复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0074-06

反应等离子喷涂 TiC/Fe－Ni 复合涂层及其耐冲蚀性能

王海涛，黄继华*，朱警雷，张 华，赵兴科
（北京科技大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 以 TiFe 粉、Ni 粉和蔗糖(碳的前驱体)为原料，通过蔗糖的热分解碳化制备 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末，并利用等离子喷涂制备了 TiC/Fe－Ni 复合涂层。复合涂层主要由 TiC 颗粒均匀分布于(Fe、Ni)固溶体中形成的复合强化片层构成，片层中 TiC 颗粒呈球形或近球形，粒度为亚微米级和纳米级。TiC/Fe－Ni 复合涂层的耐冲蚀磨损性能研究表明：涂层冲蚀失重率随攻角的增大而增加，表现出脆性材料冲蚀特性，但冲蚀失重率对攻角不敏感，涂层具有较好的塑性与硬度的配合；复合涂层的耐冲蚀磨损性能优于相同工艺条件下制备的 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层，约为 20G 钢的 2 倍以上。

关键词： 反应等离子喷涂，TiC/Fe－Ni 复合涂层，前驱体，蔗糖，冲蚀磨损
中图分类号： TG146.4；TB331 **文献标志码：** A

TiC/Fe－Ni composite coating prepared by reactive plasma spraying and its erosion wear performance

WANG Haitao, HUANG Jihua*, ZHU Jinglei, ZHANG Hua, ZHAO Xingke
(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Ferrotitanium powder, nickel powder and sucrose (carbonaceous precursor) were used as raw materials. A kind of Ti－Fe－Ni－C composite powder for reactive thermal spraying was fabricated by heating a mixture of ferrotitanium, nickel and sucrose to carbonize the sucrose. TiC/Fe－Ni composite coatings were prepared by plasma spraying of the Ti－Fe－Ni－C composite powder. It shows that the composite coatings are mainly composed of layers in which the TiC particles are uniformly distributed within (Fe, Ni) solid solution alloy matrix, and the TiC particles in these layers are spherical or near-spherical of submicron-scale or nano-scale sizes. Although erosion wear characters of brittle materials are represented in the erosion wear performance test of the TiC/Fe－Ni composite coatings, the ratio of mass loss of erosion wear is slightly affected by the jet angles, which demonstrates that the composite coatings have good cooperation of plasticity and hardness. The erosion wear performance of the TiC/Fe－Ni composite coating is higher than that of Cr_2C_3/Ni－Cr composite coating, and is more than two times that of 20G steel.

Keywords: reactive plasma spraying; TiC/Fe－Ni composite coating; precursor; sucrose; erosion wear

与传统陶瓷/金属复合涂层中常用的 WC 和 Cr_2C_3 陶瓷相比，TiC 热稳定性更好(1100℃也不分解)、硬度及抗氧化性能更高，而且密度低、摩擦系数小，是陶瓷/金属复合涂层的理想增强体。TiC 陶瓷通过与具有良好强韧性、耐磨、抗氧化、耐高温腐蚀等性能的 Fe－Ni 合金相配合，可以使涂层兼具耐高温、耐腐蚀、耐磨损等性能，具有很高的应用价值。

传统热喷涂制备陶瓷/金属复合涂层时，碳化物增强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、颗粒粗大，陶瓷/金属结合界面易受污染，大大影响涂层性能[1-2]。反应热喷涂技术是近年来发展起来的一类涂层制备技术，它将材料的原位反应合成

收稿日期： 2008-01-10；**收修改稿日期：** 2008-04-07
基金项目： 哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室开放课题资助项目
通讯作者： 黄继华，教授，博士生导师，主要研究方向为耐磨涂层和先进材料的连接 E-mail: jihuahuang47@sina.com

