WC/W_2C_P 表面改性对 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料磨损性能的影响

侯书增，鲍崇高，李烨飞

(西安交通大学 金属强度国家重点实验室，陕西 西安 710049)

摘　要：以铸造碳化钨（WC/W_2C_P）为增强颗粒，利用真空熔烧工艺制备了一种结构增韧的金属基复合材料。利用 SEM，EDS，显微硬度测试和图像分析等手段研究了 WC/W_2C_P 表面改性前、后复合材料中颗粒增强区域（WC/W_2C_P-NiCrBSi）的微观组织结构和性能；利用环-盘式磨损试验机研究了 WC/W_2C_P 表面改性对复合材料在室温和 600 ℃时的磨料磨损性能的影响。结果表明，经表面改性后 WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 基体中的分解得到了有效抑制，颗粒内部 WC/W_2C 共晶组织的含量与未改性的颗粒相比提高了 1.6 倍。以表面改性的 WC/W_2C_P 为增强颗粒能显著降低复合材料在室温和高温时的磨损率。在 600 ℃时磨损表面形成了层状结构的保护膜，致使复合材料的磨损率低于室温时的磨损率。

关键词：金属基复合材料；磨损；铸造碳化钨；表面改性

中图法分类号：TB333　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-185X(2015)09-2270-05

碳化钨颗粒增强 NiCrBSi 基复合材料涂层由于具有较高的耐磨、耐腐蚀和耐高温氧化性能已广泛应用于提高设备零部件的表面质量[1-3]，如轧钢行业中的导卫部件，渣浆、泥浆泵的过流部件，油砂行业中的抽油部件等。复合材料涂层的传统制备工艺都是通过对基体金属加热熔化，然后冷却凝固的方法把碳化钨颗粒均匀地镶嵌于基体中，如热喷涂，激光熔敷，堆焊，熔烧等。在这一过程中，碳化钨颗粒易与金属基体熔液发生反应而分解。尤其当所用增强颗粒为小粒径的铸造碳化钨时（碳化钨增强颗粒主要有两种，即单相碳化钨 WC 和铸造碳化钨 WC/W_2C。与 WC 相比，WC/W_2C 具有更高的硬度和韧性而且价格便宜），颗粒的分解比较严重，从而影响复合材料涂层的耐磨性能[4,5]。此外，受制备工艺的限制，复合材料涂层的制备厚度有限，致使零部件的使用寿命较短；而且复合材料涂层和基材之间存在较大的残余热应力，易导致复合材料涂层在制备和使用过程中产生开裂，甚至剥落。

课题组前期工作表明，利用渗碳的方法对 WC/W_2C_P 进行表面改性后，颗粒表面形成了化学稳定性较好的 WC 壳层，该壳层能够有效抑制 WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 熔液中的过度分解。本研究以表面渗碳改性的 WC/W_2C_P 为增强颗粒，利用熔烧工艺制备了一种结构增韧的 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料，结构如图 1 所示（与整层复合相比，该结构能够提高涂层的韧性，增强涂层与基材的连接强度，提高涂层的制备厚度，减少涂层的开裂、剥落，同时还可以节约昂贵的碳化钨材料）。研究了 WC/W_2C_P 表面改性对复合材料在常温和高温下磨损性能的影响。

1　实　验

涂层基体为 NiCrBSi 合金粉末，化学成分（质量分数，%）为 6.52 Cr， 3.28 B，4.62 Si，2.71 Fe，0.06 C，余量为 Ni，粒径≤25 μm，熔点为 980~1050 ℃。

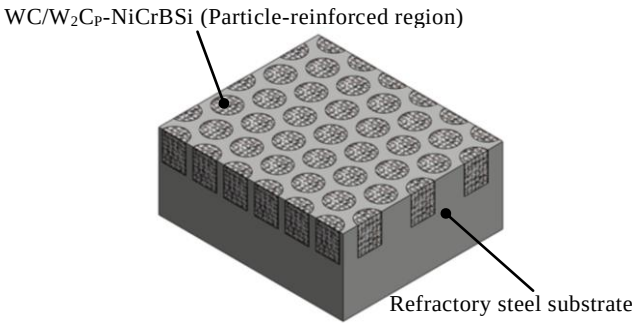

图 1　结构增韧 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料的结构示意图

Fig.1　Schematic structure diagram of structurally toughened WC/W_2C_P-NiCrBSi/refractory steel composite

