

文章编号: 1004-0609(2004)08-1389-05

反应火焰喷涂的 TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层^①

刘慧渊¹, 黄继华^{1, 2}, 张建纲¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 哈尔滨工业大学 现代焊接技术生产国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 以 TiFe 粉和碳的前驱体(石油沥青)为原料, 通过碳化制备 TiFeC 系反应喷涂复合粉末, 并通过普通火焰喷涂技术成功制备了 TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层; 采用 XRD、SEM 和 EDS 对喷涂粉末和涂层的成分、组织结构进行了分析, 同时对涂层耐磨性能进行了对比研究。结果表明: 采用前驱体碳化复合技术制备的 TiFeC 系复合喷涂粉末粒度均匀、无有害相生成; 喷涂所得到的 TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层由片状的铁基体和弥散分布的 TiC 颗粒组成; TiC 颗粒大致呈球形, 粒度一般在 0.5 μm 以下; 相同条件下所获涂层的磨损体积大约是常规火焰喷涂 Ni60 涂层的 1/5。

关键词: 反应火焰喷涂; TiC/Fe; 前驱体; 复合涂层

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

TiC/Fe metal ceramic composite coating by reactive flame spray

LIU Huïyuan¹, HUANG Jì-hua^{1, 2}, ZHANG Jian-gang¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A kind of TiFeC composite powder for reactive spray using ferrotitanium and asphalt as raw materials was prepared. TiC/Fe composite coatings were synthesized and deposited by reactive flame spray(RFS). The composition and microstructure of these composite powder and coatings were employed to analyze by XRD, SEM and EDS. The wear resistance properties of the coatings were also tested. The results show that the particle of TiFeC composites powder for RFS is uniform without any impurity. The TiC/Fe composite coatings by RFS are composed of layers in which the round TiC particles are dispersed within the Fe-alloy matrix. The round TiC particle size are mostly less than 0.5 μm . The wearing capacity of Ni60 coating is five times than that of the TiC/Fe composite coatings.

Key words: reactive flame spray; TiC/Fe; precursor; composite coatings

金属陶瓷复合涂层, 尤其是碳化物/金属复合涂层在航空、航天、冶金、矿山、石油和化工等领域中的耐磨构件的制造和修复中具有广泛的用途^[1]。在传统热喷涂技术中, 陶瓷相通常采用外加

复合的方式预制在喷涂原材料(粉末、丝材等)中, 涂层中陶瓷相分布不均匀, 粒度较大, 陶瓷/金属结合界面易受污染, 大大影响涂层的性能^[2~6]。近年来产生了一种制备金属陶瓷的新技术—反应热喷

① 基金项目: 河南省杰出人才创新基金资助项目(0421001000)

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-04-16

作者简介: 刘慧渊(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 刘慧渊, 博士研究生; 电话: 010-62334859; E-mail: Postman_lhy@163.com

涂, 它将自蔓延高温合成(SHS)与热喷涂技术相结合。在合成材料的同时将合成材料沉积, 不仅节约工序, 而且引入到金属基体中的陶瓷相是原位合成, 陶瓷/金属结合界面洁净, 这将改善金属陶瓷涂层的综合性能^[7-10]。目前, 反应热喷涂技术采用简单的机械混合粉或团聚粉(添加少量的有机粘结剂制粒)为喷涂粉末, 虽制备了金属陶瓷涂层^[11-16], 但涂层性能不理想。主要问题是在高速焰流作用下反应组元容易分离, 造成相当一部分组元粉末无法完成反应, 使涂层的成分不均匀, 涂层质量不稳定。因此, 解决喷涂过程中各组元粉末分离的问题, 成为金属陶瓷复合涂层反应热喷涂技术的关键。

本文作者以 TiFe 粉和碳的前驱体(石油沥青)为原料, 通过碳化制备 TiFeC 系反应喷涂复合粉末, 采用反应火焰喷涂技术制备了 TiC/Fe 复合涂层, 并对所得涂层成分、组织结构和性能进行了分析研究。

