

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710177702.7

[51] Int. Cl.

C23C 4/06 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月26日

[11] 公开号 CN 101148749A

[22] 申请日 2007.11.20

[21] 申请号 200710177702.7

[71] 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

[72] 发明人 黄继华 王海涛 徐俊龙 朱警雷

殷常峰 张 华 程东海

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

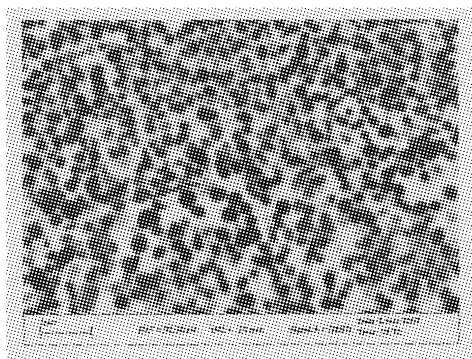
[54] 发明名称

一种 Ti - Fe - Ni - C 系反应热喷涂复合粉末及其制备工艺

[57] 摘要

本发明是一种 Ti - Fe - Ni - C 系反应热喷涂复合粉末及其制备工艺, 利用该复合粉末可制备性能优异的 TiC/Fe - Ni 合金复合涂层。复合粉末中镍含量占铁、镍总含量的质量百分比为 32% ~ 45%, 喷涂后的涂层以 Fe - Ni 合金作为粘结相具有以下优点: ①Fe - Ni 合金与 TiC 的热膨胀系数接近, 涂层应力小、孔隙率低、结合强度高; ②Fe - Ni 合金的高温耐蚀抗氧化性和 TiC 的高温耐磨稳定性均很优异, 涂层可具有良好的高温耐磨耐蚀性能; ③Fe - Ni 合金对 TiC 润湿性好, 可减少涂层中聚集长大的 TiC 颗粒。复合粉末在制备过程中采用蔗糖作为碳的前驱体, 通过控制蔗糖碳化热分解工艺可制备 Ti、C 含量高达 70wt% 以上的复合粉末, 粉末喷涂后所得涂层中 TiC 增强相含量可大幅提高, 为反应

热喷涂复合粉末体系的设计, 涂层性能的进一步提高奠定了基础。



1、一种 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末，其特征在于：以 TiFe 粉、Ti 粉、Fe 粉、Ni 粉为原料，蔗糖为碳的前驱体；复合粉末中镍含量占铁、镍总含量的质量百分比为 32%~45%；复合粉末的成分组成按质量百分比计，Ti:15%~60%；Fe: 15%~50%；Ni: 10%~30%；C: 4%~15%。

2、制备 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末的工艺，包括原料粉末粒度，混料烘干，碳化过程中的装料厚度、保温温度和时间、升温速率，其特征在于：

1) 利用蔗糖作为碳的前驱体，TiFe 粉 (2~10 μm)、Ti 粉 (2~10 μm)、Ni 粉(2~5 μm)、Fe 粉(2~5 μm)和蔗糖按配比混合湿磨，蔗糖的质量百分比为 10%~35%；

2) 将混合均匀的浆料在 45~60℃ 范围内烘干 4~12 小时；

3) 将浆料烘干后的块状混合粉末装入氮气保护的热处理炉中，装料厚度为 2~10cm；

4) 采用三个保温阶段使蔗糖碳化热分解：200 ~250 °C保温 1~2 小时；300°C 保温 0.5~1 小时；350°C保温 0.5~1 小时；

5)采用不同的加热速率升温至各保温阶段：以 10~15°C/min 的加热速率升温至 200 ~ 250 °C；以 7~10°C/min 的加热速率升温至 300°C；以 4~7°C/min 的加热速率升温至 350 °C。

一种 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末及其制备工艺

技术领域

本发明属于金属材料领域，特别涉及一种 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末及其制备工艺，用于 TiC/Fe-Ni 合金复合涂层。

背景技术

陶瓷/金属复合涂层，尤其是碳化物/金属复合涂层具有优异的耐磨性能，在冶金、能源、石油化工、汽车、航空航天等民用和国防工业领域具有广泛的用途。研究和发优质、高效、低成本的陶瓷/金属复合涂层制备技术一直是近年来耐磨材料和表面工程领域最活跃的研究课题之一。陶瓷/金属复合涂层的性能主要与增强相、粘结相和涂层制备工艺有关。

