

文章编号: 1004-0609(2005)11-1800-06

高速电弧喷涂 $\text{Fe-TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层的组织及性能^①

栗卓新, 方建筠, 史耀武, 汤春天
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 采用低碳钢包覆 0~70% $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硬质相的粉芯丝材和高速电弧喷涂(HVAS)原位合成 MMC 涂层, 分析和测试了涂层的组织、相组成及耐磨粒磨损性能。结果表明: 涂层的性能由其组织和相组成决定, HVAS 的非平衡制造过程在涂层中形成多种相: 在 Fe 基固溶体上存在 TiB_2 、 Al_2O_3 、 Fe_xB 及少量的金属间化合物 AlFe_3 和 NiAl ; 随着 TiB_2 及 Al_2O_3 在涂层中体积分数的增加, 涂层的耐磨粒磨损性能明显提高, 磨损质量损失随陶瓷相体积分数的增加呈线性减少; 添加合金元素 Ni 和 Al 可降低孔隙率, 增加涂层耐磨性。使用 HVAS 方法制备了含 TiB_2 的高性能耐磨复合陶瓷涂层。

关键词: TiB_2 复合材料; 高速电弧喷涂; 涂层; 显微组织; 耐磨性

中图分类号: TG 706

文献标识码: A

Microstructures and properties of $\text{Fe-TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite ceramic coatings prepared by high velocity arc spraying

LI Zhuo-xin, FANG Jian-jun, SHI Yao-wu, TANG Chun-tian
(College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: High velocity arc spraying(HVAS) was utilized to in situ deposit a series of comprising TiB_2 (0~70% $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in cored powder) composite coating on soft steel substrate. The microstructure, phase characterization and properties of composite coatings were investigated. The results demonstrate that the microstructure and wear performance of composite coatings are influenced by metallurgical transformation during spraying process. As a consequence of non-equilibrium synthesis by HVAS processing, several phases such as TiB_2 , Al_2O_3 , Fe_xB , AlFe_3 and NiAl in Fe matrix form. The anti-friction of composite coatings is improved with increasing ceramic phase content, and the friction mass loss follows a linear rule with ceramic phase volume fraction. TiB_2 decomposition results in reduced hardness and wear resistance of the coatings. Coatings with Al, Ni show lower porosity and higher wear resistance. Thus, coatings of high wear resistance with TiB_2 phase can be produced using high velocity arc spraying.

Key words: TiB_2 composite material; high velocity arc spraying; coatings; microstructure; wear resistance

TiB_2 是一种特殊的陶瓷材料, 具有高熔点、高硬度、良好的耐磨性和导电性能^[1-3]。热喷涂制备的 TiB_2 及其复合材料涂层具有硬度高、耐磨性好、抗熔融金属腐蚀等特点^[4-7]。有关热喷涂制备 TiB_2 复合陶瓷涂层的报道多在科技比较发达的美、英及日本等国家, 且多为等离子喷涂和 HVOF 喷涂技

术, 而电弧喷涂技术^[8] 由于其高效、低成本、操作简便、适合现场操作等优点具有极大的吸引力^[9], 随着 TiB_2 及其复合材料粉体制备工艺技术的发展, 尤其是自蔓延高温合成(SHS)技术的出现^[10], 必将推动电弧喷涂技术制备 TiB_2 及其复合材料陶瓷涂层的发展。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50375004)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 栗卓新(1963-), 男, 教授

通讯作者: 栗卓新, 教授; 电话: 010-67392168; E-mail: zhxlee@bjut.edu.cn

国内外电弧喷涂的研究多集中于喷涂工艺参数与涂层微观组织、力学性能之间的相互关系^[9, 11, 12], 而对于含陶瓷相的电弧喷涂过程中发生的冶金反应、陶瓷相与为改善性能加入的合金元素对液滴特性的影响及对最终组织和性能的影响的研究很少^[13]。本文作者利用高速电弧喷涂不同配方的 Fe-TiB₂/Al₂O₃ 管状丝材, 在低碳钢基体上制备了含 TiB₂ 的复合涂层, 分析了涂层的显微组织及相组成, 研究涂层的耐磨粒磨损性能, 探讨涂层中的陶瓷相及合金元素 Al、Ni 与耐磨性的关系, 为高性能 TiB₂ 复合陶瓷涂层的工业应用提供理论依据。

