

钎焊温度对柔性镍基碳化钨金属布真空 钎焊涂层组织及性能的影响

浦娟¹, 李欣竹², 龙飞³, 石晓辉⁴, 许祥平², 施清清⁵, 徐九顿⁶

(1 上海第二工业大学智能制造与控制工程学院, 上海 201209)

(2 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

(3 河南省科学院 材料研究所, 河南 郑州 450052)

(4 新乡市七星钎焊科技有限公司, 河南 新乡 453010)

(5 格力电器(郑州)有限公司, 河南 郑州 450066)

(6 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 将由 WC 粉末、NiCrBSi 粉末和粘结剂构成的混合金属粉末制备成柔性镍基碳化钨金属布, 借助真空钎焊在 Q235 钢表面制备镍基碳化钨涂层。这种柔性金属布可以任意裁剪、任意折叠, 实现了一些曲面异形结构件表面厚度可控涂层的制备。本文探讨了不同钎焊温度对镍基碳化钨涂层组织、界面结合强度、硬度和耐磨性的影响。结果表明: 钎焊温度的升高不改变涂层微观组织构成, 镍基碳化钨涂层/钢基体界面处主要由 Fe 的固溶体、Ni₃Si 和 Ni₃B 构成, 钎缝区主要是 Ni 的固溶体、WC、W₂C、CrB 和 Cr₇C₃ 等化合物构成。随着钎焊温度的升高, 镍基碳化钨涂层的孔隙率和孔隙平均面积逐渐降低, 涂层的致密度逐渐提高, 从而涂层的硬度和耐磨性逐渐增加, 这主要是因为柔性碳化钨金属布熔化后, 随着钎焊温度的增加, 熔融 NiCrBSi 金属对 WC 颗粒的包裹性和填充 WC 颗粒之间间隙的能力增强, 减少了涂层中孔隙, 提高了涂层的致密度, 涂层具有较高的硬度和耐磨性。而镍基碳化钨涂层/钢基体结合强度随着钎焊温度的升高先增加后减小, 当钎焊温度为 1080℃ 时, 涂层抗剪切强度最大, 为 336.5MPa。这是因为随着钎焊温度升高至 1080℃, 涂层/基体界面化合物层厚度从 4.7μm 增加至 9.2μm, 适合厚度的化合物增加了涂层与基体之间的结合强度。但钎焊温度进一步升高至 1140℃, 界面化合物层厚度增加至 13.9μm, 过厚的化合物层导致涂层抗剪切强度降低。

关键词: 柔性镍基碳化钨金属布; 钎焊温度; 组织; 抗剪切强度; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A **文章**

1 引言

在火力发电、石油开采等领域, 机械零部件常因高温高压环境需要耐磨耐腐蚀等特殊性能, 涂层制备常用的技术主要有冷/热喷涂[1-2]、电弧堆焊[3-4]、激光熔覆[5-6]和等离子弧熔覆[7-8]等。其中, 冷/热喷涂虽然可以实现复杂结构复杂零部件的修复, 但是涂层与基材之间属于机械结合, 结合强度最低, 使用寿命最低。后三者修复方法均可实现涂层与基材之间的冶金结合, 但是受设备限制, 一些复杂结构件狭小空间、曲面难以完成涂层制备。真空钎焊技术是一种绿色钎焊技术, 其真空度通常保持在 7×10^{-3} Pa, 能避免零部件和涂层因氧化而产生缺陷; 其炉腔尺寸大, 可一次在大尺寸结构件上制备涂层。该技术能控制涂层成形精度, 减少热损伤和应力, 提升涂层性能, 延长部件寿命, 非常适合用来高性能、复杂结构零部件的表面改性[9-11]。为此, 本文提出一种新型的涂层制备方法——将金属粉末制备成“柔性金属

布”, 这种金属布可以实现任意尺寸的裁剪, 随意折叠, 随后贴在工件表面, 借助真空钎焊实现金属布涂层与基材之间的冶金结合, 这一方法解决了异形零部件、曲面等位置的厚度可控涂层的制备。

实际上, 要想实现复杂、狭小空间零部件表面涂层的制备, 可以考虑将金属粉末做成浆料、膏状。目前, 有很多学者将金属粉末制备成浆料、膏状涂覆在基体上借助真空钎焊的方法制备耐磨涂层[12-16]。伍康凯等人[17]将 Ni 基-WC 粉末混合无水乙醇制成浆料覆盖在 65Mn 钢表面, 真空钎焊后发现, 随着 WC 质量分数增高, 涂层易出现孔洞和裂纹, 随后研究发现 CeO₂ 可改善缺陷, 加入 2% CeO₂ 可以解决涂层缺陷。王星星等人[18]将 WC 陶瓷粉和 NiCrBSi 合金粉末混合液态石蜡制成膏状涂于不锈钢表面, 借助真空钎焊制备耐磨涂层, 研究表明 WC 含量不高于 25% 时润湿性较好, 此时涂层孔隙率最低, 为 1.08%。当 WC 含量增加后, 涂层孔隙率随 WC 含量增加而增加, 最终降低涂层的耐磨性。

C.F.Han 等人[19]用 NiFeCrBSi 合金粉末、WC 粉末与硅酸钠胶凝剂混合制成浆料覆盖在 ASTM1045 钢表面,借助真空钎焊制备耐磨涂层。研究发现,随着钎焊温度的升高,WC 溶解严重,生成多种碳化物,涂层硬度和耐磨性随 WC 含量先增加后减小。钎焊温度为 1225°C,WC 含量为 30%时,涂层的耐磨性最佳,是基体钢的六倍。H.F.Zhang 等人[20]将金属粉末混合粘合剂制成浆料覆盖在 316L 不锈钢表面,制得的涂层主要由 γ -Ni、FeNi₃ 等相组成。总而言之,上述这些学者将金属粉末制成浆料、膏状涂覆在基体表面,这一方法优势在于工艺简单,但在真空钎焊制备涂层时,难以精确控制涂层面积、厚度,涂层的气孔率更高。

“柔性金属布”是将金属粉末和粘结剂混合,通过辊压机制备出厚度可控的金属布,它可以任意裁剪,可回收再利用,适用于复杂表面,可包覆小管径的内外表面。与浆料、膏状比起来极具优势。关于“柔性金属布”的制

本文将 WC 和 NiCrBSi 粉末按 1:1 比例配比,添加少量粘结剂制备成“柔性金属布”,包覆于 Q235 低碳钢表面,借助真空钎焊制备耐磨涂层。研究不同钎焊温度对涂层微观组织、基体结合强度、显微硬度和耐磨性的影响,旨在为镍基碳化钨涂层的制备和应用提供数据支持,扩大涂层应用范围,为其在工业中的推广奠定理论基础。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

“柔性金属布”的原料主要是碳化钨粉末、NiCrBSi 粉末和粘结剂。其中碳化钨粉末是 60~80 目、150~200 目和 325 目三种粒径的混合;NiCrBSi 粉末的粒径为 200 目;粘结剂为实验室自制有机聚合物,其具备较好的稳定性和塑性变形能力,挥发温度低,在真空钎焊过程中,粘接剂能够挥发干净,对涂层性能不产生影响。金属粉

表 1 WC 和 NiCrBSi 粉末的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of WC and NiCrBSi powders (wt.%)

