第 16 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 3
1999 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1999

# 等离子喷涂 TiC-NiMo 金属陶瓷涂层成分对组织与性能影响的研究

胡正前* 张文华 孙文华
(武汉工业大学机电学院, 武汉 430070)

**摘 要** 用 XRD 和带能谱仪的 SEM 等手段研究了两种不同成分配比的等离子喷涂 TiC-NiMo 金属陶瓷涂层的组织结构与性能; 提出在等离子喷涂的金属陶瓷涂层中, 硬质相与粘结相之间存在通过 Mo 扩散固溶实现的扩散结合机制, 由此而在 TiC 颗粒周围形成 (Ti, Mo)C 固溶体包复结构; 适当控制这种包覆结构的厚度可以增加硬质相与粘结相之间的结合力和涂层的结合强度。研究结果表明, 喷涂混合粉粒中, Ni 与 TiC 的重量配比为 1∶1 时比 5∶3 时所形成涂层的硬度和结合强度更高。

**关键词** TiC-NiMo 金属陶瓷, 等离子喷涂, 成分, 组织, 性能
**中图分类号** TQ 174 758 22

TiC 基金属陶瓷不仅硬度高, 耐磨性好, 有一定韧性, 而且重量比 WC 硬质合金轻, 高温抗氧化性也远比它高[1], 因此是一种很有前途的复合材料。如在钢基材上形成具有足够高结合强度的 TiC 基金属陶瓷涂层, 则能赋予某些结构件和工模具以更优异的表面性能。

## 1 试验方法

选用商业 TiC 粉、Ni 粉和 Mo 粉做喷涂工艺材料, 这些粉末的尺寸都在 50 μm 以内。将它们按不同比例配制成两组混合粉料: 第一组配比为 Ni∶TiC∶Mo = 2∶2∶1, 第二组配比为 Ni∶TiC∶Mo = 5∶3∶2。此外, 每组粉料中还等量添加了少量稀土化合物 (稀土的作用另文研究)。将混合粉料混合均匀后, 以溶液与粉料重量比为 15∶100, 分别向两组混合粉料中添加浓度为 7% 的聚乙烯醇溶液, 再搅拌均匀, 然后过筛, 烘烤, 获得粒度均匀、流动性很好的混合粉粒备喷涂用。以下将上述两组不同配比的混合粉粒分别称作 1# 粉粒和 2# 粉粒, 由它们获得的喷涂涂层分别称为 1# 涂层和 2# 涂层。

被喷涂的基材试样为 45 钢。喷涂前试样表面经喷砂预处理粗化, 然后立即进行等离子喷涂。喷涂金属陶瓷之前, 在试样表面先喷涂包覆型镍铝混合粉末, 形成厚度约 0.1 mm 的粘结底层, 然后分三步喷涂 TiC 基金属陶瓷, 每步喷涂厚度约 0.15 mm。喷涂的主要工艺参数为: 电弧电压 80V, 电流 400A; 工作气体为氩气加少量氮气和氢气, 它们的流量分别为 1.6 $m^3/h$、0.5 $m^3/h$ 和 0.05 $m^3/h$; 送粉气流量 0.2 $m^3/h$, 喷涂距离 100 mm。

对制备的两组涂层试样分别进行硬度测定, 用落球冲击法半定量测定涂层结合强度, 对涂

收修改稿、初稿日期: 1998-06-23, 1998-02-01。本项研究得到华中理工大学模具技术国家重点实验室资助
* 武汉工业大学机电学院, 武汉 430070

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层进行 X 射线结构分析, 用带能谱议的扫描电镜进行形貌、成分和组织分析。

