复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 35 卷 第 11 期 11 月 2018 年
Vol. 35 No. 11 Nov 2018

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.001

Q235 低碳钢表面等离子熔覆 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层及耐磨性

毕文彪，崔洪芝*，张新杰，王佳峰，王明亮
（山东科技大学 材料科学与工程学院，青岛 266590）

摘　要： 采用等离子熔覆技术，以 Fe55、Ti、B_4C 混合粉末为原料，在 Q235 低碳钢表面获得了 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层，并分析了涂层的物相组成、组织结构，测试了显微硬度和摩擦磨损性能，探讨了其磨损机制。TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的主要物相为 TiB_2、TiC、α-Fe，其中 TiB_2 呈多边形和矩形，TiC 则呈不规则块状；随着原始粉末中 Ti、B_4C 含量的增加，TiB_2、TiC 尺寸逐渐增大，TiB_2-TiC/Fe 涂层与基体之间结合紧密，呈冶金结合；随着 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层陶瓷相含量的增加，涂层硬度和耐磨性显著提高，当陶瓷相含量增加到一定程度(35wt%)时，涂层耐磨性能有所降低，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的磨损方式主要是磨粒磨损和剥层磨损。Ti＋B_4C 陶瓷相含量为 30wt%的等离子熔覆涂层耐磨性能较好，约为 Q235 钢基体的 7 倍，当 Ti＋B_4C 含量持续增加时，TiB_2、TiC 尺寸增大、缺陷增多，最终使 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层耐磨性降低。

关键词： 等离子熔覆；TiB_2-TiC；复合涂层；组织结构；显微硬度；耐磨性
中图分类号： TB333　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2018)11-3097-09

Microstructure and wear resistance of TiB_2-TiC/Fe composite coatings on Q235 steel prepared by plasma cladding

BI Wenbiao, CUI Hongzhi*, ZHANG Xinjie, WANG Jiafeng, WANG Mingliang
(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: TiB_2-TiC/Fe composite coatings were fabricated on the surface of Q235 steel via plasma cladding by used Ti, B_4C, and Fe55 as precursor materials. The phase composition, structure, microhardness and friction wear resistance of TiB_2-TiC/Fe coatings were analyzed, and the wear mechanism was also discussed. The results show that the TiB_2-TiC/Fe composite coatings mainly consist of TiB_2, TiC and α-Fe. TiB_2 phase presents rectangle or multilateral shape, and TiC phase is irregular patch shape. With the increase of ceramic content in TiB_2-TiC/Fe composite coatings, the sizes of TiB_2 and TiC enlarge gradually and the TiB_2-TiC/Fe composite coatings are closely and metallurgically combined with Q235 steel substrate. The wear resistance and hardness of TiB_2-TiC/Fe composite coatings can improve with the increasing of ceramic contents in the coatings, while the wear resistance declines when ceramic content increases to some extent (35wt%) in TiB_2-TiC/Fe composite coatings. The wear mechanism of TiB_2-TiC/Fe composite coatings are mainly abrasive and delaminate wear. The plasma cladding coating with 30wt% ceramic content has lower wearing volume, and the wear resistance of the coating is 7 times to that of Q235 steel. When the content of Ti＋B_4C continues to increase, the size and defects of ceramic phase increase and the wear resistance of the coatings reduces eventually.

Keywords: plasma cladding; TiB_2-TiC; composite coating; structure; microhardness; wear resistance

收稿日期： 2017-11-23；**录用日期：** 2018-03-01；**网络出版时间：** 2018-03-05　17:39
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.001
基金项目： 国家 863 计划项目（2015AA034404）；山东省泰山学者攀登计划（tspd20161006）；国家自然科学基金（51772176）
通讯作者： 崔洪芝，博士，教授，博士生导师，研究方向为等离子表面改性、陶瓷基复合材料　E-mail：cuihongzhi1965@163.com
引用格式： 毕文彪，崔洪芝，张新杰，等. Q235 低碳钢表面等离子熔覆 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层及耐磨性[J]. 复合材料学报，2018，35(11)：3097-3105.
BI Wenbiao, CUI Hongzhi, ZHANG Xinjie, et al. Microstructure and wear resistance of TiB_2-TiC/Fe composite coatings on Q235 steel prepared by plasma cladding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3097-3105 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

近年来，材料表面改性技术得到了迅速的发展，在金属基体表面形成陶瓷颗粒增强的金属-陶瓷复合涂层，可以极大地提高表面的硬度、耐磨性、耐蚀性[1-2]。常用的陶瓷增强相有 WC、TiC、TiB_2、SiC 等，其中 TiB_2 和 TiC 因硬度高、熔点高、稳定性好，与钢液有良好的润湿性，是理想的陶瓷相[3]。同时，由于 TiC-TiB_2 复相陶瓷与单相 TiB_2 和 TiC 相比，具有更好的断裂韧性和耐磨性[4]，具有广泛的应用前景，从而引起越来越多的研究兴趣[5-6]。

国内外众多学者对 TiB_2-TiC 的生长机制[7]、抗氧化性[8]、磨损机制[5]等开展了深入研究，Akhtar[9]以 Ti、C、FeB 粉末和 465 不锈钢粉末为原料，采用反应烧结的方法制备了铁基 TiB_2-TiC 复合材料，通过对其磨损测试结果的分析，得出磨损体积的降低主要是依靠涂层中陶瓷相的含量，TiB_2-TiC 含量的增加能够有效提高材料的耐磨性，与陶瓷相含量较高时相比，大量犁沟会出现在陶瓷相含量较低的试样中。Liang 等[10]采用 Cu-Ti-B_4C 体系通过自蔓延高温合成工艺制备了锰基 TiB_2-TiC 复合涂层，实验表明，随着载荷强度的增加，TiB_2-TiC 复合涂层的摩擦系数降低而磨损体积损失量增加，而当摩擦速度提高时情况则相反，最终锰基 TiB_2-TiC 复合涂层的磨损机制主要是剥层磨损和黏着磨损，且剥落层能够避免表面摩擦系数的进一步提高进而提高耐磨性。Xue 等[11]利用电场辅助烧结的方式制备了镍基的 TiC-TiB_2 复相陶瓷，研究表明在 25～400℃的过程中，陶瓷的磨损率和摩擦磨损系数逐渐降低，在不同的温度条件下表现出不同的磨损机制，且较厚的转移层能够在摩擦磨损过程中有效保护基体从而降低磨损率。

