

WC 颗粒增强铜基合金覆层用钎料的研究 *

周霞 王越

(大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024) (大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

曲国辉

鲍志勇

(大连重工铸铁有限公司, 大连 116022) (华北电力大学动力系, 保定 071051)

摘要 研制了一种新型钢用 WC 颗粒增强铜基合金覆层用的 CuMnNiCr 多元铜基钎料, 对该钎料的熔化特性、钎料组织、钎焊工艺及力学性能进行了研究, 并通过优化的钎焊表面合金化工艺, 在普通铸钢件表层制得了 WC 颗粒增强铜基合金耐磨覆层。研究表明, 与普通的 CuZnNi、CuMnNi 合金钎料及 NiCrBSi 高温自熔合金钎料比较, CuMnNiCr 多元合金钎料由于多种强化机制而具有优良的综合力学性能。此外, 该钎料还具有优异的钎焊冶金特性、致密的冶金结合界面以及较高的界面结合强度。使用该钎料制备的复合覆层具有良好的综合性能。SEM, EDS 及 XRD 分析表明: 该复合覆层与钢母体结合牢固; 覆层内合金基体与 WC 颗粒形成了冶金结合, WC 的体积分数可达 54%, 复合覆层组织由 α -Cu 固溶体基体、 α -Cr 与 MnNi 弥散硬化相及 WC 硬质相组成。磨损实验证明, 该覆层的耐磨性远优于 30MnSiTi 马氏体低合金钢。

关键词 复合覆层, 铜基合金钎料, 钎焊表面合金化, WC 颗粒

中图分类号 TG425

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)04-0433-06

STUDY OF BRAZING ALLOY USED IN Cu-BASED ALLOY CLADDING REINFORCED WITH WC PARTICLES

ZHOU Xia, WANG Yue

State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024

ZHOU Jiyang

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

QU Guohui

Dalian Heavy Cast Iron Machinery Enterprise Groups Ltd., Dalian 116022

BAO Zhiyong

Department of Power Engineering, North China Electricity University, Baoding 071051

Correspondent: ZHOU Xia, associate professor, Tel: (0411)84708400, E-mail: zhouxia@dlut.edu.cn

Manuscript received 2006-09-26, in revised form 2006-11-13

ABSTRACT A new type of brazing alloy, CuMnNiCr multicomponent Cu-based alloy, used in composite cladding reinforced with WC particles on steel substrate was developed. The melting characteristics, microstructure, brazing technological and mechanical properties of CuMnNiCr filler metal were investigated systematically. Using the brazing alloy, a stable wear-resistant composite cladding can be formed on the surface of common steel by optimum brazed hardfacing process. Compared with common brazing alloys, such as CuZnNi, CuMnNi and NiCrBSi, the CuMnNiCr brazing alloy has excellent mechanical property, good brazing characteristics and compact metallurgical binding interface because of its multiple strengthening mechanisms. In addition, the composite cladding has good combination property. SEM, EDS and XRD analyses showed that a metallurgical binding formed between the cladding and steel parent metal, and between brazing alloy matrix and WC grains. The composite cladding is composed of α -Cu solid solution, α -Cr and MnNi dispersion phases as well as WC hard phase with the volume fraction of 54%. Impingement erosion wear tests proved that the wear resistance of the composite cladding is far superior to that of 30MnSiTi martensitic steel.

KEY WORDS composite cladding, Cu-based brazing alloy, brazed hardfacing, WC particle

* 大连市科学技术基金优秀青年科技人才基金资助项目 [2003]99
收到初稿日期: 2006-09-26, 收到修改稿日期: 2006-11-13
作者简介: 周霞, 女, 1964年生, 副教授, 博士

WC 硬质合金覆层材料由于具有良好的力学性能、高耐磨性、低热膨胀率、耐腐蚀、耐高温等特点, 以及可以根据设计要求选择尺寸和体积含量调整材料的性能, 故其

在工程上主要是作为耐磨、耐热和耐蚀材料被开发和利用,也是表面工程领域研究的一个重点,国内外对此已开展了较多的研究,且多数集中在硬质覆层的制备工艺和耐磨性能研究等方面。

