

WC 含量对 WC 增强镍基复合涂层界面组织的影响

王星星¹, 田家豪¹, 武胜金¹, 康克家¹, 凌自成¹, 杜全斌², 温国栋³

(1. 华北水利水电大学, 郑州, 450045; 2. 河南机电职业学院, 郑州, 451191; 3. 西安科技大学, 西安, 710054)

摘要: WC(碳化钨)增强镍基复合涂层具有高耐磨、耐腐蚀、高硬度特点, 在盾构部件、旋耕刀具、石油钻探等领域广泛应用。为提高水力机械过流部件服役寿命, 以 WC 颗粒和镍基粉状钎料为涂层材料, 采用真空炉中热辐射钎涂方法在奥氏体不锈钢表面成功制备 WC 增强镍基复合钎涂层, 借助扫描电镜、X 射线衍射仪等对钎涂层显微组织和界面行为进行系统分析。结果表明, 硬质相 WC 与镍基钎料界面结合存在机械咬合与冶金结合双重作用; 钎涂层与钢基体之间存在一定程度的成分扩散, 其较狭窄扩散区宽度约 100 μm; 当 WC 含量低于 25% 时, 复合钎涂层对不锈钢基体润湿性较好, 可制备出最低孔隙率 1.08% 的复合钎涂层。

创新点: (1) 采用真空炉中热辐射钎涂方法, 在奥氏体不锈钢表面成功制备水力机械过流部件用镍/碳化钨超硬复合涂层。

(2) 揭示了钎料润湿特性及 WC 增强镍基超硬复合钎涂层界面结合、扩散行为。

关键词: 钎焊; 复合涂层; WC 增强镍基钎料; 界面组织; 润湿性

中图分类号: TG 454 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20221025002

0 序言

钎涂作为一种重要的材料表面强化技术, 在航空航天、农业机械、煤矿机械、石油钻探等领域广泛应用, 常见钎涂工艺主要有真空钎涂、感应钎涂、激光钎涂、火焰钎涂等^[1-4]。在黄河流域下游泥沙环境中, 水轮机过流部件容易因泥沙磨蚀而损坏, 影响水力机械的使用寿命^[5], 在已破损的水力机械表面钎涂超硬涂层(WC 增强镍基钎料)是一种新型方法, 可解决水利行业难题。

WC 增强镍基涂层具有耐磨损、耐腐蚀、硬度高等特点, 通过混合镍基合金粉与 WC 陶瓷粉制备而成, 其中镍基合金一般为 NiCrBSi 系金属材料^[6], 镍基钎料是高温耐磨合金涂层常用的一类焊料, 耐腐蚀、耐高温和抗氧化, 可用于钎涂苛刻环境服役

的相关构件。混合 WC 粉、NiCrBSi 粉与有机黏剂成功制备柔性金属布^[7], 预制在零件表面高温钎焊形成耐磨涂层, 涂层自身结合强度随 WC-17Co 含量的升高而增大, 涂层/基体间结合强度 360 MPa。采用真空钎涂方法成功制备梯度 WC/NiCrBSi 复合涂层^[8], 随着涂层梯度斜率增大, 涂层耐磨性增强, 但试样抗拉强度降低。将 WC 柔性布真空钎涂在工件表面^[9], 形成致密复合涂层, 随着涂层中 WC 含量增加, 合金偏析现象逐渐减小, WC 颗粒分布更加均匀, 30% 和 50%WC 涂层断裂主要为塑性断裂, 80%WC 涂层断裂主要为脆性断裂。利用火焰钎涂工艺制备耐磨涂层发现^[10], 随着 WC 粒度的增加, 镍基钎料与 WC 增强相的冶金反应程度减弱, WC 粒度为 250~380 μm 时, 涂层硬度最高, 耐磨性最好。通过钎涂方法在石墨表面制备钎焊层, 实现电机换向器中铜转子与石墨牢固连接, 使得原本与铜接触的石墨电刷磨损量大大降低, 但有关水力机械用高性能镍/碳化钨涂层界面微观组织方面的研究还很少涉及。

真空钎涂技术继承了真空钎焊技术的优点, 相比于激光、电子束为加热源, 真空钎涂为整体加热,

收稿日期: 2022-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(52071165, 51705151); 河南省高校科技创新人才支持计划(22HASTIT026); 河南省高层次人才特殊支持“中原英才计划-中原青年拔尖人才”计划; 河南省超硬材料智能制造装备集成重点实验室开放课题(JDKJ2022-02); 龙门实验室开放课题(LMQYTSKT016)。