收稿日期：2014-09-19

基金项目：国家自然科学基金（51372194, 50872108）

作者简介：侯书增，男，1973 年生，博士，西安交通大学材料科学与工程学院，陕西 西安 710049，电话：029-82665479，E-mail: houshuzeng2009@126.com

涂层增强颗粒为表面渗碳改性 WC/W_2C_P（渗碳工艺：炭黑与 WC/W_2C_P 均匀混合，在真空下加热到 1550 ℃，保温 90 min；改性颗粒表面的 WC 壳层平均厚度为 4~10 μm），颗粒粒径为 60~80 μm。复合材料基材为耐热钢，化学成分（质量分数，%）为 0.45C，23.50 Cr，19.21 Ni，1.58 Si， 1.24 Mn，<0.04S，<0.04P，余量为 Fe。

将表面改性的 WC/W_2C_P 与 NiCrBSi 合金粉末混合均匀（其中 WC/W_2C_P 的体积分数占 40%），然后用酚醛树脂作为黏结剂对混合料进行造粒。在耐热钢基材表层加工均匀排列的盲孔，盲孔分布如图 2 所示（孔深为 8 mm）。将经过造粒的混合料填入耐热钢基材表层的盲孔中并压实，随后放入真空炉中进行真空熔烧。熔烧温度为 1100 ℃，保温时间为 20 min。由图 2 可知，在所制备的复合材料涂层中 WC/W_2C_P-NiCrBSi 体积分数约占 40%。为了比较，利用相同的工艺以未改性的 WC/W_2C_P 为增强颗粒制备了相应的复合材料。

本实验对 WC/W_2C_P 表面改性前、后 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料在常温和高温下的磨料磨损性能进行了测试，并与耐热钢基材做了对比。磨料磨损试验在环-盘式试验机上进行，试验机原理及试样如图 3 所示。盘试样由复合材料制成，环试样采用 Cr26 高铬铸铁制成。试验气氛为空气，试验温度为室温和 600 ℃，试验负荷 P=20 N。下试样的转速为 50 r/min（线速度 v=0.045 79 m/s），试验持续时间为 30 min（磨损行程 l=82.422 m）。磨料为石英砂，粒径为 180~380 μm，HV 硬度为 9.8~11GPa。

复合材料的磨损率 W 采用体积磨损率，计算公式如下：

$$W=\frac{\Delta m}{\left\{\left[\rho_{\mathrm{p}}\alpha+\rho_{\mathrm{b}}\left(1\text{-}\alpha\right)\right]\beta+\rho_{\mathrm{m}}\left(1\text{-}\beta\right)\right\}l}$$

式中：$\triangle m$ 为试样在磨损过程中的质量损失；ρ_{p} 为增强颗粒的密度，ρ_{b} 为 NiCrBSi 合金的密度，ρ_{m} 为耐热钢基材的密度；α 为 WC/W_2C_P 占 WC/W_2C_P-NiCrBSi 的体积分数，β 为 WC/W_2C_P-NiCrBSi 占复合材料表层的体积分数；l 为试样的磨损行程。

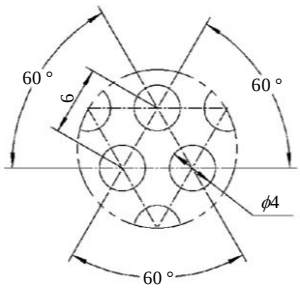

图 2　盲孔在耐热钢基材中的分布

Fig.2　Blind holes distribution in refractory steel substrate (Unit: mm)

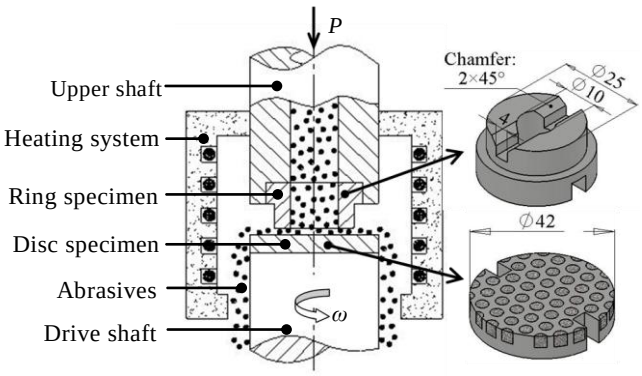

图 3　磨损试验机原理及试样图

Fig.3　Diagram of the wear tester and the specimens (Unit: mm)

