

# 大气等离子喷涂 $TiB_2-TiC-Co$ 涂层的组织与耐磨损性能

马宝霞<sup>1</sup>, 徐 阳<sup>1</sup>, 徐敦昊<sup>1</sup>, 邹兵林<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

(2. 中科院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130021)

**摘 要:** 利用  $Co-Ti-B_4C$  自蔓延体系合成  $TiB_2-TiC-Co$  复合陶瓷粉末, 并结合大气等离子喷涂技术(atmospheric plasma spraying, APS)在 Q235 钢基体表面制备  $TiB_2-TiC-Co$  陶瓷涂层, 研究了自蔓延产物和涂层的相组成、显微组织以及涂层的结合强度和抗磨损性能。结果表明:  $Co-Ti-B_4C$  体系自蔓延产物的物相中, 除了少量剩余的  $NaCl$  添加剂衍射峰外, 主要由  $TiB_2$  和  $TiC$  陶瓷相的强衍射峰组成; 产物断面中, 两相陶瓷颗粒细小。随  $Co$  含量增加,  $TiB_2-TiC-Co$  涂层表面盘状组织增多, 表面逐渐平滑, 截面涂层厚度均匀, 组织致密性逐渐增加; 结合强度和耐滑动磨损性能呈先升高后降低的变化趋势。 $Co$  质量分数为 10% 时, 涂层的结合强度和耐滑动磨损性能最好, 涂层的滑动磨损机制主要为粘着磨损和层状剥落磨损。

**关键词:**  $TiB_2-TiC$ ;  $Co$ ; 陶瓷涂层; 等离子喷涂; 磨损性能

中图分类号: TG174.441<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2791-09

与传统的耐磨材料硬质合金  $WC$  相比,  $TiB_2-TiC$  复合陶瓷具有更高的熔点和硬度, 在耐磨部件和高温结构件应用领域具有广阔的应用前景。近几年, 国内外学者对  $TiB_2-TiC$  涂层制备的相关报道逐年增多, 不断有新的表面改性技术涌现并应用于  $TiB_2-TiC$  涂层的制备。这些技术包括非熔化极惰性气体钨极保护焊<sup>[1]</sup>、火焰喷涂技术<sup>[2-3]</sup>、等离子喷涂技术<sup>[4-6]</sup>、激光熔覆<sup>[7-8]</sup>和激光沉积<sup>[9-10]</sup>等。其中, 等离子喷涂结合  $Ti-B_4C$  体系的自蔓延制备方法, 由于具有陶瓷喷涂粉末粒径容易控制, 涂层成分易于调整, 生产成本低及生产效率高等优点而受到科研工作者的青睐。但由于自蔓延反应过程中高的反应速度和温度梯度使大多数热喷涂  $TiB_2-TiC$  涂层易于产生裂纹和气孔, 很难获得高致密度  $TiB_2-TiC$  涂层, 涂层硬度较低, 限制了它们在工程中的直接应用。

为了改善复合陶瓷涂层组织结构, 提高涂层性能, 国内外科技工作者在  $TiC-TiB_2$  涂层制备中加入了金属元素<sup>[11-13]</sup>。在涂层制备过程中加入金属元素, 利用金属熔点普遍低于涂层陶瓷相的形成温度特性, 金属可以为陶瓷相的合成提供良好的液相环境, 使陶瓷晶粒更易生成, 同时还可通过改变金属加入量控制陶瓷相晶粒尺寸。除此之外, 喷涂粉末经过熔化、飞行和沉

积 3 个阶段后形成涂层, 在这个过程中无论是飞溅粉末的遮蔽效应、变形粉末的不完全重叠, 还是未熔化粉末形成的夹杂, 都会在相邻沉积物间形成空隙<sup>[14]</sup>。如果涂层中加入一定量的金属, 其在等离子射流加热下发生熔化形成液相, 可填补涂层中的空隙, 增加涂层的致密度, 提高涂层的界面结合力。

与其他金属相比, 钴( $Co$ )被广泛应用于切削工具和耐磨材料领域<sup>[15-17]</sup>。在制备  $TiB_2-TiC$  复合陶瓷涂层中加入金属  $Co$ , 由于  $Co$  自身性质比较稳定, 基本不参与陶瓷增强相的生成, 与  $TiB_2$  和  $TiC$  陶瓷均具有良好的润湿性, 是一种非常理想的金属添加剂。因此, 本实验首先利用  $Co-Ti-B_4C$  体系的高温自蔓延反应合成粒径合适、流动性好的  $TiB_2-TiC-Co$  复合陶瓷粉体, 再以 Q235 钢为基体, 采用 APS 法制备  $TiB_2-TiC-Co$  涂层, 并对自蔓延产物及涂层的微观结构和相组成以及涂层的硬度、结合强度和磨损性能进行测试分析, 期望可为促进  $TiB_2-TiC$  耐磨涂层在实际工程中的应用提供参考。

## 1 实 验

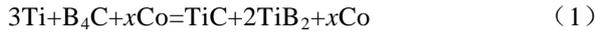
选择  $Ti$  ( $\geq 99.9\%$ ,  $32\ \mu m$ )、 $B_4C$  ( $\geq 99.9\%$ ,  $3.5\ \mu m$ ) 和  $Co$  ( $\geq 99.9\%$ ,  $28\ \mu m$ ) 商业粉末作为主要原料。在

收稿日期: 2023-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51602081)

作者简介: 马宝霞, 女, 1978 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040, 电话: 0451-86392518, E-mail: mabaoxia@126.com

Co-Ti-B<sub>4</sub>C 粉末体系中，根据反应公式 (1)：



将 Ti 粉和 B<sub>4</sub>C 粉按照摩尔比为 3:1 设定，Co 粉按照总混合物质量比的 5%、10%、15% 和 20% 加入。根据文献[18-19]，NaCl 可以细化 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 陶瓷颗粒的尺寸。因此，在 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 粉末体系中添加质量分数 10%NaCl。称量后的混合粉末在转速约 60 r/min 的滚筒式球磨机上混合 72 h。球磨混合后，将适当质量的粉末单轴压成  $\Phi 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的圆柱形压块，相对密度为  $60 \pm 2\%$ 。制备的 4 种 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 粉末化学组成如表 1 所示。

