

激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物“原位” 复合材料的耐磨性*

张长利 王华明 栾德艳 张凌云 席文君
(北京航空航天大学材料学院激光材料加工与表面工程实验室, 北京 100083)

摘要 采用水冷铜模激光合金熔炼炉制备了以初生 W 树枝晶为增强相、以 W₂Ni₃Si 三元金属硅化物为基体的金属硅化物“原位”耐磨复合材料。分别在室温干滑动磨损及 600 °C 高温滑动磨损条件下测试了上述 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物“原位”增强耐磨复合材料的耐磨性, 并讨论了其磨损机理。结果表明, 上述金属硅化物耐磨复合材料在室温干滑动磨损和高温滑动磨损条件下均具有优异的耐磨性能。

关键词 金属硅化物, 显微组织, “原位”复合材料, 磨损, 激光熔炼

中图分类号 TB331, TG113, TG135.6 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)07-0767-04

WEAR PROPERTIES OF LASER MELTED W/W₂Ni₃Si METAL SILICIDES MATRIX *IN SITU* COMPOSITES

ZHANG Changli, WANG Huaming (WANG H M), LUAN Deyan, ZHANG Lingyun, XI Wenjun
Laboratory of Laser Materials Processing and Surface Engineering, School of Materials Science and Engineering, Beihang University (formerly Beijing University of Aeronautics and Astronautics), Beijing 100083

Correspondent: WANG Huaming, professor, Tel: (010)82317102, E-mail: wanghuaming@263.net
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50071004), National High Technical Research and Development Programme of China (No.2002AA331030), Beijing Municipal Natural Science Foundation (No.2022012), Aeronautical Basic Science Office of AVIC (No.02H51011), and Trans-Century Training Programme for Outstanding Talents of Ministry of Education of China

Manuscript received 2002-09-11, in revised form 2002-12-06

ABSTRACT Tungsten reinforced W₂Ni₃Si matrix *in situ* composites consisting of primary tungsten dendrites and the interdendritic W₂Ni₃Si ternary metal silicide were fabricated by the Lasmelt™ process using a newly patented laser melting furnace. Microstructure of the laser melted W/W₂Ni₃Si composites was characterized by OM, SEM, XRD and EDS. Room and high temperature wear properties were evaluated under metallic sliding wear test conditions and the wear mechanism was discussed. Because of the unique combination of high strength and ductility of the tungsten reinforcing phase and the high hardness and strong intermetallic atomic bonds of the ternary metal silicide W₂Ni₃Si matrix, the W/W₂Ni₃Si *in situ* composites have excellent wear resistance under both room and high temperature sliding wear test conditions.

KEY WORDS metal silicide, microstructure, *in situ* composite, wear, laser melting

W₂Ni₃Si 等许多具有 MgZn₂ 型 Laves 相拓扑密堆 (TCP) 晶体结构的三元过渡金属硅化物合金, 由于其高硬度、反常的硬度-温度关系、金属键与强共价键共存等

独特性质, 可望成为在严格摩擦磨损条件下工作的新型高性能耐磨材料^[1-10], 但同大多数金属间化合物一样, 严重的室温脆性限制了其作为摩擦磨损运动副零部件的工业应用。通过加入 Mo, W 和 Nb 等高强韧性难熔金属第二相进行原位增强, 是提高金属硅化物合金强韧性最有效方法之一, 并在 MoSi₂^[3-5], Nb₅Si₃^[6], Mo₅Si₃^[7] 等二元难熔金属硅化物合金中进行了大量的研究。同二元金属硅化物相比, 虽然三元金属硅化物一般表现出更好的强韧性配合, 但要用作摩擦磨损运动副零部件应用, 其强韧性仍需进一步提高^[9-13]。有关 W₂Ni₃Si 基金属硅化物合金及

* 国家自然科学基金 50071004, 国家 863 计划 2002AA331030, 北京市自然科学基金 2022012, 航空基础科学基金 02H51011 及教育部跨世纪优秀人才培养计划基金资助项目
收到初稿日期: 2002-09-11, 收到修改稿日期: 2002-12-06
作者简介: 张长利, 男, 1978 年生, 硕士

其摩擦磨损性能的研究,迄今未见报道.为提高 W_2Ni_3Si 金属硅化物的强度及韧性,本文采用水冷铜模激光熔炼炉制备出了以初生钨树枝晶为增强相、以 W_2Ni_3Si 三元金属硅化物为基体的金属硅化物“原位”复合材料,采用 OM, SEM, XRD 和 EDS 等方法分析了材料的显微组织,分别在室温干滑动磨损及 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温滑动磨损条件下评价了耐磨性能,并对其磨损机制进行了探讨.