2　结果与讨论

2.1　WC/W_2C_P-NiCrBSi 的显微组织及其硬度

图 4 为所制备的结构增韧 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料的照片。从图中可以看出，复合材料涂层是由柱状的颗粒增强部分（WC/W_2C_P-NiCrBSi）在耐热钢基材中均匀排列所构成，颗粒增强部分与耐热钢基材结合良好（颗粒增强部分与耐热钢基材的界面组织结构及其形成机制见前期工作[6]）。

图 5、图 6 分别为 WC/W_2C_P 表面改性前、后所制得 WC/W_2C_P-NiCrBSi 的 SEM 照片及其各组分面积分数的测定结果（5 个区域的平均值）。由于设置盲孔深度一致，各组分的面积分数近似等于其体积分数。从图中可以看出，未改性和表面改性的 WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 基体中分布均匀，增强颗粒约占 40%（体积分数，下同）。其中未改性的 WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 基体中发生了过度分解，颗粒表面形成了较宽的分解区域，分解区域约占增强颗粒的 81%，颗粒内部残留的

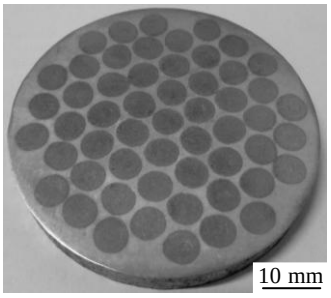

图 4　WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料照片

Fig.4　Photograph of the WC/W_2C_P-NiCrBSi/refractory steel composite

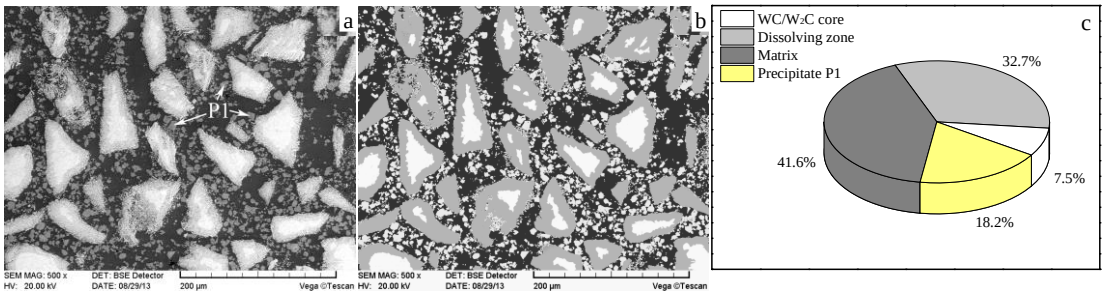

图 5　以未改性 WC/W_2C_P 为增强颗粒所制得 WC/W_2C_P-NiCrBSi 的 SEM 照片及其组分的面积分数

Fig.5　SEM micrograph of the WC/W_2C_P-NiCrBSi reinforced by primary WC/W_2C_P and area fraction detection of its constituents: (a) SEM micrograph, (b) detection of the constituents, and (c) detec tion results

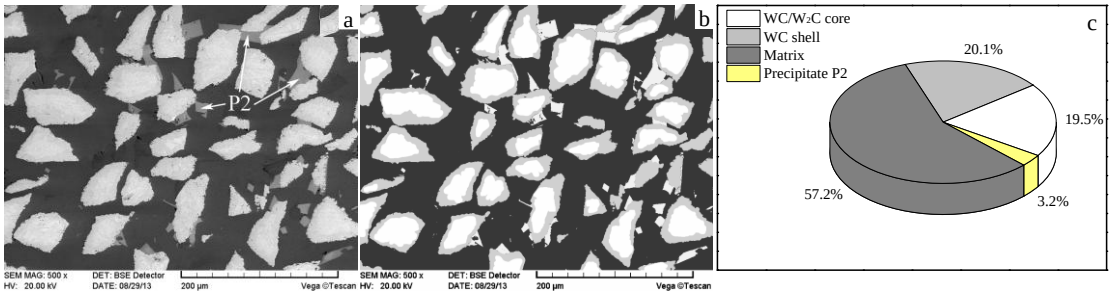

图 6　以改性 WC/W_2C_P 为增强颗粒所制得 WC/W_2C_P-NiCrBSi 的 SEM 照片及其组分的面积分数

Fig.6　SEM micrograph of the WC/W_2C_P-NiCrBSi reinforced by modified WC/W_2C_P and area fraction detection of its constituents: (a) SEM micrograph, (b) detection of the constituents, and (c) detection results