自蔓延实验是在一个自制的手套箱中在 Ar (99.9%) 气氛下进行的。将 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 粉末压块放置在薄石墨板上，在底部通过高压钨电极加热点燃。待压坯反应结束后，经颚式破碎机破碎、研磨，振动筛分筛分后，加入去离子水，阿拉伯胶、柠檬酸铵和适量氧化锆磨球，以 50 r/min 速度球磨 2 h 制成浆料，将混合好的浆料装入离心雾化器中进行雾化干燥，最后使用振动筛分仪收集 30~100  $\mu\text{m}$  的颗粒用于 APS 的粉末。实验基体材料选用 50 mm $\times$ 30 mm $\times$ 5 mm 尺寸的 Q235 低碳钢。喷涂前，基材表面抛光后使用刚玉砂在干式喷砂机进行了喷砂处理，然后浸入乙醇超声波浴中清洗，并放入真空干燥箱中干燥。

采用的等离子喷涂设备为瑞士 Sulzer Metco 公司生产的，机器人采用 YASKAWA 公司生产的 HP20 型六轴联动机械手。喷涂工艺参数如表 2 所示。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析自蔓延产物与涂层的物相组成。采用 ZEISS GeminiSEM 500 和美国 FEI 公司生产的 Thermo Scientific TM Apreo C 型号的场发射扫描电子显微镜观察自蔓延产物、涂层表面和截面、以及涂层磨损后

的微观组织。涂层的结合强度采用涂层粘接对耦拉伸法进行测量。根据 GB/T7124-1986 国家标准，使用 E-7 环氧树脂胶作为粘结剂，树脂胶与固化剂按照质量比 10:1 比例均匀混合，粘结试样后在 100  $^{\circ}\text{C}$  下固化 2 h。拉伸时加载速率为 0.5 mm/min，结合强度值取 3 个试样的平均值。

试样经抛光处理后，采用 MPX-2G 型销盘式摩擦磨损机测试涂层在室温下的干滑动摩擦磨损性能。对磨材料为刚玉(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，直径为 8.5 mm。涂层试样固定在转盘上，施加载荷为 20 N，磨球在试样表面做环形往复滑动，对应的滑动速度 51.8 mm/s。采用分析天平称量试样磨损前后的质量，计算质量磨损率，评定涂层的耐磨性能，并对磨损表面形貌进行观察和分析。

## 2 结果与讨论

图 1 给出了不同 Co 含量 Ti-B<sub>4</sub>C 体系自蔓延产物的 XRD 分析。可以看出，除了 NaCl 添加剂外，4 种反应体系的自蔓延产物均出现了 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 主晶相衍射峰，说明通过 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 体系的自蔓延反应可以成功原位合成 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷。另外，不难发现，在图 1 的 XRD 图谱中没有看到 Co 的衍射峰。根据 Co-Zr-B<sub>4</sub>C 体系自蔓延产物的研究发现<sup>[20]</sup>，当 Co 添加到 40%时，Co 相的衍射峰才出现在自蔓延产品中，而且 Co 的增加减少了 ZrC 和 ZrB<sub>2</sub> 的生成量，降低了 ZrC 和 ZrB<sub>2</sub> 的衍射峰。本研究中 Co 的最高加入量是 20%，而且 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 主晶相的衍射峰较强，从而可能导致 Co 的衍射峰弱化没有被检测到。

图 2 给出了不同 Co 含量的 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 体系自蔓延产物断面的典型微观结构。可以清晰地看到主晶相的晶粒形态，结合图 2a 与 2b 中 EDS 能谱分析可知，TiC 晶粒呈现近球形，TiB<sub>2</sub> 晶粒呈六边形，与现有研究中其他体系制备的 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 颗粒形貌相似<sup>[21-23]</sup>。对比

表 1 等离子喷涂用自蔓延混合粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mixed powders used for plasma spraying

Coating	Co, $\omega/\%$	Ti-B <sub>4</sub> C, $\omega/\%$	Ti/B <sub>4</sub> C (molar ratio)	NaCl, $\omega/\%$
TBC5	5	85	3:1	10
TBC10	10	80	3:1	10
TBC15	15	75	3:1	10
TBC20	20	70	3:1	10

表 2 等离子喷涂工艺参数

Table 2 Processing parameters of plasma spraying

Power/kW	Plasma gases (Ar/H <sub>2</sub> )/L min <sup>-1</sup>	Carrier gas Ar/L min <sup>-1</sup>	Spraying distance/mm
42.2	35/12	2.6	100

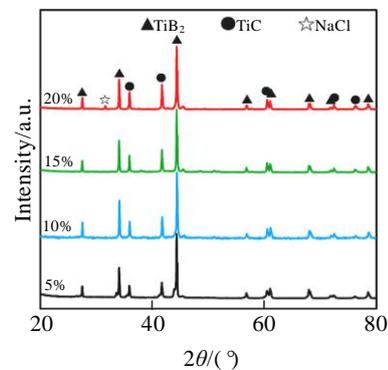


图 1 不同 Co 含量自蔓延产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of self-propagating products with different Co contents