1 实验方法

选用工业纯 Si, W, Ni 元素粉末(粒度为 200—300 目)为熔炼合金的原材料,为了获得以 W 为增强相、以 W_2Ni_3Si 三元金属硅化物为基体的双相组织,实验合金的化学成分(原子分数, %)为: W 55, Ni 31, Si 14. 采用本实验室自制的水冷铜模激光熔炼炉^[14](图 1),熔炼制备上述 W/W_2Ni_3Si 金属硅化物“原位”耐磨复合材料. 熔炼前先合金混合粉末在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 电阻炉内充分预热除潮约 10 h,然后将合金粉末加入水冷铜模中,在氩气保护下利用高功率 CO_2 激光束对合金粉末进行熔炼,激光熔炼工艺参数为:激光束斑直径为 12 mm,激光功率为 3 kW,熔炼时间为 28—35 s,氩气流量约为 7 L/min. 熔炼完毕后,铜模内合金溶液依靠水冷紫铜模具的快速冷却而迅速凝固,获得组织细小、均匀呈短柱状的合金铸锭,直径约为 25 mm,高约为 15 mm. 采用电火花线切割方法自铸锭上加工金相试样和磨损试样,分别采用 Nephott II 光学金相显微镜(OM)和 KYKY-2800 扫描电子显微镜(SEM)分析合金显微组织,采用 Rigaku D/max 2200 pc X 射线衍射仪(XRD, $CuK\alpha$)进行物相鉴定,并利用 Noran Vantage DSI 能谱分析仪(EDS)分析各相的化学成分,在 MH-6 型半自动显微硬度计测量合金和组成相的硬度,载荷分别为 4.9 N(测定合金平均硬度)及 0.98 N(测量合金组成相的硬度).

在 MM-200 环-块干滑动摩擦磨损试验机上评价材

料的耐磨性,试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,对磨环为淬火-低温回火 0.45C 钢,对磨环转速 400 r/min,相对滑动线速度为 0.92 m/s,载荷为 98 N,滑动磨损总行程为 3165 m. 高温滑动磨损实验在自行设计的销-盘式滑动磨损试验机上进行^[12],对磨盘采用镍基高温合金 GH30,试样尺寸为 $6\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,实验温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,载荷为 98 N,相对滑动速度为 0.1 m/s,总磨损滑动行程为 170 m. 以热轧-固溶 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢作为标准试样,采用精度为 0.1 mg 的电子天平(Sartorius BS110)称取磨损失重,以相对耐磨性(标准试样与实验材料磨损失重之比)作为评价材料耐磨性高低的指标. 实验结果均为 3 个试样之平均值.

2 实验结果及讨论

由图 2 可见,激光熔炼 W-Ni-Si 三元金属间化合物合金的主要组成相是金属 W 和 W_2Ni_3Si 三元金属硅化物. 由图 3 可见其组织均匀、致密,白色初生等轴晶或初生等轴树枝晶均匀分布于单相基体中. 能谱分析结果表明,白色初生相是可以固溶 Ni 和 Si 的金属 W,枝晶间基体则是三元金属硅化物 W_2Ni_3Si . 说明采用激光熔炼方法可制备以初生 W 树枝晶为增强相,以 W_2Ni_3Si 为基体的金属硅化物原位耐磨复合材料. 合金组织中初生 W 增强相的体积分数约为 59%,合金平均硬度 HV 约为 612. 由于大量初生 W 树枝晶的增强作用, W/W_2Ni_3Si 金属硅化物原位耐磨复合材料具有优良的强韧性配合,在金相试样及磨损试样的磨制加工过程中都未发现开裂现象. 而对 $MoSi_2$ ^[3,4], Mo_5Si_3 ^[7], Cr_3Si ^[9] 等二元金属硅化物合金,在测试显微硬度过程中,即发生压痕裂纹现象.

