

# Ti 的添加方式对反应钎涂碳化物 / 铁基合金复合涂层组织结构的影响

赵祖德<sup>1,2</sup>, 许振华<sup>1</sup>, 黄继华<sup>1</sup>, 魏世忠<sup>3</sup>, 赵兴科<sup>1</sup>, 张 华<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 3. 河南省耐磨材料工程技术研究中心, 河南 洛阳 471003)

**摘要:** 利用钛铁粉、纯钛粉、铬铁粉或纯铬粉、硼铁粉、镍粉、硅粉和胶体石墨粉, 真空条件下通过反应钎涂在低碳钢基体表面制备与基体为冶金结合的碳化物 / 铁基合金复合涂层。研究 Ti 的添加方式对涂层组织的影响。试验结果表明, 涂层组织结构由粘结相 Fe 基体相和增强相碳化钛、碳化铬构成。Ti 的添加方式对涂层组织结构影响很大。不同的 Ti 添加方式, 导致涂层中碳化钛形态及涂层致密度差别较大。分析认为, Ti 的添加方式对涂层组织结构的影响是由于涂层 TiC 合成时受到的动力学条件不完全相同造成的。

**关键词:** 反应钎涂; 碳化物 / 铁基合金复合涂层; Ti 的添加方式

中图分类号: TG457

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2007)04-0042-04

钎涂技术是借助钎焊的原理, 利用液态钎料合金在基体金属上的润湿和铺展, 在基体表面形成一种具有特殊性能涂层的材料表面加工技术<sup>[1-3]</sup>。利用钎涂技术既可以制备具有特定性能的金属涂层, 也可以通过在涂层材料中添加陶瓷增强相(如碳化物、硼化物、氧化物等)方便地制备陶瓷 / 金属复合耐磨涂层<sup>[4]</sup>。与传统的涂层技术相比, 钎涂技术具有如下特点: (1) 涂层与基体之间为冶金结合, 结合强度高; (2) 涂层中陶瓷相含量范围宽(0~70%), 且组织均匀、致密、孔隙率低; (3) 可制备涂层的厚度范围大, 既可制备 50~60 μm 的薄涂层, 也可获得 3~4 mm 的厚涂层; (4) 涂层表面光滑、质量好、加工精度高, 对于一般应用只需少量加工甚至无需加工<sup>[5]</sup>。要想得到良好的涂层, 作为粘结相的钎料合金与作为硬质相的陶瓷之间必须有较好的润湿性, 满足这样条件的合金与陶瓷组合非常有限。目前用于钎涂的钎料合金仅限于镍基钎料(BNi82CrBSiB, BNi76CrP), 陶瓷相仅限于 WC 和 C<sub>B</sub>C<sub>2</sub>等<sup>[6-8]</sup>。另外, 利用钎涂技术制备涂层时, 所用原料为已经熔炼的钎料粉末和预制的碳化物, 往往出现涂层粘结相与碳化物界面之间受到污染而结合不良的现象, 而且也不可避免地存在工序多的缺点。反应钎涂技术

由钎涂技术与原位反应合成相结合而成, 特点是涂层材料由钎涂原材料组元间的原位反应合成而制得, 取材非常广泛; 陶瓷相分布均匀且界面洁净, 既可改善涂层性能, 又可大幅度降低成本。

经过几年的研究, 已经得到反应钎涂碳化物 / 铁基合金复合涂层的最优成分(w%) : Fe36.09, Ni29.3, S8.49, B1.7, Cr13.67, Ti5.84, Mo1.7, C3.2%<sup>[9]</sup>。为了在涂层中原位合成碳化钛, 必须添加 Ti 元素。Ti 元素既可以以纯物质纯钛的方式添加, 也可以采用合金如钛铁方式添加。本工作在以上成分研究的基础上, 进一步研究了 Ti 的不同添加方式对涂层组织结构的影响。

## 1 试验方法

试验用原材料为钛铁粉(Ti47 w%)或纯钛粉、铬铁粉(Cr70.05 w%)、硼铁粉(B18.64 w%)、镍粉、硅粉和胶体石墨粉, 粉末粒度都 < 53 μm。Ti 采用钛铁粉或纯钛粉的方式添加, 制备试样分别以 S1, S2 表示。上述原材料粉末按一定配比在酒精介质中湿混 8h(球料比为 4:1)制成浆料。钎涂试验基体材料为 55mm × 30mm × 3mm 的低碳钢板, 基体表面经砂纸打磨去除氧化膜后用无水乙醇清洗。将混好的浆料均地涂敷在低碳钢基体表面, 涂敷厚度为 0.4~1mm。涂敷后的试样在烘干箱中烘干, 烘干温度为 50℃, 烘干时间为 1~2h。