1 实验

实验的主要原料为 TiFe 粉(成分见表 1)和作为碳的前驱体的石油沥青。碳的前驱体经过加热碳化生成的碳不仅作为碳源, 而且起到粘接剂的作用。通过碳化制备 TiFeC 反应喷涂复合粉末的具体工艺过程为: TiFe 粉球磨→烘干→TiFe 粉与石油沥青混合→碳化→破碎筛分。其中加沥青 23.7% (质量分数), 球磨的球料比为 3:1, 球磨方式为湿磨, 球磨介质为酒精, 球磨时间为 24 h。碳化是指氮气保护热处理炉中 550~650 °C 下碳化处理 2 h。制备的 TiFeC 反应喷涂复合粉末粒径为 100 μm 左右。喷涂设备是长诚喷涂技术研究所研制的 CP-D3 型火焰喷涂枪, 热源为氧乙炔火焰, 基体为普通低碳钢。喷涂前对基体进行喷沙处理, 使基体表面清洁, 同时增加表面粗糙度, 提高涂层与基体的结合。

采用 XRD 和 SEM 等手段分析喷涂粉末和涂

层的组织、结构和形貌。涂层的耐磨性能在 OPTIMOL 公司(德国)SRV 磨损试验机上测量, 实验参数列于表 2。

表 1 TiFe 粉的化学成分

Table 1 Chemical compositions of TiFe powders(mass fraction, %)

Cr	Ti	Al	Mn	Si	C	P	S	Cu	Fe
-	47	1.72	1.9	0.2	0.2	0.096	0.02	0.1	Bal.

2 结果与讨论

2.1 Ti-Fe-C 系反应喷涂粉末

图 1 所示为制备的 TiFeC 反应喷涂(RS)复合粉末的 XRD 谱。从图中可以看到, 喷涂粉末没有其他杂质, 而且没有在碳化过程中形成 TiC。从图中看不到碳化所生成的碳, 主要原因是碳化后新生成的碳为无定型碳, 无定型碳没有统一的晶体结构, 所以在 XRD 谱中没有显示出来。这些新生成的无定型碳活性更强, 对 SHS 反应有利。

图 2(a)所示为制备的 TiFeC 反应喷涂复合粉末颗粒的形貌。从图中可以看到, 制备的反应喷涂复合粉末颗粒均匀, 粒度在 100 μm 左右; 粉末形状不规则, 但颗粒棱角较小, 因此粉末流动性较好。图 2(b)所示为 TiFeC 反应喷涂复合粉末内部微观组织, 可以看到, 制备的 TiFeC 反应喷涂复合粉末是由细小的 TiFe 颗粒团聚而成, TiFe 颗粒依靠其周围前驱体碳化后所生成的无定形碳连接。TiFe 粉粒度约 6 μm 左右, 而且每一个细小的 TiFe 颗粒都被新生成的无定型碳包覆, 这种结构结合强度高, 可有效防止在喷涂过程中 TiFe 和碳发生分离, 导致反应不充分, 产生有害相。TiFe 与碳的结合面积增大, 可使反应速度加快, 使融化的喷涂颗粒中 TiC 的形核率提高, 生成涂层中 TiC 粒度小。

2.2 TiC/Fe 复合涂层

表 2 磨损实验参数

Table 2 Fretting conditions used in experiment

Counter body	Diameter of ball/mm	Normal load/N	Oscillating frequency/Hz	Oscillating amplitude/mm	Specimen temperature/°C	Lubrication	Fretting time/min
GCr15 ball	10	20	30	1.5	20	None	20

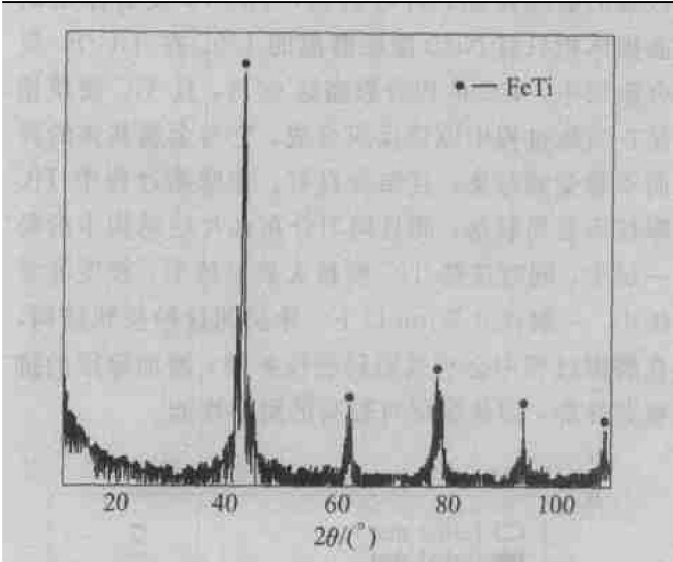


图 1 TiFeC 反应喷涂复合粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectrum of TiFeC compound powders by RS

