

反应等离子喷涂 TiC/Fe 涂层的摩擦磨损性能研究

Tribological Performance of TiC/Fe Coatings Fabricated by
Reactive Plasma Spray

张守全^{1,2}, 朱警雷¹, 黄继华¹, 王海涛¹, 张 华¹, 赵兴科¹

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院,

北京 100083; 2 厦门金鹭特种合金有限公司, 福建 厦门 361006)

ZHANG Shou-quan^{1,2}, ZHU Jing-lei¹,

HUANG Ji-hua¹, WANG Hai-tao¹, ZHANG Hua¹, ZHAO Xing-ke¹

(1 School of Materials Science and Engineering,

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

2 Xiamen Golden Egret Special Alloy Co., Ltd., Xiamen 361006, Fujian, China)

摘要: 采用等离子喷涂前驱体热分解技术制备的 Fe-Ti-C 系反应热喷涂粉末, 在低碳钢基体上沉积 TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层。利用 SEM 和 X 射线衍射仪对涂层的显微组织结构、磨损表面及其相组成进行分析; 采用 SRV 型往复摩擦磨损试验机评价喷涂涂层的摩擦磨损性能。结果表明: TiC 理论含量为 53% (质量分数) TiC/Fe 金属陶瓷涂层的耐磨粒磨损性能较好, 相比基体提高了约 25 倍; 反应等离子喷涂 TiC/Fe 陶瓷涂层的磨损机制主要为粘着磨损和轻微的剥落。

关键词: 反应等离子喷涂; 碳化钛; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)07-0062-05

Abstract: TiC reinforced Fe-based cermet coatings have been deposited on the mild steel substrate by reactive plasma spraying using Fe-Ti-C powder prepared by a precursor pyrolysis process. Microstructure, phase composition and wear surface of the coatings were examined by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Friction and wear test of TiC/Fe coatings and substrate were investigated by SRV abrasive tester. The results show that the TiC / Fe cermet coatings with 53% (mass fraction) TiC ceramic phases exhibited better abrasive wear resistance and about 25 times higher than that of the 45 mild steel. The adhesive wear and micro-spalling are the major wear mechanism of the TiC/Fe coatings fabricated by reactive plasma spraying.

Key words: reactive plasma spraying; TiC; friction and wear behavior

机械部件的磨损每年给国家工业领域带来数十亿的直接经济损失, 在这些机械零部件表面制备一层抗固体粒子磨蚀涂层能有效的延缓零部件的磨损。热喷涂 WC-Co, W-G-Ni 及纳米喂料 WC-Co 金属陶瓷涂层被广泛的应用于各个工业领域, 如在火电厂烟道风机叶片、工具钢磨具等耐磨部件上的使用^[1,2]。但是不管是传统碳化钨还是纳米碳化钨, 它们在喷涂过程中常产生严重的脱碳, 生成 W_2C , W , $\eta(CO_x, W, C_2)$ 等结晶相, 这些硬脆相在磨损过程中常发生脆性剥离, 对零部件的机械性能和抗磨性能非常不利^[3,4]。TiC 颗粒增强金属复合涂层是一种具有广泛工业应用前景的金属陶瓷复合耐磨涂层, 因为其具有低摩擦系数^[5]、高硬度^[6-8]、低密度^[9]以及良好的高温稳定性^[10], 有希望逐渐取代传统以 WC 为增强相的复合涂层^[11,12]。

本实验将碳化钛作为增强相, 采用反应等离子喷涂技术制备出纳米碳化钛颗粒增强的铁基复合涂层, 探讨了涂层的组织结构、硬度和摩擦磨损性能; 同时分析了不同碳化钛含量对涂层的硬度和摩擦磨损性能的影响, 以期待为进一步了解反应合成碳化钛增强的铁基复合涂层的性能及其将来在喷涂和制造工业中的应用提供实验依据。

1 实验

制备涂层所用原材料为本研究室自制的反应热喷涂粉末, 其详细的制备工艺过程: 原料粉末按配比 (见表 1) 混合球磨 → 混合粉末烘干 → 热分解 → 破碎筛分。球磨的球料比为 4:1, 球磨方式为湿磨, 球磨介质为

