

感应钎涂金刚石/镍基合金复合涂层的性能

朱晨颖, 孙志鹏, 王宇

(中机智能装备创新研究院(宁波)有限公司, 宁波, 315700)

摘要: 以 45 钢为基体, 采用感应钎涂工艺在其表面制备金刚石/镍基合金复合涂层, 通过洛氏硬度计、磨粒磨损试验机对涂层进行硬度和耐磨性测试, 采用超景深显微镜、扫描电子显微镜对涂层、钎料和金刚石形貌进行观察, 采用 EDS 对金刚石表面微区进行成分分析, 初步研究了复合涂层的微观形貌、磨损规律及机制。结果表明, 金刚石颗粒在镍基合金复合涂层中弥散分布, 与钎料合金实现了良好的冶金结合。随着金刚石含量增加, 可显著提高复合涂层的硬度及耐磨性。当金刚石质量分数为 20% 时, 涂层的宏观硬度达到 63 HRC, 较纯钎料涂层提高 1.5 倍; 在相同的磨损试验条件下, 纯钎料涂层的磨损失重为 0.335 4 g, 金刚石含量为 20% 的复合涂层磨损失重为 0.097 9 g, 仅为纯钎料涂层的 29.2%。

创新点: (1) 将金刚石作为增强颗粒用于农机刀具耐磨领域, 其使用寿命大幅提升。
(2) 开发非真空环境下金刚石钎涂技术, 为金刚石涂层的敏捷制造打下基础。
(3) 探索金刚石涂层磨损机制, 为其推广应用提供理论依据。

关键词: 感应钎涂; 金刚石; 镍基合金; 耐磨性

中图分类号: TG 454

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20210521003

0 序言

在农业机械领域, 开沟器、深松铲、犁铧、旋耕刀等农机刀具作为核心部件, 在工作过程中因长期受来自土壤中植物硅酸盐体、石英、长石等极硬颗粒的磨粒磨损, 极易失效。据不完全统计, 80% 以上的农机刀具因磨粒磨损而失效报废, 这不仅会大大降低作业质量, 而且频繁更换刀具会导致耕作进度大幅延迟, 极易错失最佳播种时机。

目前国内外提高农机刀具耐磨性的方法主要有 3 种: ①易磨损件储备材料备份, 如犁铧背部的“材料储备”结构, 通过锻造延伸法来延长其工作寿命; ②采用高硬度、高耐磨的新材料提升工作部件性能; ③表面工程技术, 包括表面涂层、表面改性等。其中最有效的方式是表面涂层技术, 即通过激光熔覆、堆焊、热喷涂等工艺在零部件表面熔覆复合材料, 形成耐磨涂层^[1-3]。涂层的基体材料多采用

铁基、镍基、铜基等合金, 耐磨颗粒多采用 WC, TiC, Cr₃C₂ 和 CBN 等硬质颗粒。Kang 等人^[4]采用热喷涂工艺在旋耕刀表面分别制备了 Stellite-21, Cr₃C₂NiCr 和 WC-Co-Cr 涂层, 田间试验结果表明, 较于原始刀具, 喷涂以上 3 种涂层的旋耕刀磨损质量明显减小, 耐磨性能显著提高。赵建国等人^[5]利用火焰喷焊工艺在深松铲的铲尖制备了铁基合金涂层, 并利用喷焊后的余温对其进行了淬火热处理, 结果表明, 喷焊余温淬火可细化涂层组织, 提高其涂层耐磨性。Karoonyboonayan 等人^[6]通过高速氧燃料喷涂方法在旋耕刀表面制备了 WC/Co 复合耐磨涂层, 喷涂 WC/Co 涂层的旋耕刀使用寿命明显延长。目前国内外通过表面涂层技术增强刀具耐磨性的技术日渐成熟, 但经过表面处理后的刀具仍然存在合金结合层强度低、工作过程中易出现开裂甚至剥落的现象^[7]。钎涂是近年来发展的一种表面耐磨层制备技术, 钎涂层与基体之间为冶金结合, 结合强度远高于激光熔覆等技术制备的涂层。金刚石是目前世界上已知最坚硬的材料, 其硬度和耐磨性远高于硬质合金等材料, 且可以人工量产。金刚石钎焊技术已广泛应用于建筑、石油、地质、冶金、机械等行业, 故以金刚石作为耐磨颗粒的钎涂技术

收稿日期: 2021-05-21

基金项目: 河南省重大关键技术需求揭榜攻关项目 (191110111000); 宁波市“3315”人才计划 2020 年创新团队 C 类。

具有可观的应用前景^[8-10].