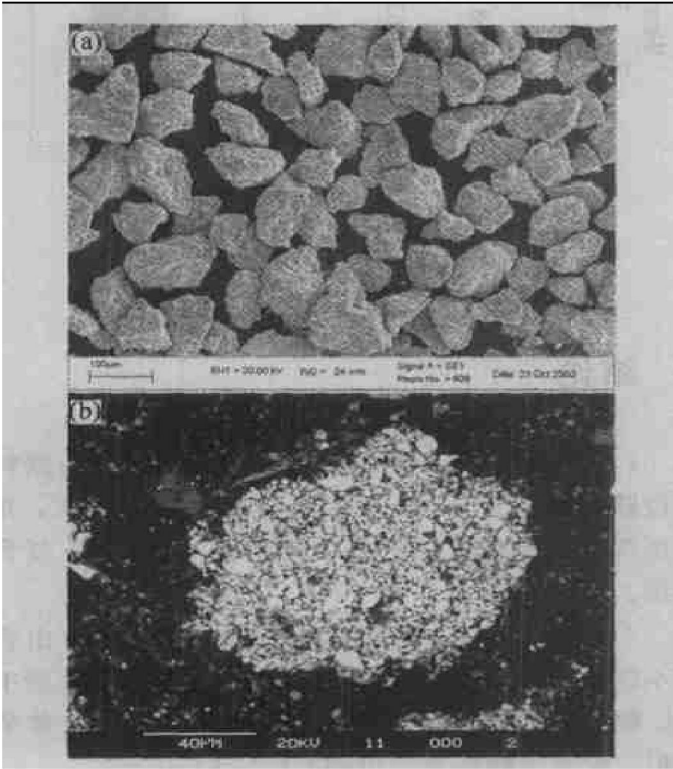


图 2 TiFeC 反应喷涂复合粉末的 SEM 像

Fig. 2 SEM micrographs of TiFeC compound powders for RS

(a) —Top view; (b) —Cross section

图 3 所示为制备的TiFeC反应喷涂复合粉末通过反应火焰喷涂(RFS)所得的 TiC/Fe 复合涂层的 XRD 谱。可以看到, 涂层中生成了大量的 TiC, 没有有害相产生, 说明所制备的喷涂粉结合强度高, 在喷涂过程没有被吹散, 而且碳与 TiFe 粉的接触面积大, 反应充分。

图 4 所示为制备的 TiFeC 系反应喷涂复合粉末通过反应火焰喷涂所得的 TiC/Fe 复合涂层的低倍 SEM 像, 图 4(a) 为涂层二次电子像, 图 4(b) 为涂层同一位置的背散射像。常规的火焰喷涂涂层与基体的结合方式为机械结合, 所以界面必定存在一定的孔隙, 这将严重影响涂层与基体的结合强度。从图 4(a) 可以看到, 制备的涂层与基体结合界面孔

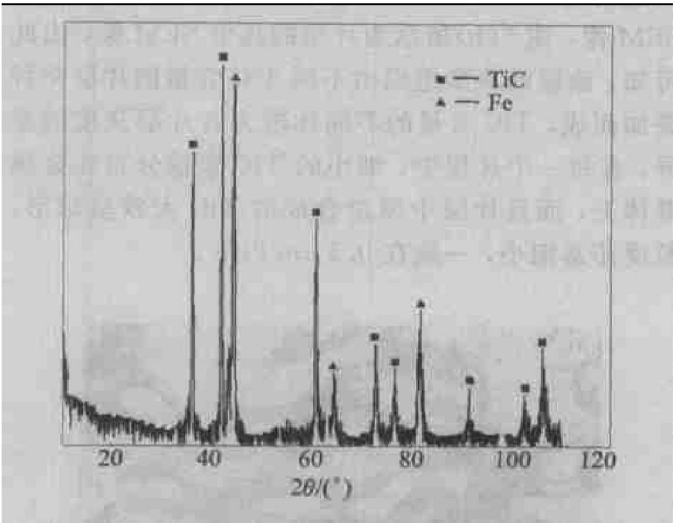


图 3 TiC/Fe 反应火焰喷涂复合涂层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of TiC-Fe compound coating by RFS

