

## 多元硬质合金覆层材料力学性能的研究

赵正<sup>1</sup>, 刘福田<sup>1,2</sup>, 李文虎<sup>1</sup>

(1. 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250022;

2. 济南钢铁集团总公司博士后科研工作站, 山东 济南 250101)

**[摘要]** 为提高钢材表面的耐磨损和耐腐蚀能力, 以 Mo 粉、Fe-B 合金粉和 Fe 粉为基本原料, 加入 WC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC 等碳化物硬质相和 C、Ni、Cr 等合金元素, 采用真空液相烧结工艺, 在 Q235 钢基体上制备多元硬质合金覆层材料。对覆层材料进行了洛氏硬度测试及弯曲强度测试, 结果表明: CW 系覆层材料的硬度达到 HRA84.8, 是 Q235 钢基体硬度的 2.3 倍; CW 系覆层材料的弯曲强度值达到 1175.52 MPa, 是 Q235 钢基体弯曲强度的 1.4 倍; 添加碳化物硬质相显著提高了 Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> 硬质合金覆层材料的硬度和弯曲强度。利用扫描电镜观察了硬质合金覆层以及覆层-钢基体界面的微观组织结构, 发现硬质合金覆层内部组织结构致密, 覆层与钢基体之间形成了具有一定厚度的过渡层。

**[关键词]** 多元硬质合金; 覆层材料; 液相烧结; 力学性能

**[中图分类号]** TQ174.445

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)03-0016-03

## Research on Mechanical Property of Multiple Hard Alloy Cladding Material

ZHAO Zheng<sup>1</sup>, LIU Fu-tian<sup>1,2</sup>, LI Wen-hu<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. The Postdoctoral Programme of Jinan Iron and Steel Group Corporation, Jinan 250101, China)

**[Abstract]** Using Mo powder, Fe-B alloy powder and Fe powder as raw materials, added with WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC and C, Cr, Ni, multiple hard alloy cladding materials were prepared on Q235 steel substrate to enhance the wear resistance and corrosion resistance by vacuum liquid phase sintering technology. The mechanical properties of cladding materials, including bending strength and hardness were tested. It is shown that the hardness of CW cladding materials is HRA84.8 and it is 2.3 times harder than Q235 steel substrate; the bending strength of CW cladding materials is 1175.52 MPa and it is 1.4 times higher than Q235 steel substrate; when carbide hard phase is added into cladding, the cladding materials possess higher bending strength and hardness than simplex Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> hard alloy cladding materials. The microstructure and element distribution in the vicinity of claddings and the bond interface were investigated by SEM. The structure inside of the cladding was compact. No clear bonding interface existed between cladding and steel substrate, but a transitional layer with a certain thickness was formed.

**[Key words]** Multiple hard alloy; Cladding material; Liquid phase sintering; Mechanical property

## 0 引言

磨损和腐蚀是机械零件重要的失效形式。零部件的磨损和腐蚀往往从表面开始, 表面的局部破坏会导致零件的整体失效。在满足机械零件服役性能要求的前提下, 通过表面处理提高机械零件的表面性能(如耐磨性、耐腐蚀性、抗冲击性等), 从而达到材料使用性能的要求, 是一种经济有效的解决途径。

在钢基零件表面通过原位反应制备三元硼化物硬质合金覆层, 可以显著地提高零件的耐磨性、耐腐蚀性和抗冲击性能<sup>[1-2]</sup>。但随着钨粉等金属粉末市场价格的大幅度提高, 三元硼化物系的单相硬质合金覆层材料的生产成本逐步加大。因

此, 本试验以降低成本并提高材料机械性能为目的, 开发多元硬质合金覆层材料。

将一定比重碳化物硬质相添加到三元硼化物材料体系中, 利用真空液相烧结技术使碳化物和三元硼化物覆层产生固溶强化, 制备基体高强高韧、表层高硬、耐磨抗蚀的多元硬质合金覆层钢基材料。本文对覆层材料的力学性能进行了测试分析, 并通过对显微结构的观察, 分析显微结构和覆层材料力学性能的关系。

