

# 热处理对铁基 TiC 复合涂层的组织及磨损性能的影响

张发云<sup>1</sup>, 贺定勇<sup>2</sup>, 蒋建敏<sup>2</sup>, 邓 冬<sup>1</sup>

(1. 环境保护部核与辐射安全中心 设备监管技术部, 北京 100082; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 采用电弧喷涂技术在低碳钢 Q235 基体上制备铁基 TiC 复合涂层, 利用箱式电阻炉对涂层进行 400、500、600、700 和 800 ℃ 的热处理, 研究其对铁基 TiC 复合涂层组织和磨粒磨损性能的影响。利用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的显微组织结构、磨损表面和相组成进行了分析和研究。结果表明: 热处理对 Fe-TiC 复合涂层的组织、硬度和耐磨性有显著影响, 500~700 ℃ 热处理能够改善电弧喷涂铁基 TiC 涂层的耐磨性; 500 ℃ 热处理后的涂层具有较好的耐磨损性能; 随着热处理温度的增加, 涂层中出现更多的氧化物相, 涂层的磨损机理由犁沟切削和脆性脱落逐步转化为以脆性脱落为主。

**关键词:** 热处理; 电弧喷涂; 复合涂层; 磨损性能

**中图分类号:** TG174.442; TG115.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0081-05

## Influence of Heat Treatment on Microstructure and Wear Behavior of Fe-TiC Composite Coatings

ZHANG Fa-yun<sup>1</sup>, HE Ding-yong<sup>2</sup>, JIANG Jian-min<sup>2</sup>, DENG Dong<sup>1</sup>

(1. Department of Nuclear Equipment Regulation, Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing 100082; 2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

**Abstract:** The Fe-based alloy carbide composite coating was deposited onto Q235 mild steel substrate using arc spray technique and then heat treated at different temperatures in a resistance stove. The coatings were then evaluated in the as sprayed and heat treated conditions. The microstructure and phase construction of composite coating were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Tribological properties were studied under wet condition by using pin on the disc machine. The results show that heat treatment has a significant impact on the microstructure, hardness and wear resistance of Fe-TiC composite coating. Heat treatment at 500~700 ℃ can improve the wear resistance of arc sprayed TiC coatings, as sprayed deposit and heat treatment at 500 ℃ has the best wear resistance. The oxide phase in heat treatment samples increases by increasing the heat treatment temperature and the wear mechanism gradually changes from micro-ploughing and brittle fracture to gouging abrasion.

**Key words:** heat treatment; arc spraying; composite coating; wear behavior

## 0 引 言

热处理能够改善热喷涂涂层的组织结构、力学性能及耐磨损性能<sup>[1-4]</sup>。目前业内对涂层热处理后性能影响的研究较多<sup>[3-10]</sup>。Lenling 等<sup>[5]</sup>研究发现, 对 WC 基涂层进行后热处理会增加涂层

的残余压应力; 但是 Stewart 等<sup>[6]</sup>研究发现热处理将减小涂层中的残余压缩应力; 朱子新等<sup>[7]</sup>研究发现, 热处理可以提高电弧喷涂铁铝金属间化合物涂层的显微硬度, 有利于提高涂层的耐磨损性能。Sh. Khameneh Asl<sup>[3]</sup> 等人研究了热处理

收稿日期: 2014-02-14; 修回日期: 2014-04-30

作者简介: 张发云(1978—), 男(汉), 青海互助土族自治县人, 工程师, 硕士; 研究方向: 金属材料焊接

网络出版日期: 2014-05-12 15:39; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1539.012.html>

引文格式: 张发云, 贺定勇, 蒋建敏, 等. 热处理对铁基 TiC 复合涂层的组织及磨损性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 81-85.