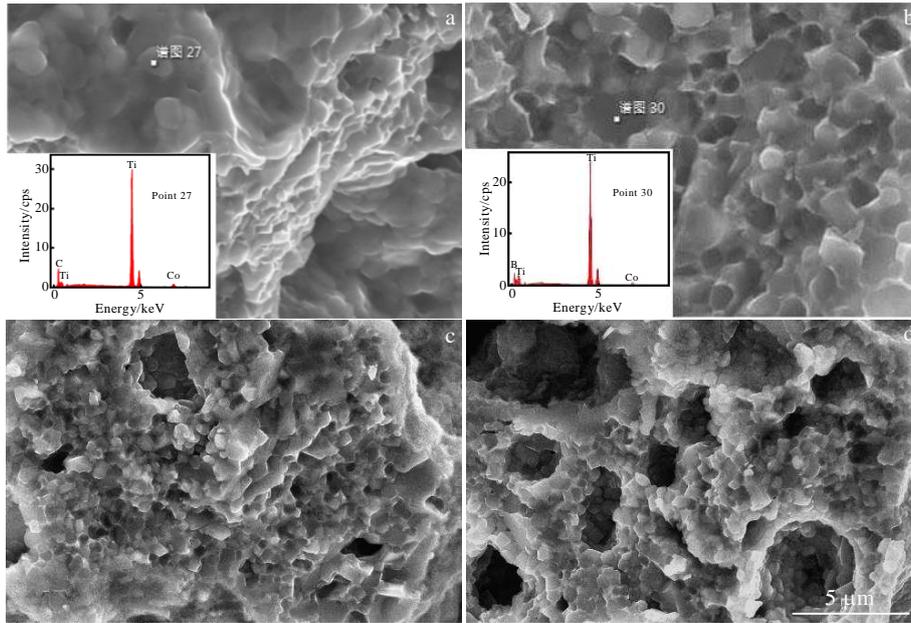


图 2 不同 Co 含量自蔓延产物断面形貌与 EDS 能谱分析

Fig.2 Fracture morphologies and EDS analysis of SHS products with different Co contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%

图 2 中各图还发现, 随着反应物中 Co 含量的增加, 陶瓷相 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 晶粒尺寸明显减小, 尤其当 Co 含量增加到 15% 时, 晶粒尺寸减小最为显著; 同时, 与未添加 NaCl 的 10%Co 含量的同体系合成的 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 晶粒尺寸 (3~12 μm) 对比<sup>[24]</sup>, 添加 10%NaCl 的陶瓷晶粒更加细小, 约在 3 μm 以下, 表明 2 种陶瓷颗粒尺寸的减小不仅与 Co 的加入降低绝热燃烧温度<sup>[22]</sup>有关, 还与 10%NaCl 的添加有关。由于放热反应体系的燃烧温度远高于 NaCl 的沸点 (1465 °C), 部分 NaCl 会熔化或者汽化蒸发, 并覆盖或沉积在 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 颗粒上形成涂层, 这个涂层可以减少颗粒的晶粒生长并最终减小颗粒尺寸<sup>[19]</sup>, 另一方面, 利用 NaCl 汽化蒸发吸收的热量也有助于降低体系绝热燃烧温度进而减小晶粒的长大。

将自蔓延制备的压坯试块经粉碎、研磨和喷雾造粒后, 喷涂在 Q235 低碳钢基底材料表面, 制备 TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层。图 3 给出了不同 Co 含量 TiB<sub>2</sub>-TiC 涂层的 XRD 图谱。

可以看出, 涂层的主要物相峰只有 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 相的衍射峰, 自蔓延产物中的 NaCl 衍射峰消失, 可以认为大部分的 NaCl 在等离子射流的热影响作用下挥发掉。另外, 与自蔓延产物 XRD 图谱相比, 涂层衍射峰具有明显的锯齿状, 物相衍射峰变低且略显宽化, 且随着 Co 含量的增加, 物相衍射峰锯齿现象明显增强。这意味着等离子喷涂极高的冷却速度导致涂层中的物相具有较低的结晶度和较小的晶粒尺寸。涂层中

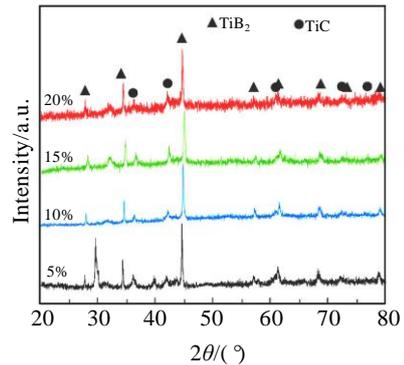


图 3 不同 Co 含量 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with different Co contents

加入的金属 Co 具有强的非晶形成能力。等离子喷涂过程中, 分散在粉末中的 Co 熔化后形成一定粘度的液相, 在急速冷却条件下, 液相温度快速下降, 形成玻璃体基质的倾向增加, 使晶态特征减弱, 因此, Co 含量增加涂层的 XRD 衍射峰出现粗化和宽化。

图 4 为 TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层表面形貌。可以看出, 涂层表面凹凸起伏, 呈现明显的颗粒形貌。随着 Co 含量的增加, 颗粒形貌减弱, 盘状形貌区域增多, 表面逐渐平滑, Co 含量在 20% 时表面最平滑。喷涂粉末中 Co 含量增加, 降低了 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷相的晶粒尺寸, 同时增加了体系中的金属含量, 在等离子火焰喷涂加热过程中粉末熔化就会更充分, 体系中的液相比例也

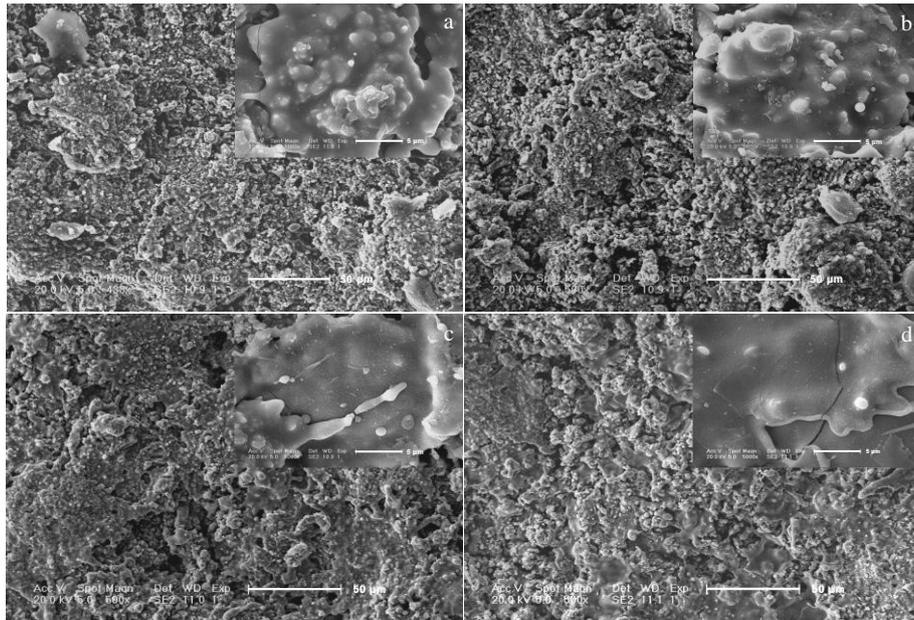


图 4 不同 Co 含量 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with different Co contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%