## 2 结果与讨论

### 2 1 涂层性能试验

涂层表面经轻度磨抛后进行硬度测定, 1# 涂层硬度为 90 HRA , 2# 涂层硬度为 86 HRA。两组涂层的硬度均匀性都比较好。

采用自制落球冲击试验装置测定涂层结合强度: 直径 Φ8 mm 的 GCr15 淬火钢球, 以 16 次/min 的频率自 450 mm 高的 Φ10 mm 导管顶端沿导管内垂直下落, 不断冲击涂层固定部位。用肉眼和显微镜观察冲击部位的变化。结果是, 1# 涂层经 1280 次/80 min 连续均匀冲击之后, 在显微镜下仍未观察到涂层表面有任何疏松或剥离痕迹。而 2# 涂层经 700 次/44 min 冲击之后, 即开始出现明显的剥离痕迹; 继续进行冲击试验, 冲击部位的情况经常变化, 这表明此时涂层表面结合状况已不稳定; 冲击达到 800 次后, 在原剥离痕迹附近, 又出现直径约 0. 15 mm、近似圆形的剥离块, 涂层已受到破坏。

### 2 2 涂层 X 射线结构分析

两组涂层的 X 射线衍射谱分别见图 1、图 2。相应的喷涂粉粒 X 射线衍射谱见图 3、图 4。涂层衍射谱与粉粒衍射谱比较有两个明显不同: 第一, 涂层中除 存在 TiC 、Ni、Mo 各组成相之外, 还出现了少量 $Ni_3Ti$ 金属间化合物, 在靠近打底层附近还存在 $Ni_3(Ti,Al)$ 金属间化合物; 第二, 各组涂层中, TiC 相和 Ni 相的衍射峰都比各自喷涂粉料中相应相的衍射峰明显增宽, 1# 涂层表现更显著。

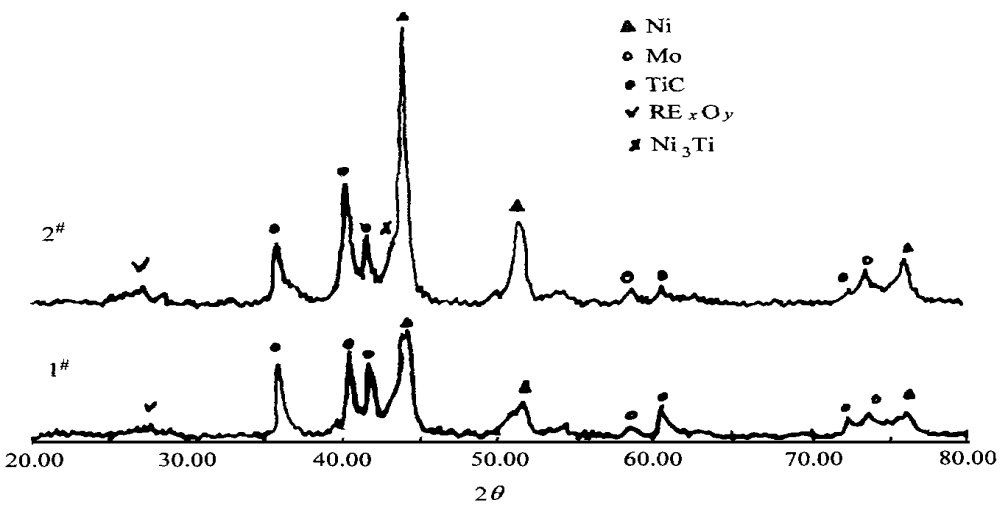


图 1 1# 涂层 X 射线衍射谱 (CuKα 40 kV 100 mA) 图 2 2# 涂层 X 射线衍射谱

Fig. 1 The X-ray diffraction spectra of the cermet coating sample No. 1 Fig. 2 The X-ray diffraction spectra of the cermet coating sample No. 2

图 1、图 2 中 TiC 和 Ni 的衍射峰变宽, 很可能是等离子喷涂涂层形成的短暂过程中仍然存在扩散结合机制所致。根据这种机制, Mo 向 TiC 颗粒表面扩散, 置换出 TiC 表面的部分 Ti 原子, 沿 TiC 颗粒周围的表面形成 (Ti,Mo)C 型式的固溶体。这种固溶体成为涂层中 TiC 硬质相与 Ni 粘结相之间的界面。由于这种固溶体的数量在涂层组织中可能占有相当大的比

