青云, 周德坤, 段东平, 等. 废钨钛钴硬质合金中有价金属的回收 [J]. *中国有色冶金*, 2006(2): 45-47.
TANG Qingyun, ZHOU Dekun, DUAN Dongping, et al. Recovery of valuable metals from tungsten carbide-titanium carbide-cobalt alloy scrap [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2006(2): 45-47.
- [13] 王恩泽, 徐雁平, 鲍崇高, 等. Al₂O₃ 颗粒/耐热钢复合材料的制备及高温磨粒磨损性能 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(1): 56-60.
WANG Enze, XU Yanping, BAO Chonggao, et al. Fabrication of Al₂O₃/heat-resistant steel composite and its wear-resistance at high temperature and abrasive [J]. *Acta Material Composite Sinica*, 2004, 21(1): 56-60.
- [14] 谈玉煦, 胡志忠. 材料研究方法 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 51-56.
- [15] 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与熔解 [J]. *铸造*, 2007, 56(5): 491-494.
JIANG Yehua, LI Zulai, YE Xiaomei, et al. Rupture and liquating behaviors of WC particles in the matrix of the WC/Fe matrix composite [J]. *Foundry*, 2007, 56(5): 491-494.
- [16] 李烨飞. 硬质合金颗粒增强高铬铸铁基复合材料制备与性能研究 [D]. 西安: 西安交通大学材料科学与工程学院, 2008.
- [17] RICHARDSON R C D. The wear of metals by hard abrasives [J]. *Wear*, 1967, 10: 291-309.