

# PTA 原位合成 $TiB_2$ 金属陶瓷涂层的缺陷的研究

蔡丽娟, 王惜宝, 户志国, 高蕊, 任莹  
天津大学材料科学与工程学院, 天津 (300072)

E-mail: [Cailijuan06@yahoo.com.cn](mailto:Cailijuan06@yahoo.com.cn)

**摘要:** 本文采用等离子弧堆焊设备, 通过钛合金和硼合金粉末之间的高温冶金反应, 在堆焊过程中原位合成  $TiB_2$  金属陶瓷涂层。利用金相显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计等设备对各熔敷层的缺陷、组织和性能进行研究。确定了熔敷层的气孔、夹渣和裂纹的性质, 并总结和分析了熔敷层稀释率、粉末粘结剂 (水玻璃) 用量和试件烘干温度等因素对熔敷层的气孔、夹渣和裂纹的影响, 探讨了气孔、夹渣和裂纹等缺陷的形成机理, 提出了降低熔敷层缺陷的一些措施。文中对原位合成  $TiB_2$  金属陶瓷熔敷层不同于其他熔池的凝固过程进行了分析, 结果显示,  $TiB_2$  的高熔点和在熔敷层上部聚集的特点, 使  $TiB_2$  涂层的上部早于熔敷层内部凝固, 并对熔敷层缺陷的消除有不利影响。

**关键词:** PTA; 原位合成;  $TiB_2$ ; 缺陷

## 1. 前言

硼化物陶瓷中的  $TiB_2$  陶瓷因具有极高的熔点、高的化学稳定性、高的硬度和优异的耐磨耐蚀性<sup>[1]</sup>, 已成为近年来金属陶瓷研究的热点之一。作为一种特异高温性能的功能材料,  $TiB_2$  的烧结与喷涂却十分的困难, 并且难以获得大厚度 (mm 级) 的、结合牢固的致密涂层。等离子熔覆具有设备简单、熔敷效率高的特点, 可用于制备大厚度的、致密的含  $TiB_2$  金属陶瓷涂层<sup>[2,3]</sup>。

2002 年, 王惜宝教授等人在天津市自然科学基金的支持下, 通过 Fe-Ti 合金和  $B_4C$  粉末间的原位反应, 利用等离子弧熔敷工艺在铁基金属表面制备成功了富含  $TiB_2$  的硼化物陶瓷的金属-陶瓷复合涂层<sup>[4-6]</sup>。

在以上研究中发现等离子弧制备  $TiB_2$  过程中气孔、夹渣和裂纹等缺陷是较易出现并难以控制的, 而这些缺陷严重影响涂层的性能。因此本课题拟在以上研究基础上, 对熔敷层的缺陷控制进行研究, 为制备致密的  $TiB_2$  金属陶瓷提供理论依据。

## 2. 试验方法

### 2.1 试验设备与试验材料

本试验采用的堆焊设备是九江科仁等离子弧堆焊设备配件厂生产的 LPC 型等离子弧堆焊设备。试验所用的进行烘干的设备是 SX3-12-12 型箱式电阻炉。

试验采用的试板尺寸为  $130 \times 25 \times 12$  mm, 材质为工业上广泛应用的 Q235 钢板。离子气采用纯度为 99.99% 的高纯氩气。试验使用的合金粉末有铁钛 (Fe-Ti) 粉末、碳化硼 ( $B_4C$ ) 粉末。铁钛粉末中各元素含量及存在状态见表 1。 $B_4C$  粉末为牡丹江磨料二厂生产的 W10 磨料粉末, 其成分见表 2。

表 1 铁钛合金粉末成分

元素	Fe	Ti	C	O	Al	Si	Ca	Mn
含量 (wt. %)	40.43	29.78	3.80	10.65	2.50	3.10	1.84	7.90
存在状态	Fe	Ti	$CaCO_3$	--	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaCO_3$	Mn

表 2 B4C 粉末成分

成分	B <sub>4</sub> C	B	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	游离 C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量 (wt. %)	≥95	≥76	≤0.3	≤2.0	≤1.0

## 2.2 试验方案

### 2.2.1 试验因素的选择

对于TiB<sub>2</sub>高温金属陶瓷涂层，常见的缺陷有气孔，裂纹和夹渣。根据本试验室制备TiB<sub>2</sub>金属陶瓷涂层的工艺过程，借鉴其他焊缝和涂层的关于缺陷的相关研究结果，对TiB<sub>2</sub>金属陶瓷涂层的性能和缺陷有较大影响的因素有：所用粘结剂、预制涂层的烘干温度、线能量（包括电压、电流、行走速度、摆动频率、重叠率等）、散热情况（基体的尺寸和材质、预热、缓冷等）等等。

从以前本试验室做过的工作和多次的试验，发现线能量（包括电压、电流、行走速度、摆动频率、重叠率等工艺参数及其组合）对缺陷和组织的影响很复杂，在同等线能量规范下可能得到熔敷层的缺陷和组织情况很不一样，但是通过多次试验，我们发现虽然线能量对缺陷的研究较为复杂，熔敷层的稀释率对涂层的缺陷和组织有很大的影响，并且线能量和散热等情况也很大程度上是通过稀释率对熔敷层产生影响的。因此我们将稀释率作为一个重要的因素来研究。

### 2.2.2 试验方案

我们确定了试验因素为稀释率、粘结剂用量、烘干温度三个因素，为了测定各因素对于熔敷层缺陷的影响，我们保持其他各因素不变，只改变所研究因素。之后通过对熔敷层形貌的分析，确定表面缺陷；通过金相照片对熔敷层的内部的气孔、裂纹和夹渣的性质和数量及其分布进行分析；通过X射线衍射和扫描电镜对熔敷的组织和缺陷作定性分析。

试验采用80%Fe-Ti+20%B<sub>4</sub>C的粉末配方，表3为各试样的参数。其他参数为：焊接电流为130A，转移弧电压为30V左右；行走电压为40V，摆动电压为35V；离子气及保护气流量分别为0.3m<sup>3</sup>/h和0.2m<sup>3</sup>/h。

表 3 熔敷层缺陷研究试样参数

试样号	烘干温度(℃)	烘干时间(min)	稀释率(%)	水玻璃溶液体积浓度 (%)
1	600	30	54.8	3
2	600	30	44.8	10
3	600	30	28.5	20
4	300	30	30.8	20
5	600	30	13.2	3