由于集中了金属 W 增强相的优异的强韧性以及 W_2Ni_3Si 的高硬度与优异的抗粘着磨损性能,激光熔炼 W/W_2Ni_3Si 复合材料在室温以及 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 高温滑动磨损条件下均具有良好的耐磨性能(图 4). 同奥氏体不锈钢

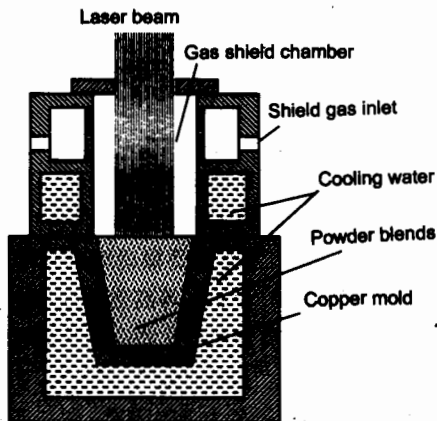


图 1 水冷铜模激光熔炼炉原理示意图^[14]

Fig.1 Schematic of the water-cooled copper-mold laser melting furnace^[14]

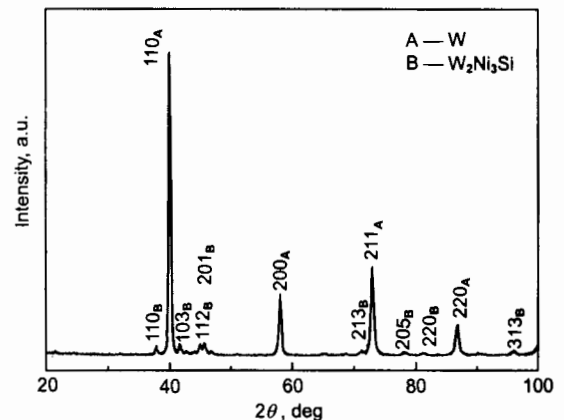


图 2 激光熔炼 W/W_2Ni_3Si 金属硅化物合金的 X 射线衍射分析结果

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the laser melted W/W_2Ni_3Si in situ silicide matrix composite

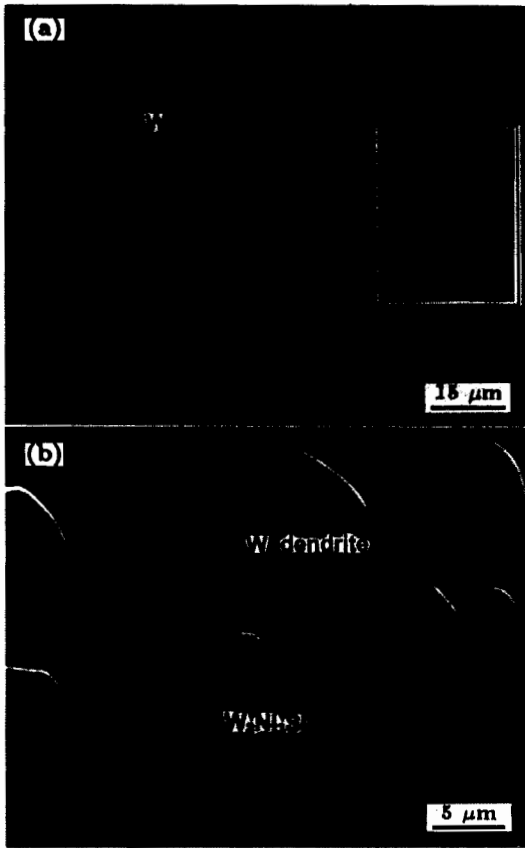


图 3 激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物原位耐磨复合材料显微组织的 SEM 照片

Fig.3 Low (a) and high (b) magnification SEM micrographs of the laser melted W/W₂Ni₃Si *in situ* metal silicide matrix composite

1Cr18Ni9Ti 相比, 激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 复合材料在室温干滑动磨损条件下耐磨性提高了 20 余倍 (图 4a), 在 600 °C 高温滑动磨损条件下提高了 7 倍 (图 4b).

在所有金属元素中, W 具有最高的熔点、最强的原子间结合力及强韧性, W/W₂Ni₃Si 金属硅化物原位增强复合材料在室温和高温滑动磨损条件下, 初生 W 树枝晶增强相起到了抗磨料磨损和粘着磨损的骨干作用. 由图 5a 可见, 磨损过程中 W 增强相稍突出于磨损表面, 说明其在滑动磨损过程中起到了抗磨损的骨干作用并保护基体免遭进一步磨损. 同时, 仔细观察可见, 突出于磨损表面的初生 W 增强相表面很光滑, 没有明显的犁沟和擦划痕迹, 也没有粘着磨损的痕迹及任何粘附的磨屑, 说明由于 W 的高硬度、高强度及很强的原子间结合力, 在磨损过程中既没有遭受明显的磨料磨损, 也没有发生明显的粘着磨损. 由于 W₂Ni₃Si 金属键与共价键共存的原子间键合性质, 在同其它金属零部件表面接触摩擦磨损时, 难于发生金属粘着, 具有优异的粘着磨损抗力, 磨损表面上的 W₂Ni₃Si 基体光滑清洁, 无粘着痕迹, 也无明显切削