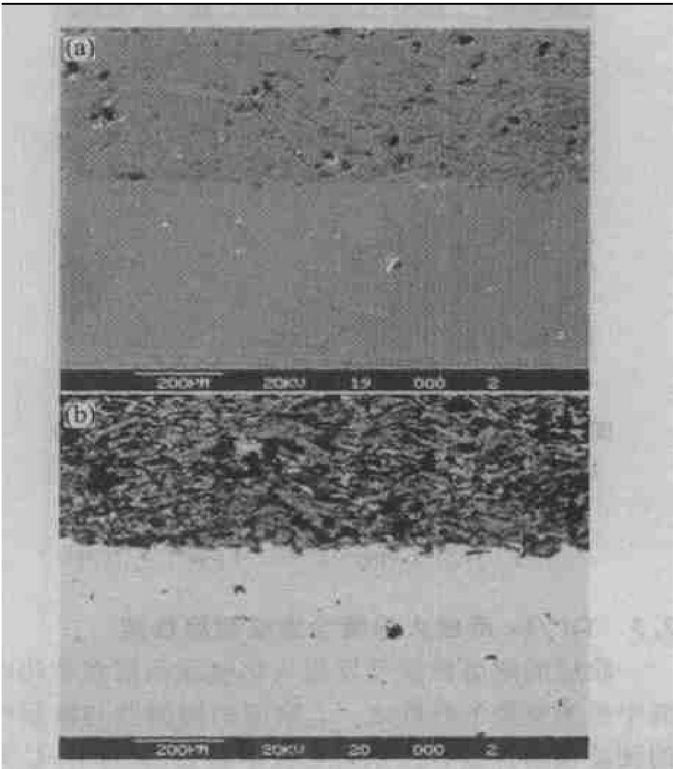


图 4 TiC/Fe 反应火焰喷涂复合涂层的低倍 SEM 像

Fig. 4 SEM micrographs of cross section of TiC-Fe compound coating by RFS

(a) —SEI; (b) —BSI

隙较少, 这将会提高涂层与基体的结合强度。从图 4(b) 中可看到, 涂层是由片层结构组成, 这表明制备的 TiFe-C 反应喷涂复合粉末在喷涂过程中所发生的自蔓延反应剧烈, 所放出的反应热加上乙炔焰的热量, 可有效地使喷涂粉末熔化或软化, 形成了典型的热喷涂组织。

图 5 所示为所得 TiC/Fe 反应火焰喷涂涂层的典型组织的 SEM 像, 其中图 5(a) 为片层结构的 SEM 像, 图 5(b) 所示为片层的高倍 SEM 像, 由此可知, 涂层的典型组织由不同 TiC 含量的片层交替叠加而成, TiC 含量的不同体现为各片层灰度的差异。在每一个片层中, 细小的 TiC 颗粒分布在金属基体上, 而且片层中原位合成的 TiC 大致呈球形, 粒度非常细小, 一般在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。

