

感应加热三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能

赵丽, 周小平

(湖北工业大学 材料与化学工程学院 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘 要: **目的** 研究感应加热对三元硼化物 Mo_2FeB_2 陶瓷涂层的组织和性能的影响。**方法** 首先使用氧-乙炔火焰在 45[#] 钢表面喷涂 Ni60 黏性底层, 然后再采用反应火焰喷涂技术在黏性底层上制备三元硼化物金属陶瓷涂层, 之后利用感应电流对三元硼化物涂层进行加热处理。通过 X 射线衍射检测、扫描电镜观察、结合强度试验、显微硬度测试和耐磨试验, 分析评价感应加热处理后三元硼化物涂层的相组成、显微组织、结合强度、硬度和耐磨性。**结果** 感应加热处理后, 金属陶瓷涂层仍然由 Mo_2FeB_2 与基体相 α -Fe 组成。三元硼化物涂层和 Ni60 涂层的孔隙与裂纹等缺陷基本消失, Ni60 涂层与基体间的孔隙也基本消失。三元硼化物涂层与基体的平均结合强度为 60.48 MPa, 是未经加热处理的 4.6 倍。三元硼化物涂层的显微硬度比未经加热处理的涂层高 300HV_{0.1}, 磨损率为 0.83 mg/mm², 是未经加热处理涂层的 68%。**结论** 感应加热处理后, 三元硼化物涂层的相组成与未经加热涂层的相同。感应加热处理后, 三元硼化物涂层及粘结底层的组织更加致密, 结合强度、显微硬度和耐磨性均显著提高。

关键词: 感应加热; 三元硼化物; 金属陶瓷; 涂层

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0106-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.017

Microstructure and Properties of Ternary Boride Cermet Coatings by Induction Heating

ZHAO Li, ZHOU Xiao-ping

(School of Material and Chemical Engineering, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: **Objective** To research the influence of induction heating on the microstructure and properties of ternary boride Mo_2FeB_2 cermet coatings. **Methods** Ni60 viscous sublayer was first sprayed on the surface of 45[#] steel by the oxygen-acetylene flame. Then the ternary boride cermet coatings were sprayed on the surface of viscous sublayer by reaction flame spraying technology. Last, ternary boride coatings were heated using induced current. By X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope, bonding strength test, microhardness and wear test, the phase composition, microstructure, bonding strength, hardness and wear resistance of the ternary boride coating were analyzed and evaluated after heat treatment. **Results** After induction heating processing, metal ceramic coating was still composed of Mo_2FeB_2 and base phase α Fe. The pore and crack of ternary boride coating and Ni60 coating and between Ni60 and base metal almost disappeared. The bonding strength of ternary boride coating and the base metal achieved to an average of 60.48 MPa, 4.6 times of that without heating treatment. Microhardness of ternary boride layer was 300HV_{0.1} higher than the coating without heating treatment; and the wear rate was 0.83 mg/mm², 68% of the coating without heating treatment. **Conclusion** After the induction heating process, the phase composition of ternary boride coating is the same with that of

收稿日期: 2016-01-30; 修订日期: 2016-03-25

Received: 2016-01-30; Revised: 2016-03-25

作者简介: 赵丽 (1975—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料加工。

Biography: ZHAO Li(1975—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: material processing.

the coating without heating treatment. The organization of ternary boride coating and viscous sublayer are much denser; the bond strength, microhardness and wear resistance are significantly improved.

KEY WORDS: induction heating; ternary boride; cermets; coating

三元硼化物 Mo_2FeB_2 具有晶粒细小、高温时能保持较高的强度和硬度、耐磨性和耐腐蚀性优异等特点^[1-6]。利用反应火焰喷涂技术将自蔓延高温合成与热喷涂技术结合起来, 可以进行金属陶瓷/金属复合涂层的制备^[7-9], 已有研究者将这一技术应用在钢表面制备出了三元硼化物 Mo_2FeB_2 金属陶瓷涂层^[10-13]。但相关研究表明, 利用反应火焰喷涂技术制备的三元硼化物涂层具有致密性较差、与基体结合强度过低的缺陷, 使该方法制备的三元硼化物涂层的应用受到了限制。