## 1 试验方法

按照表 1 中 4 种配比进行配料, 添加少量还原剂石墨粉、粘结剂 PVB, 选用无水乙醇为稀释溶剂置于球磨罐中球磨 24h, 转速为 800r/min, 形成均匀稳定的悬浮料浆。利用压缩空气和雾化喷枪将料浆喷至 Q235 钢板表面形成覆层坯体, 干燥后放至

**[收稿日期]** 2008-02-20

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(59975054)

**[作者简介]** 赵正(1983-), 男, 山东德州人, 硕士研究生, 研究方向为金属基复合材料。

真空烧结炉中烧结。烧结真空度为:  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  Pa, 烧结温度工艺为: 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  从室温加热至  $400^\circ\text{C}$  保温 30min, 继续加热至  $1050^\circ\text{C}$  保温 30min, 然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速度升温至烧结温度保温 30min。试样取出后采用线切割法加工成  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$  的样条, 经粗磨、细磨、抛光后对其进行力学性能测试及显微组织观察分析。

表 1 硬质合金覆层的原料组成的质量分数 %

Table 1 Raw material ingredients of hard alloy cladding %

编号	表达式	Mo	B	Fe	C	Cr	Ni	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	WC	TiC
M	Fe-6B-48Mo-5Cr-5Ni	48	27.9	14.1	0.43	5	5	0	0	0
TC	Fe-6B-48Mo-5Cr-5Ni/ 8Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , 8TiC	48	27.9	14.1	0.43	5	5	8.7	0	8.7
CW	Fe-6B-48Mo-5Cr-5Ni/ 12Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , 12WC	48	27.9	14.1	0.43	5	5	13.64	13.64	0
WTC	Fe-6B-48Mo-5Cr-5Ni/ 6WC, 6Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , 6TiC	48	27.9	14.1	0.43	5	5	6.38	6.38	6.38

硬质合金覆层材料的洛氏硬度测试采用 HRD-150 型电动洛氏硬度计, 所加载荷为 588.399N。覆层材料的弯曲强度测试采用 Instron-5569 型电子万能材料试验机, 跨距为 20mm, 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。采用日立 S-2500 型扫描电子显微镜对覆层材料的显微组织结构进行观察和分析。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 硬度分析

硬度测试是硬质合金材料力学性能评估中最常用的测试手段之一, 其测试结果精度较高, 亦可用于推测材料的韧脆特性等。洛氏硬度的测试结果如表 2 所示。

表 2 覆层材料洛氏硬度的测试结果

Table 2 Test results of hardness of cladding materials

材料试样	HRA	与 Q235 的相对硬度	与 YG8 的相对硬度
Q235	36.8	1.00	0.43
M	75.3	2.05	0.85
TC	84.6	2.30	0.98
CW	84.8	2.31	0.99
WTC	83.8	2.28	0.97
YG8	86	2.34	1.00

测试结果表明, TC 覆层的洛氏硬度为 Q235 钢的 2.30 倍, 达到 YG8 硬质合金洛氏硬度的 98%; CW 覆层的洛氏硬度为 Q235 钢的 2.31 倍, 达到 YG8 硬质合金洛氏硬度的 99%; WTC 覆层的洛氏硬度为 Q235 钢的 2.28 倍, 达到 YG8 硬质合金洛氏硬度的 97%; 而三元硼化物硬质覆层的洛氏硬度仅为 Q235 钢的 2.05 倍, 达到 YG8 硬质合金洛氏硬度的 85%。由此说明, 相比单相三元硼化物硬质合金覆层材料, 适量碳化物硬质相的掺加, 较大地提高了硬质合金覆层材料的硬度。

在真空液相烧结过程中, 覆层中 Mo 粉与 Fe-B 粉、Fe 粉发生原位化学反应, 生成的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  在碳化物晶粒表面形核、堆积、长大, 并在液相表面张力的驱动下发生位移, 进行颗粒重排, 覆层逐渐开始致密化。随着液相量的增多, 一部分  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  颗粒重新溶解于液相, 通过液相扩散, 向晶粒非受压区迁移, 然后