文中采用感应钎涂工艺, 在 45 钢基体表面制备不同金刚石含量的镍基合金复合涂层, 研究金刚石含量对涂层耐磨性的影响, 并探讨分析涂层的磨损机制, 以期为金刚石钎涂技术的推广应用提供一定的理论依据.

1 试验方法

试验用材料为 45 钢、镍基钎料、金刚石颗粒. 涂层材料用复合粉末的成分如表 1 所示, 其中镍基钎料粒度为-300 目, 化学成分如表 2 所示, 粉末形态如图 1a 所示, 金刚石颗粒粒度为 60 ~ 80 目, 金刚石颗粒形貌如图 1b 所示, 涂层所用粘结剂为有机溶剂.

表 1 复合粉末的成分 (质量分数, %)
Table 1 Composition of composite powder

编号	镍基钎料	金刚石
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

表 2 镍基钎料化学成分 (质量分数, %)
Table 2 Chemical composition of Ni-based brazing

Cr	B	Si	Fe	C	Ni
7	3.1	4.5	3.0	0.02	余量

将 45 钢作为基材, 并预先加工为 75 mm × 25 mm × 10 mm 的长条基板, 涂覆前先对基板进行喷砂处理, 以去除其表面的氧化膜, 然后在无水乙醇中对基板进行超声清洗, 最后用吹风机彻底吹干. 将复合粉末与粘结剂混合调成糊状, 均匀涂抹在基板表面上, 然后置于鼓风烘干箱内, 在 100 ℃ 条件下保温 2 h. 烘干后, 利用感应焊机, 在感应电流 60 A, 感应钎焊时间 25 s 条件下进行钎涂. 钎涂后, 试样自然冷却至室温, 然后对涂层进行喷砂处理, 完成涂层制备. 在 MML-1G 干砂半自由磨料磨损试验机上进行磨损试验, 研究钎涂涂层的耐磨性; 采用扫描电子显微镜观察钎涂涂层表面的金刚石微观形貌; 采用超景深显微镜、体式显微镜对钎涂涂层表面及内部金刚石分布、石墨化情况及磨损

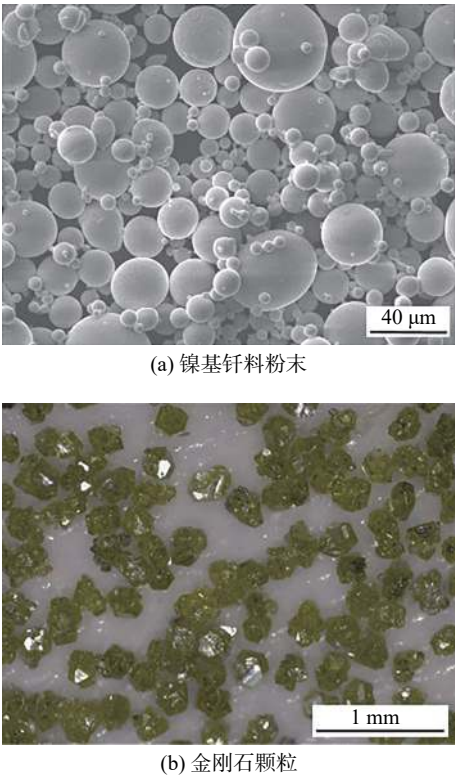


图 1 钎涂用镍基钎料粉末和金刚石颗粒形貌
Fig. 1 Morphology of Ni-based solder powder and diamond particle for brazing coating. (a) Ni-based solder powder; (b) diamond particles

后形貌进行观察; 采用 HR-150A 洛氏硬度计对涂层的宏观硬度进行测试.

2 试验结果与分析

2.1 涂层微观组织

通过感应钎涂工艺在 45 钢基体表面钎涂了含量不同的金刚石颗粒增强镍基合金复合涂层, 图 2 为不同金刚石含量的涂层表面微观形貌, 其中黑色颗粒为金刚石, 其余部位为镍基钎料, 可以看出, 作为增强相的金刚石颗粒弥散分布于涂层表面.

