DOI: 10.3901/JME.2013.18.057

WC 增强 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 粉末冶金钢的制备及其耐磨性能研究*

李小强 陈火金 李子阳 屈盛官 赖燕根
(华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心 广州 510640)

摘要: 为了提高铁基复合材料的耐磨性能,采用高能球磨和放电等离子烧结技术制备 WC 颗粒增强 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 粉末冶金钢,并运用 X 射线衍射仪、金相、扫描电子显微镜等分析烧结试样的相组成、显微组织以及磨损后的表面形貌,进而研究烧结试样的磨损性能和磨损机制。结果表明,烧结试样的显微组织主要由珠光体、奥氏体和 WC 组成,并且随着 WC 添加量的增加,烧结试样的组织中的奥氏体质量分数也相应增加而珠光体的质量分数相应减少;烧结试样的平均摩擦因数和磨损量都随着 WC 质量分数增加呈现先减小后增大的趋势,当 WC 质量分数为 15% 时,烧结试样具有较好的耐磨性能,其密度和硬度分别为 8.46 g/cm^3 和 58.2 HRC,与不含 WC 的试样相比,其平均摩擦因数和磨损量分别降低 18% 和 97%,相应的磨损机制主要为磨粒磨损,并辅以黏着磨损。

关键词: 高能球磨 放电等离子烧结 粉末冶金钢 WC 颗粒增强 耐磨性能

中图分类号: TF124

Study on Manufacturing and Wear Resistance of WC Reinforced Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C Powder Metallurgy Steel

LI Xiaoqiang CHEN Huojin LI Ziyang QU Shengguan LAI Yangen
(National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: In order to improve the wear resistance of iron base composite materials, WCp reinforced Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C powder metallurgy steels are prepared by high energy milling and spark plasma sintering. The phase composition, microstructure and wear surface morphology of the sintered specimens are analyzed by using X-ray diffraction(XRD), optical microscope(OM), scanning electron microscope(SEM), etc. Also, the wear performance and wear mechanism of the sintered specimens are studied. The results indicate that the microstructure of the sintered specimens mainly consists of pearlite, austenite and WC particles. With the increase of WC content, the austenite content also increases in the microstructure of the sintered specimen and the pearlite content decreases. Both the average friction coefficient and abrasion loss of the specimens decrease with the increase of WCp content, but an excess of WCp additive is not beneficial to them. The specimen containing 15% WC additive shows a better wear resistance property, with density of 8.46 g/cm^3 and hardness of 58.2 HRC. The average friction coefficient and abrasion loss of the specimen is reduced by 18% and 97% respectively, in contrast to that of the specimens without WC particles. The main wear mechanism is adhesive wear, accompanying abrasive wear.

Key words: High energy milling Spark plasma sintering Powder metallurgy steel WC particle reinforced Wear resistance

0 前言

随着现代工业的快速发展,对钢铁材料及结构

件的耐高温和耐磨性能等提出了越来越高的要求。硬质颗粒增强钢铁基复合材料兼有钢铁材料的高强度、良好的塑性和增强颗粒的高硬度、高耐磨性,而且增强颗粒通常具有优异的耐高温性能以致提高了相应复合材料的耐高温性能。硬质颗粒增强钢铁基复合材料较基体材料具有更为优异的综合力学性能^[1-2]。因此,颗粒增强钢铁基复合材料已成为当前

* 国家自然科学基金(51174095)、中央高校基本科研业务费专项资金(2012ZG0006)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0364)和装备预研教育部支撑技术(62501036011)资助项目。20121213 收到初稿,20130608 收到修改稿

材料研究的热点^[3]。

李小强等^[4]的前期研究工作证实采用高能球磨和放电等离子烧结相结合的方法制备的细晶、高致密粉末冶金 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 合金具有较好的力学性能。本文对采用 WC 增强的 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 材料的制备技术进行了研究,并着重对不同 WC 质量分数的材料的耐磨性能进行了分析。

