

复合添加晶粒长大抑制剂对 WC-12Co 超细晶硬质合金涂层性能的影响

王学政, 王海滨, 刘雪梅, 杨 涛, 谢丽杰, 占王彬, 宋晓艳

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 利用真空原位还原碳化反应合成超细 WC-12Co 复合粉末, 通过复合添加不同含量的晶粒长大抑制剂 VC 和 Cr₃C₂, 经团聚造粒获得喷涂用复合粉末喂料, 采用超音速火焰 (HVOF) 喷涂系统制备 WC-12Co 涂层。利用 X 射线衍射和扫描电镜对涂层的物相、显微组织结构等进行了系统表征, 并对涂层耐磨性进行了测试分析。结果表明: WC-12Co 涂层中 WC 晶粒的平均尺寸, 随着晶粒长大抑制剂的增加而减小, 且抑制剂的添加使涂层的摩擦系数降低; 当复合添加抑制剂总含量 (质量分数) 为 1.0% 时, WC-12Co 涂层的显微硬度 (HV_{0.3}) 达到最大值 13 670 MPa, 且涂层的磨损速率最低; 随抑制剂含量进一步增加, WC-12Co 涂层的显微硬度逐渐降低, 磨损速率增加, 涂层的耐磨性降低。

关键词: 复合晶粒长大抑制剂; 超细 WC-Co 复合粉; 显微组织; 硬质合金涂层

中图分类号: TG135⁺.5; TG174.442⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1216-05

WC-Co 硬质合金因其具有高硬度、高耐磨性、优良的断裂强度等力学性能, 在切削工具、模具、矿山工具等领域得以广泛应用。随着 WC 晶粒尺寸的减小, 硬质合金的力学性能明显提高^[1-3]。为了减小晶粒尺寸, 通常在硬质合金制备过程中添加适量的晶粒长大抑制剂, 控制 WC 晶粒在烧结过程中的长大, 并使 WC 晶粒尺寸分布更加均匀, 从而改善合金的性能^[1]。

在 WC-Co 硬质合金烧结材料中添加抑制剂, 已较多的研究报道^[3-8]。然而, 在 WC-Co 类硬质合金涂层中添加晶粒长大抑制剂, 对涂层制备、组织和性能的研究鲜见报道。因此, 本文研究晶粒长大抑制剂对 WC-12Co 硬质涂层组织和性能的影响, 为研究制备高性能的 WC-Co 类硬质合金涂层提供实验依据。

1 实 验

以纯度分别为 99.5%, 98.5% 和 99.8% 的蓝钨 (WO_{2.9})、四氧化三钴 (Co₃O₄) 和炭黑 (C) 为原料, 按比例混合后, 采用真空原位还原碳化反应制得超细 WC-12%Co (质量分数) 复合粉末。按表 1 复合添加晶粒长大抑制剂, 混合球磨后, 经喷雾造粒及热处理脱脂处理后获得喷涂用 WC-12Co 复合粉末喂料。以 45#钢为基体材料制备 WC-12Co 涂层。喷涂前对基体进行除锈、除油及表面喷砂粗化处理。利用美国普莱

克斯公司 JP5000 超音速火焰喷涂系统, 在基体表面制备 WC-12Co 涂层, 喷涂工艺参数见表 2。

用 FM-700 数字显微硬度计测试涂层截面的显微硬度, 采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对 WC-12Co 复合粉末、喂料及涂层进行物相表征。在 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪上对其进行往复摩擦试验, 摩擦副为 $\Phi 5$ 的氮化硅球, 转速为 500 r/min, 施加的载荷为 80 N, 往复距离 5 mm, 试验时间 15 min。通过 Nova NanoSEM 高分辨扫描电镜 (SEM) 观察

表 1 WC-12Co 复合粉中晶粒长大抑制剂的添加量
Table 1 Contents of grain growth inhibitor in WC-12Co composite powder ($\omega/\%$)