目前，国内外有许多制备金属-陶瓷复合涂层的方法，比如电火花沉积法[12]、磁控溅射法[13]、热喷涂技术[14]、化学气相沉积法[15]、堆焊法[16]、激光熔覆技术[17]和等离子熔覆技术[18]等。其中，应用广泛的激光熔覆技术可获得陶瓷相分布均匀、与基体结合性良好的金属-陶瓷涂层[17]，但激光熔覆技术成本较高。等离子束与激光束能量密度接近，但设备简单、维护方便、熔覆工艺成本低、生产效率高，且等离子熔覆涂层的质量稳定可靠、粉末利用率更高[18]。Wang 等[19]利用激光熔覆技术在钢基体上制备 TiB_2-TiC 颗粒增强 Fe 基复合涂层，TiB_2 颗粒呈深灰色长条块状，TiC 以浅灰色不规则形状分布于基体中。Masanta 等[4]利用激光熔覆技术以 AISI 1020 钢和 AISI 304 钢为基体，制备了 TiB_2-TiC-Al_2O_3 复合涂层，随着激光扫描速度的增加，涂层的硬度和耐磨性都在提高，且复相陶瓷与单相陶瓷相比，其弹性模量大大降低，断裂韧性大大提高。Wang 等[20]利用氩弧熔覆的方法以 Q235 为基体制备了 TiB_2-TiC 复合陶瓷涂层，且根据固态扩散机制，TiC 会首先形成，而随着反应温度的升高，TiB 和 Ti_3B_4 会最终转变成 TiB_2。

本文采用等离子熔覆技术，以 Q235 钢为基体，以 Fe55、Ti、B_4C 为初始粉末制备了 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层。分析涂层物相、显微组织、硬度及耐磨性能，研究不同 Ti-B_4C 添加量对涂层中陶瓷相形态、数量、尺度、分布的影响，探讨涂层组织结构的演化过程及磨损机制，为等离子熔覆技术的应用提供依据。

1　实验材料及方法

Fe55 合金粉末（≥97%，60～120 μm），粉末为类球状，其成分含量如表 1 所示；B_4C 粉末（≥94%，20～100 μm），粉末为不规则多边形；Ti 粉（≥99.7%，20～90 μm），粉末为不规则颗粒状。Fe55、B_4C 和 Ti 原始粉末形貌如图 1 所示。参考 Guo 等[21]的研究，Ti 和 B_4C 的摩尔比根据如下反应来制定：

$$3Ti + B_4C = 2TiB_2 + TiC$$

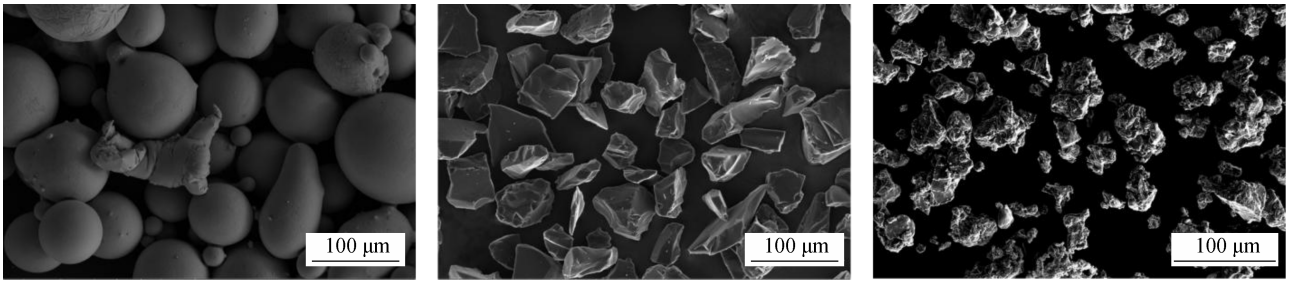
为了探究不同 Ti 和 B_4C 的含量对 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的影响，将 Ti＋B_4C 含量定为 15wt%、20wt%、25wt%、30wt% 和 35wt%，分别标记为 S1、S2、S3、S4 和 S5。粉末配比如表 2 所示。将原始粉末在 40℃下烘干后，再放入三维混料机中混合 8 h 来保证粉末的均匀性。基体采用的是 Q235 低碳钢（尺寸为 150 mm×100 mm×8 mm），在进行

表 1　Fe55 合金粉末成分

Table 1　Chemical composition of Fe55 alloy powders

Element	C	Si	B	Cr	Ni	Fe
Mass fraction/wt%	0.7－1.0	3.0－4.0	3.5－4.0	16－18	10－13	Bal.

http://fhcklxb.buaa.edu.cn



(a) Fe55 alloy powder (b) B_4C power (c) Ti powder

图 1 原始粉末形貌

Fig. 1 Morphologies of raw materials

熔覆之前，基体表面先用砂轮机进行打磨，之后用砂纸进行打磨，去除氧化皮和铁锈，最后再用丙酮擦洗干净。

DLZ-II 型等离子熔覆设备由青岛海纳等离子技术有限公司生产，并具有同步送粉功能。涂层制备的等离子熔覆过程如图 2 所示。等离子喷嘴和基体表面的距离为 10 mm，等离子熔覆的参数如表 3 所示。

在进行完等离子熔覆之后，利用线切割将成品加工成 20 mm×20 mm。采用 D/Max 2500PC 型 XRD（Cu$K\alpha$ 靶，λ = 1.5406 nm，扫描速度为 4°/min）对涂层中的物相组成进行定性分析；利用

表 2 不同配比 TiB_2-TiC/Fe 涂层原始粉末成分

Table 2 Raw powder of TiB_2-TiC/Fe coatings with different composition wt%

No.	Raw material		Molar ratio of Ti : B_4C
	Fe55	Ceramic phase(Ti+B_4C)	
S1	85	15	3 : 1
S2	80	20	3 : 1
S3	75	25	3 : 1
S4	70	30	3 : 1
S5	65	35	3 : 1

