

Fe 在反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层过程中的作用

The Influence of Fe on the Process of Reactive-flame-sprayed TiC-Fe Coatings

刘长松, 黄继华, 殷 声

(北京科技大学材料学院, 北京 100083)

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

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 研究了以钛铁、石墨和纯铁粉为原料, Fe 在反应火焰喷涂 TiC-Fe 金属陶瓷涂层过程中的作用。结果表明, 原料中 Fe 含量对涂层的显微结构影响非常大, 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。钛铁中的铁和纯铁在喷涂过程中的作用不同。前者主要用于降低体系的点火温度, 后者则主要用于吸收反应放热, 以消除 (或减缓) 已合成 TiC 的氧化过程。

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: TC14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 10-0035-04

Abstract: The study was undertaken to assess the influence of Fe on the process of reactive-flame-sprayed TiC-Fe cermet coatings. It is revealed that more Fe contents can cause the less microhardness of the coatings, but the oxide contents in the coatings can increase with less Fe contents. Fe from ferrotitanium and pure iron has different affects on the synthesis process during spraying. the former is mainly used to reduce the ignition temperature, but the latter is basically used to absorb the reaction heat in order to reduce or avoid the oxide in the coatings.

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

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。将自蔓延高温合成 (SHS) 与氧乙炔火焰喷涂技术相结合, 发展了一种可用于制备金属陶瓷涂层的新技术反应火焰喷涂技术 (RFS), 已成功制备了 TiC-Fe 涂层^[1-5]。它不需要达到碳化物的熔点即可合成所需碳化物, 在合成材料的同时将合成材料沉积, 不仅节约工序、原料低廉, 而且引入到金属基体中的陶瓷相晶粒细小 ($< 1\mu\text{m}$), 且由于陶瓷原位合成, 与金属基体之间结合好, 这将改善金属-碳化物涂层的综合性能。

在反应火焰喷涂制备 TiC-Fe 涂层过程中, 由钛铁粉、石墨粉和铁粉组成的反应喷涂粒子离开喷嘴后, 经历了反应-碰撞-沉积过程, 最后到达基材表面形成涂层。由于在喷涂过程中喷涂粉末经历了一个 SHS 反应过程, 因此需要为喷涂粉末发生 SHS 反应提供热力学和动力学条件, 以保证体系反应完全, 粒子熔化充分。已有的研究表明, Fe 对于 Fe-Ti-C 体系的 SHS 反应及其反应火焰喷涂过程的热力学及动力学均有重要影响^[1,4,5], 因此本工作着重研究 Fe 在反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层过程中的作用。

1 试验过程

试验用原材料见表 1。把铁粉和钛铁粉在酒精介质中分别球磨 72h, 球料重量比为 4 : 1。球磨后的物料干燥后, 按组成要求与胶体石墨混合, 干混 24h, 球料重量比为 3 : 1。球磨机转速为 120r/min。混好的料干燥, 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 试样喷涂粉末的化学成分 (wt%)

Table 1 Compositions of spray powders (wt%)

| 试样 | 材料 | | | 粉末或喷涂特征 |
|-----|----|----|----|---------|
| | 钛铁 | 石墨 | 铁 | |
| Fe1 | 36 | 7 | 57 | Fe= 70 |
| Fe2 | 60 | 12 | 28 | Fe= 50 |
| Fe3 | 82 | 28 | 0 | Fe= 30 |

采用 CP-D3 型普通氧乙炔火焰喷枪, 工件材料为 45 钢, 反应火焰喷涂的工艺示意图见参考文献[1], 喷涂粉末的化学成分及工艺参数见参考文献^[2,3]。用扫描电镜观察涂层的显微形貌, X 射线衍射仪 (Cu K α)

