

原位合成含钛陶瓷相增强 Fe 基合金熔覆层研究

王 刚¹, 江少群^{1,2}, 王泽华¹, 谢 言¹, 周泽华¹, 易 于¹

(1. 河海大学, 江苏 南京 210098)

(2. 常州市河海科技研究院有限公司, 江苏 常州 213164)

摘 要: 以 Fe901、Ti、B₄C 和 h-BN 粉为原料, 采用反应等离子熔覆方法在 Q235 钢基本上原位合成了含钛陶瓷相增强 Fe 基合金熔覆层。研究表明: 相比 B₄C, Fe 更易与 h-BN 反应形成铁硼化物, 当同时添加 B₄C 和 h-BN 时, B₄C/h-BN 比减小至一定值后将导致熔覆层中 FeB 含量升高和 Ti₂N、TiB 等中间产物形成, 但却可抑制陶瓷相长大。熔覆层显微组织均具有梯度分布特征, TiB₂ 大小和形态受熔池温度和成分影响。熔覆层显微硬度随 h-BN 添加量增加而降低, Ti:B₄C:BN 摩尔比为 3:1:0 时熔覆层近表面层 HV_{0.2} 显微硬度可高达 11.26 GPa。

关键词: Fe 基合金涂层; 等离子熔覆; 原位合成; TiB₂-TiC; TiB₂-TiN

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2342-05

反应等离子熔覆是一种将原位反应合成技术和传统等离子熔覆方法相结合的新型涂层制备技术^[1]。利用该技术在金属工程构件表面沉积耐磨涂层可有效提高构件的抗磨损性能^[2,3]。由于该技术具有效率高、成本低、适用材料范围广、设备简单以及涂层与基体能形成冶金结合等优点, 因而在工程耐磨构件的制造和修复等领域极具应用前景。

目前, 反应等离子熔覆技术制备的金属基耐磨涂层主要包括镍基、钴基和铁基涂层等^[4-6]。其中, 铁基熔覆层因成本相对较低, 且硬度高、耐磨性优良, 近年来成为研究的热点。为了进一步提高金属基熔覆层的质量和耐磨性, 研究者们常在熔覆层中引入不同种类和含量的原位合成陶瓷强化相, 诸如 TiB₂、TiC、TiC+TiB₂、TiB₂+TiN 等^[7-10]。由文献报道可知, 熔覆层中引入的原位合成 TiC、TiB₂ 等增强相的形态及大小与熔池的成分和温度密切相关^[11,12]。因此, 通过改变形成增强相的反应物来控制增强相的形态和大小, 也有望实现对熔覆层性能的调控。迄今为止, 有关反应等离子熔覆层的研究很多, 但在这些研究中, 同一陶瓷强化相一般是由单一反应源反应获得, 同时采用多个反应源原位反应合成同一陶瓷强化相是否会对该相的形态和大小产生影响, 以及是否会对熔覆层的显微组织结构和性能产生影响并不清楚, 而且不同的多相陶瓷对金属基熔覆层的强化效果的差异性也不清

楚, 有关这两方面的研究鲜有报道。

本实验以 Fe901、Ti、B₄C、h-BN 粉为反应物, 采用反应等离子熔覆方法在 Q235 钢基体上原位合成含钛陶瓷相增强 Fe 基合金熔覆层, 通过改变反应物 Ti、B₄C 和 h-BN 的成分配比来调控熔覆层中陶瓷强化相, 研究不同陶瓷相对 Fe 基合金熔覆层的强化效果的差异性, 并研究 B₄C 和 h-BN 作为反应源对 TiB₂ 的形态和大小以及熔覆层的显微组织和硬度的影响。

1 实 验

选用 Q235 钢作为基体材料, 基体尺寸为 55 mm×25 mm×6 mm。熔覆试验前, 对基体表面进行喷砂处理以除锈, 并将其置于丙酮中用超声波清洗 15 min, 取出吹干待用。熔覆反应物包括 Fe901 合金粉(成分(质量分数, %): 1.2Si、1.6B、13.0Cr、0.8Mo、余量 Fe; 粒度 44~104 μm), Ti 粉(纯度 99.5%; 粒度 50 μm 左右), B₄C 粉(纯度 ≥99.0%; 粒度 28~40 μm) 和 h-BN 粉(纯度 99.0%; 粒度 38 μm)。表 1 给出了不同 Fe 基合金熔覆层反应物粉体的成分配比。其中涂层 1 和涂层 4 的反应物 Ti:B₄C:h-BN 配比分别按反应式(1)和(2)化学计量比进行设计:



