

DOI: 10.11973/jxgccl201806012

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

李豪赛, 贾云飞, 轩福贞

(华东理工大学机械与动力工程学院, 承压系统与安全教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用折叠辊压技术制备 NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉体积比 i 分别为 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1 的 WC 合金增强 NiCrBSi 合金柔性金属布, 将 i 为 20:1 的金属布置于 316L 不锈钢基体上, 再叠放一层其他体积比的金属布, 采用真空钎焊制备得到 4 种梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金涂层, 研究了涂层中 WC 颗粒的分布以及涂层的耐磨性和拉伸性能。结果表明: 当金属布厚度在 0.5 mm、钎焊保温时间为 10 min 时成功制得梯度涂层, 随着上层金属布中 i 的增大, 涂层中 WC 颗粒分布的梯度斜率降低; 梯度涂层明显提高了基体的耐磨性, 且随着梯度斜率的增加, 涂层的耐磨性逐渐增强, 抗拉强度降低, 在拉伸过程中, 梯度斜率较大的涂层中会产生多条贯穿裂纹。

关键词: 梯度; WC 增强 NiCrBSi 合金; 钎焊; 摩擦磨损; 金属布

中图分类号: TH142.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2018)06-0059-06

Preparation and Performance of Gradient WC Reinforced NiCrBSi Alloy Coating Based on Flexible Metallic Cloth Technique

LI Haosai, JIA Yunfei, XUAN Fuzhen

(Key Laboratory of Pressure System and Safety, Ministry of Education, School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: WC-reinforced NiCrBSi alloy flexible metal cloth containing NiCrBSi alloy powder and WC alloy powder with volume ratios i of 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 and 20:1 was prepared by the folding roller press technique. The metal cloth with i equal to 20:1 was placed on a 316L stainless steel substrate, and stacked with another layer of metal cloth with other i values, and then four gradient WC reinforced NiCrBSi alloy coatings were obtained by vacuum brazing. The distribution of WC particles in the coatings and the wear resistance and tensile properties of the coatings were studied. The results show that the gradient coatings were prepared successfully by controlling the thickness of metal cloth at 0.5 mm and brazing holding time of 10 min. The gradient slope characterizing the distribution of WC particles in coatings decreased with increasing i in the upper metal cloth. The gradient coatings improved the wear resistance of the substrate obviously. The wear resistance of the coating increased while the tensile strength decreased with increasing gradient slope. During the tensile process, multiple penetration cracks were produced in the coating with a relatively large gradient slope.

Key words: gradient; WC-reinforced NiCrBSi alloy; brazing; friction and wear; metal cloth

收稿日期: 2017-03-27; 修订日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51605164); 上海市扬帆计划项目(16YF1402300); 上海市晨光计划项目(16CG34); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(222201718005)

作者简介: 李豪赛(1992—), 男, 河南许昌人, 硕士研究生

导师: 轩福贞教授

通信作者: 贾云飞

0 引言

碳化钨(WC)增强镍基合金涂层因具有耐磨、耐高温、耐腐蚀等优点而在航空、军事、化工、医疗等领域得到了广泛研究和应用。目前, WC 增强镍基合金涂层的制备方法主要有火焰喷涂、爆炸喷涂、堆焊、激光熔覆等。由于 WC 与镍基合金的热膨胀系