纵观硬质合金覆层的研究状况,从传统的堆焊、粉末冶金、铸渗到后来的喷射成形、激光熔覆、粉末注射成形以及目前的纳米热喷涂等,其制备工艺有了很大的发展,力学和耐磨性能也有了较大的改善。但由于硬质合金覆层加工处理困难,使用 Fe, FeAl 和 Co 粘结合金高温成形时覆层组织(尤其是界面组织)难以精确控制,硬质合金本身不易润湿等,因而该硬质覆层在实际使用过程中还有许多问题需要解决,如界面结合强度的进一步提高,耐磨性的进一步改善等等。近年的研究表明,钎焊是有希望用于硬质合金覆层与钢母材连接的一种方法,并可获得牢固的钎缝以及大尺寸、高表面精度、高含量硬质颗粒覆层制品^[1-3]。而钎焊工艺用于硬质覆层成形时所表现出的上述特点与钎料的性质密不可分,钎料是影响钎焊覆层质量的一个关键因素。

铜基与镍基合金由于具有较好的机加工性,较强的耐磨、耐蚀性,对 WC 和碳钢有良好的润湿性以及很好的填满间隙的能力,因而可用作钎焊硬质合金的钎料。任露泉等^[1]和 Uzku^[4]采用 CuZnNi10 钎料和钎焊技术,分别获得了具有较高耐磨性的仿生非光滑耐磨复合涂层以及较高界面结合强度的普通碳钢/WC 陶瓷接头。潘蕾等^[5,6]使用钎焊合金 CuMnNi 合金粉(Mn 29.5%—30.5%, Ni 5.5%—6.5%, Cu 余量)和高温真空钎焊工艺在普通钢表面制备了界面结合强度大于 130 MPa、耐磨性明显优于经热处理 45 号钢的 WC_p/CuMnNi 复合涂层。Lu 等^[2,7]采用 NiCrBSi 自熔合金,通过高温真空钎焊和金属粉末布滚压工艺,制备了耐磨性高于相应火焰喷涂层的 WC_p/NiCrBSi 钎焊复合层。Lee 等^[8]以靠近碳钢一侧放置的 Cu 合金(含 1.0%Zn 和 0.7%Si)及靠近超细 WC-Co 硬质合金一侧放置的 Ni 合金(含 3.7%B 和 15.5%Cr)为双层钎料,通过真空感应钎焊将超细 WC-Co 硬质合金与碳钢连接起来,由于接头中避免了脆性 η 相的形成以及抑制了超细 WC 的粗化而使结合强度大大提高。Zhou 等^[3]使用弥散强化 CuMnNiCr 多元合金钎料,通过高温还原气氛钎焊法制备了具有较高界面结合强度(大于 500 MPa)和较高耐磨性(在三体磨损条件下为 30MnSiTi 马氏体低合金钢的 6.7—10.4 倍)的 WC_p/铜基合金复合覆层^[3]。

与 CuZn 基钎料钎焊时界面缺陷多、结合强度低(100—150 MPa)^[1,9]不同,本文所涉及的 CuMnNiCr 多元合金钎料综合性能好、自身强度高、价格低廉、接头组织易于控制。本文详细分析了该合金钎料的钎焊特性及其组织性能,并考察使用该合金钎料在钢母体表面制备 WC

颗粒增强铜基合金覆层的显微组织和耐磨性,探讨了该复合钎焊层具有优良耐磨性的原因。

1 实验方法

1.1 多元铜基钎料成分设计及研制

为了设计并研制润湿性和组织性能优良的多元铜基钎料,以使 WC 颗粒(粒度 20—80 μm, 松装比重 10.05—10.32)牢固地钎焊到普通低碳钢(C 0.18%, Si 0.35%, Mn 0.70%, P≤0.085%, S≤0.065%, 质量分数,下同)基体上,同时充分发挥该钎料的优良性能,本文通过采用能与 WC 颗粒润湿的铜合金钎料各组分相互作用分析和多次实验优化的方法,确定其合适成分,并用真空感应电炉在碳精坩埚炉里熔炼,在对开铸铁模中浇注,制备设计成分的多元铜基钎料。最后,通过考察钎焊法制备的复合覆层的显微组织和性能(尤其是耐磨性),对研制钎料成分的适宜性加以验证。