在碳化物颗粒表面再结晶, 这一物质迁移使固相颗粒开始靠拢、接触, 形成坚固的骨架, 粘接相填充于骨架空隙, 形成结构致密、无孔洞缺陷的硬质合金覆层<sup>[3]</sup>。碳化物在增大了覆层中硬质相体积分数的同时, 与  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  产生了一定强度的结合。因此, 相比单一的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  硬质合金覆层, 碳化物的添加显著提高了覆层材料的硬度。

硬质合金覆层材料的高硬度主要来自于覆层内原位反应生成的  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  硬质相颗粒和碳化物 (WC、TiC、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) 硬质相颗粒。在铁基粘结相中均匀弥散分布的大量硬质相颗粒主要承担了覆层所受的压力载荷, 大幅度提高了覆层抵抗外力压入变形的能力。因此, 多元硬质合金的硬度远远大于 Q235 钢基体的硬度。同时, 高韧性的铁基粘结相又赋予覆层良好的韧性, 消除了与高硬度并存的高脆性, 提高了覆层材料的力学性能。

### 2.2 弯曲强度分析

采用三点弯曲法测定覆层/钢基体的弯曲强度, 跨距为 20mm, 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。以 2 种不同的方式对覆层材料进行弯曲强度试验, 使覆层分别处于压应力状态与张应力状态, 如图 1 所示。

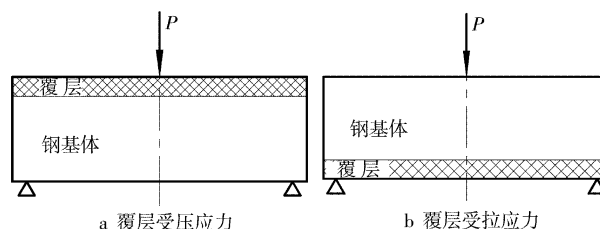


图 1 覆层材料的三点弯曲强度试验示意图

Figure 1 Schematic diagram of bending strength of clad materials

弯曲强度计算公式为<sup>[4]</sup>:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中,  $\sigma_f$  为弯曲强度, MPa;  $P$  为断裂载荷, N;  $b$  和  $h$  分别为试样的宽度和高度, mm;  $L$  为两支点间的跨距, mm。

表 3 为 5 种体系的硬质合金覆层材料和 Q235 钢基体在受拉力和压力 2 种状态下的弯曲强度计算结果。

表 3 钢基体与硬质合金覆层材料的弯曲强度  
Table 3 The Bending Strength of the steel substrate and hard alloy cladding Material

材料试样	弯曲强度/MPa (压应力状态下)	弯曲强度/MPa (拉应力状态下)
Q235	1048.13	1048.13
M	1375.34	629.10
TC	1449.33	896.39
CW	1475.52	843.39
WTC	1455.03	796.60

由表 3 可知, 覆层材料在受压应力状态下的弯曲强度远远大于 Q235 钢基体的弯曲强度。在不对称双层复合结构中, 弹性模量失配引起中性轴位置的变化, 所以当试样受到载荷作用弯曲变形时, 界面两侧的应力并不连续, 主要依靠弹性模量较大的硬质合金覆层承载较大的载荷。根据等效弯曲强度理论<sup>[5]</sup>, 钢基体的弹性模量 (207GPa) 小于三元硼化物硬质合金与碳化物硬质合金的弹性模量, 因此, 覆层材料在受压应力状态下的弯

曲强度大于钢基体的弯曲强度,而在受拉应力条件下则相反。

由表3分析得出,覆层在受压应力或受张应力的情况下,碳化物的加入均明显地提高了覆层材料的弯曲强度。由于碳化物的弹性模量大于三元硼化物  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的弹性模量,因此,理论上碳化物的掺加量越多,覆层材料的弯曲强度就越高。但考虑

烧结工艺的可行性,碳化物加入量要有一定限制,否则将严重影响覆层材料的烧结质量,降低覆层材料的弯曲强度。通过试验研究发现,碳化物在硬质合金覆层材料体系中的掺加量为20%时,硬质合金覆层材料具有最高的弯曲强度。