对 HVOF 喷涂 WC-Co 涂层耐磨性的影响,结果表明,随着热处理温度的升高,涂层的磨损失重逐渐增加,涂层的磨损机理从微切削逐渐变为刨削磨损。B. G. Seong<sup>[8]</sup>研究了热处理对 NiCrBSi+WC-Co 涂层性能的影响,研究结果表明,随着热处理温度的升高和保温时间的增加,涂层的硬度和耐磨损性能逐步降低。

从以上文献结果来看,热处理对不同涂层性能的影响并不一致,且目前针对热处理对铁基 TiC 复合涂层影响的研究尚未报道。文中采用电弧喷涂技术在低碳钢 Q235 基体上制备铁基 TiC 复合涂层,研究了热处理对电弧喷涂铁基 TiC 复合涂层组织和耐磨性的影响<sup>[11]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 涂层制备<sup>[12]</sup>

采用  $\Phi$  2.0 mm 的粉芯丝材制备铁基陶瓷复合涂层,粉芯丝材的外皮选用 304 不锈钢带,规格为 10 mm $\times$ 0.4 mm,化学成分见表 1。主要填充粉末为 TiC 陶瓷粉末、硼铁及少量金属铬粉等,其化学成分见表 2,填充比为 30%左右。

| 表 1 钢带化学成份 (质量分数/%)                                  |       |      |      |       |       |      |      |      |
|------------------------------------------------------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| Table 1 Chemical composition of the steel belt (w/%) |       |      |      |       |       |      |      |      |
| Element                                              | C     | Si   | Mn   | P     | S     | Cr   | Ni   | Fe   |
| Content                                              | 0.068 | 0.39 | 1.26 | 0.027 | 0.007 | 17.2 | 8.06 | Bal. |

| 表 2 填充粉末的主要成分 (质量分数/%)                  |     |     |     |    |    |        |
|-----------------------------------------|-----|-----|-----|----|----|--------|
| Table 2 Composition of the powder (w/%) |     |     |     |    |    |        |
| Element                                 | TiC | Cr  | Ni  | B  | Fe | Others |
| Content                                 | 25  | 1.2 | 0.5 | 12 | 58 | 3.3    |

采用 JZY-250 型电弧喷涂系统进行喷涂。基体材料选用尺寸为 57 mm $\times$ 25 mm $\times$ 5 mm 的 Q235 钢板。在喷涂前用棕刚玉进行表面喷砂处理。喷涂工艺参数为:电流 180~200 A,电压 28~32 V,压缩空气压力 $>$ 0.55 MPa,喷涂距离 150~200 mm。涂层厚度约为 1.0~1.5 mm。

### 1.2 磨粒磨损试验

对涂层在箱式电阻炉中进行 400、500、600、700 和 800  $^{\circ}$ C 的热处理,保温 2 h。然后在 MLS-225 型湿砂橡胶轮式磨损试验机(河北宣化产)上

进行磨粒磨损试验,磨料为 212~380  $\mu$ m(40~70 目)的石英砂,砂浆比例为 1 000 g(水):1 500 g(砂),试验参数见表 3。

| 表 3 磨粒磨损试验参数                                 |                                   |                 |                 |             |            |
|----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|------------|
| Table 3 Parameters of the abrasive wear test |                                   |                 |                 |             |            |
| Parameters                                   | Speed/<br>( $r \cdot \min^{-1}$ ) | Diameter/<br>mm | Hardness/<br>HA | Load/<br>kg | Time/<br>s |
| Value                                        | 240                               | 178             | 60              | 10          | 250        |

材料的耐磨性能用磨损的失重质量来衡量。先预磨 1 000 r,再正式磨 1 000 r。在磨损试验前后,将试件放入盛有丙酮的烧杯中超声清洗 5 min,干燥后用精度 0.1 mg 的塞多利斯 BS224S 电子天平称量。取 3 个试样的平均值来衡量涂层的耐磨性。磨粒磨损试验后,在磨痕中部切开取出约 5 mm $\times$ 5 mm 的小块,在扫描电镜下观察磨粒磨损过程中留下的磨痕。

### 1.3 性能测试

用装配 EDS 附件的 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察分析涂层的组织形貌及磨痕形貌。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成,并在 HXD-1000 型数字式显微硬度计上测定涂层的显微硬度,试验所加载荷为 100 N,加载 15 s,测 10 个点,取平均值。

## 2 试验结果分析

### 2.1 显微组织

图 1 是喷涂态、500  $^{\circ}$ C 和 800  $^{\circ}$ C 热处理后涂层的截面形貌,所有涂层都显示出典型的层状结构特征,涂层组织致密。和喷涂态相比,热处理后涂层的层状结构更为细长,涂层中灰色物相(氧化物项)含量有了一定的提高,而黑色物相逐渐减少。