采用 LHD-300 型等离子熔覆设备进行涂层熔覆

收稿日期: 2015-09-08

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2011250); 江苏省博士后科学基金(1101017C); 中国博士后科学基金(20100481079)

作者简介: 王 刚, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098, 电话: 025-57711943, E-mail: muren_1979@163.com

表 1 Fe 基合金熔覆层反应物成分

Table 1 Reactant compositions of the Fe-based alloy clad coatings

Coating No.	Fe901, ω/%	Ti+B ₄ C+h-BN	
		Mass fraction, ω/%	Mole ratio
1	80	20	Ti:B ₄ C:h-BN = 3:1:0
2			Ti:B ₄ C:h-BN=15:4:1
3			Ti:B ₄ C:h-BN=15:3:2
4			Ti:B ₄ C:h-BN=3:0:2

实验。首先按设计成分配比称量各反应物粉体，并对粉体进行充分搅拌，使其均匀混合，然后加入适量有机粘结剂，将粉体调成糊状，均匀涂覆于 Q235 钢基体表面。将涂覆试样置于干燥箱中 100 °C 烘干 2 h，然后在等离子熔覆设备上依据表 2 所示的优化工艺参数条件下对涂覆试样进行熔覆处理。最终所得熔覆层厚度约为 1.2 mm。

利用 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析，借助扫描电镜对熔覆层截面微观形貌进行观察，并结合 Horiba-EX250 能谱仪对熔覆层中微区成分进行分析。熔覆层显微硬度测试在 HXD-1000TC 型显微硬度计上进行，载荷 1.96 N，加载时间 15 s。

2 结果与讨论

图 1 所示的是 Fe 基合金熔覆层的 XRD 图谱。由图可知，熔覆层中均原位合成了含钛陶瓷强化相，其含量和存在形式明显受反应物成分配比影响。熔覆层 1 主要含有 (Fe, Cr) 固溶体、TiB₂、TiC、Fe₃B、FeB 和 Cr₂₃C₆ 相。熔覆层 4 则主要由 (Fe, Cr) 固溶体、TiB₂、TiN、Ti₂N、Fe₃B 和 FeB 相组成。同时添加 B₄C 和 h-BN 时，熔覆层相结构与 B₄C:h-BN 摩尔比有关。B₄C:h-BN 摩尔比为 4:1 时（熔覆层 2），与熔覆层 1 相比，熔覆层 2 中未出现新相，仅 TiC 含量稍有降低。B₄C:h-BN 摩尔比为 3:2 时（熔覆层 3），熔覆层 3 主要包含 (Fe, Cr) 固溶体、TiB₂、TiB、TiC、Ti₂N、Fe₃B、FeB、Cr₂₃C₆ 相，与其他熔覆层相比，熔覆层中 FeB 含量明显增加。熔覆层 2 中未出现钛的氮化物，这可能有两方面原因：

(1) h-BN 添加量少，反应生成的钛的氮化物量偏低，不易检测出来；(2) 熔覆过程中形成的 TiN 与 h-BN 发生反应式 (3) 所示的反应，生成 TiB₂ 和 N₂：



表 2 Fe 基合金熔覆层反应等离子熔覆工艺参数

Table 2 Reactive plasma cladding process parameters of the Fe-based alloy clad coatings

Current/A	Scanning velocity /mm min ⁻¹	Plasma length/mm	Protective gas flow/m ³ h ⁻¹	Plasma gas flow/m ³ h ⁻¹
140	140	10	Ar: 3	Ar: 2

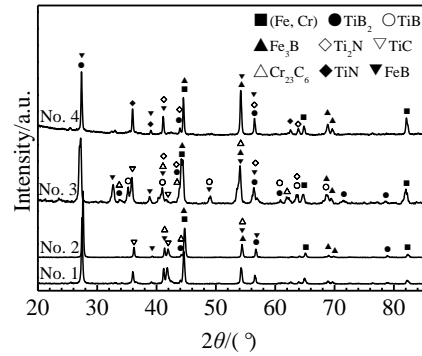


图 1 Fe 基合金熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the Fe-based alloy clad coatings