元素 材料	C	W	Fe	Si	Ni	Ti	Co	Cr	Mo
WC	10.78	88.77	0.27	0.004	0.005	0.002	0.13	0.05	0.001
	Cr	B	Si	Fe	C	Ni			
NiCrBSi	12.29	11.45	3.03	3.08	12.29	63.97			

备国内外研究的不多。陆善平等人[21]将单一的 WC 粉或 NiCrBSi 粉与有机物混合,经辊压制成柔性布,双层贴覆于 42CrMo 零件表面,经过高温熔覆后在表面形成耐磨涂层。结果表明,NiCrBSi-WC 耐磨层与基体冶金结合良好,拉伸强度 $\sigma_b > 78\text{MPa}$,剪切强度 $\sigma_t > 155\text{MPa}$,实现了可替代 Co-Cr-W 堆焊涂层,且耐磨性更高。唐群等人[22]将单一粘结相或硬质相与成型剂混合轧制成相应“布”,叠加经过烧结后制得 WC-Ni-Fe-Co 系涂层,其耐磨性是 HRC60 高速钢的 2.1~14.5 倍,同时可调控涂层中 WC 相的质量分数,并实现其均匀分布。许祥平等人[23]辊压法制备了 WC 金属布I和 NiCrBSi 金属布II,叠加后覆于基体表面,借助真空钎焊获得复合涂层。研究发现,随 WC 质量分数增加,涂层中孔隙增多,并且越靠近基体,孔隙越多;涂层的磨损量先减小后增加,孔隙含量的增加降低了涂层的耐磨性。综上,目前针对“柔性金属布”的研究只是集中在单一金属粉末与粘结剂制成布,多种金属粉末混合后通过控制比例制成布的研究尚无,本文根据实际工况下对涂层硬度和耐磨性的要求,将 WC、NiCrBSi 粉末和粘结剂混合,制备单层“柔性金属布”,不需要两层单一成分“柔性金属布”的叠加,这将大大提高生产效率。

的化学成分见表 1。WC 粉末粒径由大到小,质量百分比按照 1:2:2 混合,主要原因是大颗粒 WC 作为骨架材料,有助于抵抗冲击载荷并延缓涂层剥落;中颗粒 WC 则填充大颗粒之间的空隙,提高涂层的致密度;小颗粒 WC 则填补微小孔隙并细化“柔性金属布”的结构。基材是市购的 Q235 低碳钢,其尺寸为 30 mm×30 mm×8 mm。

2.2 “柔性金属布”制备工艺

配置混合粉末总量为 200g,其中粘结剂 6~8g,余量是碳化钨粉末:NiCrBSi 粉末=1:1。将混合粉末放置于研磨钵中进行混粉,随后倒入 QM-QX4L 球磨机中进行球磨,球磨机的自转转速为 400 r/min⁻¹,球磨时间为 30 min。球磨后的粉末倒入自动辊压机中进行辊压,制备出厚度为 2.2 mm 的“柔性金属布”。根据 Q235 低碳钢的尺寸裁剪合适的碳化钨金属布,包覆在基体材料上,待真空钎焊。

2.3 “柔性金属布”/Q235 钢真空钎焊工艺

将装配好的试样置于 WZB-20 型真空钎焊炉中进行试验。真空度不低于 $7 \times 10^{-3}\text{Pa}$,钎焊过程工艺曲线见图 1,在钎焊过程中高温保温时间为 15min,选择不同的钎焊温度以及所得的试样编号见表 2,最终在 Q235

钢表面获得厚度为 2mm 的镍基碳化钨涂层。

表 2 不同钎焊温度的选择

Table 2 Chosen of different brazing temperatures

序号	1	2	3	4	5
钎焊温度/°C	1020	1050	1080	1110	1140

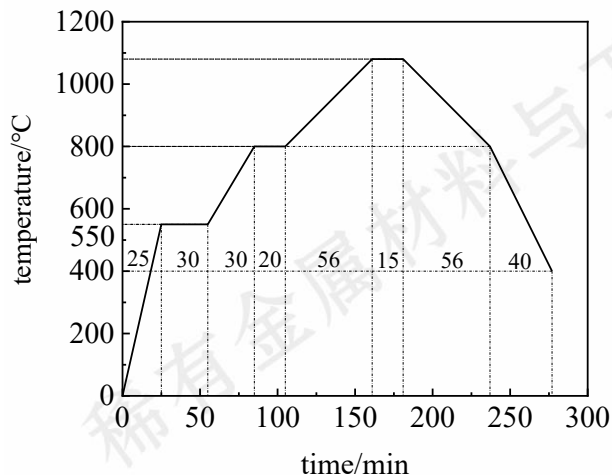


图 1 真空钎焊工艺曲线

Fig. 1 Vacuum brazing process curve

2.4 镍基碳化钨涂层性能表征

用线切割沿着横截面方向截取 5 mm×5 mm×5 mm 的金相试样，经水磨和抛光后，用王水（浓盐酸 HCl：浓硝酸 HNO₃=3:1）腐蚀 10~15 秒。使用德国 Carl Zeiss 公司生产的 Merlin Compact 型场发射扫描电子显微镜（SEM）观察涂层微观形貌，分析其微观组织构成，采用 EDS 能谱分析仪对特征区域进行点扫描，对界面两侧的元素分布进行线扫描。

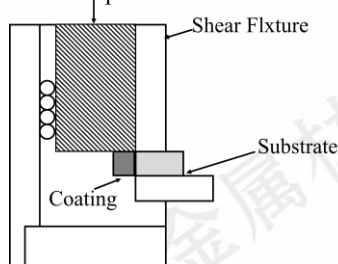


图 2 试样抗剪切试验夹具

Fig. 2 Specimen shear test fixture

用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析涂层的物相构成，扫描范围为 20-90°，扫描速度为 5°/min，步进宽度为 0.02°。

根据 GB T6396-2008 标准，用 CMT5205 电子万能试验机对涂层/钢基体结合强度进行测试，试样尺寸为 5 mm×5 mm×10 mm，加载位移速率为 0.3 mm/min。对试样进行测试的示意图见图 2。每个钎焊温度下的试样做三次，结果取其平均值。以剪切强度表征耐磨涂层与基体的结合强度，用 SEM 观察剪切试样的断口形貌，分析剪切断口的断裂机理。

用 HRS-150 型洛氏硬度计测量涂层表面的硬度，每个位置测量 4 次，结果取其平均值。用 HT-1000 型摩擦磨损试验机对涂层进行干滑动球盘式摩擦试验，试样尺寸为 15 mm×15 mm×7 mm，对磨材料为直径 5mm 的 ZrO₂ 球，转速 400 r/min，摩擦半径 3 mm，试验时间 40 min，载荷 2 kN。用 SEM 观察涂层的磨损形貌。

3 结果与讨论

3.1 不同钎焊温度对涂层宏观形貌的影响

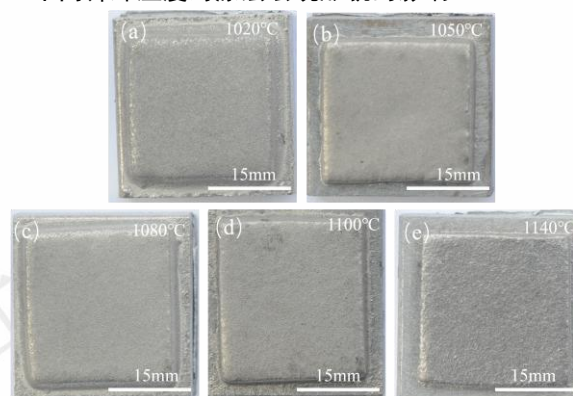


图 3 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层宏观形貌

Fig. 3 Macro-morphology of Ni-based tungsten carbide coatings under different brazing temperatures