利用感应电流产生的热量集中加热某一特定区域, 可以显著改善该区域的性能^[14-15]。本文采用感应加热方法对经反应火焰喷涂法制备成功的 Mo_2FeB_2 金属陶瓷涂层进行处理, 分析研究加热后的三元硼化物 Mo_2FeB_2 陶瓷涂层具有的组织 and 性能。

1 试验

1.1 基体与粉末材料

基体材料为 45[#] 钢, 尺寸为 30 mm×10 mm×10 mm。喷涂粉末由 Mo、Fe、FeB、Cr 和 Ni 等粉末按一定比例混合而成, 其比例见表 1。混合后的粉末需经过球磨机湿磨、干燥、注入聚乙烯醇水溶液、机械团聚等一系列过程, 完成制粒和筛分, 以获得符合要求的喷涂粉末。

表 1 喷涂粉末组分比例
Tab.1 The ratio of spraying powder component

Component	Mo	Fe	FeB	Cr	Ni
wt%	35~55	5~20	25~45	1~5	1~5

为提高基体与涂层的结合强度, 在喷涂三元硼化物粉末之前要预喷一层粘结底层, 选用的粘结底层为自溶性合金粉末 Ni60。

1.2 涂层制备

试样经喷砂处理后, 使用氧-乙炔 (氧气压力为 0.6 MPa, 乙炔压力为 1.2 MPa) 火焰喷枪先喷涂 0.1

mm 厚的粘结底层, 再喷涂 0.1 mm 的三元硼化物金属陶瓷涂层。该过程需利用压缩空气送粉、加速和冷却, 并使喷涂粒子的飞行速度达到 150 ~ 300 m/s。

1.3 感应加热涂层

采用 SP-15A 自动控制型手握式高频感应加热机对涂层进行感应加热处理, 涂层加热温度为 980 ℃, 加热时间为 0、10、13 s。

1.4 涂层显微组织及性能测试

为分析涂层的相组成, 使用 XD-2 全自动多晶粉末 X 射线衍射仪进行试验。为了解涂层的显微组织, 借用 QUANTA400 型扫描电镜进行观察。为掌握涂层的显微硬度分布, 用 HVS-1000 型显微硬度计测试。

结合强度试验在 SANS 万能试验机上进行, 以分析感应加热处理后三元硼化物涂层与基体的结合程度。测量试样的涂层面积 S , 然后将涂层试样与对偶试样通过 E-7 胶对粘, 固化后置于试验机上连续加载直至破断, 记录涂层破断时的载荷值 F , 根据 $\delta_b=F/S$, 计算涂层与基体间的结合强度。

耐磨性试验在 P-1 金相试样抛光机上进行, 以分析感应加热处理后三元硼化物涂层的耐磨性。将涂层试样清洗干净后, 放置在有磨料的抛光机上, 并施加压力, 使涂层试样与磨料紧密接触, 其中, 磨料为 180 目 Al_2O_3 砂纸, 试验压力为 130 N, 抛光机转速为 1400 r/min。每隔 10 min 取下试样, 用丙酮溶液清洗干净, 然后置于分析天平上称量, 确定涂层试样的磨损质量 Δm 和磨损面积 S , 然后根据 $\varepsilon=\Delta m/S$ 计算涂层试样的磨损率 ε 。

2 结果及分析

2.1 涂层的相组成

图 1 为感应加热 13 s 后涂层的 X 射线衍射图谱, 其中 $\alpha\text{-Fe}$ 是基体相, 该图谱表明感应加热后

的金属陶瓷层由硬质相 Mo_2FeB_2 组成。该衍射图谱与加热前相同,说明三元硼化物金属陶瓷层经过感应加热后,其相组成并未发生显著变化。其原因是感应加热时间短,金属陶瓷层的相仍然以火焰喷涂过程中反应生成的 Mo_2FeB_2 为主。

