

感应加热金刚石/镍基复合涂层微观组织与性能

司浩¹, 秦建^{1,2}, 钟素娟¹, 龙伟民¹, 路全彬¹, 沈元勋¹

(1. 郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

(2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用感应加热的方式, 在 65Mn 钢基体表面制备了金刚石质量分数为 10% 的复合镍基涂层, 利用 SEM、EPMA、XRD 对钎涂接头的微观组织和相组成进行了分析, 研究了感应钎涂中金刚石/钎料界面的元素扩散机制和形成机制。并利用干砂橡胶轮磨损试验机测试了涂层的耐磨性能, 分析了金刚石/镍基涂层的耐磨增强机制。结果表明, 钎涂层中钎料合金物相主要为 Ni_4B_3 、(Ni, Fe) 固溶体、 Ni_3Si_2 、CrB; 金刚石与钎料合金发生了冶金反应, 金刚石/钎料合金界面的 C 元素分布促使金刚石表面出现了双层碳化物结构, 分别为金刚石侧的 Cr_3C_2 和在 Cr_3C_2 表面生长的 Cr_7C_3 。金刚石复合涂层的耐磨性能显著优于钢基体, 涂层 60 min 磨损失重仅 0.25 g, 为钢对比试样磨损失重的 1/12, 金刚石在磨损过程中起到了阻挡犁沟扩展的作用, 涂层的失效机制为镍基合金磨损和金刚石的脱落。

关键词: 感应加热; 钎涂; 金刚石; 镍基钎料; 耐磨性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1027-09

磨损是工程领域零部件的主要失效形式, 全国每年因磨损失效造成的经济损失巨大, 改善零部件耐磨性能、提升其使用寿命一直是工程领域重要的研究课题^[1-2]。在零部件表面制备耐磨涂层是提升其耐磨性能的有效方法^[3], 钎涂技术就是其中典型的一种方法。钎涂技术是一种复合涂层制备技术^[4], 其采用钎焊的原理将硬质颗粒钎焊在工件表面, 形成硬质颗粒/钎料合金的复合涂层^[5-6]。金刚石是自然界最坚硬的材料, 相比 WC、 Cr_3C_2 和 TiC 等^[7-9]具有更为优异的耐磨性, 采用金刚石作为耐磨增强颗粒将为钎涂技术提供新思路。

但限于金刚石在大气环境下极易被氧化, 因此金刚石与钎料的冶金结合需要在真空条件下进行^[10-12], 常用的方法是真空钎焊。感应钎焊是工程应用适应性较强的方法, 近年来也逐渐在金刚石的钎焊中得到了应用^[13], 但已有的研究多是在氩气保护下进行, 如 Chattopadhyay^[14]报道了在氩气保护下使用 Ni-Cr 钎料对金刚石进行感应钎焊, 苏宏华^[15]介绍了金刚石局部超高频感应钎焊技术, 研究分析了铁氧体磁芯材料、间隙、线圈结构等因素对感应钎焊温度的影响。但上述研究多是针对单层金刚石的钎焊开展, 对于钎涂这种多层或包覆性结构还尚未涉及, 尤其在大气条件下钎涂层的组织、金刚石/钎料界面结构, 及组织与

性能的关系尚未探明, 因此有必要对界面组织、反应机制、耐磨性能和耐磨增强机制进行深入的研究。

本研究采用感应加热的方式在 65Mn 钢表面制备金刚石/镍基复合涂层, 研究接头显微组织和耐磨性能, 分析界面的元素扩散和冶金作用机制, 探明涂层的耐磨增强作用机制, 以期对感应金刚石钎涂技术的未来工程化应用提供基础数据。

1 实验

试验所用基体材料为调制态的 65Mn 钢, 试验用钎料为 Ni-Cr (以下简称 BNi-2 钎料) 合金球形粉末, 其粒径尺寸为 20~50 μm , 金刚石颗粒选用河南黄河旋风生产的金刚石破碎料, 其粒径尺寸为 75~90 μm , 钎料和金刚石形貌如图 1 所示, 65Mn 钢基体和钎料化学成分如表 1 所示。预先将 65Mn 钢加工成 75 mm×25 mm×12 mm 的长块状试样, 试样表面做喷砂处理去除氧化膜与油污, 并用乙醇超声清洗后烘干备用。使用电子天平, 按照金刚石与 Ni-Cr 合金质量比 1:9 的配比混合, 随后使用行星混料机混合均匀。将混合均匀的粉末通过胶水制成粘带状并铺置在试样表面, 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 备用。

采用 RAG-15 高频感应焊机开展钎涂试验, 将预制好涂层的试样按图 2 所示固定在基体上。钎焊时连

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 国家自然科学基金 (U2004186)

作者简介: 司浩, 男, 1995 年生, 硕士生, 郑州机械研究所有限公司新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001, E-mail: sihaodlut@163.com

续按动开关使试样缓慢升温，待涂层温度达到 1050 ℃时钎料熔化，随后间歇加热保温 10 s，随后关闭电源，涂层自然冷却至室温。

通过水切割在钎涂试样上切取金相试样块，使用不同目数的碳化硅砂纸逐级对试样进行打磨，然后采用粒度为 0.5 μm 的金刚石抛光膏进行抛光，最后使用腐蚀剂 (HF:HNO₃=1:3) 对试样进行腐蚀。采用体式显微镜对焊后试样截面形貌进行观察，使用飞纳 Phenom-XL 台式扫描电镜观察涂层与钢基体界面显微组织，借助扫描电镜的能谱分析和 EPMA-8050G 型电子探针分别对颗粒相成分进行分析，同时借助 XPERTPRO 型 X 射线衍射仪分析物相组成。磨损试验依照 JBT-7705-16995 标准开展，将钎涂试样在 MLG-130 干砂橡胶轮磨损试验机上进行耐磨性试验，对磨盘材料为邵氏硬度 60 的橡胶轮，磨料为通过筛孔尺寸为 0.180~0.250 mm 的石英砂，试验中顺时针旋转的橡胶轮带动石英砂对复合涂层进行磨损，图 3 为磨损试验示意图。试验参数如表 2 所示。试验先预磨 5 min 后使涂层表面受力均匀，使用无水乙醇超声清洗后对预磨试样进行称重，随后开始正式磨损阶段，每间隔 10 min 对试样清洗烘干称重，用万分之一天平称量出磨损前后的质量差值，磨损 1 h 后用扫描电镜分别观察试件磨损形貌。