L. Zhan 等人^[13]在研究不同 BN:Ti 摩尔比自蔓延高温合成 TiB₂-TiN_x 陶瓷时曾有该反应发生。熔覆层 3 中 FeB 含量增加可能与 B₄C:h-BN 摩尔比改变导致熔池温度变化有关。通过对比分析可知，熔覆过程中 Ti 和 h-BN 是以多步反应方式形成 TiN 和 TiB₂；相比 B₄C，Fe 更易与 BN 反应形成铁硼化物；B₄C:h-BN 摩尔比存在一个特定范围，在该范围内，反应物 B₄C 和 h-BN 的同时添加将会促进铁硼化物生成，并导致熔覆层中最终有 Ti₂N、TiB 等中间产物生成。

图 2 给出了 Fe 基合金熔覆层截面的显微组织形貌。熔覆层中相应微区的 EDS 成分分析结果如表 3 所示。可以看出，熔覆层的金属基质上弥散分布着大量的陶瓷析出相，其显微组织均呈现梯度分布，熔覆层底部析出相较上部的更为细小。

熔覆层 1（图 2a 和 2b）中的析出相主要可分为 3 类：黑色细小块状物、浅灰色细小球状物和黑色长条状析出物。EDS 分析表明，细小黑色块状析出物（A₁）主要富集 Ti 和 B（B:Ti 原子比约为 2.5），并含有一定量的 Fe、C 和少量 Cr、O、Na，O、Na 可能是试样磨制过程中引入的污染所致；细小的浅灰色球形析出物（B₁）主要富集 Ti、C（Ti:C 原子比接近 1），并含有少量 Fe 和 Cr；而黑色长条状析出物（C₁）主要富集 Ti 和 B，并含有微量 Cr 和 Fe，其 B:Ti 原子比约为 2.4。结合 XRD 分析，可推断细小的黑色块状析出物主要由 TiB₂ 和少量铁的硼化物、TiC 组成。由于等离子熔覆冷却速度极快，尤其熔覆层底部因基体的热沉作用冷却速度更快，从而导致熔覆层下部形成的析出相在未完全分离时就被凝固的可能，浅灰色球形析出物和黑色长条状析出物则分别为 TiC、TiB₂。析出相中 Fe、Cr 信号部分可能源于析出相细小或较薄，来自于金属基质，而其 Ti:C 和 B:Ti 原子比偏离 1 和 2，主要与

