

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0658- 05

成分参数对反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层的影响^①

刘长松, 黄继华, 殷 声

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 以钛铁、石墨和纯铁粉为原料, 利用反应火焰喷涂技术成功制备了 TiC-Fe 金属陶瓷涂层。研究了成分参数对涂层显微结构(包括显微组织、形貌和显微硬度)的影响。结果表明: Fe 含量过低, 则涂层中含有大量氧化物, 使涂层自身结合强度显著降低; Fe 含量过高, 则使涂层中富 TiC 片层的显微硬度显著降低, 也造成涂层的耐磨性能显著降低。原料中 C/Ti 摩尔比对涂层的显微结构影响不大, 但适当过量的 C/Ti 摩尔比会使涂层中贫 TiC 片层减少, 从而提高涂层的耐磨性能。

[关键词] 反应火焰喷涂; TiC-Fe 涂层; 成分参数; 显微结构

[中图分类号] TG 174; TF 12

[文献标识码] A

金属-碳化物陶瓷涂层具有优良的耐磨性能, 在表面工程领域具有广阔的应用前景。在传统热喷涂中, 由于碳化物与金属以混合物的形式组成喷涂粉末, 因此涂层中硬质相的粒度往往大于 5 μm , 并且难以弥散分布在金属基体上, 尤其是在喷涂过程中碳化物的碳损失降低涂层中碳化物的硬度, 从而影响涂层的整体耐磨性能^[1~3]。

自蔓延高温合成(Self-propagation High-temperature Synthesis, 简称 SHS), 是利用化学反应自身放热制备材料的新技术。在氧乙炔火焰粉末喷涂技术的基础上, 同时利用 SHS 的反应和放热, 发展了一种新的金属陶瓷涂层的制备技术——反应火焰喷涂(Reactive Flame Spray, 简称 RFS)技术。以钛铁、石墨和铁粉为原料, 应用反应火焰喷涂技术已成功制备 TiC-Fe 涂层^[4~7]。该技术主要有以下特点: ①由于陶瓷相是由喷涂材料经 SHS 反应原位反应合成, 因此该相与金属基体的界面不易受到污染; ②在喷涂过程中, 涂层材料的合成与沉积一步完成, 无中间环节, 工艺简单; ③在反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层过程中, 利用普通氧乙炔火焰喷枪和廉价原料, 不需要达到碳化物的熔点即可合成所需碳化物, 因此成本低; ④涂层中的陶瓷相晶粒细小(< 1 μm), 体积分数高(可达 60%), 分布均匀, 有望改善金属-碳化物涂层的耐磨性能。本文作者着重研究成分参数对反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层显微结构的影响。

1 实验

实验用原材料的化学成分见表 1。把铁粉和钛铁粉在酒精介质中分别球磨 72 h, 球料质量比为 4: 1。球磨后的物料经干燥, 按组成要求与胶体石墨混合, 干混 24 h, 球料质量比为 3: 1。球磨机转速为 120 r/min。混好的料干燥后, 加入适量聚乙烯醇水溶液, 再用机械团聚法制粒, 经筛分得到符合喷涂要求的喷涂粉末。

表 1 原料的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of commercial starting powders(mass fraction, %)

Material	Ti	Si	Al	S	P	C	Fe
Ferrotitanium	65.12	1.5	0.51	0.022	0.025	0.15	Bal.
Iron							99
Graphite(colloid)						99.5	

反应火焰喷涂示意图见图 1。采用 CP-D3 型普通氧乙炔火焰喷枪, 基体材料为 45[#] 钢, 喷涂粉末的化学成分及工艺参数分别见表 2 和表 3。用扫描电镜观察涂层的显微形貌, 用 X 射线衍射仪(CuK α)检测涂层的显微组织, 用显微硬度仪测量涂层的显微硬度 H_v, 载荷为 5 N。磨损试验在德国 OPTIMAL 公司生产的 SRV 磨损试验机上进行, 采用球-盘(ball-on-disc)对磨方式。通过 Talysurf 5P-120 表面形貌仪测量涂层的磨擦面的横截面面