WC/W_2C 共晶组织仅剩下 19%，而且颗粒分解导致基体中析出了大量细小的碳化物（记为 P1）（图 5）。经表面改性后， WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 基体中保留完整，分解甚少，基体中仅析出了少量块状碳化物（记为 P2）（图 6）。前期工作表明，在 NiCrBSi 熔液中 WC 比 W_2C 具有较好的化学稳定性；WC/W_2C_P 的分解主要是由于 W_2C 与 NiCrBSi 发生扩散反应造成的。经渗碳表面改性处理后，WC/W_2C_P 表面形成了化学稳定性较好的 WC 壳层，其有效抑制了 WC/W_2C_P 的分解。测定表明，改性颗粒表面的 WC 壳层占增强颗粒的 51%，颗粒内部的 WC/W_2C 共晶组织占 49%。与改性前相比，颗粒内部 WC/W_2C 共晶组织的含量提高了 1.6 倍（图 6）。析出碳化物的 EDS 分析，结果如表 1 所示。从化学成分可知，P1、P2 应为富 W、Ni 和 Cr 的复合型碳化物，但 P1 中 W 含量比 P2 较高，而 P1 中 Cr 含量比 P2 较低。

众所周知，硬度对材料耐磨性有重要影响。本实验利用显微硬度计对 WC/W_2C_P-NiCrBSi 中各组分的显微硬度进行了测定，每个组分测试 16 次，并把测试结果绘成了箱型图，如图 7 所示。从图中可以看出，颗粒内部 WC/W_2C 共晶组织的硬度平均值 HV 高达 22.5 GPa；颗粒外层分解区域的硬度显著下降，HV 平均值为 15 GPa（图 7a），略低于颗粒表面经渗碳获得的 WC 壳层硬度（HV 平均值 16 GPa）（图 7b）；此外，析出的复合碳化物 P2 的硬度高于 P1，这可能与其 W、Cr 含量有关。

2.2　复合材料的磨损性能

磨料磨损试验结果如图 8 所示。从图中可以看出，在室温和 600 ℃时以改性 WC/W_2C_P 为增强颗粒所制复合材料的磨损率均明显小于以未改性 WC/W_2C_P 为增强颗粒所制复合材料的磨损率，且 2 种复合材料的磨损率均小于耐热钢基材的磨损率；此外，所有实验材料在 600 ℃时的磨损率小于其室温时的磨损率。

众所周知，磨料磨损机理主要包括微观犁削和微观压入（磨料反复滚压导致材料多次塑变而断裂）。当材料硬度小于磨料硬度时，磨损以微观犁削为主（磨料运动以滑动为主），磨损率较大；当材料硬度大于磨料硬度或材料硬度与磨料硬度相当时，磨损以微观压入为主（磨料运动以滚动为主），磨损率较小[7]。在 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料的磨损表面均匀分布着两种区域，即韧性好、硬度低的耐热钢基材区和硬度高的颗粒增强区（图 9a）；基材区的磨损以微观犁削为主，颗粒增强区的磨损以微观压入为主。在颗粒增强区中，NiCrBSi 基体率先被磨损使增强颗粒 WC/W_2C_P 逐渐凸出（图 9b），从而对 NiCrBSi 基体起到保护作用，进而

表 1　析出碳化物的能谱分析结果

Table 1　EDS results of the precipitated carbides (at%)

Precipitated carbide	Element				
	W	Ni	Cr	Fe	C
P1 (Fig.5a)	26.67	37.03	24.15	1.82	10.33
P2 (Fig.6a)	15.91	33.42	35.80	2.15	12.72

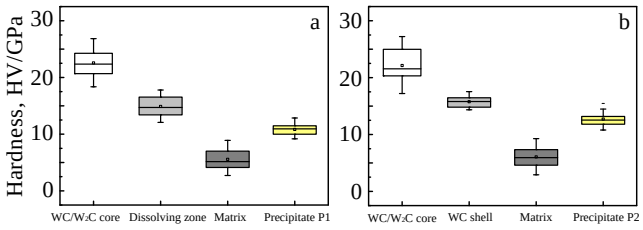

图 7　未改性和改性的 WC/W_2C_P-NiCrBSi 中各组分的显微硬度

Fig.7　Microhardnesses of the constituents in WC/W_2C_P-NiCrBSi: (a) reinforced by primary WC/W_2C_P and (b) reinforced by modified WC/W_2C_P