数和弹性模量错配较大,火焰喷涂、爆炸喷涂制备的涂层在使用过程中因涂层与基体间的结合力较弱,易发生开裂甚至剥落^[1-2];堆焊技术制备的涂层残余应力大,机加工量较大^[3];采用激光熔覆工艺制备时,WC 颗粒易沉积在涂层底部,难以起到增强涂层表面的作用,且会在涂层底部产生应力集中,造成缺陷^[4-5]。基于此,研究人员开发出了一种基于柔性金属布的涂层制备技术,该技术将硬质相和聚合物辊压成布,再将其黏附于金属基体表面,然后钎焊成冶金结合的复合涂层。柔性金属布可以黏附于复杂结构零部件表面;钎焊时因金属布和基体同时受热,涂层的热残余应力较小^[6];且涂层的厚度变化范围大、表面粗糙度小;因此,基于柔性金属布的涂层制备技术得到了广泛应用。美国肯纳金属公司、中国江西恒大公司均已成功将该技术应用于多种机械构件的耐磨、耐冲蚀等表层防护中。陆善平等^[6-7]研究了钎焊工艺和 WC 硬质相含量对涂层性能的影响,发现在 1 080 ℃×10 min 钎焊后涂层与基体的结合性能最佳,结合强度为 367 MPa,所得涂层的抗磨料磨损性能远高于火焰堆焊 WC-17Co/NiCrBSi 涂层的;谭兵等^[8]研究发现钎焊温度在 1 080 ℃时金属布合金涂层的耐磨性最高。但是,目前对柔性金属布涂层的研究均主要基于硬质相均匀分布的涂层,而对硬质相梯度分布涂层的研究很少。梯度材料是指内部宏观组分呈一定规律变化的材料,而均匀材料内部的宏观组分是不变的;梯度涂层相对于均匀涂层具有较多的优势,如能降低界面错配应力,提高抗接触损伤能力等^[9]。为此,作者采用真空钎焊方法制备了不同梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金柔性金属布涂层,研究了涂层的截面形貌、梯度分布形式、耐磨性和拉伸性能。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料包括:WC 硬质合金粉,粒径为 40~70 μm,由自贡长城硬面材料有限公司提供,其微观形貌和化学成分如图 1 和表 1 所示;NiCrBSi(BNi2)自熔性钎焊合金粉,粒径为 50~80 μm,由长沙天久金属材料有限公司提供;黏结剂为聚四氟乙烯(PTFE),熔点 327 ℃,由巴斯夫中国有限公司提供。基体材料为 316L(00Cr17Ni14Mo2)不锈钢,厚度为 15 mm,由上海鸣源金属材料有限公司提供。

作者在前期研究时发现:对于多层金属布涂层,当金属布厚度小于 0.3 mm 时,所得涂层的表面凹

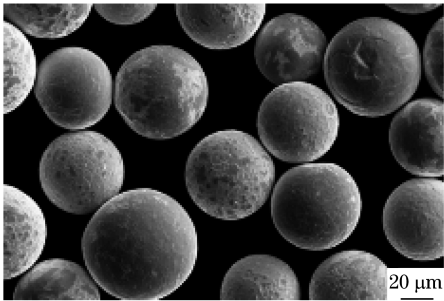


图 1 WC 硬质合金粉的微观形貌

Fig.1 Micromorphology of WC cemented carbide powder

表 1 WC 硬质合金粉的化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical composition of WC cemented carbide powder (mass)								%
C	W	Fe	Si	Ni	Ti	Co	Cr	Mo
4.005	95.86	0.16	0.005	0.005	8 0.001	2 0.006	7 0.009	1 0.001

凸翘曲,层与层之间存在间隙;当钎焊第二阶段保温时间过长或 NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉的体积比大于 5:1 时,钎焊时单层金属布融化后会从基体表面流走;当 NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉的体积比大于 10:1 或金属布放置顺序倒置时,所得涂层的表面凹凸起皱;当 NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉的体积比小于 1:1 时,涂层内部会形成大量的孔洞,严重影响涂层的性能;当钎焊保温时间过短时, NiCrBSi 合金粉融化后未能与基体发生充分溶解扩散而形成冶金结合,导致基体与涂层的结合强度过低。通过反复试验发现,对于双层金属布涂层,当金属布厚度为 0.5 mm、NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉的体积比在 1:1~20:1 范围内、且远离基体侧金属布中 WC 合金粉和 NiCrBSi 合金粉的体积比大于靠近基体侧的、钎焊保温时间为 10 min 时,能够得到质量较好且表面粗糙度较低的梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金涂层,其宏观形貌如图 2 所示。