会随之增大，形成大量液滴，当液滴撞击基底后，可在表面迅速铺展开，并能弥补或填充一些孔隙，形成大量的平滑盘状组织。从图 4 嵌入的高倍照片可以明显看到盘状组织中未熔的陶瓷颗粒，颗粒的大小和数量随着 Co 含量的增加而减小和减少。

TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层的截面形貌如图 5 所示。可以看出，TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层整体厚度均匀一致，约为 300 μm，

涂层与基底界面结合十分紧密。涂层内部均分布着一些小尺寸孔隙。孔隙形成的原因可能是：① 未完全熔化的 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷粉末颗粒撞击基底后层叠堆积，由于变形能力较差，颗粒间堆叠形成的空隙无法通过变形而被填充；② 盘状组织的堆叠，先沉积的盘状组织与后沉积的盘状组织结合不紧密而形成孔隙。

从图 6 涂层界面结合处的高倍形貌可以看出，涂

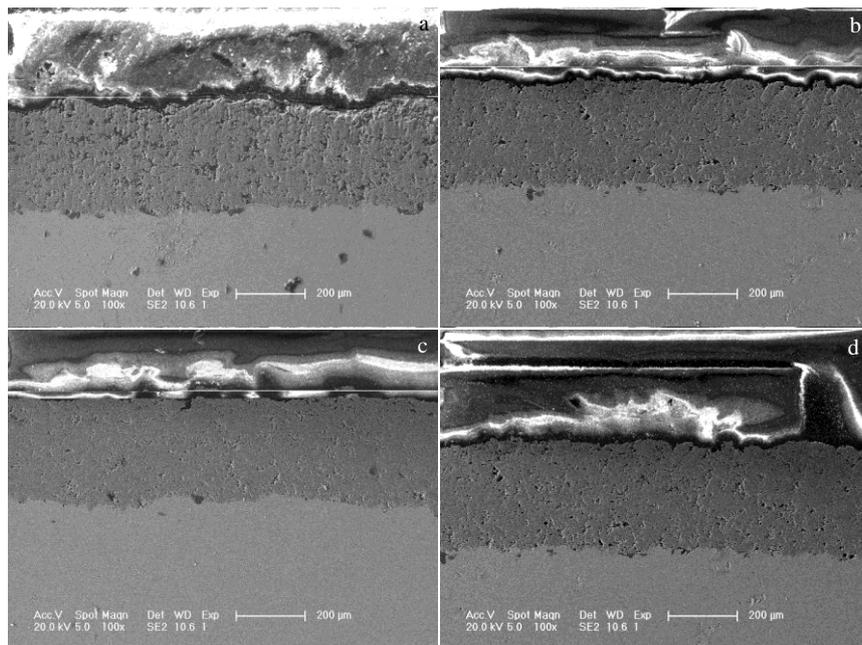


图 5 不同 Co 含量 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with different Co contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%

层与基体结合界面凹凸不平, 形成明显的机械咬合连接, 呈现喷涂焰流作用下的界面“拖曳”现象(图 6a 中圆圈标记位置)。同时, 涂层截面组织中还可以清楚地看到(图 6b), 在无定形的熔体基体中分布着未熔化和部分熔化的 TiB<sub>2</sub>(图 6c) 和 TiC(图 6d) 晶粒。在 Han 等人<sup>[25]</sup>的研究中, 采用 Ti-B<sub>4</sub>C 体系制备 TiB<sub>2</sub>-TiC 涂层的组织形态与本研究工作相似。该组织为 TiB<sub>2</sub>-TiC 共晶组织。TiB<sub>2</sub>-TiC 的共晶反应温度为 2663 °C<sup>[26]</sup>, 在等离子火焰喷涂过程中, TiB<sub>2</sub> 和 TiC 发生共晶反应形成液相, 这些液相有利于涂层的致密化。

TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 陶瓷涂层的结合强度如图 7 所示。4 种不同 Co 含量的涂层结合强度均高于 10 MPa, 且随

着涂层中 Co 含量的增加, 结合强度先增加后降低。Co 含量为 10% 时, 涂层结合强度最高, 为 23.75 MPa。

在前人研究中指出, 金属陶瓷涂层的结合强度与涂层的粘结强度和内聚强度有关。涂层与基体的粘结强度主要与基体或粘结底层的表面活化程度、涂层与粘结底层边界上的应力状态相关; 涂层的内聚强度主要受涂层的物相分布、孔隙率及涂层组织结构均匀性的影响<sup>[2]</sup>。涂层中金属 Co 量的增加, 可以使喷涂粉末熔化更充分, 更好地在基底材料上铺展, 使涂层紧密地粘附在基底上, 提高涂层的粘结强度, 同时, 高含量的金属 Co, 也可增强涂层片层间的粘接力<sup>[27]</sup>。另外, 未熔化或部分熔化的细小 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷相可以作为强