技术与传统的热喷涂技术相结合，利用喷涂过程中喷涂材料组元间的反应原位合成涂层材料并同时沉积成涂层，从而使涂层材料的合成与沉积一步完成[3-5]。

本文作者采用 TiFe 粉、羟基 Ni 粉和碳的前驱体(蔗糖)为原料制备 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末，蔗糖热分解碳化后的碳可牢固粘结 TiFe 和 Ni 粉颗粒，解决了目前国内外普遍添加化学粘结剂制粒的反应热喷涂复合粉末在高速焰流下的反应组元分离问题[5]。采用该复合粉末通过等离子喷涂沉积 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层，分析涂层的组织结构，检测涂层的耐冲蚀磨损性能，并与常用的 Cr_2C_3/Ni－Cr 耐冲蚀磨损涂层进行了比较。

1 试验材料和方法

本试验中以 TiFe 粉(成分见表 1)、羟基 Ni 粉和蔗糖(碳的前躯体)为原料制备 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末。60.5 wt%的 TiFe 粉($d<10\ \mu m$)、18.0 wt%的 Ni 粉($d<2.5\ \mu m$)和余量的蔗糖混合制备复合粉末，具体工艺流程参照文献[4]。利用美国生产的 METCO－7M 型等离子喷涂设备在经过喷沙预处理的 A3 钢板上沉积 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层，喷涂工艺参数见表 2。采用 XRD、SEM 等分析涂层的组织结构。

冲蚀试样为 20 mm×15 mm×5 mm 的 A3 钢板，喷涂前对非喷涂表面进行固体渗铝，以防止基体材料在冲蚀试验过程中因氧化增重。通过相同的设备和工艺喷涂 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末和 KF－71 烧结型镍铬30-碳化铬复合粉(北京矿冶研究总院金属材料研究所)。以 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层和 20G 钢作为 TiC/Fe－Ni 复合涂层耐冲蚀磨损性能的对比试样。在北京装甲兵工程学院全军装备维修表面工程研究中心参照 ASTM6－95 标准研制的 GW/CS－MS 型冲蚀试验机[6]上进行耐冲蚀磨损试验。试验条件：大气环境，常温，发电厂飞灰(磨粒粒度小于 300 μm)，磨粒速度62 m/s，攻角选用 30°、60°和 90°，冲蚀时间10 min，每次冲砂量 125 g。由于冲蚀磨损试验条件下涂层的磨损量很少，体积损失难以精确测量。选用精度为 0.1 mg 的 BS201S 型分析天平称量每个试样喷涂前、后以及冲蚀磨损后的质量。在每次冲蚀总砂量和时间一定的条件下，以涂层冲蚀磨损后的质量损失与涂层原有质量的比值作为冲蚀失重率表征不同涂层的耐冲蚀磨损性能。

表 1 TiFe 粉成分表

Table 1 Chemical composition of ferrotitanium powders

Mass fraction of chemical composition/%								
Fe	Ti	Al	Mn	Si	C	P	S	Cu
Balance	47	1.7	1.9	0.2	0.2	0.1	0.02	0.1

表 2 等离子喷涂工艺参数

Table 2 Plasma spraying parameters

Parameters	Value
Argon flow/(L·min^{-1})	40
Hydrogen flow/(L·min^{-1})	4
Current flow/A	500
Voltage/V	70
Spray distance/mm	150
Substrate temperature/K	293

2 试验结果与讨论

2.1 前驱体热分解制备 Ti－Fe－Ni－C 系反应喷涂粉末的结构

蔗糖热分解制备的 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末的 XRD 图谱如图 1 所示，复合粉末由原料 TiFe 粉、Ni 粉和蔗糖被热分解后的碳组成，碳化过程中无 TiC 或有害相生成，但蔗糖热分解碳化后生成的碳为玻璃型碳[7]，无法在 XRD 图中显示。图 2(a)是复合粉末的形貌照片，粉末团粒为不