## 3. 试验结果及分析

### 3.1 稀释率对熔敷层缺陷的影响

试样1与试样5除稀释率外，各规范均相同，我们选试样1和试样5研究稀释率对熔敷层的

影响。

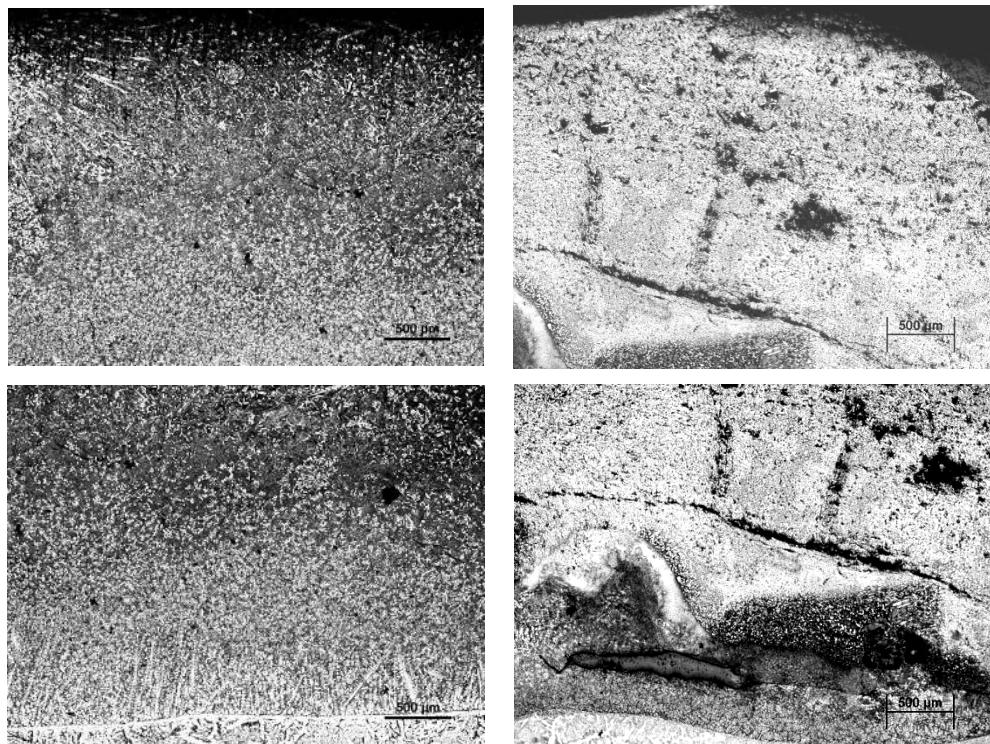


图1 试样1、5金相组织全貌 50×

从图1中我们可看出，1号试样的涂层中无裂纹，夹渣较少；5号试样夹渣（也有可能是气孔）较多，出现较长的裂纹，底部出现近1mm长的夹渣，此应为外部熔渣混入涂层所致。由此可知，随着稀释率的降低，熔敷层的夹渣和裂纹倾向增大。

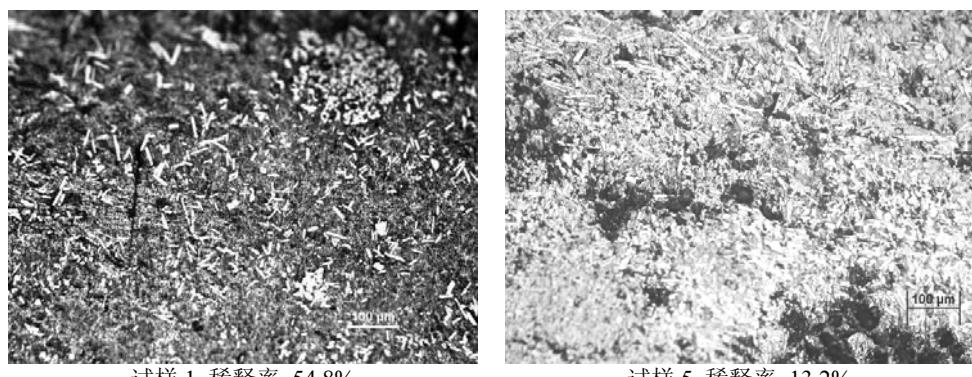


图2 试样1、5金相组织 200×

图2为试样1和试样5的200倍金相照片, 从图中可以看出, 试样5有大量白色针状TiB<sub>2</sub>分布于白色基体上。对试样5的上部纵面所作的XRD分析(图3)显示, 熔敷层的相组成为TiB<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>B、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、少量马氏体( $\alpha$ -Fe)和C等, 其他相如TiC等仅通过XRD上不能确定。从图3可以看到, TiB<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>B的衍射峰最强, 说明在熔敷层中这两相的数量最大, 根据以前的研究, 可以确定图2中试样5的白色针状组织为TiB<sub>2</sub>相, 白色基体是Fe<sub>2</sub>B相, 同时组织中存在 $\alpha$ -Fe但是量很少。对比试样1的金相组织, 可以看出试样1中的TiB<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>B的数量明显少于试样5, 试样1的基体组织为Fe<sub>3</sub>(C, B)、马氏体与残余奥氏体形成的共晶组织<sup>[2,3]</sup>。

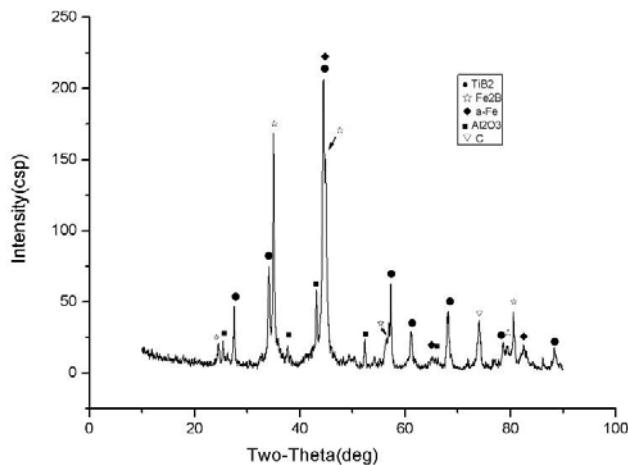


图3 试样5熔敷层上表层XRD图谱

在试样1的以Fe元素为主的共晶基体中, 一些杂质元素可以固溶进Fe的晶格或形成共晶, 但是在试样5这样以Fe<sub>2</sub>B为基体存在大量TiB<sub>2</sub>相的组织中, 杂质元素很难固溶, 从而偏析聚集成为夹渣。另外, TiB<sub>2</sub>的熔点是2980℃, Fe<sub>2</sub>B的熔点为1389℃, 而Fe基的熔点在1350℃左右, 在试样1中, 等离子弧中心开始前移后, 熔池中的TiB<sub>2</sub>即开始结晶, 但其基体仍为液态, 熔池中反应生成的渣有较多的时间转移到表面。而试样5中大量的TiB<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>B使熔池上部凝固的时间大大提前并缩短, 甚至可能先于熔池凝固, 使得熔渣不能转移至熔池表面, 而形成夹渣。

Fe<sub>2</sub>B和TiB<sub>2</sub>的脆性都很大<sup>[3, 4]</sup>, 加之随稀释率的减少, 夹渣的增加形成更多的裂纹源, 致使试样5的裂纹倾向比试样1大很多。

### 3.2 粘结剂对熔敷层缺陷的影响

TiB<sub>2</sub>涂层在堆焊之前是用水玻璃( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{nSiO}_2$ )作为粘结剂将合金粉末制成团聚物, 以期达到预成型和固定作用。