在前期研究的基础上,将 NiCrBSi 合金粉和

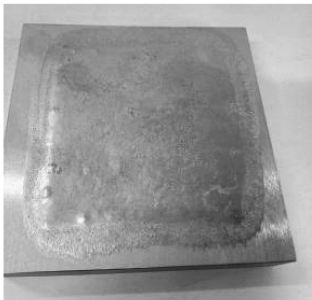


图 2 梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金涂层的宏观形貌

Fig.2 Macromorphology of gradient WC-reinforced NiCrBSi alloy coating

WC合金粉按照体积比*i*分别为1:1,2:1,5:1,10:1,20:1进行配料,在瓷研钵中混合均匀;将混合合金粉放入含有PTFE的瓷研钵中,通过较小的搅拌力使合金粉完全被PTFE黏附,然后放入球磨机中球磨,以使合金粉更好地嵌入PTFE的纤维状网格结构中,球磨机的主轴转速为 $25\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,球磨时间为40 min,采用钢质磨球,大球直径为20 mm,小球直径为8 mm,大小球质量比为1:2,球料质量比为10:1。将球磨后的物料倒入JK-GYJ-100C型电动加热辊压机中,多次辊压制备金属布,辊筒间隙逐渐减小,所得金属布厚度为0.5 mm。为了得到梯度分布的合金涂层,采用如图3所示的方式叠加金属布,下层金属布(A)的*i*为20:1,上层金属布(B)的*i*分别为1:1,2:1,5:1,10:1。将叠加了双层金属布的不锈钢试样放入VAF8810型真空钎焊炉中钎焊,真空炉先升温至150℃预热60 min,抽真空至真空度小于 $7\times 10^{-3}\text{ MPa}$,然后进行钎焊。钎焊加热工艺曲线如图4所示:升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,当温度升至400℃时保温30 min,使PTFE完全挥发;继续升温至980℃时,NiCrBSi合金开始熔化,熔融的NiCrBSi合金向WC颗粒周围渗流并润湿WC颗粒,在持续高温作用下液态NiCrBSi合金与固态WC颗粒发生冶金结合;当温度升至1080℃时保温10 min,停止加热,随炉冷却。钎焊完成后,不锈钢基体表面形成了WC增强NiCrBSi合金涂层,将以*i*分别为1:1,2:1,5:1,10:1的金属布B和*i*为20:1的金属布A叠加后

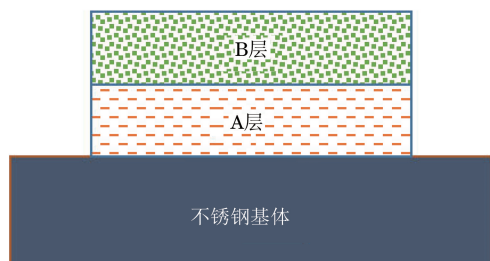


图3 双层金属布叠加示意

Fig.3 Schematic of double-layer metal cloth

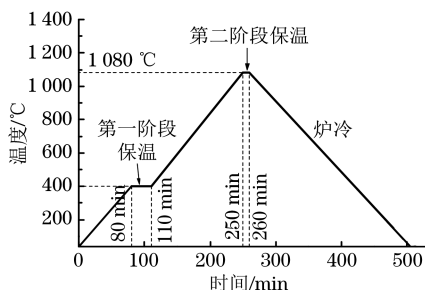


图4 钎焊加热工艺曲线

Fig.4 Brazing heating process curve

钎焊得到的涂层/试样分别记为1[#],2[#],3[#],4[#]涂层/试样,涂层厚度在520~570 μm之间。

1.2 试验方法

在试样上采用线切割法制得尺寸为10 mm×5 mm×5 mm的金相试样,对涂层横截面进行镶嵌、打磨、抛光,用王水溶液腐蚀10 s后,使用蔡司HAL 100型光学显微镜(OM)观察涂层微观形貌。沿涂层法向,每隔80 μm画1条线,统计两条线之间的WC数量,得到WC梯度分布曲线,将该曲线的斜率定义为梯度斜率。通过测量涂层截面上WC颗粒所占区域的面积,得到WC平均体积分数。

在试样上截取尺寸为12 mm×24 mm×18 mm的磨损试样,其12 mm×24 mm的表面为待磨损涂层表面。将涂层表面用180[#],400[#],1000[#],2000[#]砂纸依次打磨,使其表面粗糙度低于0.35 μm,然后使用MRG-3H型环块滑动磨损试验机测试涂层的耐磨性,对磨环材料为Si₃N₄,外径为49 mm,内径大径为43.5 mm,锥度为20°,对磨环转速为200 r·min⁻¹,试验载荷为400 N,磨损行程为5 000 m。在磨损过程中,每磨损500 m即取下试样,在丙酮中超声清洗20 min后,用精度为0.1 mg的电子天平称取试样质量,以磨损质量损失(磨损量)来表征试样的磨损程度。用蔡司EVO[®] MA15型扫描电镜(SEM)观察涂层的磨损形貌。