检测涂层的显微组织, 显微硬度仪测量涂层的显微硬度 HV, 载荷为 50g。

钛的碳化物 TiC_y 是均匀性很宽的间隙相, y 值在 0.47 ~ 1.0 之间变化, 熔点随之在 1645 ~ 3067 之间变化, 硬度等性能也随之变化, 因此 y 值的大小可在一定程度上反映碳化钛的性能^[6]。由于 y 值的大小与其晶格常数 a 相对应, 因此通过计算晶格常数, 即可得到 y 值^[7]。为精确测定晶格常数, 可先用 X 射线衍射仪测量试样中 TiC_y 的晶面间距及其晶面指数 (H , K , L), 然后用 J. B. Nelson 提出的外推函数 $[\frac{1}{2}(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta})]$ 消除系统误差^[8]。

2 试验结果

Fe 对 Fe-Ti-C 系 SHS 合成 $TiC-Fe$ 金属陶瓷的作用, 一方面通过相变及液相对 SHS 过程的传热传质发生作用, 从而对燃烧波速产生影响; 另一方面通过降低体系熔点, 使体系在较低温度下出现液相, 从而降低体系的点火温度。试验证明, 当 $Fe = 30wt\%$ 时, 燃烧波速出现最大值, 点火温度也较低 (约 1100)^[9,10]。尽管氧乙炔火焰的燃烧温度高达 3200, 但利用率不高, 仅能熔化熔点小于 1200 的粉末, 而对于熔点大于 1200 的材料仅能使其软化或部分熔化^[11]。在粉末火焰喷涂时, 允许粒子反应的时间仅在 10^{-2} 数量级^[12]。因此要在喷涂过程中引燃喷涂粉末的 SHS 反应, 体系的点火温度 1200, 且燃烧波的传播速度较高。这就是说, 选择 $Fe = 30wt\%$ 的反应体系, 在理论上应得到理想的涂层。

但结果并不这样。图 1 是当 Fe 含量不同时涂层

的 XRD 谱。可以看出, 当 $Fe = 30wt\%$ 时, 涂层中有大量钛的氧化物 (主要是 TiO_2 和 Ti_3O_5); 当 $Fe = 50wt\%$ 时, 涂层中有弱的 Ti_3O_5 峰; 当 $Fe = 70wt\%$ 时, 几乎无杂质相。注意到当 $Fe = 30wt\%$ 时, Ti 主要被氧化为 +4 价, 当 $Fe = 50wt\%$ 时, Ti 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。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, 减少涂层中的氧化物含量。

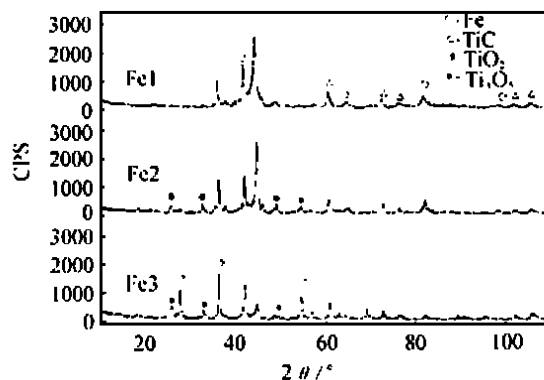


图 1 不同 Fe 含量时涂层的 XRD 分析

Fig. 1 XRD pattern of coatings with different Fe contents

图 2a, b 分别是 $Fe = 50wt\%$ 和 $Fe = 70wt\%$ 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 区呈黑色, 富 Fe 区则呈白色。由于 $Fe1$ 涂层中 Fe 含量比较多, 因此富 Fe 片层也较多。