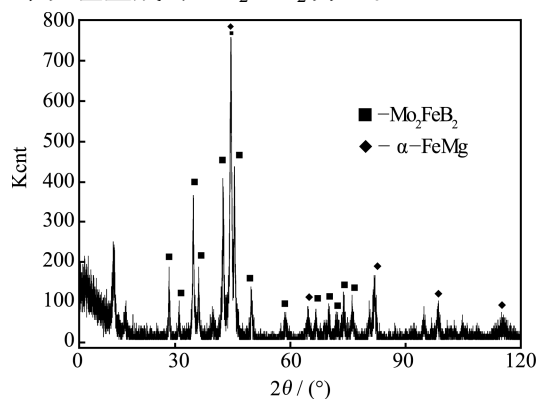


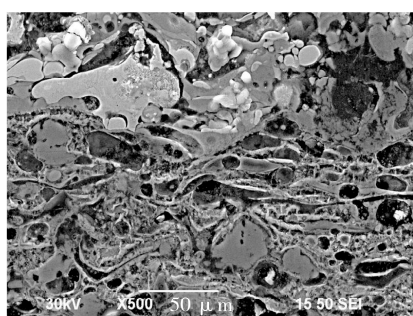
图 1 涂层的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the coating

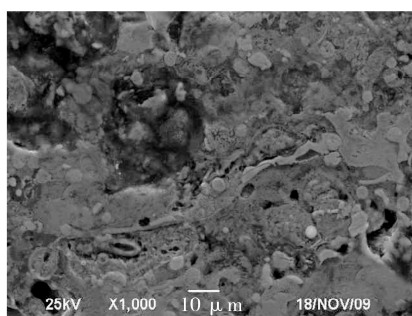
2.2 涂层的显微组织

图 2 和图 3 分别是 Mo_2FeB_2 涂层和 Ni60 涂层感应加热前后的显微组织,从图 2a 和图 3a 可以看

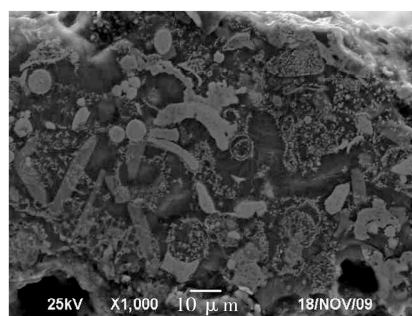
出,感应加热前 Mo_2FeB_2 和 Ni60 涂层均为明显的层状组织,且存在孔隙与裂纹。感应加热 10 s 后,层状组织逐渐消失,孔隙与裂纹逐渐减少(图 2b 和图 3b)。感应加热到 13 s 时, Ni60 涂层仅存一些微小的孔隙(图 3c),而 Mo_2FeB_2 涂层的孔隙与裂纹几乎消失,致密性提高(图 2c)。表明感应加热处理可消除三元硼化物涂层和 Ni60 涂层的孔隙与裂纹等缺陷,明显提高涂层致密性。反应火焰喷涂过程中,喷涂粒子经历加热熔化、雾化、飞行和碰撞沉积等四个阶段,然后沉积在基体表面,形成交错的波浪式层状结构。在此过程中,难免会出现孔隙、裂纹等组织缺陷。三元硼化物涂层进行感应加热处理时,随着加热时间的延长,温度逐渐升高,当达到涂层内某些低熔点物质的熔化温度时,这些低熔点物质熔化,冷却后即形成粘结相,促使涂层更加致密,从而减少组织缺陷。较长的加热时间有利于低熔点物质的充分熔化,因此随着感应加热时间的增加,涂层组织更致密,缺陷也越少。Ni60 涂层在感应加热时发生重熔,冷却凝固后喷涂形成的层状结构消失。