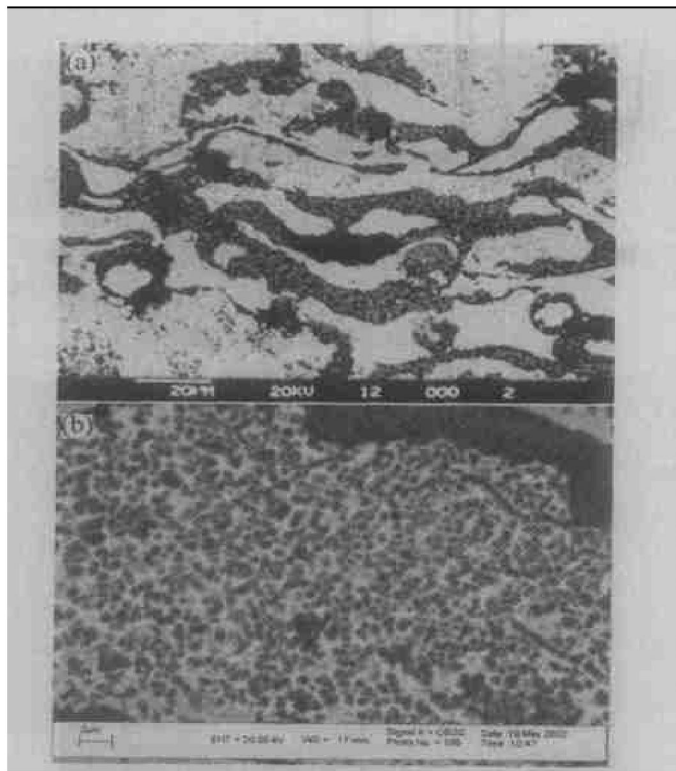


图 5 典型 TiC/Fe 反应火焰喷涂涂层的 SEM 像

Fig. 5 Typical morphologies of TiC-Fe compound coating by RFS
(a) —General; (b) —Layer

2.3 TiC/Fe 反应火焰喷涂涂层耐磨性能

涂层的耐磨性能是反应火焰喷涂涂层在使用性能中极为重要的特性之一。涂层的耐磨性与涂层中的硬质相的含量有关系, 实验中制备的 TiFe-C 系反应喷涂复合粉末所设计的涂层中硬质相的含量为 63.64%。同时选取标准 Ni60 粉末常规火焰喷涂涂层(Ni60)作为参照物, 研究 TiC/Fe 反应火焰喷涂涂层的耐磨性能。图 6 所示为 2 种涂层的不同实验区域的磨损体积。可以看到, TiC/Fe 复合涂层的磨

损体积只有 Ni60 涂层磨痕的 1/5。在 TiC/Fe 复合涂层中, TiC 体积分数高达 60%, 且 TiC 硬质相是在喷涂过程中原位反应合成, 它与金属基体的界面不易受到污染, 且结合良好。在摩擦过程中 TiC 颗粒不容易脱落, 而且均匀分布在片层结构中的每一层中, 同时这些 TiC 颗粒大致呈球形, 粒度非常细小, 一般在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。涂层的这种层状结构, 在摩擦过程中会有效阻碍裂纹扩展, 增加涂层的抗疲劳性能, 因此涂层有较高的耐磨性能。

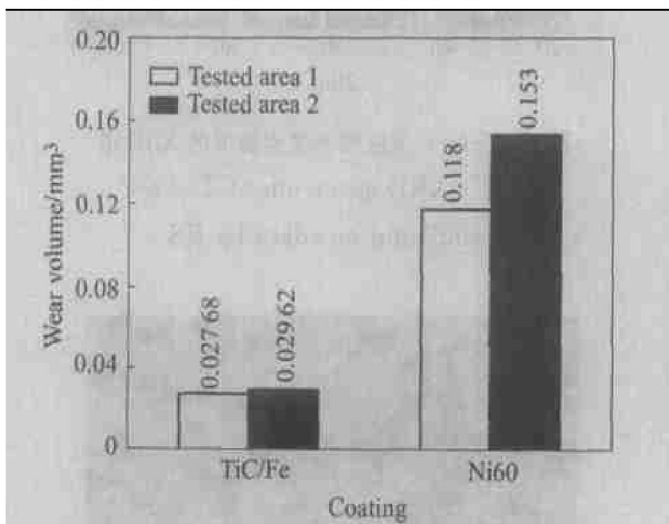


图 6 涂层的磨损体积
Fig. 6 Wear volume of coatings

3 结论

1) 以 TiFe 粉和碳的前驱体(石油沥青)为原料通过碳化制备了 TiFe-C 系反应喷涂复合粉末, 并通过普通火焰喷涂技术成功地制备了 TiC/Fe 复合涂层。

2) 制备的 TiC/Fe 复合涂层呈层状结构, 由含量不同的 TiC 片层交替叠加而成, 在每一个片层中 TiC 颗粒均匀分布在金属基体上, TiC 颗粒大致呈球形, 粒度一般在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。