1 实验

1.1 喷涂丝材配方设计

电弧喷涂金属 Fe 基外皮包裹 TiB₂/Al₂O₃ 陶瓷和少量合金粉末的粉芯丝材时, 电阻热和电弧加热使金属陶瓷喷涂材料全部熔化或部分熔化, 经雾化气体吹离丝材端部且雾化成微小颗粒, 撞击基材表面沉积形成颗粒增强金属基复合涂层^[13]。复合涂层是以金属或合金作为粘接相, 陶瓷为硬质相的金属与陶瓷的复合。采用自蔓延方法制备的 TiB₂/Al₂O₃ 复合陶瓷材料作为硬质添加相, 其中 TiB₂ 与 Al₂O₃ 陶瓷的相容性好, 与 Fe 基体之间的润湿性也较好^[4~6, 9, 10]。为改善 TiB₂ 陶瓷与 Fe 基体的润湿性, 加入 Ni 粉和 Al 粉作为合金元素。实验中研究了涂层成分、显微组织与硬度、耐磨损性能之间的相互关系, 配方设计采用均匀化设计表 U₅ (5⁴), 具体配方列于表 1。

1.2 涂层制备

基体材料为正火态的 20[#] 钢, 使用直径 $d2.0\text{ mm}$ 的粉芯丝材, 粉芯丝材的外皮均选用 $10\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的高级优质低碳钢 08F 钢带。对基体进行清洗、喷砂, 使用 CDM AS300 电弧喷涂设备和装备再制造技术国防科技重点实验室研制的 HAS-01 高速喷枪, 通过优化的最佳喷涂工艺参数为: 喷涂电压 32 V, 喷涂电流 180 A, 空气压力 0.6 MPa, 喷涂距离 180 mm。

1.3 显微组织及涂层性能分析

采用 Olympus PMG3 金相显微镜和 Olycia v3.0 图像分析系统按照 GB3365—82 标准测量涂层中

表 1 粉芯丝材的主要成分
Table 1 Main composition of
cored material (mass fraction, %)

No.	TiB ₂ /Al ₂ O ₃	Al, Ni	Fe
1	60~70	0	Bal.
2	45~55	0~5(Al)	Bal.
3	30~40	10~15(Al)	Bal.
4	15~25	10~15(Ni+Al)	Bal.
5	0~10	10~15(Ni)	Bal.
6	60~70	15~20(Ni+Al)	Bal.
7	45~55	0~5(Ni)	Bal.
8	30~40	10~15(Ni+Al)	Bal.
9	15~25	15~20(Ni+Al)	Bal.
10	0~10	15~20(Ni+Al)	Bal.

的孔隙率, 分析涂层结构。用 X 射线衍射仪分析涂层的相组成。采用扫描电子显微镜(SEM) 观察涂层的显微组织形貌, 用能谱仪(EDAX) 分析涂层的化学成分。在 HV1000 显微硬度计上测试涂层的表面和横截面的显微硬度, 载荷为 9.8 N, 加载时间 15 s, 沿厚度和宽度方向分别取 5 个点测量, 计算其平均值作为涂层的维氏显微硬度值。采用 MLS-23 型湿砂橡胶轮式磨损试验机测试涂层的耐磨粒磨损性能, 试样尺寸为: $57\text{ mm} \times 25.5\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, 涂层厚度 2 mm, 橡胶轮硬度为 HS60, 载荷为正压力 68.6 N, 主轴转速为 240 r/min, 磨粒为 0.2~0.4 μm 的石英砂, 砂浆配比为砂子 1.5 kg, 水 1 kg, 先预磨 500 转, 再磨 1 000 转。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组织