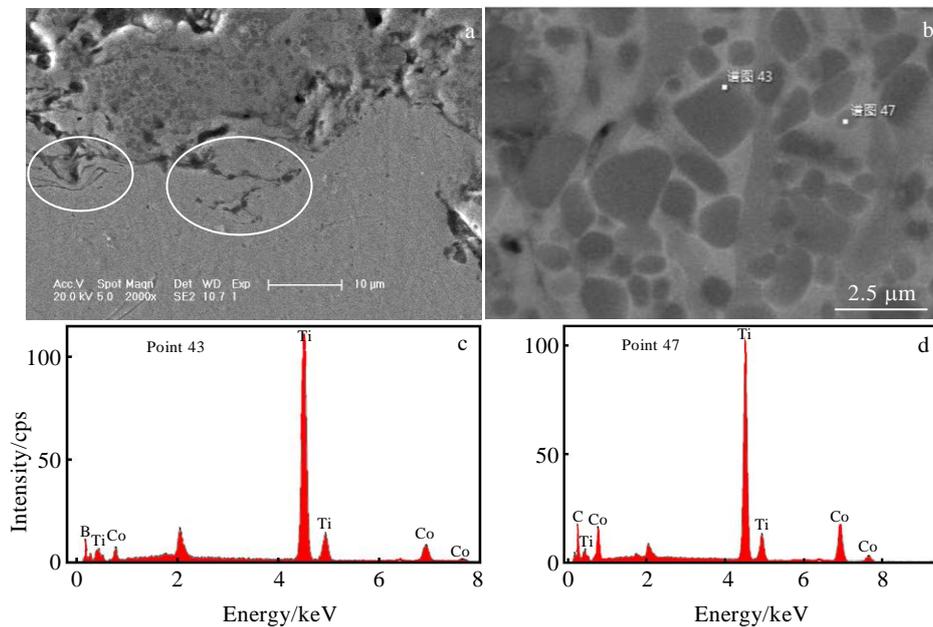


图 6 涂层截面界面处高倍照片, TiB<sub>2</sub>-TiC 共晶组织及点 43 和 47 的 EDS 能谱

Fig.6 High magnification images of the cross-section interface (a) and eutectic TiB<sub>2</sub>-TiC (b); EDS spectra of point 43 (c) and point 47 (d)

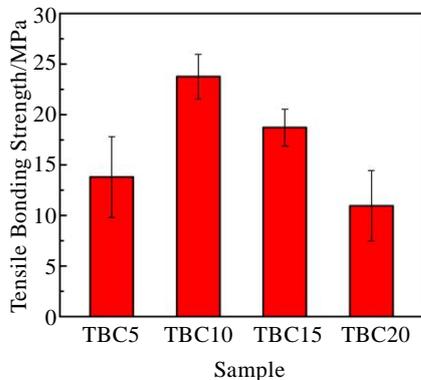


图 7 不同 Co 含量 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层的结合强度

Fig.7 Tensile bonding strength of the TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with different Co contents

化相强化涂层的片层强度<sup>[28]</sup>, 提高涂层的内聚强度。综合以上因素并结合图 5 涂层截面 10%Co 和 15%Co 含量涂层缺陷少, 截面组织平整、均匀性好的显微观察结果, 可以解释 10%和 15%Co 含量的涂层结合强度高于 5%和 20%Co 含量的涂层结合强度。

室温下, 涂层和基体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨球摩擦副在 20 N、60 r/min 的磨损条件下进行 7200 次往复干滑动摩擦磨损, 测定的涂层与基底 Q235 钢的磨损量如图 8 所示, 涂层(10%Co)和基底的磨损痕迹宏观形貌如图 9 所示。从图 8 的质量磨损率可以看出, TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层的质量磨损率远低于 Q235 钢基体, 且随着 Co 含量的增加质量磨损率先减小后增大, Co 为 10% 时涂层的质量磨损率最低。对比图 9a 和 9b 可以看出, 基体 Q235

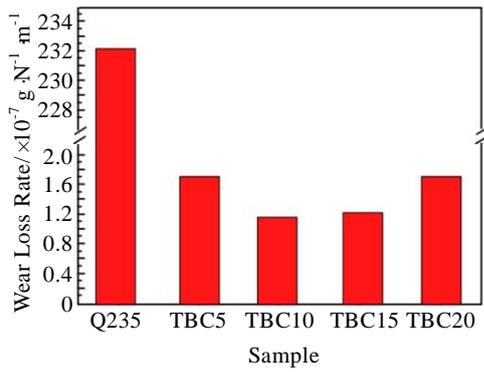


图 8 Q235 钢和 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层的质量磨损率

Fig.8 Wear loss rate of Q235 steel and TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings

钢表面圆形的磨损沟壑更宽、更深，呈棕红色，说明在磨损过程中基底中的 Fe 发生了氧化；涂层表面磨损沟壑较窄、较浅，呈灰色，表明 TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层具有更好的抗磨损性能。

图 10 是 Q235 钢基体磨损痕迹的 SEM 照片和 EDS 元素面扫描。可以看到，Q235 钢基体表面覆盖着大量深浅不一的沟槽，其方向平行于滑动磨损方向，并伴有粘着磨屑。对基体表面磨痕区进行面能谱分析可知，基体磨痕表面含有大量 O 元素，仅含有微量 Al 元素，表明磨损过程中基底发生了氧化生成了氧化铁，这恰好与图 9 磨损表面形成棕红色的宏观磨痕结果一致。在无润滑滑动磨损过程中，基底 Q235 钢与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩擦副在载荷作用下，实际接触部位为表面的凸起点，承

受较高应力，滑动摩擦时摩擦副温度升高，基底中的 Fe 元素便氧化形成氧化铁薄膜。这层薄膜会在载荷持续作用的滑动摩擦下发生塑性变形、开裂、剥离形成磨屑脱落或被转移粘附在磨损表面，如图 10e 和 10f。

图 11 为涂层低倍磨损表面。可以看出，Co 低于 10% 时，涂层磨损表面比较平坦；Co 增加到 15% 时，磨损表面涂层材料沿滑动磨损方向呈明显的河流状分布，这种磨损形貌主要是摩擦副间的剪切力作用引起涂层材料发生塑性变形流动造成的；Co 继续增加到 20% 时，磨损表面显露出大量粗糙的材料表面，表明此时涂层发生明显的剥落磨损。根据磨损表面呈现的特征可推测，在含有高密度 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷硬质颗粒的低 Co 含量涂层中，磨损主要发生在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 硬质相之间，陶瓷相间少量的金属 Co 受 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 颗粒的约束发生塑性变形有限，不会形成明显的塑性变形流动，导致 Co 在 10% 以下的涂层中的变

