

# Cr 元素对电弧喷涂 TiB<sub>2</sub> 陶瓷涂层耐磨性能的影响

Influence of Cr Element on Abrasive Wearing of Arc Spraying TiB<sub>2</sub> Coatings

李淑青<sup>1</sup>, 贺定勇<sup>2</sup>, 蒋建敏<sup>2</sup>, 秦 灏<sup>2</sup>

(1 北京航空制造工程研究所高能束流加工技术国防科技重点实验室, 北京 100024;

2 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

LI Shu-qing<sup>1</sup>, HE Ding-yong<sup>2</sup>, JIANG Jian-min<sup>2</sup>, QIN Hao<sup>2</sup>

(1 National Key Laboratory of High Energy Density Beam Processing Technology, Beijing Aeronautic

Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China;

2 School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**摘要:** 利用 TiB<sub>2</sub> 陶瓷材料的高硬度、高耐磨耐热等一系列优异性能, 采用低碳钢带制成粉芯线材, 用电弧喷涂工艺在 Q235 基体上制备耐磨涂层。通过添加 Cr 元素来优化喷涂工艺, 改善涂层性能, 并对添加 Cr 元素后涂层的耐磨粒磨损性能等进行了测试, 通过多种手段分析 Cr 元素的加入对涂层耐磨性能的影响以及涂层磨损机理。结果表明, 粉芯中添加 Cr 元素后, 涂层韧性得到很大改善, 涂层中组织分布也更加均匀弥散, 磨粒磨损性能因此得到较大提高。

**关键词:** TiB<sub>2</sub> 陶瓷涂层; 电弧喷涂; 粉芯线材; 磨粒磨损

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 04-0011-04

**Abstract:** The wear resistant coatings on Q235 substrate were prepared from a cored wire by arc spraying. The cored wire contained TiB<sub>2</sub> ceramic enveloped by a low carbon steel. The different contents of Cr element were added to the cored wire to improve performance of the coating. The properties of the coating were measured, wear mechanism was analyzed, and their microstructures were observed. The results showed that the abrasive wear resistance of the coating was significantly improved by adding Cr, and the optimum content of Cr was 11% ~ 15%. The phase distribution of the coatings was uniform and dispersive after adding Cr.

**Key words:** TiB<sub>2</sub> coating; arc spraying; cored wires; abrasive wear

在实际生产中, 磨粒磨损占到整个磨损比例的 1/2<sup>[1,2]</sup>, 目前采用制备表面耐磨涂层来抵抗磨损已成为发展热点<sup>[3-6]</sup>。TiB<sub>2</sub> 陶瓷材料以其高硬度、高耐磨耐腐蚀以及耐高温、抗氧化等许多优异性能而倍受关注<sup>[7,8]</sup>。国外对于制备含 TiB<sub>2</sub> 陶瓷涂层已有所研究<sup>[9-12]</sup>, 但国内对于电弧喷涂制备耐磨 TiB<sub>2</sub> 陶瓷涂层的研究还比较少。本实验主要围绕 TiB<sub>2</sub> 陶瓷设计适于热喷涂的粉芯线材, 选用 TiB<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合粉<sup>[13]</sup>, 用低碳钢带包覆, 利用电弧喷涂工艺将陶瓷材料的优异性能与金属材料的强韧性、可加工性、导电导热性结合起来, 以制备出低成本、高性能耐磨涂层。并通过在粉芯中添加不同含量的 Cr 元素来优化喷涂工艺, 改善涂层性能。利用 X 射线衍射仪 (XRD), 扫

描电子显微镜 (SEM) 等手段对涂层进行测试分析, 研究涂层磨损机理和添加元素作用机理<sup>[14,15]</sup>。

## 1 线材粉芯组成及喷涂工艺参数

实验所用粉芯线材外皮为低碳钢, 最后拉拔成 2mm 线材。粉芯组成, 即所制备的相应涂层组成如表 1 所示。表中 TiB<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是以 30/70 比例制得的复合粉, 粉末粒度为 -60 ~ +150 目。电弧电压为 28 ~ 30V, 工作电流为 160 ~ 180A, 压缩空气主压力 > 0.55MPa, 喷涂距离为 150 ~ 200mm。