不同钎焊温度下真空钎焊“柔性金属布”所得镍基碳化钨涂层宏观形貌如图 3 所示。钎焊温度主要影响涂

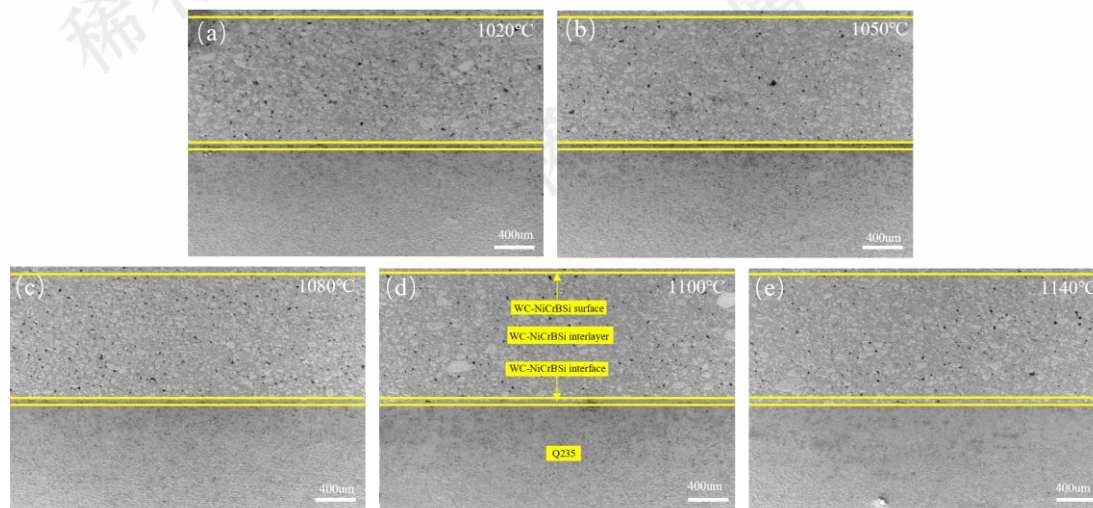


图 4 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层微观组织形貌

Fig. 4 Microstructure of Ni-based tungsten carbide coatings under different brazing temperatures

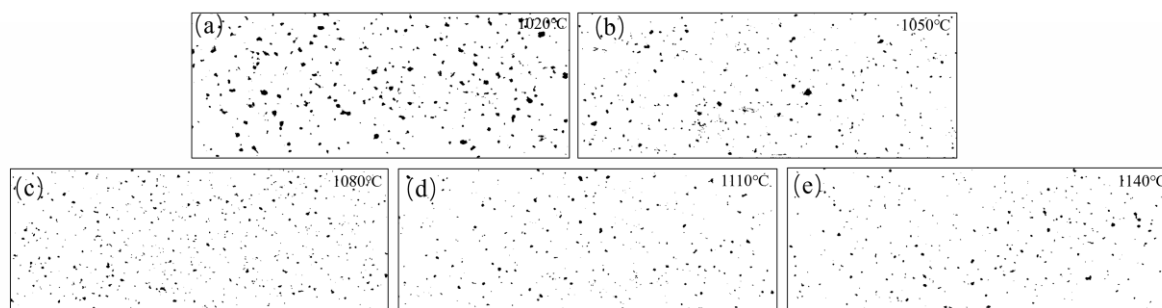


图5 涂层与基体结合层二值化图像

Fig. 5 Binary images of the coating-substrate interface

层表面色泽、涂层收缩率和涂层表面粗糙度。从图可以看出，钎焊温度从 1020°C 提升到 1080°C（分别见图 3a, 3b 和 3c），涂层表面的金属光泽逐渐变亮，涂层的收缩程度得到缓解，涂层表面也逐渐平整光滑。主要是因为钎焊温度的升高，提高了 NiCrBSi 钎料的润湿性和流动性，钎料润湿并填充 WC 颗粒间隙，提升了涂层的致密度。同时加速了涂层/钢基体界面两侧元素扩散，增加了涂层与金属基体冶金结合。随着钎焊温度进一步升高至 1140°C（分别见图 3d 和 3e），涂层表面的金属光泽逐渐暗淡，涂层的收缩率再次增大，涂层的表面又变得粗糙。这主要是因为较高的钎焊温度下，NiCrBSi 钎料向钢基体扩散的程度增加，导致参与润湿、填充 WC 颗粒间隙的钎料量减少，从而 WC 颗粒不能充分被钎料包裹，收缩率增大，表面粗糙度增加。综上所述，钎焊温度是影响镍基碳化钨涂层宏观形貌的关键因素，当钎焊温度为 1080°C 时，涂层表面具有银白色的金属光泽，涂层的收缩率最低，涂层表面光滑平整。

3.2 不同钎焊温度对涂层微观组织的影响

不同钎焊温度下真空钎焊柔性金属布所得镍基碳化钨涂层微观形貌如图 4 所示，整个涂层分成 WC-NiCrBSi 表层，WC-NiCrBSi 中间层，WC-NiCrBSi/基体界面层和 Q235 钢基体。由图可以看出，整个涂层中 WC 分布均匀，但其中存在着一定数量的孔隙。孔隙的存在影响涂层的耐磨性能，因此，有必要研究涂层中孔隙的数量。

采用 Image J 软件对不同钎焊温度下涂层中孔隙进行测量，获得二值化图像，如图 5 所示。

图 5 中黑点代表孔隙，由图可知，随着钎焊温度的升高，镍基碳化钨涂层的孔隙率逐渐减少，钎焊温度升高至 1110°C 和 1140°C 时，涂层的孔隙率和孔隙平均面积降到最低，相差不大。通过 Image J 软件对图 5 中涂层孔隙率和孔隙平均面积计算结果见表 3。从表 3 可知，钎焊温度从 1020°C 增加至 1080°C，涂层中孔隙率从 3.375% 降低至 1.515%，孔隙平均面积从 468.829 μm^2 减小至 158.343 μm^2 。钎焊温度从 1080°C 继续升高至 1140°C，涂层孔隙率进一步降低，为 1.2% 左右。孔隙的平均面积约为 180.938 μm^2 ，反而略有增加。这是因为随着钎焊温度的升高，WC-NiCrBSi 柔性金属布熔化后的流动性和润湿性变好，能够更好地润湿和填补 WC 间的空隙，致使涂层孔隙率和孔隙平均面积减小，从而提升了涂层的致密性。但钎焊温度为 1110°C 和 1140°C 时，相比于 1080°C，涂层孔隙平均面积略有增加，是因为较高的钎焊温度使 WC-NiCrBSi 柔性金属布中各元素向钢基体中的扩散能力增强，此时润湿和填补 WC 颗粒间隙的 NiCrBSi 量减少。同时温度越高，冷却后涂层所产生的内应力越大，这种冷却过程中钎料的凝固体积收缩产生表面收缩的拉伸应力，最终导致孔隙平均面积变大 [24-25]。由此可得，当钎焊温度为 1080°C 时，真空钎焊所得镍基碳化钨涂层孔隙最低，孔隙平均面积较小，涂