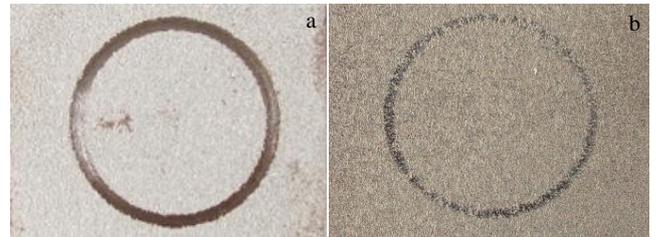


图 9 试样宏观磨损痕迹形貌

Fig.9 Macroscopic morphology of wear trail of samples: (a) Q235 steel substrate and (b) TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coating with 10% Co

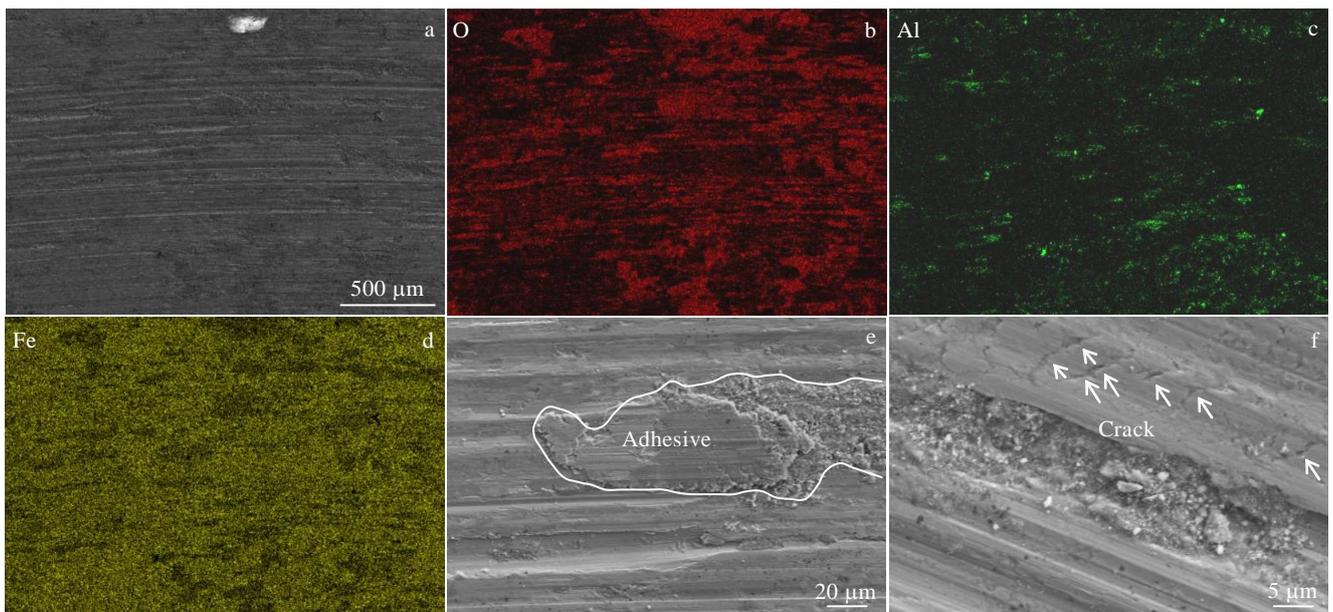


图 10 Q235 钢磨损表面及元素能谱分析

Fig.10 SEM wear surface (a) and EDS element mappings of O (b), Al (c), Fe (d) for Q235 steel: (e) adhesive and (f) crack morphologies of Q235 steel

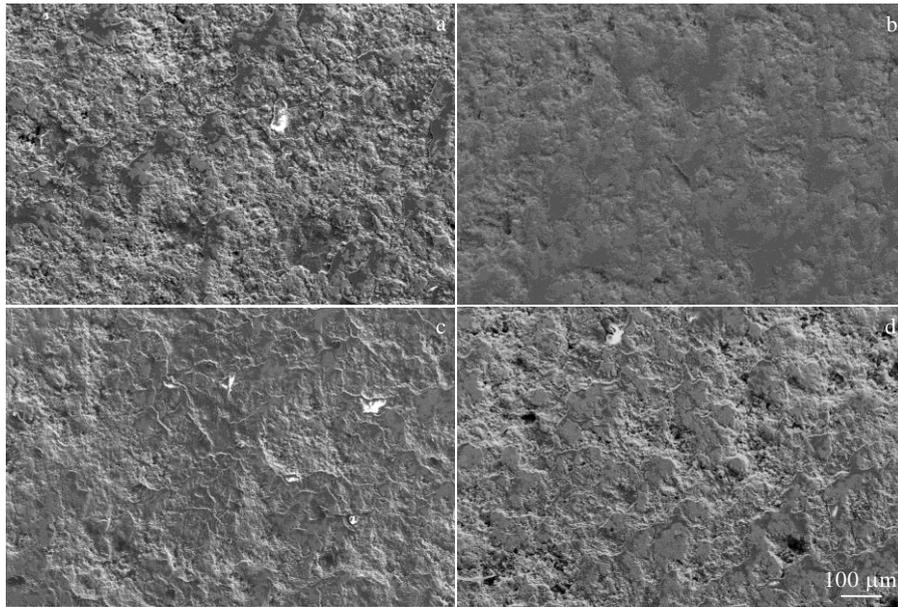


图 11 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层磨损表面的 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of wear surfaces of the TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with 5%Co (a), 10%Co (b), 15%Co (c), and 20%Co (d)

形拖曳效应并不明显, 仅是呈现表面压实现象, 故磨损表面略显平整。高 Co 含量的涂层中, 金属 Co 粘结相增多, 沿磨损方向在涂层材料磨损表面产生比较明显的塑性变形流动 (图 11c), 拖曳效应明显。同时, Co 的增多, 软相 Co 首先也会被快速磨削, 磨削流失的 Co 粘附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对摩擦副上, 容易与涂层发生粘着。由于等离子喷涂涂层具有典型的喷涂液滴凝固形成的叠层组织, 在随后的刚玉磨球运动下磨损表面涂层就会从粘着处剥离、脱落, 形成图 11d 中的剥层磨损,