涂层经不同温度热处理后的 EDS 分析结果见表 4,可以看出,随着热处理温度的升高,涂层中的氧含量有一定的增加但没有呈现持续增加。这是由于涂层组织和成分的不均匀性,导致各区域的分析结果有所差异。图 2 为不同温度热处理后涂层的衍射图谱。

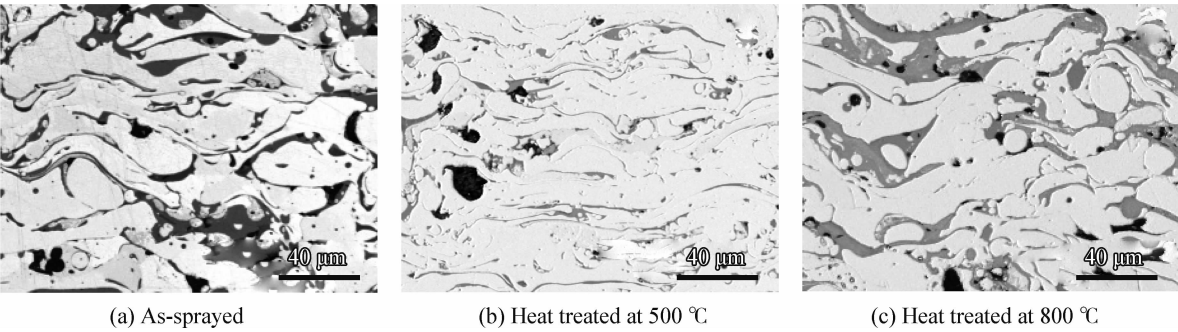


图 1 热处理前后的铁基 TiC 涂层截面形貌

Fig.1 Cross section morphologies of the Fe-TiC before and after heat treatment

表 4 涂层的能谱分析(质量分数/%)

Table 4 EDS analysis of the coatings (w/%)

| Element    | C     | O     | Si   | Ti   | Cr    | Fe    | Ni   | Mn   |
|------------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| As sprayed | 6.81  | 3.61  | 1.96 | 3.67 | 13.52 | 63.87 | 6.56 |      |
| 400 °C     | 6.08  | 5.79  | 1.39 | 3.46 | 12.44 | 63.04 | 5.65 | 1.26 |
| 500 °C     | 4.33  | 6.44  | 0.76 | 2.39 | 15.86 | 64.59 | 4.80 | 0.83 |
| 600 °C     | 11.89 | 10.28 | 0.93 | 2.76 | 9.33  | 59.84 | 3.99 | 0.98 |
| 700 °C     | 5.78  | 7.26  | 1.16 | 2.99 | 12.58 | 63.23 | 5.51 | 1.48 |
| 800 °C     | 6.73  | 12.91 | 1.16 | 1.75 | 12.62 | 57.71 | 6.15 | 0.97 |

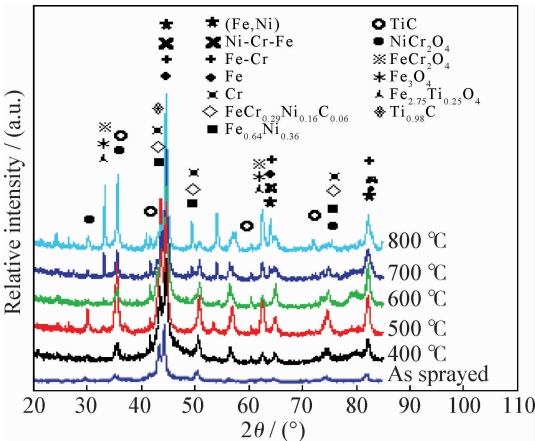


图 2 热处理前后 Fe-TiC 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Fe-TiC composite coatings before and after heat treatment

可以看出,热处理后涂层中的主要相仍然是 (Fe, Ni)、Ni-Cr-Fe、Fe-Cr、Fe、Cr、TiC 等,随着热处理温度的升高,涂层中  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$  等氧化物相明显增加。综上分析表明,热处理后涂层的组织形貌和相组成与喷涂态相比有明显的变化。