1.2 复合覆层的制备及其热处理

传统的钎焊是指将熔点比焊件低的钎料和焊件共同加热到稍高于钎料熔点的温度后,利用液态钎料填满固态焊件金属的间隙并与其形成金属结合而连成一体的方法。本文设计的钎焊装置示意图如图 1 所示。

该钎焊工艺的实质是把传统的钎焊工艺和铸渗工艺合二为一,即利用钎焊时的加热处理(图 2a)使熔点较低的铜基合金钎料熔化并通过浇道浇入预先在铸钢件表面需耐磨部位开设的型腔(预置 WC 颗粒)处,在铜合金液静压力、毛细管吸力及高温等因素的作用下,合金液向型腔中的 WC 颗粒层浸透并很快使液相线温度高达 2650—2800 ℃的 WC 颗粒表面发生局部溶解,这样,浸透于 WC 颗粒层的铜合金液凝固后与铸钢件母体成为一体而将“残留”的 WC 颗粒包固其中,得到所期望的耐磨复合覆层。根据覆层厚度要求(10—30 mm)及 WC 颗粒的松装比重,确定上述钎焊过程所用铜合金钎料与 WC 颗粒料的质量比为 7 : 10;此外,该工艺过程要求预先应对钢母

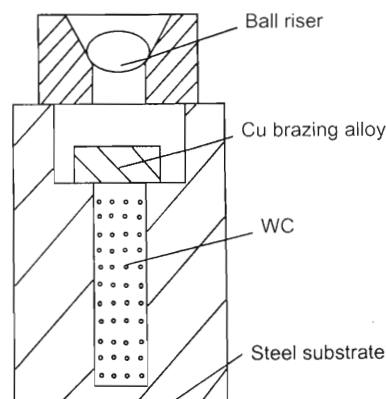


图 1 硬质合金钎焊装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of cemented carbide braze welding set-up

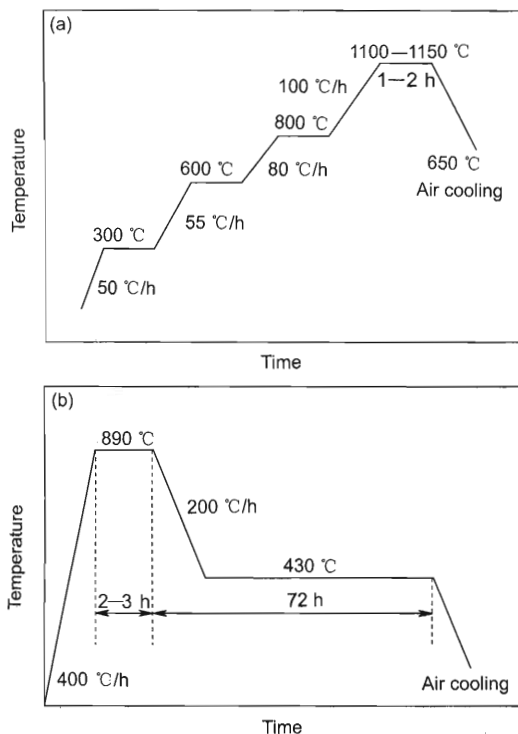


图 2 钎焊和复合覆层热处理工艺曲线

Fig.2 Heat treatment processes used in brazing (a) and the brazed cladding (b)

材表面进行除尘、除锈等清洁处理并在还原性气体保护下进行. 还原性气体保护是通过在型腔中注满煤油, 煤油继而受热分解而达到的.

对钎焊后的复合覆层还需进行热处理, 其目的是为了清除界面应力, 并使复合覆层的基体合金组织产生固溶强化和弥散相的析出, 从而使 WC 颗粒得到强硬基体组织的支持. 复合覆层的热处理工艺曲线如图 2b.