图 3 为涂层表面金刚石形貌及碳化物层能谱图. 图 3a 为涂层表面金刚石形貌, 可看出金刚石透明度降低, 表面呈现明显的凹坑而粗糙化, 这是金刚石石墨化的表现. 金刚石在空气中 800 ℃ 左右就会进行石墨化转变, 而钎焊温度高达 1 050 ℃^[11-12], 远高于金刚石的石墨化转变温度, 钎焊时倾向于首先在金刚石表面发生石墨化, 石墨化会促进 C 原子向熔融钎料中溶解. 同时钎料中碳化物形成元素向钎料/石墨液固前沿富集, 在金刚石邻近区域形成碳化物连续反应层^[13], 图 3b 为金刚石表面碳化物层

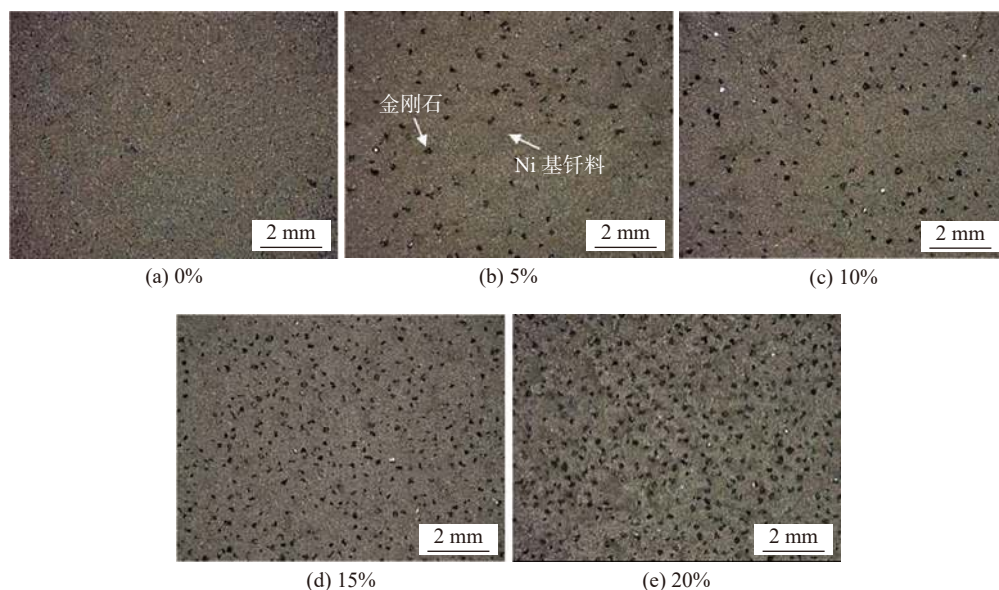
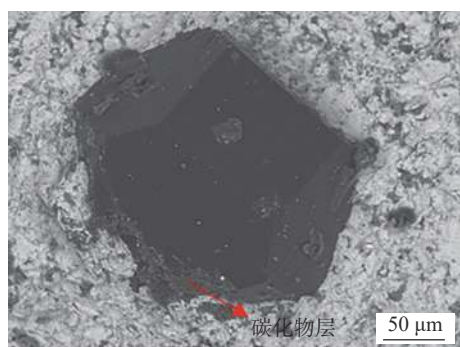
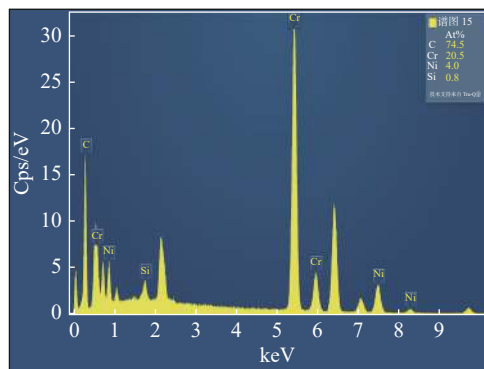


图 2 不同金刚石含量的涂层表面微观形貌

Fig. 2 Surface micromorphology of coatings with different diamond content. (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%



(a) 涂层表面金刚石形貌



(b) 碳化物层能谱图

图 3 涂层表面金刚石形貌及碳化物层能谱图

Fig. 3 Diamond morphology of coating surface and energy spectrum of carbide layer. (a) diamond morphology of coating surface; (b) energy spectrum of carbide layer

的能谱图,可看出,在金刚石表面形成了铬的碳化物,故客观看来,石墨层有利于碳化物的形成,从而提高钎料对金刚石颗粒的结合力^[14-16];另外可看到,涂层表面的金刚石颗粒有一定的出露高度,呈

现明显的“爬坡”现象,表明镍基钎料对金刚石有很好的润湿性,钎料与金刚石间结合强度较强.