Sample	VC	Cr ₃ C ₂
N1	0.25	0.25
N2	0.5	0.5
N3	0.75	0.75
N4	1.0	1.0
N5	0	0

表 2 WC-12Co 涂层喷涂工艺参数
Table 2 Spraying parameters of WC-12Co coating

Kerosene/ GPH	Oxygen/ SCFH	Distance/ mm	Carrier gas/ SCFH	Feed rate/ r·min ⁻¹
6.0	2000	340	25	5.5

Note: 1 GPH=3.79 L/h, 1 SCFH=0.47 L/min

收稿日期: 2017-04-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2013AA032001); 北京市自然科学基金 (2131001, 2154045)

作者简介: 王学政, 男, 1972 年生, 博士生, 副教授, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: w2003-2008@163.com

WC-12Co 涂层及其磨损后的形貌。

2 结果与分析

2.1 WC-12Co 复合粉、喷涂粉和涂层的物相

图 1 为 WC-12Co 复合粉、喷涂粉和涂层的 XRD 图谱，从图中可以看出 WC-12Co 复合粉的物相以 WC 为主相，同时含有少量的 Co 和 η 相 ($\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等)。经造粒后，制备喷涂粉末中仅含 WC 和 Co 相。经超音速火焰喷涂系统制备涂层的主相为 WC，另外含有少量的 W_2C 相。

图 2 是添加抑制剂和未添加抑制剂 WC-12Co 涂层的横截面照片，涂层的平均厚度约 310 μm ，涂层比较致密，与基体结合较好，涂层的孔隙度小于 1%。

2.2 抑制剂对 WC 晶粒尺寸的影响

图 3 是添加抑制剂和未添加抑制剂 WC-12Co 涂层 SEM 显微组织及 WC 晶粒尺寸分布。从图 3 中可以看出，随着复合添加抑制剂含量的增加，涂层中 WC 晶粒尺寸逐渐减小，并均匀细化。图 3a 是未添加抑制剂的试样 N5，其 WC 平均晶粒尺寸为 0.55 μm ，且 55% 的晶粒尺寸分布在 0.45 μm ，存在少量的粗大晶粒。图 3b 是试样 N1，即复合添加抑制剂总含量为 0.5% (VC、 Cr_3C_2 含量各为 0.25%)，WC 平均晶粒尺寸为 0.49 μm ，其中 0.3 μm 的晶粒占 36%，0.45 μm 的晶粒占 40%。图 3c 是试样 N3，即复合添加抑制剂总含量为 1.5% (VC、 Cr_3C_2 含量各为 0.75%)，WC 平均晶粒尺寸为 0.44 μm ，其中 0.3 μm 的晶粒占 42%，0.45 μm 的晶粒占 37%。图 3d 是试样 N4，即复合添加抑

制剂总含量为 2.0% (VC、 Cr_3C_2 含量各为 1.0%)，WC 平均晶粒尺寸为 0.41 μm ，其中 0.3 μm 的晶粒占 53%，0.45 μm 的晶粒占 30%。

VC、 Cr_3C_2 是硬质合金中典型的抑制剂^[2,3,5-12]，从图 3 可以看出，在 WC-12Co 涂层中，VC、 Cr_3C_2 的复合添加能抑制涂层中 WC 晶粒尺寸的长大，起到细化 WC 晶粒的作用。

2.3 涂层的显微硬度

添加抑制剂和未添加抑制剂的 WC-12Co 涂层的显微硬度如表 3 所示。随着复合添加抑制剂含量的增加，涂层的显微硬度逐渐升高。根据霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式，涂层的硬度是由于 WC 晶粒尺寸的减小而提高。当复合添加抑制剂总含量为 1.0% 时，即表 1

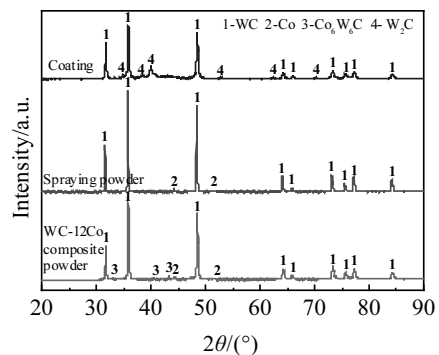


图 1 WC-12Co 复合粉、喷涂粉和涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of WC-12Co composite powder, spraying powder and coating