酒精, 球磨时间 24h; 在热处理炉中进行热分解, 热分解条件为: 氮气保护下 250℃热分解 1h 后, 再在 350℃热分解 2h。热分解后, 原料粉末中的蔗糖被热分解为无定型碳^[5]。喷涂试验在 100mm × 100mm × 8mm 的 45 钢板上进行, 喷涂前对 45 钢板板面喷沙处理, 使表面清洁同时增加表面粗糙度。喷涂设备是美国生产的 METCO-7M 型等离子喷涂设备, 保护气为氩气。等离子喷涂工艺参数: 氩气流量 40L/min, 氢气流量 4L/min, 电流 500A, 电压 70V, 喷涂距离 150mm。

表 1 复合粉末的成分(质量分数/ %)

Table 1 Composition of the composite powders (mass fraction/ %)

Sample	TiFe*	Sucrose	Fe
T-42	61.1	21.7	17.2
T-53	73.8	26.2	-

* Chemical composition of ferrotitanium powders: Ti 47, Al 1.72, Mn 1.9, C 0.2, Si 0.2, Cu 0.1, Fe balance

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层相组成; 采用扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的显微结构; 采用 Vickers 型显微硬度计测量涂层的显微硬度(涂层硬度值为涂层横截面随机测量 12 点的平均值), 实验载荷 1.96N。采用 SRV 磨损试验机评价喷涂涂层的摩擦磨损性能。摩擦副接触方式为球-盘点接触, 圆盘的材质为 45 钢, 其化学成分为(质量分数, 下同): 0.42%~0.50% C, 0.17%~0.37% Si, 0.50%~0.80% Mn, Cr ≤0.2%, Ni ≤0.30%, Cu ≤0.25%, P ≤0.035%, S ≤0.035%, 余量 Fe; 其表面为热喷涂 TiC/ Fe 复合涂层; 对偶件球的材质为 GCr15, 化学成分如下: 0.95%~1.05% C, 0.15%~0.35% Si, 0.25%~0.45% Mn, 1.40%~1.65% Cr, 余量 Fe。实验过程中, 以夹具固定圆盘不动, 球受到正压力作用紧贴于圆盘表面。利用置于圆盘下部夹具中的压电动力计测得电压值, 传

至计算机并经转换计算出摩擦系数, 其精确度可达小数点后 5 位。SRV 磨损实验装置见图 1; 磨损实验参数: 球体材料: GCr15, 冲程: 1.5mm, 球体直径: 10mm, 试样温度: 室温, 载荷: 20N, 润滑油情况干摩擦, 频率: 30Hz, 实验时间: 20min。采用 Talysurf 5P-120 表面轮廓仪测量涂层磨痕的与摩擦运动垂直方向上的横截面面积 S_b 。用 20min 的摩擦运动垂直方向上的横截面面积 S_b 表征涂层耐磨损性。

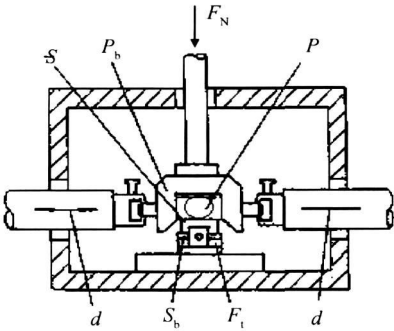


图 1 SRV 实验原理示意图

Fig 1 Working principle of the SRV tester

2 结果与讨论

图 2 所示为前驱体热分解复合技术制备的 Fe-Ti-C 反应喷涂复合粉末的 SEM 宏观形貌照片。从图 2a 中可见, 反应喷涂复合粉末颗粒均匀, 粒度在 60~100μm 左右; 粉末形状为不规则状, 但颗粒棱角较小, 因此粉末流动性较好。图 2b 为粉末截面 SEM 显微照片, 黑色区域是蔗糖热分解后生成的无定型碳, 浅色区域的粉末是由细小的原料粉末颗粒团聚而成, 原料粉末颗粒依靠其周围前驱体热分解后所生成的无定形碳结合, TiFe 粒度在 2~10μm 左右。每一个细小的