因加热温度低,钎涂过程中热应力对基体影响小、工件变形小。涂层界面组织决定其使用寿命和服役可靠性,文中采用真空钎涂工艺,成功制备水力机械用WC增强镍基复合钎涂层,重点分析了WC含量对镍基钎料铺展面积、复合钎涂层孔隙率、显微组织、界面行为的影响规律,为水力机械行业真空钎涂技术的推广应用和相关研究提供理论指导。

1 试验方法

采用WC颗粒和镍基粉状钎料作为涂层材料,在201不锈钢基体表面真空炉中热辐射钎涂WC颗粒增强镍基钎料,获得WC增强镍基复合涂层,其中,钎焊温度1 030~1 050 °C,保温时间15~30 min,真空度为 5×10^{-3} Pa;镍基钎料(BNi-2)的密度5.9 g/cm³,粉末粒度为300目,经过筛选,优选WC颗粒直径为50~250 μm(60目~200目),综合性能见表1。

表1 WC的综合性能
Table 1 The physical performance of WC

密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	膨胀系数 $a/(10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1})$	熔点 $T/^\circ C$	硬度 $H(HV)$	弹性模量 E/GPa
15.5~15.8	5.1~7.2	2 600~2 720	1 904~2 688	600

钎涂前,先将不锈钢板试样加工成50 mm×30 mm×6 mm规则形状,对待强化表面进行打磨,并用乙二醇清洗,然后使用混料机将粉料进行混制,混制过程应控制转速,防止粉料升温氧化;其次,在粉体材料中加入液态石蜡制成膏状,按照所需形状涂于不锈钢基体表面,涂覆厚度约2~3 mm,之后将制好试样置于200 °C以上温度烘干30 min;待加热温度达到设定温度时,将试样放入NB-1200-350型真空钎焊炉中,加热至高于钎料熔点30~50 °C,保温不同时间进行复合涂层成形试验,并按设定时间进行保温,保温结束后,随炉空冷至室温,最后将试样取出。

润湿试验按照国家标准GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》开展,利用ZEISS EVOMA15/X-MAX型扫描电镜及自带能谱仪对复合钎涂层进行微观组织分析,借助Bruker D8-FOCUS型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)确定钎涂层物相组成。

2 结果与分析

2.1 WC含量对钎料铺展面积的影响

不同WC含量钎涂层的宏观形貌,如图1所示,其中,每一含量均做3次试验,以得到各WC含量下的平均铺展面积。随着WC含量增加,钢基体表面钎涂层铺展能力逐渐下降。图1(a)和图1(b)可清晰看到,复合涂层边缘存在钎料包裹,出现润湿前驱膜现象,说明部分镍基钎料填充WC颗粒之间的间隙,还有部分钎料在钢基体表面铺展;图1(c)和图1(d)钎涂层对钢基体的润湿铺展能力明显下降。WC含量对钎料润湿面积的影响规律,如图2所示,随着WC含量升高,钢基体表面钎料铺展面积逐渐减小,主要原因是过多WC颗粒阻碍镍基钎料更好的流动铺展,不利于钎料与钢基体

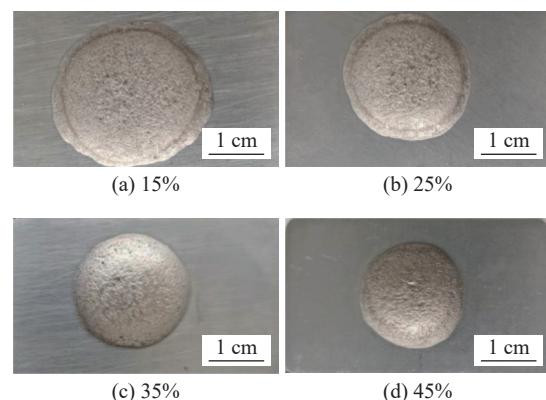


图1 不同WC含量(质量分数)钎涂层在1 030 °C保温30 min的宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphology of brazing coatings with different WC contents held at 1 030 °C for 30 min. (a) 15%; (b) 25%; (c) 35%; (d) 45%

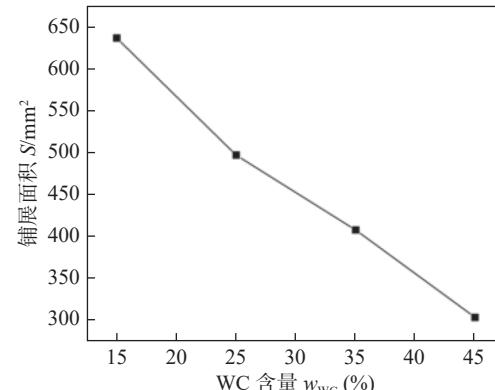


图2 WC含量对钎料铺展面积的影响
Fig. 2 Influence of WC content on spreading area of brazing filler metals