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

例[2], 因此, 衍射图中应具有反映这种固溶体存在的信息; 又由于其晶体结构与TiC 几乎相同[2], 而Mo 的固溶使(Ti、Mo)C 固溶体与TiC 的点阵参数产生了微小差别, 因而(Ti、Mo)C 固溶体的衍射峰与TiC 的衍射峰非常靠近并有重叠, 故图 1、图 2 中难以区分它们, 于是表现为TiC 的衍射峰变宽。同理,Mo 原子也向Ni 晶格中扩散, 形成Mo 在Ni 中的固溶体Ni(Mo), 因而也使图 1、图 2 中Ni 的衍射峰变宽。

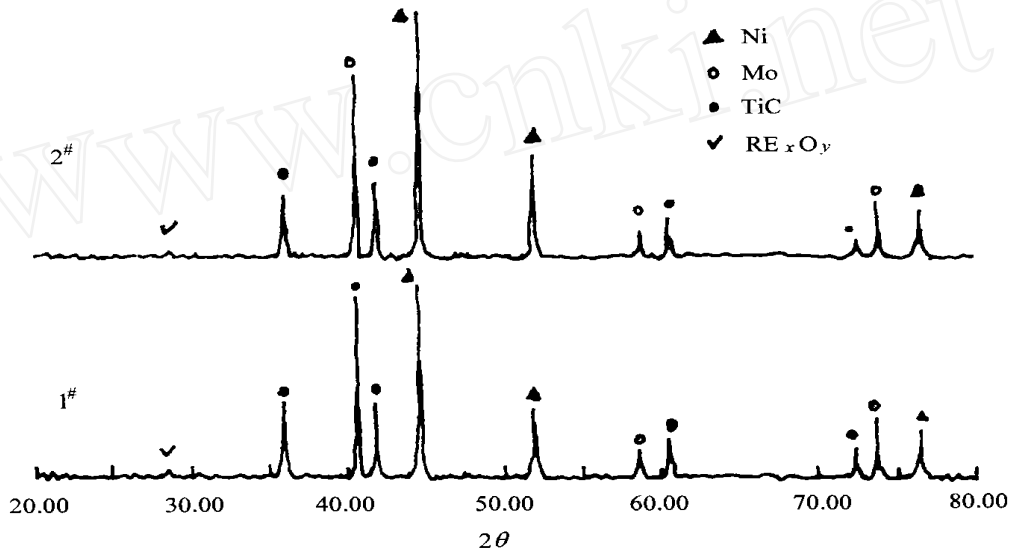


图 3　1# 粉粒 X 射线衍射谱　(CuKα　40 kV　100 mA)　图 4　2# 粉粒 X 射线衍射谱

Fig. 3　The X-ray diffraction spectra of the mixed-powder sample No. 1　　Fig. 4　The X-ray diffraction spectra of the mixed-powder sample No. 2

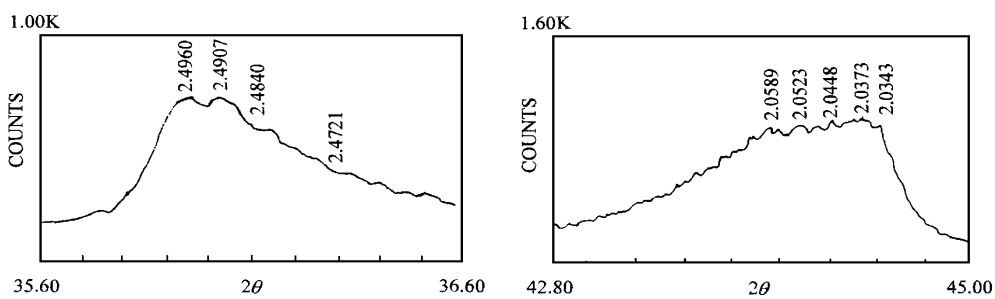


图 5(a)　1# 涂层高分辨率衍射TiC 次强峰分析图　　图 5(b)　1# 涂层高分辨率衍射Ni 主强峰分析图

Fig. 5(a) The stronger line of TiC for the cermet coating sample No. 1 under the condition of high-resolution diffraction