收稿日期: 2006-10-29; 修订日期: 2006-12-12

作者简介: 赵祖德(1961—), 男, 研究员, 主要从事新材料应用研究。

钎涂过程在铝带加热的真空炉中进行。当抽真空至炉内气压为  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa 时, 以预定的加热规范加热。钎涂加热规范为: 室温 ~ 1100°C 加热时间 70 min, 然后在 1100°C 保温 30 min, 最后在真空炉内以 20~25°C / min 的速率随炉冷却。

钎涂涂层经切片制备金相试样。采用扫描电镜、X 衍射仪和能谱分析系统 (EDS) 分析涂层的相组成。

## 2 试验结果及分析

图 1 和图 2 是试样 S1, S2 经反应钎涂所制备涂层的 SEM 背散射照片。表 1 为涂层中各种相的能

谱分析结果。从表 1 可知, 白色相主要含 Fe, Ni 及少量的 Cr, Si 等元素; 黑色团粒相中 Ti 元素占绝大多数。结合图 3 XRD 和表 1 EDS 分析, 白色相为 Fe 基合金基体相, 灰色相为碳化铬, 而黑色团粒相则主要由 TiC 组成。

从图 1 可知, 采用钛铁粉制备的碳化物 / 铁基合金复合涂层组织为黑色碳化钛、灰色碳化铬及粘结相 Fe 基体相。整个涂层组织均匀、致密、无气孔、无裂纹。白色相为底相; 灰色相大小不一, 在 10~100 μm 之间; 黑色条状团粒在涂层中的分布比较均匀, 尺寸较小, 大多数在 10 μm 以下。涂层与基体间的结合处未出现明显的孔洞或其他缺陷, 有着良好的结合面。从图 2 中可以看到, 采用纯钛制备的碳

表 1 S1 和 S2 涂层中各相的 EDS 分析结果 / w%

Table 1 EDS analysis results of phases of S1 and S2

		Fe	Ni	Cr	Si	Ti	C
S1	White phase	42.87	37.60	7.05	12.48	—	—
	Gray phase	33.78	2.98	63.24	—	—	Have peak
	Black phase	7.62	5.17	5.67	2.81	78.74	Have peak
S2	White phase	45.64	33.38	11.50	9.48	—	—
	Gray phase	43.75	2.94	53.31	—	1.3	Have peak
	Black phase	5.42	3.11	—	2.12	89.35	Have peak