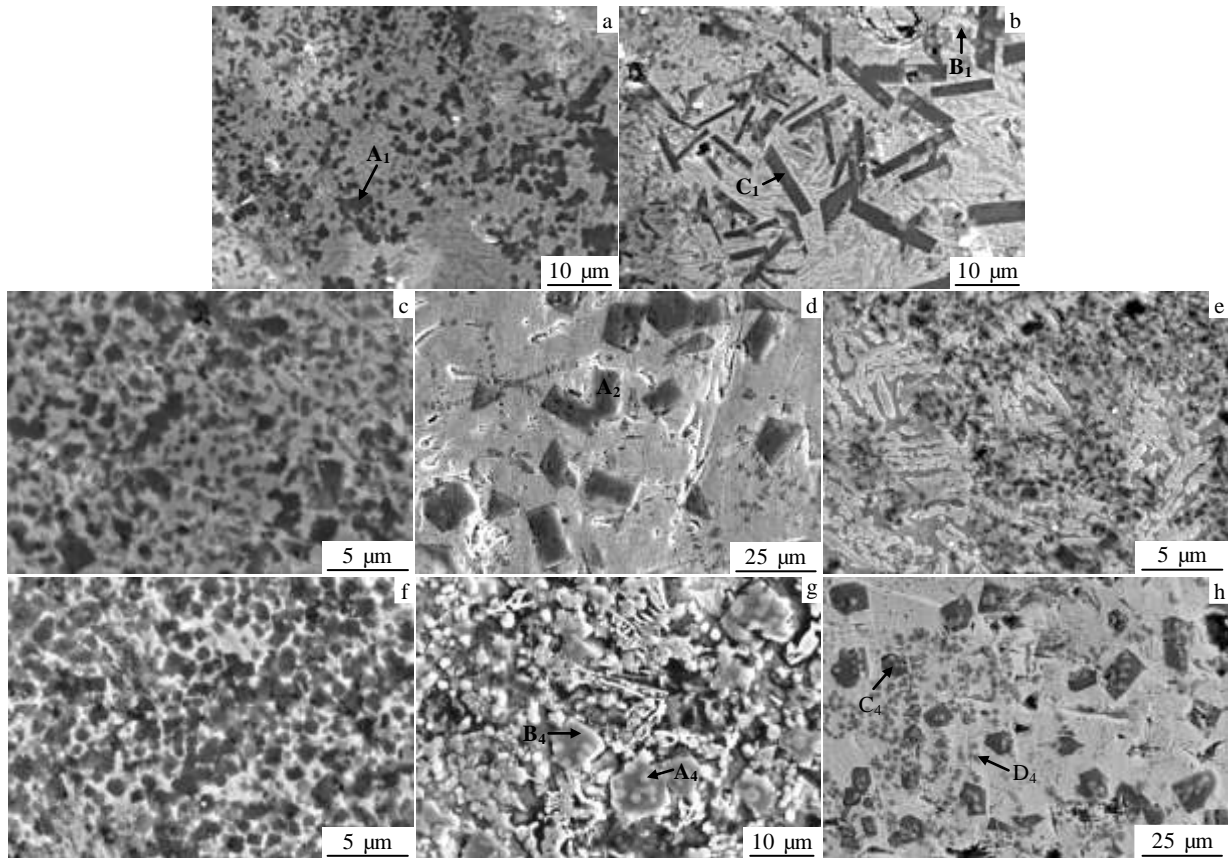


图 2 Fe 基合金熔覆层显微组织形貌

Fig.2 SEM micrographs of the Fe-based alloy clad coatings: (a) lower of the clad coating 1, (b) upper of the clad coating 1; (c) lower of the clad coating 2; (d) upper of the clad coating 2; (e) lower of the clad coating 3, (f) upper of the clad coating 3; (g) lower of the clad coating 4; (h) upper of the clad coating 4

表 3 图 2 中的 Fe 基合金熔覆层 EDS 成分分析结果
Table 3 EDS results of the Fe-based alloy clad coatings in Fig.2

Area	Chemical composition/at%							
	Fe	Cr	Ti	B	C	N	O	Na
A ₁	5.01	1.23	20.66	52.41	14.53	—	5.88	0.29
B ₁	7.03	1.67	47.96	—	43.34	—	—	—
C ₁	0.37	0.96	29.25	69.42	—	—	—	—
A ₂	0.32	1.07	31.16	67.45	—	—	—	—
A ₄	0.71	0.97	39.83	28.89	—	29.60	—	—
B ₄	1.57	1.22	25.25	71.95	—	—	—	—
C ₄	0.52	1.20	23.45	60.26	14.58	—	—	—
D ₄	2.95	0.75	40.25	—	10.31	45.74	—	—

EDS 无法精确定量测定轻元素 B、C 有关。熔覆层 2 中的长条状析出相 A₂ 和熔覆层 4 中块状析出物 B₄、C₄ 同样为 Ti 和 B 的富集相，而熔覆层 4 中浅灰色球形析出相 D₄ 则为 Ti 和 N 的富集相，熔覆层 4 中检测到的 C 主要源于污染。基于以上分析可推断熔覆层 2 和 4 中长条状/块状析出物为 TiB₂，而熔覆层 4 中浅灰

色球形析出相为钛的氮化物 (TiN、Ti₂N)。

熔覆层 1 中 TiC 相沿层深方向变化不明显，且与 TiB₂ 相伴而生，而 TiB₂ 相却与之相反，熔覆层下部的 TiB₂ 主要呈不大于 2 μm 的细小块状，熔覆层上部的 TiB₂ 则呈长条状，长度为 4~16 μm。当在反应物中掺入少量 h-BN 时，如图 2c 和 2d 所示，熔覆层 2 底部陶瓷析出相尺寸较熔覆层 1 稍有减小，但仍以细小的块状和球形存在，而熔覆层上部析出相则主要为 TiB₂，且 TiB₂ 相较熔覆层 1 明显变大。根据热力学计算可知^[14,15]，Ti 与 B₄C、BN 按反应式 (1) 和 (2) 反应时均为放热反应，且 Ti 与 B₄C 的反应放热量明显高于 Ti 与 BN 的反应放热量。结合成分设计可知，h-BN 的添加使熔覆层 2 的熔池温度低于熔覆层 1 的熔池温度，这不仅抑制了熔覆过程中 C 和 B 元素的扩散，也会导致熔池凝固时间缩短，因此，熔覆层 2 下部陶瓷析出相尺寸相对减小。熔覆层上部 TiC 析出相减少是由反应物 B₄C 添加量减少引起的，而 TiC 含量的降低，可为 TiB₂ 的自由生长提供有利条件。另外，由于 TiB₂