① [基金项目] 国家“八六三”高技术计划资助项目(715- 009- 0130)
[作者简介] 刘长松(1973-), 男, 博士。

[收稿日期] 2001- 09- 24; [修订日期] 2001- 12- 17

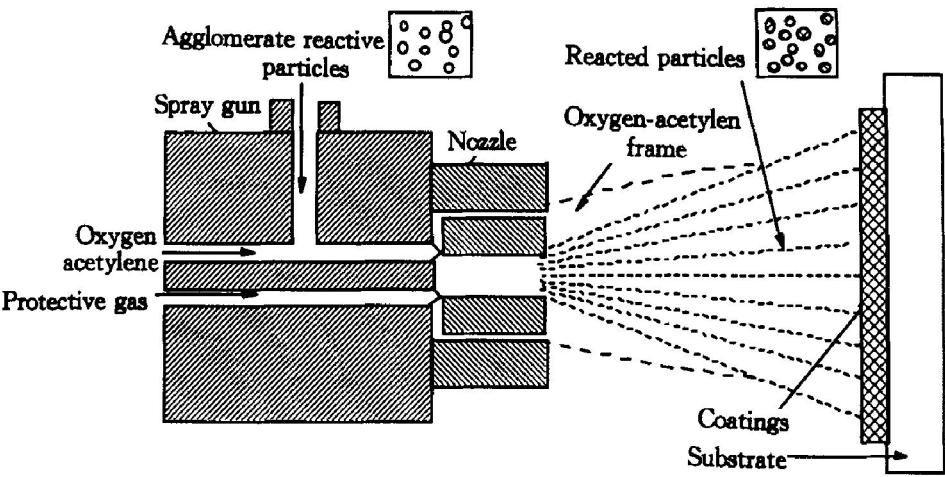


图 1 反应火焰喷涂过程示意图

Fig. 1 Schematic view of reactive flame spray process

表 2 试样喷涂粉末的化学成分及特征

Table 2 Compositions and characteristics of spray powders

Sample No.	w / %			Powder characteristics
	Ferrotitanium	Carbon	Iron	
Fe1	36	7	57	w (Fe) = 70% , n (C) / n (Ti) = 1. 2
Fe2	60	12	28	w (Fe) = 50% , n (C) / n (Ti) = 1. 2
Fe3	82	28	0	w (Fe) = 30% , n (C) / n (Ti) = 1. 2
CT1	62	10	28	w (Fe) = 50% , n (C) / n (Ti) = 1. 0
CT2	60	12	28	w (Fe) = 50% , n (C) / n (Ti) = 1. 2
CT3	58	14	28	w (Fe) = 50% , n (C) / n (Ti) = 1. 4

表 3 喷涂工艺参数

Table 3 Flame spraying parameters

Oxygen pressure/ MPa	Acetylene pressure/ MPa	Protective gas pressure/ MPa	Spray distance/ mm
0. 8	0. 09	0. 5	170

积, 与冲程相乘即可得到磨损体积, 以此表征涂层的磨损量。试验装置、试验参数见参考文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 Fe 含量的影响

图 2 所示为 Fe 含量不同时涂层的 X 射线衍射谱。应该指出的是, 成分配比中 Fe 含量的不同主要是纯铁加入量的不同, 而不是原料钛铁中铁含量的不同。从图 2 可以看出, 当 $w(\text{Fe}) = 30\%$ 时, 涂层中有大量钛的氧化物(主要是 TiO_2 和 Ti_3O_5) ; 当 $w(\text{Fe}) = 50\%$ 时, 涂层中有较弱的 Ti_3O_5 峰; 当 $w(\text{Fe}) = 70\%$ 时, 几乎无杂质相。当 $w(\text{Fe}) = 30\%$ 时, Ti 主要被氧化为 + 4 价, 当 $w(\text{Fe}) = 50\%$ 时,