a 感应加热前



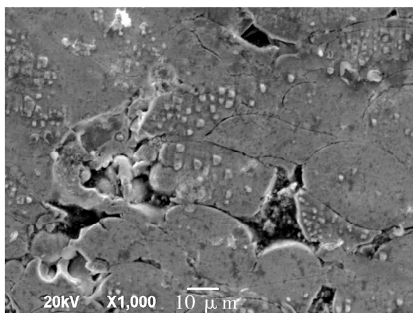
b 感应加热10 s后



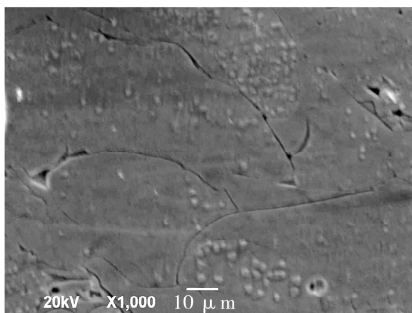
c 感应加热13 s后

图 2 三元硼化物涂层感应加热前后的显微组织

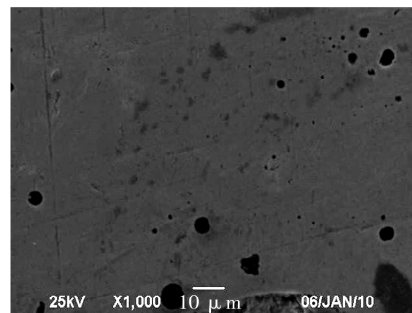
Fig.2 Microstructure of Mo_2FeB_2 coating before and after induction heating: a) before induction heating; b) 10 s after induction heating; c) 13 s after induction heating



a 感应加热前



b 感应加热10 s后



c 感应加热13 s后

图 3 Ni60 涂层感应加热前后的显微组织

Fig.3 Microstructure of Ni60 coating before and after induction heating: a) before induction heating; b) 10 s after induction heating; c) 13 s after induction heating

2.3 粘结底层与基体的界面结构

图 4 为粘结底层与 Fe 基体界面处的结构。感应加热前，Ni60 涂层与基体之间遍布较大的孔隙，

结合不紧密（图 4a）。感应加热 10 s 后，Ni60 涂层与基体界面处的孔隙逐渐减少，结合渐趋紧密（图 4b）。感应加热 13 s 后，Ni60 涂层与基体间的孔隙虽未完全消失，但两者间的结合更加紧密。

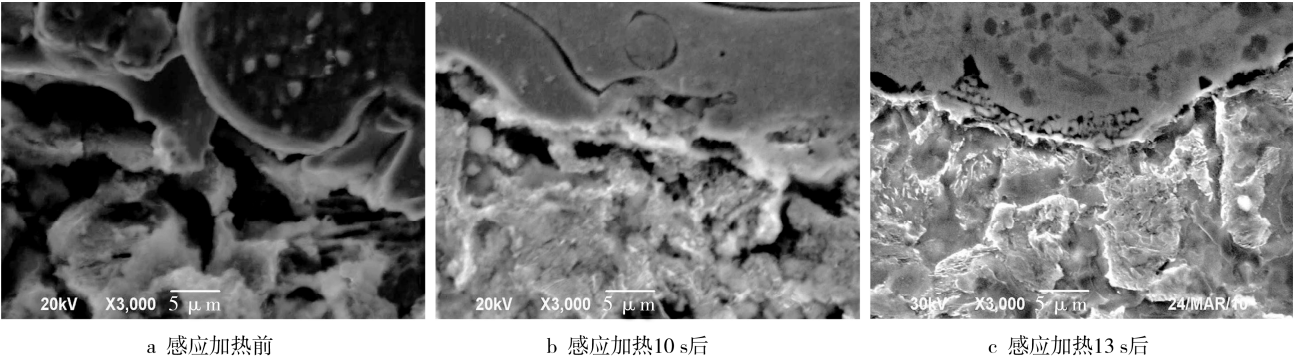


图 4 Ni60 涂层与基体感应加热前后的界面组织
Fig.4 The interface microstructure of Ni60 coating and base metal before and after induction heating: a) before induction heating, b) 10 s after induction heating, c) 13 s after induction heating

图 5 是感应加热 13 s 时 Ni60 涂层与钢基体元素的面扫描分布图，其中图 5a 是涂层与钢基体界面分布，图 5b 和图 5c 分别是界面处 Ni60 涂层的主要成分 Ni 和钢基体的主要成分 Fe 的分布。由图 5 可知，Ni 与 Fe 的分布界面基本上还是涂层与钢基体的界面，感应加热并未使其发生变化。由此表明，较短时间的感应加热处理不能促使涂层与基体之间发生明显的化学元素扩散。