从显微硬度来看, 由于 $Fe1$ 涂层富 TiC 片层中含

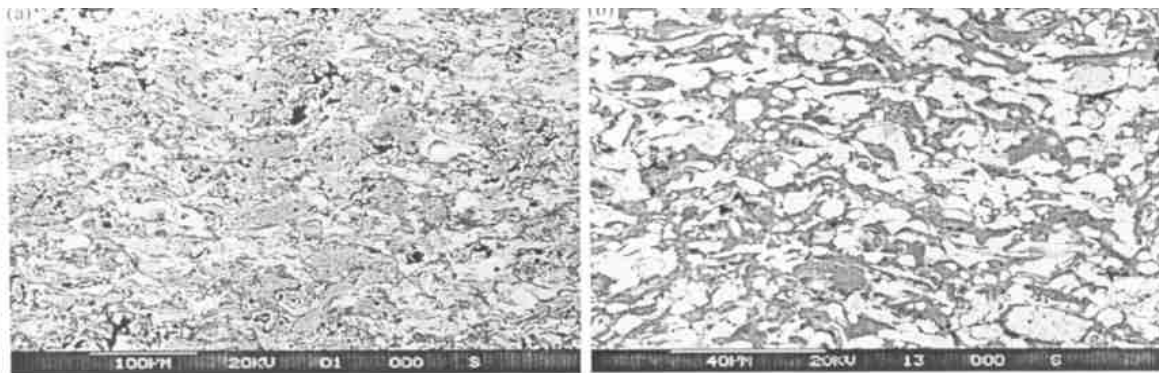


图 2 Fe 含量 = 50wt% (a) 和 70wt% (b) 时涂层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrograph of coatings with different Fe contents

有的 TiC 数量较少, 同时化合碳的比例也较小 (见表 2), 因此显微硬度比 $Fe2$ 涂层低约 20%, 而富 Fe 片

层的 HV 仍达 3 ~ 6GPa, 这说明富 Fe 片层中固溶了一些 TiC 。

可见, 适当过量的铁能够减弱TiC 的氧化, 同时, 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, 涂层的显微硬度偏低。因此, 选择 Fe= 50wt% 为宜。

表 2 各试样的显微硬度

Table 2 Microhardness of each sample

| 试样 | 化合碳钛原子比 | 显微硬度/ GPa | |
|-----|---------|-----------|---------|
| | | 富 TiC 片层 | 富 Fe 片层 |
| Fe1 | 0.593 | 8.9~10.2 | 3.0~5.3 |
| Fe2 | 0.608 | 11.6~13.1 | 3.2~6.1 |

3 反应模型

从上述分析可见, 额外加入的 Fe 会吸收部分反应热, 降低燃烧温度, 从而削弱反应火焰喷涂过程中 Ti 的氧化过程。图 3 是 Fe= 70wt% 时反应体系的 DTA 曲线。可以看出, 在第二个放热峰后, 一直呈现吸热趋势。由于吸热峰一直未出现低谷, 这说明在试验条件下, 吸热仍未结束。导致 DTA 曲线存在吸热现

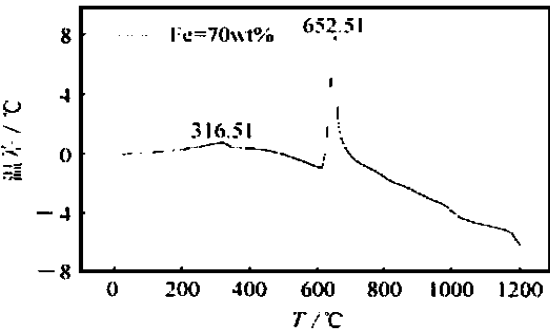
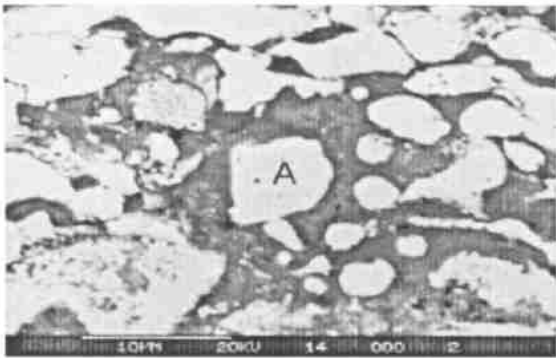