### 2.3 显微结构分析

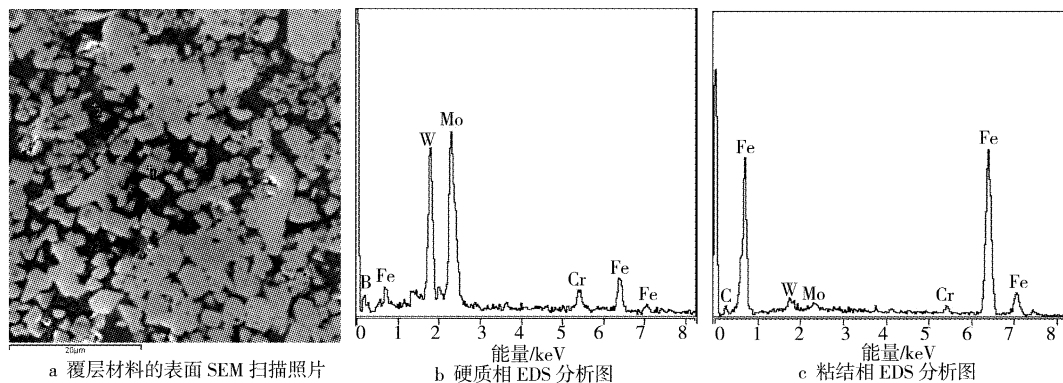


图2 CW系硬质合金覆层的扫描照片与能谱分析 1000×

Figure 2 SEM micrograph and EDS of CW hard alloy cladding

图2为CW系硬质合金覆层材料的表面SEM扫描照片与EDS能谱分析。由SEM扫描照片可以清楚地看出,覆层中硬质相与粘结相分布均匀,硬质相呈规则的条形块状分布。但是也有部分硬质相晶粒出现粘连现象,这主要是在烧结过程中原位反应生成的三元硼化物  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  硬质相晶粒在掺加的碳化物晶粒表面形核、堆积、长大的结果。当烧结过程结束以后,长大并发育完好的三元硼化物硬质相晶粒便与碳化物晶粒形成了无污染、弱界面结合的硬质相。因此,碳化物不仅可以作为硬质相增强烧结体的硬度和耐磨性,而且在烧结过程中起到了核剂的作用。通过添加一定的碳化物,使三元硼化物  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  的形核由均匀成核转变为非均匀成核,降低烧结过程中的成核位垒,

使析晶过程容易进行。同时,通过扫描照片可以直观地看到,覆层中硬质相体积远远大于粘结相体积,粘结相均匀地填充于硬质相之间的间隙。覆层中无气孔等缺陷存在,组织结构致密,因此,覆层材料具有良好的力学性能。

EDS分析结果表明,Mo、Cr、W、Ti等元素主要存在于硬质相中,但也有少量元素向粘结相扩散,而Fe元素与Ni元素则是粘结相的主要组成成分。

将覆层材料沿垂直于结合界面的方向进行线切割,对切面研磨、抛光后,利用扫描电镜和能谱分析进行测试,得到WTC覆层-钢基体界面的SEM照片与元素分布,如图3所示。由图3a可以清楚看到,硬质合金覆层与钢基体之间没有清晰地结合界