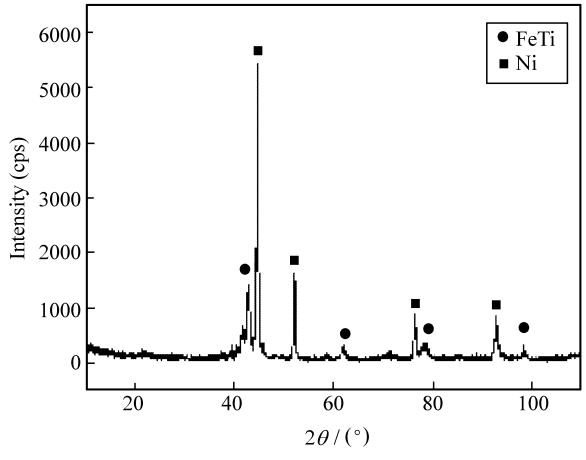
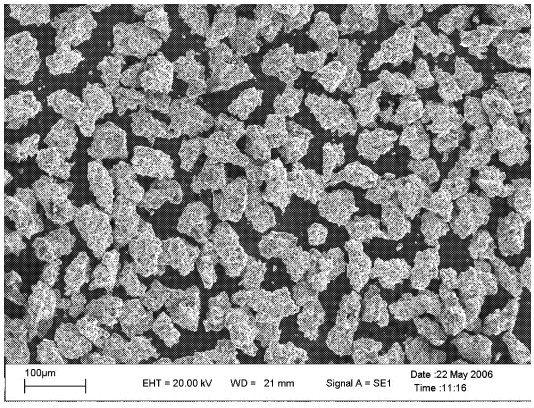


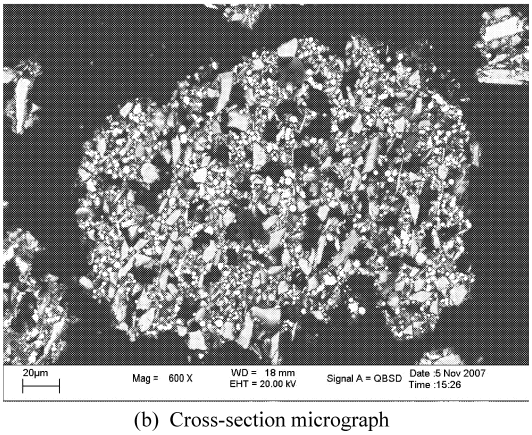
图 1 蔗糖热分解制备 Ti－Fe－Ni－C 系复合粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of Ti－Fe－Ni－C compound powders prepared by pyrolysis of sucrose

规则状，但棱角较小、粒度均匀，粉末流动性能较好。图 2(b)是复合粉末团粒内部结构照片，细小的 TiFe 和 Ni 原料粉末颗粒被蔗糖热分解碳化后得到的碳所粘结，形成的紧密团粒结构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。复合粉末中原料粉末颗粒细小、易熔化，且与碳的接触面积很大，在喷涂过程中可加快反应速率、提高 TiC 的形核率。



(a) Morphology micrograph



(b) Cross-section micrograph

图 2　Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂复合粉末的 SEM 照片

Fig. 2　SEM micrographs of Ti－Fe－Ni－C compound powders for reactive thermal spraying

2.2　TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的组织结构

图 3 是利用 Ti－Fe－Ni－C 系复合粉末通过等离子喷涂制备的 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的 XRD 衍射结果。涂层中除粘结相(Fe、Ni)固溶体外，生成了大量的 TiC，没有残留的原料粉末，说明前驱体碳化技术所制备的反应热喷涂复合粉末在喷涂过程中原料粉末不会发生分离，TiFe 粉与碳充分接触反应生成大量 TiC，并形成 Fe、Ni 固溶的涂层粘结相。

TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的组织结构如图 4

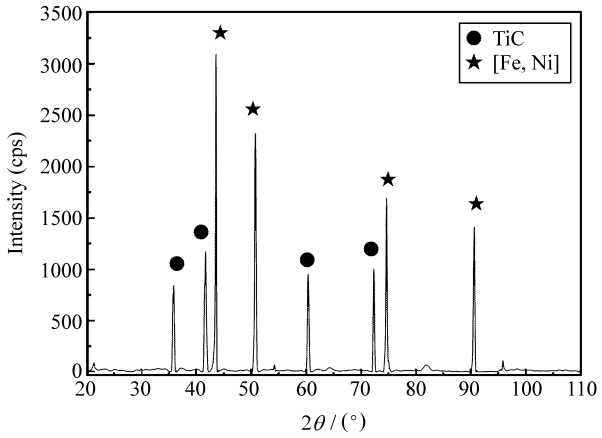


图 3　反应等离子喷涂 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD spectrum of the TiC/Fe－Ni composite coating prepared by reactive plasma spraying

所示，图 4(a)是涂层的典型组织结构照片，呈现热喷涂涂层的片层结构。涂层中片层较薄，呈河流状分布，表明反应复合粉末在自蔓燃反应放热和等离子焰流的双重作用下，可有效地熔化或软化，形成典型的热喷涂组织。涂层中有 3 种类型的区域：麻点状的 A 区域、浅灰色的 B 区域和黑色的 C 区域。图 4(b)是麻点状 A 区域的 SEM 照片，结合涂层 XRD(图 3)和 EDS(表 3)分析，黑色相为生成的 TiC 颗粒，白色粘结相为(Fe、Ni)固溶体。A 片层中 TiC 颗粒呈球形或近球形，粒度约为 500 nm。这种亚微米级的 TiC 颗粒以葡萄串状分布于 Fe－Ni 合金粘结相中，并在间隙位置弥散生成大量的纳米级 TiC 颗粒。在摩擦过程中，亚微米级和纳米级增强相颗粒混合均匀分布的复合强化片层可以兼备微米级硬质相的颗粒强化作用和纳米级硬质相的位错强化机制，增强涂层的耐磨性能[8-9]。

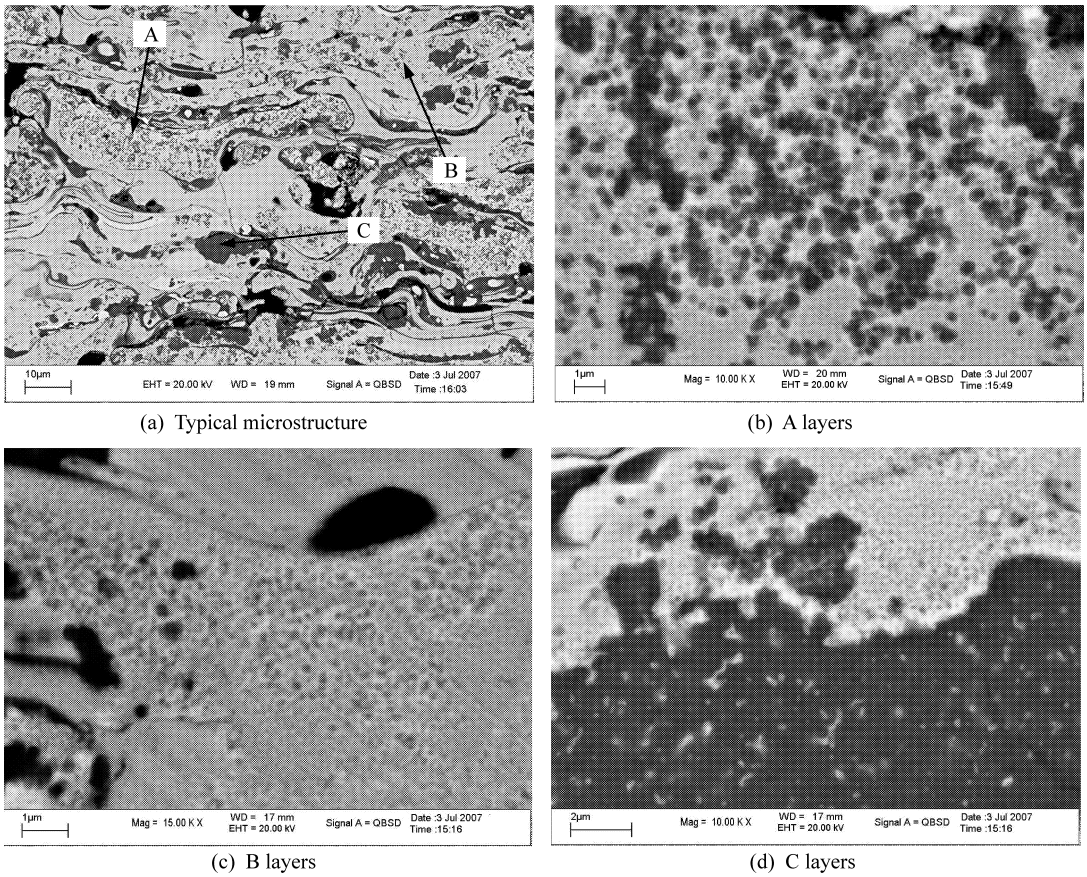
表 3　反应等离子喷涂 TiC/Fe－Ni 复合涂层中各区域的 EDS 分析结果