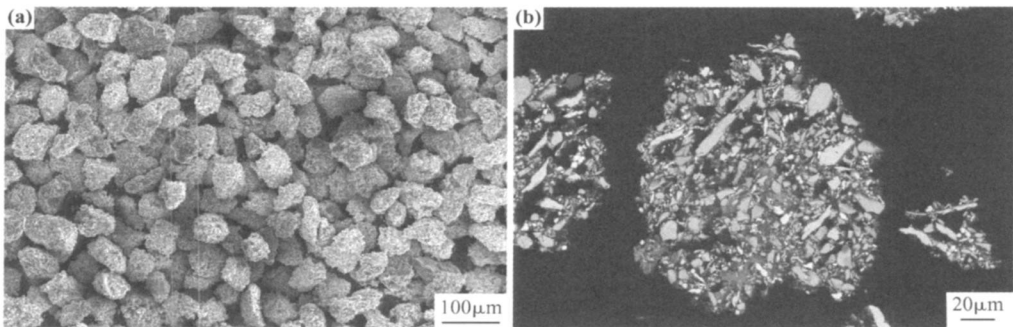


图 2 前驱体热分解制备的 Fe-Ti-C 复合粉末 SEM 照片 (a) 形貌; (b) 横截面

Fig 2 SEM micrographs of Fe-Ti-C composite powders prepared by a precursor pyrolysis process

(a) morphology; (b) cross section

TiFe, Fe 颗粒都被新生成的无定型碳相互黏结在一起, 这种通过无定型碳的黏结结构结合强度高, TiFe, Fe 颗粒和碳在反应喷涂中不会发生分离, 保证在喷涂过程中粉末之间的反应充分^[1, 2, 5]。

图 3a 所示为前驱体热分解复合技术制备的 Fe-Ti-C 反应喷涂粉末 (T-53) XRD 图谱。喷涂粉末的相组成为 FeTi, 说明在热分解过程中除热分解外, 没有

发生其他的化学合成反应, 没有形成 TiC 且没有其他杂质生成。图 3b 是 53% TiC/Fe 金属陶瓷复合涂层的 XRD 图谱。涂层相组成只有 TiC 和 Fe, 没有其它副反应夹杂物的产生。同时也没有发现原料粉末的三强线, 说明涂层中没有原料粉末残留, 表明通过前驱体热分解复合技术制备的反应喷涂复合粉末原料之间结合强度高, 在喷涂过程没有被分散, 组元之间反应充

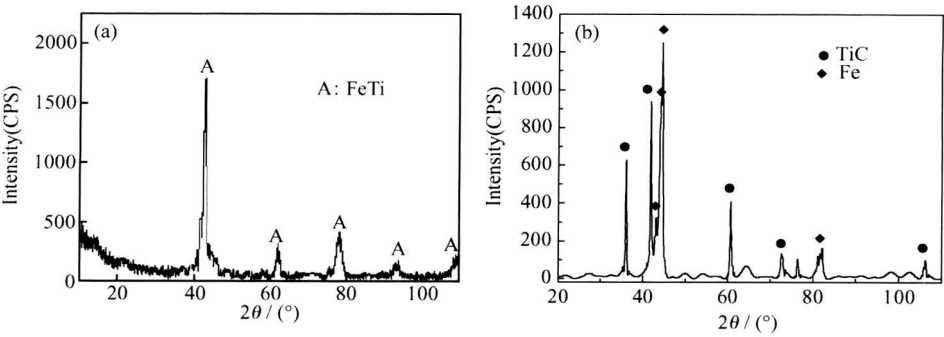


图 3 Fe-Ti-C 喷涂粉末和 TiC/Fe 复合涂层 XRD 图谱 (a) Fe-Ti-C 喷涂粉末; (b) TiC/Fe 复合涂层
Fig 3 XRD patterns of Fe-Ti-C spraying powders and TiC/Fe composite coatings
(a) Fe-Ti-C spraying powder; (b) TiC/Fe composite coatings

分, 无原料粉末残留。

图 4 是反应等离子喷涂 TiC/Fe 复合涂层的纵截面显微组织形貌 SEM 照片。图 4a 涂层具有 Fe 基体和生成的 TiC 颗粒交互堆积的层状结构, 呈现典型的热喷涂涂层的多层多相的组织结构特征。结合 EDS 和 XRD 衍射分析, 确认白色相为基体粘结相 Fe 相, 灰黑色相为增强相 TiC 颗粒。图 4b 是涂层中 A 区域的放大照片, 大量十分微小的 TiC 颗粒分布在 Fe 基体中, 其中的 TiC 颗粒粒度大部分为 200~500nm, 大