密度小 (4.5 g/cm^3), 熔覆过程中易于向熔池上部移动, 同时, h-BN 与 Ti 的反应产物 TiN 在熔覆条件下可继续与 h-BN 反应生成 TiB_2 和 N_2 , 这可进一步促进 TiB_2 相长大。因此, 熔覆层 2 上部陶瓷析出相主要为较粗大的长条/块状 TiB_2 。当进一步增大 h-BN 添加量时, 由图 2e 和 2f 可知, 熔覆层 3 中陶瓷析出相主要以球形和等轴块状形态存在, 而且尺寸较其他熔覆层陶瓷析出相进一步减小。这主要是由于, h-BN 添加量增大, 使 Ti 与 B_4C 、h-BN 之间的总反应放热量进一步减小, 从而导致熔池温度进一步下降, 因而析出相的长大受到更大抑制; 由成分设计可知, 熔覆层 3 的反应物 $\text{B}_4\text{C}+\text{h-BN}$ 总量较其他熔覆层少, 而且相比于其他熔覆层, 有更多的 B 参与 FeB 的形成, 这也意味着钛的硼化物和氮化物的理论生成量较其他熔覆层少, 因而钛的硼化物和氮化物在熔覆过程中扩散长大的几率和程度降低。当 Ti: B_4C :h-BN 摩尔比为 3:0:2 时, 熔覆层 4 显微组织(图 2g 和 2h)梯度分布特征相对有所减弱, $\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{N}$ 与块状 TiB_2 相伴而生, 它们的尺寸随熔覆层位置变化较小。以上分析表明, TiB_2 的形态和大小明显受含硼反应源影响。

图 3 所示的是 Fe 基合金熔覆层沿层深方向的显微硬度曲线。熔覆层的显微硬度随反应物 h-BN 含量增加而降低。熔覆层 1 近表层处 $\text{HV}_{0.02}$ 显微硬度可高达 11.26 GPa, 而熔覆层 4 近表层处的最高 $\text{HV}_{0.02}$ 显微硬度约为 6.36 GPa, 仅为前者的 56% 左右, 而且熔覆层显微硬度随层深增加均呈单调下降趋势。熔覆层之间的硬度差异主要源于强化相的组成、含量、形态和大小的协同作用。熔覆层随层深的硬度变化趋势则主要与其显微组织的梯度分布有关。熔覆层 4 由于显微组织结构相对均匀, 所以其显微硬度随层深变化较其他熔覆层平缓。由此可见, 当 Fe901 含量一定时, 熔覆层的显微硬度及其随层深的均匀性可通过改变 Ti: B_4C :BN 摩尔比进行大范围调控。

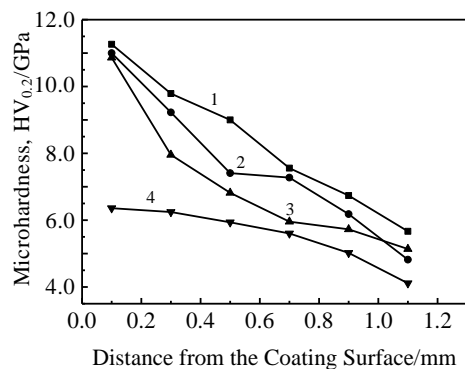


图 3 Fe 基合金熔覆层显微硬度沿层深变化曲线

Fig.3 Microhardness profile of the Fe-based alloy clad coatings

3 结论

1) 以 Fe901、Ti、 B_4C 和 h-BN 粉为反应物, 利用反应等离子熔覆方法在 Q235 钢基体上可以合成不同的含钛陶瓷相强化 Fe 基合金熔覆层。

2) 熔覆层均呈现明显梯度分布特征, 其中 TiN、 Ti_2N 和 TiC 主要以球状形态析出, 大小随熔覆层层深变化不明显, TiB_2 主要呈块状/长条状, 其大小和形态随熔池成分和温度变化而改变。