Table 3　EDS analysis of different zones of the TiC/Fe－Ni composite coating prepared by reactive plasma spraying

Mass fraction of chemical composition/%

Zone		Ti	C	Fe	Ni	O
A	White phase	9.48	3.60	55.28	31.22	0.42
	Black phase	73.56	21.84	4.10	0.20	0.30
B		30.58	5.42	41.36	22.36	0.28
C		82.33	14.12	1.32	0.48	1.75

图 4(c)是浅灰色 B 片层的显微照片，TiC 颗粒与 A 区域中的纳米级颗粒相同，但粒度均匀，弥散



(a) Typical microstructure (b) A layers

(c) B layers (d) C layers

图 4 反应等离子喷涂 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的组织结构

Fig. 4 Microstructure of the TiC/Fe－Ni composite coating prepared by reactive plasma spraying

分布于(Fe、Ni)固溶体中，形成了纳米结构复合强化片层。均匀弥散分布于金属粘结相中的纳米级 TiC 颗粒不仅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，而且可以较好地保留金属相的塑性，降低陶瓷/金属复合涂层的脆性。TiC 颗粒达到纳米级的原因可能是在等离子喷涂条件下焰流温度高达 16000℃以上，熔化充分的复合粉末团粒与基体碰撞，10^6 K/s 以上的冷却速度使 TiC 的形核率急剧提高，形成大量弥散分布的纳米级 TiC 晶核，并且来不及长大就被迅速凝固的金属粘结相捕获固化，整个团粒碰撞变形形成纳米结构片层。

图 4(d)为涂层中含量较少的黑色 C 片层显微照片，C 区域是 TiC 颗粒聚集区。在连续喷涂过程中，一部分复合粉末团粒熔化后又经历了一个较长的飞行过程，导致 TiC 在飞行过程中形核，Ti、C 原子易于在已形核的 TiC 晶核上继续长大，并相互聚集，形成麻点区域 A 片层的亚微米级 TiC 颗粒的葡萄串状结构。少量的复合粉末团粒飞行更长的距离，TiC 颗粒的聚集过程持续发生，生成 TiC 颗粒聚集的黑色区域 C 片层。

2.3 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层的耐冲蚀磨损性能

冲蚀磨损指材料受到小而松散的流动粒子冲击时表面出现破坏的一类磨损现象，是由多相流动介质冲击材料表面造成的。工程中存在的固体粒子冲蚀磨损现象随处可见，冲蚀磨损已经成为许多工业部门中材料破坏的原因之一[10]。材料的冲蚀磨损与粒子的攻角有密切关系，可以根据冲蚀磨损随攻角变化的规律把冲蚀破坏分为两类：塑性材料冲蚀破坏和脆性材料冲蚀破坏。当粒子攻角为 20°～30°时，典型的塑性材料冲蚀磨损达到最大，而脆性材料的最大冲蚀磨损出现在接近 90°处[11]。