形成冶金结合; 随着 WC 含量增加, 液态镍基钎料润湿能力下降, 使得粉状钎料铺展面积减小。

2.2 WC 含量对钎涂层孔隙率的影响

复合钎涂层密度、孔隙率与 WC 含量之间的变化关系曲线, 如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 随 WC 率量含量增加, 钎涂层理论密度与实际密度随之增加, 理论密度和实际密度的差值, 反映钎涂层的致密性, 图 3(b) 也能间接说明钎涂层孔隙率存在上升趋势, 即致密性下降。当 WC 含量低于 35% 时, 钎涂层孔隙率增速减缓, 此时钎涂层实际密度与理论密度之差越小, 钎涂层致密性越好; 当 WC 含量高于 35% 时, 理论密度与实际密度差值增大, 钎涂层孔隙率大幅增高, 原因在于 WC 颗粒与镍基钎料配比不同, WC 颗粒在钎涂层中分布也不同, 当 WC 含量较低时, 颗粒本身尺寸远小于颗粒之间的距离, WC 颗粒的密度大于液态钎料密度, 当达到钎料熔点时, WC 固体颗粒在液态钎料中发生沉降, 沉降排出的流体因力的相互作用以一定速度向上流动, 液态钎料流动性增加对降低涂层孔隙率是

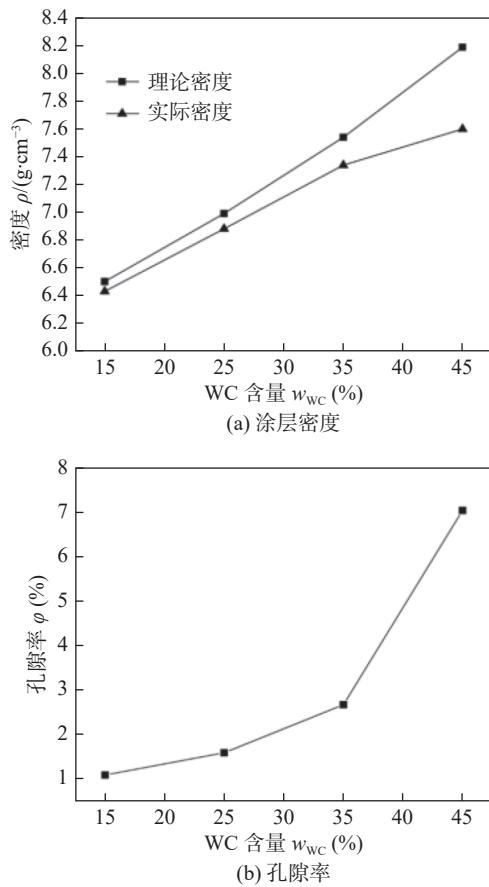


图 3 钎涂层密度与孔隙率随 WC 含量变化曲线

Fig. 3 Curve of brazed coating density and porosity with WC content. (a) coating density; (b) porosity

有利的。复合涂层内部孔隙度小, 缺陷较少, 钎料可有效包镶 WC 颗粒, 随 WC 含量升高, 液相中固体颗粒比例增加, WC 作为骨架材料, 液相中颗粒与颗粒之间紧密接触、相互支撑, 颗粒下沉距离急剧下降, 使得钎料流动性进一步削弱, 钎料流动性降低势必增加钎涂层的孔隙率。当 WC 颗粒含量过高, 生成的液相相对较少, 无法有效填充 WC 颗粒之间的间隙时, 孔隙率自然升高。