图 4 为不同金刚石含量的涂层横截面微观形貌,整体看来,金刚石弥散分布在涂层中,且涂层表面分布的金刚石颗粒含量低于涂层内部. 由图 5 涂层磨损界面形貌可更为直观的看出,涂层表面金刚石含量明显低于内部,一部分是因为氧气会极大的降低金刚石石墨化温度,促进金刚石石墨化,从而促进表层金刚石在高温下的烧蚀.

2.2 涂层硬度

采用 HR-150A 洛氏硬度计测试涂层的宏观硬度,结果如图 6 所示. 可看出,随着金刚石含量的增加,涂层硬度持续增加,但是增加幅度有所降低. 未添加金刚石颗粒的涂层洛氏硬度约 41.2 HRC,添加 20% 金刚石颗粒的复合涂层洛氏硬度高达 63 HRC,较前者提高了约 1.5 倍.

2.3 涂层耐磨性

采用 MML-1G 干砂半自由磨料磨损试验机对涂层进行耐磨性测试,试验负载 45 N, 转速 200 r/min, 磨粒选用平均粒径为 60 目的刚玉砂. 图 7 为各涂层分别磨损 5 和 10 min 后的磨损失重对比. 可以看出,随着金刚石含量的增加,涂层的磨损失重不断减小. 5 min 磨损后添加 5% 金刚石颗粒的涂层失重 0.123 8 g,未添加金刚石颗粒的涂层失重 0.188 8 g,约为前者的 1.5 倍; 10 min 后前者磨损失重 0.169 6 g,后者磨损失重 0.335 4 g,约为前者的 2 倍. 更甚之,5 min 后未添加金刚石颗粒的涂

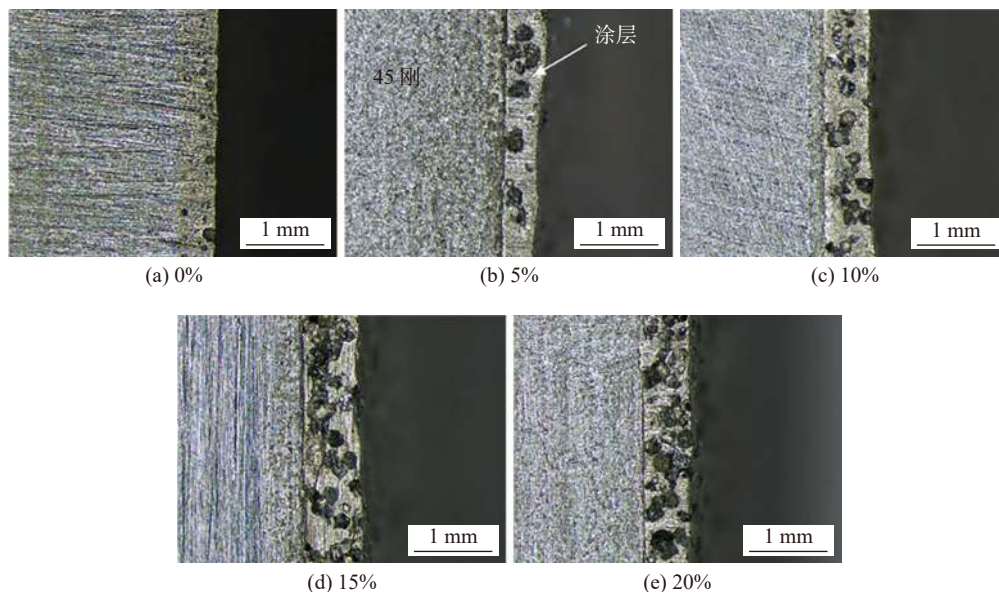


图 4 不同金刚石含量的涂层横截面微观形貌

Fig. 4 Micromorphology of the cross-section of the coating with different diamond content. (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