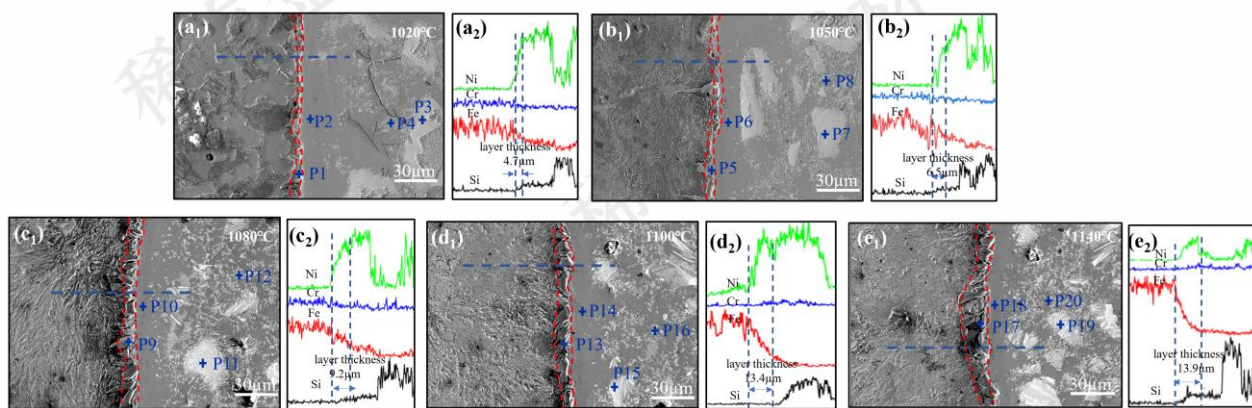


图6 镍基碳化钨涂层显微形貌及相应的界面线扫描结果

Fig. 6 Microstructure and corresponding interface line scanning results of Ni-based tungsten carbide coating

层的致密度最好。

表3 涂层孔隙率及孔隙平均面积

Table 3 Porosity and pore average area of the coating

钎焊温度/°C	镍基碳化钨涂层	
	孔隙率/%	孔隙平均面积/ μm^2
1020	3.375	468.829
1050	1.741	211.464
1080	1.515	158.343
1110	1.200%	180.938
1140	1.212%	182.453

图6 是不同钎焊温度下真空钎焊柔性金属布所得镍基碳化钨涂层的微观组织构成及相应的界面线扫描结果。可以看出, 镍基碳化钨涂层无裂纹、有气孔。涂层主要由大量的灰白色的 WC 颗粒、灰色的化合物和深灰色的固溶体构成。钎焊温度为 1020°C 时, 涂层中灰白色的块状物质为未溶解的碳化钨, 碳化钨颗粒边缘有部分溶解, 溶解后的 W、C 元素与 NiCrBSi 元素发生冶金作

图 6c₁, 图 6d₁ 和图 6e₁) , WC 颗粒逐渐变小, 颗粒间化合物相增加, 界面层厚度也从 9.2 μm 增加至 13.4 μm 和 13.9 μm 。

对图中特征点进行 EDS 能谱分析结果见表 4。从表中可以看出, 不论钎焊温度是多少, 镍基碳化钨涂层/低碳钢 Q235 界面处 (见 P1、P5、P9、P13、P17) Fe 含量较高, Ni 含量其次, 还含有少量的 Cr、Si 和 B, 由此推测界面处主要是 Fe 的固溶体。靠近界面处的深灰色特征区域 (见 P2、P6、P10、P14、P18) 中 Ni 含量最高, 含少量的 Ni、Cr、B、Si 和 Fe, 可以推测主要是 Ni 的固溶体和 Ni₃B。灰白色特征区域 (见 P3、P7、P11、P15、P19) 主要含 W 和 C, 推测为 WC 和 W₂C。灰白色颗粒之间的细小不规则灰色物质 (见 P4、P8、P12、P16、P20) 主要含 Cr、Ni 元素, 含少量的 B、Si、Fe、C 元素, 可以推测为 CrB、Cr₇C₃。

由镍基碳化钨涂层与 Q235 钢界面线扫描结果可知 (见图 6a₂~图 6e₂) , Q235 钢基体中 Fe、C 元素向涂层中扩散, 镍基碳化钨中 Ni、Cr、B、Si 元素向钢基体中

表4 镍基碳化钨涂层特征区域的能谱点分析结果 (wt.%)

Table 4 EDS point analysis results of characteristic regions of Ni-based tungsten carbide coatings (wt.%)

特征区域	B	C	Si	Cr	Fe	Ni	W	可能的相
P1	0.30	6.14	0.42	1.34	66.34	25.46	/	Fe 的固溶体
P2	0.21	4.24	1.38	5.58	13.14	72.85	2.60	Ni 的固溶体、Ni ₃ B、Ni ₃ Si
P3	/	13.58	/	/	/	/	86.42	WC、W ₂ C
P4	4.00	12.10	4.69	42.39	0.85	31.34	4.63	CrB、Cr ₇ C ₃
P5	0.31	8.18	0.58	1.48	60.25	29.2	/	Fe 的固溶体
P6	0.29	5.28	1.69	4.24	14.35	72.05	2.10	Ni 的固溶体、Ni ₃ B、Ni ₃ Si
P7	/	11.28	/	/	/	/	88.72	WC、W ₂ C
P8	4.16	11.16	4.37	21.92	0.76	29.81	27.82	CrB、Cr ₇ C ₃
P9	0.27	12.06	0.86	1.14	63.95	21.72	/	Fe 的固溶体
P10	0.18	7.86	2.24	5.98	11.94	70.19	1.61	Ni 的固溶体、Ni ₃ B、Ni ₃ Si
P11	/	12.15	/	/	/	/	87.85	WC、W ₂ C
P12	4.23	12.09	4.62	50.91	1.32	11.03	15.8	CrB、Cr ₇ C ₃
P13	0.42	12.28	1.65	1.69	68.83	15.13	/	Fe 的固溶体
P14	0.31	7.49	3.15	4.24	16.15	67.46	1.20	Ni 的固溶体、Ni ₃ B、Ni ₃ Si
P15	/	13.02	/	/	/	/	86.98	WC、W ₂ C
P16	4.52	12.07	/	37.50	16.80	10.65	18.46	CrB、Cr ₇ C ₃
P17	0.35	12.86	2.21	1.76	60.42	22.40	/	Fe 的固溶体
P18	0.29	7.21	3.69	5.15	11.56	72.10	/	Ni 的固溶体、Ni ₃ B、Ni ₃ Si
P19	/	12.78	/	/	/	/	87.22	WC、W ₂ C
P20	4.66	11.99	/	45.10	18.97	9.69	9.59	CrB、Cr ₇ C ₃

用, 生成化合物, 此时界面层厚度为 4.7 μm , 见图 6a₁。随着温度的升高, 涂层中 WC 颗粒边缘溶解程度逐渐增强, 颗粒间化合物含量增多, 界面层厚度为 6.5 μm , 见图 6b₁。钎焊温度从 1080°C 升高至 1100°C、1140°C (见

扩散, 随着钎焊温度的升高, 元素间的相互扩散剧烈, 尤其是 B、Si 和 C 元素, 在界面处有富集, 形成硼化物和硅化物。这主要是因为在这些元素中, B 原子半径极小, 约为 0.90Å, 远小于 Fe、Ni、Cr (约为 1.2-1.4Å),