致呈球状。TiC 颗粒达到纳米级的原因可能是在等离子喷涂条件下, 喷涂粉末颗粒的温度不但可达 4000℃ 以上, 且其颗粒速度可达 300m/s, 喷涂距离仅为 15cm, 喷涂粉末的空中飞行时间为 3.3×10^{-4} s, 基体的凝固速度超过 104K/s, 原位合成的 TiC 颗粒被快速移动的固液界面“捕捉”, 有效的阻碍了 TiC 晶粒的长大, 使 TiC 颗粒达到纳米级, 同时纳米级 TiC 晶粒的扩散聚集长大也受到抑制, 从而形成 TiC 颗粒分布于晶粒内部的晶内型复合组织。

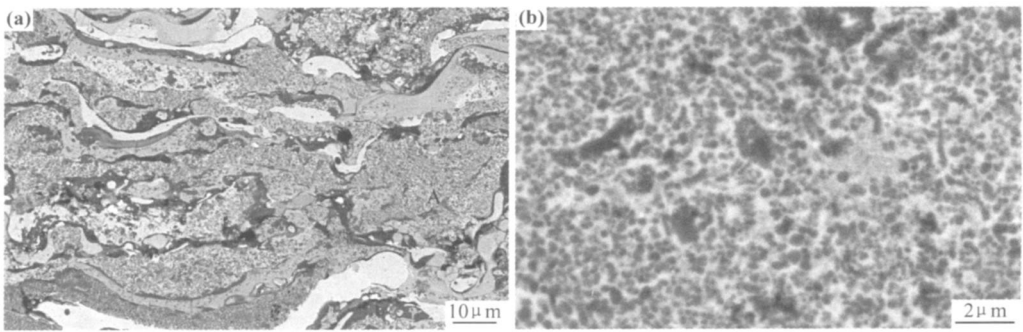


图 4 反应等离子喷涂 TiC/Fe 涂层横截面 SEM 照片 (a) 横截面; (b) A 区域放大照片
Fig 4 SEM micrograph of a cross section of TiC/Fe coatings prepared by reactive plasma spraying
(a) cross section ; (b) magnification of A zone

表 2 为两种 TiC/Fe 涂层和基体的显微硬度、摩擦系数及摩擦磨损试验结果。可以看出两种涂层的硬度都较高, 其中 53% TiC/Fe 涂层的硬度比 42% TiC/

Fe 涂层高 15% 左右。与此同时, 两涂层的摩擦系数亦相对较低, 53% TiC/Fe 涂层的磨损面积为 42% TiC/Fe 涂层的 50% 左右, 为基体 45 钢磨损面积的 1/

25。总体而言, TiC/ Fe 涂层的硬度较高, 抗磨性能较好, 这都归因于涂层所具有的组织结构。涂层组织结构是由大量细小的 TiC 均匀弥散分布于金属基体中, 这种复合材料结构对金属基体起到增强的作用, 该复

合片层结构能提高涂层的强度和韧性, 而且这些均匀弥散分布于金属集体中的细小 TiC 颗粒可以有效地阻止位错的运动和微裂纹的扩张, 提高涂层的硬度和耐磨性。

表 2 TiC/ Fe 涂层和基体的显微硬度及 SRV 摩擦磨损测试结果

Table 2 Micro-hardness and SRV friction and wear test results of TiC/ Fe coatings and substrates

Sample	HV _{0.2} /(kg · mm ⁻²)	Friction and wear behavior wear area /μm ²	Friction coefficient
T- 42	1463 8	6393	0 25364
T- 53	1672 5	3175	0 22643
Substrate	324 7	78816	0 41348

图 5a 所示为反应等离子喷涂 53% TiC/ Fe 复合涂层磨损区域的 SEM 照片, 磨损区域的深度非常浅, 涂层表面只有少量的划痕和少量区域的脱落。与此同时, 黏附层中心局部区域可见凹槽, 显示涂层在摩擦磨损过程中发生黏附和剥落交替作用, 涂层因而产生磨损。涂层中没有出现的明显的犁沟变形和黏着磨损撕

裂的现象, 而是在局部区域出现脱落现象。这是因为在等离子 53%TiC/ Fe 复合涂层中大量的纳米碳化钛均匀分布于铁基基体中, 有利于减小基体的位错滑移平均自由路径, 阻碍和限制位错滑移, 从而使其硬度提高, 抗磨性能改善^[13]; 而黏附和氧化磨损所导致的破坏也因涂层整体硬度的增加而降低^[14]。