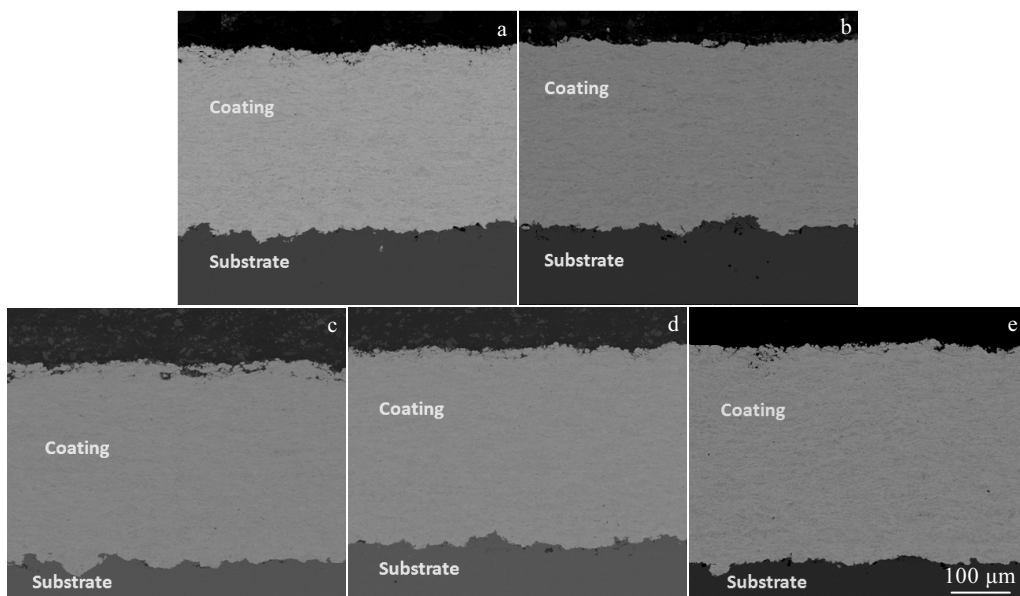


图 2 WC-12Co 涂层的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM microstructures of WC-12Co coatings: (a) sample N1, (b) sample N2, (c) sample N3, (d) sample N4, and (e) sample N5

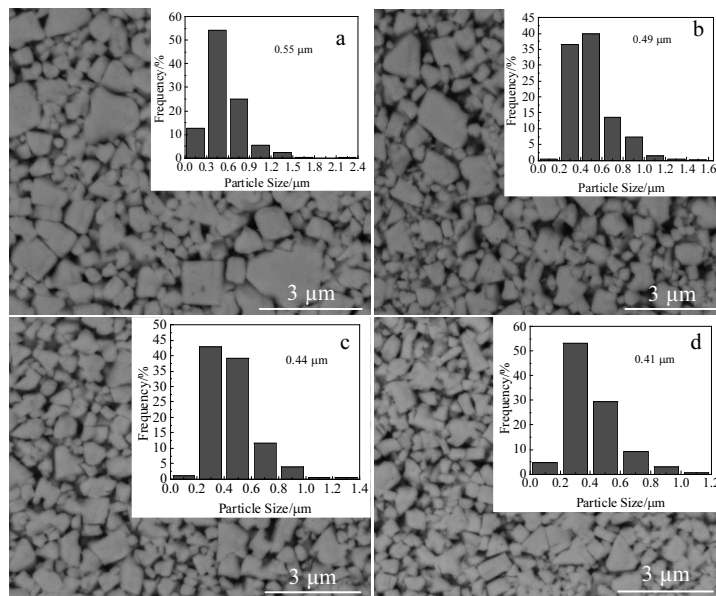


图 3 未添加抑制剂和添加抑制剂 WC-12Co 涂层 SEM 显微组织及 WC 晶粒尺寸分布

Fig.3 SEM microstructures and WC grain size distributions of WC-12Co coating without inhibitors and with inhibitors: (a) sample N5, (b) sample N1, (c) sample N3, and (d) sample N4

表 3 WC-12Co 涂层的显微硬度

Table 3 Microhardness of WC-12Co coating

Sample	N1	N2	N3	N4	N5
Microhardness, HV _{0.3} /MPa	13460±	13670±	13070±	12310±	13170±
	920	800	760	830	770