3) 制备的 TiC/Fe 复合涂层具有良好的耐磨性能, 在相同条件下涂层磨损体积大约是常规火焰喷涂 Ni60 涂层的 1/5。

REFERENCES

- [1] 周 静, 韦云隆, 张隆平, 等. 等离子喷涂耐磨涂层及热障涂层新进展[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 23-25.
ZHOU Jing, WEI Yur-long, ZHANG Long-ping, et al. The development of wear resistant coating and TBC by plasma spraying process[J]. Surface Technology, 2001,

- 30(2): 23 - 25.
- [2] 胡正前, 张文华, 孙文华, 等. 离子喷涂 TiC-Ni-Mo 金属陶瓷涂层成分对组织与性能影响的研究[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 87 - 92.
- HU Zheng-qian, ZHANG Wen-hua, SUN Wen-hua. Effect of the ingredient of plasma spraying TiC-Ni-Mo cermet coatings on the microstructure and properties[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 1999, 16(3): 87 - 92.
- [3] 胡正前, 张文华, 汪晓霞, 等. 离子喷涂 TiC-Ni-Mo 金属陶瓷涂层结构与性能的研究[J]. 金属热处理, 1998(9): 1 - 3.
- HU Zheng-qian, ZHANG Wen-hua, WANG Xiao-xia. Study on microstructure and properties of TiC-Ni-Mo cermet coatings by plasma spraying[J]. Heat Treatment of Metal, 1998(9): 1 - 3.
- [4] Economou S, Bonte M D, Celis J P, et al. Processing, structure and tribological behaviour of TiC-reinforced plasma sprayed coatings[J]. Wear, 1998, 220(1): 34 - 50.
- [5] Economou S, Bonte M D, Celis J P, et al. Tribological behaviour at room temperature and at 550 °C of TiC-based plasma sprayed coatings in fretting gross slip conditions[J]. Wear, 2000, 244(1): 165 - 179.
- [6] Tondou S, Schnick T, Pawlowski L, et al. Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(2): 247 - 251.
- [7] 刘长松, 殷 声. 反应热喷涂的发展[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 83 - 85.
- LIU Chang-song, YIN Sheng. Advance of reactive thermal spraying[J]. Materials Protection, 2000, 33(1): 83 - 85.
- [8] Ananthapadmanabhan P V, Taylor P R. Titanium carbide-iron composite coating by reactive plasma spraying of ilmenite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 287(6): 121 - 125.
- [9] Roberta L, Roberto O, Giacomo C, et al. Self-propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC-Fe powders[J]. Ceramics International, 2003, 29(5): 519 - 526.
- [10] Valente T, Galliano F P. Corrosion resistance properties of reactive plasma sprayed titanium composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 127(1): 86 - 92.
- [11] 黄继华, 刘长松, 党全坤, 等. TiC/Fe-Al 复合涂层反应火焰喷涂研究[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(4): 219 - 222.
- HUANG Ji-hua, LIU Chang-song, DANG Quan-kun, et al. A study on reactive flame spraying for TiC/Fe-Al composite coating[J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(4): 219 - 222.
- [12] 刘长松, 刘永合, 殷 声. 反应火焰喷涂制备 TiC-Fe 涂层的热力学分析[J]. 金属学报, 2000, 36(1): 62 - 66.
- LIU Chang-song, LIU Yong-he, YIN Sheng. Thermodynamic analysis of flame spray synthesis TiC/Fe cermet coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(1): 62 - 66.
- [13] LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. TiC-Fe coatings prepared by flame spray synthesis process[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 405 - 407.
- [14] LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. New process for the fine ceramic coating: flame spray synthesis[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2000, 7(3): 214 - 217.
- [15] 刘长松, 黄继华, 殷 声. Cr-Fe-TiC 系反应火焰喷涂研究[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(6): 358 - 360.
- LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. A study on reactive flame spray of Cr-Fe-TiC system[J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(6): 358 - 360.
- [16] 刘长松, 黄继华, 殷 声. 反应火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的反应机理[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(3): 227 - 230.
- LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. Reaction mechanism of preparing TiC-Fe coating by reactive flame spray synthesis[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2000, 22(3): 227 - 230.

(编辑 李向群)