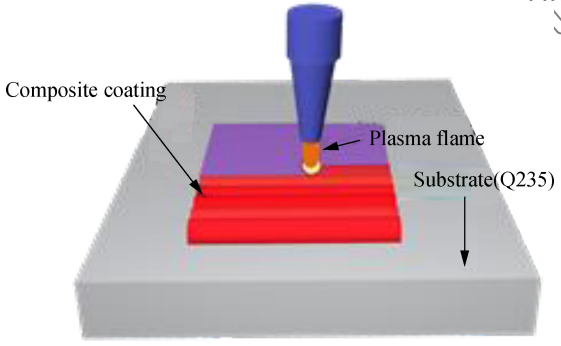


图 2 等离子束熔覆过程示意图

Fig. 2 Schematic of the plasma cladding progress

表 3 等离子熔覆参数

Table 3 Parameters of plasma cladding

Parameter	Value
Current/A	85
Voltage/V	25－30
Scanning velocity/(mm·min^{-1})	300
Feeding gas flow/(L·min^{-1})	2.5
Plasma gas flow/(L·min^{-1})	10
OverlappingRate/%	30

FEI Nova Nano SEM 450 型高分辨 SEM 对涂层中陶瓷相的结构和形态进行扫描观察并结合 EDS 进行分析；利用 HVS-1000 型维氏显微硬度计进行试样显微硬度的检测，在 200 g 的压力保压 10 秒；利用 UMT-3 型摩擦磨损试验机对试样进行复式干滑动摩擦试验。摩擦磨损测试中采用的是硬度 92 HRA、直径为 9.525 mm 的 Al_2O_3 磨球作为对磨副，试验的加载力为 100 N，干摩擦速度为 10 mm/s，持续时间为 2 h。利用 Zeta-20 型三维形貌仪测量试样在经过摩擦磨损试验之后的磨损体积，利用 FEI Nova Nano SEM 450 型高分辨 SEM 观察磨痕形态。

2 结果与讨论

2.1 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层物相

图 3 为 TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层的 XRD 图谱。可以看出，熔覆涂层中的物相有 TiB_2、TiC、α-Fe、$Fe_3(C, B)$和$(Fe, Cr)_7C_3$，等离子束使材料熔化形成熔池，从而在熔池中进行化合物的反应，生成诸多反应物，随着原始粉末中 Ti 和 B_4C 含量的增加，TiB_2 和 TiC 的衍射峰强度有所增强，但是物相种类没有发生改变。

2.2 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层组织结构

图 4 为 TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆层的低倍形貌。可以看出，熔覆层组织致密、均匀，基体和涂

http://fhclxb.buaa.edu.cn

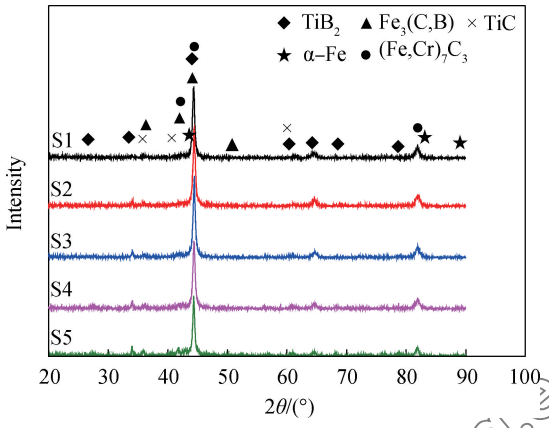


图 3　TiB_2-TiC/Fe 熔覆涂层的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of TiB_2-TiC/Fe cladding layer

层之间存在过渡层，涂层与过渡层之间无明显的分界线，形成了良好的冶金结合。

图 5 为不同陶瓷相含量的 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层组织形貌高分辨 SEM 图像。可以看出，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层陶瓷相均匀地分布在涂层中，分别呈现黑色多边形、黑色矩形和灰色不规则块状等典型形貌，当 TiC＋B_4C 含量较低时，陶瓷相尺寸较小，黑色多边形尺寸仅为 6～8 μm，如图 5(a)试样 S1 对应的组织形貌。随着 Ti＋B_4C 含量的增加，涂层中黑色多边形和黑色矩形尺寸逐渐变大，当 Ti＋B_4C 达到 35wt%时，涂层中的陶瓷相变为条片形和多边形，尺寸较大，约为 15～25 μm，均匀分布在近白色的基体中，如图 5(e)中试样 S5 对