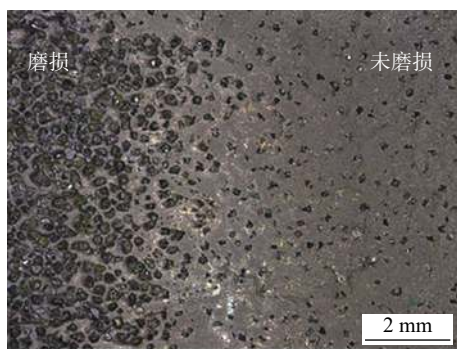


图 5 20% 金刚石含量的涂层磨损界面形貌

Fig. 5 Worn interface morphology of coating with 20% diamond content

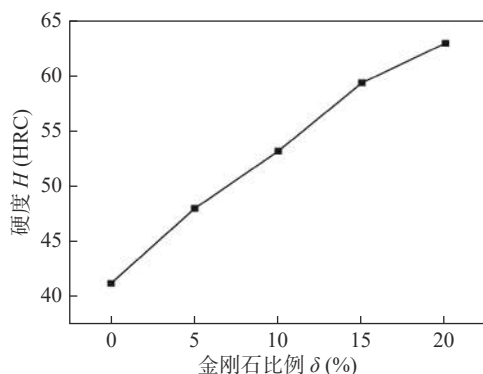


图 6 金刚石含量对涂层硬度的影响

Fig. 6 Effect of diamond content on the coating hardness

层磨损失重约为添加 20% 金刚石颗粒的涂层磨损失重的 2.6 倍, 10 min 后未添加金刚石颗粒的涂层磨损失重约为添加 20% 金刚石颗粒的涂层磨损失

重的 3.4 倍, 且 10 min 后未添加金刚石颗粒的涂层已经磨损到 45 钢基体表面, 表明金刚石颗粒对于镍基合金复合涂层耐磨性的提高作用极大。

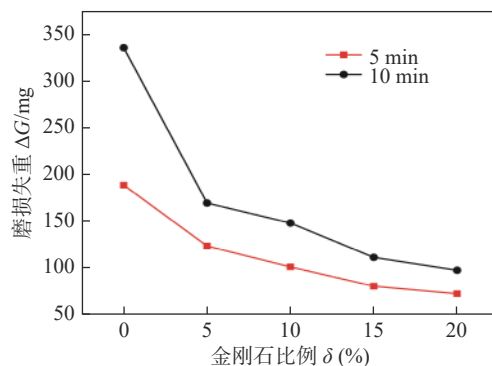


图 7 金刚石含量对涂层耐磨性的影响

Fig. 7 Effect of diamond content on the wear resistance of the coatings

随着金刚石含量的增加, 耐磨性提升幅度降低。图 8 为不同金刚石含量的涂层磨损后的表面形貌, 可看出, 随着金刚石含量的增加, 涂层内部金刚石分布排列愈为致密。一方面金刚石的堆积, 使得其与镍基钎料的结合力减小, 进而金刚石脱落加剧, 甚至脱落的金刚石及金刚石磨屑造成涂层二次磨损; 另一方面, 金刚石的增加使得镍基钎料的连续性被割裂, 硬度、韧性等力学性能降低, 从而涂层的耐磨性提升幅度降低^[17]。

图 9 可看出随着磨损持续, 20% 含量的金刚石涂层在相同时间内磨损失重降低。这是因为: 一方

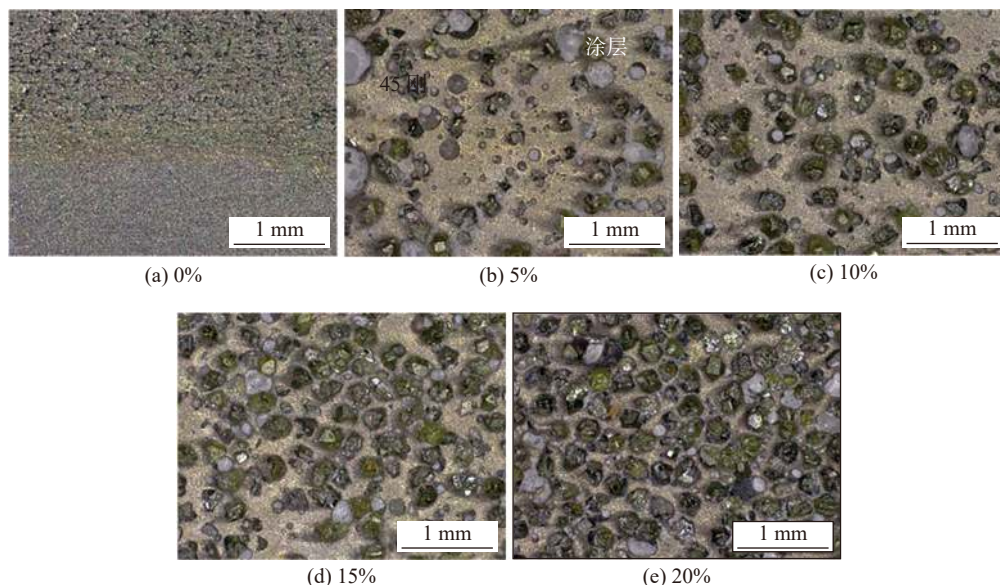


图 8 不同金刚石含量的涂层被磨损表面形貌

Fig. 8 Worn surface morphology of coatings with different diamond content. (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