采用湿砂橡胶轮磨粒磨损试验机 (MLS-225) 测试涂层的耐磨性。试件基体材质为 Q235 钢, 尺寸为

57mm × 25.5mm × 5mm。表面经喷砂处理后, 喷涂 1mm 厚的涂层。磨损前后试件的质量差, 即为质量损失。每种配方测三个试样, 取平均值来衡量配方的耐磨性。实验同时用 Q235 基体材料作为对比, 对比件质量损失与测量件质量损失之比作为该配方的相对耐磨性。磨粒磨损实验后, 垂直磨粒流动方向, 在磨痕中部切取出约 5mm × 5mm 大小的小块, 在扫描电镜 (SEM) 下观察磨粒磨损过程中留下的磨痕, 分析其磨损机理。

表 1 各涂层的成分 (质量分数/%)

Table 1 Cored composition of coatings (mass fraction/%)

Coating	TiB <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	Fe
C1	80 ~ 85	0	Bal
C2	80 ~ 85	1 ~ 5	Bal
C3	80 ~ 85	6 ~ 10	Bal
C4	80 ~ 85	11 ~ 15	Bal
C5	80 ~ 85	16 ~ 20	Bal

## 2 X 射线衍射图谱

图 1a 为无添加 Cr 元素的涂层 C1 的 X 射线衍射图谱, 结果表明涂层中的相主要为 Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

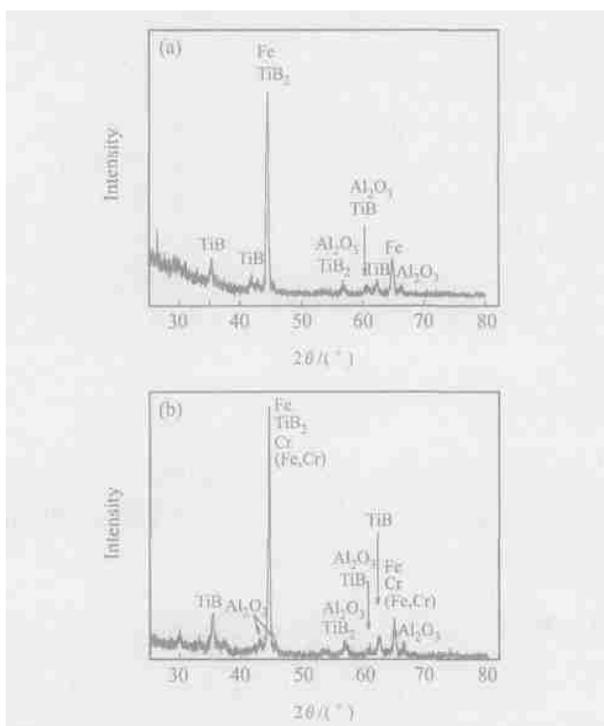


图 1 涂层 X 射线衍射图谱

(a) Cr 含量为 0% 的涂层 C1 的衍射图谱;

(b) Cr 含量为 15% ~ 20% 的涂层 C5 的衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the coatings

(a) coating C1 without containing Cr element;

(b) coating C5 containing 15% ~ 20% Cr element

TiB<sub>2</sub> 和 TiB。图 1b 为 C5 涂层衍射结果, 所出现的主要为 Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, TiB, Cr, (Fe, Cr) 等相, 说明随着 Cr 元素的加入, 涂层中增加了 Cr 和 (Fe, Cr) 相。C2, C3, C4 涂层衍射结果与 C5 相同。另外涂层中都出现了部分 TiB<sub>2</sub> 分解成 TiB 的现象。

## 3 涂层磨损形貌及磨损机理

### 3.1 涂层磨粒磨损性能随添加 Cr 元素的变化

图 2 为涂层耐磨性与 Cr 元素含量的关系。图 2a 中横坐标 Q235 是指对比件为基体 Q235, 其质量损失为 555.3mg。由图 2b 可以看出, Cr 元素的加入对于涂层相对耐磨性的影响有着十分明显的规律, 而且 Cr 元素在 0% ~ 15% 范围内, 随加入量的增多, 相对耐磨性呈近直线关系增强。这说明 Cr 元素的添加对于涂层耐磨性的改善极为有利。但也不是说加入量越大涂层耐磨性越好。Cr 元素的含量在 11% ~ 15% 为最佳范围。