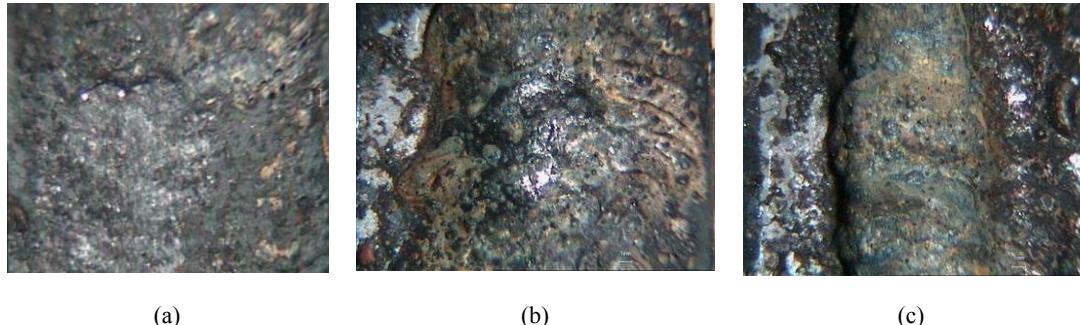


图4 不同水玻璃用量的表面形貌  
(a) 试样1水玻璃含量为3% (b) 试样2水玻璃含量为10% (c) 试样3水玻璃含量为20%

从图4中我们可以看出,1、2、3号试样的熔敷层与基体结合紧密,表面无明显裂纹,1号试样表面有少量聚集的H<sub>2</sub>气孔,2、3号表面无气孔,可能是随着熔敷层中Si的增加,熔池中氧化性增大,有利于消除氢气孔。

同时通过图4可以看出1号表面的渣大部分脱落,而2号表面的渣脱落的较少,3号试样表面的渣几乎无脱落。Si会增加溶渣的氧化性,致使脱渣困难,这对我们在本熔敷层基础上再作多道熔敷很不利。

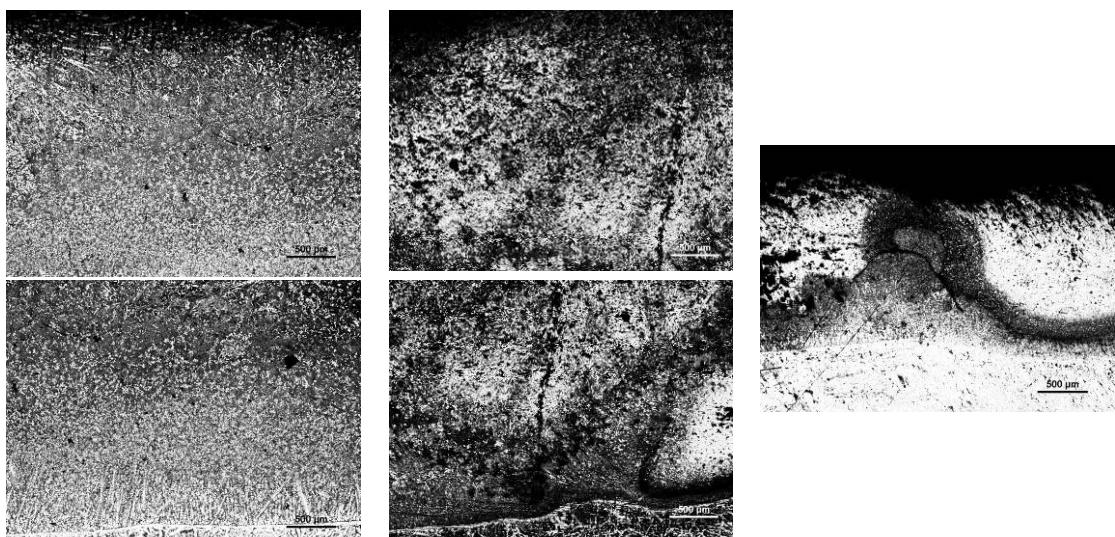


图5 试样1、2、3金相组织全貌 50×

图5是熔敷层的金相组织图。从图中我们可以看到,三个试样的熔敷层与基体都形成了良好的冶金结合,1号熔敷层未发现裂纹,夹渣较少。2号熔敷层出现由熔敷层上部贯穿至熔敷层底部的裂纹,组织中有较多的黑点。3号熔敷层在切制试样时涂层的上部崩落,从其金相照片可以看出其组织分布极不均匀,且有更多的夹渣和较大的裂纹。

2和3号试样夹渣较1号多,这可能是因为随着水玻璃用量的增加,涂层中SiO<sub>2</sub>的含量增加,在熔池的后部会有一部分SiO<sub>2</sub>来不及转移到熔渣中,而形成焊缝金属的非金属夹杂物,并增加焊缝金属中的总含氧量<sup>[7]</sup>,从而也一定程度上增加了其他氧化物(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO等)夹渣的形成。

图6为3号试样中裂纹两侧的金相组织,从图中我们可以知道,裂纹发生在组织有较大变

化处,外侧 $TiB_2$ 和 $Fe_2B$ 组织熔点较高,先凝固,裂纹附近的组织在冷却时受到外侧 $TiB_2$ 和 $Fe_2B$ 组织的拉应力,所以其裂纹应为热裂纹,从而可知,正是A、B、C三个区域组织的较大差异,导致其性能上的不匹配,而2号具有由下自上的成分和组织的渐变梯度,从而使3号的裂纹比2号严重。

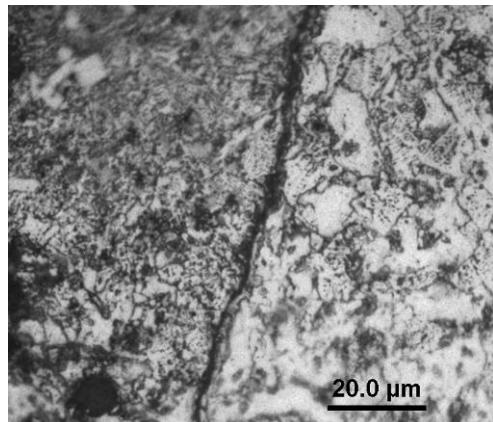


图6 3号试样中裂纹两侧的金相组织

图7是2号和3号试样中裂纹尖端的照片,从照片上我们可看出,裂纹是由夹渣处开始延伸的,这说明了涂层中的夹渣成为裂纹源,加大裂纹发生的倾向,从而在涂层残余拉应力的作用下形成裂纹。