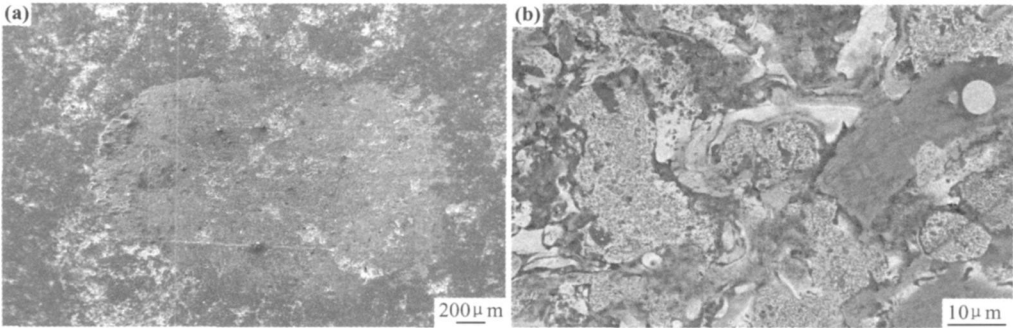


图 5 53% TiC/ Fe 涂层的磨痕 SEM 照片 (a) 磨痕表面形貌; (b) 磨痕放大照片

Fig. 5 SEM image of wear scar on 53% TiC/ Fe coatings

(a) morphology of wear scar on coatings; (b) magnification of wear scar

为了进一步分析等离子 53% TiC/ Fe 复合涂层磨损情况, 图 5b 对涂层磨损区域进行放大。涂层中主要为 TiC 颗粒增强的复合强化片层区域, 此区域最大的特点是大量的细小 TiC 均匀分布于金属基体中起到强化作用, 此区域没有出现明显的犁沟变形和黏着磨损撕裂, 只有少量的非常浅的擦痕, 表现出良好的耐磨性能。这是因为此区域有 TiC 颗粒的增强, 金属基体的硬度和强度都有很大程度的增加, 使其抗犁沟变形和黏着磨损的局部撕裂的能力提高。同时此区域也没出现金属陶瓷复合材料通常出现的硬质相颗粒的脱落现象。因为一般来说金属陶瓷在磨损过程中, 硬质相颗粒间距较大时, 软基体会率先被磨损, 在磨擦接触应力的作用下, 易发生塑性变形, 随时间延长, 塑变积累, 在亚表层形成微裂纹。磨损继续进行, 裂纹不断扩展, 发展到硬质相/ 黏结相界面后, 沿界面扩展, 最终导

致硬质相的剥落^[15]。因此, 硬质相之间的颗粒间距在磨损过程中起到了重要作用。

硬质相颗粒间距 λ 与其尺寸 d 及其体积分数 φ 之间存在如下关系^[16]: $\lambda \propto \frac{d}{\sqrt{\varphi}}$

由上式可见, 当 d 值一定, 随着体积分数 φ 的增加, 颗粒间距 λ 变小; 当 φ 一定, 随颗粒尺寸的减小, 颗粒间距 λ 也变小。即大量的细小的硬质相颗粒弥散分布在基体中的显微结构, 对材料的耐磨性能会起到重要作用。反应等离子喷涂制备的 53% TiC/ Fe 涂层中的复合强化片层具有非常理想的显微结构, 其 TiC 体积分数 φ 达到 70% 以上, 而且绝大多数的 TiC 颗粒尺寸 d 在 0.2~0.5 μm 之间, 其颗粒间距 λ 非常小; 而且涂层中 TiC 颗粒为原位合成, TiC 颗粒与金属基体之间非常干净, 没有任何缺陷, 避免了裂纹的产生。

3 结论

(1) 采用前驱体热分解技术制备的复合粉末通过等离子喷涂可以制备出抗磨性能良好的纳米碳化钛增强的铁基金属陶瓷涂层, 碳化钛颗粒在涂层中分布均匀, 且颗粒细小, 大约为 200~500nm。

(2) TiC/Fe 陶瓷涂层中 TiC 含量较高, 涂层的耐磨性能更好。53% TiC/Fe 金属陶瓷涂层的耐磨粒磨损性能相比基体(45 钢)提高了约 25 倍。均匀弥散分布于金属集体中的细小 TiC 颗粒可以有效地阻止位错的运动和微裂纹的扩张, 明显提高了 TiC/Fe 陶瓷涂层的硬度和强度。