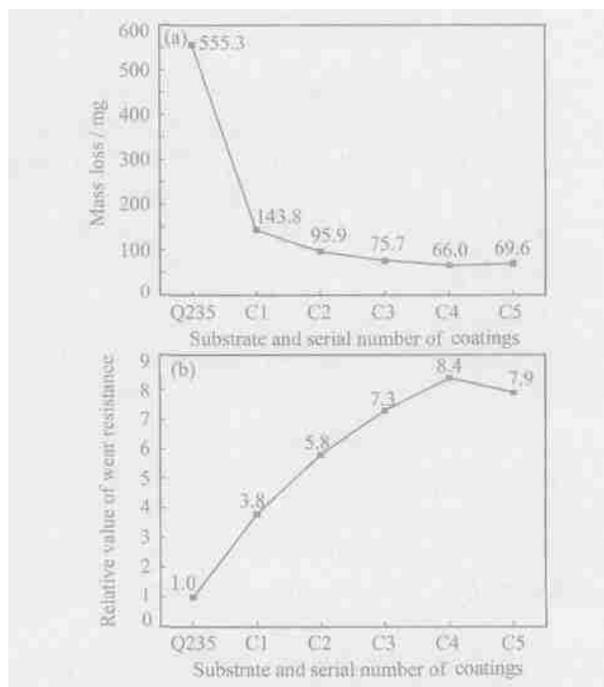


图 2 Cr 含量与涂层耐磨性关系

(a) 基体及涂层的磨损质量损失; (b) 涂层相对耐磨性

Fig. 2 Relationship between Cr content and wear resistance of coatings

(a) wearing mass lost of the substrate and the coatings;

(b) relative wear resistance of the coatings

### 3.2 涂层磨损前组织形貌及面扫描图

图 3 是 C1- C5 所对应涂层磨损前组织的 SEM 形貌。图 4 为 Cr 含量为 15% ~ 20% 的涂层 (C5) SEM 面扫描图。结合面扫描结果和衍射结果可以看出, 图 3 中黑色的相为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 深灰色团状或者蜂窝状的相