2.3 WC 含量对钎涂层微观组织的影响

不同 WC 含量复合钎涂层的微观组织, 如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(c) 可看出, 图中上方为复合涂层, 下方为钢基体, 界面区平整、光滑; 图 4(d)~图 4(f) 为钎涂层内部显微组织, 其中, 钎涂层内部亮白块为 WC 颗粒, 靠近 WC 颗粒的片状相是镍基合金与 WC 颗粒反应界面, 灰色相为钎料基体相, 黑色斑点是孔洞, 部分孔洞是在制样过程中, 钎涂层受到冲击载荷作用, 硬质颗粒 WC 发生剥离, 形成孔洞见图 4(f)。从显微组织中可知, WC 颗粒均匀分布在镍基合金中, 起到了弥散强化作用^[11], 增强了钎涂层显微硬度和耐磨性。从图 4(a) 可看出, WC 颗粒含量 15% 的涂层发生局部偏聚, 主要集中于涂层中下部靠近钢基体一侧, 在图 4(d)~图 4(f) 中, WC 边缘有部分溶解痕迹, 但在钎料中溶解反应量较少, 可保持固有形态。在钎涂过程中, 钎料熔化为液相, WC 密度大于液相密度, 故 WC 在液相中沉降, 在涂层快速凝固过程中, 气体和挥发相没有足够时间从内部逃逸, 形成气孔, 随着 WC 含量升高, WC 颗粒在液相中的沉降速度降低, 气体和挥发相很难从涂层内逃逸, 气孔率增加, 当 WC 含量达到 35% 时, 可观察到大量孔洞见图 4(c), 孔洞形成的原因主要有两方面, 一方面液态钎料中存在挥发相, 少量未排出, 残存于钎涂层内形成微孔形貌^[12]; 另一方面在凝固过程中, WC 颗粒作为骨架材料将未凝固部分隔开, 形成多个微坑, 由于 WC 颗粒与钎料收缩比相差很大, 形成孔洞, 而孔洞得不到液相有效填充, 这些微孔自然得到保留^[13]。

2.4 WC 颗粒与镍基钎料界面行为分析

对 15% WC 钎涂层界面进行点扫描和面扫描及 EDS 元素分布谱图, 如图 5 所示, 钎涂层物相组成测定结果, 见表 2。

由表 2 可知, 位置 1 和位置 4 的灰色相中, 其主要成分是 Ni 元素, 并含有少量的 Fe 元素、B 元素和 Cr 元素; 而在位置 2 和 3 处, 含有较多的

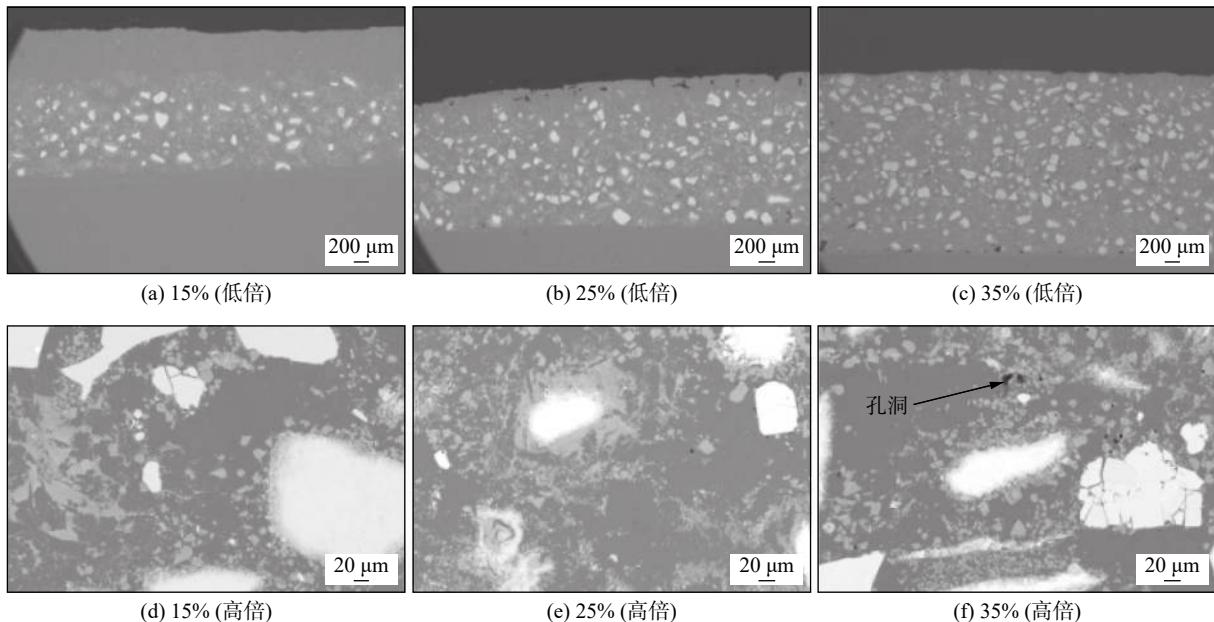


图 4 不同 WC 含量钎涂层的微观组织

Fig. 4 Microstructure of the brazed coatings with different WC content. (a) 15%(low magnification); (b) 25%(low magnification); (c) 35%(low magnification); (d) 15%(high magnification); (e) 25%(high magnification); (f) 35%(high magnification)