以间隙扩散为主，所需激活能较低，扩散速度较快，易偏聚在晶界处。Si 原子半径略大于 B（约为 1.18Å），以间隙扩散和置换扩散为主。C 的原子半径极小（约为 0.77Å），扩散所需激活能极低，可在晶格间隙、晶界、位错通道中快速扩散[26-27]。B、Si 在界面的富集，形成 B 和 Si 的化合物。界面两侧元素的扩散有效提升冶金结合。

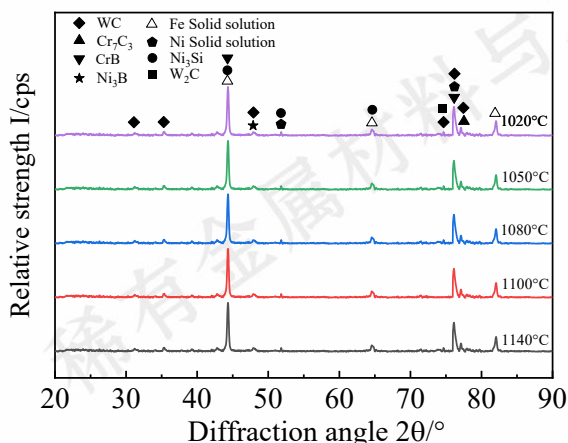


图 7 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层横截面 XRD

Fig. 7 Cross-sectional XRD of nickel-based tungsten carbide coating at different brazing temperatures

为了进一步确定涂层中物相构成，对不同钎焊温度下的涂层表面进行 XRD 分析，结果见图 7。由图可知，钎焊温度从 1020°C 增加至 1140°C，涂层表面物相变化不大。主要由 WC、W₂C、Fe 的固溶体、Ni 的固溶体、Ni₃B、Ni₃Si、CrB、Cr₇C₃ 等物相构成。

3.3 不同钎焊温度对涂层/基体结合强度的影响

不同钎焊温度下真空钎焊柔性金属布制备镍基碳化

钨涂层抗剪切强度变化曲线如图 8 所示。由图可知，随着钎焊温度由 1020°C 升高到 1140°C，镍基碳化钨涂层与 Q235 钢基体之间结合强度先增加后降低。当钎焊温度为 1080°C 时，镍基碳化钨涂层的抗剪切强度最高，为 336.5MPa。钎焊温度从 1020°C 升高至 1080°C，涂层抗剪切强度增加的主要原因是随着钎焊温度的升高，WC-NiCrBSi 柔性金属布熔化后，其流动性和润湿性提升，

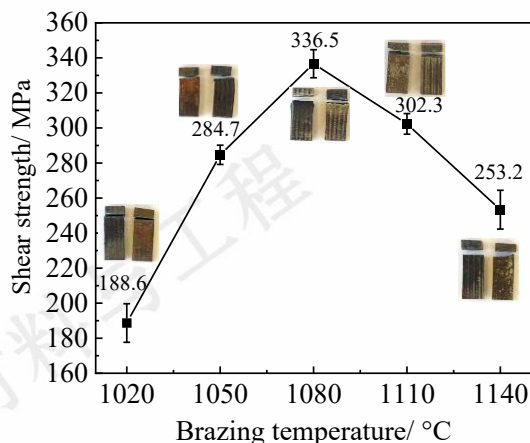


图 8 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层的抗剪切强度变化曲线

Fig. 8 The shear strength curve of Ni-based tungsten carbide coating under different brazing temperatures

一方面促进了界面两侧元素扩散，有助于合金元素均匀化，界面化合物厚度为从 4.7μm 增大到 9.2μm，界面的有效连接使得其冶金结合增强；另一方面熔融的 NiCrBSi 钎料填充了 WC 颗粒间的间隙并包裹了 WC 颗粒，使得涂层的孔隙率和孔隙面积逐渐减小，且涂层致密度提高，最终表现出涂层/基体结合强度提高。然而，当钎焊温度从 1080°C 升高至 1100°C、1140°C，涂层抗剪切强度下降的主要原因是过高的温度使界面层化合物厚

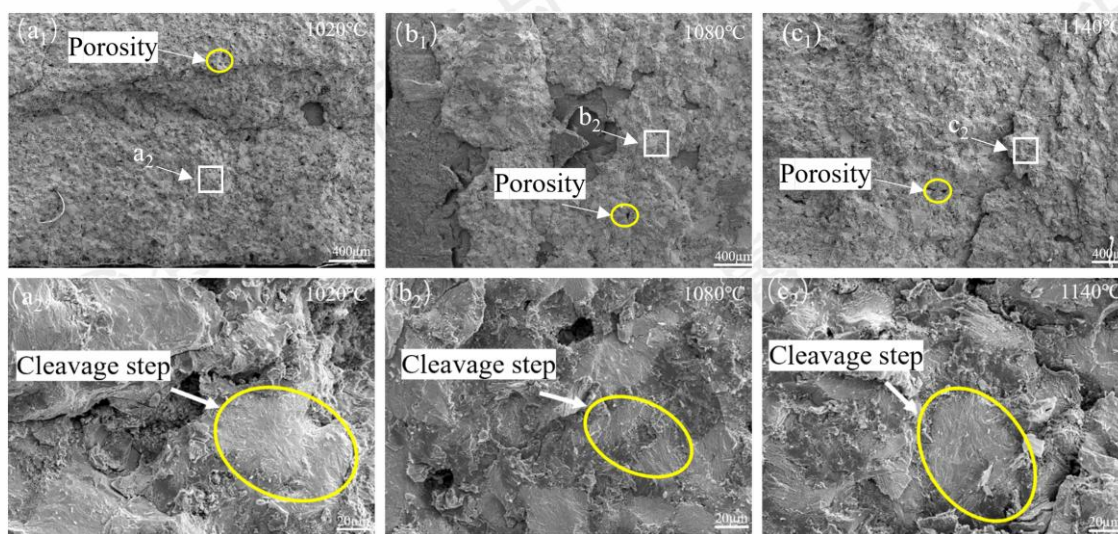


图 9 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层抗剪切切口形貌：(a₁,a₂) 1020°C；(b₁,b₂) 1080°C；(c₁,c₂) 1140°C

Fig. 9 Shear fracture morphology of Ni-based tungsten carbide coating under different brazing temperatures: (a₁,a₂) 1020°C；(b₁,b₂) 1080°C；(c₁,c₂) 1140°C

度增加至 13.4 μm 和 13.9 μm , 过厚的化合物层降低了界面的结合强度, 成为裂纹扩展的源头。另外, 此时涂层虽然孔隙率减小, 但孔隙平均面积增大, 涂层在剪切力的作用下易沿着孔隙缺陷扩展断裂。涂层抗剪切的断裂位置均靠近涂层和基体之间, 断口呈 90°垂直断裂且无明显颈缩现象, 显示出典型的脆性断裂特征。