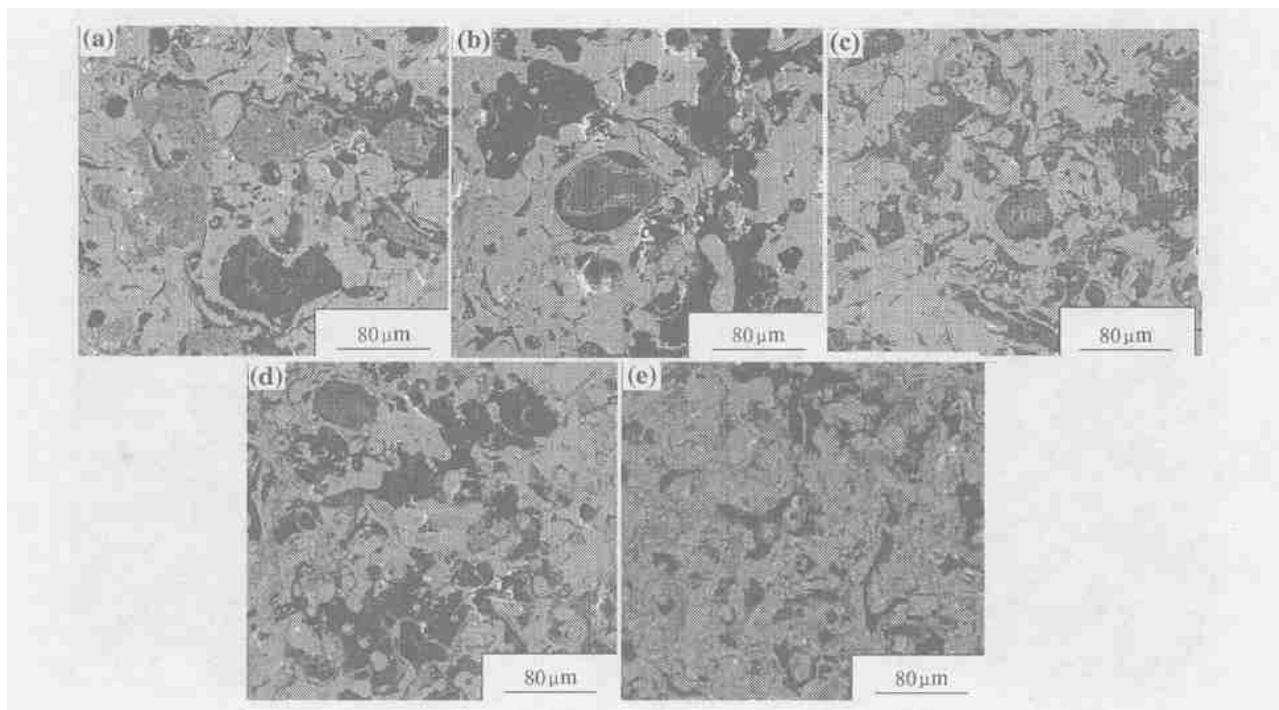


图 3 不同 Cr 含量涂层磨损前组织形貌

Fig. 3 Microstructure of the coatings before abrasive wear

(a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C4; (e) C5

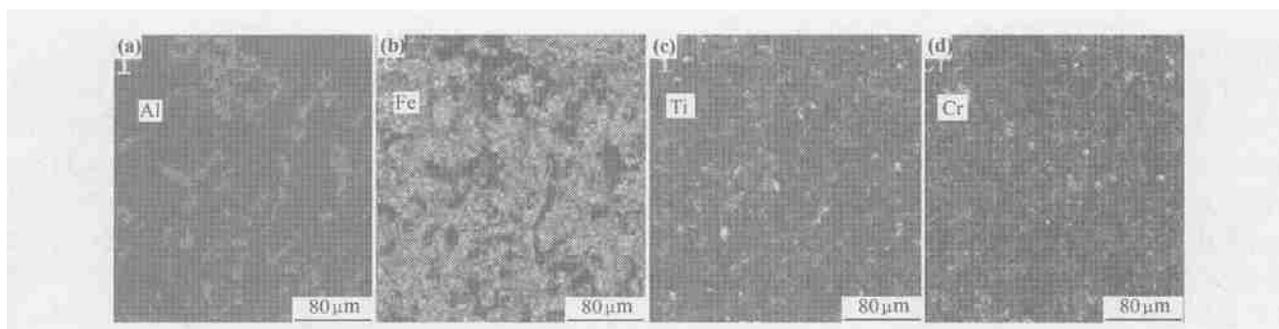


图 4 Cr 含量为 15% ~ 20% 涂层的面扫描图

Fig. 4 Scanning images of coatings containing 15% ~ 20% Cr element

(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Fe; (c) TiB<sub>2</sub> and TiB; (d) Cr

为 TiB<sub>2</sub> 和 TiB, 在涂层中占多数的浅色相为 Fe, 以及出现的白色的相为少量 Fe 的氧化物。随 Cr 元素的加入而出现且逐渐增多的浅灰色相为 Cr 及 (Fe, Cr)。随着 Cr 元素的增加, 涂层中各组织的分布更加弥散均匀化, 这也解释了涂层耐磨粒磨损性能得到很大提高的原因。

### 3.3 涂层磨损后形貌 (SEM)

图 5 为基体与涂层磨损后形貌组织的扫描电镜图。图 5a 为基体 Q235, 5b-f 分别表示粉芯配方 C1-C5 所对应制得的涂层。由 5a 可以看出, 基体磨损后表面有着明显的深且宽的犁痕以及因为切削形成的片状铁屑, 其磨损机理为典型的犁沟变形和塑性切削。而含 TiB<sub>2</sub> 涂层表现出截然不同的磨损形貌, 其表

面粗糙度随涂层中 Cr 元素含量的增加变化很大, 主要表现为由凸凹不平逐渐变得平整光滑, 组织分布比较均匀。

### 3.4 涂层磨损机理分析

由图 5 磨损后的 SEM 形貌可以看出, C1, C2 涂层的表面粗糙度最大, 涂层中硬质相分布过于集中且呈大块状突出于涂层基体, 基体对它的粘结面积小, 加固力小, 因此在受到磨粒的作用时容易松动, 而从涂层基体上脱落。而脱落的硬质颗粒反过来又同磨粒一起加速了涂层的磨损, 另外涂层表面还有着或浅或深的少许划痕。所以 C1, C2 涂层磨损机理为脆性剥落和塑性切削相结合, 以脆性失效为主。