1 试验材料与方法

1.1 材料制备

试验用粉末为水雾化 Fe 粉(粒度小于 150 μm , 纯度不小于 99.0%)、电解 Cu 粉(粒度小于 75 μm , 纯度不小于 99.8%)、羰基 Ni 粉(粒度 3~5 μm , 纯度不小于 99.5%)、还原 Mo 粉(粒度小于 75 μm , 纯度不小于 99.5%)、胶体石墨粉(粒度为 2~3 μm , 纯度不小于 99.5%)和 WC 粉(粒度为 10.4 μm , 纯度不小于 99.8%)。

按下表所列的成分配方将 Fe、Cu、Ni、Mo、C 和 WC 等粉末进行混合,采用 QM-2SP20-CL 型行星式球磨机在氩气保护下球磨 40 h,球磨罐和磨球的材质均为不锈钢,球料质量比为 10:1,球磨转速为 226 r/min。将球磨后的合金粉末放入内径为 20 mm 的石墨模具中,利用 SPS-825 型放电等离子烧结设备进行烧结,每次烧结用粉量为 20 g,升温速率为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,烧结压力为 50 MPa,升温至 850 $^{\circ}\text{C}$ 后切断电源,随炉冷却至室温。

表 WC 颗粒增强粉末冶金钢的化学成分(质量分数) %

样品编号	WC	Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C
1	0	100
2	5	95
3	10	90
4	15	85
5	20	80

1.2 性能测试

所有合金试样在测试分析前均经磨削以除去表面的渗碳层和氧化层,以及精磨和抛光处理。采用排水法、HR-150A 型洛氏硬度计分别测量试样的密度和硬度,采用 NOVA NANO SEM 430 型扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察经 3%硝酸酒精溶液腐蚀后的烧结态显微组织和试样磨损后的表面形貌。其中,摩擦磨损试验在 M-2000 型摩擦磨损试验机上进行,为干式滚动摩擦磨损,主轴转速 214 r/min,加载载荷 200 N,磨损时间 30 min,磨块尺寸 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mm,磨环规格为 ϕ 47 mm $\times$ 10 mm 的 Cr12MoV 钢。试样的磨损量 Δm (单

位为 mg)采用称重法来测定,即

$$\Delta m = \Delta m_1 - \Delta m_2$$

式中, Δm_1 为磨损前试样的平均质量; Δm_2 为磨损后试样的平均质量。试样的摩擦磨损形貌通过 NOVA NANO SEM 430 型扫描电镜进行观察。试验过程中所有测试数据点为 3 次重复试验结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 试样的 XRD 和显微组织

图 1 所示为不含 WC 和含有 15% WC(质量分数)的 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 粉末球磨前后的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。对于未球磨粉末, Fe 的 XRD 衍射峰比较高且尖锐,而球磨粉末的 Fe 相衍射峰发生了明显的矮化和宽化,并伴有衍射角的微量左移。这是因为,混合粉末经过高能球磨后, Fe、Cu、Ni、Mo、C 等元素之间发生了相互扩散,部分合金元素扩散进入 α -Fe 晶格中,形成了具有 bcc 结构的 α -Fe 过饱和固溶体^[5],图 1 中标识为(Fe, X)。与此同时,混合粉末在球磨过程中晶粒得到了显著细化和晶格发生了畸变,这使得 Fe 相的衍射峰变得更宽。经 40 h 球磨后,粉末中 Fe 晶粒尺寸已下降至纳米级甚至形成了非晶。在含有 15% WC 颗粒的未球磨和球磨 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 粉末的 XRD 图谱中,都观察到了明显的 WC 的衍射峰,经球磨后同一 WC 晶面的衍射峰未发生明显宽化,表明 WC 在球磨过程中晶粒尺寸减小并不显著,这是由于 WC 比 Fe、Cu 等其他元素以及 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 球磨合金粉具有高得多的硬度,而且 WC 在球磨粉末中的体积分数明显较小,在球磨过程中,WC 不易发生晶粒细化。