1.3 显微结构及性能测试

试样的显微组织观察及能谱 (EDS) 分析在 MM6 型金相显微镜及带波谱和能谱仪的 XL-30 分析型扫描电镜 (SEM) 上进行. 用 PANalytical 公司的 X'Pert PRO Collector 型 X 射线衍射仪 (XRD) 确定试样的相组成.

钎料的熔点采用差热分析仪 (DSC) 测量. 试样的平均宏观硬度和平均显微硬度分别用 HR-150A 型洛氏硬度计和 HVA-10A 型显微硬度计测定. 将复合合金试样加工成直径为 10 mm、长为 110 mm 的标准试棒, 在 WE-600A 型拉伸试验机上测定其抗拉强度、抗剪切强度及覆层与钢母体之间的结合强度等力学性能.

试样磨损性能测试在自制冲蚀磨损试验机上进行, 将一台手持气动除锈喷砂机固定在平台的一端, 在平台的另一端固定试样, 利用 100 目左右的刚玉粒子通过气动喷砂机对试样进行高速冲蚀磨损实验. 粒子离开喷砂枪口的速度为 200 m/s, 枪口被固定在距离试样 0.03 m 处. 在规定的相同冲刷时间后, 用称重法比较复合覆层和马氏体

低合金钢 (30MnSiTi) 试样的磨损量, 作为衡量各试样耐磨性能指标.

2 实验结果及分析

2.1 合金钎料的成分、显微结构与性能

如前所述, 用钎焊法在低碳钢表面制备 WC 颗粒增强的复合覆层时, 钎料经加热熔化, 渗入硬质合金层将 WC 颗粒和钢件焊接起来, 所以复合覆层的特性与用其它表面合金化方法制备的覆层特性有较大的差异. 若钎料的润湿性不良、流动性及耐磨性能差, 则易出现复合覆层脱落或使用寿命短等缺点, 而所有这些都与钎料的成分及组织性能有关. 因此, 合适成分的钎料, 应同时对 WC 和钢具有钎焊性, 且在钎焊时具有较好的流动性, 在其后的热处理时能析出弥散强化相增强基体合金等.

由于液态或固态 Cu 均能与 WC 和钢部分互溶, 且有良好的浸润性能; 而 Ni 与 Mn 在熔融状态下, 能够生成复杂的脆性化合物^[10]; 在添加 18%—85% 的 Cu 的条件下, 不仅能改善其塑性, 而且可以通过热处理使脆性化合物析出沉淀为硬化的耐磨相. 因此, 本文选定以 Cu 为基体, 加入适量 Ni 和 Mn 等主要成分的钎料进行研制.

鉴于该钎焊合金是通过 Ni 与 Mn 在 Cu 基体中的固溶强化和化合物时效析出强化的复相组织得以提高力学性能和耐磨性, 因此, 适当的 Ni 和 Mn 元素比可保证钎焊合金时效后, 基体中既残留适量的合金元素, 又能使钎焊合金获得较高的耐磨性. 初步实验说明, 当 Ni 和 Mn 含量比 (质量比) 在 0.75—1.17 范围内时, 均能形成耐磨相, 为便于钎料的制备, 选其比为 1. DSC 实验结果进一步说明, 欲控制钎料熔点在 1000 °C 左右, 并兼顾钎料的综合性能, Ni 和 Mn 含量各取 20% 左右为宜.

合金元素 Cr 和活性元素 Si 能降低熔融状态下钎料的表面张力, 增加其浸润性能且可使基体合金得以强化, 但两者含量增加会降低钎料的塑性, 故不宜多加. 此外, 少量的 B 及稀土元素 RE 可起到细化钎料晶粒组织及提高抗氧化性能等作用.

基于上述分析, 本文确定以 Cu 作为钎料的基体, 分别添加不同含量的 Mn, Ni, Cr, Si 和少量的 B 及 RE, 组成 5 组不同成分的钎料合金, 用真空感应电炉在石墨坩埚里熔炼, 在对开铸铁模中浇注, 进行多次实验.