中 N2 样品，其中抑制剂 VC、Cr₃C₂ 含量各为 0.5%，涂层的显微硬度 (HV_{0.3}) 达到最大值 13 670 MPa。随抑制剂含量的进一步增加，涂层的显微硬度逐渐降低，这是因为其在硬质合金涂层中分散的均匀性降低，同时包覆在硬质相 WC 晶粒周围的粘结相 Co 相中抑制剂的含量达到最大溶解度，过量的抑制剂溶不到粘结相 Co 中则主要是以杂质相的形式独立存在，使粘结相的性能降低，故导致涂层的显微硬度降低。

2.4 涂层的摩擦磨损实验

2.4.1 抑制剂对涂层摩擦系数的影响

对 WC-12Co 涂层进行往复摩擦实验，其摩擦系数曲线如图 4 所示。从图中可以看出，未添加抑制剂的涂层 N5，其平均摩擦系数为 0.48，而复合添加抑制剂总含量为 1.0% (VC、Cr₃C₂ 含量各为 0.5%) 的涂层平均摩擦系数为 0.42。抑制剂的添加可以使 WC-12Co 涂层的摩擦系数降低，与 Espinosa^[13]等人在 WC-12Co 硬质合金中添加抑制剂的研究结果一致。摩擦系数的差异可以从摩擦学的相容性和粘合性 2 个方面来解释，主要取决于 WC 晶粒之间的粘结剂相的化学组成和分布，以及晶粒尺寸等。因此，随着 WC 晶粒尺寸

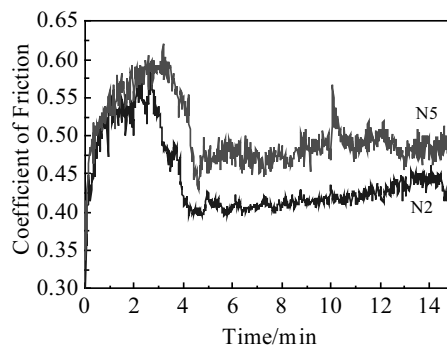


图 4 涂层滑动摩擦系数的变化曲线

Fig.4 Sliding wear friction coefficients of coatings as a function of test time

的减小，在 WC 晶粒之间的粘结相 Co 分布更加的均匀，添加抑制剂涂层晶粒尺寸减小，表面粗糙度降低，同时磨损过程中形成的凹坑数量有所减少，导致摩擦副与涂层之间的摩擦力降低。

2.4.2 抑制剂对涂层耐磨性能的影响

图 5 是复合添加抑制剂 VC+Cr₃C₂ 对 WC-12Co 涂层磨损速率的影响曲线。从图中可以看出，随着抑制剂的添加，涂层的磨损速率降低，涂层的耐磨性增加。当复合添加抑制剂总含量为 1.0% (VC、Cr₃C₂ 含量各为 0.5%) 时，即试样 N2，其磨损速率最低为 1.69×10⁻⁶ mm³/mm。未添加抑制剂的试样 N5，其磨损速率为

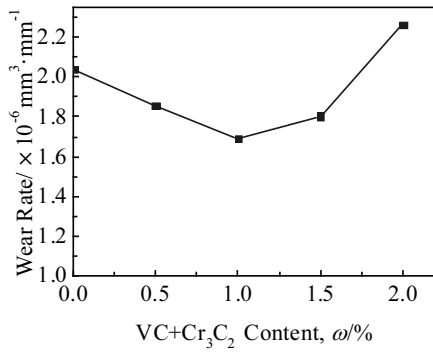


图 5 添加 VC+Cr₃C₂ 的涂层磨损速率曲线

Fig.5 Wear rate curve of the coating with adding VC+Cr₃C₂

2.04×10⁻⁶ mm³/mm。抑制剂的添加，使涂层的磨损速率降低了约 17.16%。当抑制剂进一步增加至 2%时，涂层的磨损速率明显增加，涂层的耐磨性降低。

WC-12Co 涂层的磨损机理是在往复摩擦磨损的过程中，硬度较软的粘结相 Co 相在摩擦过程中先被剪切力从涂层中挤出而被磨损掉，露出的硬质相 WC 颗粒直接参与到摩擦磨损中。涂层中添加晶粒长大抑制剂，使涂层中 WC 颗粒的平均尺寸减少，根据霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式，WC 晶粒尺寸减小，涂层的显微硬度提高，从而提高了涂层的耐磨性。如图 5 所示，当复合添加抑制剂总含量为 1.0%时，WC-12Co 涂层的耐磨性最佳。