图 5d-f 所对应涂层 C3-C5 相对于 C1, C2 粗糙

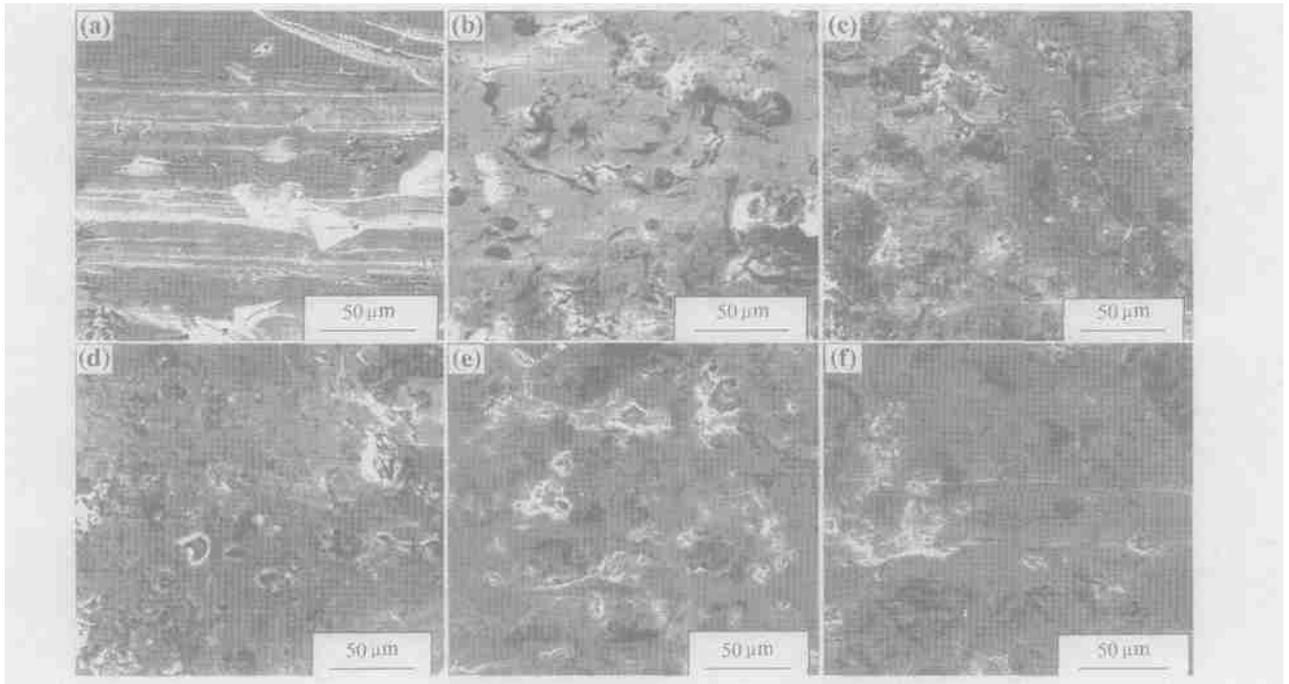


图5 基底及不同Cr含量的涂层磨损后形貌组织 (a) Q235基底; (b) C1; (c) C2; (d) C3; (e) C4; (f) C5

Fig. 5 Morphology and the structure of the substrate and the different coatings after abrasive wear

(a) substrate of Q235; (b) C1; (c) C2; (d) C3; (e) C4; (f) C5

度明显变小, 涂层光滑度和均匀性都有很大的提高, C3, C4 涂层表面有细微的划痕, C5 涂层划痕变深, 因为  $TiB_2$  与 Cr 的润湿性好。由图3可知, 随 Cr 元素的增加,  $TiB_2$ ,  $TiB$ ,  $Al_2O_3$  等硬质相越发均匀弥散镶嵌于涂层基体中, 由大的团状集中分布而逐渐变为多个小的块状和细的条状结构, 形成了很好的网状耐磨骨架, 涂层磨损后的表面光滑、致密, 没有孔洞, 也几乎没有裂纹产生。