不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层抗剪切断口形貌见图 9。钎焊温度为 1020°C 时 (见图 9a₁), 断口表面存在大量孔隙, 涂层的孔隙率较高, 致密性较差, 从其局部放大图 9a₂ 可以看出, 断口呈现典型脆性断裂特征, 解理台阶尺寸较大, 其对应的镍基碳化钨涂层具有较低的抗剪切强度值。当钎焊温度升高为 1080°C 时 (见图 9b₁), 断口中孔隙率显著降低且孔隙平均面积减小, 钎焊温度的升高提升了涂层/基体界面冶金结合。断口虽仍以脆性断裂为主, 但解理台阶尺寸明显减小 (见图 9b₂), 其所对应的抗剪切强度值最大。当钎焊温度增加至 1140°C (见图 9c₁), 断口的孔隙率降到最低, 对局部放大后见图 9c₂ 所示, 断口的解理台阶尺寸再次增加, 其相应的抗剪切强度降低。这一结果验证了涂层抗剪切强度变化。

3.4 不同钎焊温度对涂层显微硬度的影响

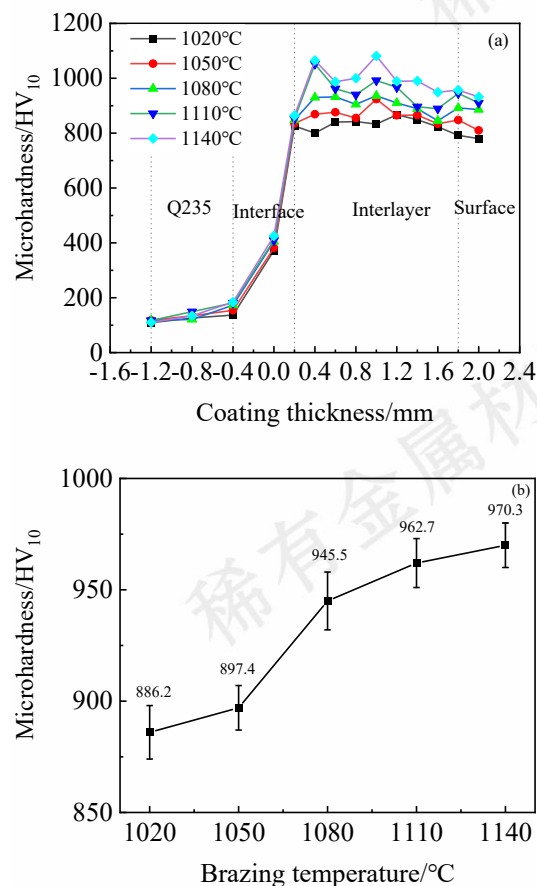


图 10 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层显微硬度分布曲线: (a) 涂层横截面硬度; (b) 涂层表面硬度

Fig. 10 Microhardness distribution curve of Ni-based tungsten carbide coating under different brazing temperatures: (a) Cross-sectional microhardness of coatings; (b) Surface microhardness of coatings

图 10 展示了不同钎焊温度下, 真空钎焊柔性金属布所得镍基碳化钨涂层的显微硬度变化曲线。图 10a 是镍基碳化钨涂层横截面显微硬度, 由图可知, 对于整个结构件来讲, Q235 钢 (110 HV₁₀) < Q235 钢/镍基碳化钨涂层界面 (408 HV₁₀) < 镍基碳化钨涂层表面 (850 HV₁₀) < 镍基碳化钨涂层中间 (980 HV₁₀)。这主要是因为界面层是由 Fe 的固溶体相、Ni₃B、Ni₃Si 等物相构成, 而涂层是由 WC 颗粒和碳化物构成, 硬度值更大。同时 WC 密度较高有下沉现象, 涂层表面硬度略低于涂层中间。另外, 钎焊温度从 1020°C 增加至 1140°C, 熔融的 NiCrBSi 钎料对 WC 颗粒的润湿性和包裹性更强。涂层的孔隙率降低、致密度增加, 涂层的显微硬度值逐渐增大。镍基碳化钨涂层表面显微硬度也从 886.2 HV₁₀ 增加至 970.3 HV₁₀。

3.5 不同钎焊温度对涂层耐磨性的影响

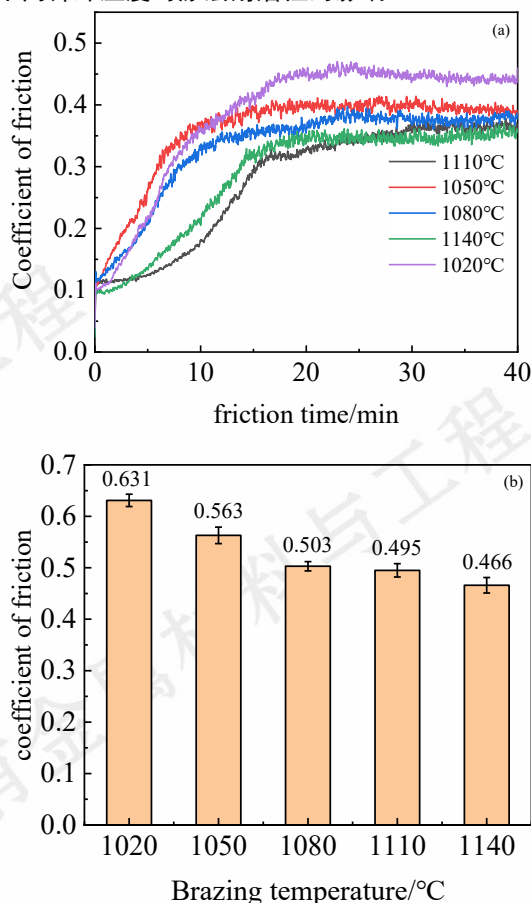


图 11 镍基碳化钨涂层的摩擦系数变化曲线: (a) 不同磨损时间下涂层摩擦系数; (b) 不同钎焊温度下涂层摩擦系数平均值

Fig. 11 Friction coefficient variation curve of Ni-base tungsten carbide coating : (a) Friction coefficient of coatings under

different wear times; (b) Average friction coefficient of coatings under different brazing temperatures

为了表征不同钎焊温度下真空钎焊“柔性金属布”制备镍基碳化钨涂层耐磨性能特征，对涂层进行摩擦磨损试验。图 11 是不同磨损时间和钎焊温度下涂层摩擦系数的变化曲线。由图 11a 可知，随着磨损时间的延长，涂层摩擦系数先快速增加随后呈缓增趋势。在摩擦磨损初期，ZrO₂ 小球与涂层表面之间有较强的接触应力，此时涂层表面被严重磨损，由于 WC 颗粒有下沉现象，涂层表面主要是由 NiCrBSi 基体及碳化物，这种固溶体和化合物在摩擦磨损过程中的耐磨性低于 WC 颗粒，其被快速磨损掉。随着涂层表面被磨掉，硬质 WC 颗粒逐渐暴露出来，凸起的硬质 WC 颗粒承担了大部分 ZrO₂ 小球施加的摩擦载荷，WC 颗粒的高硬度在摩擦磨损的过程中体现出较高的耐磨性能。在摩擦磨损后期，涂层在 WC 颗粒的支撑下表现出较为稳定的磨损状况，当小颗粒 WC 被磨损掉，包裹 WC 颗粒的 NiCrBSi 基体和碳化物继续被磨损，此时摩擦磨损系数出现波动。整个磨损过程是一个 WC 颗粒暴露、磨损和暴露再磨损的交替过程，这种周而复始的磨损机制导致摩擦系数虽然达到稳定值，仍然会有一定程度的波动。图 11b 是整个摩擦磨损过程中不同钎焊温度下涂层摩擦系数平均值。由图可知，随着钎焊温度从 1020℃ 提升至 1140℃，涂层的摩擦系数从 0.631 降低至 0.466。产生这一结果主要是因为钎焊温度的升高提高了 NiCrBSi 钎料的流动性，促使其填充 WC 颗粒之间的间隙和对 WC 颗粒的包裹，减少了涂层的孔隙率，提升了涂层的致密度，最终表现在摩擦磨损过程中，WC 颗粒不易脱落，涂层的耐磨性逐渐提高。