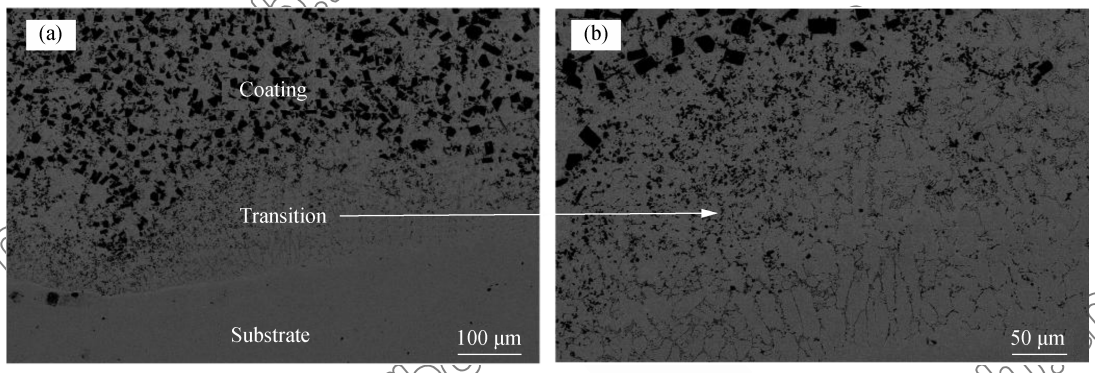
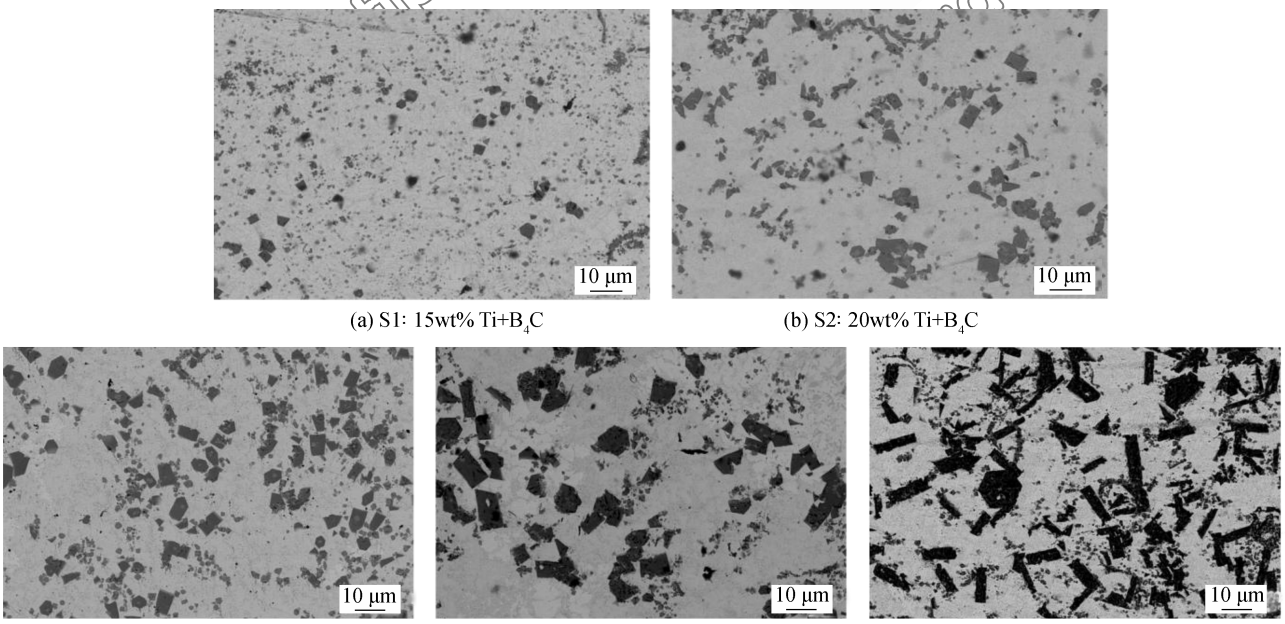


图 4　Ti＋B_4C 含量为 30wt%时(S4)TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层的剖面形貌

Fig. 4　Micrographs of cross section with 30wt% Ti＋B_4C(S4) in TiB_2-TiC/Fe composite coatings



(a) S1: 15wt% Ti+B_4C　(b) S2: 20wt% Ti+B_4C

(c) S3: 25wt% Ti+B_4C　(d) S4: 30wt% Ti+B_4C　(e) S5: 35wt% Ti+B_4C

图 5　不同 Ti＋B_4C 含量时 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的 SEM 图像

Fig. 5　SEM images of TiB_2-TiC/Fe composite coatings with different mass fraction of Ti＋B_4C

应的组织形貌。

图 6 为试样 S4 对应的组织形貌以及 EDS 成分面扫描分析结果。可以看出，Ti 元素集中分布于黑色多边形、矩形和灰色不规则块体上，B 元素集中分布于黑色多边形和矩形上，而 C 元素更多的集中于灰色不规则块体上，对应各点的成分如表 4 所示。结合 XRD 分析结果和 EDS 分析，可以判断出黑色多边形和黑色矩形为 TiB_2，灰色不规则块状为 TiC，这也与文献[22]结果一致。且从图 6(b)可以看出，一些网状物也分布在基体中，结合 XRD 分析结果和文献[23]的表述，可以判定这些网状物为 $(Fe, Cr)_7C_3$。