面,开始磨损阶段,涂层表面出露的金刚石数少,出露高度较低,且镍基钎料合金的硬度远低于金刚石颗粒,钎料被严重磨损,失重较大.继续磨损,出露的金刚石数量增加,且出露高度增加,金刚石成为被摩擦的主体,如图 5 所示,抵抗磨粒磨损的作用增加,故涂层被磨损速率降低;另一方面,涂层内部存在微气孔及微裂纹等缺陷,刚玉砂磨料与涂层相互摩擦时而产生的细小磨屑在磨损过程中被挤压到涂层中,后经过多次反复碾压后平铺到涂层上,如图 10 所示^[18],这一方面会减小涂层的磨损失重,另一方面刚玉砂磨屑成为涂层的一部分发挥作用.

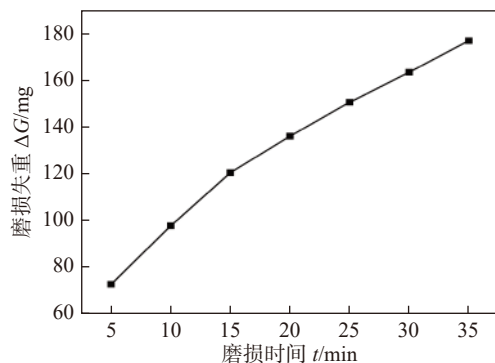


图 9 磨损时间对 20% 含量金刚石涂层耐磨性的影响

Fig. 9 Effect of wear time on the wear resistance of 20% diamond coating

大部分金刚石颗粒在磨损过程中,形貌变化如图 11 所示,经历了完整→磨平→破碎→脱落的过程^[19-21].完整金刚石颗粒的切削刃在机械摩擦作用下被磨平,呈现磨耗平台;在外力作用下,金刚石颗粒表面或内部缺陷等处产生应力集中,达到其抗拉

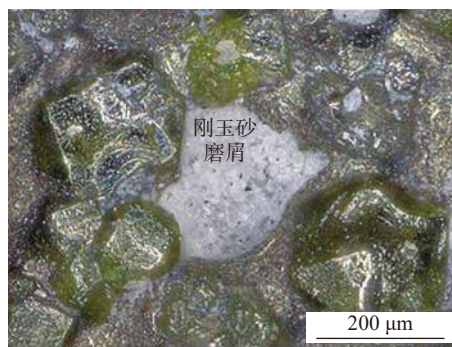


图 10 磨损磨屑形貌

Fig. 10 wear debris morphology

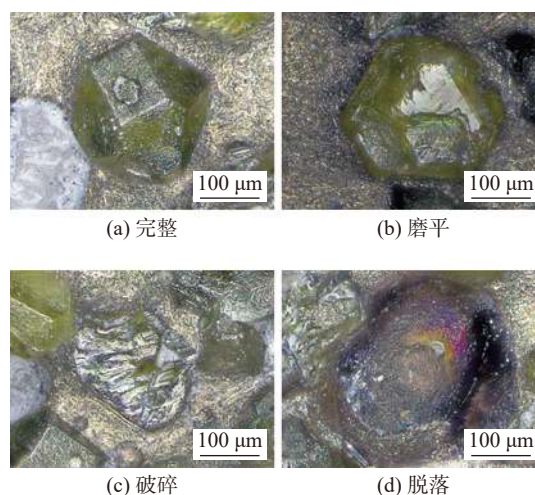


图 11 金刚石磨损形貌

Fig. 11 Diamond wear morphology. (a) complete; (b) ground; (c) broken; (d) deciduous

强度时,出现裂纹,继而扩展至破碎;金刚石颗粒从镍基钎料中脱落,留下一凹坑,金刚石颗粒失效.除此之外,部分金刚石颗粒还会经历以下磨损过程.

①完整→脱落;②完整→磨平→脱落;③完整→破碎→脱落.这些磨损形式,与金刚石在钎焊过程中所受的热损伤而导致强度的不均匀及金刚石磨粒表面受热不均匀、金刚石颗粒堆积等有关.