(3) 涂层磨损机制主要为粘着磨损和轻微的剥落。

参考文献

- [1] LIU H Y, HUANG J H. Reactive thermal spraying of TiC/Fe composite coating by using asphalt as carbonaceous precursor [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(15): 4149–4151.
- [2] LIU H Y, HUANG J H. Reactive flame spraying of TiC/Fe cermet coating using asphalt as a carbonaceous precursor [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18–19): 5328–5333.
- [3] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Abrasive wear behavior of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings [J]. Wear, 1999, 225–229: 789–798.
- [4] HE J H, SCHOENUNG J M. A review on nano structured WC-Co coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157: 72–79.
- [5] ZHU J L, HUANG J H, WANG H T, et al. *In-situ* synthesis and microstructure of TiC-Fe36Ni composite coatings by reactive detonation gun spraying [J]. Materials Letters, 2008, 62(12–13): 2009–2012.
- [6] FAN Q C, CHAI H F. Role of iron addition in the combustion synthesis of TiC-Fe cermet [J]. Materials Science, 1997, 32: 4319–4323.
- [7] CLICHE G, DALLAIRE S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals [J]. Mater Science Engineering, 1991, 148 A: 319–328.
- [8] QI X, EIGEN N, AUST E, et al. Two-body abrasive wear of nano-

and microcrystalline TiC-Ni-based thermal spray coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16): 5037–5047.

- [9] ROBERT A 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] MOREAU C, DALLAIRE S. Plasma spraying of carbon-coated TiC powders in air and inert atmosphere [J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 46(2): 189–198.
- [11] CLICHE G, DALLAIRE S. Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 46(2): 199–206.
- [12] GAARD, KRAKHMALEV P, BERGSTROM J. Microstructural characterization and wear behavior of (Fe, Ni)-TiC MMC prepared by DMLS [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421(1): 166–171.
- [13] BJORDAL M, BARDAL E, ROGNE T, et al. Erosion and corrosion properties of WC coatings and duplex stainless steel in sand-containing synthetic sea water [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 86/87: 508–514.
- [14] JONES M, HORLOCK A J. A comparison of the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed titanium carbide and titanium boride based cermet coatings [J]. Wear, 2001, 251: 1009–1016.
- [15] PAGOUNIS E, TALVITIE M, LINDROOS V K. Influence of matrix structure on the abrasion wear resistance and toughness of a hot isostatic pressed white iron matrix composite [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 1996, 27A(12): 4183–4191.

基金项目: 焊接国家重点实验室开放资助项目; 河南杰出人才创新基金资助项目(0421001000)

收稿日期: 2008-04-01; 修订日期: 2008-12-15

作者简介: 张守全(1970—), 男, 工程师, 在职博士生, 主要从事热喷涂、钨基高密度合金和硬质合金的产品研发和生产, E-mail: zhangxm868@sohu.com.

通讯作者: 黄继华, 教授, 博士生导师, 联系地址: 北京科技大学材料学院(100083), E-mail: jihuahuang47@sina.com

(上接第 61 页)

- [6] 陈传尧. 疲劳与断裂[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002.
- [7] 石亦平, 周玉蓉. ABAQUS 有限元分析实例详解[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [8] 吴富民. 结构疲劳强度[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1985.
- [9] 杨守杰, 戴圣龙. 航空铝合金的发展回顾与展望[J]. 材料导报, 2005, (2): 76–80.
- [10] LIU J, YUE Z F, LIU Y S. Surface finish of open holes on fatigue life[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2007(47): 35–45.
- [11] DAMIR A N, ELKHATIB A, NASSEF G. Prediction of fatigue life using modal analysis for grey and ductile cast iron[J]. Inter-

national Journal of Fatigue, 2007, 29: 499–507.

- [12] BUCAR T, NAGODE M, FAJDIGA M. An improved neural computing method for describing the scatter of S-N curves[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29: 2125–2137.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 计划(2005CB623705)

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-11-20

作者简介: 杜凤山(1960—), 男, 博士生导师, 从事塑性加工数值模拟技术及高强铝合金的研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 2 分箱(100095), E-mail: yanliangyd2003@126.com