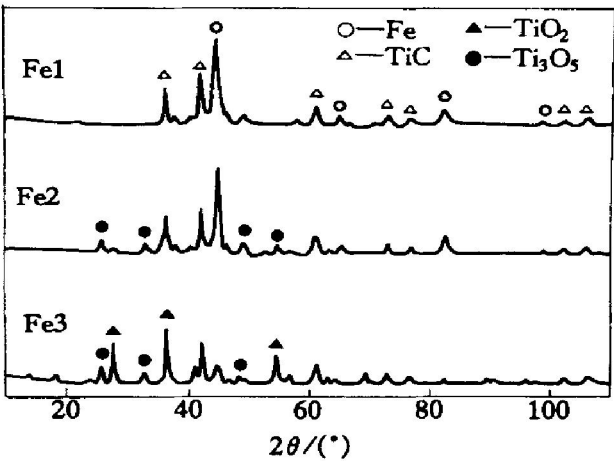


图 2 不同 Fe 含量时涂层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of coatings with different Fe contents

则主要被氧化为 + 10/3 价。这说明, 当 Fe 含量比较低时, 反应的剧烈放热加速了 Ti 的氧化过程。而额外加入的 Fe 会吸收部分反应热, 降低燃烧温度, 从而削弱了这种氧化过程。

试验发现, 当 $w(\text{Fe}) = 30\%$ 时(即试样 Fe3)涂

层非常疏松。导致 Fe3 涂层非常疏松的主要原因是, 涂层中含有大量钛的氧化物(见图 2), 这些 Ti_xO_y 的密度较小(约 4 g/cm^3), 导致体积发生剧烈膨胀。另外, TiC 的熔点高达 $3\ 340\text{ K}$, 合成 TiC 的反应又是在瞬间完成的, 因此可以推测, 当喷涂粒子接触基材(此时喷距一般为 170 mm)时, 生成的 TiC 颗粒呈凝固或半凝固状态。因此, 涂层中的 TiC 需要一定数量的粘结相才能相互粘结, 使涂层具有一定的内结合强度。

图 3(a), (b) 所示分别表示 $w(\text{Fe})$ 为 50% 和 70% 时涂层的背散射像。从宏观上看, 涂层呈现典型的涂层特征, 即波浪状轮廓的片层交替叠加。图中黑点即为合成的 TiC。各片层因 TiC 含量不同而颜色各异。富 TiC 区颜色较深, 富 Fe 区则颜色较浅。由于 Fe1 涂层中 Fe 含量比较多, 因此富 Fe 片层也较多, 这将影响涂层的耐磨性能。从显微硬度来看, 当铁含量分别为 50% 和 70% 时, 富 Fe 片层的显微硬度均达 $3\sim 6\text{ GPa}$, 这说明 Fe 中可能固溶了一些 TiC。而富 TiC 片层的显微硬度却有比较大的差异: 铁含量为 50% 时的显微硬度比铁含量为

70% 时的约高 30%, 这说明大量铁的存在起到了稀释剂的作用, 阻碍了反应 $Ti + C \rightarrow TiC$ 的进程, 因此造成铁含量对富 TiC 片层的显微硬度有很大影响。磨损试验表明, Fe1 涂层 ($w(\text{Fe}) = 70\%$) 和 Fe2 ($w(\text{Fe}) = 50\%$) 涂层的磨损体积分别为 0.262 mm^3 和 0.014 mm^3 。正因为 Fe1 涂层中含有较多的富 Fe 片层, 同时, 其中的富 TiC 片层的显微硬度又比较低, 因此其耐磨性能比 Fe2 高出约 18 倍。

总之, 适当过量的铁能够减弱 TiC 的氧化, 同时, 原位反应合成的 TiC 颗粒也需要一定量的铁来粘结。但是, 铁含量过多会影响反应进程, 使化合碳的比例减少, 涂层中会含有较多的富 Fe 片层, 富 TiC 片层的显微硬度也偏低。因此, 应选择适中的 Fe 含量。