涂层的典型组织及微区成分分析如图 1 和 2 所示。孔隙率测试和 X 射线衍射结果列于表 2。所有 Fe-TiB₂/Al₂O₃ 涂层均为致密的层状结构, 由金属薄层及陶瓷 TiB₂、Al₂O₃ 以及少量的 FeO 薄层组成, 孔隙率较低, 均在 2%~4% 之间。扫描电镜观察涂层时, 在陶瓷相含量较高的 1 号和 6 号涂层中存在较多不规则的陶瓷增强颗粒相 TiB₂ 及 Al₂O₃, 在扫描电镜照片中由于氧化物颗粒导电性差而呈白亮颗粒点, 而硼化物和氧化物复合的陶瓷相为暗灰黑色。

图 1 所示样品的 X 射线衍射结果表明相组成为 Fe、TiB₂、Al₂O₃、AlFe₃、AlNi, 在灰黑点 A 处的 EDS 分析表明样品含有较多的 Ti、Al 及 O 元素, 由于 B 元素无法准确用 EDS 检测, 可以推断点

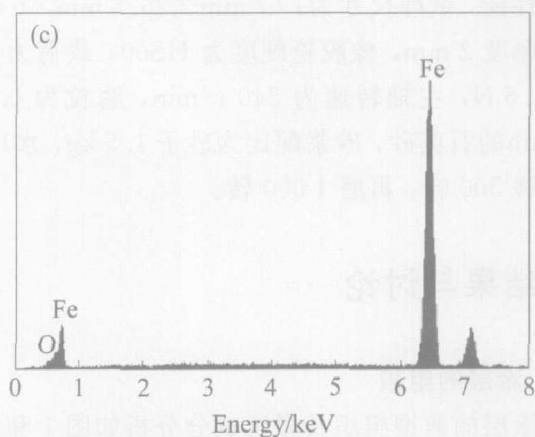
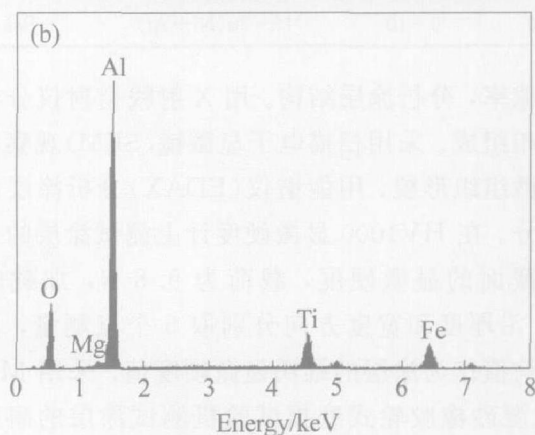
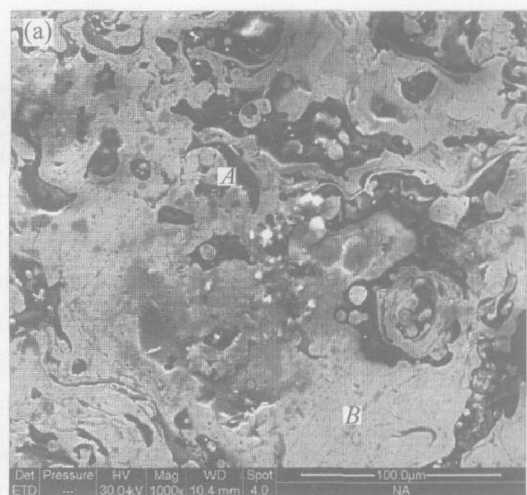


图 1 6 号涂层的表面形貌(a)及 A 区(b)和 B 区成分(c)的 EDS 谱

Fig. 1 Morphology(a) of coatings 6[#] and EDS patterns of zones A(b) and B(c)