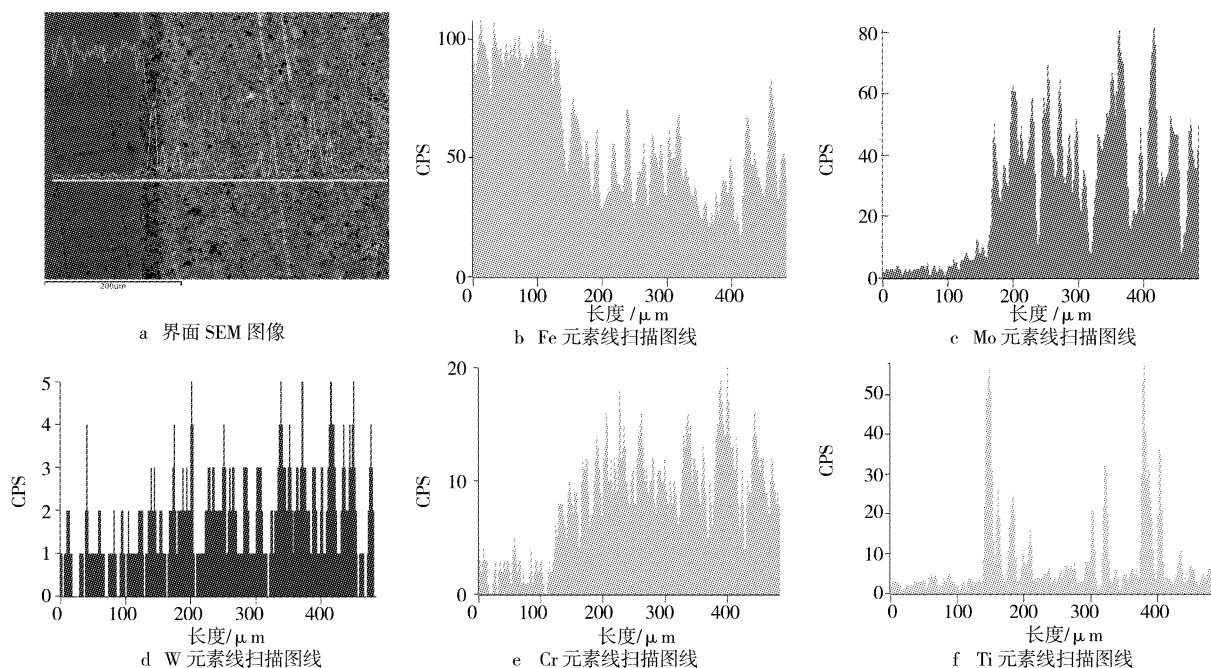


图3 WTC覆层-钢基体界面的SEM照片与元素分布

Figure 3 SEM micrograph and elemental distribution line scan analyzing on WTC cladding-steel substrate bonding area

- [J]. Journal of Materials Science, 1994, (6): 543-547
- [7] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金表面改性新技术[J]. 材料导报, 2004, (3): 19-20
- [8] Dube D, Fiset M, Couture A, et al. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B[J]. Materials Science and Engineering, 2001, (299): 38-45
- [9] Yao Jun, Sunb G P, Jia S S. Characterization and wear resistance of laser surface melting AZ91D alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, (1): 1-6
- [10] Abbas G, Liu Z B, Skeldon P. Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2005, (247): 347-353
- [11] 陈长军, 王东生, 郭文渊, 等. 镁合金激光表面改性研究进展[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 25-26
- [12] Wang A A, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of Mg-Al alloys[J]. J Mater Sci, 1993, (28): 5113-5122
- [13] Galun R, Weisheit A, Mordike B L. Laser surface alloying of magnesium base alloys[J]. Journal of Laser Applications, 1996, (12): 229-305
- [14] 蔡启舟, 王立世, 魏伯康. 镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, (3): 33-35
- [15] 王安安. 在纯镁上激光熔敷镁铝合金层提高表面的耐蚀性[J]. 应用激光, 1992, (6): 244-248
- [16] Yue T M, Wang A H, Man H C. Corrosion resistance enhancement of magnesium ZK60/SiC composite by Nd:YAG laser cladding[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(3): 303-311
- [17] Yue T M, Hu Q W, Mei Z, et al. Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite[J]. Materials Letters, 2001, (1): 165-170
- [18] Yue T M, Su Y P, Yang H O. Laser cladding of  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  amorphous alloy on Magnesium[J]. Material Letters, 2006, (5): 1-4
- [19] Majumdar J Dutta, Chandra B Ramesh, Mordike B L. Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al +  $Al_2O_3$ [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, (179): 297-305
- [20] Yao Jun, Sun G P, Wang Hongying. Laser (Nd: YAG) cladding of AZ91D magnesium alloys with Al + Si +  $Al_2O_3$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, (407): 201-207
- [21] 胡乾干, 杨泰平, 李志远, 等. 镁基金属复合材料表面激光熔覆铜合金研究[J]. 应用激光, 2001, (8): 247-250
- [22] Gao Yali, Wang unshan, Lin Qi, et al. Broad-beam laser cladding of Al-Si alloy coating on AZ91HP magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, (201): 2701-2706
- [23] 刘红宾, 王存山, 高亚丽, 等. 镁合金表面宽带激光熔覆 Cu-Zr-Al 合金涂层[J]. 应用激光, 2005, (10): 299-302
- [24] Ignat S, Sallamand P, Grevey D, et al. Magnesium alloys laser (Nd: YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder[J]. Applied Surface Science, 2004, (3): 124-134
- [25] 陈长军, 王东生, 郭文渊, 等. ZM6 镁合金激光多层涂敷[J]. 金属热处理, 2002, (11): 12-16