在增强相方面，与传统陶瓷/金属复合涂层中常用的 WC 和 Cr_3C_2 陶瓷相相比，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，通过对粘结相金属（合金）进行设计，还可以使涂层兼备耐高温、耐腐蚀、耐磨损等性能，具有更高的应用价值和更广泛的应用前景。

在粘结相方面，单质金属或合金，例如 Co、Fe、Ni、Ni-Cr、Fe-Cr-Al 和 Fe-Al 等，是目前陶瓷/金属复合涂层中普遍使用的粘结相，但它们并不能满足涂层对于粘结相性能的更高要求：1) 陶瓷/金属复合涂层粘结相的热膨胀系数应与陶瓷增强相接近，否则会产生两方面的影响：一方面，沉积涂层时金属粘接相与陶瓷增强相产生的体积收缩差距较大，导致界面之间会产生微小裂纹，涂层残余应力大，孔隙率增加，涂层内部结合强度和耐磨耐腐蚀性能下降；另一方面，冷却过程中涂层整体产生的体积收缩较大，与喷涂基板间可能因热应力而产生裂纹，甚至脱落，因而涂层与基体的结合强度会显著降低，且不能制备较厚的涂层。2) 耐磨和高温性能是陶瓷/金属复合涂层的重要性能指标，这就要求涂层粘结相具有良好的耐磨性和高温抗氧化抗腐蚀性，否则涂层在实际应用中粘结相易于先被破坏，导致陶瓷相的脱落，整个涂层失效。目前， $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni-Cr}$ 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe-Cr-Al}$ 等是常用的高温耐磨涂层，但 Cr_3C_2 在较高温度下就会脱碳，限制了涂层在更高温度下的使用。3) 粘结相对陶瓷相要具有良好的润湿性，陶瓷相颗粒才不易于聚集长大，增强相才可均匀分布并显著延长涂层的使用寿命。粘结相问题成为制约陶瓷/金属复合涂层性能提高的瓶颈，研究自身具有良好耐磨耐高温性能，且与陶瓷相热匹配良好的粘结相，可有效拓宽陶瓷/金属复合涂层的应用前景。

在涂层的制备工艺方面,热喷涂技术是高效制备陶瓷/金属复合涂层的重要方法。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。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。与传统热喷涂技术相比,反应热喷涂技术具有如下特点:1)可利用喷涂过程中组元间的反应放热大幅度提高喷涂微粒的温度,降低涂层孔隙率,改善涂层与粘结相的结合;2)涂层材料(陶瓷相和金属粘结相)由喷涂原材料组元间的反应原位合成,陶瓷相颗粒细小(可达纳米级)、分布均匀且界面洁净,有利于改善涂层的组织结构;3)由于喷涂过程中喷涂材料自身有反应放热,且硬质相为原位反应合成,可大大降低喷涂过程对热源的依赖程度,使得应用普通火焰喷涂就可以获得优质的陶瓷/金属复合涂层;4)涂层材料系利用廉价的原材料原位反应合成,可大幅度降低成本等。反应热喷涂克服了传统热喷涂陶瓷/金属复合涂层工艺的缺点,在制备陶瓷/金属复合涂层方面具有不可比拟的优势。同时由于钛与碳反应合成 TiC 伴随着大量的放热(43.85 千卡/摩尔)、合成相单一,且原位合成 TiC 可以在一定程度上降低对粘结相金属(合金)的润湿性要求,因此, TiC/金属复合涂层被认为是适合于反应热喷涂的最典型涂层之一,而反应热喷涂也被认为是获得优质 TiC/金属复合涂层最有潜力的方法。

但是,无论从反应热喷涂的原理来分析,还是从现有研究的实际效果来看,喷涂粉末的制粒技术是获得高质量反应热喷涂涂层的关键。目前,国内外在反应热喷涂 TiC/金属等复合涂层时所采用的粉末制粒方法都是添加化学粘结剂制粒,在高温、高速焰流作用下反应组元颗粒容易分离,造成体系反应不完全,涂层质量较差且不够稳定。如何通过制粉确保反应组元间充分反应一直是粉末反应热喷涂技术领域的一个难题。

针对反应热喷涂复合粉末的制备问题,“Study of TiC/Fe metal ceramic composite coating by reactive flame spray”(中国有色金属学报,2004,Vol(14)8,p1389~1393)提出利用沥青作为碳的前驱体制备原料粉末结合强度较高的 Ti-Fe-C 系反应热喷涂复合粉末,可有效的解决喷涂过程中原料粉末(反应组元颗粒)分离的问题,制备出具有良好耐磨性的 TiC /Fe 复合涂层。但由于沥青成分复杂,碳化温度高(约 600 °C),不利于高温条件下易氧化的合金元素的加入,不适合制备合金元素较多的复合涂层,这将影响涂层的成分设计和产品种类的拓宽。

本课题组在“一种钛-镍-碳系反应喷涂复合粉末及其制备工艺”(专利公开号:CN

1614072A)中,提出了蔗糖作为碳的前驱体制备 Ti-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末。蔗糖碳化热分解温度低、易于合金元素的加入,成分简单、碳化过程中污染小,制备的复合粉末结合强度高。但是,蔗糖中含有氧元素,在复合粉末制备过程中蔗糖碳化热分解释放出的 O 元素易于与粉末中的 Ti 发生氧化放热反应而引发 Ti 和 C 的反应,在复合粉末中生成 TiC 和钛的氧化物杂质。目前的碳化工艺只能制备 Ti、C 元素的总含量小于 53wt% 的复合粉末,否则由于混合粉末中蔗糖含量过高,碳化过程中氧化放热反应无法避免。低 Ti、C 含量的复合粉末喷涂后沉积所得的涂层中 TiC 增强相含量较少,远小于常用 WC/Co 耐磨涂层 90%左右的陶瓷相体积比,涂层的耐磨性不高。原有碳化工艺极大的限制了以蔗糖为前驱体制备反应热喷涂复合粉末的体系成分设计,不利于使用该粉末所制备涂层的性能提高。

发明内容

本发明目的是研制一种用于光盘激光读取头的高性能合金悬丝。提高灵敏度,进一步增强循迹特性。

一种 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末及其制备工艺,主要包括两个方面:

(1) 首先是 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末,其特征在于:以 TiFe 粉、Ti 粉、Fe 粉、Ni 粉为原料,蔗糖为碳的前驱体;复合粉末中的镍含量占铁、镍总含量的质量百分比为 32%~45%;复合粉末的成分组成按质量百分比计,Ti:15%~60%;Fe: 15%~50%; Ni: 10%~30%; C: 4%~15%。

(2) 其次是制备 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末的工艺,包括原料粉末粒度,混料烘干,碳化过程中的装料厚度、保温温度和时间、升温速率等,其特征在于:1) 利用蔗糖作为碳的前驱体,TiFe 粉(2~10 μ m)、Ti 粉(2~10 μ m)、Ni 粉(2~5 μ m)、Fe 粉(2~5 μ m)和蔗糖按配比混合湿磨,蔗糖的质量百分比为 10%~35%; 2) 将混合均匀的浆料在 45~60 $^{\circ}$ C 范围内烘干 4~12 小时; 3) 将浆料烘干后的块状混合粉末装入氮气保护的热处理炉中,装料厚度为 2~10cm; 4) 采用三个保温阶段使蔗糖碳化热分解: 200 ~250 $^{\circ}$ C 保温 1~2 小时; 300 $^{\circ}$ C 保温 0.5~1 小时; 350 $^{\circ}$ C 保温 0.5~1 小时。5) 采用不同的加热速率升温至各保温阶段: 以 10~15 $^{\circ}$ C/min 的加热速率升温至 200 ~250 $^{\circ}$ C; 以 7~10 $^{\circ}$ C/min 的加热速率升温至 300 $^{\circ}$ C; 以 4~7 $^{\circ}$ C/min 的加热速率升温至 350 $^{\circ}$ C。

本 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末的主要特点就在于设计粉末成分使喷涂后所得涂层为 TiC/Fe-Ni 合金复合涂层,以期满足陶瓷/金属复合涂层对粘结相性能的要求。试验研究表明: 1) 本 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末喷涂后的涂层粘结相为 Fe-Ni 合金。一方面 Fe-Ni 合金与 TiC 陶瓷增强相的热膨胀系数相差很小,沉积涂层时金属粘接相与陶瓷增

强相的热匹配性较好,两相收缩均匀、界面缩孔少、残余应力小,涂层致密、孔隙率低、内部结合强度和耐磨耐蚀性能提高;另一方面,Fe-Ni合金具有低的热膨胀系数,在喷涂冷却过程中涂层整体产生的体积收缩很小,涂层与喷涂基体间热应力小、结合强度高,能够制备较厚的涂层。2)复合粉末喷涂后的涂层材料中,TiC陶瓷相摩擦系数小、耐磨性好、高温稳定性明显优于WC和 Cr_3C_2 陶瓷相,同时Fe-Ni合金粘结相也具有良好的高温耐磨、抗氧化和抗腐蚀性能,TiC/Fe-Ni合金复合涂层的高温性能必然优于一般的高温耐磨耐蚀涂层。3)复合粉末喷涂过程中Fe-Ni合金对TiC陶瓷相润湿性好,TiC颗粒不易聚集长大,可明显减少较大颗粒TiC团聚物的出现。所制备TiC/Fe-Ni合金复合涂层中TiC分布均匀且存在大量弥散分布的细小TiC颗粒,极大的提高了涂层的耐磨性能。

原有以蔗糖为碳的前驱体制备反应热喷涂粉末的碳化工艺不能制备高Ti、C含量的复合粉末,究其原因:当混合粉末中蔗糖含量较高时,如果工艺条件不能有效控制蔗糖碳化热分解的速率并保障分解产物充分的逸散,混合粉末中聚集一定量的氧元素后就必然会引发氧化放热反应。本发明在制备Ti-Fe-Ni-C系反应热喷涂复合粉末时,对原有碳化工艺过程进行了重大改进:1)严格控制装料厚度在2~10cm之间。2)采用三个保温阶段:200~250℃保温1~2小时;300℃保温0.5~1小时;350℃保温0.5~1小时。3)采用不同的加热速率升温至各保温阶段:以10~15℃/min的加热速率升温至200~250℃;再以7~10℃/min的加热速率升温至300℃;最后以4~7℃/min的加热速率升温至350℃。4)蔗糖的碳化热分解过程都在氮气保护下完成,与原有工艺采用氩气保护相比,降低了成本。碳化完成后,所得多孔块状固体随炉冷却并将其破碎、筛分,制备出要求粒度的反应热喷涂复合粉末。

试验证明:改进后的碳化工艺可制备Ti、C含量高于70wt%以上的复合粉末,粉末喷涂后所得涂层中TiC增强相含量可大幅提高,涂层耐磨性增长显著。碳化工艺的改进为反应热喷涂复合粉末体系的设计,涂层性能的进一步提高奠定了基础。

与现有技术相比,本发明的优点在于:

1、制备的Ti-Fe-Ni-C系反应热喷涂复合粉末,在原料粉末周围形成碳包覆结构,使原料粉末与碳的粘结强度高,在喷涂过程中不易分离,有利于反应的完成。

2、改进后的碳化工艺可制备Ti、C含量较高的反应热喷涂复合粉末,喷涂后TiC/金属复合涂层中TiC增强相含量可达70wt%以上。

3、Ti-Fe-Ni-C系反应热喷涂复合粉末喷涂后的涂层粘结相为热膨胀系数很小的Fe-Ni合金,涂层残余应力小、孔隙率低、涂层内部以及涂层与喷涂基体的结合强度高;Fe-Ni合金与TiC润湿行为较好,减少了较大颗粒TiC团聚物的出现,涂层组织均匀。

4、利用复合粉末制备的 TiC/Fe-Ni 合金复合涂层中 Fe-Ni 合金的高温耐蚀抗氧化性和 TiC 的高温耐磨稳定性均很优异，涂层可具有良好的高温耐磨耐蚀性能。

附图说明

图 1 为 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末结构照片。

图 2 为 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末 XRD 图谱。

图 3 为利用等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层背散射形貌。

图 4 为利用等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层中均匀分布的细小 TiC 颗粒照片。

图 5 为利用等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层的 XRD 图谱。

从图 1 (Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末结构照片) 中可以看到制备的反应热喷涂复合粉末形成了碳包覆在细小原料粉末周围的包覆结构，原料粉末与碳的粘结强度高，在喷涂过程中不易分离，有利于反应的完成；从图 2 (Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末 XRD 图谱) 可以看到，采用蔗糖作为前驱体，改进后的碳化工艺制备的复合粉末中不含有任何其它杂质；从图 3 (等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层背散射形貌) 可以看到，所获涂层具有典型的热喷涂片层结构，涂层中 TiC 聚集片层较少，组织均匀；图 4 为等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层中均匀分布的细小 TiC 颗粒照片，Fe-Ni 合金对 TiC 润湿性好、结合紧密，TiC 分布均匀；图 5 为等离子喷涂制备的 TiC/Fe-Ni 复合涂层的 XRD 图谱，所获涂层成分简单，只由 TiC 和 (Fe-Ni) 两相组成，无其它杂质相生成。

具体实施方式

本发明所采用的原料粉末是 TiFe 粉、Ti 粉、Ni 粉、Fe 粉和蔗糖，所制备的 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末成分如表 1 所示，其具体工艺流程为：

1) TiFe 粉 (2~10 μm)、Ti 粉 (2~10 μm)、Ni 粉 (2~5 μm)、Fe 粉 (2~5 μm) 和蔗糖按配比混合；

2) 混合后的原料粉末在球磨机上湿磨 24~72 小时，所用钢球与原料混合物的体积比为 4:1，球磨机转速为 120rpm，球磨介质是酒精；

3) 将球磨后混合均匀的浆料在 45~60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内烘干 4~12 小时；

4) 将浆料烘干后的块状混合粉末放入氮气保护的热处理炉中，装料厚度为 2~10cm；

5) 先通入氮气保护 5~10 分钟，流量为 5~15ml/min，然后会再开始加热；

6) 先以 10~15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1~2 小时，再以 7~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保温 0.5~1 小时，最后以 4~7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 350 $^{\circ}\text{C}$ 保温 0.5~1 小时；

7) 停止加热，随炉冷却，在氮气保护下降温至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，关闭氮气，待至室温后取出块

状的复合粉末；

8) 将碳化后得到的多孔块状固体进行破碎、筛分，制备出要求粒度的反应热喷涂复合粉末。

表 1 给出了利用本发明制备的 Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末通过等离子喷涂沉积 TiC/Fe-Ni 合金复合涂层的几个优选实施例：

表 1

优选实施例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
Ti-Fe-Ni-C 系反应热喷涂复合粉末成分	Ti 的质量百分比(%)	17.96	33.60	47.82	56.00	33.60	33.60	33.60
	Fe 的质量百分比(%)	49.63	37.12	25.75	19.20	39.44	33.64	31.90
	Ni 的质量百分比(%)	27.92	20.88	14.48	10.80	18.56	24.36	26.10
	C 的质量百分比(%)	4.49	8.40	11.95	14.00	8.40	8.40	8.40
蔗糖加入的质量百分比(%)		12.50	21.70	29.09	32.97	21.70	21.70	21.70
涂层粘结相		Fe36Ni	Fe36Ni	Fe36Ni	Fe36Ni	Fe32Ni	Fe42Ni	Fe45Ni
涂层硬度(HR15N)		73.20	89.50	93.40	102.50	91.00	88.20	87.30
涂层结合强度(均从胶层断裂)		>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)	>62.31 (MPa)
涂层孔隙率(%)		1.10	1.40	1.60	1.90	1.20	1.60	2.1
涂层相对耐磨性(与常规 Ni60 涂层比较)(倍)		4.20	7.90	12.00	14.60	9.00	7.80	7.30

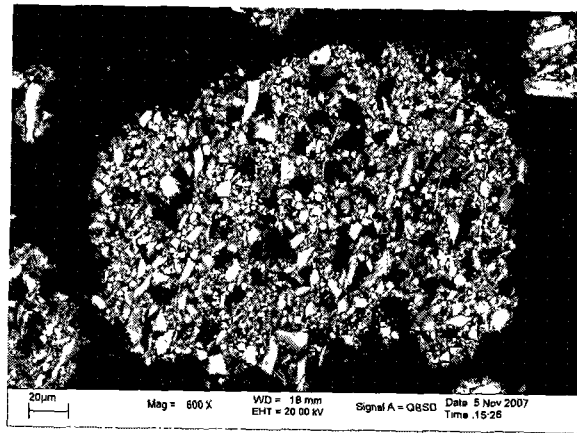


图 1

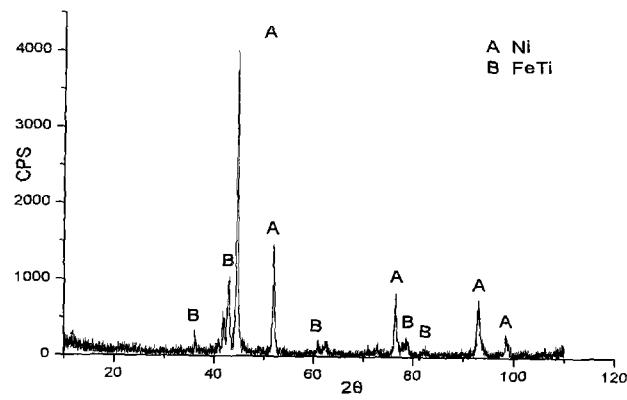


图 2

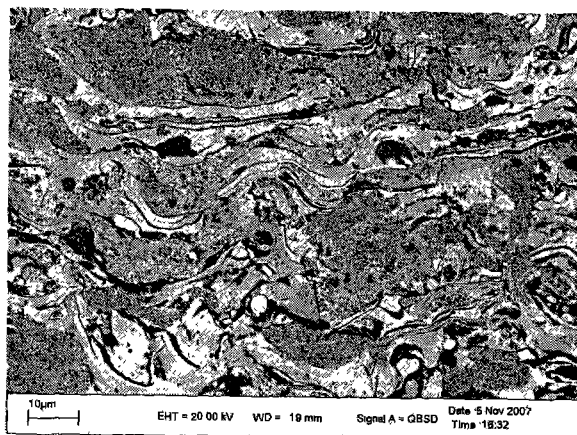


图 3

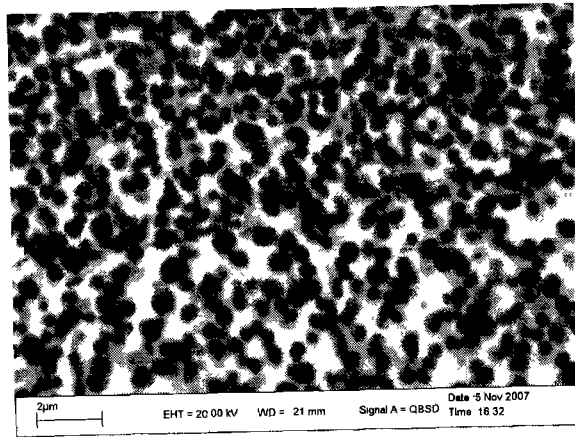


图 4

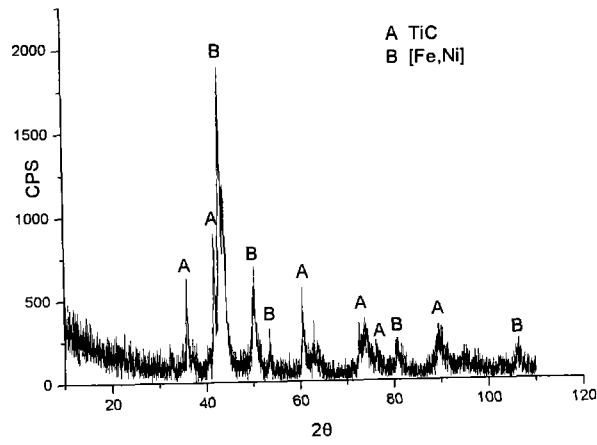


图 5