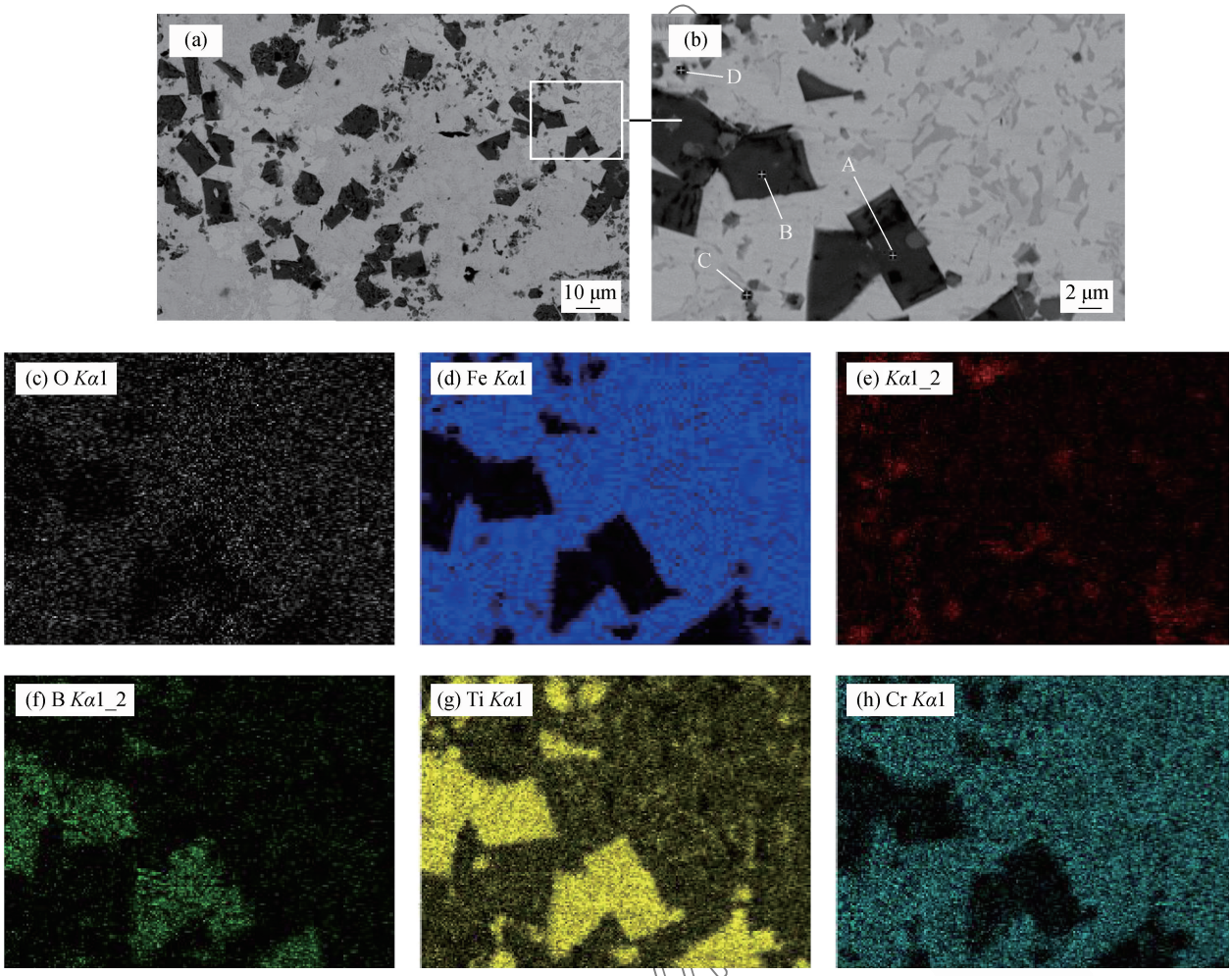


图 6　试样 S4 涂层的 FESEM 图像和 EDS 成分面扫描分析

Fig. 6　FESEM images of S4 coatings and EDS-mapping analysis

表 4　图 6 中各点元素相对含量的 EDS 分析

Table 4　Corresponding relative chemical composition of each point in Fig. 6 by EDS　at%

Point	Ti	B	C	Fe
A	34.72	63.44	1.06	0.78
B	32.16	66.31	1.18	0.35
C	49.06	2.63	47.42	0.89
D	49.32	1.07	48.98	0.63

在等离子熔覆的过程中，原始粉末会吸收等离子弧的大量热量而快速形成熔池，B_4C 很轻会上浮到熔池顶部，在等离子弧的作用下分解为 B 和 C，由于 Ti 元素是极强的碳化物形成元素且 C 在合金液相中的扩散系数高于 B，因此 TiC 在固/液界面中从各个方向上更易捕获 Ti 和 C，从而率先形核形成领先相[24]。在 Ti 和 B_4C 的反应过程中，由于 C 的迅速消耗而导致 B 的大量聚集，Ti 与 B 有可能先生成硼化物 TiB 或 Ti_3B_4，这取决于 Ti 和 B 的比例，在等离子熔覆过程中，TiB 作为中间相会继续与 B_4C 反应，且 Ti_3B_4 只能在低温下存在[25]，因此在温度很高的等离子熔覆实验中可以认定其不存在，最终 Ti 和 B 生成相为 TiB_2。据文献[26-27]报

道，TiC 为面心立方结构，C 原子填充于八面体的间隙位置，Ti 原子和 C 原子为中心对称结构，在 TiC 形核过程中由于对称晶面上的生长速度相同而形成对称结构；TiB_2 为密排六方结构，在长大过程中容易沿 C 轴方向择优生长，最终形成六面棱柱体，在微观形貌上多表现为多边形或矩形。

2.3　TiB_2-TiC/Fe 复合涂层显微硬度

图 7 为不同陶瓷相含量的 TiB_2-TiC/Fe 熔覆涂层沿层深方向的显微硬度分布曲线。可以看出，熔覆层的硬度沿层深方向递减，涂层的显微硬度最高达到 970 HV，约为基体 Q235 的 5.1 倍。另外，随着 TiC＋B_4C 含量的增加，涂层的硬度总体上呈上升趋势。涂层中原位反应生成的 TiB_2、TiC 陶瓷相弥散分布在 α-Fe 基体中，TiB_2 和 TiC 颗粒的硬度远远高于 α-Fe 基体，陶瓷相的存在显著提高涂层的硬度，并且在等离子熔覆过程中经历快速冷却，使显微组织细化，起到细晶强化的作用，也提高了涂层硬度。另外，在等离子熔覆形成熔池的过程中，由于 TiB_2 和 TiC 的密度较低，在熔池中上浮，导致熔池上部陶瓷相的含量较多，而下部较少，再加上接近熔池底部基体元素溶入涂层造成的稀释作用，使接近基体处陶瓷相数量极少，如图 4 所示，最终造成了熔覆层的硬度沿层深方向逐渐降低。

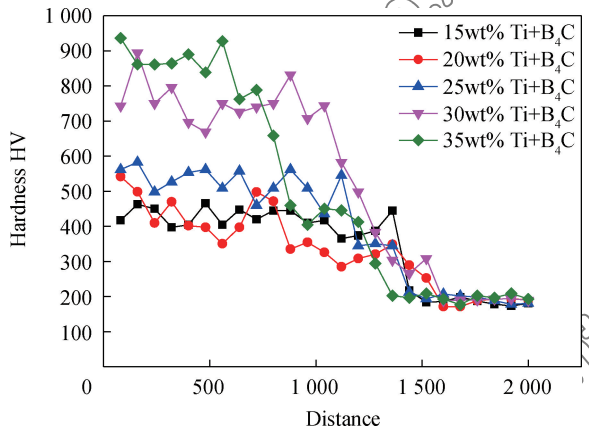


图 7　不同陶瓷相含量的试样从涂层到基体显微硬度曲线

Fig. 7　Micro-hardness profiles across coating/substrate interfaces of coating with different contents of ceramic phase powders