最终实验结果表明, 多元铜基钎料最佳成分 (质量分数, %) 范围是: (B+RE) 0.01—0.05, Ni 18.5—21.5, Mn 18.5—21.5, Cr 3.5—4.5, Si 1.6—2.3, Cu 余量.

按照上述成分分配比制得的铜合金钎料的熔点为 964—1021 °C, 经热处理后的组织由 Cu 固溶体和大量时效析出弥散相组成. 表 1 给出了所研制钎料在铸态、高温固溶以及时效处理后的力学性能. 由表 1 可以看出, 该钎料力学性能优于已有的 CuZn 合金钎料^[1]和 CuMnNi 钎焊合金^[5]的性能. 该钎料在铸态及热处理后的金相组织如图 3 所示. 由图可见, 铸态时呈粗大枝晶状组织 (图 3a),

表 1 铜基合金钎料的力学性能

Table 1 Mechanical property of Cu-based brazing alloy

Heat treatment condition	Tensile strength MPa	Elongation %	Hardness HV ₁
As-cast	290—369	44	219
Solution 890 °C, 2 h	514	40	232
Aging 430 °C, 24 h	653	48	327
Aging 430 °C, 48 h	762	52	392
Aging 430 °C, 72 h	847—1200	55	460

高温固溶处理后为等轴晶粒组织 (图 3b), 时效后 Cu 固溶体中析出了较为均匀的弥散相 (图 3c). 弥散相高倍形貌像见图 3d, 能谱成分测定见表 2, 尺寸较小的为 MnNi 型化合物, 尺寸较大的为 Cr 相.

2.2 复合覆层组织与性能

使用本文研制的铜合金钎料, 通过钎焊法制备的复合覆层具有良好的综合性能, 尤其具有较高的硬度. 覆层抗拉强度大于 200 MPa, 抗剪切强度大于 2000 MPa, 显微硬度 HV₁(α -Cu 固溶体的硬度) 和宏观硬度 HRC(复合覆层的平均硬度) 分别为 453—681 和 50—55, 覆层与铜母体之间的结合强度高达 500 MPa 以上. 覆层上述的优良性能是由其显微组织决定的.

该复合覆层横截面的 SEM 照片如图 4 所示. 可以

看出, WC 硬质颗粒相在覆层中均匀分布, 体积分数可高达 54%; 复合层与母材铸钢间的结合是通过一个宽度约 50 μm 的过渡区域实现的, 其 EDS 分析结果见图 5.

复合层中的 W 和 Si 等元素及钢基体中的 Fe 元素分别发生了明显的相互扩散, 深度可达 500 μm 甚至更深; 复合覆层与钢基体之间的结合界面是扩散型的, 因此, 其结合强度较高. 此外, 在复合覆层形成和其后热处理过程中, 由于发生了 WC 颗粒的表面局部溶解反应和随后 W 在其周围基体中的迁移, 从而在一定程度上改变了 WC 硬质相及其周围基体的化学成分.

复合覆层的 XRD 谱如图 6 所示. 结合弥散相成分的 EDS 分析结果, 证实复合覆层中除 α -Cu 固溶体与 WC 外存在 α -Cr 及 MnNi 化合物两种弥散相. 由于复合覆层中的弥散相能提高基体的强度和韧性, 在磨损过程中继 WC 之后起着“第二道抗磨作用”, 使基体合金的优先磨损程度大为降低, 加之合金元素的扩散改变了硬质相 / 基体的界面性质, 形成强的反应性结合, 因此铜钎焊合金基体对 WC 颗粒起着较强的支持作用, 从而使 WC 颗粒能更好地发挥其优异的抗磨能力.