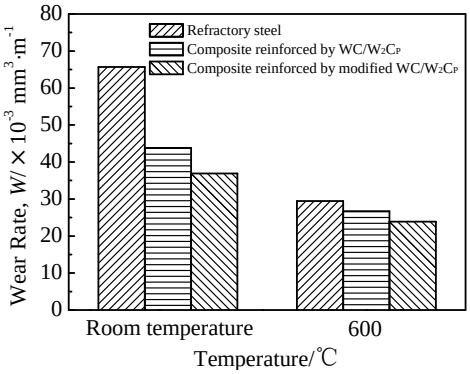

图 8　实验材料在室温和 600 ℃时的磨损率

Fig.8　Wear rate of the materials tested at room temperature and 600 ℃

对耐热钢基材区起到保护作用，因此复合材料的磨损率低于耐热钢基材的磨损率。

在室温和 600 ℃时复合材料中颗粒增强区的磨损面截面形貌相似，以室温为例如图 10 所示。从图中可以看出，未改性 WC/W_2C_P 的磨损面比较平坦，其凸出于 NiCrBSi 基体并不明显，而且颗粒在接近磨损表面部位出现了裂纹（图 10a）。这是由于未改性的 WC/W_2C_P 在 NiCrBSi 基体中发生了过度分解，分解区域的硬度降低、韧性变差的缘故。致使增强颗粒对 NiCrBS 基体和耐热钢基材的保护效果变差。前面提到，颗粒分解导致基体中析出了大量的碳化物（P1），但由于其尺寸较小，对提高材料耐磨性的作用有限。改性的 WC/W_2C_P 明显突出于 NiCrBSi 基体（图 10b）。这是由于颗粒中保留了更多的 WC/W_2C 共晶组织，而且颗粒表面的 WC 壳层也具有较高硬度的缘故。颗粒凸出于基体较高，对 NiCrBS 基体和耐热钢基材的保护效果较好。另外，基体中析出的碳化物（P2），尽管数量较少，但尺寸较大，也有利于复合材料耐磨性的提高。因此，WC/W_2C_P 经表面改性后能显著降低 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料的磨损率。

图 11 为复合材料中耐热钢基材区在室温和 600 ℃时的磨损形貌。从图中可以看出，在 600 ℃下基材区磨损表面比在室温下嵌进了更多的石英砂磨料碎片（图 11a，11b），这是由于基材区硬度在高温下降低的缘故；这些磨料碎片和基材磨屑构成了层状结构（图 11c），牢固地附着于磨损表面形成了保护层，能够有效抵抗磨料的进一步犁削和压入；保护层的形成机理已被 K. Venicatesan[8]等人详细阐述。同样，在复合材料的 WC/W_2C_P-NiCrBSi 区也有类似的保护膜形成；不同的是在 WC/ W_2C_P-NiCrBSi 区内保护膜形成于凸出的增强颗粒之间的 NiCrBSi 基体上，且数量较少（图 9），这可能是由于 NiCrBSi 具有较好高温强度的缘故。正是这种保护膜的形成使复合材料在 600 ℃时的磨损率低于室温时的磨损率。

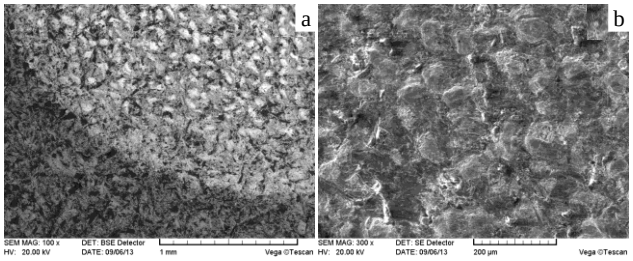

图 9　以改性 WC/W_2C_P 为增强颗粒所制复合材料在 600 ℃时的磨损表面形貌

Fig.9　Worn surface morphologies of the composite reinforced by modified WC/W_2C_P at 600 ℃: (a) BSE image of the composite and (b) SE image of the WC/W_2C_P-NiCrBSi region

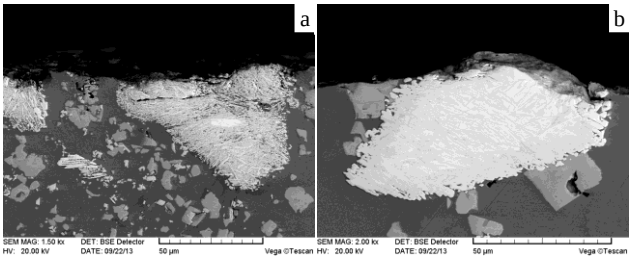

图 10　室温时复合材料中 WC/W_2C_P-NiCrBSi 区域磨损面截面形貌

Fig.10　Section through the worn surface of the WC/W_2C_P-NiCrBSi region in composite (at room temperature): (a) reinforced by primary WC/W_2C_P and (b) reinforced by modified WC/W_2C_P