摩擦磨损过程中的失重量是表征涂层耐磨性的一个重要指标。图 12 是不同钎焊温度下涂层摩擦磨损损失重量的变化曲线。由图可以看出，随着钎焊温度从 1020℃ 升高至 1140℃，涂层的磨损失重量从 0.0051g 降低至 0.0008g。这表明随着钎焊温度的升高，涂层的磨损失重量逐渐减小，涂层的耐磨性逐渐增强。这与上述摩擦系数结果一致。

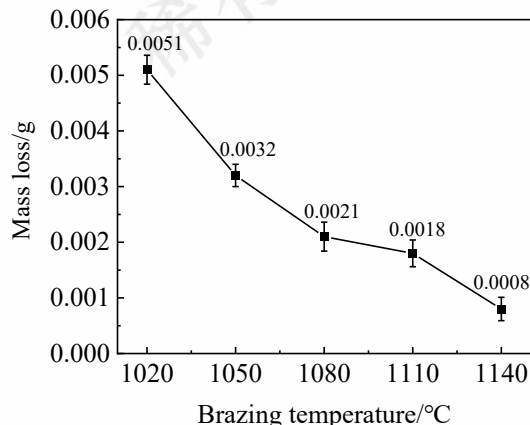


图 12 不同钎焊温度下镍基碳化钨涂层磨损失重量

Fig. 12 Abrasion weight loss of Ni-based tungsten carbide coating under different brazing temperatures

综上所述，钎焊温度对涂层耐磨性的影响主要是通过提升柔性 WC-NiCrBSi 金属布在熔融状态下的润湿铺展性能，提升其填充 WC 颗粒间隙以及包裹 WC 颗粒的能力，过低的钎焊温度，涂层中孔隙率大，涂层致密度不够，导致耐磨性略差。钎焊温度升高，涂层孔隙率大大降低，涂层致密度好，涂层的耐磨性明显提升，但是综合考虑对 WC 颗粒的烧损和涂层/基体界面化合物层厚度对抗剪切性能的影响，选择合适的钎焊温度为最佳，钎焊温度为 1080℃ 时，涂层的抗剪切性能和耐磨性能均较好。

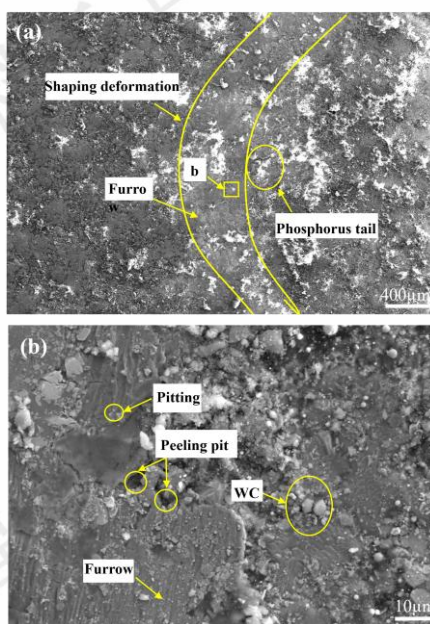


图 13 磨损形貌图：(a) 钎焊温度 1080℃，磨损时间为 20min；(b) 图 13a 中局部区域放大图

Fig.13 Wear morphology: (a) the brazing temperature of 1080 °C and the wear time of 20 minutes; (b) Enlarged image of local area in Fig.13a

选取钎焊温度为 1080℃ 下，磨损 40min 后所得涂层磨损形貌进行观察，如图 13 所示。探讨镍基碳化钨涂层耐磨机理。由图 13a 可知，涂层表面沿着摩擦磨损方向细小犁沟清晰可见，这表明在摩擦磨损过程中，涂层表面发生了较为典型的磨粒引起的切削作用。此外，磨损形貌表面还存在一些不规则分布的麻点，这些麻点的出现表明在磨损过程中也发生了黏着磨损现象，反映了材料表面因局部接触压力过大而产生的粘附、剥落现象。为了进一步深入分析涂层的摩擦磨损机理，对图 13a 中局部特征区域进行了放大观察，结果见图 13b。从图 13b 中可以看到，有些 WC 颗粒凸出于磨损面，磨痕中还存在较小的剥落坑。WC 颗粒的凸出取决于其较高的硬度，

在涂层中起到支撑作用。磨损初始包裹于 WC 颗粒的突出表面主要是由于其本身硬度较高,在摩擦过程中,包裹这些颗粒的 NiCrBSi 基合金首先被磨损掉,随后 WC 颗粒暴露并承受了大部分摩擦载荷,这一行为保护了 NiCrBSi 合金被磨损,但随着 ZrO₂ 小球与涂层表面之间摩擦下反复作用,WC 颗粒与 NiCrBSi 基合金之间的结合强度逐渐减弱,WC 颗粒因受到疲劳作用发生剥落,这些剥落的 WC 颗粒会成为新的磨粒,继续参与摩擦磨损过程,加剧磨痕深度,综上,镍基碳化钨涂层的磨损机理主要是磨粒磨损,同时伴随有少量的黏着磨损。

4 结论

将 WC 粉末、NiCrBSi 粉末和粘结剂经过混粉、研磨及辊压制备出柔性金属布,借助真空钎焊在 Q235 钢基体上制备镍基碳化钨涂层,分析不同钎焊温度对涂层宏观形貌、微观组织构成、硬度、耐磨性以及涂层/基体结合强度的影响,主要结论如下:

(1) 钎焊温度的选择影响镍基碳化钨涂层表面金属光泽、平整度和粗糙度,当钎焊温度为 1080℃时,涂层表面最为光滑平整有光泽。

(2) 镍基碳化钨涂层/钢基体主要由 WC-NiCrBSi 表面、WC-NiCrBSi 中间层、界面和钢基体构成。界面区主要是 Fe 的固溶体、Ni₃B、Ni₃Si 构成,钎缝区主要是由 Ni 的固溶体、WC、W₂C、CrB、Cr₇C₃ 等化合物构成。

(3) 钎焊温度从 1020℃增加至 1100℃、1140℃,涂层的孔隙率从 3.375%逐渐降低至 1.20%和 1.21%,涂层的孔隙平均面积从 468.829μm²降低至 180.938μm²和 182.453μm²,涂层致密度提高。钎焊温度的升高不改变涂层的微观组织构成,主要改变界面层厚度,界面层厚度从 4.7μm 增加至 13.9μm。

(4) 钎焊温度从 1020℃增加至 1140℃,涂层的抗剪切强度先增加后减小,当钎焊温度为 1080℃时,镍基碳化钨涂层的抗剪切强度最高,为 336.5MPa。涂层表面的硬度值逐渐增加。