图 3 70wt% Fe-24Ti-6C 体系的 DTA 曲线
Fig.3 DTA curves of 70wt% Fe-24Ti-6C system



象的, 只能是 Fe。由此可见, 钛铁中的铁与额外加入的纯铁在反应过程中的作用是不同的。在反应火焰喷涂过程中, 由于允许反应组元发生反应的时间极短, 因此仅有极少量的石墨与铁固溶, 而钛铁合金的熔点较低, 因此钛铁首先发生熔化 (见图 4b), C, Ti 原子在液相中发生 SHS 反应, 迅速生成 TiC, 此时钛铁中的 Fe 会影响燃烧特性 (见图 4c)。在随后的过程中, 额外加入的纯铁在氧乙炔火焰及 SHS 反应放热的作用下发生熔化, 最终与钛铁中的铁融合在一起, 成为 TiC-Fe 材料中的粘结相 (见图 4d)。可见, 影响反应体系燃烧特性的, 主要是钛铁中的 Fe, 额外加入的铁主要作为涂层材料

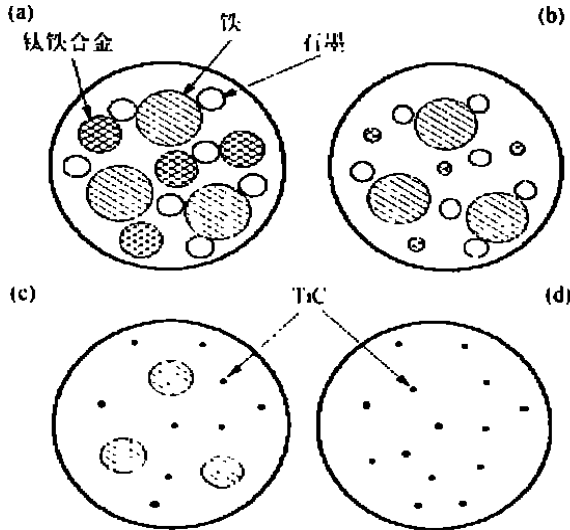


图 4 喷涂过程反应机理示意图 (a) 原始粉末; (b) 钛铁熔化, 少量 C 溶于 Fe 中; (c) TiC 产生, 部分 Fe 熔化; (d) Fe 熔化
Fig.4 Schematic view of the reaction mechanism during spray process
(a) starting powder; (b) melt of ferrotitanium, little C solution in Fe; (c) formation of TiC melt of some Fe; (d) melt of Fe

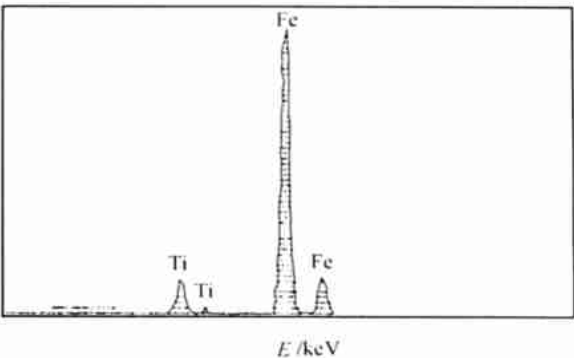


图 5 70wt% Fe-24Ti-6C 体系的涂层形貌 (a) 及 Fe 相的 x 射线能谱分析 (b)
Fig.5 SEM (a) of coatings of 70wt% Fe-24Ti-6C system and EDS (b) of Fe-rich areas

的粘结相存在。

应用上述反应模型,可以解释 70wt% Fe-24Ti-6C 体系的涂层形貌(见图5)。从图5中可以看出,有一些 Fe 相(白色区域)被(TiC+ Fe)区(灰黑色区域)包围。图5b中标注为A区域的能谱分析,Fe的含量高达 97.93wt%,因此可以认为A为纯铁区。同时从图5a中发现,白色铁相无棱角,十分圆化,这是正在熔化的表现。这说明,由于此时铁含量高达 70wt%,而喷涂过程又非常短暂,反应放热来不及及熔化额外加入的铁,因此造成大量纯铁相留在涂层中。

4 结论

(1) 用钛铁、石墨和铁粉为原料,利用反应火焰喷涂技术制备 TiC-Fe 涂层过程中,反应组元钛铁首先发生熔化,C、Ti 原子在液相中发生 SHS 放热反应,迅速生成 TiC。在随后的过程中,额外加入的纯铁在氧乙炔火焰及 SHS 反应放热的作用下发生熔化,最终与钛铁中的铁融合在一起,成为 TiC-Fe 材料中的粘结相。因此钛铁中的铁和额外加入的纯铁在喷涂过程中的作用不同。前者主要用于降低体系的点火温度;后者则主要用于吸收反应放热,以消除(或减缓)已合成 TiC 的氧化过程。