图 1 不含 WC 和含 15% WC 的粉末的 XRD 图谱

1. 不含 WC 的原始粉末
2. 不含 WC 球磨后的粉末
3. 含 15% WC 的原始粉末
4. 含 15% WC 球磨后的粉末

图 2 所示的是不同 WC 质量分数的烧结态 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 试样的 XRD 图谱。WC 颗粒的加入并没有导致球磨粉末在烧结过程中形成新的相, 烧结态试样的主要相组成为铁素体、奥氏体以及 WC。但是随着 WC 质量分数的增加, 铁素体的衍射峰向左发生了偏移, 逐渐与奥氏体衍射峰相叠加, 同时 WC 的衍射峰越来越强。造成铁素体衍射峰的偏移的原因是由于 WC 的存在, 加速了球磨过程中对 Fe、Cu、Ni、Mo、C 等粉末的切削、碰撞、破碎和研磨作用, 从而有利于形成了更多的 α -Fe 过饱和固溶体, 以致放电等离子烧结后在较快冷却速度下易形成奥氏体组织。

图 2 不同 WC 质量分数的烧结态试样的 XRD 图谱

1. 0%WC 2. 5%WC 3. 10%WC 4. 15%WC 5. 20%WC

图 3 所示的是不同 WC 质量分数烧结态合金的显微组织的 SEM 照片。由图 3 可知, 不含 WC 的烧结态 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 的显微组织均匀细小, 主要由细小的珠光体和奥氏体组成, 然而在图 2 中的 XRD 图谱仅显示含有铁素体和奥氏体, 这是因为珠光体是由体积分额较多的铁素体和体积分额较少的渗碳体组成的, 受 XRD 仪器的测量精度所限, 而未能观察到渗碳体衍射峰; 对于添加有 WC 的烧结态试样的显微组织, 则还存在弥散分布的 WC 颗粒, 并且 WC 质量分数越高, 弥散分布的 WC 颗粒所占体积分数越大, 同时基体组织中的奥氏体的质量分数越多。如前所述, 添加了 WC 的混合粉末在球磨时加剧了 Fe 粉末的塑性变形和晶格畸变, 使得粉末具有更高的畸变能量, 并且加剧了 γ -Fe 区的合金元素 Cu、Ni、C 等在 Fe 中的扩散, 在放电等离子烧结过程中, 粉末获得快速加热, 在较短时间内即可转变成奥氏体组织; WC 质量分数越高, 经球磨后合金元素固溶进 Fe 中的量越多, 因而烧结时粉末越早进入奥氏体相区, 即奥氏体化越充分, 合金元素在烧结过程中扩散形成奥氏体的量越多, 以致在随后的冷却过程中越有利于奥氏体组织的保留, 即形成的珠光体组织越少, 而且由于 WC 与基体间不发生明显扩散和反应, 单位体积中 WC 颗粒越多越有利于抑制基体组织的长大, 从而有利于获得细小、均匀的烧结态基体组织。

(a) 0% WC

(b) 5% WC

(c) 10% WC

(d) 15% WC

(e) 20% WC

图 3 不同 WC 质量分数烧结态合金的显微组织 SEM 照片

2.2 试样的密度与硬度

图 4 所示为 WC 质量分数对烧结态试样的密度和洛氏硬度的影响曲线。由图 4 可知,随着 WC 颗粒数量的增加,试样的密度显著提高,呈直线上升趋势,均已接近理论密度,不含 WC 的 1 号试样的密度为 7.79 g/cm^3 ,含 15% WC 的 4 号试样的密度为 8.46 g/cm^3 ,这是由于 WC 的密度大于纯铁的密度,因而添加 WC 颗粒将会提高烧结态试样的密度,并且添加的量越大,对应烧结态试样的密度也越大。由于采用的是放电等离子烧结的制备方法,烧结过程中脉冲电流可以活化粉末颗粒表面、降低表面能从而实现活化烧结^[6],因而可在较低温度和较短时间内充分致密和烧结球磨粉末,并且可有效抑制晶粒的长大^[7-9],从而获得细晶组织,以致不含 WC 的 1 号烧结态试样已具有较高的硬度,约为 54 HRC。由图 4 可以看出,试样的硬度随着 WC 质量分数的增加而呈现增大趋势,含 15% WC 的 4 号烧结态试样的硬度值最大,约为 58.2 HRC,这是由于硬度较高的 WC 颗粒弥散分布于 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 基体上,起到了第二相强化的作用^[10],在一定范围内,WC 质量分数越高,这种强化作用效果越明显。进一步增加 WC 质量分数至 20% 时,则因 WC 质量分数过多导致 WC 颗粒间直接接触的概率增大(图 3),而在本研究的烧结条件下,无法有效实现 WC 颗粒/WC 颗粒间的冶金结合,以致烧结态试样中 WC 颗粒间的结合非常弱,此外,WC 颗粒与基体间的结合也属“弱结合”,WC 质量分数的增加增大了这种“弱结合”面积,从而导致烧结态试样的硬度反而稍有下降,约为 57.9 HRC。