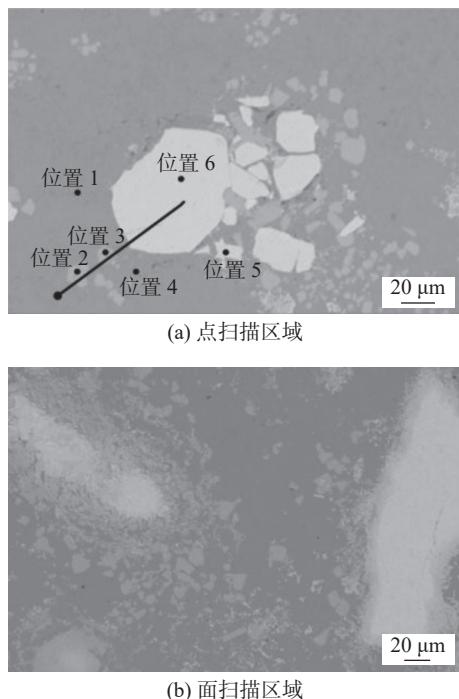


图 5 15% WC 钎涂层点扫描特征点及面扫描区域

Fig. 5 15%WC brazed coating point scanning feature points and surface scanning areas. (a) spot scanning area; (b) surface scanning areas

W 元素, 其中 Ni 元素含量明显低于位置 1 处, 而 Cr 元素含量明显高于位置 1 处, 为了进一步确定相组分, 对钎涂层进行 XRD 谱图分析, 如图 6 所示。结合 EDS 能谱分析结果, 钎料基体相(位置 1 和位置 4 处)主要是 Fe-Ni 和 Ni-Si 的固溶体, 存在少部

表 2 15% WC 钎涂层特征点成分(质量分数, %)

Table 2 Element composition of characteristic point from 15% WC brazed coating

元素	位置1	位置2	位置3	位置4	位置5	位置6
Ni	77.4	26.3	26.9	79.8	—	—
C	10.4	10.7	8.8	8.5	11.6	13.6
Fe	4.8	0.9	1.1	5.4	—	—
Si	—	5.0	3.8	—	—	—
B	4.5	2.5	3.0	3.1	—	—
Cr	2.9	18.8	21.1	3.2	—	—
W	—	35.8	35.3	—	88.4	86.4

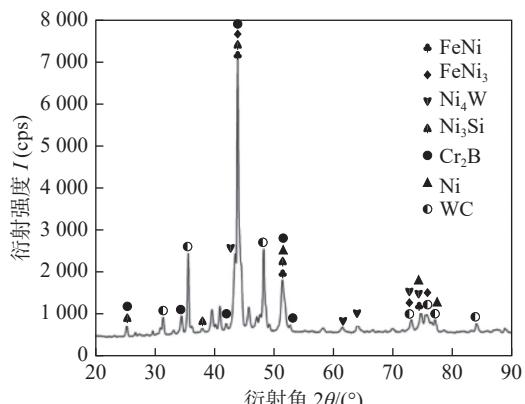


图 6 15% WC 钎涂层表面 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of 15% WC brazed coating

分金属间化合物 Cr₂B, 位置 5 和 6 处是 WC 硬质相; 钎涂过程中, 部分 WC 颗粒完全与液态钎料反应并熔入液态钎料, 钎涂工艺结束后随着温度降低, 高熔点 W 首先形核, 与 Ni 结合并在 970 °C 发生包析反应形成中间相 Ni₄W, 同时还存在少量 Ni₃Si 相。

钎涂层界面元素线扫描结果, 如图 7 所示。图中灰区部分的成分以 Ni 为主, 在灰区与亮白区之间 Cr 和 W 出现两个峰, Cr 在 WC 颗粒界面处的含量远高于均值, 说明钎料中合金元素 Cr, W 在 WC 颗粒附近的片状相中存在元素富集现象, 结合图 5 点扫描片状相中的元素含量, 发现在钎料基体相和硬质相 WC 颗粒之间生成了富含 Ni, Cr 和 W 等元素的复杂相。从涂层组织整体的成分波动规律分析, 靠近 WC 颗粒边缘的复杂相因为 W 的存在最先形核, 形核过程中吸附钎料中 Si, 故钎料基体相中不含 Si。对于 WC 颗粒与钎料基体相之间存在的元素富集现象进行分析表明: (1) WC 颗粒边缘存在溶解现象, 从而加剧 WC 颗粒与基体相间复杂相生成; (2) 钎料基体相中 Cr 含量低于复杂相内部 Cr 含量, 复杂相在形核过程中吸附钎料中的 Si, 初步判断复杂相中 W 含量可能与 WC 粒度有关。