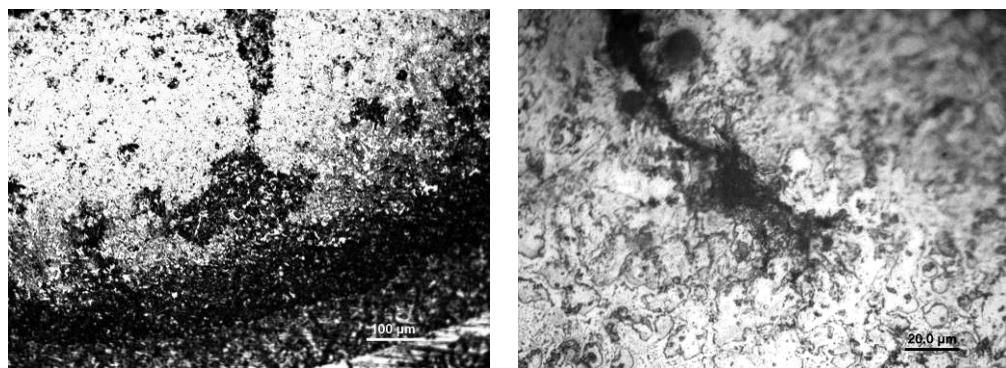


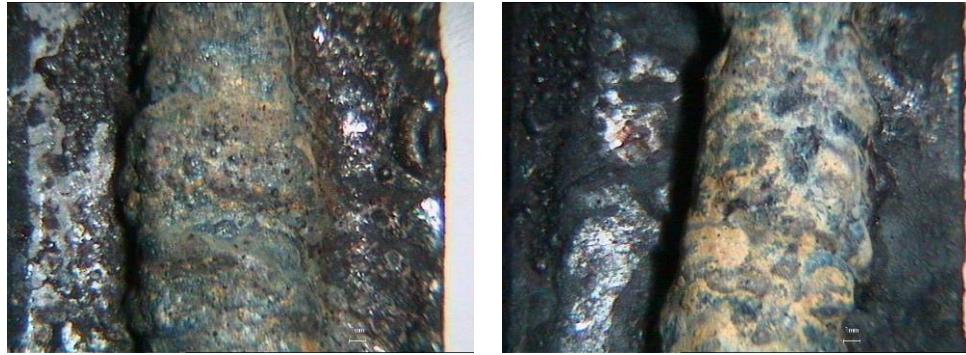
图7 试样2和试样3裂纹的尖端

从以上分析可知,水玻璃加入的量应适中,一般应在1%~3%之间。

### 3.3 烘干温度对熔敷层缺陷的影响

将试样在堆焊前进行烘干的目的是去除涂层中的水分及其结晶水,防止出现气孔。本节对烘干规范对熔敷层的影响进行了探讨。

从图8中我们可以看出,3、4号试样的熔敷层与基体结合紧密,表面成型较好,无明显裂纹及气孔。从图中可以看出,4号烘干温度为300℃的试样表面黄色渣增多,表示在此熔敷层的熔渣中的 $TiO_2$ 的量增多,  $Ti$ 元素的烧损较3号试样严重。



试样 3 烘干温度为 600℃

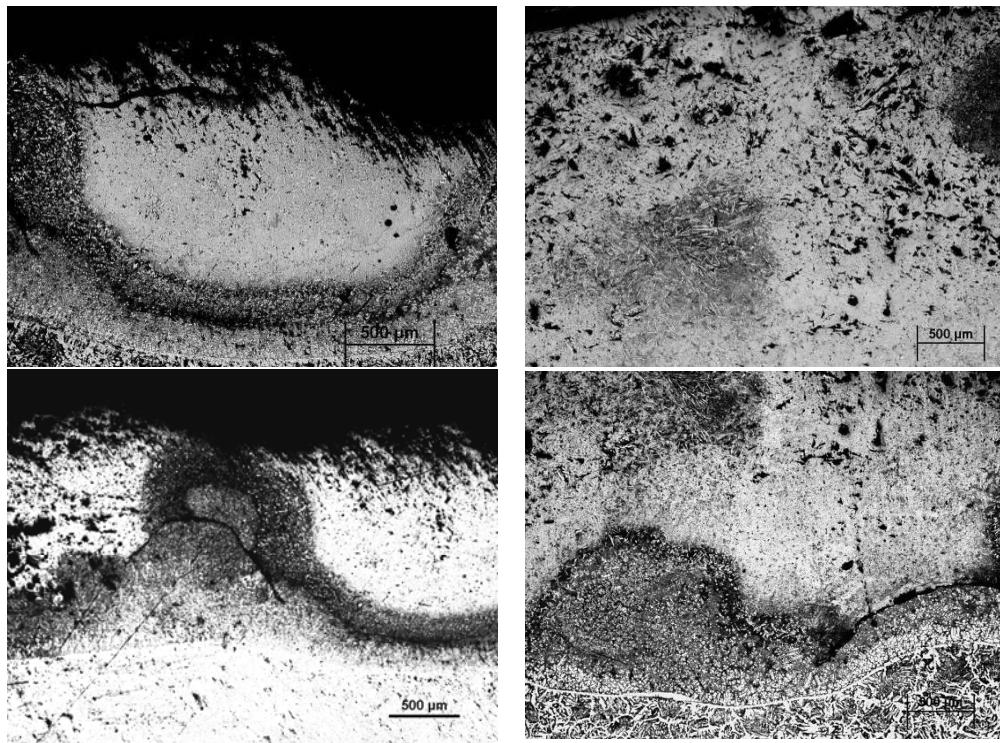
试样 4 烘干温度为 300℃

图 8 不同烘干规范试样的表面形貌

从图9可以看出，3号和4号的熔敷层均有组织的剧烈变化，及因此形成的裂纹，夹渣和气孔均较多，且多集中在白色 $TiB_2$ 和 $Fe_2B$ 聚集的区域，烘干温度在300℃和600℃，除对Ti的损失有影响外，对涂层的组织影响不大。

试样的烘干除将预置涂层时所用水玻璃溶液中水分去除之外，最重要的是将可能出现在涂层中结晶水去除掉，携带结晶水的成分主要是硼酸（ $B(OH)_3$ ）。 $B_2O_3$ 具有很强的吸水性，遇水生成硼酸 $B(OH)_3$ ，实际上是 $B_2O_3$ 的水合物（ $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ），倘使硼酸存在于涂层中，会增加熔敷层氢气孔和氢裂的倾向。硼酸加热至70~100℃时逐渐脱水生成偏硼酸，150~160℃时生成焦硼酸，300℃时生成 $B_2O_3$ 。

由表2知， $B_4C$ 粉末中的 $B_2O_3$ 含量不到0.3%，极少，在300℃保温30min足以将预置涂层时生成的硼酸的结晶水去掉。所以3号和4号试样的熔敷层差别并不大。



3号及其团聚区

4号

图 9 试样 3、4 的金相组织全貌 50×

相关研究表明，在250℃左右，钛的表面失去金属光泽，形成金黄色至蓝色的氧化物薄

层，在300 °C~400 °C钛进一步被氧化<sup>[9]</sup>。根据相关的研究<sup>[8]</sup>，涂层表面的B<sub>4</sub>C在600°C左右开始氧化，氧化后部分生成玻璃态的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，玻璃态B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的覆盖在涂层表面，阻碍空气中的氧的扩散，阻止涂层中成分的氧化及渗入的氧化气氛。而在300 °C烘干的试样无法组织氧的扩散，从而使烘干600°C的熔敷层反而比烘干300°C的熔敷层的合金元素损失少。需要指出的是，由于B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的强吸水性，在烘干之后应尽快进行焊接，以免涂层吸附水分和杂质气体。