采用线切割制得总厚度为1.2 mm的包含涂层和基体的拉伸试样,尺寸如图5所示。用砂纸打磨涂层表面并抛光后,再打磨基体表面,直至试样的总厚度为1 mm,其中涂层厚度为520~570 μm。采用自制原位拉伸装置进行拉伸试验,载荷传感器精度为0.1 N,拉伸速度为0.1 mm·min⁻¹。

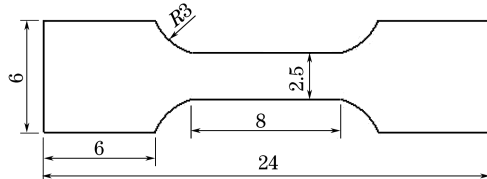


图5 拉伸试样尺寸

Fig.5 Size of tensile specimen

2 试验结果与讨论

2.1 涂层截面形貌和WC颗粒分布

由图6可以看出:4种涂层中的WC颗粒分布有显著区别,靠近基体侧涂层中的WC颗粒数量明显小于远离基体侧的,涂层与基体之间形成了良好的冶金结合。

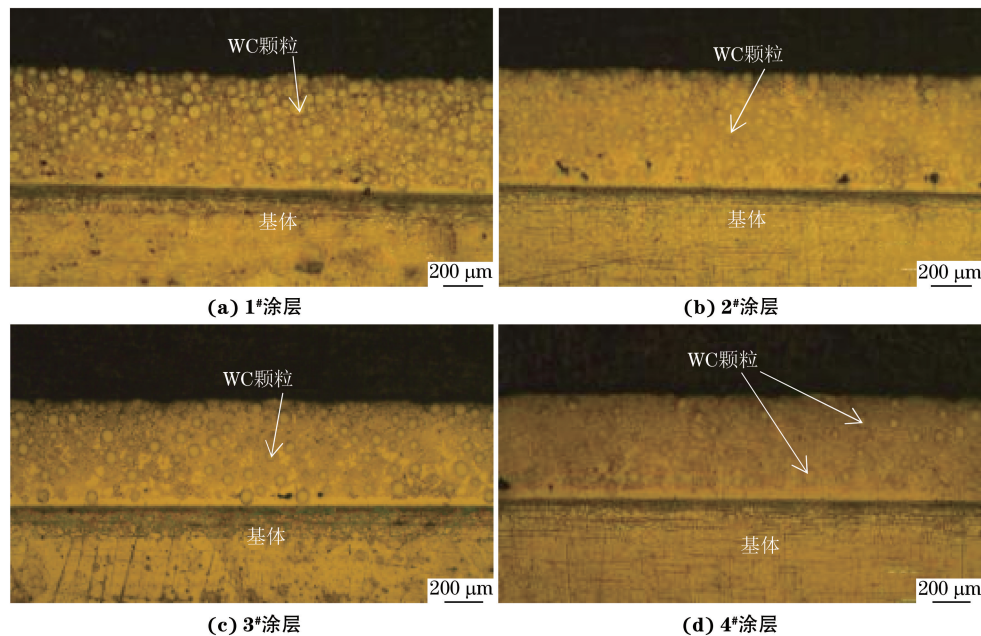


图 6 不同涂层的截面形貌
Fig.6 Cross-sectional morphology of coatings 1#-4# (a-d)

由图 7 可知:4 种涂层中 WC 颗粒的数量基本随着距涂层和基体界面距离的增加而增多,呈现较好的梯度分布;1# 涂层中 WC 颗粒的梯度分布更加明显,梯度斜率最大,涂层表面含有的 WC 颗粒数量最多,4# 涂层中 WC 颗粒数量的变化较平缓,梯度分布不明显,梯度斜率最小。试验测得 1#, 2#, 3#, 4# 涂层中 WC 颗粒的平均体积分数分别为 22.1%, 16.78%, 11.56%, 5.11%, 呈下降的变化趋势。