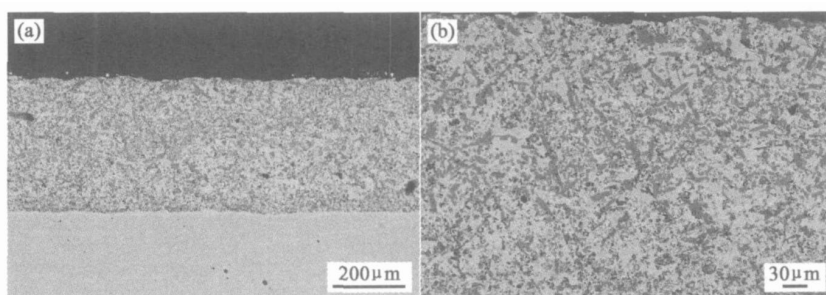


图 1 S1 的 SEM 照片

(a) 涂层横截面; (b) 涂层典型组织

Fig 1 SEM photos showing the microstructure of S1

(a) cross-section of the coating (b) typical microstructure of the coating

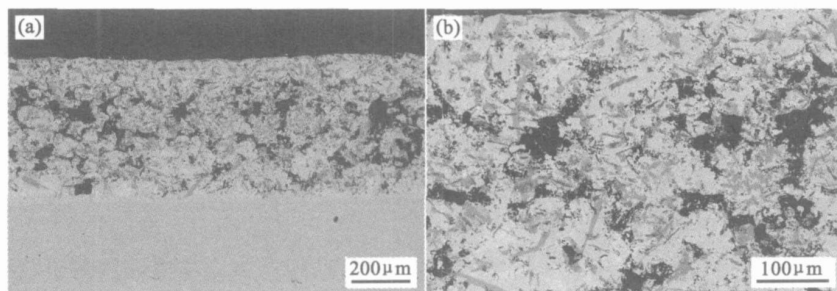


图 2 S2 的 SEM 照片

(a) 涂层横截面; (b) 涂层典型组织

Fig 2 SEM photos showing the microstructure of S2

(a) cross-section of the coating (b) typical microstructure of the coating

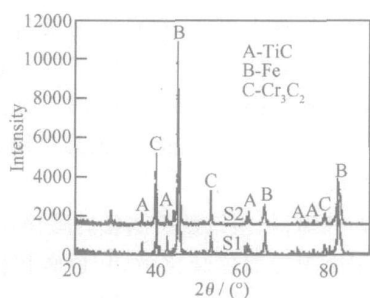


图 3 S1 和 S2 X 射线衍射谱

Fig 3 X-Ray diffraction patterns of the S1 and S2

化物/铁基金复合涂层组织,按照致密程度大体可以分为三层,即表面层、中间层和里层(紧靠基材)。涂层组织由黑色碳化钛、灰色碳化铬及 Fe 基体相组成。涂层与基体为冶金结合,但是结合处出现了少量孔洞。

从图 1 和图 2 可以看出, Ti 的添加方式不同,涂

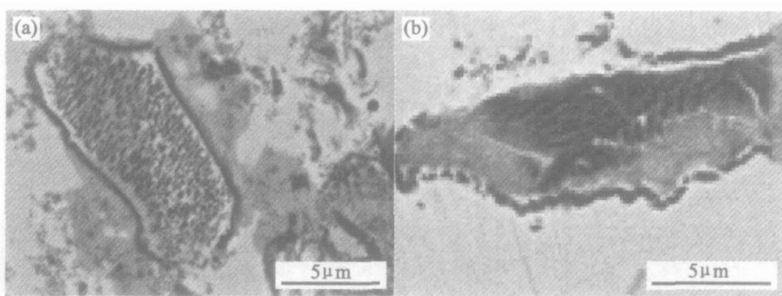


图 4 S1 和 S2 涂层中 TiC 团粒 SEM 照片

Fig 4 SEM photos of TiC particles of S1 and S2

(a) S1 (b) S2

图 4a 涂层中的 Ti 以钛铁粉的形式添加, Ti 主要位于钛铁颗粒中,处于游离状态的 Ti 较少。从 Ti-Fe 二元相图中可以看到,实验中所采用的 47 wt% 的钛铁粉的熔化温度是 1084°C (图 5),同时 Fe 基自熔合金中的 S 和 B 等元素可有效降低体系的熔点。在钎涂过程中, C 原子向钛铁粉颗粒扩散,首先在边缘处固相反应生成 TiC。在之后的保温阶段, Ti-Fe 粉熔化, C 和 Ti 充分混合,而先生成的 TiC 由于较高的熔点并没有发生熔化,因而 Ti-Fe 颗粒保持原形状,并且在内部生成均匀混合的 TiC 颗粒。

而以纯 Ti 为钛源时,钎涂过程中也存在 Ti 和 C 相互扩散的过程。首先在纯 Ti 颗粒边缘固相反应生成 TiC。同时合金元素也向 Ti 颗粒内部扩散,形成一个 Ti 颗粒边缘向内部逐步降低的浓度梯度,虽然纯 Ti 的熔化温度高达 1670°C,并不能在保温过程中发生熔化,但是在合金元素含量处于特定范围的

层组织分布均匀度和致密度不同,采用钛铁粉为原料时,涂层组织分布均匀度、涂层致密度都非常好。而采用纯钛为原料时,涂层中有大量孔隙,涂层致密度差。

图 4 所示的分别是 S1 和 S2 涂层中 TiC 团粒的照片。如图 4a 所示,以钛铁粉为钛源制备的 TiC 团粒呈条状,其轮廓由一圈黑色的 TiC 环构成。在 TiC 团粒内部, TiC 小颗粒均匀分布在灰色的基体中。图 4b 中,以钛粉为钛源制备的 TiC 团粒同样呈条状,轮廓由一圈黑色的 TiC 环构成,只是内部出现 TiC 聚集的黑色区域,比图 4a 中的 TiC 浓度要高。紧挨着黑色 TiC 区域的灰色区域中 TiC 含量较少。虽然这两个试样涂层中都合成了 TiC,但是 TiC 的形态差异很大,由此反映出在加热过程中,这两个试样涂层中 TiC 合成时所受到的动力学条件是不完全相同的。