2.4　TiB_2-TiC/Fe 复合涂层摩擦磨损

图 8 是在干滑动条件下 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的摩擦系数曲线和体积损失。从图 8(a)可以看出，陶瓷相 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层试样稳定的摩擦系数比 Q235 基体摩擦系数高，且随着陶瓷相含量的增加，摩擦系数逐渐升高，这是由于 TiB_2、TiC 陶瓷相的硬度比 Q235 基体高很多，磨损过程中陶瓷相颗粒形成的突起会阻碍对磨球的往复摩擦运动，同时部分陶瓷相脱落。陶瓷相含量越多，这种现象越明显，最后使涂层的摩擦系数随着陶瓷相含量增加而增大。由图 8(b)可以看出，复合涂层的磨损体积损失远远小于 Q235 基体，表明所有的熔覆涂层的耐磨性均优于 Q235 基体。在五个 TiB_2-TiC/Fe 熔覆涂层的试样中，Ti＋B_4C 含量为 30wt%陶瓷相的涂层试样表现出比其他试样更加优越的耐磨性，磨损体积的损失量约为 Q235 基体的七倍。

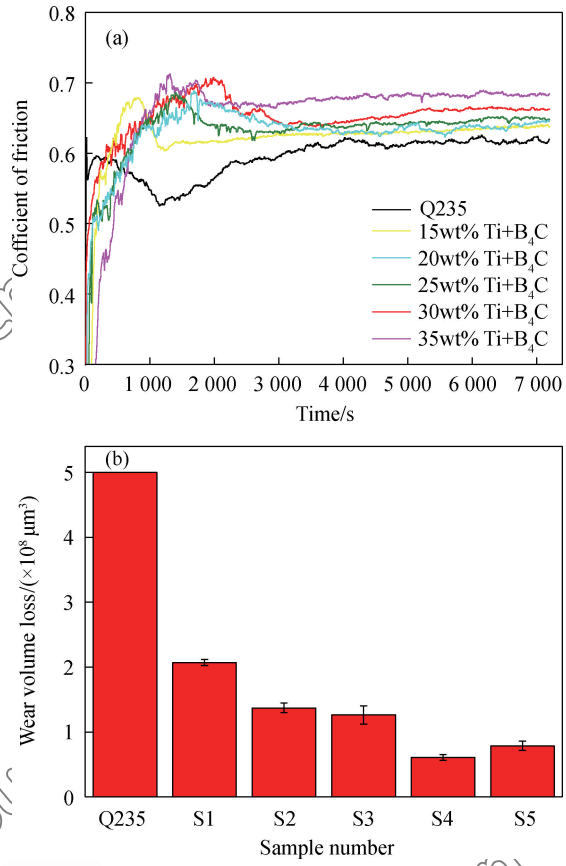
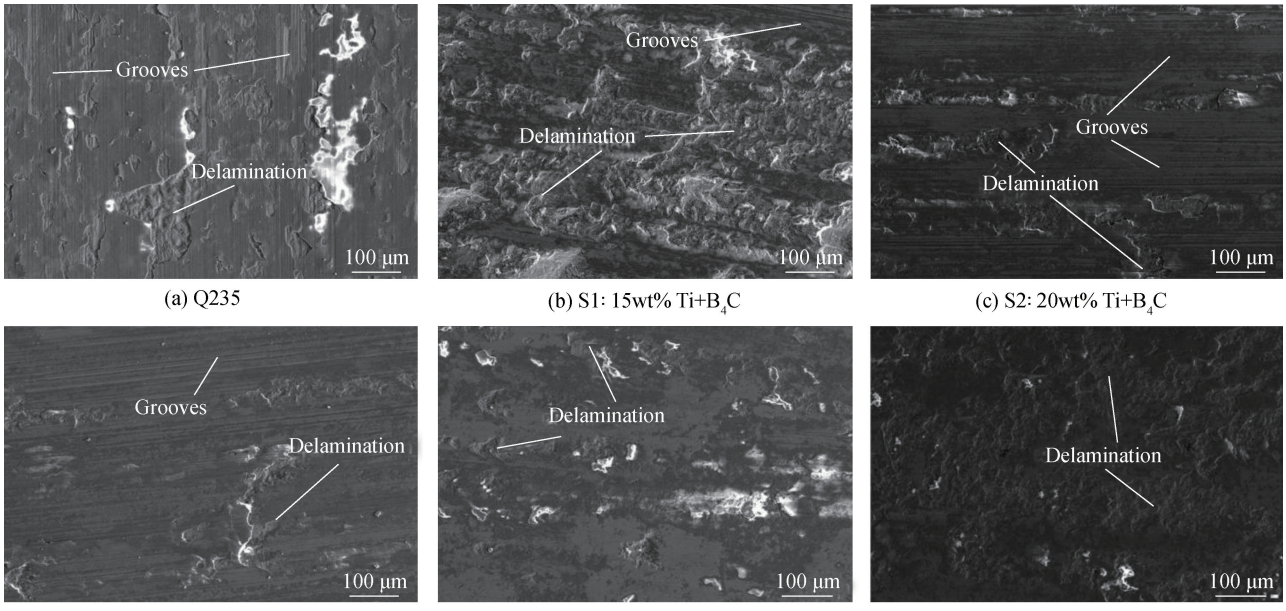


图 8　Q235 基体和不同陶瓷相含量 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的摩擦系数和磨损体积损失

Fig. 8　Curves of friction coefficient and wear volume loss of Q235 substrate and five TiB_2-TiC/Fe composite coatings with different contents of ceramic phase powders

图 9 为 Q235 基体和 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的磨损表面的 SEM 图像。从图 9(a)可以看出，在 Q235 磨痕表面存在很多明显的犁沟和大面积的剥落现象。由于硬度较低及钢材本身的金属键特性，Q235 基体比较容易发生塑性变形和被磨出犁沟，表面出现大面积剥落。而在不同陶瓷相含量的涂层



(a) Q235 (b) S1: 15wt% Ti+B_4C (c) S2: 20wt% Ti+B_4C

(d) S3: 25wt% Ti+B_4C (e) S4: 30wt% Ti+B_4C (f) S5: 35wt% Ti+B_4C

图 9 Q235 和 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层磨损表面的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of worn surfaces of TiB_2-TiC/Fe composite coatings and Q235