2.2 摩尔比 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 的影响

图 4 所示是原料中 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 不同时制备涂层的 XRD 谱。可见, 在实际喷涂过程中, 由于氧乙炔火焰流中不可避免存在氧气, 碳必然会被氧化而减损。从图 4 来看, 即使 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.4$, 涂层中也难检测到石墨。说明碳损在反应火焰喷涂过程中确实比较严重。当 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.2$ 时, 会发现微弱的未反应的 FeTi 峰。另外, $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 越大, Fe 峰相对 TiC 峰越弱, 说明反应程度越高。从涂层中合成 TiC_x 的 x 值、富 TiC 片层的显微硬度及涂层的耐磨性能来看(见表 4), 也表现出了相同的趋势。即 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 越大, 涂层中合成 TiC_x 的 x 值越高、富 TiC 片层的显微硬度越大, 涂层的耐磨性能越好。从涂层的 SEM 形貌来看(见图 5), 原料中 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 越大, 涂层中贫 TiC 片层就越

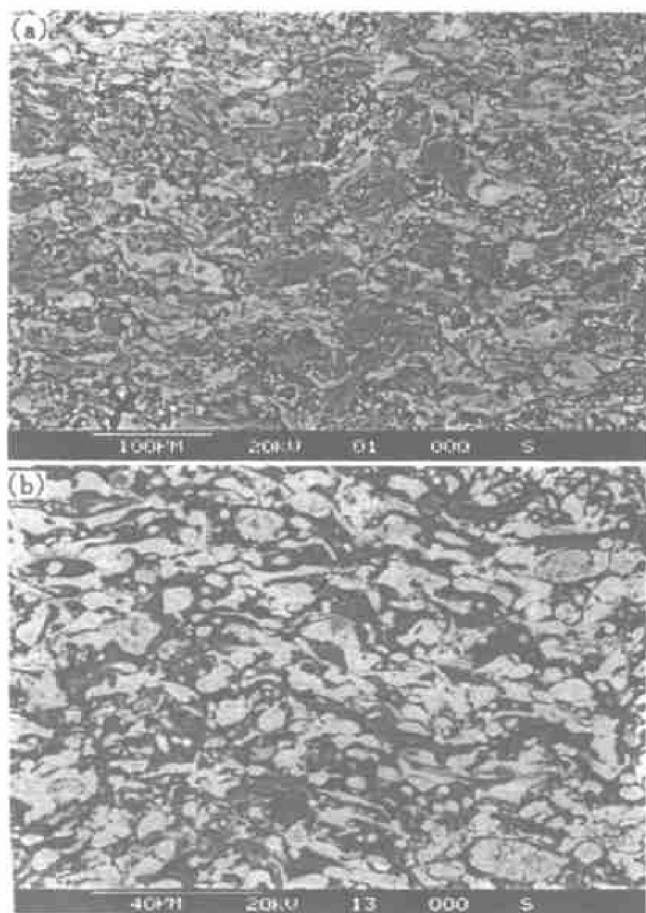


图 3 不同 Fe 含量时涂层的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of coatings with different Fe contents

(a) — $w(\text{Fe}) = 50\%$; (b) — $w(\text{Fe}) = 70\%$

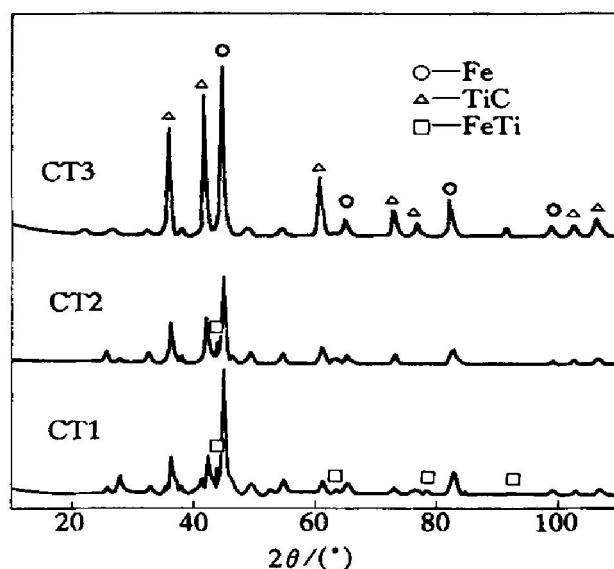


图 4 不同 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 时涂层的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of coatings with different $n(\text{C})/n(\text{Ti})$

表 4 各试样的性能

Table 4 Performances of each sample				
Sample	x value of TiC_x	Microhardness/ GPa		Wear volume/ mm^3
		TiC-rich layer	Fe-rich layer	
Fe1	0.593	8.9~ 10.2	3.0~ 5.3	0.262
Fe2	0.608	11.6~ 13.1	3.2~ 6.1	0.014
CT1	0.592	11.7~ 13.0	3.1~ 6.2	0.020
CT2	0.608	11.6~ 13.1	3.2~ 6.1	0.014
CT3	0.627	11.9~ 13.6	3.5~ 6.4	0.011

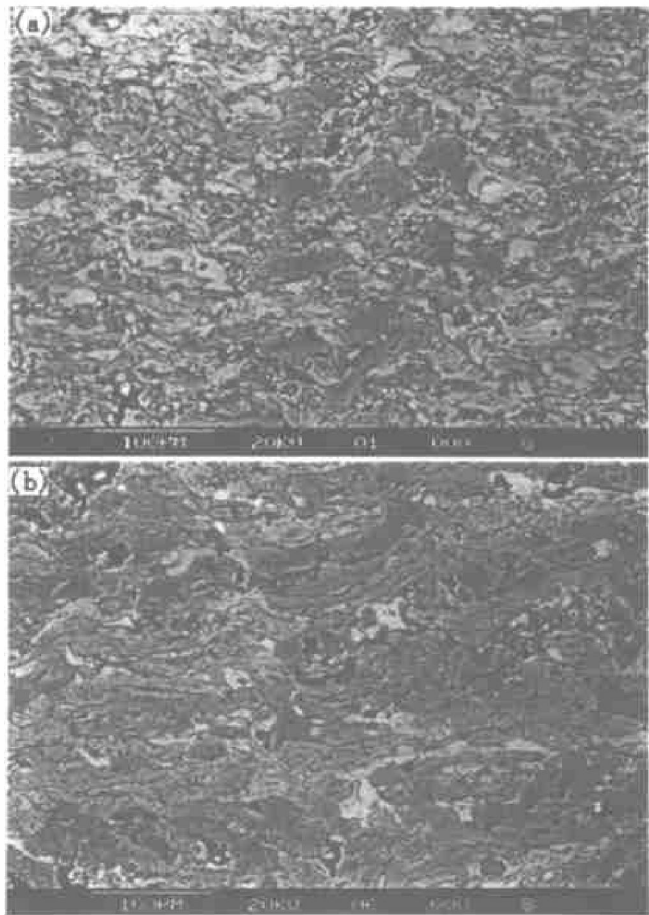


图 5 不同 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 时涂层的 SEM 形貌
Fig. 5 SEM micrographs of coatings with different $n(\text{C})/n(\text{Ti})$

(a) $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.2$; (b) $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.4$

少, 这是导致其耐磨性能相对较好的一个主要原因。但总的来说, $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 对涂层的性能影响并不大, 远小于 Fe 含量对涂层性能的影响。

尽管 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.4$ 时, 涂层中难以检测到残余的石墨及其他杂质相(如 Fe_3C 等)。但从 Fe-Ti-C 系在 298 K 下的等温截面平衡相图来看(参见图 6), $n(\text{C})/n(\text{Ti}) \approx 1.0$ 时易获得 $\text{TiC} + \text{Fe}$ 两相区; 当 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.2$ 时, 不易生成金属间化合物(TiFe 和 TiFe_2 相)及渗碳体相 Fe_3C ; 但是当 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 大于 1.2 时, 过量的 C 容易与 Fe 生成

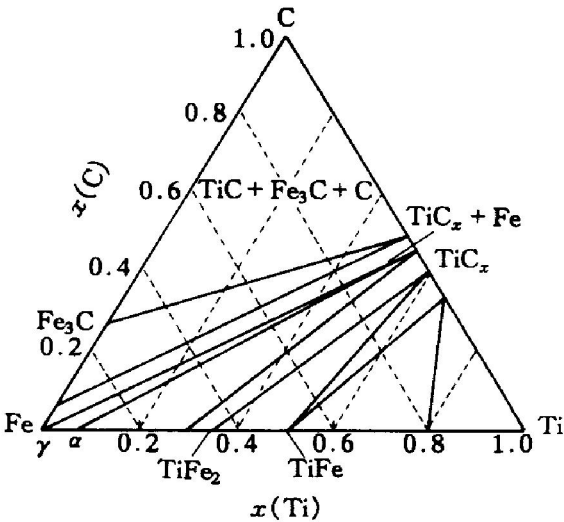


图 6 Fe-Ti-C 系在 298 K 下的等温截面平衡相图^[8]

Fig. 6 Isothermal section of ternary Fe-Ti-C phase diagram at 298 K^[8]

Fe_3C 。因此选择 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.2$ 比较妥当。

3 结论

- 1) 用钛铁、石墨和铁粉为原料, 应用反应火焰喷涂技术制备了 TiC-Fe 涂层。
- 2) Fe 含量对涂层的显微结构影响非常大。Fe 含量过高会使涂层中富 TiC 片层的显微硬度显著降低; 过低则涂层中含有大量氧化物, 使涂层自身结合强度显著降低。
- 3) 当涂层中 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 从 1.0 到 1.4 之间变化时, 其对涂层的显微硬度影响不大, 适当过量的 $n(\text{C})/n(\text{Ti})$ 会使涂层中贫 TiC 片层减少, 从而提高涂层的整体性能。但为避免出现脆性相, 同时考虑碳在喷涂过程中的氧化, 选择 $n(\text{C})/n(\text{Ti}) = 1.2$ 是适宜的。

[REFERENCES]

[1] Barituli C, Smith R W. Comparison between Ni-Cr-40vol% TiC wear-resistant plasma sprayed coatings produced from self-propagating high-temperature synthesis and plasma densified powders [J]. J Thermal Spray Technol, 1996, 5(3): 335.

[2] Smith R W, Mutasim Z Z. Reactive plasma spraying of wear resistant coatings [J]. J Thermal Spray Technol, 1992, 1(1): 57.

[3] Cliche G, Dallaire S. Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying [J]. Surf Coat Technol, 1991, 46: 199.

- [4] 刘长松, 刘永合, 殷 声. 反应火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的热力学分析 [J]. 金属学报, 2000, 36(1): 62. LIU Chang-song, LIU Yong-he, YIN Sheng. The thermodynamic analysis on reactive flame spray synthesized TiC-Fe coatings [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(1): 62.
- [5] LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. The study on flame spray synthesis TiC-Fe coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 405.
- [6] LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. A new process for preparing fine ceramic containing composite coatings flame spray synthesis [J]. J Uni Sci Technol Beijing, 2000, 7(3): 214.
- [7] 刘长松, 黄继华, 殷 声. 反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层的耐磨性能 [J]. 北京科技大学学报, to be published in 2002(3). LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. Wear resistance of reactive flame spray synthesized TiC-Fe coatings [J]. J Uni Sci Technol Beijing, to be published in 2002(3).
- [8] Dallaire S, Cliche G. The influence of composition and process on the microstructure of TiC-Fe multiphase and multilayer coatings [J]. Surf Coat Technol, 1992, 50: 233.

Influence of composition parameter on microstructure of reactive flame sprayed TiC-Fe coating

LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] The influence of the composition parameter on the microstructure of reactive flame sprayed TiC-Fe cermet coating was studied. Among all the parameters considered, Fe content has strong influence on the microstructure. With the increase of Fe content, the amount of the oxides in the coating obviously decreases, and the microhardness of the TiC-rich layer also decreases, resulting in the reduction of wear resistance. The C/Ti molar ratio has a little effect on the microstructure of the coating. The higher the C/Ti molar ratio in the reactive spray powders, the higher the number of the TiC-rich layers within the coating and the better the wear resistance of the coating.

[Key words] reactive flame spray; TiC-Fe coatings; composition parameter; microstructure

(编辑 何学锋)