3 结论

(1)通过感应钎涂工艺在45钢基体表面制备金刚石/镍基合金复合涂层,金刚石颗粒质量分数在一定范围内,弥散分布于涂层中,与镍基钎料合金发生冶金反应,结合良好.受氧气促进金刚石石墨化因素的影响,复合涂层表面的金刚石颗粒烧蚀较内部严重.

(2)金刚石颗粒质量分数在一定范围内,其添加对复合涂层的宏观硬度及耐磨性提升起到积极的作用,钎涂金刚石耐磨涂层抗磨损的本质原因是高耐磨、高硬度的金刚石颗粒在抗磨损过程中承受了部分刚玉砂磨粒的作用力,一定程度上保护了涂层.20%含量的金刚石/镍基合金复合涂层的洛氏硬度达到了63 HRC,较纯镍基钎料涂层的洛氏硬度41.2 HRC,提高了1.5倍;相同磨损条件下,纯镍基钎料涂层磨损失重0.335 4 g,20%含量的金刚石/镍基合金复合涂层磨损失重仅为0.097 9 g,耐磨性较纯镍基钎料涂层提高了3.4倍.

参考文献

- [1] 曹忠溪,周玉梅,张凤林,等.钎焊金刚石耐磨涂层制备及其磨损性能[J].金刚石与磨料磨具工程,2019,39(3):93-101.
Cao Zhongxi, Zhou Yumei, Zhang Fenglin, *et al.* Preparation and wear resistance of brazed diamond wear resistant coatings[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2019, 39(3): 93-101.
- [2] Cui Bin, Tao Shanren, Xue Xingya, *et al.* A brief review of brazing diamond in cutting tools[J]. *China Welding*, 2019, 28(2): 56-64.
- [3] Oskolkova T N, Glezer A M. Wear-resistant coatings on WC-Co hard alloys synthesized by concentrated energy flows[J]. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, 10(1): 146-154.
- [4] Kang A S, Cheema G S, Singla S. Wear behavior of hardfacings on rotary tiller blades[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 97: 1442-1451.
- [5] 赵建国,李建昌,王安,等.喷焊余温淬火改善深松铲尖铁基涂层耐磨性[J].*农业工程学报*,2018,34(3):65-71.
Zhao Jianguo, Li Jianchang, Wang An, *et al.* Improvement of wear resistance of iron base coating on deep loosen spade tip by spray-welding residual temperature quenching[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(3): 65-71.
- [6] Karoonboonyanan S, Salokhe V M, Niranatlumpong P. Wear resistance of thermally sprayed rotary tiller blades[J]. *Wear*, 2007, 263(1): 604-608.
- [7] 宋月鹏,王伟,高东升,等.基于表面工程技术制备农机刀具的研究现状[J].*中国农机化学报*,2018,39(1):27-31.
Song Yuepeng, Wang Wei, Gao Dongsheng, *et al.* Research status of agricultural machinery cutting tools based on surface engineering technology[J]. *Journal of Agricultural Mechanization*, 2018, 39(1): 27-31.
- [8] 赫青山,崔仲鸣,傅玉灿,等.型面约束下的真空钎焊金刚石工艺及其等高性分析[J].*焊接学报*,2020,41(2):39-42.
He Qingshan, Cui Zhongming, Fu Yucan, *et al.* brazing diamond process and contour analysis under profile constraint[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2020, 41(2): 39-42.
- [9] 秦建,龙伟民,路全彬,等.金刚石/NiCrBSi钎涂接头组织与耐磨性能分析[J].*材料导报*,2020,34(S2):1457-1461.
Qin Jian, Long Weimin, Lu Quanbin, *et al.* Microstructure and wear resistance analysis of diamond /NiCrBSi brazing joints[J]. *Materials Review*, 2020, 34(S2): 1457-1461.
- [10] Huang Guoqin, Wang Yingda, Zhang Meiqin, *et al.* Brazing diamond grits onto AA7075 aluminium alloy substrate with Ag-Cu-Ti filler alloy by laser heating[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(6): 67-78.
- [11] Qin Jian, Huang Junlan, Long Weimin, *et al.* Evolution behavior of phase and performance in Ni-based coating layer based on high temperature thermal field[J]. *China Welding*, 2020, 29(4): 25-32.
- [12] Qi Wenchun, Lu Jinbin, Li Yang, *et al.* Vacuum brazing diamond grits with Cu-based or Ni-based filler metal[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(8): 4112-4120.
- [13] Prithviraj Mukhopadhyay, D Raghava Simhan, Amitava Ghosh. Challenges in brazing large synthetic diamond grit by Ni-based filler alloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 250: 390-400.
- [14] Long Weimin, Liu Dashuang, Wu Aiping, *et al.* Influence of laser scanning speed on the formation property of laser brazing diamond coating[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020(110): 108085.
- [15] Jiang Chengyu, Liu Geng, Zhang Dinghua, *et al.* Induction brazing diamond grinding wheel with Ni-Cr filler alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 51: 377-380.
- [16] 龙伟民,郝庆乐,傅玉灿,等.金刚石工具钎焊用连接材料研究进展[J].*材料导报*,2020,34(23):23138-23144.
Long Weimin, Hao Qingle, Fu Yucan, *et al.* Research progress of joints for brazing of diamond tools[J]. *Materials Review*, 2020, 34(23): 23138-23144.