### 3.4 其他因素对熔敷层缺陷的影响

其他因素如：线能量、散热、原料成分等因素，因为时间的原因只做了初步的了解，未来及深入研究，但是我们通过相关资料可以确定其对熔敷层的影响。

根据多次试验的经验和相关研究<sup>[1~6,10]</sup>，线能量（焊接电流、行走速度、摆动频率等）、散热（包括预热、缓冷及板材的尺寸等）等均是同过影响其温度场，对熔池冶金的过程进行作用的，凡是可以使温度场范围增大，温度场最高温度提高、温度场高温区域存在时间延长的因素，均可以增大气体、夹渣的逸出，减少拘束力，从而降低各种缺陷的倾向，但是同时会使组织粗大、稀释率过大从而减少图中TiB<sub>2</sub>相的数量<sup>[2]</sup>，从而使金属陶瓷涂层的性能降低。所以应在各种缺陷都在允许范围内的情况下尽量减少稀释率。

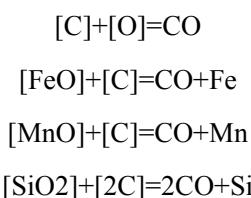
## 3.5 缺陷的形成机理

### 3.5.1 气孔

从以上的研究，可以确定TiB<sub>2</sub>金属陶瓷涂层的缺陷主要是气孔、夹渣和裂纹，其气孔主要是CO气孔和氢气孔。

#### 3.5.1.1 CO 气孔

CO气孔的产生是因为熔敷层材料使用含碳量较高的B<sub>4</sub>C粉末。当进行熔敷时，熔敷层中由于冶金反应而产生了大量的CO，例如：



这些反应可以发生在熔池里熔渣和金属相互作用的过程中，也可以发生在熔池凝固结晶时溶质浓度偏析处，从而出现CO气孔产生的两种方式。一是在高温下熔出的碳与熔池中的氧化物（FeO、MnO、SiO<sub>2</sub>等）接触析出CO；二是当热源离开后，熔池开始凝固时，由于熔池中溶质浓度偏析，可使熔池中的氧化物与C的浓度在某些局部地方偏高，有利于生成CO，此时熔池的粘度不断增大，CO不易逸出，被困在熔池内，形成气孔<sup>[7]</sup>。

第二种情况较为难易控制，和夹渣造成的黑点混在一起，只能尽量减少涂层中的合金元素的氧化减低成分偏析，即将稀释率控制在适合的范围。第二种情况在一般的熔池中，CO会以气泡的形式高速逸出，不会形成气孔。但是在TiB<sub>2</sub>金属陶瓷涂层中，由于上部熔池被基体稀释的作用小，生成的TiB<sub>2</sub>较多，且TiB<sub>2</sub>晶须先于Fe和Fe<sub>2</sub>B相长大，且其密度（4.5g/cm<sup>3</sup>）远低于Fe基金属（约7.83 g/cm<sup>3</sup>）和Fe<sub>2</sub>B（7.31 g/cm<sup>3</sup>）和FeB（7.15 g/cm<sup>3</sup>）<sup>[25]</sup>，将使TiB<sub>2</sub>在熔敷层的上部聚集。由于TiB<sub>2</sub>（2980 °C）、Fe<sub>2</sub>B（1389 °C）熔点较Fe基（1350 °C）高，在热源离开后上部TiB<sub>2</sub>马上结晶凝固，其凝固时间可能比熔池底部开始凝固的时间都早，形成

一层针状骨架，使气体难以浮出，形成气孔。这种作用在稀释率较小、 $TiB_2$ 数量较多的熔敷层中更为明显。

图10中试样A的气孔从形态来看为CO气孔，气孔较大，直径在0.5mm左右，为第一种情况下产生的气孔，由于熔池稀释率低， $TiB_2$ 和 $Fe_2B$ 数量多，熔池上部凝固较快，致使气孔滞留，这很好证明了以上观点。去除这种情况产生的气孔可以适当减少等离子弧的移动速度，使高温区停留时间增长，给气体充分的时间逸出。同时由于涂层中含有较多的Ti元素，同时还有Al、Si、Mn等脱氧元素，CO气孔出的并不特别多。

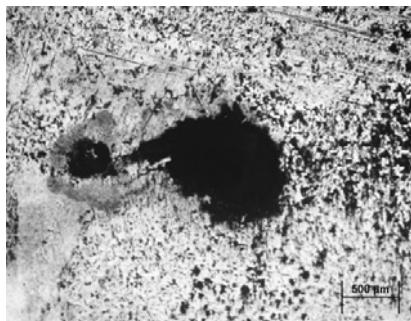


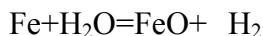
表4 试样A熔敷层参数

成分	80Ti-Fe+ 20B <sub>4</sub> C
稀释率	30.8%
焊接电流	130A
烘干温度	300 °C

图10 试样A中气孔

### 3.5.1.2 氢气孔

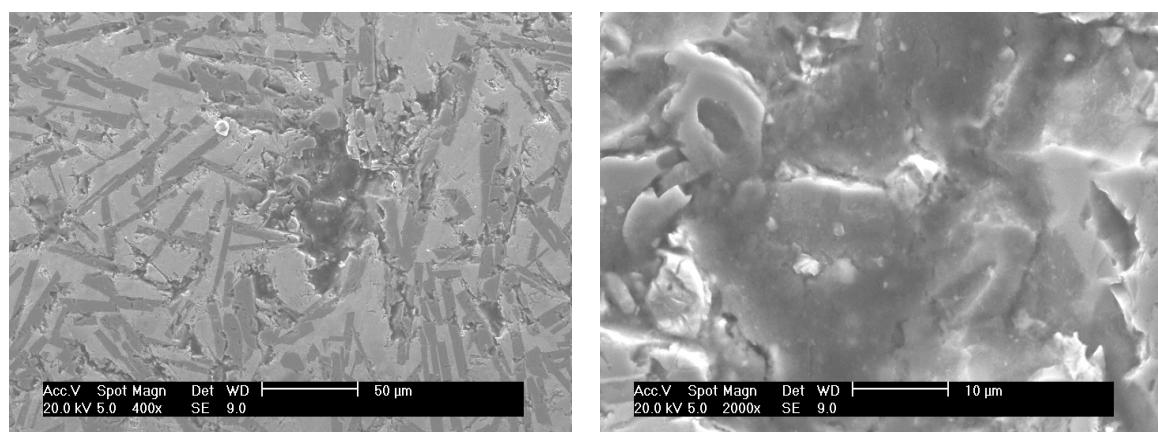
$H_2$ 气孔的产生主要是由于涂层中的存在水分和结晶水所致。如<sup>[7]</sup>:



充分的烘干和防止吸潮可以抑制 $H_2$ 气孔的倾向。

### 3.5.2 夹渣和裂纹

从图3试样5的XRD衍射图谱可知，熔敷层中的夹渣主要可能是 $Al_2O_3$ 和C。



(a)熔敷层中存在的空洞

(b)空洞内形貌

图11 试样5熔敷层的SEM照片

通过图11的SEM照片我们可以知道，金相组织照片中的黑的区域，应为空洞，应该是夹渣在磨制金相试样时脱落所致。

从图12是对试样5熔敷层空洞处的能谱分析，可知，C元素最多，O、Ti、Fe次之，而O应是在制金相时氧化产生的，Ti、Fe应是夹渣完全剥落处露出 $TiB_2$ 和 $Fe_2B$ 相，结合图3的5号