由图2可知, C4 涂层耐磨性最好, 分析认为 Cr 元素的加入很大改进了含有  $TiB_2$  相涂层的韧性, 且其含量在 11% ~ 15% 范围内时, 涂层的硬度和韧性达到了最好的匹配。由图4的 SEM 面扫描图可知,  $Al_2O_3$  相存在的地方, 也出现  $TiB_2$ ,  $TiB$ , 且常以包覆形式存在, 这说明  $Al_2O_3$  和  $TiB_2$  以复合粉末形式加入对于硬质相在涂层中的均匀分布非常有利。另外, 还可以看出, 硼化物在整个涂层中都弥散分布着, 强化了整个涂层的耐磨性, 而且加入的 Cr 元素和形成的 (Fe, Cr) 相也同样弥散于涂层中, 支撑起一个网状耐磨骨架。综合分析, C3, C4, C5 涂层的磨损机理同样是脆性剥落和塑性失效相结合, C3 涂层以脆性为主, C4 涂层是两种机制均衡作用, 而 C5 涂层则以塑性失效为主。

#### 4 结论

(1) 所设计的含  $TiB_2$  粉芯线材具有优良的喷涂

工艺性能, 送丝顺畅, 燃弧稳定。

(2) 粉芯中添加 Cr 元素后, 涂层中出现了 Cr 和 (Fe, Cr) 相, 且随 Cr 元素含量的增加而明显增加; 另外由于  $TiB_2$  陶瓷的特殊物理性能, 如与基体和添加的 Cr 元素有着极佳的相容性, 极为相近的热膨胀系数等, 涂层中的微观组织分布发生明显变化, 涂层中  $TiB_2$  硬质相由大块状集中分布变为细条状以及小块状弥散分布, 很大改善了涂层的韧性, 从而使得涂层的抗磨粒磨损性能得到较大提高, 最高为基底 Q235 的 8.4 倍。

(3) 粉芯中添加 Cr 元素对于涂层抗磨粒磨损的改善作用有一个最佳含量范围, 即为 11% ~ 15%。此时涂层韧性和硬度达到最佳匹配, 组织分布最为弥散均匀, 涂层耐磨性能最好。

#### 参考文献

- [1] 李建明. 磨损金属学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 115 - 120.
- [2] 林福严, 曲敬信, 陈华辉. 磨损理论与抗磨技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1993. 23- 29.
- [3] 徐滨士, 刘世参. 表面工程 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [4] 蔡挺. 热喷涂技术的现状和应用 [J]. 广东有色金属学报, 1999, 9 (1): 59- 63.
- [5] 徐滨士. 电弧喷涂技术的应用和发展 [J]. 铁道物资科学管理, 1997, 15 (3): 34- 35.
- [6] 高荣发. 热喷涂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992. 49- 57.

(下转第25页)

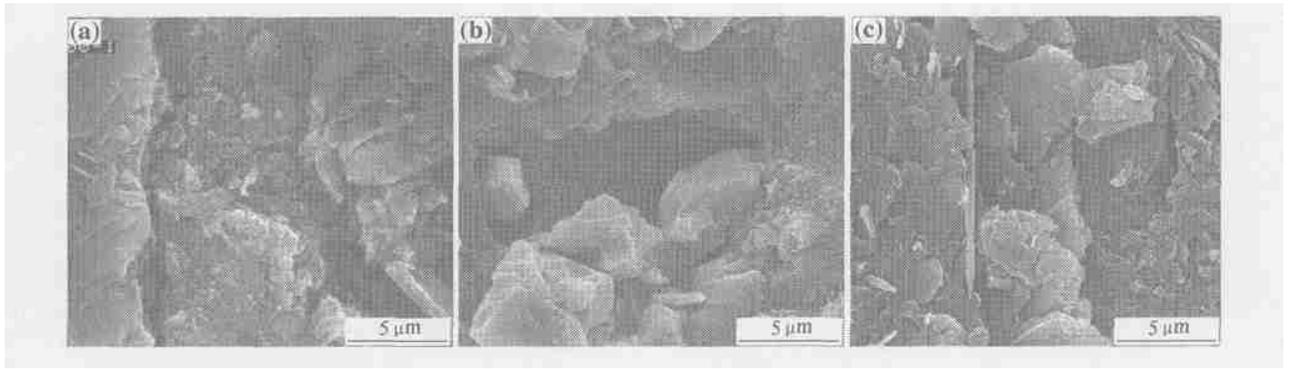


图6 不同温度下连接的接头微观形貌 (2 /min, 5h)