感应加热处理后，Ni60 涂层与钢基体间的界面组织发生变化的原因是：感应加热时，峰值温度位于涂层与 45#钢基体的界面处^[16]，因此该界面处受热强烈，而 Ni60 熔点温度远低于钢基体，靠近界面的 Ni60 涂层发生部分熔融，又由于 Ni60 涂层的流动性和润湿性良好^[17]，熔融的 Ni60 流入并填充界面间隙，充分润湿钢基体，形成局部包覆与镶嵌结构，从而使涂层与基体之间咬合趋势增强。

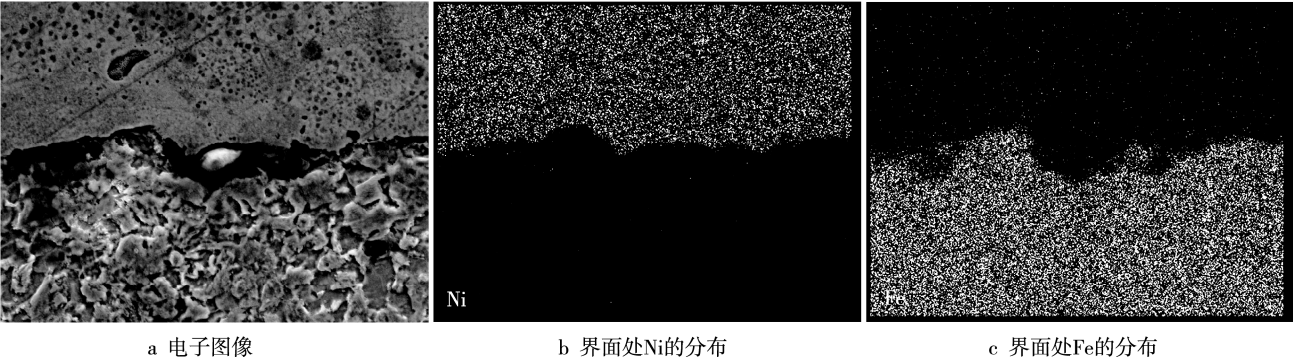


图 5 感应加热 13 s 时 Ni60 涂层与基体界面处元素面扫描分布图（1000×）
Fig.5 The element scanning of the interface of Ni60 coating and base metal after induction heating 13 s(1000×): a) electronic image; b) distribution of Ni at the interface; c) distribution of Fe at the interface

2.4 涂层的结合强度

为了进行比较，将未进行感应加热的涂层作为对照涂层，称为涂层 I，经过感应加热的涂层称为涂层 II。表 2 即为涂层与基体结合强度的试验结果，三组数据中，涂层 II 与基体的结合强度都高于涂层 I，而其平均结合强度为 60.48 MPa，是涂层 I 的 4.6 倍。由此表明，感应加热处理明显提高了

涂层与基体间的结合强度。

表 2 两种涂层试样的结合强度
Tab.2 The bonding strength of two coating samples
MPa

Materials	1	2	3	Average
Coating I	10.96	13.57	14.78	13.1
Coating II	56.78	59.52	65.1	60.48

分析图5可知,感应加热13 s后, Ni60 涂层与基体界面处没有发生元素扩散,表明 Ni60 涂层与钢基体的结合不是冶金-化学结合。但是,由于粘结底层 Ni60 的存在,减少了由于三元硼化物涂层和钢基体的热膨胀系数不同而产生的应力,从而使感应加热时涂层与基体经历由热膨胀到固化收缩的过程中少受应力的影响,减少缺陷的产生。另外,感应加热使界面处的 Ni60 涂层发生熔融并与钢基体良好润湿,起到填充三元硼化物涂层与基体之间孔隙的作用,从而使涂层与钢基体发生强烈的类似于钎焊的微冶金结合,达到较高的结合强度。