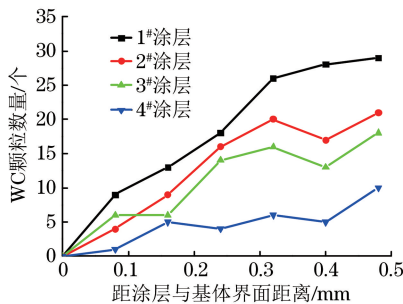


图 7 不同涂层中 WC 颗粒数量随距涂层与基体界面距离的变化曲线

Fig.7 Variation curves of the number of WC particles vs distance from interface between coating and substrate of different coatings

2.2 涂层摩擦磨损性能

由图 8 可知:随着磨损行程的增大,4 种涂层的磨损量均逐渐增加,磨损量与磨损行程基本呈线性关系,这说明涂层在磨损过程中的磨损率较稳定;4# 涂层的磨损量要比 1# 涂层的大很多,说明梯度斜率越大,涂层的耐磨性能越强;经过 5 000 m 的磨损后,1#, 2#, 3#, 4# 涂层的磨损量均达到最大,分

别为 5.10, 5.77, 7.15, 14.93 mg。试验测得相同条件下不锈钢基体的磨损量为 312.5 mg,为涂层的 25~70 倍,可见梯度涂层明显提高了基体的耐磨性。梯度斜率越大,涂层表面 WC 颗粒的数量越多,涂层的磨损量越小,说明 WC 颗粒的添加能显著提高 NiCrBSi 合金的耐磨性能^[10]。

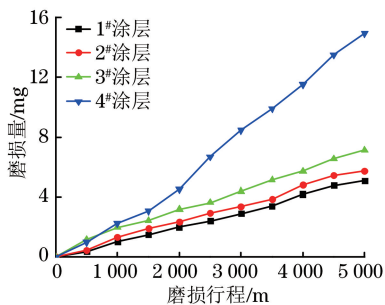


图 8 不同涂层的磨损量随磨损行程的变化曲线
Fig.8 Variation curves of wear mass loss vs wear travel of different coatings

由图 9 可见,1# 和 2# 涂层表面的划痕较少且较浅,3# 和 4# 涂层表面的划痕较多且较深。涂层表面的 WC 含量越高,就越容易发生疲劳磨损失效,这是因为:WC 含量越多,则表层 NiCrBSi 合金含量越小, NiCrBSi 合金作为黏结相对 WC 颗粒能起到的支撑作用就越小, WC 颗粒周围的应力集中就越大;在连续磨损作用下 WC 颗粒发生破损并剥落,进入摩擦副中会加快对涂层的损伤,进一步加速涂层中 NiCrBSi 合金的磨损。因此,1# 和 2# 涂层以疲劳磨损为主,三体磨损为辅。而当涂层表面的

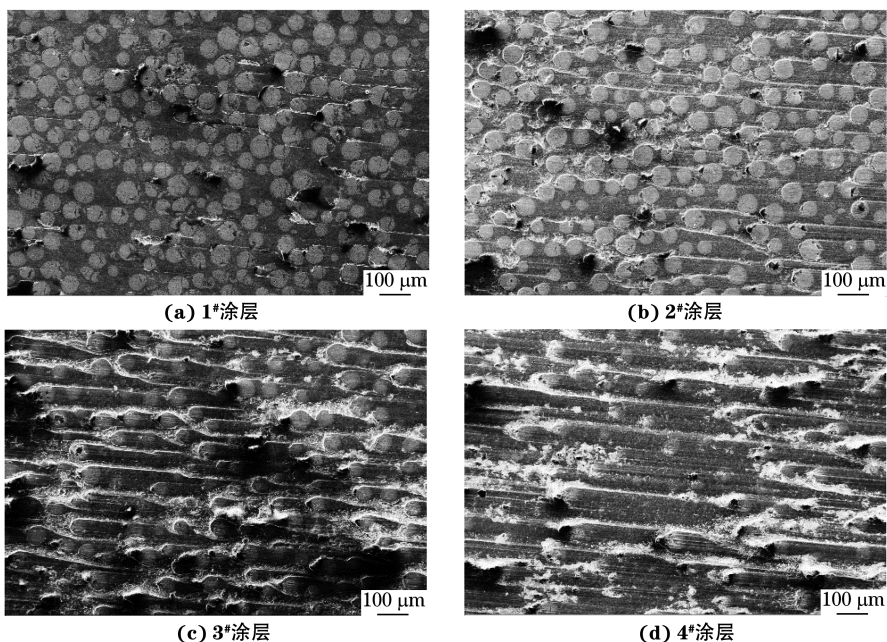


图9 不同涂层表面的磨损形貌

Fig.9 Surface wear morphology of coatings 1#—4# (a—d)