2.2 显微硬度

图 3 是不同温度热处理后涂层的显微硬度。与喷涂态涂层相比,热处理后涂层的显微硬度有不同程度的升高,在 400 °C 热处理后达到最大值。

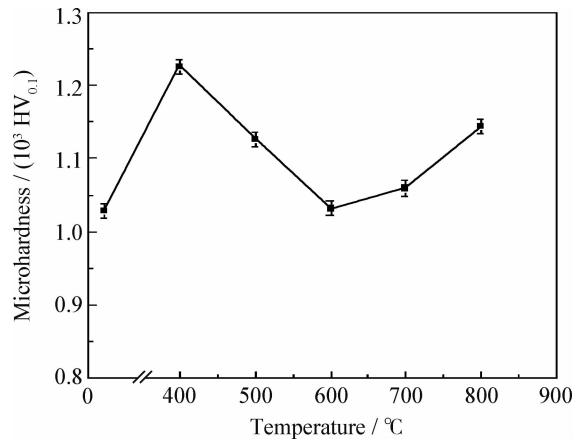


图 3 热处理前后 Fe-TiC 涂层的显微硬度

Fig.3 Microhardness of the Fe-TiC composite coatings before and after heat treatment

热喷涂是一个动态、非平衡的快速冶金过程,致使形成涂层内部的合金化严重不均匀,而热处理加剧涂层原子间扩散,使涂层中合金的化合、成分、组织的均匀化有所提高,同时降低了涂层内应力水平和孔隙率,涂层致密均匀化,从而提高了涂层的显微硬度,当热处理温度到 400 °C 时,涂层的硬度达到最高值约 1 227  $\text{HV}_{0.1}$ 。随着热处理温度的提高,涂层中铁、镍等氧化物层会逐渐加厚、当厚度超过一定值时所形成的氧化物层由于膨胀而产生过大的压力,使涂层内某些局部结构破坏而导致疏松、反而使钳紧作用减小,使涂层的硬度降低,在 600 °C 热处理后达到低谷(约 1 032  $\text{HV}_{0.1}$ ),继续增加热处理温度,涂层中

少量的不稳定、疏松的氧化物(如  $\text{FeO}$  等)被再次氧化成稳定、致密性高的氧化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等),从而使涂层的硬度又开始回升。

### 2.3 磨损性能

图 4 是涂层热处理前后涂层的磨损失重。可以看出,500 °C 热处理后的涂层具有最小的磨损失重或者说具有最好的耐磨粒磨损性能。

热处理使涂层中合金的成分、组织的均匀化

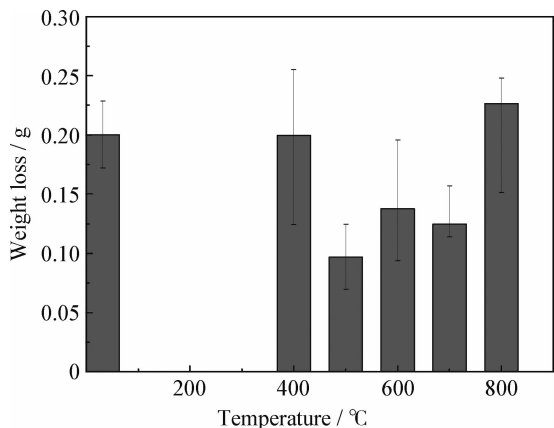
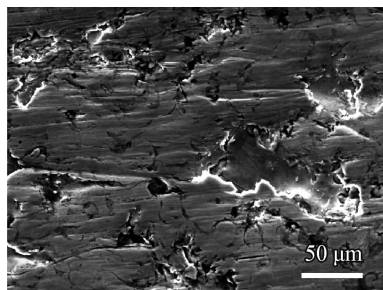
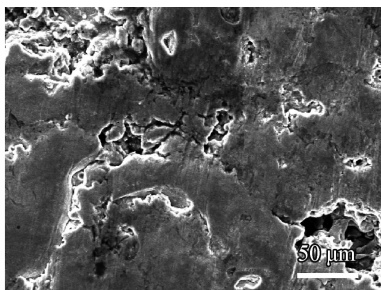