2 实验结果

2.1 钎涂层成形性分析

图 4 为钎涂层与钢基体界面扫描电镜形貌，从界面结合情况来看，钎料与钢基体结合紧密，没有发现显微裂纹和气孔等缺陷。钎料合金与钢基体的元素发

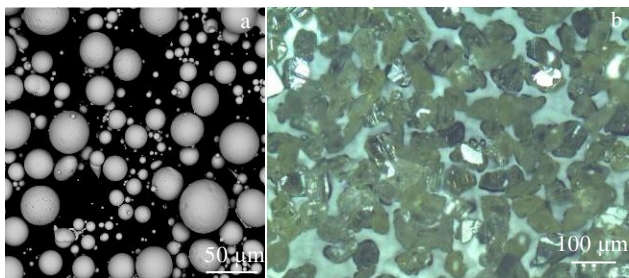


图 1 试验用钎料合金粉末和金刚石粉末形貌

Fig.1 Morphologies of brazing filler (a) and diamond (b) powders

表 1 65Mn 钢及 BNi-2 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of 65Mn steel and BNi-2 (ω/%)

Element	Si	Cr	B	Fe	Ni	C	Mn	Si	P	S
65Mn	-	-	-	Bal.	-	0.68	1.12	0.31	0.020	0.011
BNi-2	4.5	7.0	3.1	3.0	Bal.	-	-	-	-	-

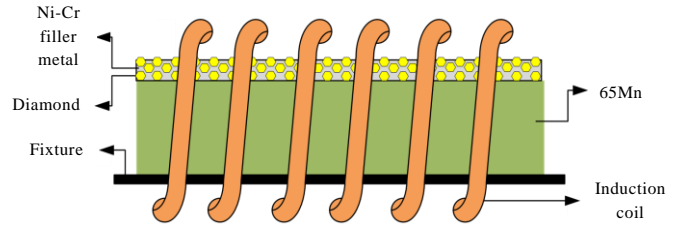


图 2 钎焊试样示意图

Fig.2 Schematic diagram of brazing sample

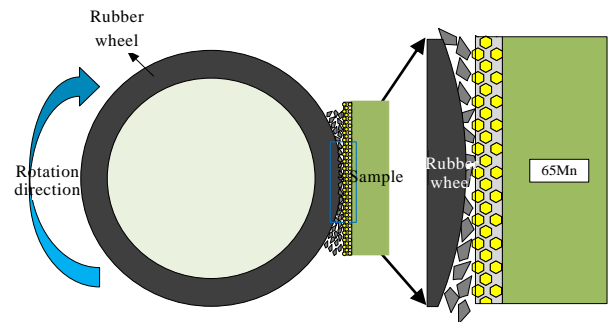


图 3 钎焊金刚石涂层的抗磨粒磨损试验示意图

Fig.3 Schematic diagram of wear resistance mechanism of brazed diamond coating

表 2 抗磨粒磨损试验参数

Table 2 Abrasion resistance test parameters

Load, F/N	Rotate speed, V/r min ⁻¹	Pre-grinding time, t ₁ /min	Wear time, t ₂ /min	Abrasive flow rate, V _m /g min ⁻¹
70	200	5	60	200

生了相互扩散，形成一条约 20 μm 的反应扩散层，证明钎涂层与钢基体形成了良好的冶金结合，保证了钎涂层与基体的结合强度。使用能谱分析对图 4a 中的虚线位置进行 EDS 主元素线扫描测试，测试结果如图 4b 所示。钎涂过程中在钢基体与钎料合金界面发生了 Ni、Fe、Si、B 元素的扩散，从各元素的变化趋势上看，钢基体中的 Fe 元素向钎料合金中扩散，钎料合金中的 Ni、B、Si 元素向钢基体中发生了扩散，其中 B、Si 元素主要以间隙原子的形式向钢中扩散^[16]，Ni、Fe 元素由于原子半径接近，相互扩散形成了镍固溶体，钎料合金/钢基体界面的元素扩散情况与大多数的 BNi-2 钎焊钢的研究成果一致^[17-18]。

2.2 钎料合金的凝固组织

采用 EPMA-8050G 电子探针针对涂层中远离金刚石位置的钎料合金显微组织进行观察，并对元素的分布

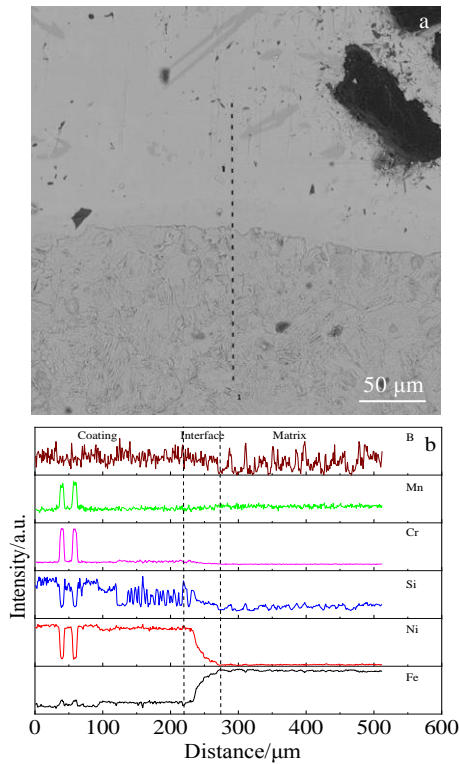


图 4 钎涂层与钢基体的结合界面 SEM 形貌及 EDS 元素线扫描
Fig.4 SEM morphology (a) and EDS element line scanning (b) of bonding interface between brazing coating and steel matrix

情况进行了面扫描分析, 其结果如图 5 和表 3 所示。从图 5 可以看出, 在钎料合金位置主要存在 5 种相结构, 分别为深灰色不规则的固溶相 (1 号位置)、黑色不规则的化合相 (2 号位置)、浅灰色的共晶相 (3 号位置)、花瓣状的化合相 (4 号位置) 和黑色六边形的

化合相 (5 号位置)。从元素分布情况来看, 1 号固溶相富含 Ni、Fe 元素, 可能为 Ni 和 Fe 元素的固溶体, 2 号化合相富含 B、Cr 元素, 可能为 B、Cr 元素的化合物, 3 号共晶相富含 Ni、Fe、B、Si 元素, 结合文献[12]推断其为 Ni_xSi_y 和 Ni_xB_x 的共晶相, 4 号花瓣相富含 Ni、Fe、B 元素, 可能为 Ni、B 的化合相^[19], 5 号位置富含 C、Cr 元素, 且形状规则, 可能为 C、Cr 元素的化合物。

为了判定钎涂层中钎料合金的具体相组成, 采用 XRD 对涂层中的相组成进行分析, 其结果如图 6 所示。从 XRD 测试结果上看, 钎涂层中主要存在金刚石、 Ni_4B_3 、 Ni_3Si_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 、CrB 和 $\alpha(Ni, Fe)$ 固溶相。在钎料合金位置并未发现小颗粒的金刚石, 表明 XRD 检测出的金刚石来自于钎涂层的金刚石颗粒。对图 5a 中的位置 1 进行 EPMA 元素定量测试发现, 位置 1 主要为 Ni、Fe 元素, 并含有少量的 Cr 元素, 结合 XRD 测试结果可判定其为 $\alpha(Ni, Fe)$ 。位置 2 主要为 Cr、B 元素, 并含有少量的镍元素, 结合 XRD 测试结果可判定其为 CrB 相。图 5a 位置 3 和位置 4 元素主要区别在于 B、Si、Fe 元素的含量, 其中位置 3 Si 元素含量 7.161%, B 元素含量为 2.261%, Fe 元素含量为 10.711%, 位置 4 Si 元素含量为 3.222%, B 元素含量为 3.718%, Fe 元素含量为 15.669%, 结合 EPMA 的元素面扫描和 XRD 结果可推断位置 4 为 Ni_4B_3 相, 位置 3 为 Ni_4B_3 和 Ni_3Si_2 的共晶相。有研究表明, 采用 BNi-2 钎料真空钎焊金刚石时, 钎料合金中会生成 Ni_3B 和 Ni_3Si 相^[12], 虽然与本研究获得的相不一致, 但这可能是由于在感应钎涂过程中加热速度较快, 部分合金元素来不及充分扩散, 导致局部位置 B、Si

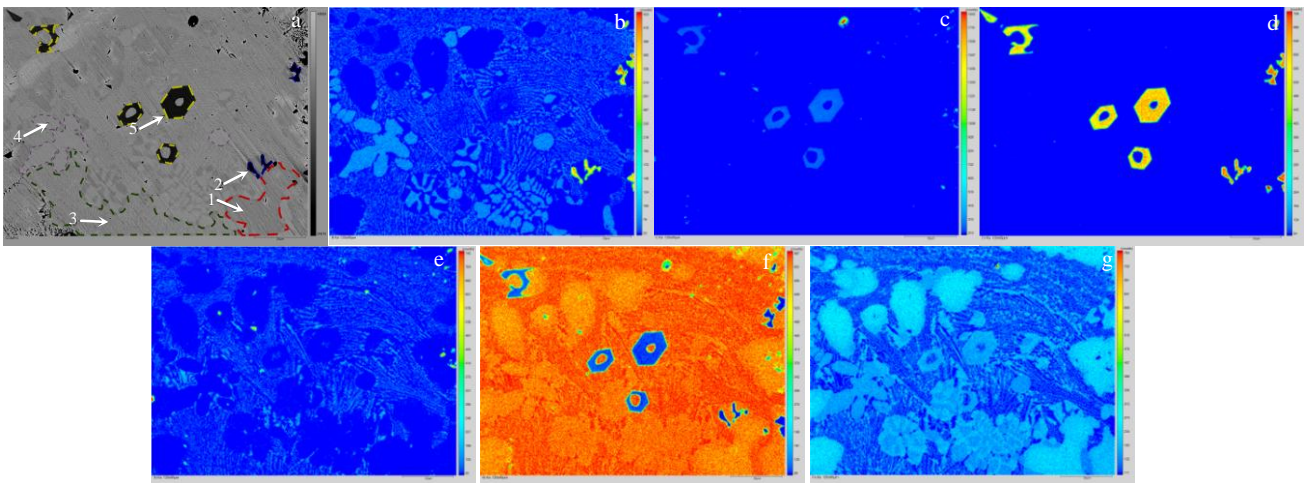


图 5 钎料合金形貌及 EPMA 元素面分布
Fig.5 Morphology (a) and EPMA element mappings of B (b), C (c), Cr (d), Si (e), Ni (f), and Fe (g) for filler alloy

表 3 图 5a 中不同位置的 EPMA 分析结果

Table 3 EPMA analysis results of different marked positions in Fig.5a (wt%)

Position	Ni	Fe	Cr	Si	B	C
1	64.84	30.66	4.50	-	-	-
2	3.6	0.6	76.5	0.2	19.1	-
3	72.544	10.711	2.612	7.161	2.261	0.702
4	72.970	15.669	3.682	3.222	3.718	0.740
5	14.275	19.306	56.598	0.517	1.605	7.699

元素的富集所致。位置 5 主要由 Cr、C 元素组成，表明该物相是金刚石与钎料合金的产物，从 XRD 分析结果上看其可能为 Cr₃C₂ 或 Cr₇C₃，结合 EPMA 测试结果和文献[20]中关于 Cr₇C₃ 具有六边形空心柱状形貌的描述，推断其更可能是 Cr₇C₃，其具体的物相判定将在下一节中详述。

2.3 钎料合金/金刚石的界面微观结构

图 7 为钎涂层中金刚石/钎料界面的显微形貌以及采用 EPMA 测试的元素面分布情况。从图 7a 中可以看出，在金刚石与钎料合金的界面位置生成了块状的化合相，表明金刚石与钎料合金发生了冶金结合，结合 B 元素和 Cr 元素的面分布可以看出，化合物主要为 C、Cr 元素，表明钎涂过程中钎料与金刚石结合主要是依靠 Cr 元素与 C 元素的反应，这与以往的金刚石钎焊研究获得的结果是相一致的^[12,19]，结合图 6 的 XRD 分析测试结果，可证明金刚石与钎料合金的生成产物为 Cr₃C₂ 和 Cr₇C₃，但其具体的分布形式有待进一步的分析确定。

为了揭示金刚石与钎料合金的界面微观结构，采用王水对金刚石钎涂层进行了溶解，对溶解后的金刚石

进行了显微形貌、EPMA 元素定量和 XRD 物相分析。

图 8 为王水溶解后的金刚石形貌及局部放大形貌。从图 8 中可以看出，在金刚石周围生成了致密的碳化物，局部放大后可以观察到金刚石表面具有双层结构，生成的碳化物有 2 种形貌（图 8b），分别为附着在金刚石表面的细小碳化物（图 8b 中的位置 1、位置 2）和外表面规则的柱状产物（图 8b 中的位置 3、位置 4），对图 8b 的 EPMA 定量分析结果见表 4。由图 9 中的 XRD 分析测试结果表明金刚石表面生成的碳化物为 Cr₃C₂ 和 Cr₇C₃，结合表 4 的 EPMA 定量分析结果可判定金刚石表面附着的碳化物为 Cr₃C₂，规则的柱状碳化物为 Cr₇C₃，同时也表明图 5a 中的位置 5 为 Cr₇C₃，之所以出现图 5a 中的形貌是因为在使用水射流对试样进行切割时沿碳化物横截面切断的缘故，同时也反应了 Cr₇C₃ 化合物在钎涂层中尺寸较大，由于 Cr₇C₃ 硬度较高^[21]，这对涂层耐磨性的提升有积极的影响。

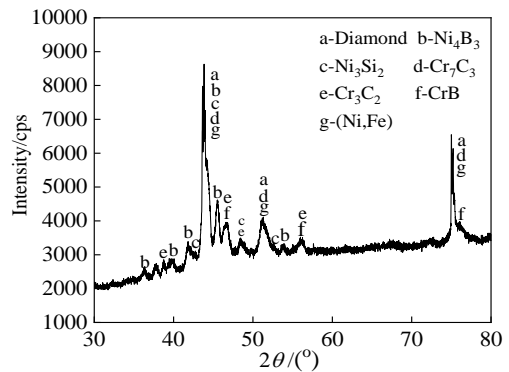


图 6 钎涂层 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of brazing coating

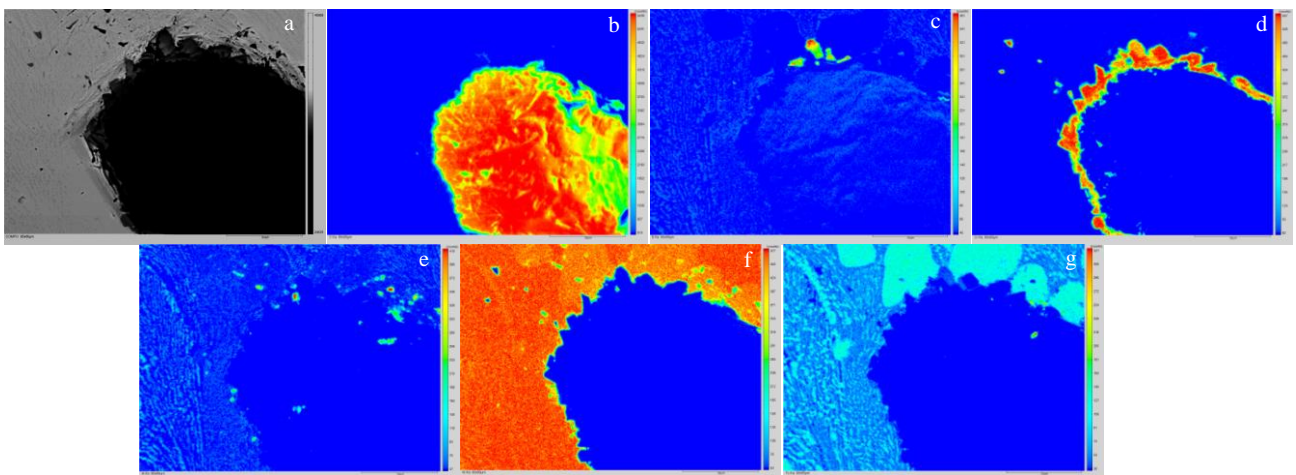


图 7 金刚石/钎料合金界面形貌及 EPMA 元素面分布

Fig.7 Morphology (a) and EPMA element mappings of B (b), C (c), Cr (d), Si (e), Ni (f), and Fe (g) for diamond/filler alloy interface

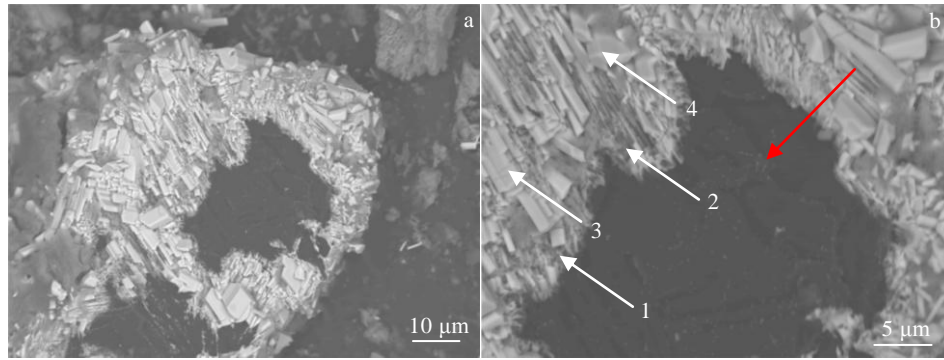


图 8 王水溶解后的金刚石形貌与局部放大形貌

Fig.8 Morphology of diamond after aqua regia solution (a) and local amplification morphology (b)

表 4 图 8b 中不同标记位置的 EPMA 分析结果

Table 4 EPMA analysis results of different marked positions in Fig.8b (wt%)

Position	C	B	Si	Cr	Fe	Ni
1	32.57	3.36	3.37	59.63	0.5	0.57
2	41.48	-	0.28	56.63	0.45	1.16
3	16.17	0.41	0.17	79.45	1.86	1.94
4	17.51	1.6	0.36	76.42	1.89	2.22

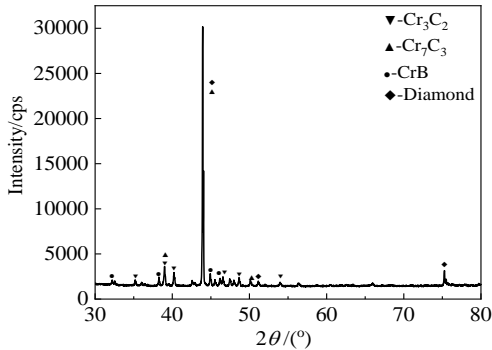


图 9 腐蚀后金刚石 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of corroded diamond

钎涂过程中金刚石与钎料合金的 Cr 元素将按照式(1)和式(2)进行,已有的文献表明^[22-23],金刚石在钎焊过程中,由于受到钎料中 Ni、Fe 等触媒元素的影响,金刚石表面会首先发生石墨化,随后石墨形式的 C 原子与活性 Cr 元素发生反应。Cr 与石墨原子在界面反应生成 Cr₃C₂ 的 Gibbs 生成自由能按照式(3)计算, Cr 与石墨原子在界面反应生成 Cr₇C₃ 的 Gibbs 生成自由能按照式(4)计算^[24-26]。从热力学角度来看,在一定温度下,式(1)和式(2)的反应均为自发反应,形成能的计算值表明 Cr₇C₃ 会优先于 Cr₃C₂ 形成,但这与本研究的试验结果和前期的报道结果不一致^[27-28]。对图 8b 中的

红色箭头进行 EPMA 线扫描分析(图 10)发现在金刚石附近的 C 元素出现了明显的浓度变化,在金刚石附近 C 元素浓度较高,这与之前的报道是一致的^[29],表明在钎涂过程中金刚石/钎料界面处 C 元素的浓度高低影响了 Cr₃C₂ 和 Cr₇C₃ 的形成^[29-30]。



$$\Delta G_T^0 = -68552 - 18.4T (\pm 1200) \text{ J/mol} \quad (3)$$

$$\Delta G_T^0 = -153600 - 32.7T (\pm 2000) \text{ J/mol} \quad (4)$$

2.4 金刚石涂层耐磨性能

图 11 为金刚石钎涂层的耐磨性能测试结果,为了体现金刚石在涂层中的耐磨增强作用,还对单独钢基体、钢基体钎涂 BNi-2 的涂层进行了测试。从图 11 中可以看出,钢基体、BNi-2 涂层以及金刚石/BNi-2 的钎涂层的磨损失重与时间呈现出较为明显的线性关系,随着磨损时间的延长,磨损失重逐渐加大。其中金刚石/BNi-2 钎涂层的磨损斜率最低,其次是 BNi-2 涂层,斜率最高的为钢基体,说明金刚石/BNi-2 涂层的耐磨性能最好。3 组试样在磨损 60 min 后,金刚石/BNi-2 涂层失重仅为 0.25 g, BNi-2 涂层磨损失重 2.6 g, 钢基体磨损失重 3 g, 金刚石/BNi-2 涂层失重量仅为钢基体的 1/12, 耐磨性能提升约 12 倍。单独 BNi-2 涂层对钢基体的耐磨性能有改善效果,但失重数值仅减少 0.4 g, 耐磨性能提升幅度不大,这充分显示了金刚石在钎涂层中的耐磨增强作用效果。

3 讨论

3.1 钎涂过程物相的生长机制

根据 2.2 节关于钎料合金的物相组成分布,结合 2.3 节金刚石/钎料合金界面碳化物的生长行为,充分考虑 BNi-2 钎料合金在钎涂过程中的微观组织转变,进一步探讨金刚石/BNi-2 在钎涂过程中的物相生长机制。整个钎涂的反应过程如图 12 所示。在钎焊反应之

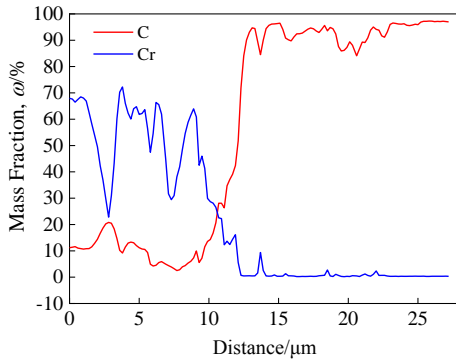


图 10 沿图 8b 的金刚石/钎料合金界面 EPMA 元素线扫描分析
Fig.10 EPMA element line scanning analysis along red arrow of diamond/filler alloy in Fig.8b

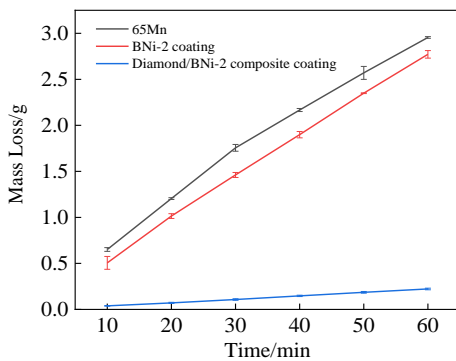


图 11 涂层磨粒磨损后质量损失对比
Fig.11 Comparisons of mass loss of coating after abrasive wear

前, 金刚石微粒和 BNi-2 钎料合金粉末在室温下接触。随着温度的升高, 在 700 °C 下催化 Ni 元素的存在会引发金刚石的快速石墨化^[31-32], 这会导致 BNi-2 钎料熔化之前形成碳层, 如图 12b 所示。当钎焊温度继续提高至 960 °C 左右时, BNi-2 合金粉末逐渐熔化为液态 Ni-B 共晶相和难熔 Ni-Cr 固溶相^[33-35], 由于 Ni-Cr 固溶相的熔点高于 Ni-B 共晶相, Cr 原子将逐渐从 Ni-Cr 颗粒中溶解, 并在液态基体中迁移, 在金刚石和填充合金界面处发生反应, 钎料也逐渐全部转变成液态, 如图 12c 所示。在钎焊反应开始阶段, 大部分 Cr 原子被困在 Ni-Cr 固溶相中, Cr 供给界面反应区受到限制。同时由于在 Ni 元素的催化作用下, 金刚石向石墨相的转变在低于 Ni-B 的共晶温度就开始了。这意味着在液态 Cr 原子出现之前, 石墨化金刚石便可向液相中提供 C 原子。因此, 在 C 和 Cr 原子过饱和和界面区, 局部 C 浓度很高, 富 C 的 Cr₃C₂ 相首先在石墨化的位置沉淀形成, 如图 12d 所示。由于 Cr₃C₂ 碳化物的形核非常迅速。Cr₃C₂ 晶粒的析出阻碍了 C 原子向

外的扩散, 从而降低了 Cr₃C₂ 和 Cr₇C₃ 界面的局部 C 浓度。此外, 有研究表明^[36-37], Cr₃C₂ 向金刚石的生长困难, 因为在 Cr₃C₂ 中 C 的扩散速度比 Cr 快。综上可以分析出, 由于 C 原子供应限制与 Cr₃C₂ 晶粒中 C 的快速扩散速度 2 种有利条件, 促进了 Cr₇C₃ 的生长。钎料全部转变成液态后, 感应电源将停止加热, 钎料将开始进入冷却凝固过程中, 随着钎料合金温度的降低, 富镍面心立方固溶体从作为初相的液体中形成, 发生 L→fcc (镍固溶体) +Ni₄B₃+CrB 三元共晶转变^[19,38], 如图 12e 所示, 同时钎料合金中的 Cr 元素进一步向金刚石侧扩散, 促使 Cr₇C₃ 进一步长大。温度继续下降, 在共晶相中 Si 元素相对富集的位置析出 Ni₃Si₂ 相^[38], 如图 12f 所示。

3.2 金刚石增强耐磨性能机制分析

图 13 为金刚石钎涂层在磨粒磨损试验后的磨痕形貌。从图 13 中可以看出, 在磨粒的磨损作用下, 涂层中的钎料合金优先被磨掉, 随着磨损过程的加剧, 金刚石逐渐地裸露在外, 钎料合金对金刚石的把持力逐渐减小, 随后因把持力不足而脱落 (图 13a 中位置 2), 同时也有少量的金刚石因为破碎而脱落 (图 13a 中位置 1)。从图 13b 中金刚石附近的放大磨损形貌可以看出, 在金刚石附近有典型的磨损犁沟出现, 但犁沟的方向并不一致, 与文献[39]中的钢基体磨损形貌形成了较为明显的对比, 这主要是因为钎涂层中除金刚石以外, 还生成了 Ni₄B₃、Ni₃Si₂、CrB、Cr₇C₃、Cr₃C₂ 等高硬的化合相, 且分布并不均一, 这些强化相不仅提高了涂层的硬度^[40], 也改变了涂层在磨损过程中的犁沟方向, 从而提升了涂层的耐磨性, 但从图 11 中关于 BNi-2 的耐磨性能测试结果来看, 单独的 BNi-2 涂层耐磨性能提升幅度并不大, 涂层耐磨性能的提高主要源自于金刚石的加入。从图 13b 中可以发现, 金刚石和界面位置的 Cr₇C₃ 均阻挡了犁沟的扩展, 由于钎涂层中金刚石颗粒较多, 反应生成的 Cr₇C₃ 也很多, 因此对涂层的耐磨性能提升起到了主要的作用。涂层磨损过程可按照图 14 描述, 在磨损的初期 (图 14a), 金刚石、Cr₇C₃ 与钢基体处于同一水平面, 在磨损时同时接触磨料。磨料在钢基体上产生切削和塑变效应, 并从这些硬质相表面划过。随着磨损的不断进行, 较软的钎料合金被优先去除, 基体发生凹陷, 在磨料作用下涂层将出现局部的塑性变形微区, 划痕将变得光滑, 而金刚石和 Cr₇C₃ 将突出基体表面, 涂层再被继续磨损时, 磨料将优先与金刚石和 Cr₇C₃ 接触, 导致基体与磨料接触几率减小, 基体得以保护, 磨损量降低 (图 14b)。随着磨损时间的延长, 一方面涂层对金刚石的把持力逐渐较小, 另一方面金刚石和碳化物接

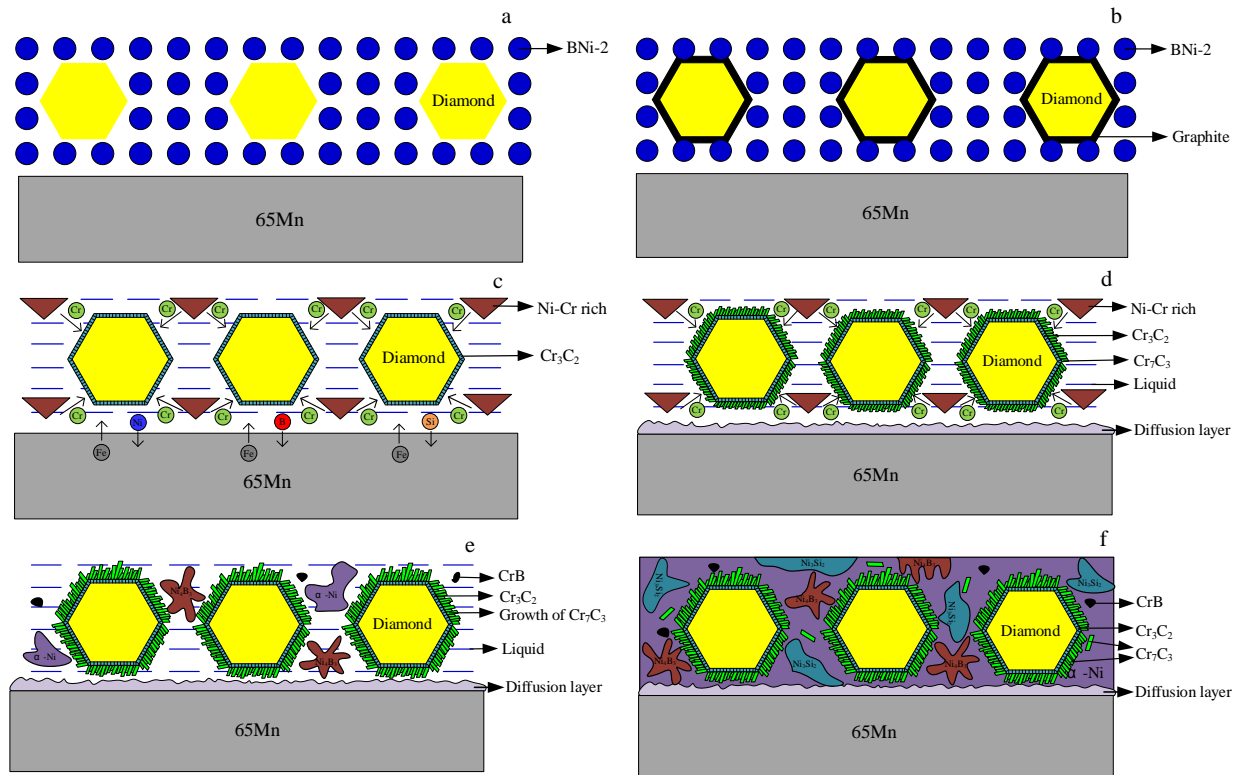


图 12 金刚石钎涂反应过程图

Fig.12 Diamond brazing reaction process diagram

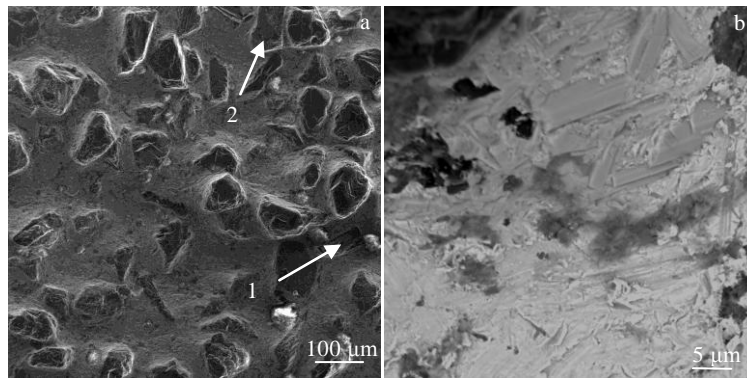


图 13 钎涂层磨损后形貌与磨损微区形貌

Fig.13 Morphologies of brazing coating after wear (a) and wear microzone (b)

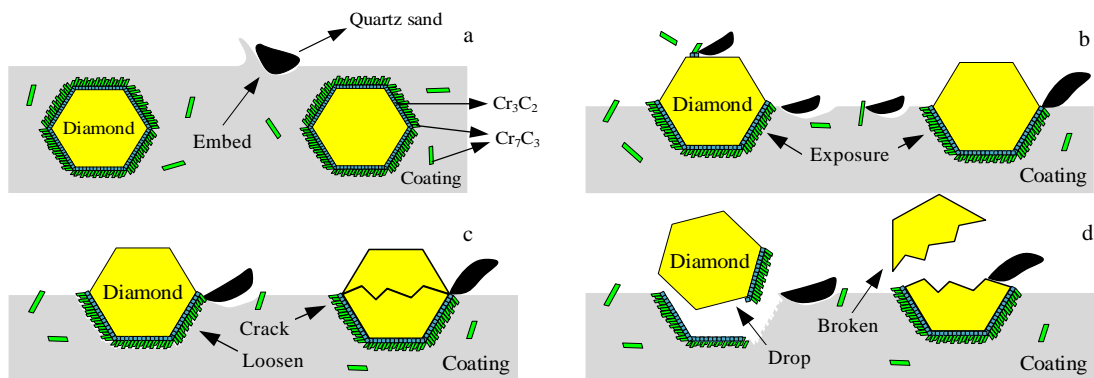


图 14 钎涂层磨损过程示意图

Fig.14 Schematic diagrams of wear process of brazing coating

触磨粒的几率增加,磨料会对金刚石产生微切削作用,部分金刚石会被磨料压碎、脱落, Cr_7C_3 也会产生微观切削和微观犁削(图 14c)。随着磨损的继续进行,金刚石和 Cr_7C_3 颗粒发生脱落(图 14d),磨损将继续沿钎料合金位置进行,但磨损到一定程度之后又会遇到新的金刚石和碳化物,整个磨损过程将按照上述过程往复进行。

4 结 论

1) 采用感应热源制备的金刚石/BNi-2 复合钎料层与钢基体实现了冶金结合, Ni、Fe、Si、B 元素在涂层与界面位置发生了扩散,形成了一条约 20 μm 的反应界面,保证了涂层与基体的结合强度。

2) 钎涂层中钎料合金物相主要为 Ni_4B_3 、(Ni, Fe) 固溶体、 Ni_3Si_2 、CrB; 金刚石与钎料合金发生了冶金反应,金刚石/钎料合金界面的 C 元素分布促使金刚石表面出现了双层碳化物结构,分别为附着于金刚石表面的 Cr_3C_2 和在 Cr_3C_2 表面生长的 Cr_7C_3 。

3) 金刚石/BNi-2 复合涂层的耐磨性远高于 65Mn 钢,耐磨性能提升约 12 倍,金刚石和生成的 Cr_7C_3 起到了阻挡犁沟扩展的作用,进而提升了涂层的耐磨性。

参考文献 References

- [1] Zhang Yu(张煜), Lou Liyan(娄丽艳), Xu Qinglong(徐庆龙) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(11): 1530
- [2] Liu Qiang(刘强), Lin Naiming(林乃明), Zou Jiaojuan(邹娟) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(5): 41
- [3] Liu J, Yang S, Xia W S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 654: 63
- [4] Berger L M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 49: 350
- [5] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). *Handbook of Brazing and Soldering*(钎焊手册)[M]. Beijing: China Machine Press, 2017: 582
- [6] Sekulic D P. *Advances in Brazing*[M]. UK: Woodhead Publishing, 2013: 472
- [7] Cao Jinlong(曹金龙), Yang Xuefeng(杨学峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 611
- [8] Lu S P, Kwon O Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 153(1): 40
- [9] Chen Cuixin(陈翠欣), Zhao Xiangdong(赵向东), Zhao Lin(赵琳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1388
- [10] Buhl S, Leinenbach C, Spolenak R et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 30(1): 16
- [11] Lu Jinbin(卢金斌), Xu Jiuhua(徐九华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 642
- [12] Mukhopadhyay P, Ghosh A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 236
- [13] Li Qilin(李奇林), Su Honghua(苏宏华), Xu Jiuhua(徐九华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3250
- [14] Chattopadhyay A K, Chollet L, Hintermann H E. *Surface and Coatings Technology*[J], 1991, 45(1): 293
- [15] Su Honghua(苏宏华), Li Qilin(李奇林), Xu Jiuhua(徐九华) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2012, 33(12): 13
- [16] Pei Chong(裴冲), Wu Xin(吴欣), Cheng Yaoyong(程耀永) et al. *Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2020, 50(9): 268
- [17] Sun Yuan(孙元), Zhao Xu(赵旭), Su Jin(苏瑾) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2020, 41(7): 32
- [18] Yang Feng(杨峰), Shi Ruihu(石瑞虎), Zhou Xincheng(周新生) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2017, 42(1): 104
- [19] Ohsasa K, Narita T, Shinmura T. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1999, 20(3): 199
- [20] Lu Jinbin(卢金斌), Zhang Wangxi(张旺玺), Zhang Lei(张雷) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2014, 50(4): 80
- [21] Qin Jian(秦建), Long Weimin(龙伟民), Lu Quanbin(路全斌) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(S2): 457
- [22] Chen Y, Xu H J, Fu Y C et al. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*[J], 2008, 25(4): 248
- [23] Li W S, Zhang J, Dong H F et al. *Chinese Physics B*[J], 2013, 22(1): 524
- [24] Kulkarni A D, Worrell W L. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3: 2363
- [25] Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*[M]. New York: Academic Press, 1980
- [26] Ernst F, Michal G M, Kahn H et al. In: Venugopalan K, Wu M eds. *Medical Device Materials III*[M]. Ohio: ASM International, Materials Park, 2006: 27
- [27] Chattopadhyay A K, Chollet L, Hintermann H E. *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26: 5093
- [28] Duan D Z, Xiao B, Wang W et al. *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2015, 644: 626
- [29] Huang S F, Tsai H L, Lin S T. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2004, 84: 251
- [30] Wang C Y, Zhou Y M, Zhang F L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476: 884
- [31] Yudasaka M, Tasaka K, Kikuchi R *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 81: 7623
- [32] Yudasaka M, Kikuchi R. *Supercarbon Synthesis, Properties Applications*[M]. Berlin: Springer, 1988: 99
- [33] Raju S, Kumar N S A, Jeyaganesh B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 440: 173
- [34] Yang Xi(杨希), Liu Feng(刘峰), Xu Junfeng(许军峰) *et al.* *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2010, 31(4): 411
- [35] Okamoto H. *Phase Diagrams of Dilute Binary Alloys*[M]. Ohio: ASM International, 2002
- [36] Hodaj F, Dezellus O, Barbier J N *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42: 8071
- [37] Yang L L, Shen P, Lin Q L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257: 6276
- [38] Ruiz-Vargas J, Siredey-Schwaller N, Gey N *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213: 20
- [39] Tian Jinglai(田景来). *In Situ Preparation and Abrasive Wear Resistance Research on Chromium Carbide Particles Reinforced Iron Matrix Composites(碳化铬颗粒增强铁基复合材料的原位制备与磨粒磨损性能研究)*[D]. Xian: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014
- [40] Badini C, Gianoglio C, Pradelli G. *Surface and Coatings Technology*[J], 1987, 30(2): 157

Microstructure and Properties of Diamond/Ni-Based Composite Coating by Induction Heating

Si Hao¹, Qin Jian^{1,2}, Zhong Sujuan¹, Long Weimin¹, Lu Quanbin¹, Shen Yuanxun¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A composite Ni-based coating with diamond mass fraction of 10% was prepared on the surface of 65Mn steel by induction heating. The microstructure and phase composition of the brazing joint were analyzed by SEM, EPMA and XRD. The element diffusion mechanism and formation mechanism of diamond/filler interface in induction brazing were studied. The wear resistance of the coating was tested by dry sand rubber wheel wear tester, and the wear resistance enhancement mechanism of diamond/Ni-based coating was analyzed. The results show that the main phases of filler alloy in brazing coating are Ni_4B_3 , (Ni, Fe) solid solution, Ni_3Si_2 and CrB. The diamond and the filler alloy react in metallurgy, and the distribution of C element at the interface of diamond/filler alloy causes the appearance of double layer carbide structure on diamond surface, which are Cr_3C_2 on diamond side and Cr_7C_3 on the surface of Cr_3C_2 . The wear resistance of the diamond composite coating is significantly better than that of the steel substrate. The wear mass loss of the coating is only 0.25 g in 60 min, which is 1/12 of that of the steel contrast sample. Diamond plays a role in preventing furrow expansion during the wear process, and the failure mechanism of the coating is Ni-based alloy wear and diamond shedding.

Key words: induction heating; braze coating; diamond; Ni-based filler; abrasion resistance

Corresponding author: Qin Jian, Ph. D., State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, P. R. China, E-mail: qinjianzhu@163.com