复合覆层和对比材料 30MnSiTi 低合金钢试样在冲蚀磨损条件下的磨损曲线如图 7 所示. 由于复合覆层中起浸润作用的铜合金基体相对于 WC 颗粒相的耐磨性较差, 而冲蚀实验中所用刚玉磨粒相对于铜合金基体又为硬

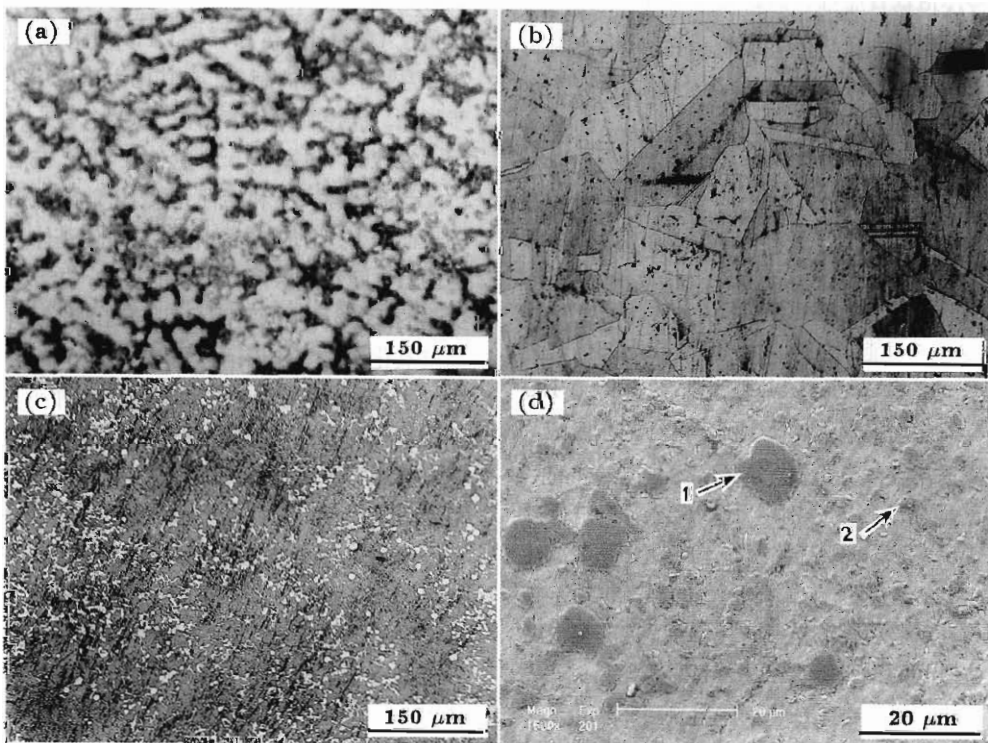


图 3 铜基合金钎料的金相组织

Fig.3 Microstructures of copper-based brazing alloy

- (a) OM, as-cast, dendrite (b) OM, solution treatment (890 °C, 2 h), equiaxed grain
(c) OM, aging treatment (430 °C, 72 h), dispersion-strengthened solid solution
(d) SEM, aging treatment (430 °C, 72 h), precipitates 1 and 2 used for EDS analysis

表 2 铜基钎合金中弥散相的 EDS 结果

Table 2 EDS analysis results of precipitated phases in Fig.3d

(mass fraction, %)							
Phase	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1	7.31	5.73	66.51	4.33	4.68	4.21	2.00
2	5.51	0.64	1.62	20.43	2.09	22.60	42.39

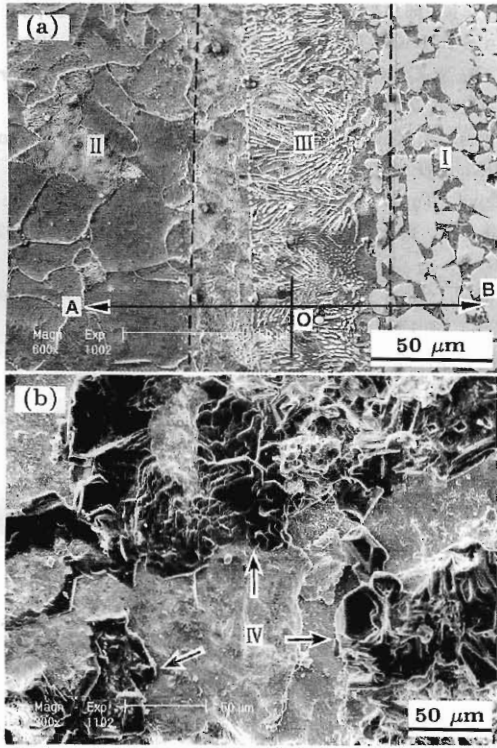


图 4 复合覆层横截面的 SEM 像

Fig.4 SEM images of the cross-section of composite cladding

(a) low magnified, I—composite cladding, II—steel substrate, III—transition region
 (b) high magnified, WC surface melted, as shown as arrows IV