TiC/Fe－Ni、Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层和常用耐磨构件基体材料 20G 钢在冲蚀磨损试验条件下的失重率和攻角的关系曲线如图 5 所示。低攻角下冲蚀磨损机制主要为磨料颗粒的切向分速度产生的切削效应，20G 钢为典型的塑性材料，在 30°攻角下失重率最大，随着攻角增大试样失重率减小。高

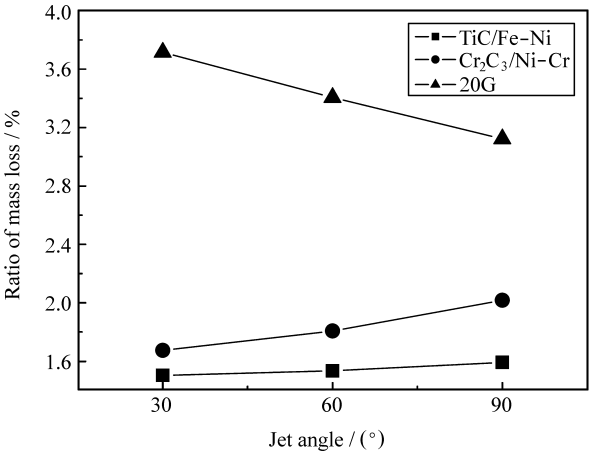


图 5　攻角对冲蚀磨损失重率的影响

Fig. 5　Effect of jet angle on ratio of mass loss

攻角下冲蚀磨损机制主要为磨料颗粒的垂直分速度产生的锤击效应，导致涂层次表面裂纹的萌生和扩展，引起颗粒或片状涂层剥落[12]。Cr_2C_3/Ni－Cr 属于典型脆性材料，涂层失重率受攻角的影响显著，随着攻角增大涂层失重率增加并在 90°攻角下达到最大值。TiC/Fe－Ni 合金复合涂层在 90°攻角下失重率最大，涂层失重率随攻角增大而增加，这表明涂层的冲蚀磨损表现出脆性材料的特征。然而，TiC/Fe－Ni 复合涂层失重率随攻角的变化较小，涂层耐冲蚀磨损性能对攻角的敏感程度明显低于 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层，表明 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层中大量的亚微米级和纳米级 TiC 颗粒的弥散分布可以使涂层具有良好的硬度与塑性的配合。TiC/Fe－Ni 涂层在各攻角下的耐冲蚀性能均优于 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层，而远远高于 20G 钢。图 6(a)和 6(b)分别是 Cr_2C_3/Ni－Cr 和 TiC/Fe－Ni 复合涂层在 90°攻角下冲蚀磨损后的表面形貌。Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层表面出现了较大的片状剥落，并有明显的裂纹产生，表明涂层较脆。因为喷涂涂层的层状结构以及片层间存在的夹杂和孔洞等缺陷，容易形成应力集中，因此在大量粒子连续垂直冲击下容易形成疲劳裂纹。如果涂层脆性较大，裂纹沿涂层内部的亚表面或界面快速向涂层内部扩展，当裂纹扩展与另一裂纹相遇时，即造成涂层呈片状剥落。TiC/Fe－Ni 复合涂层表面冲蚀后主要呈现较小的硬质相剥落坑，可以发现明显的变形脊，并无裂纹产生，说明涂层具有良好的韧性。冲蚀粒子的垂直冲击作用使涂层粘结相发生了一定的塑性变形，吸收了一定的冲击功，减少了涂层内部