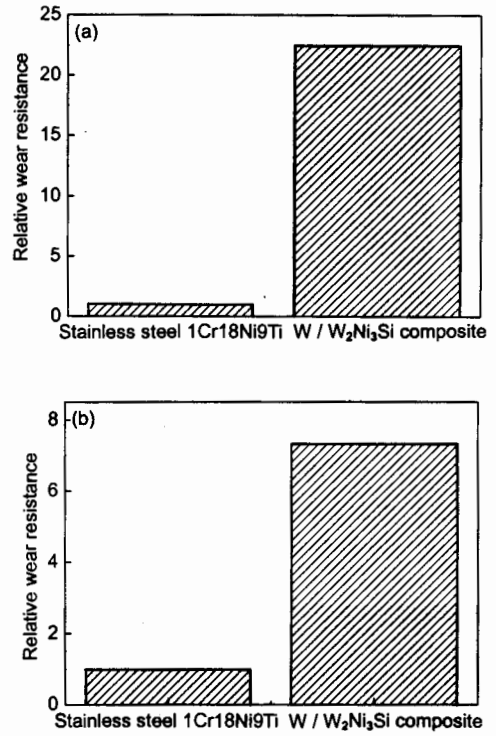


图 4 激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物原位耐磨复合材料的耐磨性的实验结果

Fig.4 Sliding wear test results of the laser melted W/W₂Ni₃Si *in situ* composite

- (a) block-on-wheel dry sliding wear at room temperature
- (b) pin-on-disc sliding wear at 600 °C

与犁沟特征. 仅在磨损表面上的初生 W 枝晶及其邻近边缘区域粘附有团状松散的微细磨屑, 能谱分析结果表明其主要成分是 Fe 和 O, 只含少量的 Ni, W 及 Si, 磨屑的形貌主要呈片状和松散的粉末团聚体 (图 5b), 各种形状磨屑的主要成分都是 Fe 和 O, 说明磨屑是氧化物粉末的团聚体. 从扫描电镜分析可知, 大片磨屑的边缘断裂面粗糙、松散, 且粘附有少量细小磨屑. 其形成机制可能是, 粘附于试样表面上的细小磨屑团聚体在对磨环的反复碾压下被“轧制”成片状产物.

在 600 °C 高温滑动磨损条件下, W 增强相由于其再结晶温度高达 1700 °C 而将仍然保持其高的强度和韧性. W₂Ni₃Si 高的韧-脆转变温度与反常的硬度-温度关系, 也将保持很高的硬度, 因而 W/W₂Ni₃Si 复合材料在高温滑动磨损条件下具有很好的抗磨损性能, 在试样的磨损表面没有观测到深的划痕, 也没有发现明显粘着磨损形貌特征 (图 6a). 相反, 对标准试样奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti (图 6b), 其磨损表面十分粗糙, 存在很多深的犁沟与严重的粘着磨损形貌特征, 磨料磨损及粘着磨损均很严重.

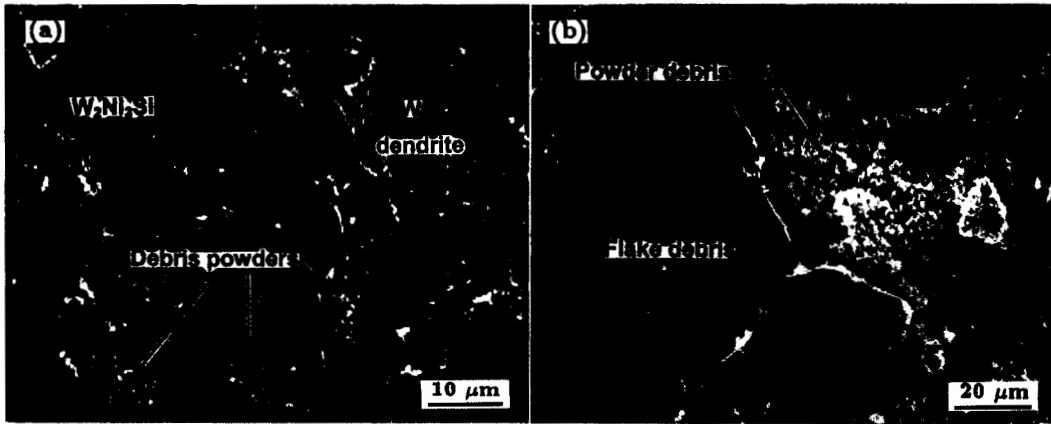


图5 激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物复合材料室温干滑动磨损表面形貌的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of worn surface (a) and wear debris (b) of the laser melted W/W₂Ni₃Si composite after dry sliding wear at room temperature coupling with 0.45C steel wheel for 60 min