(5) 钎焊温度从 1020℃增加至 1140℃时,涂层摩擦系数和磨损失重量均逐渐降低,观察涂层磨损形貌发现主要是磨粒磨损有少量黏着磨损。

参考文献 References

[1] Cheng Jipeng (陈吉朋), Wang Jian (王计安), Zhou Hongping (周宏平) et al. *Surfact Technology* [J], 2024,53(15):234-241+251.
 [2] Wan Wenpeng (万文鹏), Huang Chunjie (黄春杰), Xu Aijun (许爱军) et al. *Journal of Materials Engineering* [J/OL], 1-10[2025-08-08].
 [3] Zang Guangcheng (张广成), Gao Jun (高俊), Zhu Ziyue (朱子越)

et al. *Hot Working Technology* [J], 2022,51(24):63-67.
 [4] Niu Ben (牛犇), Zeng Bangxing (曾邦兴), Zhou Xiaodong (邹晓东) et al. *Journal of Netshape Forming Engineering* [J], 2023, 15 (02): 95-104.
 [5] Wang Kaimin (王开明), Lei Yongpin (雷永平), Fu Hanguang (符寒光) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2017,46(11):3474-3478.
 [6] Yang Guirong, Song Wenming, Wang Ning et al. *Materials Today Communications* [J], 2020,25(prepublish):101342.
 [7] Xing Donlun (邢东伦), Wang Yiqi (王亦奇), Ke Changdong (柯长松) et al. *Agricultural Engineering* [J], 2023,13(08):92-99.
 [8] Ma Teng (马藤), Tang Biao (唐彪), Zhou Heng (周恒) et al. *Welding & Joining* [J], 2024,53(15):234-241+251.
 [9] Wen Guodong (温国栋), Wang Shiqing (王世清), Zhang Suhui (张素慧) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2025,54(05):1177-1184.
 [10] Wang Zhihui (王智慧), Yang Aidi (杨爱弟), He Dinyong (贺定勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2008,(10):1869-1871.
 [11] Long Weimin (龙伟民), Qin Chao (秦超), Lu Quanbin (路全彬) et al. *Materials Reports* [J], 2022,36(07):98-102.
 [12] Li Yin (李银), Zhou Yumeng (周雨萌), Zhang Yu (张瑜) et al. *Journal of Netshape Forming Engineering* [J], 2025,17(06):56-65.
 [13] Wei Yaxin (魏亚馨), Chao Qigao (超齐高), Yang Xiaohong (杨晓红) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys* [J/OL], 1-11[2025-08-11].
 [14] Chu Junlong (楚军龙), Gao Zeng (高增), Wang Zhenjiang (王振江) et al. *Materials Reports* [J], 2021,35(24):24062-24067.
 [15] Li Pengcheng (李朋成), Lu Qingsong (陆青松), Wang Kai (王凯) et al. *Welding & Joining* [J], 2023,(12):23-31.
 [16] Long Weimin (龙伟民), Liu Dashuang (刘大双), Wu Aipin (吴爱萍) et al. *Journal of Mechanical Engineering* [J], 2023,59(12):225-235.
 [17] Wu Kangkai (武康凯), Zhang Zijian (张子健), Li Songze (李松泽) et al. *Surface Technology* [J], 2023,52(05):111-120+130.
 [18] Wang Xingxing (王星星), Tian Jiahao (田家豪), Wu Shengjin (武胜金) et al. *Transactions of the China Welding Institution* [J], 2024,45(01):40-46+131-132.
 [19] Han F C, Zhang D X, Sun F Y et al. *The Physics of Metals and Metallography* [J], 2019,120(9):898-906.
 [20] Zhang H F, Zhang C H, Wang C Y et al. *Materials Science and Technology* [J], 2022,38(1):19-29.
 [21] Lu Shanping (陆善平), Dong Xiuzhong (董秀中), Wu Qing

- (吴庆) et al. *Acta Metallurgica Sinica* [J], 1999,(01):83-85.
- [22] Tang Qun (唐群) et al. *Chinese Journal of Rare Metals* [J], 2001,(06):468-470.
- [23] Xu Xiangpin (许祥平), Wang Yi (王怡), Liu zhaolong(刘兆龙) et al. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition)* [J], 2018,32(06):778-782.
- [24] Liu Aiguo (刘爱国), Wang Xiaojuan(刘晓娟), Wang Huiwei(王徽伟) et al. *Transactions of the China Welding Institution* [J], 2021,42(06):91-96+102.
- [25] Zhou Xusheng (秦), Long Weimin (龙伟民), Lu Quanbin (路全彬) et al. *Electric Welding Machine* [J], 2018,48(03):205-210.
- [26] Qin Jian (秦建), Long Weimin(龙伟民), Lu Quanbin(路全彬) et al. *Materials Reports* [J], 2020,34(S2):1457-1461.
- [27] Long Weimin(龙伟民) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2025,54(4):837-853.

Effect of different brazing temperatures on Ni-based tungsten carbide coatings prepared by vacuum brazing using flexible metal cloth as brazing filler metal

Pu Juan¹, Li Xinzhu², Long Fei³, Shi Xiaohui⁴, Xu Xiangping², Shiqingqing⁵, Xu Jiuxie⁶

(1.School of Intelligent Manufacturing and Control Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

(2.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Jiangsu Zhenjiang 212003, China)

(3.Institute of Materials, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450052, China)

(4.Xinxiang Qixing Brazing Technology Co., Ltd., Henan Xinxiang 453010, China)

(5.Gree Electric (Zhengzhou) Appliances Inc, Zhengzhou 450066, China)

(6. State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A flexible Ni-based tungsten carbide metal cloth, which prepared by mixing WC powder, NiCrBSi powder and the binder, was coated on the surface of Q235 steel by vacuum brazing. It enables the repair of internal and curved surfaces of components. The effect of different brazing temperatures on the microstructure, shear strength, microhardness and wear resistance of coatings were explored. The results showed that the increasing brazing temperature did not change the microstructure composition of the coating. The interface of Ni-based tungsten carbide coating and steel substrate was mainly composed of Fe solid solution, Ni₃B, Ni₃Si compounds while the brazing seam zone was mainly composed of Ni solid solution, WC, W₂C, CrB and Cr₇C₃ compounds. With the increasing of the brazing temperature, the porosity rate and its average area of the coating gradually decreased, finally the microhardness and wear resistance of the coating enhanced. It was mainly attributed to the fact that after the flexible Ni-based tungsten carbide metal cloth melting, the NiCrBSi molten liquid improved the wetting of WC particles and filled the gap among WC particles with the increase of brazing temperature, and the coating had quite high microhardness and wear resistance. The bonding strength between Ni-based tungsten carbide coating and steel substrate increased first and then decreased with the increase of brazing temperature. When the brazing temperature was 1080 °C, the bonding strength of the coating was the maximum of 336.5MPa. It was because the thickness of the coating/steel substrate interface compounds layer increased from 4.7 μm to 9.2 μm when the brazing temperature increased 1080 °C, and the compound layer with appropriate thickness increased the bonding strength between the coating and the substrate. However, the thickness of the interface compounds layer increased to 13.9 μm when the brazing temperature increased to 1140 °C, and the compounds layer with the excessive thickness led to a decrease in the bonding strength of the coating.

Key words: Flexible Ni-based tungsten carbide metal cloth; Brazing temperature; Microstructure; Shear strength; Microhardness; Wear resistance

Corresponding author: PuJuan, Ph. D., Professor, School of Intelligent Manufacturing and Control Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 212009, P. R. China, Tel: 021-02150217418, E-mail: pu_juan84@163.com; pujuan@sspu.edu.cn