- [17] Burkhard G, Zieglich B, Poletius M, 等. 用有序排列的金刚石或立方氮化硼磨料作切削加工 [J]. 超硬材料工程, 2006(3): 50 – 55.
- Burkhard G, Zieglich B, Poletius M, *et al.* Cutting with ordered array of diamond or cubic boron nitride abrasives[J]. Superhard Materials Engineering, 2006(3): 50 – 55.
- [18] 李灿, 刘小萍, 郑强, 等. 等离子喷涂含金刚石微粉的 Cr_2O_3 涂层干摩擦磨损性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(8): 873 – 879.
- Li Can, Liu Xiaoping, Zheng Qiang, *et al.* Study on dry friction and wear properties of Cr_2O_3 coating with diamond powder by plasma spraying[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2016, 36(8): 873 – 879.
- [19] 王志军. 激光钎焊金刚石颗粒界面结合特征及磨损性能研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2020.
- Wang Zhijun. Research on the interface bonding characteristics and wear properties of laser brazed diamond particles[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2020.
- [20] Chen Yan, Fu Yucan, Su Honghua, *et al.* The effects of solder alloys on the morphologies and mechanical properties of brazed diamond grits[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 42: 23 – 29.
- [21] 邓钺. 金刚石磨损特征评价及其对材料加工影响研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2020.
- Deng Yue. Evaluation of diamond wear characteristics and its influence on material processing[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2020.
-
- 第一作者:** 朱晨颖, 硕士; 主要从事耐磨涂层的研究及生产工作; Email: zhuchenyinhah@163.com.
- 通信作者:** 孙志鹏, 硕士; Email: szpmail@163.com.

(编辑: 郑红)

[上接第 105 页]

- [10] 尤帅, 张华, 周依霖, 等. 基于 Hilditch 算法的焊缝结构光中心线断点修补 [J]. 热加工工艺, 2020, 49(15): 134 – 138.
- You Shuai, Zhang Hua, Zhou Yilin, *et al.* Breakpoint repair of weld structured light centerline based on hilditch algorithm[J]. Thermal Processing Technology, 2020, 49(15): 134 – 138.
- [11] 杨国威, 王以忠, 王中任, 等. 自主移动焊接机器人嵌入式视觉跟踪控制系统 [J]. 计算机集成制造系统, 2020, 26(11): 3049 – 3056.
- Yang Guowei, Wang Yizhong, Wang Zhongren, *et al.* Embedded vision tracking control system for autonomous mobile welding robot[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2020, 26(11): 3049 – 3056.
- [12] Lei T, Huang Y, Wang H, *et al.* Automatic weld seam tracking of tube-to-tubesheet TIG welding robot with multiple sensors[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 63: 60 – 69.
- [13] 马增强, 钱荣威, 许丹丹, 等. 线结构光焊接图像去噪方法 [J]. 焊接学报, 2021, 42(2): 8 – 15.
- Ma Zengqiang, Qian Rongwei, Xu Dandan, *et al.* Denoising method of line structured light welding image[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(2): 8 – 15.
- [14] Tian Y Z, Liu H F, Li L, *et al.* Robust identification of weld seam based on region of interest operation[J]. Advances in Manufacturing, 2020, 8(4): 473 – 485.
-
- 第一作者:** 王树强, 博士, 副教授; 主要研究方向为智能制造及设备智能化控制; Email: 13898147881@126.com.

(编辑: 郑红)