图 4 热处理前后 Fe-TiC 涂层的磨损失重

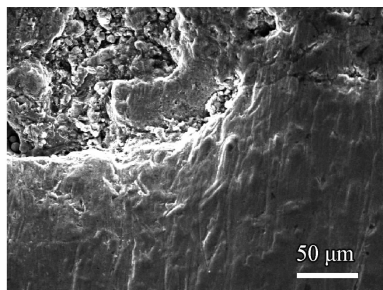
Fig. 4 Weight loss of the the Fe-TiC composite coatings before and after heat treatment



(a) As-sprayed



(b) Heat treated at 500 °C



(c) Heat treated at 800 °C

图 5 热处理前后 Fe-TiC 涂层的磨损形貌

Fig. 5 Wear track morphologies of the the Fe-TiC composite coatings before and after heat treatment

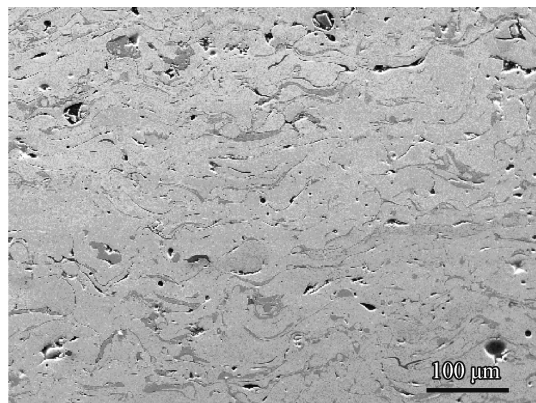
图 6 为 Ti 在涂层中的分布结果。喷涂态涂层磨痕表面有明显的犁沟特征,即存在微观切削过程。不锈钢基体硬度较高(约 700~900  $\text{HV}_{0.1}$ ),同时基体中均匀弥散分布着一定量的  $\text{TiC}$ 、 $\text{Ti}_{0.98}\text{C}$  等硬质相,使整个涂层得到了弥散强化,在点接触下不能产生明显脆性脱落,而高硬度基体与硬质相的共存构成了一个良好的承载系统。在磨粒磨损过程中,硬质相颗粒将阻止基体犁沟切削的进行,使得犁沟随时中断,而硬质相比较脆,在磨料的不断冲击作用下将从基体脱落或者产生脆

有所提高,同时可以使涂层内残余应力松弛,涂层致密均匀化,适当降低气孔率<sup>[13]</sup>。由于氧化作用,涂层中  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等氧化物增多。产生的氧化物大多为铁的氧化物,而铁的氧化物为膨胀型氧化物,其比容积远大于铁,它的膨胀会对周围的陶瓷微粒施加压应力,因而产生钳紧作用,使涂层的致密度有所提高。这都将有利于涂层耐磨损性能,当热处理温度在 500 °C 时,涂层的均匀化和氧化物产生的钳紧作用达到最佳组合,使得涂层表现出最好的耐磨性。值得注意的是,并非热处理温度越高、保温时间越长,就越利于提高涂层的硬度和耐磨性。提高热处理温度和延长保温时间,铁的氧化物层会逐渐加厚,当厚度超过一定值时,所形成的氧化物层膨胀而产生过大的压力,使涂层内某些局部结构破坏而导致疏松、反而使钳紧作用减小,这均不利于涂层的耐磨损性能。

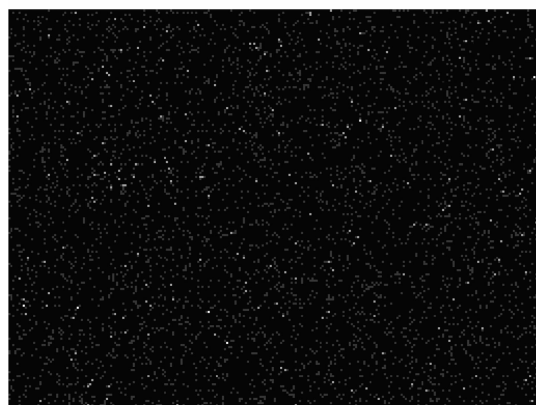
图 5(a)是喷涂态涂层的磨痕形貌,可以看出,涂层的磨损为犁沟切削和脆性脱落。图 5(b)(c)分别为涂层经过 500 °C 和 800 °C 热处理后的磨痕形貌,说明随着热处理温度的增加,涂层磨损逐步转化为以脆性脱落为主。