图 6 是 WC-12Co 涂层往复摩擦实验划痕的 SEM 照片，其中图 6a 是试样 N1 的划痕，图 6b 是图 6a 中 A 处的局部放大的照片；其中图 6c 是试样 N4 的划痕，图 6d 是图 6c 中 B 处的局部放大的照片。从图中可以看出，随着抑制剂含量的增加，涂层中孔洞和裂纹的数量增加。图 7 是对图 6d 中划痕的大块脱落处做 EDS 点扫分析，此处的 Cr 的含量约 57.44%，V 的含量约

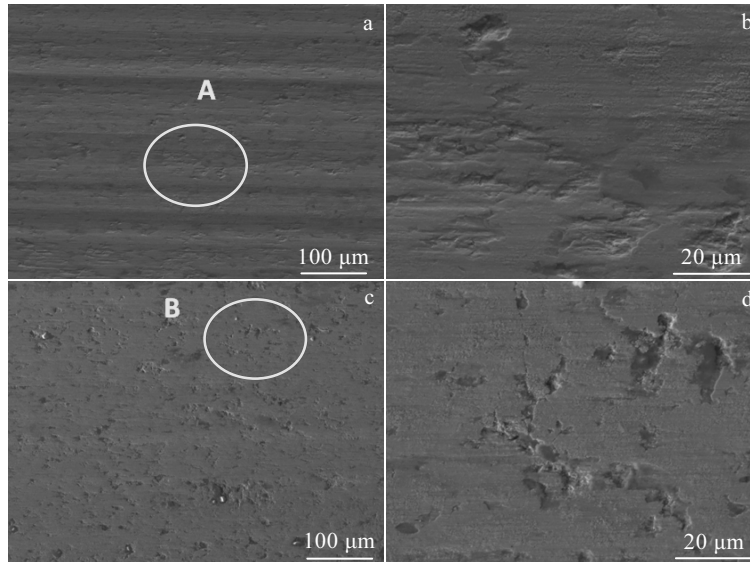


图 6 试样 N1 和 N4 涂层划痕的 SEM 照片

Fig.6 SEM photographs of coating scratch: (a, b) sample N1 and (c, d) sample N4

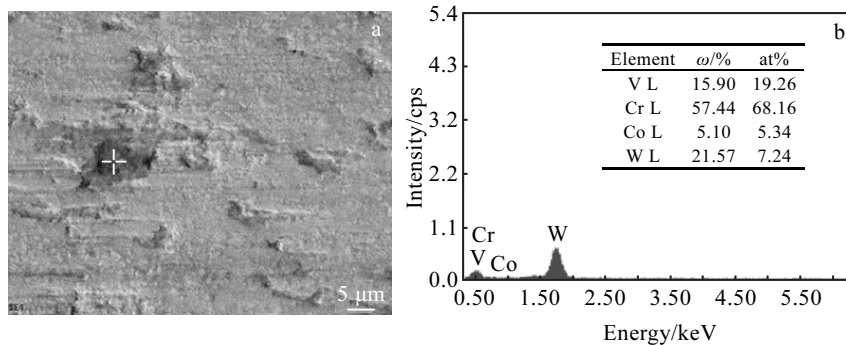


图 7 图 6d 中试样 N4 涂层的 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.7 SEM image (a) and EDS analysis (b) of the coating scratch of sample N4 in Fig.6d