Fig.6 SEM photographs of joints at different temperatures (2 /min, 5h)  
(a) 1400 -4g/mL-graphite; (b) 1200 -6g/mL-SiC; (c) 1400 -6g/mL-SiC

的连接效果。其机理有待于进一步研究。

### 3 结论

(1) 硅树脂的交联固化主要是通过消耗 Si-OH 来完成的。高温裂解过程中质量损失主要出现在 400 至 600 之间。随着温度进一步升高至 800 至 1000 , 其质量损失已经很少, 基本上已形成 Si-O-C 陶瓷。

(2) 800 ~ 1000 下 SiC 陶瓷和石墨的连接强度随着硅树脂浓度的增加而有所提高。1200 ~ 1400 下 SiC 陶瓷, 石墨和 C/SiC 的连接强度都随硅树脂浓度的增加而降低。

(3) 1200 对于石墨和 SiC 的连接是有利的, 对于 C/SiC 的连接则是 1400 时最有利。

#### 参考文献

[1] GAUSE L W, ALPER J. Mechanical characterization of magnawave braided composites [R]. Ohio: Air Force Materials Laboratory, 1983.

[2] 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 153- 165.

[3] COLOMBO P, RICCARDI B, DONATO A, et al. Joining of SiC/SiC<sub>f</sub> ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 278: 127 - 135.

[4] COLOMBO P, SGLAVO V, PIPPEL E, et al. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 2405- 2412.

[5] PIPPEL E, WOLTERS DORF J, COLOMBO P, et al. Structure and composition of interlayers in joints between SiC bodies [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 1259- 1265.

[6] SHERWOOD W J, WHITMARSH C K, JACOBS J M, et al. Joining ceramic composites using active metal/HPCS preceramic polymer slurries [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1997, 18 (3A): 177- 184.

[7] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1998. 218.

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (04JJY3002)

收稿日期: 2004-08-09; 修订日期: 2005-01-02

作者简介: 所俊 (1976- ), 男, 博士研究生, 主要研究方向为陶瓷基复合材料, 联系地址: 国防科技大学航材院重点实验室 (410073)。

\* \* \* \* \*

(上接第 14 页)

[7] PIERSON H O, RANDICH E. The chemical vapor deposition of TiB<sub>2</sub> from diborane [A]. MATTOX D M. Chemical Vapor Deposition [C]. New York: Academic Press, 1977. 304- 317.

[8] 鲍昌华, 赵建生. TiB<sub>2</sub>陶瓷防护膜的研究现状和进展 [J]. 材料导报, 2001, (3): 19- 21.

[9] DALLAIRE S, CHAMPAGNE B. Plasma spray synthesis of TiB<sub>2</sub>-Fe coatings [J]. Thin Solid Films, 1984, 118 (4): 477 - 483.

[10] FU KUBAVASHI, HAROLD. Coated article with improved thermal emissivity [P]. USA Patent: 4975621, 1990-12-04.

[11] ANANTHAPADMANABHAN P V, SREEKUMAR K P. Electrical resistivity of plasma-sprayed titanium diboride coatings [J]. Journal of Materials Science, 1990, 28 (6): 1655- 1658.

[12] SU E, TUCKER, STAVROS, et al. Method for producing a TiB<sub>2</sub> sub. 2-based coating [P]. USA Patent: 5837327, 1998-11-17.

[13] 向新, 秦岩. TiB<sub>2</sub>及其复合材料的研究进展 [J]. 陶瓷学报, 1999, (6): 113- 117.

[14] 籍国宝. 摩擦磨损原理 [M]. 北京: 农业出版社, 1992. 45- 50.

[15] 邵荷生, 曲敬信, 许小棣. 摩擦与磨损 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1992. 203- 255.

收稿日期: 2004-11-03; 修订日期: 2004-12-30

作者简介: 李淑青 (1979- ), 女, 硕士, 从事电弧喷涂和等离子喷涂涂层工艺研究, 联系地址: 北京市 340 信箱 104 室 (100024)。