断,从而减轻了涂层的磨损,提高了涂层的整体耐磨损性能,其磨损机理为犁沟切削和脆性脱落。

热处理对涂层的组织结构、相组成和硬度的影响也使涂层的磨损机理发生变化,随着热处理温度的提高,涂层产生大量氧化物,氧化物层膨胀而产生过大的压力,使涂层内某些局部结构破坏而导致疏松,破坏了涂层原有的承载系统,在磨粒磨损的作用下,更多的表现为脆性脱落,逐步使涂层的磨损由犁沟切削和脆性脱落转化为以脆性脱落为主。



(a) Surface morphology



(b) Area scan result of Ti

图6 喷涂态涂层的表面形貌及 Ti 元素分布面扫描结果  
Fig.6 Surface morphology of as-sprayed Fe-TiC composite coating and area scan result of Ti

### 3 结 论

(1) 热处理对 Fe-TiC 复合涂层的组织、硬度和耐磨性有显著影响。

(2) 500~700 °C 热处理能够改善电弧喷涂铁基 TiC 涂层的耐磨性。

(3) 随着热处理温度的增加,涂层中氧化相含量不断增加,涂层的磨损机理由犁沟切削和脆性脱落逐步转化为以脆性脱落为主。

### 参考文献

[1] 朱子新. 高速电弧喷涂 Fe-Al/WC 涂层形成机理及高温磨损特性 [D]. 天津: 天津大学, 2002.

- [2] Blackford J R, Buckley R A, Jones H, et al. Spray deposition of an iron aluminide [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(17): 4417-21.
- [3] Asl S K, Sohi M H, Hokamoto K, et al. Effect of heat treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings [J]. Wear, 2006, 260(11): 1203-8.
- [4] Lenling W J, Smith M F, Henfling J A. Beneficial effects of austemper post-treatment on tungsten carbide based wear coatings [R]. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (USA), 1990.
- [5] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 105(1): 13-24.
- [6] 朱子新, 刘燕, 徐滨士, 等. 热处理对 Fe-Al/WC 复合涂层的组织及磨损性能的影响 [J]. 材料工程, 2004(7): 3-5.
- [7] 朱子新, 徐滨士. 热处理对铁铝涂层相组成及滑动磨损性能的影响 [J]. 金属热处理, 2002, 27(4): 24-27.
- [8] Seong B G, Hwang S Y, Baik K H. Effects of heat treatments on the properties of NiCrBSi alloy+WC-Co coating [C]//Proceedings of International Thermal Spray Conference, 2004.
- [9] Ctibor P, Nohava J, Karovicova I, et al. Improvement of mechanical properties of alumina and zirconia plasma sprayed coatings induced by laser after-treatment [C]//Proceedings of International Thermal Spray Conference 2005: 1183-6.
- [10] Ahmed R, Stewart S, Stoica V, et al. Influence of post-treatment on the tribo-mechanical properties of cermet coatings [C]//Proceedings of International Thermal Spray Conference, 2004: 912-917.
- [11] 张发云. 电弧喷涂含碳化物陶瓷涂层性能的研究 [D]. 北京: 北京工业大学, 2007.
- [12] 贺定勇, 张发云, 蒋建敏, 等. 铁基含 TiC 陶瓷粉电弧喷涂粉芯丝材的研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(5): 41-44.
- [13] Steffens H D, Drzeniek H, Badiak Z. Wear resistant composite coatings produced by arc spraying using cored wires [J]. Thermal Spray Technology-New Ideas and Processes, 1988: 331-336.

作者地址: 北京海淀首钢国际 12 层南

100082

环境保护部核与辐射安全中心

Tel: (010) 8226 5908

E-mail: brotherff@163.com

(责任编辑: 王文字)