磨损形貌中，Ti＋B_4C 含量为 15wt%陶瓷相的 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层磨损表面剥落和犁沟较多；随着陶瓷相含量的增加涂层磨损表面的剥落逐渐减少，Ti＋B_4C 含量为 25wt%陶瓷相的 TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层的表面较为平整；当 Ti＋B_4C 含量增加到 30wt%时，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层磨损表面剥落较少且看不到明显的犁沟，而当Ti＋B_4C 含量进一步增加到 35wt%时，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层磨损表面剥落痕迹又开始增加，但是犁沟并不明显。

对于 TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层试样，TiB_2、TiC 陶瓷相的存在改变了对磨球和涂层表面的接触方式，在摩擦磨损过程中对磨球通过不断地犁削涂层表面最终使一些磨粒加入到磨损过程，随着摩擦磨损过程的进行，一些粉碎的陶瓷相颗粒会影响涂层表面的摩擦系数，同时在对磨球和涂层表面的滑动摩擦过程中，由于其硬度不同，法向载荷和切向载荷会通过黏着和推碾作用于接触部位，从而使涂层表面的凸点发生变形，在多次力的循环作用之下，许多凸点会发生断裂和脱落，从而形成相对光滑的表面，会变成凸点和表面的接触，在力的不断作用之下使表面形成与滑动方向垂直的裂纹，裂纹随着磨损过程的不断进行而不断产生和扩展，当裂纹在某些比较薄弱位置最终切向平面时会产生片层脱落，造成剥落层的产生，但是剥落的材料随着对磨球的运动而黏着在涂层表面而避免了涂层磨损的进一步加剧，最终使涂层的磨损体积损失量减小。由于摩擦磨损过程中不断产生磨屑和剥落层，使磨粒磨损和剥层磨损成为 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层表面的主要磨损机制。

结合组织形貌和摩擦磨损结果进行分析，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层中陶瓷相的含量和尺寸对摩擦磨损过程影响较大。如图 5(a)和图 5(b)所示，S1 和 S2 涂层中陶瓷相尺寸较小，在摩擦磨损过程中，对于 Ti＋B_4C 含量为 15wt%和 20wt%陶瓷相的 TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层，尺寸较小的陶瓷相颗粒不足以阻挡裂纹的扩展，裂纹会绕过陶瓷相颗粒继续扩展，再加上涂层中陶瓷相含量较少，因此导致涂层耐磨损性能较差；随着陶瓷相含量的增加，TiB_2-TiC/Fe 等离子熔覆涂层中陶瓷相的尺寸逐渐增大(如图 5(d)所示)，并在陶瓷相中开始出现较小的孔洞等内部缺陷，随着摩擦磨损过程的进行，当裂纹扩展遇到 TiB_2、TiC 粒子时，会引起裂纹的闭合和偏转，对裂纹的扩展起到有效的阻碍作用，可以有效降低裂纹的扩展速率[28]，因此 30wt%陶瓷相含量的涂层耐磨性较好；当 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的陶瓷相含量继续升高到 35wt%时，陶瓷相尺寸过大(如图 5(e)所示)，在其生成长大过程中容易产生数量更多、尺寸更大的的孔洞等缺陷，一方面使陶瓷相粒子与涂层基体的结合强度下降，另一方面在磨损过程中当涂层表面承受较大

http://tbdxb.buaa.edu.cn

磨损应力时，尺寸过大的陶瓷相粒子会由于自身的缺陷而易发生断裂破碎，在摩擦磨损过程中成为裂纹源而加剧磨损。

3 结　论

（1）以 Ti、B_4C、Fe55 合金粉末作为原材料，利用等离子熔覆技术在 Q235 钢表面制备了以 TiB_2、TiC 为主要强化相的复合陶瓷涂层，涂层和 Q235 钢基体之间呈现良好的冶金结合。熔覆涂层组织主要由 TiB_2、TiC、α-Fe、Fe_3（C，B）和（Fe，Cr）$_7C_3$ 等相组成，其中 TiB_2 为多边形和矩形，TiC 为不规则块状，随着 Ti＋B_4C 含量的增加，TiB_2 和 TiC 的尺寸变大。

（2）TiB_2-TiC/Fe 熔覆涂层的显微硬度随着陶瓷相含量的增加逐渐提高，平均硬度最高达到 970 HV，约为基体的 5.1 倍，由于熔池中陶瓷相上浮，TiB_2-TiC/Fe 复合涂层及基体之间存在一定厚度的过渡层，使涂层硬度沿层深方向逐渐降低。

（3）TiB_2、TiC 陶瓷相的存在大大提高了 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层的耐磨性。TiB_2-TiC/Fe 复合涂层中强化相的含量和尺寸对摩擦磨损过程中的影响较大，对于五种不同陶瓷相含量的 TiB_2-TiC/Fe 复合涂层，当 Ti＋B_4C 含量增加到 30wt%时，涂层耐磨性较好，约为基体的 7 倍，TiB_2-TiC/Fe 熔覆涂层的磨损方式主要有磨粒磨损和剥层磨损。当 Ti＋B_4C 含量继续增加至 35wt%时，TiB_2、TiC 尺寸增大、缺陷增多，因脱落和破裂造成严重的磨粒磨损，反而降低了涂层耐磨损性。

参考文献：

[1] SAHASRABUDHE H，SODERLIND J，BANDYOPADHYAY A. Laser processing of in situ TiN/Ti composite coating on titanium[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials，2016，53：239-249.

[2] 朱禄发，龙剑平，刘二勇，等. 等离子喷涂 Al_2O_3-13%TiO_2 涂层的海水腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程，2015，28(6)：96-103.
ZHU L F，LONG J P，LIU E Y，et al. Tribocorrosion behavior of plasma sprayed Al_2O_3-13%TiO_2 coatings in seawater[J]. China Surface Engineering，2015，28(6)：96-103 (in Chinese).

[3] ZOU B，SHEN P，CAO X，et al. The mechanism of thermal explosion (TE) synthesis of TiC-TiB_2 particulate locally reinforced steel matrix composites from an Al-Ti-B_4C system via a TE-casting route[J]. Materials Chemistry and Physics，2012，132(1)：51-62.

[4] MASANTA M，SHARIFF S M，CHOUDHURY A R. Evaluation of modulus of elasticity，nano-hardness and fracture toughness of TiB_2-TiC-Al_2O_3，composite coating developed by SHS and laser cladding[J]. Materials Science & Engineering A，2011，528(16-17)：5327-5335.