WC 含量较少时,涂层表面 NiCrBSi 合金含量就较高,在与对磨环接触过程中,NiCrBSi 合金因承受的载荷增大而产生磨屑,这些磨屑一部分进入摩擦副之间加剧涂层的失效,另一部分被压入涂层中。因此,3# 和 4# 涂层的磨损失效机制以磨料磨损为主,二体磨损为辅,疲劳磨损的影响非常微小。

2.3 拉伸性能

WC 增强 NiCrBSi 合金涂层是一种典型的颗粒增强型复合涂层,WC 硬质合金的抗拉强度(1 000~1 800 MPa)高于 NiCrBSi 合金的(300~600 MPa),二者复合后的强度主要取决于涂层中 WC 的强度和 WC 颗粒与 NiCrBSi 合金的结合强度。由于 WC 的弹性模量(49~64 GPa)高于 NiCrBSi 合金的(19.6~29.41 GPa),涂层在受到拉伸载荷时,WC 颗粒与 NiCrBSi 合金的结合界面处变形不协调,易产生应力集中而降低 WC 颗粒与 NiCrBSi 合金的结合强度。裂纹常常起源于 WC 颗粒附近应力集中较大的区域,随后向周围扩展并导致涂层断裂^[11]。

由图 10 可以看出:随着涂层梯度斜率(1# 涂层>2# 涂层>3# 涂层>4# 涂层)的增大,试样的抗拉强度降低;在线性弹性变形阶段(应变小于 2.3%),4 种试样的应力-应变曲线基本吻合,WC 增强相的含量和梯度分布对弹性模量的影响不大,这是因为涂层中 WC 的质量分数均小于 22.1%,低含量 WC 对涂层弹性模量的影响有限;当应变大于

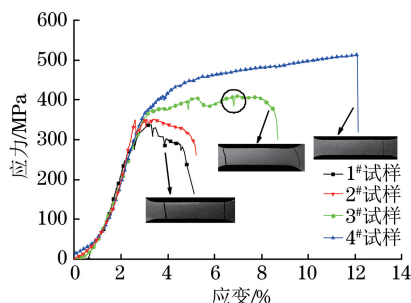


图10 不同试样的工程应力-应变曲线

Fig.10 Engineering stress-strain curves of different specimens

2.3%后,4 种试样的应力-应变曲线出现差异,曲线后半段呈不稳定振荡形状,这是因为涂层在拉伸载荷作用下出现了贯穿裂纹,如插图所示,贯穿裂纹导致本来由涂层承担的载荷瞬间释放,试样夹持端承受的载荷瞬间减小^[10];随着拉伸应变的继续增大,载荷会恢复并转移到该贯穿裂纹底部的基体上。4# 涂层的梯度斜率较平缓,表面 WC 含量较少,在拉伸后只出现一条贯穿裂纹,并在贯穿裂纹处发生断裂;而梯度斜率较大的涂层,会出现 2~4 条贯穿裂纹,且不一定在第一条贯穿裂纹处发生断裂。随着梯度涂层内部 WC 含量的增加,产生的贯穿裂纹数量变化不大,这是因为 WC 颗粒的梯度分布保证了基体与涂层之间的平缓过渡,减小了基体与涂层在承载时变形的不协调性。

3 结 论

(1) 采用真空钎焊技术,在金属布厚度为 0.5 mm,

NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉的体积比为 1:1,2:1,5:1,10:1,20:1,钎焊保温时间为 10 min 的条件下,在 316L 不锈钢基体上制备得到 4 种梯度 WC 增强 NiCrBSi 合金涂层;随着上层金属布中 NiCrBSi 合金粉和 WC 合金粉体积比的增大,涂层中 WC 数量分布的梯度斜率降低。

(2) 随着涂层梯度斜率的增大,涂层的磨损量减少,耐磨性增强;在经过长达 5 000 m 的磨损后,不锈钢基体的磨损量是涂层的 25~70 倍,梯度涂层显著提高了基体的耐磨性。