XRD图谱, 此处的夹渣应为C, C较软, 在抛光过程中部分或全部脱落形成空洞。

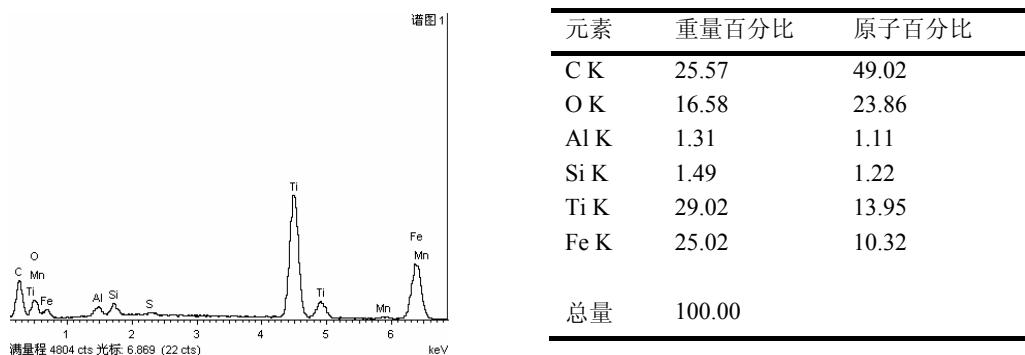


图12 试样5熔敷层空洞处能谱分析

图13是对试样5熔敷层中圆形颗粒的能谱分析, 从中可以看出O和Al元素的量最多, 且O与Al元素的原子比为1.99, 结合图3的5号XRD图谱, 说明此圆粒为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、少量C和其他氧化物(应为B的氧化物)。

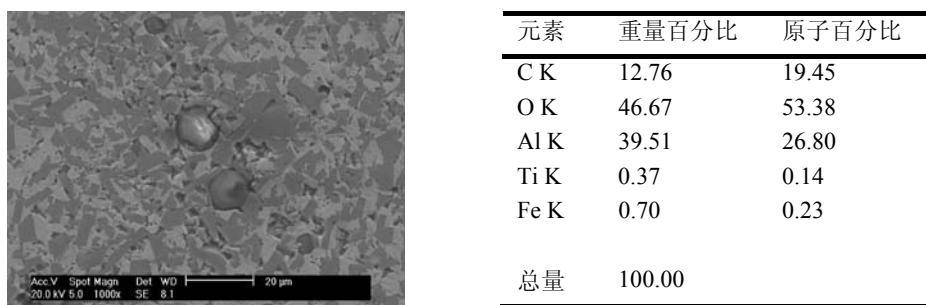


图13 试样5熔敷层圆形颗粒 SEM 照片及其能谱分析

从以上分析可知, 熔敷层中的夹渣主要是C和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并可能成为裂纹源。熔敷层中的裂纹一般由夹渣引起, 在冷却时或冷却后在应力作用下裂纹进行扩展。

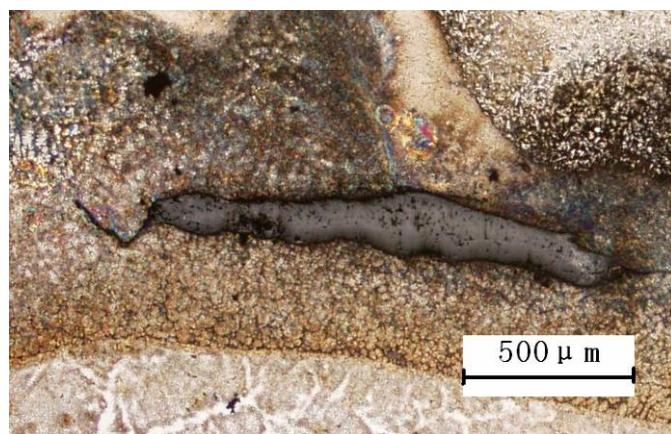


图14 试样5熔敷层底部夹渣 50×

图14为试样5熔敷层底部长形夹渣, 对其进行能谱分析的结果见图16, 加渣中, 主要是O和Al元素,O的原子百分比为63.92%, Al的原子百分比为31.39%, 可知, 加渣中主要是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

除去 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的O, 仍有约17%的O, 夹渣中还有3.84%的Ti, 另B元素无法被能谱仪探知, 根据涂层的成分, 可知夹渣中还有少量的Ti和B的氧化物。其形态与图15中A点和B点的熔渣一样, 且对B点作能谱(图17)可知, 表面渣层中含有较多 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 所以图14所示的夹渣应为熔渣混入熔敷层所致。