复合钎涂层面扫描结果, 如图 8 所示。钎涂层中 WC 颗粒与镍基钎料的界面结合, 从结构角度存在包镶特征^[14-15], 界面之间生成新相, 说明镍基钎料与 WC 颗粒界面存在冶金反应特征, 生成的复杂

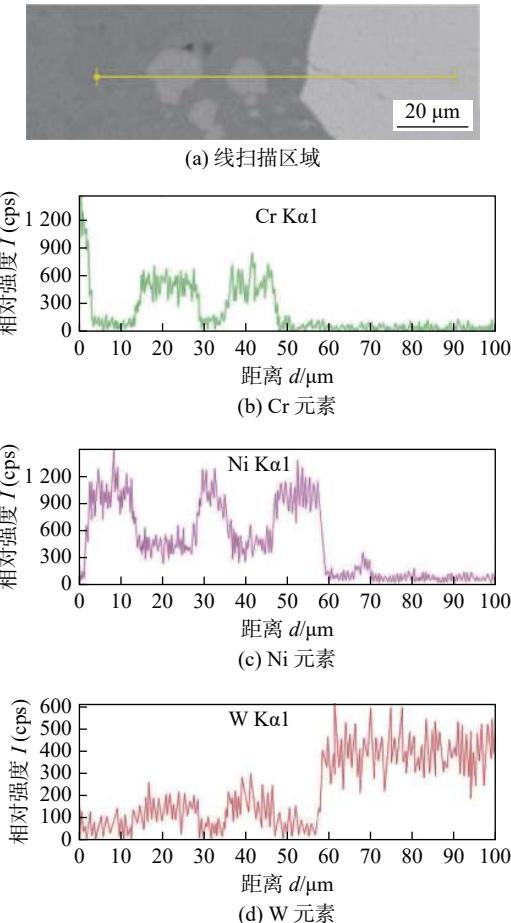


图 7 15%WC 钎涂层界面线扫描元素分布

Fig. 7 Line scanning elements distribution of 15% WC brazed coating interface. (a) line scanning area; (b) Cr; (c) Ni; (d) W

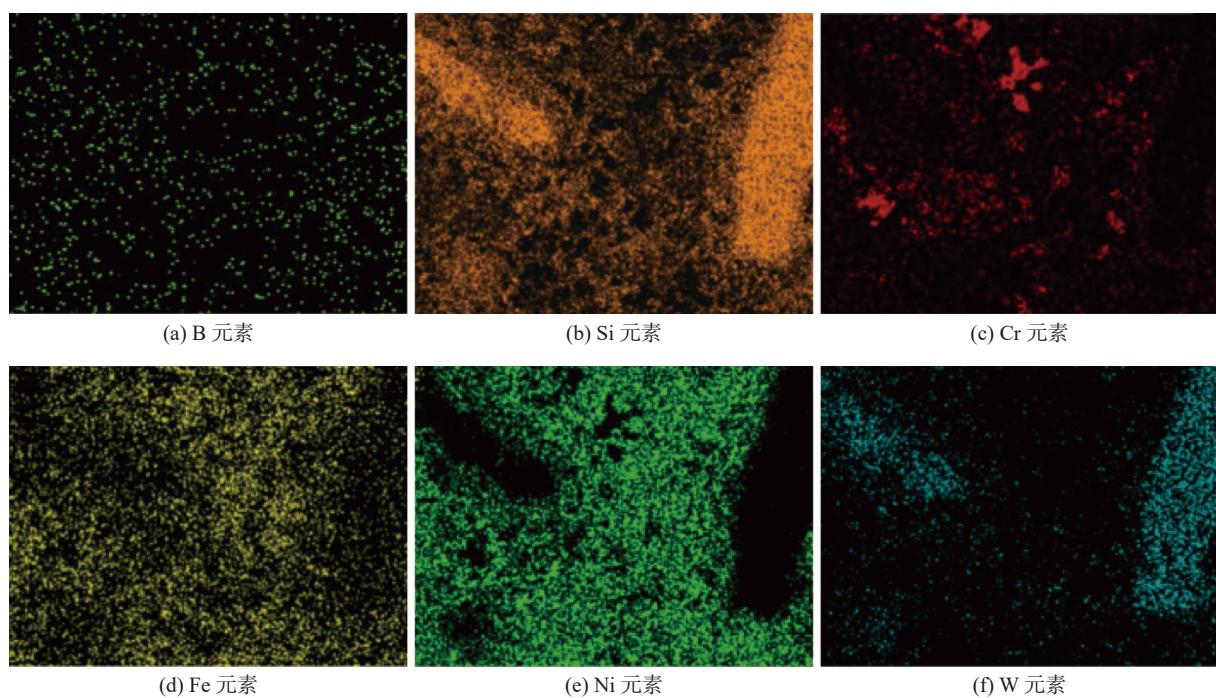


图 8 15%WC 钎涂层元素面扫图

Fig. 8 Surface scanning elements distribution of 15%WC brazed coating. (a) B; (b) si; (c) Cr; (d) Fe; (e) Ni; (f) W