2.5 涂层的显微硬度

图6为涂层显微硬度测试结果,可看出涂层II的显微硬度明显高于涂层I的显微硬度,高出约300HV_{0.1},表明感应加热处理可提高三元硼化物 Mo₂FeB₂ 金属陶瓷涂层的显微硬度值。由于感应加热处理提高了组织的致密性,以及组织中 Mo₂FeB₂ 硬质相的含量增多,使涂层II的显微硬度高于未感应加热涂层I的显微硬度。

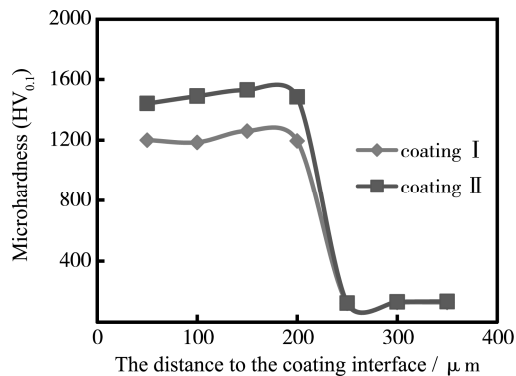


图6 Mo₂FeB₂涂层的显微硬度分布

Fig.6 The microhardness distribution of Mo₂FeB₂ coating

2.6 涂层的耐磨性能

图7是磨损试验结果,可以看出,磨损的初始阶段,涂层试样表面有疏松层,两种涂层的磨损率均比较大。随着磨损的持续进行,两种涂层的磨损率均保持在一定范围内,但涂层I的平均磨损率在1.21 mg/mm²左右,涂层II的平均磨损率在0.83 mg/mm²左右,是涂层I的68%,表明感应加热处理后,涂层试样的耐磨性得到提高。感应加热处理后,涂层组织致密性增加,有效支持 Mo₂FeB₂ 硬质相抵御磨料的磨损,减少硬质相的剥落,使涂层具

有较高的耐磨性。此外,提高感应加热涂层的显微硬度会降低磨损率。

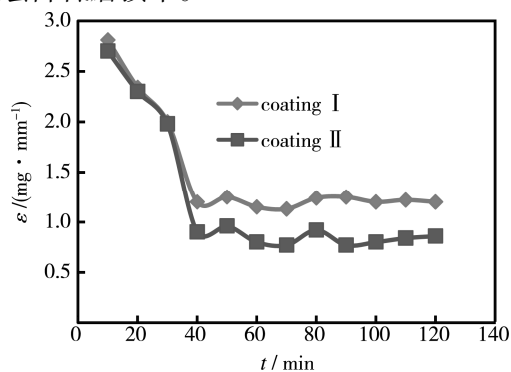


图7 磨损试验结果曲线

Fig.7 The curve of wear test

3 结论

1) 感应加热处理后的涂层仍由 Mo₂FeB₂ 相和 α-Fe 相组成。

2) 感应加热处理后,三元硼化物涂层及黏性底层的组织更加致密,黏性底层发生重熔促进涂层与基体的结合。短时间的感应加热处理,未使黏性底层与钢基体界面发生明显的元素扩散。

3) 感应加热处理后,三元硼化物涂层与基体的结合强度得到极大的提高,且三元硼化物涂层的显微硬度及耐磨性显著提高。

参考文献

- [1] 李文虎. 三元硼化物金属陶瓷的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(4): 36—39.
LI Wen-hu. Research Progress of Ternary Boride Cermet [J]. Powder Metallurgy Industry, 2008, 18(4): 36—39.
- [2] 王永国, 李兆前, 黄传真, 等. 三元硼化物基金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(9): 9—11.
WANG Yong-guo, LI Zhao-qian, HUANG Chuan-zhen, et al. Development of Ternary Boride Base Cermet[J]. Material Review, 2001, 15(9): 9—11.
- [3] 周小平, 华林. 高速钢表面真空粉末烧结硬质合金层的组织及性能[J]. 铸造设备研究, 2006, 2: 9—11.
ZHOU Xiao-ping, HUA Lin. Microstructure and Properties of Coating from Cemented Carbide on Surface of High Speed Steel by Vacuum Powder Sintering[J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2006, 2: 9—11.
- [4] 张波, 周小平. 三元硼化物强化相粉末高速钢的研制[J]. 河南冶金, 2005, 13(2): 12—13.
ZHANG Bo, ZHOU Xiao-ping. The Fabrication of Powder Metallurgy HSS Strengthened with Ternary-Boride Based Cermet[J]. Henan Metallurgy, 2005, 13