(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。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Liu Changsong, Huang Jihua, Yin Sheng. The study on flame spray synthesis TiC-Fe coatings[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, (3), 405-407.
- [3] Liu Changsong, Huang Jihua, Yin Sheng. A New Process for the Fine ceramic-containing Composite Coatings: Flame Spray Synthesis [J]. J Uni Sci Technol Beijing, 2000, 7(3): 214.
- [4] 刘长松,黄继华,殷声.反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层的反应机理[J].北京科技大学学报,2000,(3).
- [5] 刘长松,刘永合,殷声.输入焓对火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的影响[J].金属学报,2000,(11):1209.
- [6] 殷声.燃烧化学与化学合成[M].见:燃烧合成,北京:冶金工业出版社,1999:112.
- [7] Saidi A, Chrysanthou A, Wood J V, et al. Characteristic of the combustion synthesis of TiC and F-TiC composites[J]. J Mater Sci, 1994, 29: 4993.
- [8] 李树堂编.晶体X射线衍射学[M].北京:冶金工业出版社,1990:154.
- [9] Cliche G, Dallaire S. Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying [J]. Surf Coat Technol, 1991, 46: 199.

- [10] 鲍明远,孟凡吉.氧乙炔火焰粉末喷涂和喷焊[M].北京:机械工业出版社,1993:94.
- [11] 楚建新.热喷涂镍铝放热反应[J].粉末冶金技术,1987,5(3):147.
- [12] Cliche G, Dallaire S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals [J]. Mater Sci Eng, 1991, A 148: 319.

基金项目:国家863计划资助项目:715-009-0130

收稿日期:2001-01-02; 修订日期:2001-08-14

作者简介:刘长松(1973-),男,汉族,北京科技大学博士生,现在北京大学作博士后,研究方向:粉末冶金及纳米材料的制备,联系地址:北京大学电子学系(100871),E-mail: csliu@blem.ac.cn, csliu813@263.net

* * * * *

(上接第4页)

慢,具有较高的保护性能。同时低硅化物有较高的断裂韧性 $K_{IC}^{[2]}$,在涂层的氧化过程中,可以大量释放界面内应力,提高抗热交变应力变化的能力。从图3还可以看到,涂层主体中形成均匀分布的孔洞,这是由于 Si 穿过硅化物的扩散需要在硅的亚晶格中存在空位的反向流动,或沿晶界运动,通过运动中空位的聚合在涂层主体硅化物中形成大量孔洞。这些孔洞也可以释放涂层主体中的应力场,释放应力,宏观上降低涂层有效杨氏模量,提高整个涂层断裂韧性,同时它可以成为元素扩散的空间屏障,减缓涂层与基体之间的扩散反应,延长涂层的热循环氧化寿命。

3 结论

Ta-10W 合金表面 Ti, Cr, W 改性的硅化物涂层良好的高温抗氧化性能(包括静态抗氧化性和热循环抗氧化性)由氧化过程中表面形成的 SiO₂ 膜、涂层中的硅含量、界面低硅化物以及涂层的孔洞结构综合决定。

参考文献

- [1] V Terentieva, O Bogatchkova. Heterophasic Protection Coating for Refractory Materials [J]. RMSI, 1999 (1): 698-709.
- [2] Andrew Muellert, Wang Ge and Robert A. Rapp. Oxidation behavior of tungsten and germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings [J]. Materials science and engineering, 1992 (A155): 199-207.

收稿日期:2001-03-12; 修订日期:2001-07-12

作者简介:王禹(1965-),男,副研究员,博士后,研究方向为特种无机非金属材料,联系地址:上海市宝西路1295号中国科学院上海硅酸盐研究所军工中心(200050)。