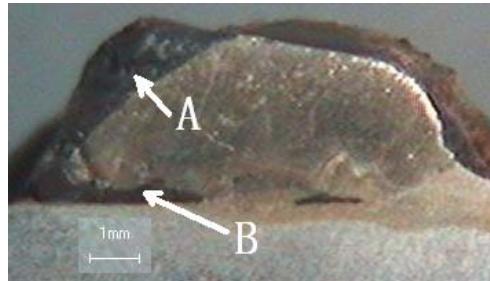


图 15 试样 5 的熔敷层

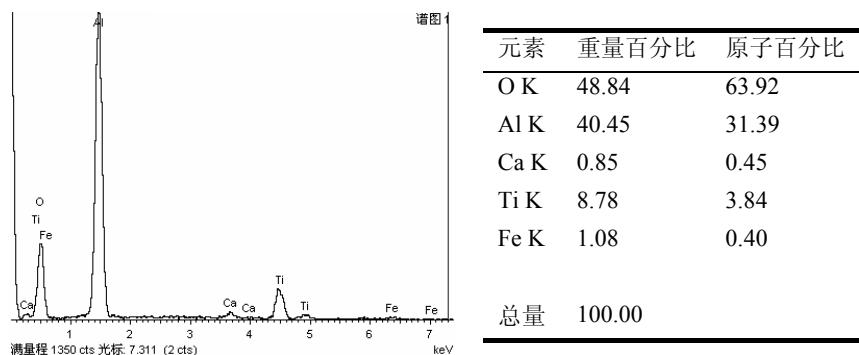


图 16 试样 5 熔敷层底部夹渣能谱分析

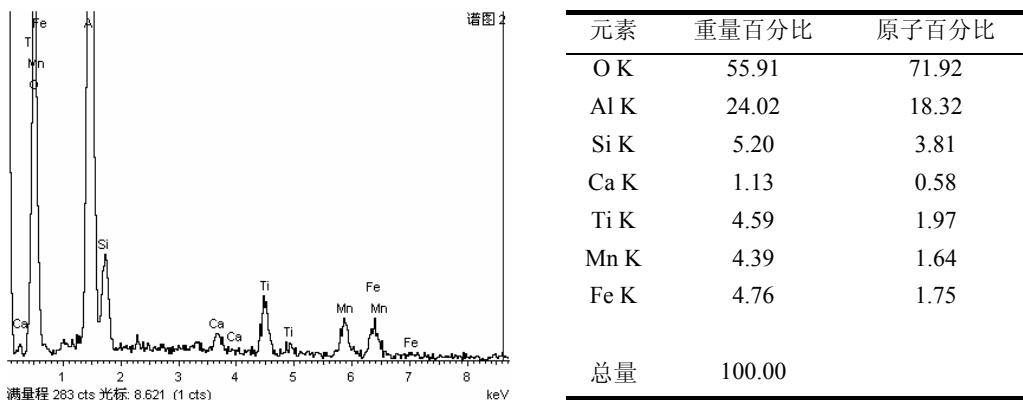


图 17 5 号熔敷层表面渣的能谱分析

由3.4.1.1对熔池凝固时间的变化, 也很容易使熔渣留在熔池中形成夹渣, 及使杂质偏析在两种凝固速度交界处, 这也是 $\text{TiB}_2$ 熔敷层相较于其他熔敷层有较多夹渣的原因。

图18为试样4熔池底部的裂纹, 从图上可以看出其裂纹中有夹渣, 可见此裂纹为夹渣引起的, 在拘束力作用下形成的。从(c)、(d)裂纹上下的组织可以看出, 两部分组织极不相同, 且无任何过度。裂纹上部为细针状和颗粒状 $\text{TiB}_2$ , 基体为 $\text{Fe}_2\text{B}$ 及其与 $\alpha\text{-Fe}$ 形成的共晶。而裂纹下方为奥氏体, 基体为马氏体与残余奥氏体形成的共晶组织。底部Fe基由于试件的散热由下而上凝固, 上部 $\text{TiB}_2$ 由上而下凝固, 两个凝固方向交汇处, 两种组织中偏析出的杂质

或熔渣汇集在一起，存留在熔池中，且图18中（b）显示的夹渣与图14所示由熔渣形成的夹渣形态一致，这说明此处的夹渣也应属于熔渣成分。这很好的证明了我们对熔池凝固过程的分析。

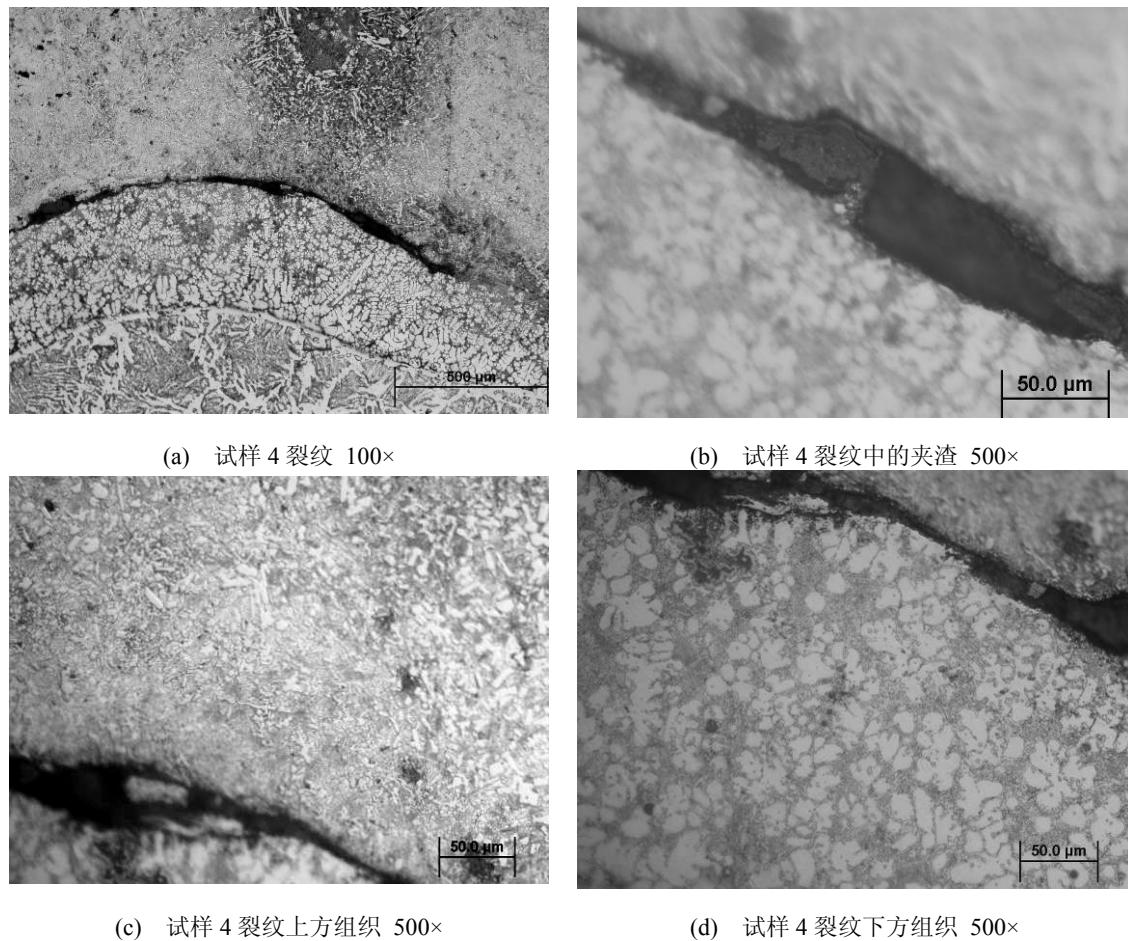


图 18 试样 4 熔池底部裂纹

同时，由于 $TiB_2$ 热膨胀系数为 $8.1 \times 10^6 K^{-1}$ ， $Fe_2B$ 的热膨胀系数为 $8.0 \times 10^6 K^{-1}$ ，显著低于 $Fe$ 基 $(14.5 \times 10^6 K^{-1})$ ，从而收缩量显著小于 $Fe$ ，由于上部熔敷层已凝固，在两个凝固方向交汇处，下部组织受拉应力，从而在夹渣较多处出现开裂。

应用熔池的凝固过程，我们可以很好的解释图1中5号试样的横向裂纹。且外部的组织先凝固，熔池中的组织后凝固，易在熔池中造成偏析和拉应力，从而可以解释图1中5号试样中沿熔深方向的夹渣和图5中2号试样的沿熔深方向的裂纹。

从图19中5号试样裂纹处的SEM照片可以看出，裂纹沿连续的夹渣（或其脱落留下的空洞）延伸。对其裂纹内夹渣进行能谱分析（图20），可见主要是C元素，还少量的Si、Al等杂质元素。可见，熔敷层中呈连续状分布的夹渣主要为C。C质软，无强度，连续存在的C所在位置，就可以说是已经成为裂纹。在熔敷层冷却过程中，此位置的应力集中逐渐增大，当达到一定强度时，裂纹开始扩展。