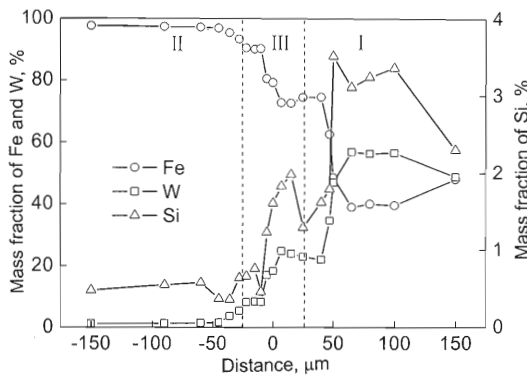


图 5 沿图 4a 中 A←0→B 线的合金元素能谱分析

Fig.5 EDS analysis of alloying elements along A←0→B line in Fig.4a

磨料。因此,复合覆层的磨损实际上是对铜(软)合金的优先切削磨损,继而引起 WC 颗粒的脱落。从图中可以看出,当复合覆层中 WC 颗粒体积分数由 25% 增大到

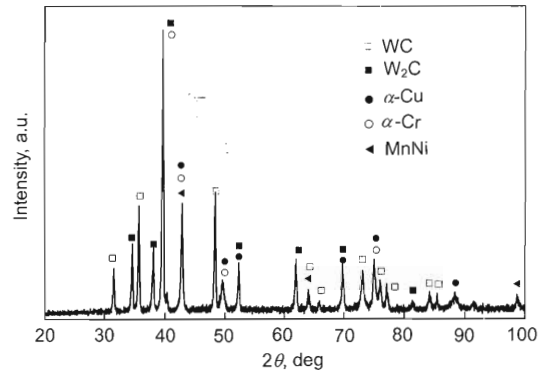


图 6 复合覆层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of composite cladding (confirmation of α-Cr phase results from Table 2)

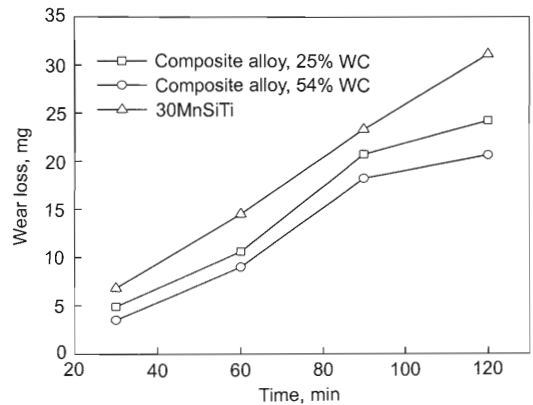


图 7 复合覆层和 30MnSiTi 马氏体低合金钢冲蚀磨损的比较

Fig.7 Comparison of impingement corrosion wear losses between composite claddings and martensitic low-alloying steel (30MnSiTi)

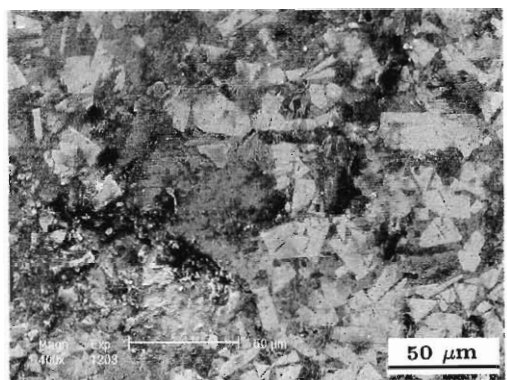


图 8 复合覆层冲蚀磨损的 SEM 形貌

Fig.8 SEM worn morphology of composite cladding with 54%WC under impingement corrosion for 1 h

54% 时,其磨损量降低。这是由于当 WC 颗粒体积分数在适当范围内增加时, WC 颗粒表面熔化形成的扩散区在基体合金中呈连续分布,增加了基体合金的硬度;而且由于颗粒之间的间隙相对较小,磨粒不易侵入软合金基体。与低合金钢 30MnSiTi 相比,复合覆层材料的耐磨性有

较大幅度的提高,尤其在复合覆层中 WC 颗粒含量较高及冲蚀磨损时间较长时,这一差别表现得更为突出,这可能与复合覆层的特殊磨损机理有关.图 8 为复合覆层试样经 1 h 冲蚀磨损后的 SEM 照片.可以明显看到复合覆层磨损面凹凸不平的形貌,这是由于软合金基体的优先磨损引起的,而后继的软合金基体由于受到凸起且致密的 WC 颗粒的保护(阴影效应)而使 WC 颗粒不易脱落,因此复合覆层具有较高的耐磨性^[11].而低合金钢(30MnSiTi)为单一马氏体组织,主要承受切削作用和疲劳磨损,其耐磨性与硬度有关.

3 结论

(1) 研制了以 Cu 为基体、添加适量 Ni, Mn, Cr, Si 和 B 及稀土 RE 等成分的合金钎料,该钎料经 890 °C 固溶和 430 °C 时效处理后,具有高的硬度(HV 460)和抗拉强度(最大 1200 MPa),优于已有 CuZn 系和 CuMnNi 系合金钎料.

(2) 复合覆层由 α -Cu 固溶体、 α -Cr 相与 MnNi 化合物弥散相及 WC 硬质相组成,WC 硬质相与 Cu 钎焊合金基体及覆层与钢母体之间均形成了扩散反应型结合界面,且界面冶金结合致密.

(3) 复合覆层具有远优于 30MnSiTi 低合金钢的耐磨性.与单相组织低合金钢不同,具有复相组织的复合覆层在磨损过程中,由于受到 WC 颗粒“阴影效应”的保护,其后续磨损速度大大减缓,当磨损时间较长及复合覆层中

WC 颗粒含量较高时,这种情形更为明显.

感谢大连新重表面工程有限公司各位同志的帮助.

参考文献

- [1] Ren L Q, Qiu X M, Li J Q, Xu D S. *J Funct Mater*, 2000; 31: 313
(任露泉, 邱小明, 李建桥, 徐德生. 功能材料, 2000; 31: 313)
- [2] Lu S P, Kwon O Y, Guo Y. *Wear*, 2003; 254: 421
- [3] Zhou X, Qu G H, Zhou J Y, Wang X W. *J Mater Process Technol*, 2005; 168: 280
- [4] Uzktut M, Köksal N S, Ünlü B S. *J Mater Process Technol*, 2005; 169: 409
- [5] Pan L, Tao J, Wu S Q, Chen F. *Tribology*, 2002; 22: 10
(潘 蕾, 陶 杰, 吴申庆, 陈 锋. 摩擦学学报, 2002; 22: 10)
- [6] Pan L, Chen F, Tao J, Wu S Q. *Acta Mater Comp Sin*, 2002; 19(4): 114
(潘 蕾, 陈 锋, 陶 杰, 吴申庆. 复合材料学报, 2002; 19(4): 114)
- [7] Lu S P, Kwon O Y. *Surf Coat Technol*, 2002; 153: 40
- [8] Lee W B, Kwon B D, Jung S B. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2006; 24: 215
- [9] Chiu K Y, Cheng F T, Man H C. *Mater Sci Eng*, 2005; A407: 273
- [10] Wang Z P, Wang H X, Di T. *Aeronaut Manuf Technol*, 2003; (11): 33
(王忠平, 王红霞, 邸 彤. 航空制造技术, 2003; (11): 33)
- [11] Deshpande P K, Lin R Y. *Mater Sci Eng*, 2006; A418: 137