图 4 不同 WC 质量分数的烧结态试样的密度和硬度

2.3 耐磨性分析

图 5 为不同 WC 质量分数的烧结试样的摩擦磨损表面形貌图。在不含 WC 的 1 号试样的磨损面上,

可以看到许多明显的具有不同深浅度的平行犁沟条纹,并残留有少量磨屑。由于烧结态试样与对磨 Cr12MoV 钢环具有不同的硬度,当两者在正压力下相互接触并发生相对运动时,硬度较高的对磨钢环表面上的突点则会“犁入”硬度相对较低的烧结态试样的表面,在相对运动过程中形成“切削”,从而在烧结态试样的磨损面上产生了犁沟。对不含 WC 的 1 号试样,因自身硬度偏低且不含高硬耐磨相 WC,对磨钢环上的硬质突点对其“犁削”作用显著,从而导致其磨损严重。随着试样中 WC 质量分数的增加,试样磨损表面上犁沟的深度则明显变浅,并在磨损面上观察到含有均匀分布的 WC 颗粒。正是由于在试样基体中弥散分布有硬质 WC 颗粒,从而显著提高了试样的整体抗磨损性能。同时,烧结态试样的基体组织中奥氏体数量的增多,在一定程度上促进了 WC 颗粒对试样的增强效应,从而也有利于降低试样的磨损量。当 WC 的质量分数增至 15% 时,磨损面上除了具有较浅的犁沟条纹外,还出现了较为明显的剥落坑和一定程度上的撕裂特征。由于 WC/WC 和 WC/基体(为主)的界面结合较弱,因而初始剥落坑是由一部分 WC 颗粒在摩擦切应力作用下从基体中脱落而形成的,剥落坑在正应力作用下容易产生应力集中形成初始裂纹,随着磨损的进行裂纹穿过基体进一步扩展至磨损表面,而形成较大块状剥落。同时由于随着 WC 质量分数的进一步增加,烧结态试样基体中的奥氏体相的体积分数也进一步增大,而奥氏体具有较好的塑性,因而在钢磨环的作用力下,使得试样表面处的基体组织更易产生塑性变形并黏接在一起,从而形成了一定程度上的黏着磨损。当 WC 质量分数增至 15% 时,单位面积上的 WC 颗粒数量的增加,仍对提高试样的整体耐磨性能有着正面作用,磨损机制仍以磨粒磨损为主,并出现了黏着磨损。不过进一步提高 WC 质量分数至 20% 时,磨损面上除了犁沟外,剥落坑和撕裂特征均非常明显。这表明此时试样主要发生了磨粒磨损和黏着磨损,且两种磨损均较为显著。烧结态试样基体中的奥氏体质量分数的进一步增大,加剧了黏着磨损。同时 WC 的质量分数过高,更易造成 WC 的脱落(特别是 WC 与 WC 直接接触的概率明显增大,此处的 WC 最易脱落,甚至在用砂纸打磨和抛光过程中,与 WC 颗粒直接接触的 WC 颗粒就已发生了脱落,如图 3d、3e 所示),更多脱落的 WC 颗粒起着磨粒的作用,从而加剧了犁削,而且 WC 颗粒的脱落还有利于促进黏着磨损。在磨粒磨损和黏着磨损的共同作用下,试样的抗磨损性能反而趋于弱化。

(a) 0% WC

(b) 10% WC

(c) 15% WC

(d) 20% WC

图5 不同 WC 质量分数的烧结试样的磨损表面形貌图

图6和图7分别为WC质量分数对烧结态试样的平均摩擦因数和磨损量的影响图。由图6、7可知,含有15%WC颗粒的4号试样的平均摩擦因数和磨损量均最低,分别为0.312和0.3 mg,比不含WC颗粒的1号试样的平均摩擦因数和磨损量分别降低