Fig. 5(b) The strongest line of Ni for the cermet coating sample No. 1 under the condition of high-resolution diffraction

为进一步证实上述论点, 对 1# 涂层样品, 选择TiC 的衍射次强峰(图 1 中 2θ≈ 36°)和Ni 的衍射主强峰(图 1 中 2θ≈ 44°)分别进行了高分辨衍射分析, 结果见图 5(a)、(b)。依JCPDS 卡 32-1383 和 4-850, 对应TiC 次强峰的面间距 $d_{TiC}$为 2.499 Å, 对应Ni 的主强峰的面间距 $d_{Ni}$为 2.034 Å。可见, 图 5(a)中左边第一个峰正是TiC 峰, 图 5(b)中右边第一个峰正是Ni 峰。由于Mo 的原子半径(1.360 Å)比Ti 的原子半径(1.448 Å)小, 故(Ti、Mo)C 固溶体的点阵参数应比TiC 的小, 它的衍射峰应出现在TiC 峰的右侧(即 2θ稍大的位置)。图 5(a) 中TiC 峰

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

右侧的不同 $d$ 值的各峰正是不同固溶量的(Ti、Mo)C 固溶体的衍射峰。因Mo 原子半径比Ni 原子半径(1.246 Å)大,故Ni(Mo)固溶体的点阵参数应比Ni 的大,它的衍射峰应出现在Ni 峰的左侧(即 2θ稍小的位置)。图 5(b)中Ni 峰左侧的不同 $d$ 值的各峰正是不同固溶量的Ni(Mo)固溶体的衍射峰。高分辨率衍射分析结果有力地证明了等离子喷涂涂层中存在扩散固溶结合机制。

显然,Mo 向粘结相Ni 中固溶可以提高粘结相强度。又据文献[3]、[4],在TiC 颗粒表面形成(Ti、Mo)C 固溶体包覆结构,并适当控制其厚度,这对提高TiC 颗粒相与Ni 相之间的结合强度也是有利的。

由于Mo 向TiC 和Ni 中扩散形成固溶体使TiC 和Ni 的衍射峰明显增宽,由此可以推测,涂层中Mo 相相对于TiC 和Ni 相的数量比值,应当比喷涂粉粒中的相应比值明显减小。为了证实这一点,可用 $K$ 值法对涂层进行定量相分析[5]。衍射实验提供的喷涂涂层和喷涂粉粒中主要组成相Ni、TiC、Mo 的衍射主强线相对强度列于表 1。

**表 1 主要组成相衍射主强线的相对强度**

**Table 1 The relative intensity of the strongest diffracted lines from phases in the samples**

| 组成相 | 相对强度 | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1# 粉粒 | 2# 粉粒 | 1# 涂层 | 2# 涂层 |
| Ni | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Mo | 92 | 77 | 65 | 31 |
| TiC | 38 | 26 | 67 | 24 |