相中存在合金元素扩散, 这是化学结合特征, 同时, 涂层凝固时, 钨料收缩比较大, 故机械结合力就越大, 所以, WC硬质相与镍基钎料的界面结合存在机械咬合和冶金反应双重作用。

不锈钢基体与钎涂层界面的显微组织, 如图9所示。随着WC含量升高, 钎涂层和界面区孔洞数量逐渐增加。当WC含量达到35%时, 图9(c)中观察到大量孔洞, 且孔洞多处于界面区附近。钎涂层界面上方灰色区域为钎料基体相, 由于镍基钎

料中B、Si元素的存在, 在高温下生成Ni-B、Fe-B与Ni的低熔点共晶相, 使合金熔点大幅度降低。前述冶金结合可使钎涂层与钢基体在界面形成联生结晶, 相互间发生反应生成界面金属间化合物。图9(a)存在一条宽度约100μm结合带, 是界面区发生扩散反应的结果, 从图9可知, WC含量对钎料与钢基体的界面反应、成分扩散及结构特征影响较小, 几乎不受WC含量影响。故复合钎涂层与钢基体的界面结合主要以镍基钎料与钢基体的结合为主。

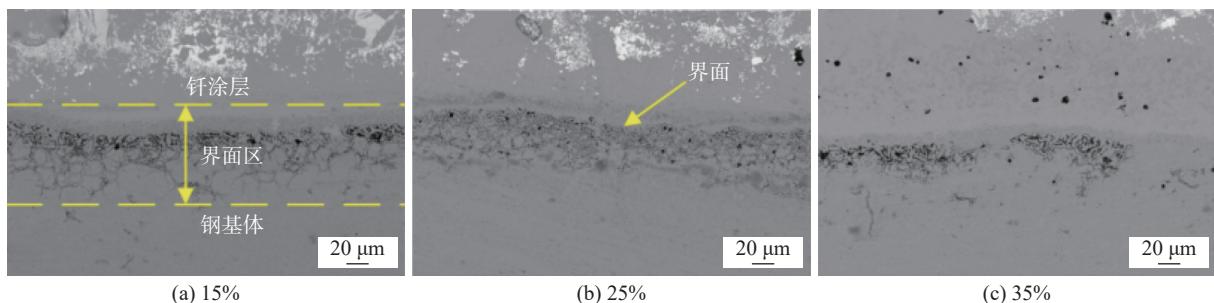


图9 不同WC含量的钎涂层界面微观组织

Fig. 9 Interfacial microstructure of brazed coatings with different WC content (a) 15%; (b) 25%; (c) 35%

3 结论

(1) 当WC含量低于25%时, 钎料对钢基体润湿性较好, 且涂层内部致密性好, 最低可得到孔隙率1.08%的钎涂层; 当WC含量为25%时, WC颗粒均匀分布在镍基钎料中, 偏聚现象得到有效缓解。

(2) 硬质相WC与镍基钎料的界面结合存在机械咬合和冶金反应双重作用, 钎涂层界面结构存在包镶特征, 界面之间有生成新相, 钎料与WC颗粒界面存在冶金反应; 同时, 涂层在凝固时, 钎料收缩较大, 故机械结合力就越大。

(3) 钎涂层与钢基体界面结合以钎料与钢基体的结合为主, WC含量对钎料与钢基体的界面反应、成分扩散及结构特征影响较小, 涂层与钢基体间存在一定程度的成分扩散, 较狭窄扩散区宽度约为100μm。

参考文献

- [1] 龙伟民, 刘大双, 张冠星, 等. 感应钎涂粉末熔融及传热机制 [J]. 焊接学报, 2021, 42(11): 29–34.
Long Weimin, Liu Dashuang, Zhang Guanxing, et al. Melting and heat transfer mechanism of powder by induction brazing

coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(11): 29–34.