3) 相比 B_4C , Fe 更易于与 h-BN 反应生成铁硼化物, 反应物中同时存在 B_4C 和 h-BN 时, 少量 h-BN 的添加对熔覆层相结构影响较小, 但 $\text{B}_4\text{C}/\text{h-BN}$ 摩尔比减小至一定值后将会导致 FeB 含量升高, 与此同时, 却能抑制钛的硼化物和氮化物长大。

4) 熔覆层显微硬度随 h-BN 添加量增大而降低, 由反应物 80%Fe901+20%(Ti+ B_4C) (Ti: B_4C 摩尔比为 3:1) 制得的熔覆层的显微硬度显著高于由反应物 80%Fe901+20%(Ti+BN) (Ti:BN 摩尔比为 3:2) 制得的熔覆层的显微硬度, 但后者显微硬度随层深变化较前者更为平缓。

参考文献 References

- [1] Liu J, Wang L, Li H. *Appl Surf Sci*[J], 2009, 255: 4921
- [2] Chen D, Liu D, Liu Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2014, 239: 28
- [3] Liu Junbo(刘均波), Wang Limei(王立梅), Huang Jihua(黄继华). *Journal of University of Science and Technology Beijing* (北京科技大学学报)[J], 2007, 29(1): 50
- [4] Li H, Li G, Wang H *et al. Mater Des*[J], 2011, 32: 3004
- [5] Wu Yuping(吴玉萍), Peng Zhuqin(彭竹琴), Lin Pinghua(林萍华). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2004, 12(4): 429
- [6] Zhang L, Sun D, Yu H. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 490: 57
- [7] Wang X, Shun H, Li C *et al. Surf Coat Technol*[J], 2006, 201: 2500
- [8] Wu Yuping, Lin Pinghua, Wang Zehua. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2004, 14(8): 1335
- [9] Li M, Huang J, Zhu Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2012, 206: 4021
- [10] Wang Zhenting, Zhou Xiaohui, Zhao Guogang. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18(4): 831
- [11] Ali Emamian, Stephen F Corbin, Amir Khajepour. *Surf Coat Technol*[J], 2011, 206: 124
- [12] Cui C, Guo Z, Wang H *et al. J Mater Process Technol*[J], 2007, 183: 380

- [13] Zhan L, Shen P, Jiang Q. *Int J Mod Phys B*[J], 2009, 23(6-7): 1172 [J], 2013, 41: 54
- [14] Yang Z, Liu Z, Ouyang J *et al. Int J Refract Met Hard Mater* [15] Zhang X, Zhu C, Qu W *et al. Compos Sci Technol*[J], 2002, 62: 2037

Fe-Based Alloy Clad Coatings Reinforced by in Situ Synthesized Ceramic Phases Containing Titanium

Wang Gang¹, Jiang Shaoqun^{1,2}, Wang Zehua¹, Xie Yan¹, Zhou Zehua¹, Yi Yu¹

(1. Hohai University, Nanjing 210098, China)

(2. Changzhou City Hohai Science and Technology Research Institute Company Limited, Changzhou 213164, China)

Abstract: The Fe-based alloy coatings reinforced with in situ synthesized ceramic phases containing titanium were prepared on Q235 steel by a reactive plasma cladding process using Fe901, Ti, B₄C and h-BN powders as raw materials. The results show that Fe is apt to react with h-BN to produce FeB comparing with B₄C. When both of B₄C and h-BN are added as reactants, the B₄C/h-BN ratio decreases to a certain value; as a result, the content of FeB increases and the Ti₂N and TiB intermediates occur in the coatings. However, it can depress the growth of ceramic phases. The microstructure of the clad coatings exhibits an obvious gradient distribution along the depth direction. The size and morphology of TiB₂ change with the temperature and composition of the molten pool. Increasing h-BN amount results in the decrease of microhardness of the coatings. The high HV_{0.2} microhardness value 11.26 GPa can be achieved in the layer near the surface for the coating at Ti:B₄C:h-BN=3:1:0.

Key words: Fe-based alloy coating; plasma cladding; in situ synthesis; TiB₂-TiC; TiB₂-TiN

Corresponding author: Wang Gang, Ph. D., Lecturer, College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, P. R. China, Tel: 0086-25-57711943, E-mail: muren_1979@163.com