[5] TANG J. Mechanical and tribological properties of the TiC-TiB_2 composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition[J]. Applied Surface Science，2016，365：202-208.

[6] 张艳凤，崔洪芝，宋晓杰，等. SiC 晶须对反应合成多孔 TiB_2-TiC 复合材料的影响[J]. 复合材料学报，2016，33(4)：833-840.
ZHANG Y F，CUI H Z，SONG X J，et al. Effects of SiC whiskers on TiB_2-TiC porous composites by reaction synthesis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2016，33(4)：833-840 (in Chinese).

[7] RAFIEI M，SALEHI M，SHAMANIAN M. Formation mechanism of B_4C-TiB_2-TiC ceramic composite produced by mechanical alloying of Ti-B_4C powders[J]. Advanced Powder Technology，2014，25(6)：1754-1760.

[8] RAFIEI M，SALEHI M，SHAMANIAN M，et al. Preparation and oxidation behavior of B_4C-Ni and B_4C-TiB_2-TiC-Ni composite coatings produced by an HVOF process[J]. Ceramics International，2014，40(8)：13599-13609.

[9] AKHTAR F. Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB_2，and TiC reinforced steel matrix composites[J]. Journal of Alloys & Compounds，2008，459(1-2)：491-497.

[10] LIANG Y，ZHAO Q，HAN Z，et al. Dry sliding friction and wear mechanism of TiC-TiB particulate locally reinforced Mn-steel matrix composite from a Cu-Ti-BC system via a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) casting route[J]. Tribology Transactions，2015，58(3)：567-575.

[11] XUE P，MENG Q，CHEN S，et al. Tribological property of (TiC-TiB_2)pNi ceramics prepared by field-activated and pressure-assisted synthesis[J]. Rare Metals，2011，30(1)：599-603.

[12] LUO P，DONG S，XIE Z，et al. The effects of coating parameters on the quality of TiB_2-TiC composite phase coating on the surface of Cu-Cr-Zr alloy electrode[J]. Surface & Coatings Technology，2014，253：132-138.

[13] EL-RAHMAN A M A，WEI R. A comparative study of conventional magnetron sputter deposited and plasma enhanced magnetron sputter deposited Ti-Si-C-N nanocomposite coatings[J]. Surface & Coatings Technology，2014，241(8)：74-79.

[14] BARLETTA M，PEZZOLA S，PUOPOLO M，et al. Design，processing and characterization of flexible hybrid coatings：A comparative evaluation[J]. Materials & Design，2014，54(2)：924-933.

http://fhclxb.buaa.edu.cn

[15] XING Y，DENG J，ZHOU Y，et al. Fabrication and tribological properties of Al_2O_3/TiC ceramic with nano-textures and WS_2/Zr soft-coatings[J]. Surface & Coatings Technology，2014，258：699-710.

[16] CORREA E O，ALCÂNTARA N G，VALERIANO L C，et al. The effect of microstructure on abrasive wear of a Fe-Cr-C-Nb hardfacing alloy deposited by the open arc welding process[J]. Surface & Coatings Technology，2015，276：479-484.

[17] 陈莹莹，李文戈，吴培桂. 激光熔覆原位合成碳化钨增强铁基表面复合材料的研究[J]. 金属热处理，2011，36(3)：64-67.
CHEN Y Y，LI W G，WU P G. In situ synthesis tungsten carbide reinforced ferrous matrix surface composites by laser cladding[J]. Heat Treatment of Metals，2011，36(3)：64-67 (in Chinese).

[18] 丁莹，周泽华，王泽华，等. 等离子熔覆技术的研究现状及展望[J]. 陶瓷学报，2012，33(3)：405-410.
DING Y，ZHOU Z H，WANG Z H，et al. Research status and prospect of plasma cladding technology[J]. Journal of Ceramics，2012，33(3)：405-410 (in Chinese).

[19] WANG X H，PAN X N，DU B S，et al. Production of in situ TiB_2 + TiC/Fe composite coating from precursor containing B_4C-TiO_2-Al powders by laser cladding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2013，23(6)：1689-1693.

[20] WANG Z T，ZHOU X H，ZHAO G G. Microstructure and formation mechanism of in-situ TiC-TiB_2/Fe composite coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2008，18(4)：831-835.

[21] GUO L J，WANG X B，WANG F H，et al. Modification of TiB_2 Fe coating by SMAW with high carbon ferrochrome[J]. Surface Engineering，2013，29(8)：642-645.

[22] HUANG X G，HUANG J，ZHAO Z M，et al. Crystal growth and fracture behavior of solidified TiC-TiB_2 prepared by combustion synthesis in high-gravity field[J]. Key Engineering Materials，2016，680：141-146.

[23] ZHOU F，YANG H Y，HE L H. In situ synthesis of TiC-TiB_2 reinforced Fe-based composite coating by laser cladding [J]. Applied Mechanics & Materials，2013，341-342：162-165.

[24] WANG H，SUN S，WANG D，et al. Characterization of the structure of TiB_2/TiC composites prepared via mechanical alloying and subsequent pressureless sintering[J]. Powder Technology，2012，217(2)：340-346.

[25] LOCCI A M，ROBERTO O，CAO G，et al. Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB_2 composites[J]. Journal of the American Ceramic Society，2010，89(3)：848-855.

[26] FAN X，CHEN B，ZHANG M，et al. First-principles calculations on bonding characteristic and electronic property of TiC(111)/TiN(111) interface[J]. Materials & Design，2016，112：282-289.

[27] FENG X，YUE C，SONG Z，et al. Topological dirac nodal-net fermions in AlB_2-type TiB_2 and ZrB_2[J]. Physical Review Materials，2018，2(1)：014202.

[28] 闫亮，杜凤山，戴圣龙，等. 微观组织对 2E12 铝合金疲劳裂纹扩展的影响[J]. 中国有色金属学报，2010，20(7)：1275-1281.
YAN L，DU F S，DAI S L，et al. Effect of microstructures on fatigue crack propagation in 2E12 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2010，20(7)：1275-1281 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn