

文章编号: 1000-324X(2007)03-0550-05

Al 对反应火焰喷涂 TiC-TiB₂ 复相陶瓷涂层的影响

王建江, 杜心康, 刘宏伟, 张 龙, 陆大勤

(军械工程学院 先进材料研究所, 石家庄 050003)

摘 要: 通过静态燃烧合成试验, 确定以 Ti-B₄C-C+5wt%Al 为喷涂反应体系, 利用反应火焰喷涂技术在金属表面制备 Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-TiB₂-Al₂O₃ 复相陶瓷涂层. 研究发现, 涂层为复相非均质层状亚稳结构, 由 TiC_{0.7}N_{0.3}、TiB₂、Al₂O₃ 和钛的氧化物相及气孔组成. 涂层组织可分为三类: TiB₂ 尺度在微-纳米级呈团簇状分布的 Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-TiB₂ 共晶体组织; Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 呈块状颗粒、尺寸 1~2μm、其间分布着针状或长条状 TiB₂ 的组织; 黑色不规则气孔. 三类组织的形成原因与不加 Al 时基本相同, 但 Al 的加入使喷涂体系的反应速率提高, 并使涂层陶瓷相增多, 组织细化, 气孔率下降, 显微硬度提高.

关 键 词: 反应火焰喷涂; TiC-TiB₂-Al₂O₃; 复相陶瓷涂层; 组织结构

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

Influence of Al on Reactive Flame Sprayed TiC-TiB₂ Multiphased Ceramic Coatings

WANG Jian-Jiang, DU Xin-Kang, LIU Hong-Wei, ZHANG Long, LU Da-Qin

(Institute of Advanced Materials, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: By static combustion synthesis tests, Ti-B₄C-C+5wt%Al was chosen as the reactive system to prepare the Ti(C_{0.7}, N_{0.3})-TiB₂-Al₂O₃ multiphased ceramic coatings on the metal substrate with a reactive flame spray technology. It is found that the coatings have the multiphased heterogeneous metastable structure, which consists of TiC_{0.7}N_{0.3}, TiB₂, Al₂O₃, titanium oxide and some pores. The structure of the coatings can be divided into three kinds: the Ti(C_{0.7}, N_{0.3})+TiB₂ eutectic structure with the cluster-shaped TiB₂ in micron-nanometer size, the structure with mass-shaped 1~2μm Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) particle surrounded by the needle-shaped or strip-shaped TiB₂ and the black phase of anomalous pores. The forming causes of the three kinds of structure are the same as those of the coatings with no additive Al. However the additive Al raises the reaction velocity, so the amount of ceramic phase increases, the structure becomes fine, the pores reduce and the micro-hardness of the coatings is increased.

Key words reactive flame spray; TiC-TiB₂-Al₂O₃; multiphase ceramic coatings; structure

1 引言

由反应火焰喷涂 Ti-B₄C-C 体系的试验研究^[1,2]表明, 虽然得到以 Ti(C_x, N_y)-TiB₂ 为主相的复相陶瓷涂层, 但涂层中目标产物相 TiC、TiB₂ 数量偏少, 副产物相氧化物过多, 涂层孔隙率也较大, 涂层性能受到影响. 众所周知, 铝是低熔点 (660℃) 金属, 常作为反应体系的添加剂使用. 反应火焰喷

涂过程中它能首先熔化, 为体系的自蔓延高温合成 (简称 SHS) 反应提供良好的液相环境, 改善体系的传热、传质条件, 适量的 Al 还可细化晶粒^[3,4], 改善微观结构, 提高力学性能. 因此本文通过在 Ti-B₄C-C 体系中添加适量的 Al 添加剂, 来研究其对陶瓷涂层显微组织和结构的影响.

收稿日期: 2006-05-30, 收到修改稿日期: 2006-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50272084)

作者简介: 王建江 (1963-), 男, 博士, 教授. E-mail: JJWang63@heinfo.net

2 试验材料与方法

反应原料选用平均粒径 $<20\mu\text{m}$ 的化学纯 Ti 粉、工业纯 B₄C 粉、石墨粉和 Al 粉。Ti-B₄C-C 按 14: 3: 5 摩尔比配制, 在此基础上加入 2~20wt% 的 Al。将其用砂磨机湿磨 10h 后, 加入粘结剂混合均匀, 再干燥、破碎, 最后筛分出 38~43 μm 粒度范围内的团聚粉用以试验。利用反应体系的静态燃烧合成试验, 确定其中 Al 的最佳添加量, 并最终选定以 Ti-B₄C-C+5wt%Al 为配方进行差热分析、热重分析、淬冷试验和反应火焰喷涂试验。

喷涂基体为经预处理的 45 钢平板试样, 底衬材料为 Ni-Al 自熔合金粉, 喷涂距离 180mm。喷涂试验采用改制的 CP-D III 型高能火焰喷枪, 氧气和乙炔压力分别为 0.6 和 0.11MPa, 送粉和保护气为氩气。利用 NETZSCH STA 449C 差热分析仪进行差热和热重分析。淬冷试验是将喷涂团聚粉以不同距离喷入冷水中进行淬冷, 然后收集、烘干淬冷产物制成样品进行形貌与结构分析。对淬冷产物及反应喷涂制备出的陶瓷涂层用 D/max-11B 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 用 Saron-200 超高分辨场发射扫描电镜观察组织, 在 OXFORD ISIS300 X 射线能谱仪上做涂层微区分析。

3 结果与分析

3.1 Al 对 Ti-B₄C-C 体系静态燃烧合成特性的影响

静态燃烧合成试验时分别取添加不同含量 Al 的团聚粉料 30g, 压制成 $\phi 25\text{mm} \times 30\text{mm}$ 的圆柱试样, 用钨丝电点火装置引燃, 测量其反应时间, 并观察合成产物的致密程度, 以此确定喷涂体系中 Al 的最佳添加量。

表 1 是静态燃烧合成试验方案及其对应的绝热燃烧温度与反应时间数据。试验结果表明, 当反应体系中加入适量铝后, 其引燃及反应时间缩短, 反应比不加铝时更易进行, 且产物更致密。其原因主要是由于铝的熔点较低, 能够较早地为反应体系提供液相环境, 从而促进反应的进行。表 1 显示, 当铝添加量为 5wt% 时, 反应时间最短, 绝热燃烧温度较高, 且产物密实, 烧结性最好。据此选择 Al 添加量为 5wt%。

3.2 Al 对差热分析曲线的影响

图 1 为 Ti-B₄C-C 体系的差热与热重曲线。由图 1 可知, 体系在 562.1 与 880.6 $^{\circ}\text{C}$ 附近有两个较显著的热效应。562.1 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰不明显, 应该

表 1 Ti-B₄C-C- $x\text{wt}\%\text{Al}$ 的静态燃烧合成试验及其反应特性

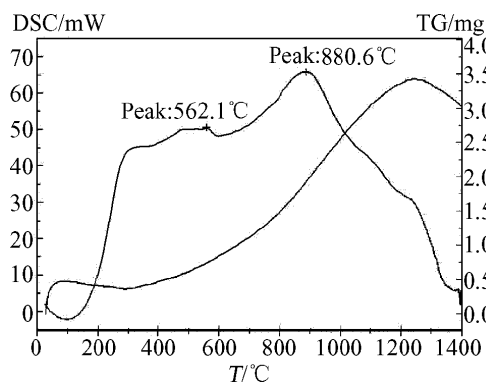
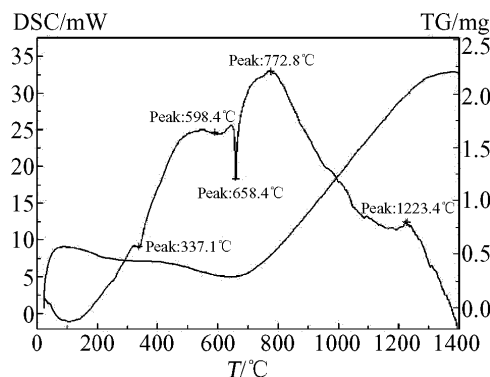
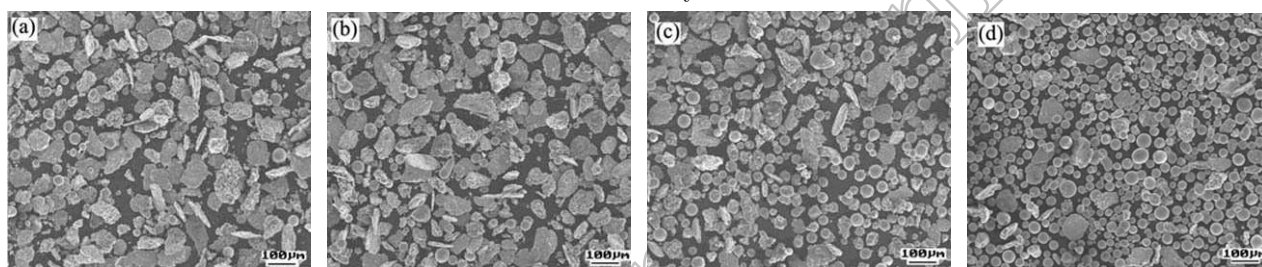
Table 1 Static combustion tests and reactive characteristics of Ti-B₄C-C- $x\text{wt}\%\text{Al}$ systems

Sample	Ti:B ₄ C:C (mole ratio)	Percent of Al/wt%	Adiabatic temperature/K	Reactive time/s
T-1	14:3:5	2	3193	7.0
T-2	14:3:5	4	3193	7.5
T-3	14:3:5	5	3166	6.0
T-4	14:3:5	6	3068	7.5
T-5	14:3:5	8	2810	7.5
T-6	14:3:5	10	2767	8.0
T-7	14:3:5	15	2767	8.0
T-8	14:3:5	20	2767	9.0

对应 TiC_x 的形成^[5], 这是由于喷涂团聚粉中各组分非常细小且混合均匀, 在火焰热作用下发生固态扩散反应的结果。880.6 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰是主放热峰, 随着温度不断升高, 体系中能量不断积累, 至此处满足了引燃体系 SHS 反应的条件, 反应自身的高放热使体系迅速完成反应, 形成 TiC 和 TiB₂。

图 2 为 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系的差热和热重分析曲线。对比图 1 可知, 加入 5wt%Al 后, 反应过程的热效应出现明显差异。首先, 在 337.1 与 598.4 $^{\circ}\text{C}$ 分别出现一个不明显的吸热峰, 这可能是团聚 Al 粉时加入的有机粘接剂受热分解的原因。在 658.4 $^{\circ}\text{C}$ 处出现一个明显的吸热峰, 该温度与 Al 的熔点 (667 $^{\circ}\text{C}$) 十分接近, 应是 Al 的熔化造成。Al 吸热峰之后在 772.8 $^{\circ}\text{C}$ 处, 迅速出现一个强放热峰, 较图 1 的强放热峰位置 (880.6 $^{\circ}\text{C}$) 提前出现, 表明 Al 的加入, 显著降低了体系的起始反应温度, 使反应容易发生, 这对反应火焰喷涂十分有益。曲线中的放热峰, 表明喷涂体系内部发生了放热反应, 772.8 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰对应着生成 TiC 和 TiB₂ 相的主放热反应, 1223.4 $^{\circ}\text{C}$ 的放热峰对应着生成 Al₂O₃ 等其他产物相的副反应。

从失重曲线来看, 均有重量先降低后升高的规律, 失重曲线下降对应着加热初期, 有机粘接剂的受热分解。失重曲线随后上升, 对于图 1, 该阶段对应于 SHS 反应过程; 对于图 2, 该阶段对应于 Al 粉熔化之后和 SHS 反应之初, 表明在 SHS 反应的同时, 发生了金属 Ti、Al 与周围气体 (氮气、氧气) 的反应。对在大气氛围条件下喷涂涂层进行 X 射线衍射分析, 发现有 Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 和 TiO₂ 相, 可验证这一推断。

图1 Ti-B₄C-C 体系的差热与热重分析曲线Fig. 1 DTA and TG curves of Ti-B₄C-C system图2 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系的差热和热重分析曲线Fig. 2 DTA and TG curves of Ti-B₄C-C+5wt%Al system图3 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系淬冷产物的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of water-quenched products of Ti-B₄C-C+5wt%Al system

(a) 60mm; (b) 100mm; (c) 140mm; (d) 180mm

3.3 Al 对水淬冷试验的影响

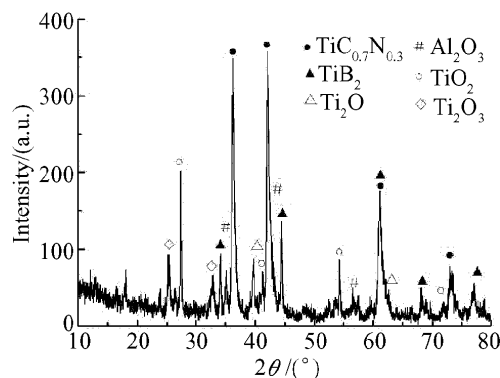
淬冷试验是通过分析淬冷产物的微观组织结构, 来了解燃烧合成反应过程中的结构转变与反应机理^[6]. 图3为 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系在不同喷距下淬冷产物的 SEM 照片. 观察可知产物主要有球形与非球形两类形态, 表明产物飞行过程中仍为熔融陶瓷液滴与未熔陶瓷颗粒, 这与不加 Al 时相同^[7]. 但从球形粒子 (即熔融陶瓷液滴) 出现的位置来看, Ti-B₄C-C+5%Al 体系在 140mm 处即出现大量球状颗粒, 比 Ti-B₄C-C 体系提前了 40mm, 且其自蔓延反应主要发生在 100~180mm 之间, 至 180mm 时, 反应已经基本完成. 说明 Al 能促进体系的 SHS 反应, 降低其发生的临界温度值, 使喷涂团聚粉的 SHS 反应提前发生.

关于 Al 在 TiC 的自蔓延高温合成中的作用的研究较多^[8-10]. 一般认为, 适量 Al 的加入可降低反应的起始温度, 加快燃烧波速. 文献^[10]指出, 不加 Al 时, Ti 和 C 的反应约在 1873K 引发, 而 Al-Ti-C 体系中 Ti 和 C 的反应温度远低于此. 本体系在火焰热作用下, Al 首先熔化, 当反应过程由扩散机制控制时, 原来的固-固扩散变为固-液-固扩散, 因而扩散速度加快; 若反应由 C、B 溶解

于 Ti, 最后析出 TiC-TiB₂ 的溶解析出机制控制, 铝液相的较早出现及铺展流动, 使固态的 Ti 首先溶解于铝液中, 形成铝钛复合熔体, 进而使 C、B 的溶解速度加快, 强化了溶解析出机制, 因而使体系的燃烧波速加快.

3.4 Al 对涂层组织结构与性能的影响

图4是 Ti-B₄C-C+5wt%Al 团聚粉喷涂所得涂层的 XRD 分析结果. 由图可知, 涂层产物主要由 TiC_{0.7}N_{0.3}、TiB₂、Al₂O₃ 陶瓷相和 TiO₂、Ti₂O₃、

图4 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系喷涂涂层的 XRD 图谱Fig. 4 XRD pattern for coatings sprayed with Ti-B₄C-C+5wt%Al system

Ti₂O₃ 等钛的氧化物相组成, 目标产物 TiC 相并未以纯 TiC 相出现, 而是以 TiC_{0.7}N_{0.3} 相存在, 这与不加 Al 时情况相同, 涂层仍为一种复相非均质亚稳结构.

图 5 为不同放大倍数下 Ti-B₄C-C+5wt% Al 体系喷涂所得涂层的 SEM 照片. 从涂层总体形貌(图 5(a)) 看出, 添加铝后的涂层较不加铝的涂层层状结构更为明显, 这表明 Al 的添加能够降低陶瓷熔体粘度, 促进其与基材碰撞后的变形及扁平化. 从图 5(b) 可知, 涂层组织由三部分组成: 一是尺寸在微 - 纳米级呈团簇状分布的组织; 二是尺寸在 1~2μm 之间呈等轴状颗粒分布的组织; 三是黑色不规则孔洞. 对涂层组织进一步放大观察 (见图 5(c)), 并对图中深灰色块状颗粒 (点 A)、长条状黑色颗粒 (点 B) 及灰白色粘结相 (点 C) 分别进行能谱分析. 根据其半定量分析结果 (见表 2), 并结合涂层的 XRD 分析 (图 4), 可以确定图 5(c) 中深灰色块状颗粒为 Ti(C_{0.7}, N_{0.3}), 其平均粒度一般 <2μm. 块状颗粒之间的灰白色组织为以 Al₂O₃ 相为主、且有富 Fe 等杂质相、连接 Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 颗粒的粘结相.

TiB₂ 在涂层中也以两种形式分布: 一种是与 Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 一同构成互相交叉、无层状特征的类共晶组织^[11](见图 5(d)), 每个团簇区域来自一个球形陶瓷液滴, 构成一个共晶体微区. 另一种是以明显的针片状或长条状形式分布在 Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 颗粒中的组织, 如图 5(c) 中的 B 处, 这较 Ti-B₄C-C

体系出现的多. TiC 属于立方晶系, 沿每个方向生长的几率相等, 通常情况下 TiC 的形状为不规则多边形, 而 TiB₂ 属六方晶系, 加入 Al 之后, 更有利于 TiB₂ 沿 C 轴的择优生长, 发育成长条状, 并且 Al 的加入会减少 B₄C 在喷涂飞行中的氧化和 TiB₂ 与基材碰撞后的飞溅.

表 2 图 5(c) 中 A、B、C 点能谱分析结果
Table 2 Results of EDS of point A, B and C in Fig.5(c)

Elem.	Point A		Point B		Point C	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
B	16.8	31.7	42.0	60.8	16.2	36.0
C	15.9	27.1	17.9	23.3	11.4	22.7
N	2.64	3.86	1.43	1.60	0.00	0.00
O	11.3	14.5	2.71	2.63	5.41	8.10
Fe	-	-	-	-	30.4	13.2
Al	-	-	-	-	4.95	4.40
Ti	53.4	22.8	35.9	11.7	31.3	15.6
Total	100	100	100	100	100	100

对比 Ti-B₄C-C 体系和 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系的显微组织, 可以发现, 反应喷涂粉中加入 Al 后, 使涂层的陶瓷相更加细小, 分布均匀, 说明 Al 有细化涂层晶粒的作用, 这与文献 [3] 是一致的. 对涂层组织进行氧元素的面扫描, 发现其分布基本

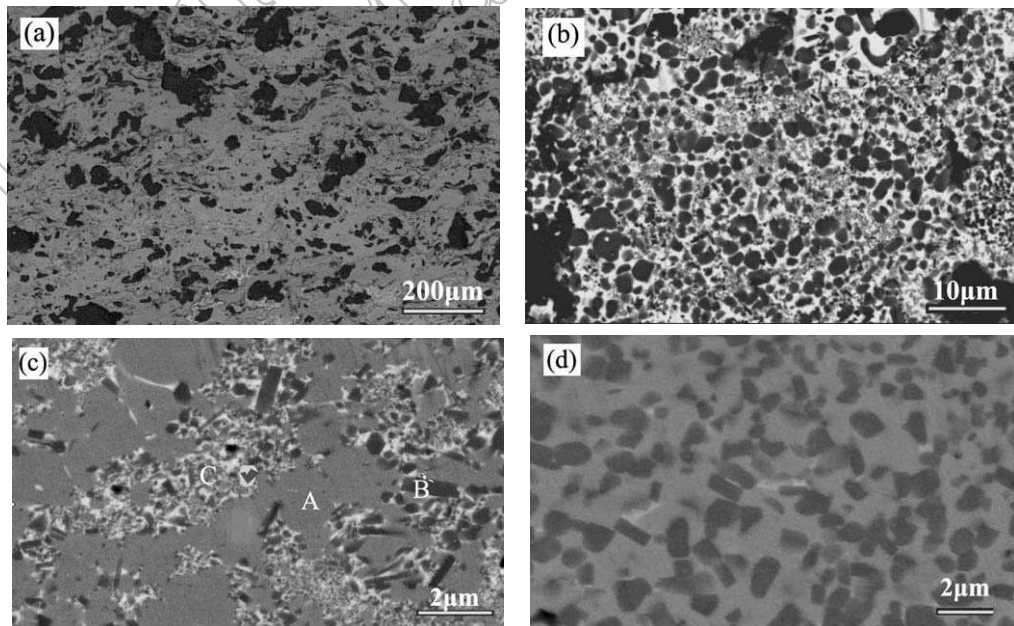


图 5 不同放大倍数下 Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系喷涂所得涂层的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of the coatings sprayed with Ti-B₄C-C+5wt%Al system

为平均分布,结合 XRD 分析结果可知, Ti 的氧化物遍布整个涂层,与其他相混为一体,不易区分.

加 5wt%Al 后使涂层的孔隙率由 25.3% 下降到 23.1%,涂层显微硬度值由 $HV_{0.2}1340$ 提高到 $HV_{0.2}1527$.

4 结论

1. 在 Ti-B₄C-C 体系中加入 5wt%Al,能促进 SHS 反应的进行,降低 SHS 反应发生的临界温度值,使喷涂团聚粉的 SHS 反应提前发生,有益于提高涂层性能.

2. Ti-B₄C-C+5wt%Al 体系喷涂所得涂层是一种复相非均质层状亚稳结构,层状结构特征比不加 Al 时明显,涂层由 TiC_{0.7}N_{0.3}、TiB₂、Al₂O₃ 陶瓷相和钛的氧化物相及气孔组成.涂层组织可分为三类: TiB₂ 尺度在微-纳米级呈团簇状分布的由 Ti(C_{0.7}, N_{0.3})+TiB₂ 构成的共晶体; Ti(C_{0.7}, N_{0.3}) 呈块状颗粒、尺寸在 1~2 μ m、其间分布着针状或长条状 TiB₂ 的组织;黑色不规则气孔.

3. Ti-B₄C-C 体系加入 5wt%Al 后,涂层中目标

产物相数量增多,组织细化,涂层的孔隙率下降,显微硬度值提高.

参考文献

- [1] 王建江,杜心康,陆大勤,等.稀有金属材料与工程, 2005, **34** (增 1): 519-522.
- [2] WANG Jian-jiang, DU Xin-kang, LU Da-qin, et al. *Cailiao Rechuli Xuebao*, 2004, **25** (5): 981-983.
- [3] Wang H Y, Jiang Q C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **366**: 9-12.
- [4] 黄继华,刘长松,党全坤,等.粉末冶金技术, 2002, **20** (4): 219-222.
- [5] 刘长松.北京科技大学博士学位论文, 2000. 76-78.
- [6] Rogachev A S, Mukasyan A S, Merzhanov A G. *Dokl. Phys. Chem*, 1987, **297**: 1240-1243.
- [7] 王建江,付永信,杜心康,等.热加工工艺, 2006, **35** (3): 4-7.
- [8] 胡宪正,于金.铸造, 2003, **52** (4): 243-245.
- [9] Hwang Chyi-Ching. *Journal of Material Science*, 2004, **39**: 2073-2080.
- [10] 孙晓冬,梅炳初,袁润章 (SUN Xiao-Dong, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1997, **25** (5): 579-582.
- [11] 斯温 MV 主编,郭景坤译.陶瓷的结构与性能.北京:科学出版社, 1998. 172-175.