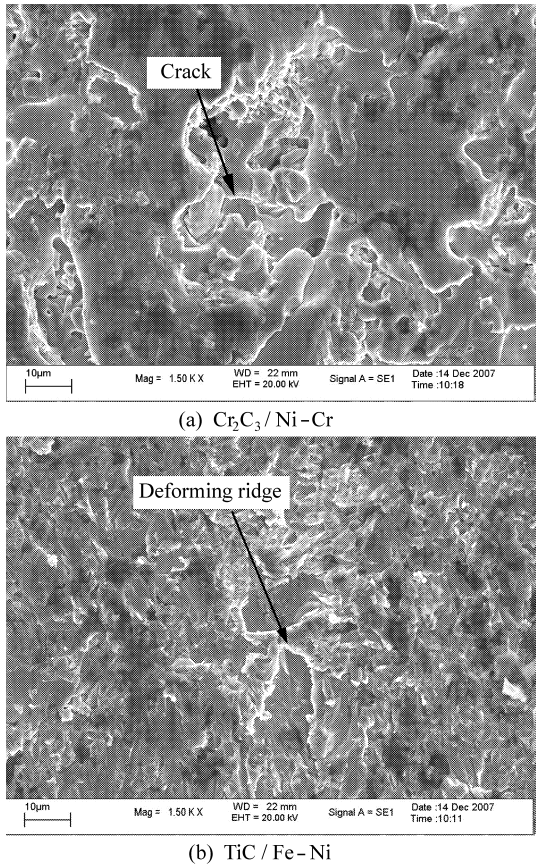


图 6　Cr_2C_3/Ni－Cr 和 TiC/Fe－Ni 复合涂层在 90°攻角下的冲蚀磨损表面形貌

Fig. 6　Surface morphologies of Cr_2C_3/Ni－Cr and TiC/Fe－Ni composite coatings after erosion wear at 90° jet angle

裂纹的萌生和扩展，当硬质相被挤压剥落后，出现了较明显的变形脊。

图 7 是 3 种对比样分别在 30°、90°典型攻角下的失重率比较图。反应等离子喷涂 TiC/Fe－Ni 合

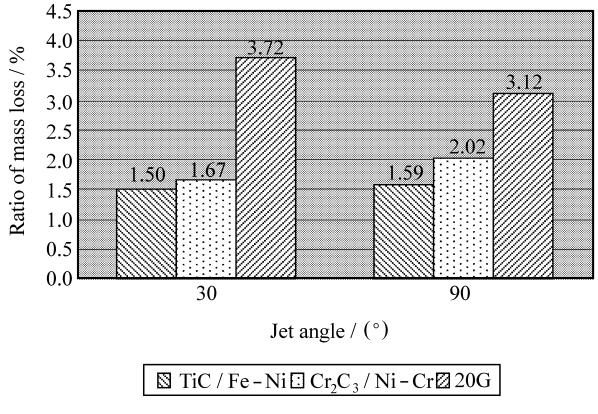


图 7　TiC/Fe－Ni、Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层和 20G 钢分别在 30°、90°攻角下的失重率

Fig. 7　Ratio of mass loss of TiC/Fe－Ni and Cr_2C_3/Ni－Cr composite coatings and 20G steel respectively at 30° and 90° jet angles

金复合涂层分别在 30°和 90°攻角下的耐冲蚀磨损性能是相同工艺条件下制备的 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层的 1.1 倍和 1.3 倍，20G 钢的 2.5 倍和1.9 倍。

3 结 论

（1）以钛铁粉、羰基镍粉和碳的前驱体（蔗糖）为原料，通过前驱体碳化复合技术制备了 Ti－Fe－Ni－C 系反应热喷涂粉末。

（2）利用等离子喷涂技术原位合成并沉积了 TiC/Fe－Ni 合金复合涂层。复合涂层主要由 TiC 颗粒均匀弥散于（Fe、Ni）固溶体内部形成的复合强化片层叠加而成。复合强化片层根据 TiC 颗粒粒度分布不同可分为亚微米结构和纳米结构片层。

（3）复合涂层中细小的 TiC 颗粒均匀弥散分布，可使涂层具有良好的硬度与塑性的配合，涂层冲蚀磨损受攻角的影响较小。

（4）复合涂层分别在 30°和 90°攻角下的耐冲蚀磨损性能是相同工艺条件下制备的 Cr_2C_3/Ni－Cr 复合涂层的 1.1 倍和 1.3 倍，20G 钢的 2.5 倍和 1.9 倍。

参考文献：

[1] 刘长松，殷 声. 反应热喷涂的发展[J]. 材料保护，2000，33(1)：83-85.
Liu Changsong，Yin Sheng. Advance in reactive thermal spraying [J]. Materials Protection，2000，33(1)：83-85.