根据关系式 $\frac{I_j}{I_s}=K_s^j\frac{X_j}{X_s}$,(其中,$I_s$、$X_s$ 分别为标准物质相的衍射峰相对强度和相对含量,$I_j$、$X_j$ 分别为其它各组成相的衍射峰相对强度和相对含量),以TiC 为标准物质,首先由已知的两组粉粒样品中各组成相的相对含量(Ni∶TiC∶Mo 分别为 2∶2∶1 和 5∶3∶2)和上表中所列各相应组成相的衍射主强线相对强度,计算出各组粉粒样品的Ni 和Mo 相对于标准物质TiC 的 $K$ 值:1# 粉粒 $K_{TiC}^{Ni}=\frac{I_{Ni}}{I_{TiC}}\cdot\frac{X_{TiC}}{X_{Ni}}=\frac{100}{38}\cdot\frac{2}{2}\approx 2.6$, $K_{TiC}^{Mo}=\frac{I_{Mo}}{I_{TiC}}\cdot\frac{X_{TiC}}{X_{Mo}}=\frac{92}{38}\cdot\frac{2}{1}\approx 4.8$;同样方法算得 2# 粉粒 $K_{TiC}^{Ni}\approx 2.3$, $K_{TiC}^{Mo}\approx 4.4$。对两组粉粒样品取平均值得 $\overline{K}_{TiC}^{Ni}\approx 2.45$, $\overline{K}_{TiC}^{Mo}\approx 4.60$。然后,由关系式 $\frac{X_j}{X_s}=\frac{I_j}{I_s\cdot\overline{K}_s^j}$ 计算两组喷涂样品涂层中Ni、Mo 对TiC 的相对含量分别为:1# 涂层,$\frac{X_{Ni}}{X_{TiC}}\approx 60.9\%$, $\frac{X_{Mo}}{X_{TiC}}\approx 21.1\%$;2# 涂层,$\frac{X_{Ni}}{X_{TiC}}\approx 170.1\%$, $\frac{X_{Mo}}{X_{TiC}}\approx 28.1\%$。

根据计算结果,将涂层和粉粒中各组成相的相对含量比进行比较可发现,1# 中,Mo 与TiC 的比例由混合粉粒中为 50% 降低到涂层中为 21.1%,Mo 与Ni 的比例由混合粉粒中为 50% 降低到涂层中为 34.6%;2# 中,Mo 与TiC 的比例由混合粉粒中为 66.7% 降低到涂层中为 28.1%,Mo 与Ni 的比例由混合粉粒中为 40% 降低到涂层中为 16.5%。这证明上述推测是正确的。

## 2.3 涂层的扫描电镜分析

两组涂层的 SEM 照片见图 6(a)、图 6(b),由图可见,1# 涂层中,喷涂粒子在基材上的变形度比 2# 涂层中明显更大些。涂层中粒子变形度小,会使涂层粘结松弛,结构疏松,沉积效率降低,从而降低涂层的结合强度和硬度[6],这与前述性能实验结果是一致的。造成两组涂层中粒子变形度明显差异的原因是复杂的,其中原因之一可能是由于 2# 粉粒中热扩散系数较大的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

组成相Ni的含量相对更多, 颗粒在向基材飞行过程中散热更快, 到达基材时温度更低, 因而熔融态粘结相的表面张力更大, 阻碍了粘结相在基材上的铺展。

能谱分析发现, 图 6(a) 中 E 所示区域内 Ti 含量高, 同时还含少量Mo, 且这一区域包围着 TiC 颗粒。初步分析认为, 这可能就是(Ti、Mo)C 固溶体包覆结构。图 6(a) 与图 6(b) 比较可见, 1# 涂层中的这种包覆结构更发达一些, 而厚度适中的这种包覆结构作为硬质相与粘结相之间的界面, 能增强它们之间的结合力, 从而提高涂层的结合强度。这与性能实验结果及XRD结果都是一致的。这也正是本项研究中在喷涂粉粒中加入一定量Mo 的主要原因。

(a)　1# 涂层 SEM 照片(×2000) (coating 1#)　　(b)　2# 涂层 SEM 照片(×2000) (coating 2#)

图 6　涂层 SEM 照片(×2000)　　Fig. 6　The SEM micrograph of coating (×2000)