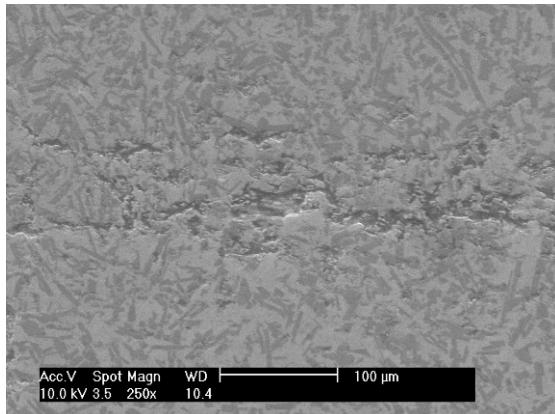


图 19 5 号试样熔敷层裂纹的 SEM 照片

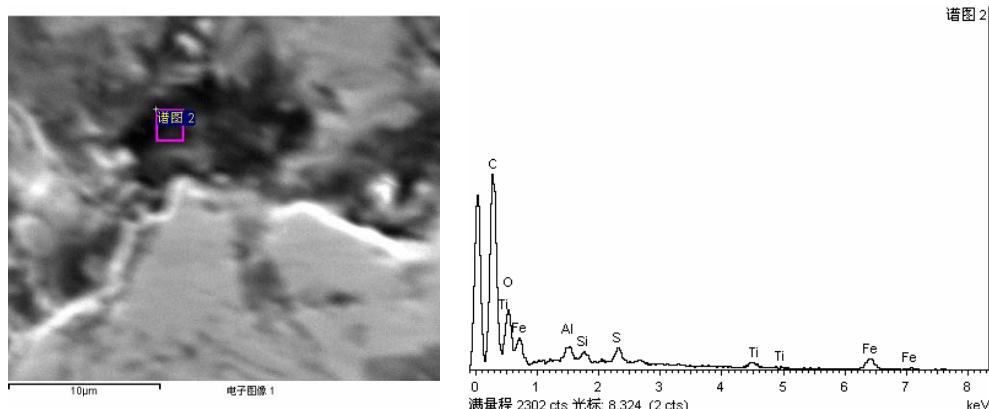


图 20 5 号试样熔敷层裂纹中夹渣能谱分析

我们可以发现,本试验中 $TiB_2$ 金属陶瓷涂层几乎无表面裂纹和热影响区裂纹,这也是由于熔敷层外部先于内部凝固,在基体上形成架构,且热胀系数显著小于母材,使得熔敷层上部和母材受到压应力,从而降低了冷裂的倾向。

要控制夹渣和裂纹,就要控制温度场和熔敷层的稀释率。控制其温度场,使夹渣有充分的时间浮出熔池,不仅可以降低夹渣的量,还可降低裂纹的倾向,同时获得合适的稀释率,使其有用适当的组织和性能变化梯度,会较大的降低出现裂纹的倾向。

#### 4. 结论

(1)  $TiB_2$ 在熔池的上部聚集,引起上部 $TiB_2$ 的凝固早于熔池内部,从而在熔敷层上部形成一层 $TiB_2$ 架构,对消除熔敷的气孔、夹渣和裂纹很不利。

(2) 熔敷层中的气孔主要是 $CO$ 和 $H_2$ 气孔,  $H_2$ 通过充分的烘干和防止吸潮可以基本消除。 $CO$ 气孔主要是由于 $TiB_2$ 的凝固早于熔池内部而被滞留在熔敷层中造成的,因此,增大熔敷层的线能量、延长熔敷层高温区存在时间,可减少 $CO$ 气孔的倾向; 熔敷层中夹渣主要是C和 $Al_2O_3$ ,其中C更易形成连续的夹渣; 裂纹主要由C形成的连续夹渣引起,凝固后在内应力的作用下进行扩展。控制熔敷层的稀释率在合理范围内可减少夹渣和裂纹倾向。

(3) 稀释率增大,熔敷层中裂纹、气孔和夹渣倾向降低。

(4) 水玻璃用量加大,有利于消除 $H_2$ 气孔,但夹渣和裂纹倾向加大,并不利于脱渣。

(5) 在 $300^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 烘干对熔敷层影响不大,但在 $300^\circ C$ 烘干会加剧熔敷层中Ti的损失。

## 参考文献

- [1] 王晓峰,单平,王惜宝,等.等离子弧堆焊 TiB<sub>2</sub> 金属陶瓷涂层的组织及性能[J].焊接学报,2005,26(7):33~36,43.
- [2] 孙洪玲.含 TiB<sub>2</sub> 金属陶瓷涂层的等离子弧熔覆[D].天津大学,2007.
- [3] 彭小敏,PTA 原位合成含 TiB<sub>2</sub> 金属陶瓷涂层的冶金过程及组织控制[D].天津大学,2007.
- [4] 王惜宝,铁基 B<sub>4</sub>C 等离子弧喷焊层及其纤维增韧研究[D].天津大学,1996.
- [5] Wang Xibao, Liang Yong, Yang Songlan. Formation of TiB<sub>2</sub> whiskers in laser clad Fe-Ti-B coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 137(2001):209-216.
- [6] Wang Xibao, Wang Xiaofeng, Shi Zhongquan. The composite Fe-Ti-B-C Coatings by PTA powder surfacing process [J]. Surface & Coating Technology, 2005, 192:257-262.
- [7] 杜则裕.材料成型基本原理,天津:天津大学出版社,2004,55-192.
- [8] 吴桢干,顾明元,张国定.碳化硼的氧化特性研究[J].无机材料学报,1997,12 (3) :370~374.
- [9] 汪大林,戴维霞.不同温度下钛表面生成的氧化物研究[J].中华口腔医学杂志,2000,35(3):239~239.
- [10] 卢振洋,刘建,等.单电弧 TIG 焊咬边机理的数值模拟研究[J].焊接实验研究,2007,4: 22~26.

## The defect and microstructure-controlling of the in-situ synthesized metal-ceramic coating containing TiB<sub>2</sub> by PTA

Cai Lijuan, Wang Xibao, Hu Zhiguo, Gao Rui, Ren Ying

School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin (300072)

### Abstract

The TiB<sub>2</sub> whisker is in-situ synthesized during the reaction of the alloy powders employing the plasma arc powder surfacing. The microstructure and properties have been researched by metallographic microscope, stereoscan electron microscope, X-ray diffractometer and microhardness tester. The kind of the blowholes, cracks and entrapped slag of the coating is determined. Summary and analysis of the impact of the dilution rate, the mount used of binder and drying temperature on the blowholes, cracks and entrapped slag is also taken. The formation mechanism of the flaws is discussed, and some measures are put forward to reduce the defects in the in-situ synthesized metal-ceramic coating containing TiB<sub>2</sub> by PTA. The solidification process of the coating containing TiB<sub>2</sub>, that is different from other coating, is on an analysis. The results about this study show that the solidification process of the upper coating has taken before that in interior coating, because the melting point of TiB<sub>2</sub> is very high and the TiB<sub>2</sub> whisker gathered in the upper layer. This solidification process has an adverse impact on the elimination of defects.

**Keywords:** PTA, in-situ synthesized, TiB<sub>2</sub>, defects