A 处是陶瓷增强颗粒 TiB_2 及 Al_2O_3 ; 基体 B 点主要由 Fe 和少量的 FeO 组成。10 种涂层表现出相似的组织结构特征, 其相组成及相对含量列于表 2, 相组成差别较大的 6 号和 9 号涂层 X 射线衍射结果见图 3 和图 4。

2.2 Al, Ni 对组织和性能的影响

图 5 所示为高速电弧喷涂技术原位合成 Fe

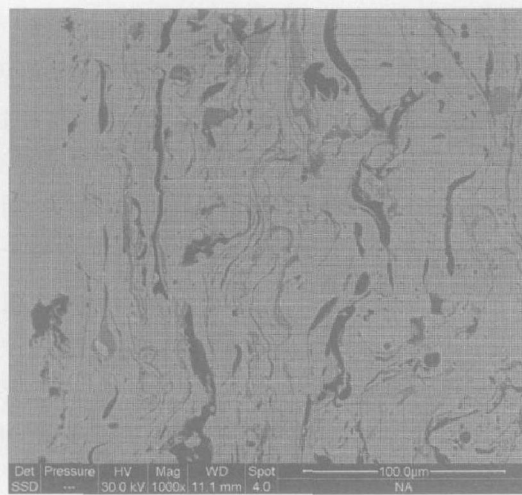


图 2 $\text{FeTiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的典型 SEM 像

Fig. 2 Typical SEM image of $\text{FeTiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating

$\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层孔隙率随合金元素 Al、Ni 加入量的变化趋势。

从表 2 和图 5 的结果可以看出: 在相同陶瓷含量时, 如 1 号和 6 号涂层, 加入 Al 和 Ni 使涂层致密度增加, 但孔隙率下降, 质脆且疏松的氧化铁含量极低, 有金属间化合物 NiAl 、 AlFe_3 相产生, 涂层的耐磨粒磨损性能也相对较高, 这是因为加入 Al, Ni 可改善陶瓷与基体的润湿性^[8-10]。在喷涂过程中 Al, Ni 首先熔化, 形成液相, 增加熔融颗粒的流动性, 提高其在基体表面的铺展能力, 可改善金属与陶瓷的润湿性, 从而改善涂层的微观结构和性能。陶瓷硬质相若与 Fe 基体润湿性差, 则在磨损过程中先行剥落, 形成的硬质磨粒加重对涂层表面的磨损, 因此有必要对提高其润湿性作进一步研究。虽然形成金属陶瓷材料的电弧喷涂过程和烧结过程不同, 但烧结过程机理也同样适用于热喷涂, 在烧结 Fe 基 TiB_2 复合材料时加入 2% 的 Al 可使烧结温度大大降低, 同时提高烧结材料的致密度及力学性能^[4, 11-16], 在热喷涂制备金属陶瓷过程中存在同样的规律。同时, 活性元素 Al 的加入使涂层中几乎不存在 FeO , 这也使涂层层间致密, 结合度提高, 增加涂层的耐磨性。

2.3 陶瓷相含量对耐磨粒磨损性能的影响

高速电弧喷涂低碳钢包覆 0~70% $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硬质相的粉芯丝材原位合成一系列复合涂层, 其中耐磨粒磨损性能最好的涂层为 6 号涂层。涂层的磨粒磨损实验中质量损失与 TiB_2 在涂层中体积分数的关系如图 6 所示, 二者呈现线性关系。

表 2 喷涂涂层中的相分析及孔隙率

Table 2 Phases composition and porosity of Fe-TiB ₂ /Al ₂ O ₃ coatings				
Coating No.	Phase composition	Relative content/%	φ(TiB ₂)/%	Porosity/%
1	Fe	50~60	9.3	3.9
	Al ₂ O ₃	15~25		
	TiB ₂	5~15		
2	Fe	55~65	8.0	3.4
	Al ₂ O ₃	10~20		
	TiB ₂	5~15		
3	Fe	60~70	4.1	3.2
	Al ₂ O ₃	10~20		
	TiB ₂	0~10		
4	Fe	60~70	1.3	2.9
	Al ₂ O ₃	5~15		
	TiB ₂	0~5		
	AlFe ₃	0~10		
5	Fe	70~80	0	2.1
	Al ₂ O ₃	0~10		
	Ni ₃ Ti, Fe ₃ B	0~10		
6	Fe	50~60	10.1	2.9
	TiB ₂	5~15		
	Al ₂ O ₃	10~20		
	AlFe ₃ , AlNi	0~5		
7	Fe, Ni	60~70	6.5	3.0
	TiB ₂	5~10		
	Al ₂ O ₃	10~20		
8	Fe	60~70	1.9	2.8
	TiB ₂	0~5		
	AlFe ₃	0~5		
	Fe ₂ B	0~5		
	Al ₂ O ₃	5~10		
9	AlNi	0~5	0	2.4
	Fe	60~70		
	Al ₂ O ₃	5~15		
	Al ₅ FeNi	0~5		
	Fe ₃ B	0~5		
10	FeO, AlNi	0~5	0	2.3
	Fe, Ni	70~80		
	Al ₂ O ₃ , FeO	10~20		

涂层的磨损属于三体磨损类型, 磨料处于两个相对运动的固体表面之间, 在试样表面作有限的滚动, 使试样表面产生月牙坑。含 TiB₂ 的复合涂层的磨

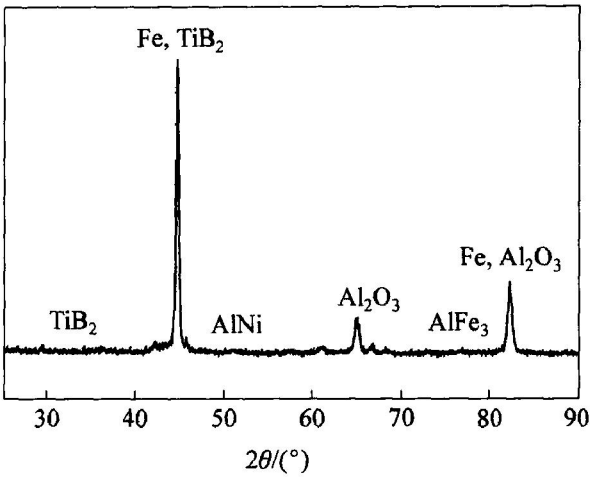


图 3 6号涂层的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD pattern of coating-6

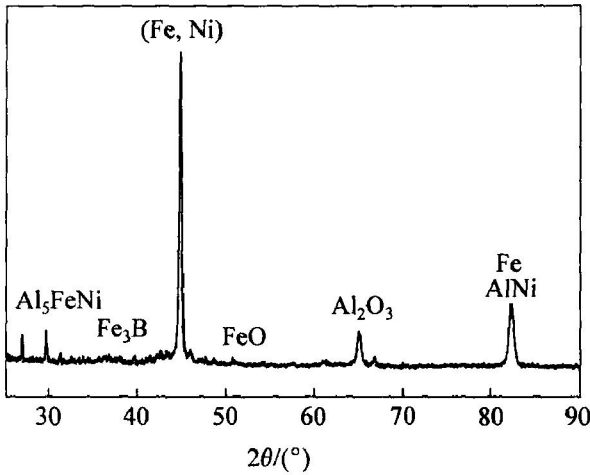


图 4 9号涂层的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD pattern of coating-9