[2] Roberta L，Roberto O，Giacomo C. Self－propagating combustion synthesis and plasma spraying deposition of TiC/Fe powders [J]. Ceramics International，2003，29(5)：519-526.

[3] 刘慧渊，黄继华. 以沥青为前驱体制备 TiC/FeCrNi 反应火焰喷涂复合涂层[J]. 稀有金属材料与工程，2006，35(7)：1061-1064.
Liu Huiyuan，Huang Jihua. Reactive flame spraying of TiC/FeCrNi composite coating using asphalt as carbonaceous precursor [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2006，35(7)：1061-1064.

[4] 刘慧渊，黄继华. TiC/Fe 陶瓷/金属复合涂层反应火焰喷涂研究 [J]. 中国有色金属学报，2004，14(8)：1389-1393.
Liu Huiyuan，Huang Jihua. Study of TiC/Fe cermet coating by reactive flame spraying [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2004，14(8)：1389-1393.

[5] 刘慧渊，黄继华. C/Ti 原子比对反应火焰喷涂 TiC/Fe 复合涂层组织结构和硬度影响[J]. 复合材料学报，2005，22(3)：80-84.
Liu Huiyuan，Huang Jihua. Influence of C/Ti atomic ratio on microstructure and hardness of the TiC/Fe composite coating by reactive flame spraying [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(3)：80-84.

[6] 田保红. 高速电弧喷涂 FAl/WC 复合涂层高温冲蚀行为研究[D]. 沈阳：中国科学院金属研究所，2000.

[7] McGrath Thomas E，Geoffrey Chan W，Hajiligpl Monammad R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，2003，66(1/2)：51-70.

[8] 徐滨士，王海斗，董世运，蒋 斌. 纳米 Al_2O_3/Ni 复合电刷镀层的表征与微动磨损机理 [J]. 稀有金属材料与工程，2004，33(8)：785-788.
Xu Binshi，Wang Haidou，Dong Shiyun，Jiang Bin. Characterization and strengthening mechanisms of nano－Al_2O_3/Ni composite layer [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2004，33(8)：785-788.

[9] 才庆魁，贺春林，赵明久，毕 敬，刘常升. 亚微米级 SiC 颗粒增强铝基复合材料的拉伸性能与强化机制[J]. 金属学报，2003，39(8)：865-869.
Cai Qingkui，He Chunlin，Zhao Mingjiu，Bi Jing，Liu Changsheng. Tensile properties and strengthening mechanism of pure aluminum matrix composite reinforced with sub－micrometic SiC particles [J]. Acta Metallurgic Sinica，2003，39(8)：865-869.

[10] 张 清. 金属磨损和金属耐磨材料手册[M]. 北京：冶金工业出版社，1991：79-85.

[11] 纪岗昌，李长久，王豫跃. 喷涂工艺条件对超音速火焰喷涂 Cr_2C_3－NiCr 涂层冲蚀磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报，2002，22(6)：424-430.
Ji Gangchang，Li Changjiu，Wang Yuyue. Effect of spray conditions on erosion performance of high velocity oxygen fuel sprayed Cr_2C_3－NiCr coatings [J]. Tribology，2002，22(6)：424-430.

[12] Liu Yourong，Fischer Traugott E，Dent Andrew. Comparison of HVOF and plasma－sprayed alumina/titania coatings－microstructure，mechanical，properties and abrasion behavior [J]. Surface and Coatings Technology，2003，167(1)：68-76.