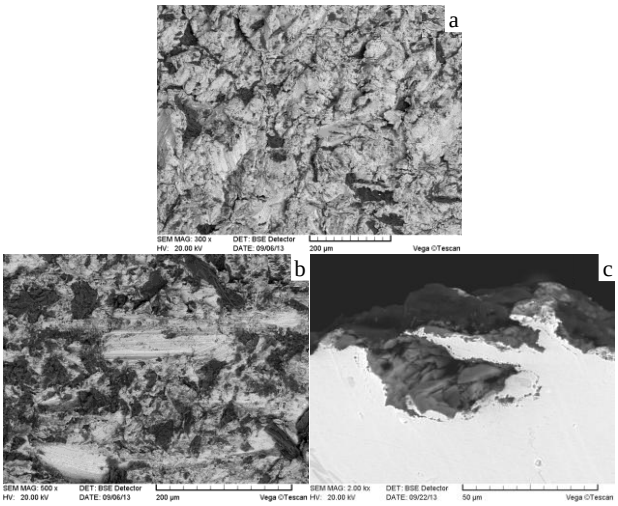

图 11　耐热钢基材的磨损形貌

Fig.11　Worn surface morphologies of the refractory steel region in the composite: (a) worn surface at room temperature, (b) worn surface at 600 ℃, and (c) section through the worn surface at 600 ℃

3　结　论

1) WC/W_2C_P 经表面改性后，其在 NiCrBSi 基体中的分解得到了有效抑制。颗粒内部硬度高、韧性好的 WC/W_2C 共晶组织的体积分数含量提高了 1.6 倍。

2) WC/W_2C_P 经表面改性后能显著降低 WC/W_2C_P-NiCrBSi/耐热钢复合材料在室温和高温下的磨损率。

3) 在 600 ℃时，磨损表面形成了由磨料碎片和金属磨屑构成的层状结构保护膜，致使复合材料的磨损率降低。

参考文献　　References

[1] Hao Junjie(郝俊杰), Li Bin(李　彬), Guo Zhimeng(郭志猛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 739

[2] Ji Shouchang(姬寿长), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 606

[3] Liu Shenglin(刘胜林), Sun Dongbai(孙冬柏), Fan Zishuan(樊自栓) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 232

[4] Zhou Shengfeng, Dai Xiaoqin. *Advanced Materials Research* [J], 2013, 668: 283

[5] Wang Zhihui(王智慧), Yang Aidi(杨爱弟), He Dingyong(贺定勇) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1869

[6] Hou Shuzeng(侯书增), Bao Chonggao(鲍崇高), Zhai Binbin (翟彬彬). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报) [J], 2013, 30(5): 103

[7] Berns H. *Wear* [J], 1993, 162-164: 441

[8] Venkatesan K, Subramanian C, Summerville E. *Wear*[J], 1997, 203-204: 129

Effect of Surface-Modified WC/W_2C_P on Wear Behavior of WC/W_2C_P-NiCrBSi/Refractory Steel Composite

Hou Shuzeng, Bao Chonggao, Li Yefei

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

Abstract: A structurally toughened metal matrix composite reinforced by cast tungsten carbide particles (WC/W_2C_P) was fabricated by vacuum fusion sintering. Microstructure and properties of the particle-reinforced regions (WC/W_2C_P-NiCrBSi) in the composite reinforced by primary and modified WC/W_2C_P were investigated by SEM, EDS, microhardness testing and image analyzing. Effects of the surface-modified WC/W_2C_P on the wear behavior of the composite were estimated on a ring-disc wear tester at room temperature and 600 ℃. The results show that the dissolution of surface-modified WC/W_2C_P is effectively restrained and the content of the residual WC/W_2C eutectic in particle is 2.6 times of the primary WC/W_2C_P. The wear rate of the composite reinforced by modified WC/W_2C_P decreases significantly compared with the composite reinforced by primary WC/W_2C_P at room temperature and 600 ℃. The laminated structure self-protecting layers are formed on the worn surface of the composite at 600 ℃, resulting in a lower wear rate than that at room temperature.

Key words: metal-matrix composite; wear; cast tungsten carbide; surface modification

Corresponding author: Bao Chonggao, Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82665479, E-mail: cgbao@mail.xjtu.edu.cn