## 3　结　　论

(1) 用等离子喷涂方法可以在 45 钢基材上获得硬度为 90 HRA, 结合强度较高、组织均匀的 TiC 基金属陶瓷涂层。

(2) 等离子喷涂 TiC 基金属陶瓷涂层形成的过程中, 硬质相与粘结相之间可能存在扩散结合机制。

(3) 在喷涂粉粒中添加一定量Mo, 一方面可强化粘结相, 另一方面可在硬质相周围形成一定厚度的(Ti、Mo)C 固溶体包覆结构, 增大涂层结合强度。

(4) 本工艺条件下, 热扩散系数较大的金属粘结相在混合喷涂粉粒中的比例偏多时, 粘结相粒子到达基材时温度偏低, 导致粒子变形度减小, 影响涂层结合强度。

## 参　考　文　献


1　王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994

2　刘　宁. Ti(C、N)基金属陶瓷中环形相的本质及形成过程. 复合材料学报, 1996, 13(4): 39～46

3　铃木寿, 林宏尔, 寺田修. TiC-$Mo_2C$-Ni 合金における周边组织形成机构. 日本金属学会志, 1971, 35(9): 936～941

4　Moskowitz D, Humenik M, Jr. Modern developments in P/M, 3. Ed by Hausner H H, Plenum press N Y. 1966. 83

5　黄胜涛. 固体 X 射线学. 北京: 高等教育出版社, 1985

6　杨耀华. 等离子喷涂和燃烧火焰喷涂技术. 北京: 国防工业出版社, 1984


© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

# EFFECT OF THE INGREDIENT OF PLASMA SPRAYING TiC-Ni-Mo CERMETS COATINGS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES

Hu Zhengqian Zhang Wenhua Sun Wenhua
(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

**Abstract** The microstructure and properties of two plasma spraying TiC-Ni-Mo cermets coatings with different ingredient ratios are studied by XRD, SEM and energy spectrometer. It is presented that in the diffusion bonding mechanism, between hard phase and bonding phase there was a way of Mo's diffusion and solid solutizing; and so the (Ti,Mo)C solid clad structure around TiC grain is formed; the bond between hard phase and bonding phase and also the bonding strength of the coatings can be strengthened by controlling properly the thickness of the clad structure.

The results show that for spraying compound particles, when the ingredient ratio (wt%) of Ni and TiC is 1∶1, the hardness and bonding strength of the coating are higher than those of the coating of which the ingredient ratio of Ni and TiC is 5∶3.

**Key words** TiC-Ni-Mo cermets, plasma spraying, ingredient, microstructure, properties

(上接第 82 页)

图 2 Delaware 大学的纤维排放机头[3]

图 3 Foster-Miller Inc. 利用超声波加热的纤维排放[8]

(3) Foster-Miller Inc.

采用超声波加热(图 3)。对 APC-2(AS4/PEEK)达到 35mm/s 的层铺速度。成型质量不明[8]。

1.1.2 连续纤维缠绕(FW)

Purdue 大学正在开发由热塑性树脂和强化纤维原材料直接进行纤维缠绕的技术[9]。用静电喷涂工艺将树脂粉末附着于纤维丝束上,制成丝束预浸料,并直接进行连续缠绕(图 4)。

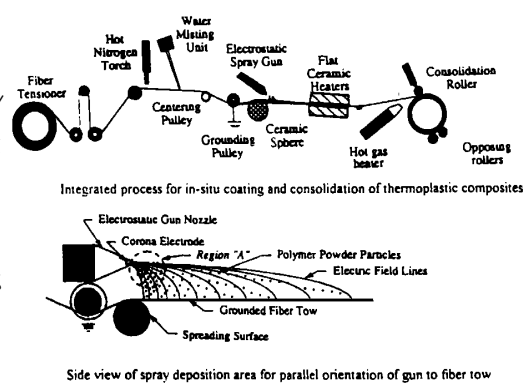


图 4 连续纤维缠绕[9]

(下转第 109 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net