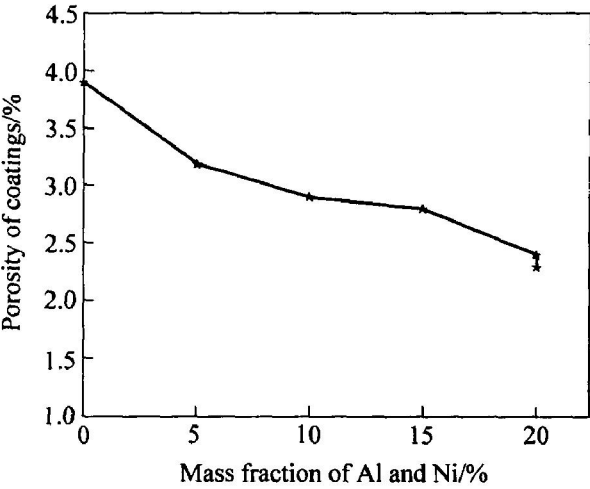


图 5 涂层孔隙率随合金元素加入量的变化
Fig. 5 Relationship of porosity and Al and Ni contents

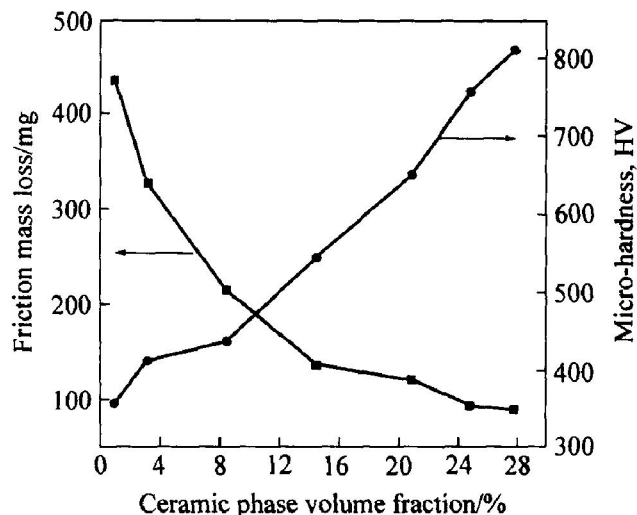


图 6 涂层性能与陶瓷相含量的关系

Fig. 6 Micro-hardness and friction mass loss curves at different ceramic contents

粒磨损机理是磨粒对金属表面进行显微切削的过程, 在摩擦力的作用下, 磨粒颗粒压入材料表面产生压痕, 或从表面层挤压出剥落物, 造成表面磨损。从涂层的显微组织和相组成分析可以看出, 含 TiB_2 复合涂层主要由以韧性的 Fe 或 (Fe, Ni) 固溶体为基体, 硬质陶瓷相 (TiB_2 、 Al_2O_3) 为颗粒增强相构成, 因此, 显微切削过程为主要磨损机制, 磨粒磨损性能遵循阿恰德方程关系, 即

$$w = \frac{KF}{3H} \quad (1)$$

式中 w 为磨损率; F 为作用在摩擦副的法向载荷; K 为磨损系数; H 为材料的硬度。式(1)表明涂层的磨损量 w 与载荷及距离成正比, 与材料的屈服强度或硬度成反比。

在磨损实验过程中, 当磨屑压入涂层表面时, 随着陶瓷相颗粒的增多, 磨屑压痕变小, 不易从表面挤压出剥落物, 且显微切削时碰到硬质相颗粒, 使磨粒而不是切削表面挤碎。

有关多相复合材料的磨损模型^[15-17]也指出: 材料的耐磨性受各组成相的耐磨性能及其相对含量的影响, 而且在大多数磨损条件下, 耐磨的颗粒相将承担与其含量不成比例的大部分载荷, 因此对多相复合材料的耐磨性起决定性作用。

综上所述, 高速电弧喷涂 $\text{Fe-TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层的耐磨粒磨损质量损失随硬质陶瓷相 TiB_2 和 Al_2O_3 体积分数的增大而减少, 材料耐磨性增加。

3 结论

1) 高速电弧喷涂技术可原位合成高性能 $\text{Fe-TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层, 随陶瓷相(尤其是超硬的 TiB_2 相)含量的增加, 涂层的显微硬度增加, 耐磨粒磨损质量损失下降。含 TiB_2 等陶瓷硬质相的复合涂层的磨粒磨损机理为磨粒对表面进行显微切削。