- [2] 王星星, 武胜金, 李帅, 等. 功能性钎涂技术的研究进展与应用现状 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 72–83.
Wang Xingxing, Wu Shengjin, Li Shuai, et al. Research progress and application status of functional brazed coating technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 72–83.
- [3] 李宇佳, 龙伟民, 孙志鹏, 等. 钎涂增材在农机触土部件上的应用及发展趋势 [J]. 电焊机, 2021, 51(8): 64–69, 115.
Li Yujia, Long Weimin, Sun Zhipeng, et al. Application and development trend of braze coating technology in soil-engaging components of agricultural machinery[J]. Electric Welding Machine, 2021, 51(8): 64–69, 115.
- [4] 杨蒙瑶, 陈焕文, 郭建军, 等. 石墨/镍基钎涂层界面结构分析及性能 [J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 120–124.
Yang Mengyao, Chen Huanwen, Guo Jianjun et al. Microstructures analysis and performance research of graphite/nickel-based brazing coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(2): 120–124.
- [5] 易艳林, 陆力. 水轮机泥沙磨损研究进展 [J]. 水利水电技术, 2014, 45(4): 160–163.
Yi Yanlin, Lu Li. Progress of research on silt abrasive erosion of hydraulic turbine[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2014, 45(4): 160–163.
- [6] 司浩, 秦建, 钟素娟, 等. 钎涂技术的研究进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(z2): 333–340.
Si Hao, Qin Jian, Zhong Sujuan, et al. Research progress of braz-

- ing technology[J]. Materials Reports, 2021, 35(z2): 333 – 340.
- [7] 陆善平, 许先忠. NiCrBSi—WC 耐磨钎焊涂层的制备 [J]. 金属学报, 1999, 35(1): 83 – 85.
Lu Shanping, Xu Xianzhong. Fabrication of NiCrBSi-WC wear brazing coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(1): 83 – 85.
- [8] 李豪赛, 贾云飞, 轩福贞. 基于柔性金属布技术的梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金涂层的制备及性能 [J]. 机械工程材料, 2018, 42(6): 59 – 64.
Li Haosai, Jia Yunfei, Xuan Fuzhen. Preparation and performance of gradient WC reinforced NiCrBSi alloy coating based on flexible metallic cloth technique[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2018, 42(6): 59 – 64.
- [9] Xu X P, He L, Xia C Z, et al. Microstructure and interface bonding strength of WC-10Ni/NiCrBSi composite coating by vacuum brazing[J]. High Temperature Materials and Processes, 2019, 38: 60 – 68.
- [10] 周许升, 邹伟, 龙伟民, 等. WC 粒度对 WC-Ni 钎涂耐磨涂层组织性能的影响 [J]. 电焊机, 2018, 48(3): 205 – 210.
Zhou Xusheng, Zou Wei, Long Weimin, et al. Effect of WC particle size on microstructure and properties of WC-Ni wear resistant brazing coating[J]. Electric Welding Machine, 2018, 48(3): 205 – 210.
- [11] 杜辉辉, 赵运才, 黄丽容, 等. 激光重熔轨迹对 Fe 基 Ni/WC 喷涂层摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 152–160.
Du Huihui, Zhao Yuncai, Huang Lirong, et al. Influences of laser remelting paths on tribological property of Fe-based Ni/WC spraying coatings [J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 152–160.
- [12] 张煜, 娄丽艳, 徐庆龙, 等. 超高速激光熔覆镍基 WC 涂层的显微结构与耐磨性能 [J]. 金属学报, 2020, 56(11): 1530 – 1540.
Zhang Yu, Lou Liyan, Xu Qinglong, et al. Microstructure and wear resistance of Ni-based WC coating by ultra-high speed laser cladding[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(11): 1530 – 1540.
- [13] 路王珂, 李亚敏, 张喜冬, 等. WC 含量对真空熔覆镍基合金涂层组织及性能的影响 [J]. 材料保护, 2018, 51(5): 94 – 97, 102.
Lu Wangke, Li Yamin, Zhang Xidong, et al. Effect of WC content on microstructure and properties of Ni-based alloy coating by vacuum cladding[J]. Materials Protection, 2018, 51(5): 94 – 97, 102.
- [14] Salimi A, Sanjabi S. Influence of Cu shell on the anomalous WC grain growth in Ni-base brazed cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 360: 335 – 346.
- [15] 朱晨颖, 孙志鹏, 王宇. 感应钎涂金刚石/镍基合金复合涂层的性能 [J]. 焊接学报, 2022, 43(2): 106 – 112.
Zhu Chenying, Sun Zhipeng, Wang Yu. Properties of induction brazing diamond/Ni-based alloy composite coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2022, 43(2): 106 – 112.

第一作者: 王星星, 博士, 副教授, 博士研究生导师; 主要从事先进材料连接与功能性涂层方面的科研工作;
Email: paperwxx@126.com.

(编辑: 张基隆)