磨损率增大。

根据文献[29-30], 对摩擦副 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 硬度约为 19.3 GPa, TiB<sub>2</sub> 或 TiC 的硬度为 29.4 和 28 GPa, 大于对摩擦副 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的硬度。因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨球在低 Co 含量涂层表面滑动摩擦运动时, 反而会被大量突出的 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 硬质颗粒磨损。对 5%Co 涂层磨损表面进行 EDS 元素面扫描 (图 12) 可知, 磨损表面分布有大量的 Al 元素与 O 元素, 表明磨损过程中发生了物质转移, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 磨球被磨损脱落并粘附涂层表面, 经循

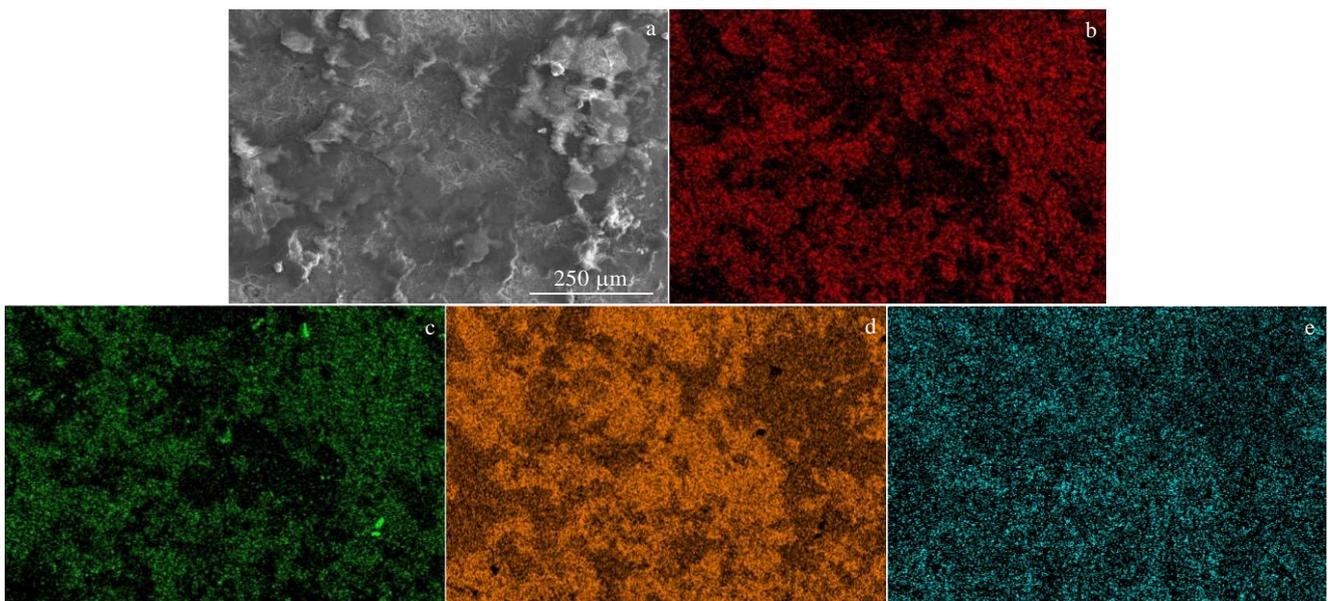
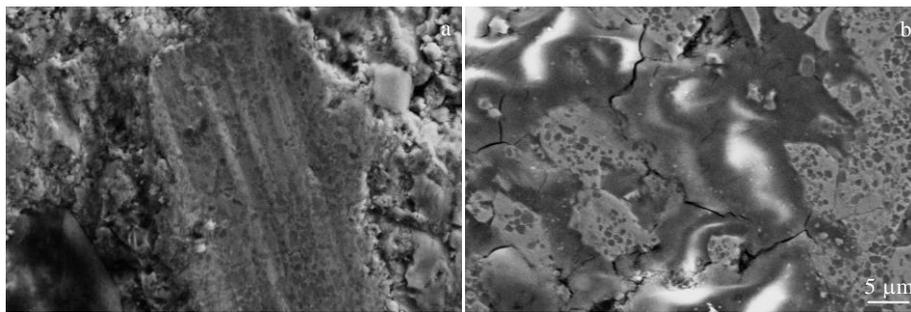


图 12 5%Co TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层磨损表面及 EDS 元素面扫描

Fig.12 SEM morphology (a) and EDS element mappings of wear surface for TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coating with 5%Co: (b) O, (c) Al, (d) Ti, and (e) Co

图 13 TiC-TiB<sub>2</sub>-Co 涂层磨损表面高倍形貌Fig.13 High magnification micrographs of wear surface of TiC-TiB<sub>2</sub>-Co coatings with different Co contents: (a) 15% and (b) 20%

环磨损,不断累积,并在摩擦热作用下形成粘着物凸起,在涂层表面形成粘着磨损。

此外,在涂层磨损表面的高倍形貌(图 13)中可以看到,一些深浅、宽窄不一的磨痕(图 13a)和微裂纹(图 13b),表明涂层磨损过程中发生犁铧和分层剥离现象。涂层滑动磨损过程中,较软的金属 Co 被犁削,正如前所述,分布其中的 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 硬质陶瓷颗粒起到钉扎和承载作用,使软的金属 Co 没有发生大的切削变形流动,同时金属 Co 也提供了涂层较好的韧性,避免涂层出现应力集中发生破坏。随着磨球在涂层表面的往复循环运动,涂层表面形成了压实层表面结构(图 13b)。在循环应力的剪切作用下,压实层结构反复塑性变形而发生疲劳,形成裂纹。由于喷涂涂层具有典型的片状和层状结构,裂纹在随后的滑动和摩擦力作用下更容易沿着片、层间扩展。同时,在连续滑动接触过程中,快速磨削脱落的金属 Co 粘附于磨球表面形成粘附层,粘附层又会与涂层形成粘着。因此,在滑动和摩擦力以及粘着磨损的推动下,最终导致涂层表面发生块状的层状剥离,这与图 11 分析的结果一致。