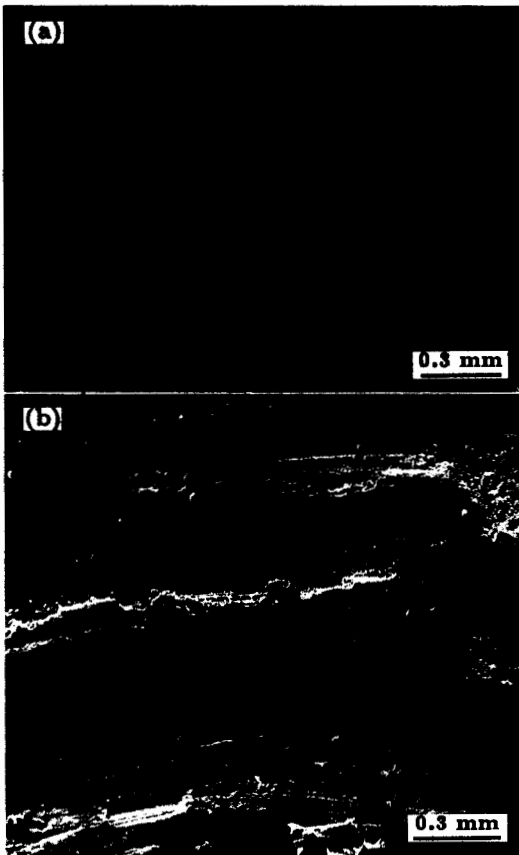


图6 激光熔炼 W/W₂Ni₃Si 金属硅化物耐磨复合材料及奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti 高温磨损试样表面磨损形貌的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of the worn surface of the W/W₂Ni₃Si composite (a) and the solution-treated austenitic stainless steel 1Cr18Ni9Ti (b) after sliding wear at 600 °C for 30 min

3 结论

采用水冷铜模激光熔炼炉制得了以初生 W 树枝

晶为增强相、以三元金属硅化物 W₂Ni₃Si 为基体的 W/W₂Ni₃Si 原位增强金属硅化物基耐磨复合材料. 由于 W 增强相的高强韧性及 W₂Ni₃Si 的高硬度与强原子间结合力, W/W₂Ni₃Si 复合材料在室温及高温滑动磨损条件下均具有优良的耐磨性能.

参考文献

- [1] Liu C T, Stringer J, Mundy J N, Horton L L, Angelini P. *Intermetallics*, 1997; 5: 579
- [2] Sauthoff G. *Intermetallics*, 2000; 8: 1101
- [3] Xiao L, Abbaschian R. *Mater Sci Eng*, 1991; A155: 135
- [4] Sadananda K, Feng C R, Mitra R, Deevi S C. *Mater Sci Eng*, 1999; A261: 223
- [5] Badrinarayana K, McKelvey A L, Venkateswara K T. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 3781
- [6] Kajuch J, Rigney J D, Lewandowski J J. *Mater Sci Eng*, 1991; A155: 59
- [7] Schneibel J H, Liu C T, Easton D S, Carmichael C A. *Mater Sci Eng*, 1999; A261: 78
- [8] Cruse T A, Newkirk J W. *Mater Sci Eng*, 1997; A239-240: 410
- [9] Wang H M, Duan G. *Mater Sci Eng*, 2002; 336: 117
- [10] Duan G, Wang H M. *Acta Mater Compos Sin*, 2002; 19(1): 32
(段刚, 王华明. 复合材料学报, 2002; 19(1): 32)
- [11] Liu C T, Zhu J H, Brady M P, McKamey C G. *Intermetallics*, 2000; 8: 1119
- [12] Duan G, Wang H M. *Scr Mater*, 2002; 46: 107
- [13] Chu F, Thoma D J, McClellan K J, Peralta P. *Mater Sci Eng*, 1999; A261: 44
- [14] Wang H M, Zhang L Y, Xi W J, Zhang L Q, Zhang C L, Fang Y L, Tang H B, Lü X D, Cai L X, Xu Y W. *Chin Pat*, No.02121496.4, 2002
(王华明, 张凌云, 席文君, 张立强, 张长利, 方艳丽, 汤海波, 吕旭东, 蔡良续, 徐亚伟. 中国发明专利, 申请号: 02121496.4, 2002)