2) 高速电弧喷涂 $\text{Fe-TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层是一个非平衡沉积过程, 产生的主要相为 TiB_2 、 Al_2O_3 , 同时也生成少量的 Fe_3B 、 AlFe_3 、 AlNi 相。

3) 合金元素 Al、Ni 可改善金属 Fe 与陶瓷相 TiB_2 的润湿性, 增强涂层的耐磨性能。

REFERENCES

- [1] Huang F, Liu W J, Sullivan J F. Room-temperature oxidation of ultrathin TiB_2 films[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(4): 805-813.
- [2] Pierson H O, Randich E. Titanium diboride coatings and their interaction with the substrates[J]. Thin Solid Films, 1978, 54(1): 119-128.
- [3] Ananthapadmanabhan P V, Sreekumar K P, Ravindran P V, et al. Electrical resistivity of plasma-sprayed titanium diboride coatings[J]. 1993, 28(6): 1655-1658.
- [4] 杨丽祥, 陈敬超. TiB_2 陶瓷覆层的磨粒磨损性能研究[J]. 云南冶金, 1999, 28(2): 50-56.
YANG Li-xiang, CHEN Jing-chao. Investigations of abrasive wear property of ceramic TiB_2 coating[J]. Journal of Yunnan Metallurgy, 1999, 28(2): 50-56.
- [5] Gruner H. Vacuum plasma spray quality control[J]. Thin Solid Films, 1984, 118(4): 409-420.
- [6] Dallaire S, Champagne B. Plasma spray synthesis of TiB_2 -Fe coatings[J]. Thin Solid Films, 1984, 118(4): 477-483.
- [7] Tamura H, Wei F G, Kodama T. TiN-TiB_2 /composite coatings reactively produced by electrothermally exploded powder spray[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(1): 100-106.
- [8] Sreekumar K P, Ravindran P V, Venkatramani N. Effect of oxygen pick-up on the properties of plasma sprayed titanium diboride coatings[J]. Thin Solid films, 1993, 224(2): 148-152.
- [9] Jandin G, Liao H, Feng Z Q, et al. Correlations between operating conditions, microstructure and me-

- chanical properties of twin wire arc sprayed steel coatings[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A349: 298 - 305.
- [10] 张金咏, 傅正义, 王为民. 陶瓷-金属复合材料制备与研究[J]. *武汉工业大学学报*, 1999, 21(2): 10 - 13.
- ZHANG Jin-yong, FU Zheng-yi, WANG Wei-min. Preparation and study on metal-ceramic composites [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 1999, 21(2): 10 - 13.
- [11] Watanabe T, Wang X, Pfender E, et al. Correlations between electrode phenomena and coating properties in wire arc spraying[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 316: 169 - 173.
- [12] Fang J C, Xu W J, Zhao Z Y, et al. Arc spray forming[J]. *Materials Processing Technology*, 2005, 164 - 165: 1032 - 1037.
- [13] ZHAO Li-dong, Jochen Z, Erich L. The influence of milling parameters on the properties of the milled powders and the resultant coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 168(2 - 3): 179 - 185.
- [14] Jones M, Horlock A J, Shipway P H, et al. A comparison of the abrasive wear behavior of HVOF sprayed titanium carbide and titanium boride-based cermet coatings[J]. *Wear*, 2001, 251: 1009 - 1016.
- [15] Axén N, Hutchings I M, Jacobson S. A model for the friction of multiphase materials in abrasion[J]. *Tribology International*, 1996, 29(6): 467 - 475.
- [16] Jongsang L, Jung J Y, Eon-Sik L, et al. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, A227: 274 - 283.
- [17] Faran E, Gotman I, Gutmanas E Y. Coating of BN via solid state reaction with Ti powder[J]. *Materials Letters*, 2000(4): 192 - 196.

(编辑 龙怀中)