(上接第 18 页)

面存在,而是形成了具有一定厚度的过渡层<sup>[6]</sup>。过渡层的晶粒较覆层内晶粒粗大,且无气孔等缺陷存在, $Mo_2FeB_2$  硬质相与钢基体形成了冶金镶嵌结构,覆层与钢基体之间良好的结合状态有利于覆层材料机械性能的提高。由图 3b~图 3f 可以看出,试样中各元素分布由左至右,Mo、W、Cr 等元素的含量呈明显的逐渐增加的趋势,而 Fe 的含量分布则呈明显的逐渐减少的趋势,这表明,各元素都存在从覆层一侧到钢基体一侧浓度逐渐变化的过渡区域,而不是元素浓度的突变。从而保证了覆层材料的力学性能的连续性变化与界面的应力缓和特性。

结合过渡层的形成是由于覆层和钢基体内各元素的浓度不同,覆层材料在液相烧结过程中,在高温液相驱动力和元素浓度梯度的共同作用下,覆层共晶液相中处于高浓度状态的 Mo、B 元素穿越初始界面向钢基体表面扩散,而钢基体表面高浓度的 Fe 元素穿越初始界面向 Fe 元素浓度低的共晶液相扩散。当 B 元素在界面处积聚并达到共晶浓度时,钢基体表面将会发生共晶熔化,形成一定厚度的共晶液相,冷却凝固后,该共晶液相薄层就变成了覆层-钢基体结合的过渡层<sup>[7]</sup>。

### 3 结 论

1) 多元硬质合金覆层的硬度远高于 Q235 钢基体,其中 CW 系覆层材料的硬度达到 HRA84.8,是 Q235 钢基体硬度的 2.3 倍。碳化物作为硬质相添加到覆层材料中,显著地提高了覆层材料的硬度。

2) 采用三点弯曲法测定了多元硬质合金覆层材料的弯曲强度,结果表明:覆层材料在受压应力条件下的弯曲强度大于钢基体的弯曲强度,而在受拉应力条件下则相反;碳化物硬质相的参加使覆层材料的弯曲强度有了显著地提高。

3) 对覆层以及覆层/钢界面过渡层进行微观结构观察,覆层中硬质相与粘结相分布均匀,硬质相呈规则的条形块状分布。硬质合金覆层与钢基体之间没有清晰的结合界面存在,而是形成了具有一定厚度的过渡层。

### [参 考 文 献]

- [1] German R M, Hwang K S, Madan D S. Analysis of Fe-Mo-B sintered alloys[J]. Powder Metall. Int, 1987, 19(2): 15-18
- [2] Kenichi Takagi, Tadao Watanable, Teiichi Ando, et al. Effect of molybdenum and carbon on the properties of iron molybdenum boride hard alloys[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1986, 22(2): 91-95
- [3] 理查德, J. 布鲁克. 陶瓷工艺[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺重点试验室译. 北京: 科学出版社, 1999. 38-39
- [4] 石德珂, 金志浩. 材料力学性能[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998. 32
- [5] 周建强. 陶瓷-硬质合金复合刀片的研制及其损坏机理研究[D]. 济南: 山东工业大学, 1998. 45-48
- [6] 刘福田, 李文虎, 张英才, 等. 硬质合金覆层-钢基体结合界面及其生长模型的研究[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3): 139-144
- [7] 赵正, 刘福田, 李文虎, 等. Fe-B 合金对钢结硬质合金覆层材料影响的研究[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2008, 22(1): 28-32