### 3 结 论

1) 采用大气等离子喷涂技术,利用 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 自蔓延体系成功合成 TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 陶瓷涂层。不同 Co 含量的 Co-Ti-B<sub>4</sub>C 自蔓延反应体系产物中,除了少量 NaCl 添加剂外,TiB<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷相为主晶相。断面组织中 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 两相陶瓷颗粒细小。

2) 随着金属 Co 含量的增加,大气等离子喷涂制备的 TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层表面盘状组织增多,表面逐渐平滑,截面组织致密性逐渐增加,结合强度和抗滑动磨损性能呈先升高后降低的变化趋势。Co 含量为 10% 时,涂层的结合强度和抗滑动磨损性能最好。

3) 在 20 N 载荷的干滑动摩擦磨损条件下,TiB<sub>2</sub>-TiC-Co 涂层大大提高了 Q235 钢基体表面的耐

磨性。涂层的滑动磨损表面形成典型的剪切变形、犁铧和微裂纹的磨损特征,磨损机制主要为粘着磨损和层状剥落磨损。

### 参考文献 References

- [1] Tijo D, Manoj M. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2019, 266: 184
- [2] Li Fangpo(李方坡), Wang Yinzen(王引真), Sun Yongxing(孙永兴) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 2008, 33(11): 74
- [3] Wang Jianjiang(王建江), Du Xinkang(杜心康), Liu Hongwei(刘宏伟) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2007, 22(3): 550
- [4] Xu J Y, Zou B L, Tao S Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 672: 251
- [5] Shen J G, Zou B L, Cai X L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 378: 125 055
- [6] Han Y G, Yang Y, Wang L *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 431: 48
- [7] Du B, Paital S R, Dahotre N B. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(10): 1147
- [8] Zhang Tiangang(张天刚), Sun Ronglu(孙荣禄), Zhang Xueyang(张雪洋) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2018, 32(7): 2208
- [9] Hu Yong(胡 勇), Liu Yuanyuan(刘员员), Fu Shengqi(符声启) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(10): 3937
- [10] Zhao Mingjuan(赵明娟), Hu Yong(胡 勇), Fu Shengqi(符声启) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(12): 4632
- [11] Shen J G, Zou B L, Dong S J *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 364: 358
- [12] Sun Ronglu(孙荣禄), Yang Xianjin(杨贤金). *Journal of the*

- Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2003, 31(12): 1221
- [13] Li Z L, Wei M M, Xiao K *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(1): 115
- [14] Bao Y, Huang L G, An Q *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(13): 4381
- [15] Yuan J H, Zhu Y C, Zheng X B *et al. Applied Surface Science* [J], 2009, 255(18): 7959
- [16] Babu P S, Basu B, Sundararajan G. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(18): 5012
- [17] Di Girolamo G, Piloni L, Pulci G *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 92(5): 1118
- [18] Nersisyan H H, Lee J H, Won C W. *Journal of Materials Research*[J], 2002, 17(11): 2859
- [19] Khanra A K, Pathak L C, Mishra S K *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58(5): 733
- [20] Zhang M X, Zou B L, Xu J Y *et al. Materials & Design*[J], 2015, 81: 65
- [21] Yang Y F, Jiang Q C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 38: 137
- [22] Zhang L, Wang H Y, Li S T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 468(1): 143
- [23] Nguyen T P, Delbari S A, Azizian-Kalandaragh Y *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(13): 20 885
- [24] Zou B L, Xu J Y, Wang Y *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 233: 138
- [25] Han Y G, Yang Y, Wang L *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 431: 48
- [26] Choi Y, Rhee S W. *Journal of Materials Science*[J], 1993, 28(24): 6669
- [27] Fan X Z, Liu Y J, Xu Z H *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20: 948
- [28] Zhang Q, Yang Y, Ren X X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 124
- [29] Jia Bi(贾碧). *Preparation, Structural Performance Regulation and Application of Alumina Ceramic Matrix Composites* (低磨损氧化铝陶瓷基复合材料制备与结构性能调控研究) [D]. Chongqing: Chongqing University, 2020: 6
- [30] Du B, Paital S R, Dahotre N B. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(10): 1147

## Microstructure and Wear Resistance of TiB<sub>2</sub>-TiC-Co Coatings by Atmospheric Plasma Spraying

Ma Baoxia<sup>1</sup>, Xu Yang<sup>1</sup>, Xu Dunhao<sup>1</sup>, Zou Binglin<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

(2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

**Abstract:** TiB<sub>2</sub>-TiC-Co composite cermet powders were synthesized through Co-Ti-B<sub>4</sub>C system by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and TiB<sub>2</sub>-TiC-Co cermet coatings were produced on Q235 steel substrate by atmospheric plasma spraying (APS). Phase composition and microstructure of the SHS products and APS coatings were investigated, and the tensile bonding strength and wear resistance of the coatings were examined. The results show that the diffraction peaks of Co-Ti-B<sub>4</sub>C SHS products mainly consist of strong TiB<sub>2</sub> and TiC diffraction peaks in addition to the diffraction peaks of a small amount of remained NaCl additive. Both TiB<sub>2</sub> and TiC ceramic particles are fine. With increasing the Co content, the disk-like splats are increased on the surface of TiB<sub>2</sub>-TiC-Co coating, and the surface becomes smooth gradually. The thickness of the coatings is uniform, and the densification is improved. The tensile bonding strength and sliding wear resistance present the trend of firstly increasing and then decreasing. The tensile bonding strength and sliding wear resistance of the coating reach optimum values with 10wt% Co addition. The wear mechanism of the coating is mainly adhesive wear and lamellar peeling wear.

**Key words:** TiB<sub>2</sub>-TiC; Co; ceramic coating; plasma spraying; wear properties

---

Corresponding author: Ma Baoxia, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, P. R. China, Tel: 0086-451-86392518, E-mail: mabaoxia@126.com