(3) 随着涂层梯度斜率的增大,试样的抗拉强度降低,弹性模量基本不变;试样在拉伸至断裂的过程中,梯度斜率较大涂层中产生多条贯穿裂纹,其数量不会随着 WC 含量的变化而发生较大的变化。

参考文献:

- [1] WANG J J, DU X K, LU D Q, *et al.* SHS flame spraying TiC-TiB₂ multiphase coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 981-983.
- [2] DESHPANDE S, KULKARNI A, SAMPATH S, *et al.* Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 187(1): 6-16.
- [3] 周振丰, 张文钺. 焊接冶金与金属焊接性[M]. 北京: 机械工业

出版社, 1988: 449.

- [4] LIANG G Y, WONG T T. Investigation of microstructure of laser cladding Ni-WC layer on Al-Si alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1997, 6(1): 41-45.
- [5] CHONG P H, MAN H C, YUE T M. Microstructure and wear properties of laser surface-cladded Mo-WC MMC on AA6061 aluminum alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 145(1/2/3): 51-59.
- [6] 陆善平, 郭义. 钎焊工艺对 WC-Co/NiCrBSi 复合涂层性能的影响[J]. 材料研究学报, 1999, 13(2): 188-193.
- [7] 陆善平, 郭义, 陈亮山. WC-17Co 含量对 (WC-17Co/NiCrBSi) 复合钎焊涂层结合性能及耐磨性的影响[J]. 材料导报, 2001, 15(1): 65-67.
- [8] 谭兵, 赵宝荣, 樊建勋, 等. 钎焊温度对 WC“金属布”钎焊耐磨性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(1): 19-22.
- [9] SURESH S. Graded materials for resistance to contact deformation and damage[J]. Science, 2001, 292(5526): 2447-2451.
- [10] XU J S, ZHANG X C, XUAN F Z, *et al.* Microstructure and sliding wear resistance of laser clad WC/Ni composite coatings with different contents of WC particle[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21(9): 1904-1911.
- [11] XU J S, ZHANG X C, XUAN F Z, *et al.* Tensile properties and fracture behavior of laser clad WC/Ni composite coatings with different contents of WC particle studied by in-situ tensile testing[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 560: 744-751.

(上接第 25 页)

- [3] 张仁元, 孙建强, 卢国辉. 共晶铝-镁-锌储能合金的热稳定性和液态腐蚀性[J]. 机械工程材料, 2006, 30(7): 11-17.
- [4] ZHANG X H, YU S R, XU J. Erosion behavior of Al-12Si-2Mg-15Cu alloy against 304 stainless steel surface [J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 171-175.
- [5] 李新华, 李国喜, 吴勇, 等. 钢铁制件热浸镀铝与渗镀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 284-285.
- [6] 邹向, 张仁元, 范绮莲. 金属相变储热容器的高温腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 1992, 13(3): 111-114.
- [7] 沈学忠. 铝硅二元共晶合金储热循环稳定性及其对容器的表面处理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2007: 33-36.
- [8] 马云龙. 热浸镀铝工艺的研究及 Cu、Ti 对镀层性能的影响[D]. 鞍山: 鞍山科技大学, 2004: 34-44.
- [9] YOUSAF M, IQBAL J, AJMAL M. Variables affecting growth and morphology of the intermetallic layer (Fe₂Al₅)

[J]. Materials Characterization, 2011, 62(5): 517-525.

- [10] 金辉, 李新梅. 微量锆、镧对 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和性能的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 41(2): 102-105.
- [11] DYBKOV V I. Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminium [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(8): 3615-3633.
- [12] 黄守伦, 杨明红. 铁基合金铝液腐蚀机理的研究[J]. 武汉交通科技大学学报, 2000, 24(6): 663-666.
- [13] 谭永刚. 铝基相变储热材料的界面腐蚀行为及腐蚀机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009: 32-35.
- [14] 陈泉, 张仁元, 李风. 太阳能热发电换热管在 Al-12.07%Si 中的腐蚀研究[J]. 材料导报, 2011, 25(18): 78-80.
- [15] AKDENIZ M V, MEKHRABOV A O, YILMAZ T. The role of Si addition on the interfacial interaction in Fe-Al diffusion layer[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(12): 1723-1728.