- (2): 12—13.
- [5] 王永国, 李兆前, 张荻. 新型金属陶瓷的耐腐蚀性能研究[J]. 机械工程材料, 2003, 27(10): 25—27.
WANG Yong-guo, LI Zhao-qian, ZHANG Di. Corrosion Resistant Performance of New Cermets[J]. Materials Mechanical Engineering, 2003, 27(10): 25—27.
- [6] 周细枝, 周小平, 潘永清. 真空粉末烧结三元硼化物基金属陶瓷覆层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2005, 30(12): 48—50.
ZHOU Xi-zhi, ZHOU Xiao-ping, PAN Yong-qing. Microstructure and Properties of Ternary Based Metal Cermets Coating Prepared by Vacuum Powder Sintering[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30(12): 48—50.
- [7] 闫华, 王爱华, 熊钊颀, 等. 自蔓延反应喷涂技术最新研究及进展[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 91—94.
YAN Hua, WANG Ai-hua, XIONG Zhao-ting, et al. Research of Development of SHS Reactive Spray Technology[J]. Material Review, 2009, 23(7): 91—94.
- [8] 王建江, 杜心康, 王俊英, 等. SHS火焰喷涂 Al_2O_3 基复相陶瓷涂层机理[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 63—68.
WANG Jian-jiang, DU Xin-kang, WANG Jun-ying, et al. Mechanism of SHS Reactive Flame Spraying Al_2O_3 -Based Multiphase Coating[J]. Acta Material Composite Sinica, 2004, 21(3): 63—68.
- [9] 杜心康, 叶明惠, 周珑, 等. 自蔓延反应喷涂表面涂层技术进展[J]. 军械工程学院学报, 2003, 15(4): 6—10.
DU Xin-kang, YE Ming-hui, ZHOU Long, et al. Development of SHS Reactive Spray Technology[J]. Journal of Ordnance Engineering College, 2003, 15(4): 6—10.
- [10] 周小平, 胡心彬, 王钰. H13钢表面反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 49—52.
ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WANG Yu. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying on the Surface of H13 Steel[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(2): 49—52.
- [11] 周小平, 胡心彬, 王钰. 反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 7—9.
ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WAN Yu. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying[J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 7—9.
- [12] 周小平, 胡心彬, 高博, 等. 反应烧结三元硼化物金属陶瓷覆层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2008, 33(3): 73—75.
ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, GAO Bo, et al. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Clad Layer by Reaction Sintering[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(3): 73—75.
- [13] 马壮, 王伟, 邹积峰, 等. 反应火焰喷涂 Mo-FeB-Fe 系金属陶瓷涂层的制备及性能[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2011(6): 1314—1321.
MA Zhuang, WANG Wei, ZOU Ji-feng, et al. Preparation and Properties of Flame-Sprayed Mo-FeB-Fe Cermet Coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011(6): 1314—1321.
- [14] KOLLECK R, VEIT R, MERKLEIN M, et al. Investigation on Induction Heating for Hot Stamping of Boron Alloyed Steels[J]. Manufacturing Technology, 2009, 58: 275—278.
- [15] KIM H C, KIM D K, WOO K D, et al. Consolidation of Binderless WC-TiC by High Frequency Induction Heating Sintering[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26: 48—54.
- [16] ZHU X, ZHANG T, MARCHANT D, et al. The Structure and Properties of NiAl Formed by SHS Using Induction Heating[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(3): 1251—1260.
- [17] ZHAO Cheng, TIAN Feng, PENG Hong-rui, et al. Non-transferred Arc Plasma Cladding of Stellite Ni60 Alloy on Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 155: 80—84.