了18.1%和96.6%。分析认为,在基体中增加了弥散分布的耐磨硬质WC颗粒后,提高了试样的整体硬度,而且WC的质量分数越高,弥散分布的WC颗粒的体积分数越大,因而随着WC质量分数的增多试样的整体耐磨性能得到了显著改善,并且摩擦因数趋于下降。此外,WC质量分数的增加,还造成了烧结态基体组织中奥氏体的增多,塑性较好的奥氏体较珠光体具有更低的硬度,基体中奥氏体的适量增加,可更有利于硬质WC在摩擦磨损过程中的发挥抗磨损作用,且有利于降低试样的摩擦因数。但是添加过多的WC颗粒,导致WC/WC颗粒直接接触的“弱界面”和WC/基体间界面的接面积较大,以致在磨损过程中WC颗粒容易脱落,加剧了磨粒磨损,同时由于试样基体组织中奥氏体的增加,使得黏着磨损也更为严重,在磨粒磨损和黏着磨损的共同作用下,最终造成5号试样的摩擦因数和磨损量均比4号试样大。

图6 不同 WC 质量分数的烧结试样的平均摩擦因数

图7 WC 质量分数对烧结态试样的磨损量的影响

3 结论

(1) 采用高能球磨和放电等离子烧结技术制备了近全致密的WC颗粒增强Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C粉

未冶金钢。当 WC 质量分数为 15% 时, 烧结态试样的密度和硬度分别为 8.46 g/cm^3 和 58.2 HRC, 组织主要为珠光体、奥氏体和弥散分布的 WC。

(2) 随 WC 颗粒数量的增加, 烧结态试样的平均摩擦因数和磨损量呈现先减小后增大的趋势。当 WC 质量分数为 15% 时, 其平均摩擦因数和磨损量都最低, 分别为 0.312 4 和 0.3 mg, 比不含 WC 的试样的平均摩擦因数和磨损量分别降低了 18.1% 和 96.6%, 磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损, 且以磨粒磨损为主。

参 考 文 献

- [1] WIENGMOON A, CHAIRUANGSIR T, BROWN A, et al. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(15): 4143-4154.
- [2] 李烨飞, 高义民, 王必辉, 等. 颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面及摩擦学特性[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2009, 14(5): 331-336.
- LI Yefei, GAO Yimin, WANG Bihui, et al. Interface and wear characteristics of high-Cr cast iron matrix composite reinforced with cemented carbide particles[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2009, 14(5): 331-336.
- [3] PAGOUNIS E, LINDROOS V K. Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, 246(1-2): 221-234.
- [4] 李小强, 唐愈, 叶永权, 等. 放电等离子烧结制备的细晶铁基材料及其力学性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16(3): 397-402.
- LI Xiaoqiang, TANG Yu, YE Yongquan, et al. Mechanical properties of ultrafine grained iron-based alloy produced by spark plasma sintering[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2011, 16(3): 397-402.
- [5] HE Y, WINNUBST L, BURGGRAFF A J, et al. Grain-size dependence of sliding wear in tetragonal zirconia polycrystals[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(12): 3090-3096.
- [6] GROZA J R, ZAVALIANGOS. Sintering activation by external electrical field[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 287(2): 171-177.
- [7] CHAIM R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nonacrySTALLINE ceramics[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 443(1-2): 25-32.
- [8] HONG J S, GAO L, TORRE S, et al. Spark plasma sintering and mechanical properties of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. *Materials Letters*, 2000, 43: 27-31.
- [9] LIBARDI S, ZADRA M, CASARI F, et al. Mechanical properties of nanostructured and ultrafine-grained iron alloys produced by spark plasma sintering of ball milled powders[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 478(1-2): 243-250.
- [10] LI Yan, LIU Ning, ZHANG Xiaobo, et al. Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)-Co cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, 26(1): 33-40.

作者简介: 李小强(通信作者), 男, 1972 年出生, 教授。主要研究方向为粉末冶金。

E-mail: lixq@scut.edu.cn

陈火金, 男, 1987 年出生。主要研究方向为粉末冶金。

E-mail: jin13560191249@163.com

李子阳, 男, 1989 年出生。主要研究方向为粉末冶金。

E-mail: 532620166@qq.com