15.9%，抑制剂团聚严重，远远超出其的复合添加量。

从图 6、7 可以看出，当进一步增加涂层晶粒长大抑制剂的添加量，抑制剂在硬质合金涂层中分散的均匀性降低，造成抑制剂团聚，摩擦磨损过程中形成孔洞等缺陷，成为涂层的薄弱环节。故在摩擦磨损过程中极易被优先破坏，形成孔洞成为产生裂纹的裂纹源，裂纹的扩展造成涂层的大面积脱落，如图 6d。同时，随着抑制剂的增加，使粘结相 Co 相的性能降低，也导致涂层的耐磨性降低。

因此，获得耐磨性优良的涂层，要适量添加晶粒长大抑制剂。

3 结 论

1) 复合添加晶粒长大抑制剂可以降低 WC-12Co 涂层中 WC 晶粒的尺寸，且随着抑制剂含量的增加，WC 晶粒的平均尺寸进一步减少。

2) 复合添加晶粒长大抑制剂可以提高 WC-12Co 涂层的显微硬度，随着抑制剂含量的增加，其显微硬度不断增加。当复合添加抑制剂总含量为 1.0% 时，涂层的显微硬度达到最大值 13 670 MPa。随抑制剂含量的进一步增加，涂层的显微硬度逐渐降低。

3) 抑制剂的添加，可以使 WC-12Co 涂层的摩擦系数降低。

4) 复合添加晶粒长大抑制剂可以降低 WC-12Co 涂层的磨损速率，随着抑制剂含量的增加，其磨损速率不断降低。当复合添加抑制剂总含量为 1.0% 时，涂层的磨损速率达到最小值 $1.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mm}$ 。随抑制剂含量的进一步增加，涂层的磨损速率逐渐增加，涂层的耐磨性不断降低。

参考文献 References

- [1] Chen Hui(陈 慧), Luan Daocheng(栾道成), Wang Zhengyun (王正云) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2011, 26(1): 34
- [2] Espinosa-Fernández L, Borrell A, Salvador M D *et al. Wear*[J], 2013, 307(1-2): 60
- [3] Fu Jun(付 军), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wei Chongbin(魏崇斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1928
- [4] Huang S G, Li L, Vanmeensel K *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2007, 25(5-6): 417
- [5] Xiao Daihong, He Yuehui, Luo Weihong *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2009, 19(6): 1520
- [6] Bonache V, Salvador M D, Fernández A *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2011, 29(2): 202
- [7] Lin Nan, He Yuehui, Wu Chonghu *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(10): 826
- [8] Sugiyama I, Mizumukai Y, Taniuchi T *et al. Scripta Materialia* [J], 2013, 69(6): 473
- [9] Al-Aqeeli N, Mohammad K, Laoui T *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 11 759
- [10] Ouyang C X, Zhu S G, Li D Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 615: 146
- [11] Ke Deqing, Pan Yingjun, Lu Xufeng *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(10): 15 235
- [12] Li Xiaofeng, Liu Yong, Wei Wei *et al. Materials and Design* [J], 2016, 90: 562
- [13] Espinosa L, Bonache V, Salvador M D. *Wear*[J], 2011, 272(1): 62

Effect of Combined Addition of Grain Growth Inhibitors on the Properties of WC-12Co Ultrafine Grained Carbide Coating

Wang Xuezheng, Wang Haibin, Liu Xuemei, Yang Tao, Xie Lijie, Zhan Wangbin, Song Xiaoyan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: WC-12Co composite powder was synthesized by reduction and carburization reactions. With adding various contents of combined grain growth inhibitors (GGI) VC and Cr_3C_2 into the WC-12Co composite powder, the effects of the GGI addition on the phase constitution, microstructure and mechanical properties of the WC-12Co coating prepared by HVOF were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that with the content of GGI increasing in the composite powder, the abnormal grain growth disappears, homogeneous ultrafine grain structure forms, and the coefficient of friction of the coating declines. When the total amount of inhibitor is 1.0 wt%, the maximum hardness ($\text{HV}_{0.05}$) of WC-12Co coating is 13 670 MPa, and the wear rate of the coating is the lowest. With further increasing the content of inhibitor, the wear rate of the coating increases, while the hardness and the wear resistance of the coating decrease.

Key words: combined grain growth inhibitors; ultrafine WC-Co composite powder; microstructure; cemented carbide coating

Corresponding author: Song Xiaoyan, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn