

WC-Co 系硬质合金 TIG 焊接头界面扩散分析

徐培全¹, 杨德新², 赵秀娟², 芦凤桂¹, 姚舜¹

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院 上海 200030;

2. 大连铁道学院 材料科学与工程学院, 大连 116028)

摘要: 采用 Ni-Fe-C 填充材料对 WC-30Co 硬质合金与 45 钢的钨极氩弧(TIG)焊进行了研究, 观察分析了焊接接头的组织形貌, 提出了块体界面扩散的板片模型和管道模型, 并采用板片模型对 WC-30Co 硬质合金与钢 TIG 焊焊接的 WC-30Co/焊缝界面的各元素的扩散行为进行了分析. 界面显微观察结果表明, 采用 Ni-Fe-C 合金作为填充金属获得了良好的焊接接头, 焊缝与 WC-30Co 硬质合金之间发生界面扩散, 在界面原子间机械力的作用下, 发生了牢固的冶金结合. 利用多项式进行曲线拟合, 并用 Matlab 进行计算, 可以解决焊接过程时间参数过小而无法应用板片模型的困难, 是一种可行的数据处理方法. 采用板片模型可以有效地描述界面元素的扩散行为, η 相周围基体中元素较强的扩散能力是其形成的重要原因.

关键词: 硬质合金; 钨极氩弧焊接; 界面扩散**中图分类号:** TG 422.3**文献标识码:** AInterfacial Analysis of Welding Joint Formed during
TIG Welding of WC-Co and Carbon SteelXU Pei-quan¹, YANG De-xin², ZHAO Xiu-juan², LU Feng-gui¹, YAO shun¹

(1. School of Materials Science & Eng., Shanghai Jiaotong Univ., Shanghai 200030, China;

2. School of Materials Science & Eng., Dalian Railway College, Dalian 116028)

Abstract: The welding joints of WC-30Co/45 steel were studied by using Ni-Fe-C alloys as filler metal. The plate model and tube model for analyzing the interfacial diffusion were proposed and the plate model was adopted to test the diffusion. The results show that ① Microstructures manifest that the welding joints of WC-30Co/45 steel using Ni-Fe-C alloys as filler metal is obtained. Interfacial diffusion is observed at the interface between WC-30Co/Weld, under the impact of the mechanical power for atom at interface, which causes metallurgical bonding between WC-30Co/45 steel heteroepitaxy. ② The difficulty for calculation of diffusion coefficient is solved by means of polynomial curve and Matlab software, which is a feasible data processing method. ③ Plate model is valid to describe the diffusion behavior and the power diffusion ability (in particular for Fe) is one of the most important causes for η phase formation.

Key words: cemented carbide; tungsten inert gas(TIG) welding; interfacial diffusion**收稿日期:** 2004-06-23**作者简介:** 徐培全(1978-), 男, 黑龙江宾县人, 博士生, 从事焊接材料、焊接智能化及机器视觉等方面的研究.

姚舜(联系人), 男, 教授, 博士生导师, 电话(Tel.): 021-62932557; E-mail: ys@sjtu.edu.cn.

由于硬质合金与钢之间的热膨胀系数差异较大,使得焊接接头在冷却过程中引起了很大的热应力,它们之间的异质连接面临着很大困难.特别在高温条件下,连接件极易形成空穴、裂纹和断裂等失效行为^[1,2].针对硬质合金异质连接易产生应力的问题,国内外学者对硬质合金异质连接问题进行了研究,通常集中在不加填充材料的热喷涂(离子喷涂、高能火焰喷涂和低压喷涂)或堆焊,以纯 Ni 作为填充金属或以 Ni-Fe 作为填充金属的研究上^[3~6].Mukha 等^[7]采用加入钼的烧结 Fe-Ni 薄垫片中作为中间层研究了 WC-Co/Fe-Ni/U8 钢扩散焊系统,得到了很好的效果.

钨极氩弧(TIG)焊接方法用于硬质合金异质连接方面的研究通常通过采用一定的填充金属来实现,采用纯 Ni 作为填充金属在 WC-30Co 硬质合金与钢的界面没有 η 形成,然而成本昂贵且焊缝硬度低.当采用 Ni-Fe 合金作为填充金属时,界面有 η 相形成.为降低成本,抑制有害 η 相的形成并获得优异的焊接接头,本文采用 Ni-Fe-C 合金作为填充金属,采用界面扩散的板片模型对 η 相形成条件下的各主要元素的扩散情况进行了探讨.

1 试验材料与方法

试验材料选用烧结态的 WC-30Co 硬质合金(WC 费氏粒度为 $7\text{ }\mu\text{m}$,Co 粒度为 $2\text{ }\mu\text{m}$)和热轧态的 45 钢.填充金属采用炼制的 Ni-Fe-C 合金. WC-30 Co 硬质合金和 45 钢的直径为 48 mm ,厚度为 6 mm ,半圆盘状.线切割成半圆盘状,焊接前沿割口开一定坡口.选用一定的焊接工艺参数进行 TIG 焊,工艺流程如图 1 所示.

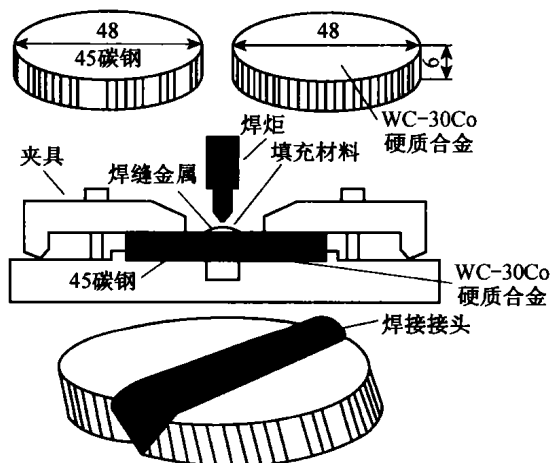


图 1 焊接过程与试样示意图

Fig. 1 Illustration of the welding process and specimen

焊后试样采用村上试剂浸蚀 η 相和 WC 进行组

织观察.在试样抛光态条件下,采用 JXA-8800R 电子探针仪对 WC-30Co 硬质合金/焊缝界面扩散行为进行分析.

2 界面扩散模型

焊缝界面虽然只有几个原子层厚,但其扩散速度却比晶体内快得多.界面扩散是通过界面原子实现的,在界面,原子的跳跃频率比体内高百万倍.通常用于解决扩散问题的模型主要有板片模型和管道模型^[8].

板片模型.假定晶界是具有均匀厚度的板片,扩散系数 D 保持不变,由菲克第二定律可得质量平衡关系式:

晶界外

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad |x| > a \quad (1)$$

晶界内

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{D \partial c}{a \partial x} \quad |x| < a \quad (2)$$

晶粒和晶界交接处

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = D' \frac{\partial c'}{\partial x} \quad |x| = a \quad (3)$$

$$c' = kc$$

式中: c 、 c' 分别为晶粒内和晶界内的浓度; t 为扩散时间; D 、 D' 分别为相应的扩散系数; k 为扩散物质的偏析系数.对于纯体系, $k=1$;杂质扩散, $k=k_{eq}$ (等量偏析系数).对于相界面,式(3)表示化学势相等.假设界面板片内在 x 方向浓度是均匀的,只要界面厚度 $2a$ 足够小,并且穿越板片的跳跃频率足够高,则

$$\left(\frac{D'}{D} - 1 \right) \frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \frac{D \partial c}{K_a \partial x} \quad (4)$$

表明晶界板片内的平均浓度变化也受到穿越接触面 $|x|=a$ 的物质交换的影响,是界面扩散的基本方程.一旦选定了 k ,就能够利用合适的初始条件和边界条件求解.晶界扩散对于总的传质效果的影响程度决定了传质过程的动力学类型.按照 Harrison 的观点,一般材料的扩散传质通常是晶界扩散明显高于晶格扩散,因而可把晶界看作是孤立的.

无限源边界条件的孤立晶界扩散^[8]的边界条件表示为:

$$c = c_0 \quad y = 0, t \geq 0 \quad (5)$$

Turnbull 等在小角度晶界位错模型的基础上提出了管道模型:简单的倾转晶界由等间距平行的刃型位错构成,其柏格斯矢量 b 、位错间距 d 和倾转角 θ 之间存在如下关系:

$$d = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)} \quad (6)$$

首先假设位错之间的晶界区扩散系数和完善的晶格相近,位错芯或管道是高度无序的,具有较高的扩散系数 D_p ,同时,采用截面为 A_p 和间距为 d 的管道的平面阵列来表征晶界,而不用厚度为 δ 的均质板片.按照位错模型,

$$D'\delta = \frac{D_p A_p}{d} = 2D_p A_p \frac{\sin(\theta/2)}{b} \quad (7)$$

式中: D_p 和温度 T 的关系为

$$D_p = D_p^0 \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \quad (8)$$

E_p 为管道的扩散激活能; D_p^0 为管道模型中的初始扩散系数.式(7)可改写为

$$D'\delta = \frac{D_p^0 A_p}{d} \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \quad (9)$$

该模型表明:境界扩散在小角度范围内是高度各向异性的,晶界的扩散激活能 E_p 和晶界的倾转角 θ 无关, $D'\delta$ 和 $\sin(\theta/2)$ 成正比.而且晶界的类型将会对 $D'\delta$ 的数值产生影响.

TIG 焊焊接过程与扩散焊和钎焊过程不同,熔池形成到接头形成经历非常短的时间,无法为界面元素的扩散行为提供充足的扩散时间,所以焊后组织通常为非平衡态.本研究的条件尤其复杂,WC-30Co 硬质合金/焊缝的界面扩散行为是 W、Co、Ni、Fe、C 等元素综合影响的结果.各元素的扩散既包括晶界内扩散也有晶界外扩散.为简化模型,本文对板片模型^[8]的应用条件提出了以下假设:① 假定各元素的扩散行为是独立进行的,按块体扩散行为进行研究;② 忽略晶格扩散.基于此假设,由式(4)可得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (10)$$

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int x dc \quad (11)$$

式中: $D(c)$ 表示扩散系数和扩散时间对原子扩散能量的影响;扩散时间

$$t = f_3 \frac{q/v}{\lambda(T_m - T_0)} \quad (12)$$

q 为单位时间内的热输入; v 为焊接速度; λ 为导热系数; T_m 为焊接时最高温度; T_0 为扩散停止时的温度; f_3 为系数.结合 MATLAB 软件的拟合函数,可以求出某元素在一定距离的扩散系数.

3 试验结果与分析

3.1 组织形貌

对焊后试样进行宏观观察可见,WC-30Co 硬质

合金与 45 钢在 Ni-Fe-C 的填充金属条件下得到了冶金结合良好的焊接接头.试样经过切割、磨制、抛光、超声波清洗和腐蚀后进行显微组织观察,显微分析结果如图 2 所示.采用 3 幅图来共同描述 η 相沿接头分布的组织形貌.分别为坡口上部、中部和下部界面组织.从图 2 可以看出,WC-30Co 硬质合金/焊缝界面明显,在界面结合处形成一定量的 η 相, η 相沿界面扩散方向分布均匀,但沿接头从上到下分布不均匀.下部界面形成的 η 相层较厚,量也较多;而中部界面形成的 η 相层有所减少;下部界面形成的 η 相量最少,只在靠近焊缝侧形成一薄层 η 相,而且量较少.

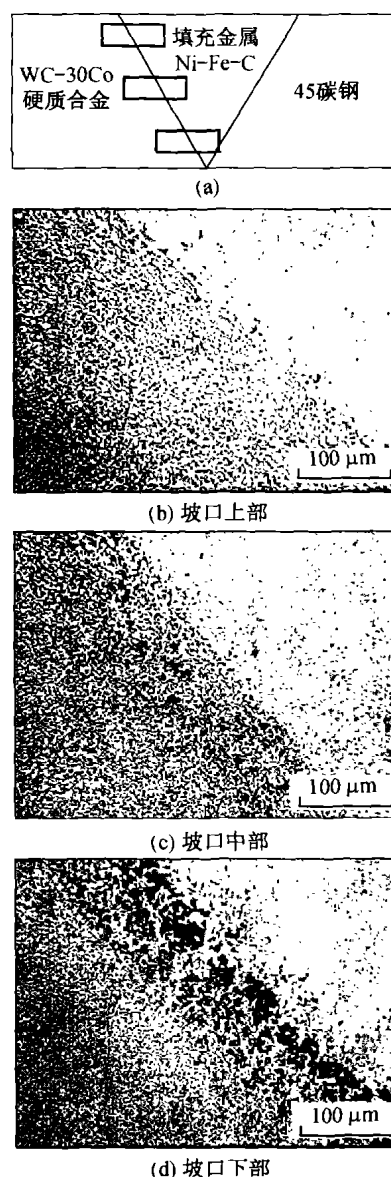


图2 WC-30Co 硬质合金/焊缝界面侧显微组织

Fig. 2 Microstructure near the interface of WC-30Co/weld in weld joint

图 3 所示为 WC-30Co 硬质合金/焊缝界面组织的分布和 η 相的形貌.硬质合金和焊缝组织都比



图 3 WC-30Co 硬质合金与焊缝界面侧 SEM 像
Fig. 3 SEM image of the interface between WC-30Co and weld

较均匀,在两者界面靠近焊缝一侧形成了呈现不规则块状的 η 相.形态明显不同于 WC-30Co 硬质合金中的 WC 颗粒,而且尺寸更大.根据 WC 颗粒发生移动的条件和 η 相形成条件,其可能通过如下途径形成:

(1) 熔化阶段,WC 颗粒在各种电弧力搅拌的作用下,向焊缝侧界面移动,同时,各 WC 颗粒之间也发生聚集,形成更大的块状颗粒;凝固阶段,焊缝中的 Fe、Ni、C 等元素与 W、C、Co 元素以及其他添加元素在浓度梯度的驱使下发生复杂的扩散行为,进而形成 η 相.

(2) 熔化阶段,由于 WC 颗粒所受的电弧力搅拌作用较弱,并不能向焊缝界面侧移动,WC 颗粒只在 WC-30Co 硬质合金界面侧发生聚集,同时伴随元素的扩散;冷凝阶段,扩散行为持续进行,从而形成大块的 η 相.

(3) 熔化阶段,移动行为和扩散行为同时进行.电弧力搅拌的作用下,WC 颗粒向焊缝侧界面移动;同时,各元素在浓度梯度的驱动下发生复杂的扩散行为,进而在焊缝界面侧形成 η 相;冷凝阶段,扩散行为进一步进行,直到接头形成和扩散条件终止.所以,界面各元素冶金结合和扩散行为的综合作用形成了 η 相特殊的形貌.实际上, η 相形成过程不可能按照上述单一途径进行,可能是各种情况的综合.而且期间可能伴随晶粒的长大过程.

3.2 界面扩散分析

对焊接接头 WC-30Co 硬质合金/焊缝界面 $51.2\ \mu\text{m}$ 范围内的 Fe、Ni、Co 等元素的扩散行为进行了研究.由能谱分析知, η 相中 Fe、Co、Ni 等元素浓度与其附近基体的 Fe、Co、Ni 等元素的浓度分布有明显的差别,表现为成分突变.所以,分析方法除去了 η 相中 Fe、Co、Ni 的浓度值,旨在通过分析 η 相周围基体各元素浓度起伏的扩散行为来分析 η 相的形成原因.

对各元素浓度分布采用 3 次多项式进行拟合,

表 1 为用电子探针测得的 Ni、Co、Fe 合金元素沿不同层深度距离 x 的分布情况.从表 1 可见,组元中随着扩散距离和浓度的不同,扩散当量系数变化不大,但各组元间系数相差较大,特别是 Fe 和 Ni 的系数远大于 Co 的扩散当量系数. Fe 在 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 时和 Ni 均是面心立方结构,Fe 原子与 Ni 原子的原子半径差小于 $14\%\sim 15\%$,Ni 容易与 Fe 元素形成置换固溶体,在 γ -Fe 中扩散激活能小而且扩散系数很大.从计算结果可以看出,在 TIG 焊焊接条件下,Fe、Ni 元素具有较高的扩散当量系数,通过添加与钢和硬质合金浸润性都较好的 Ni 使得填充材料和 WC-30Co 硬质合金之间发生了冶金扩散,在界面原子间机械结合的共同作用下,实现了硬质合金与钢之间的优异焊接接头. Fe 元素在 η 相周围基体中有较强的扩散能力,当硬质合金表现为贫碳时,Fe 向 W-Co-C 体系扩散,动态地形成 W-Fe-C 体系,从而促进 η 相的形成.

表 1 沿 WC-30Co/焊缝界面不同层深(x)的 Fe, Co 和 Ni 元素扩散系数

Tab. 1 The diffusion coefficient of Fe, Co and Ni in different layer distances

$x/\mu\text{m}$	$D(c)_{\text{Fe}}$	$D(c)_{\text{Co}} \times 10^3$	$D(c)_{\text{Ni}}$
5	1.12	0.69	1.47
10	1.08	0.66	1.42
15	1.18	0.73	1.57
20	1.14	0.71	1.52
25	1.10	0.69	1.47
30	1.19	0.74	1.59
35	1.16	0.72	1.54
40	1.12	0.70	1.49

4 结 论

(1) 界面显微观察结果表明,采用 Ni-Fe-C 合金作为填充金属获得了良好的焊接接头,焊缝与 WC-30Co 硬质合金之间发生界面扩散,在界面原子间机械力的作用下,发生了牢固的冶金结合.

(2) 利用多项式进行曲线拟合,并用 Matlab 进行计算,可以解决焊接过程时间参数过小而无法应用板片模型的困难,是一种可行的数据处理方法.

(3) 采用板片模型可以有效地描述界面元素的扩散行为, η 相周围基体中元素较强的扩散能力是其形成的重要原因.

(4) 界面扩散的板片模型结构简单、试验方便,易于实现.但是该模型无法说明界面扩散的许多特

征,如各向异性等.也无法给出原子随机运动及晶界原子结构和扩散系数的关系.由于 WC-30Co 硬质合金与钢的焊接过程中形成 η 相与否以及形成的 η 相类型和焊接熔池温度场有很大关系.采用有限元分析软件构建焊接熔池的数学模型用于模拟焊接熔池温度场来评估 η 相的形成也是一个很有效的分析方法.

参考文献:

- [1] Schultrich B, Wetzig K. Investigation of laser irradiation of WC-Co cemented carbides inside a scanning electron microscope [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(9): 3361—3367.
- [2] Dawihl W, Jung O. Notch sensitivity and critical stress intensity factors of hard metal alloys [J]. *SArchiv Fuer das Eisenhuettenwesen*, 1974, 45(10): 729—734.
- [3] Sartwell B D. Thermal spray coatings as an alternative to hard chrome plating [J]. *Welding Journal*, 2000, 79(7): 39—43.
- [4] Kim H, Lee H, Chang H. *et al.* Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 172(2): 262—269.
- [5] Shamanian M, Salehi M, Saatchi A. *et al.* Influence of Ni interlayers on the mechanical properties of Ti6Al4V/(WC-Co) friction welds [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2003, 18: 581—598.
- [6] Akiomi K, Susumu H, Taguchi K. *et al.* Diffusion bonding of WC-Co hardmetal to tool steel [J]. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society*, 1985, 3(1): 104—109.
- [7] Mukha I, Skorokhod M, Shnaiderman V. Strength of VK15-hard alloy/U8-steel joints produced by welding with Fe-Ni shims containing various amounts of Pd [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1976, 15(8): 648—650.
- [8] 闻立时. 固体材料界面研究的物理基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1991. 134—150.



磁性分离用于小分子物质生物素标记后的快速纯化

高峰, 郑伟明, 潘碧峰, 古宏晨

(上海交通大学 微纳科学技术研究院, 上海 200030)

摘要: 根据生物素标记反应的不可逆性, 设计了一种基于磁性分离的快速纯化方法. 该方法使用固定在磁性粒子上的牛血清白蛋白 (BSA) 与生物素标记甲状腺素 (T_4) 反应后过量的活性生物素试剂继续反应, 形成磁性粒子-BSA-生物素复合物, 再通过磁性分离可快速除去复合物. 实验中用酶免疫分析方法检测过量的活性生物素试剂和磁性粒子的反应程度, 并用竞争抑制反应证明了经磁性分离得到的上清液为高纯度生物素标记的 T_4 . 该纯化方法解决了小分子物质生物素标记后难以用传统方法纯化的问题, 操作快速、简单, 特别适用于小分子生物物质进行生物素标记后的纯化.

具有连续属性的不完备信息系统 Rough 集扩展

蒋亚军, 姜臻亮

(上海交通大学 塑性成形工程系, 上海 200030)

摘要: 在模糊相似关系的基础上, 针对具有连续属性的不完备信息系统提出了 Rough 集的扩展模型; 利用模糊区间数来表示不完备信息表中缺失的连续属性值, 并根据属性值的概率分布情况计算模糊区间数的可能度, 在模糊关系的基础上给出了不完备信息表的上近似和下近似的定义; 利用基于欧氏距离的贴近度法计算模糊相似度, 构造相似矩阵, 实现了对论域的划分; 给出决策规则的约简和表示方法. 应用实例表明了所提出的 Rough 集模型及规则的实用性.