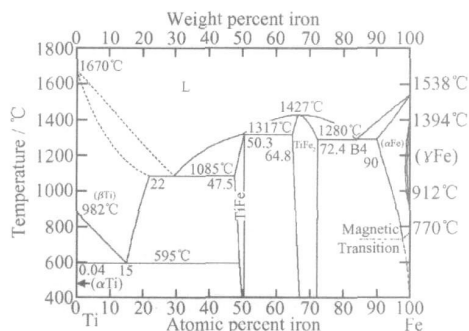


图 5 Ti-Fe 二元合金相图

Fig 5 Phase diagram of Ti-Fe binary alloy

区域内,体系熔点降低,出现瞬时液相。在这一区域的 TiC 形核率明显高于其他未熔化区域,致使 TiC 分布不均匀。由于在钎涂过程中,整个 Ti 颗粒并没有被完全的熔化或软化,润湿性较差,导致涂层中的孔隙率增加。

### 3 结 论

(1) 反应钎涂碳化物 / 铁基合金复合涂层的组织由 Fe 基体相, 碳化钛和碳化铬组成。涂层无气孔、裂纹等。

(2) Ti 的添加方式对涂层组织结构影响很大。采用钛铁作为钛源时, 涂层组织均匀致密, 原位合成的碳化钛均匀分布在原始钛铁颗粒中。而以纯钛为钛源时, 原位反应生成的碳化钛分布并不均匀涂层中有大量孔隙。

(3) 分析认为, Ti 的添加方式对涂层组织结构的影响是由于涂层 TiC 合成时受到的动力学条件不完全相同造成的。

#### 参考文献:

[1] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. 449-460  
 [2] DUSTOORM R, MOSKOW IFZ L N. A new process for customized coatings [J]. *Thin Solid Films* 1983, 108(1): 29-

37.  
 [3] LM S C, GUPTA M, GOH Y S, *et al* Wear resistant WC-Co composite hard coatings [J]. *Surface Engineering* 1997, 13(3): 247-250  
 [4] 胡船忻, 宋幼慧. 涂层技术原理及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000  
 [5] 裴新军, 黄继华, 张建纲, 等. 碳化铬 / 铁基自熔合金复合涂层真空反应钎涂 [J]. *北京科技大学学报*, 2006, 28(1): 48-51.  
 [6] LU S P, KONG O Y. Microstructure and bonding strength of WC reinforced Ni-base alloy brazed composite coating [J]. *Surf Coat Technol* 2002, 153(1): 40-48  
 [7] 陆善平, 董秀中, 吴庆, 等. NiCrBSi/WC 耐磨钎涂涂层的制备 [J]. *金属学报*, 1999, 35(1): 82-84  
 [8] 陆善平, 郭义, 陈亮山. (WC-Co/NiCrBSi) 钎焊涂层结合机制及磨损性能研究 [J]. *材料科学与工程*, 1999, 17(2): 46-48, 70  
 [9] 裴新军, 黄继华, 张建纲, 等. 反应钎涂碳化物 / 铁基自熔合金复合涂层及组织形成机理 [J]. *粉末冶金技术*, 2006, 24(1): 8-12

## Effects of the Method Adding Ti on the Microstructure of Carbide/Fe Based Alloy Composite Coating Prepared by Reactive Braze

ZHAO Zhi-de<sup>1, 2</sup>, XU Zhen-hua<sup>1</sup>, HUANG Jia-hua<sup>1</sup>, WEI Shi-zhong<sup>3</sup>,  
 ZHAO Xing-ke<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>1</sup>,

(1. School of Materials Science and Engineering University of Science & Technology Beijing Beijing 100083, China; 2. No. 59 Institute of China Oranance Industry, Chongqing 400039, China; 3. Henan Engineering Research Center for Wear of Material Luoyang 471003, Henan, China)

**Abstract** Carbide/Fe based alloy composite coatings with a metallurgical bond to a mild steel substrate were prepared by reactive braze using ferrotitanium or titanium, ferrochromium, ferroboreon nickel silicon, carbon powder as the raw materials in vacuum braze furnace. The influence of the method adding Ti on the microstructure of the coatings was studied. The results showed that the microstructures of the composite coatings were composed of the bounding phase of Fe based solution and the reinforcement phases of titanium carbide and chromium carbide. The method adding Ti had an important effect on the microstructures of the composite coatings. The different methods adding Ti resulted in a great difference in the morphology of titanium carbide, as well as the density of the composite coatings. It is believed that the method adding Ti had the influence on the microstructure of the coatings because the dynamics conditions were different when TiC of the coatings were synthesized.

**Key words** reaction braze coating; carbide/Fe-based alloy composite coating; method adding Ti