

高温反应合成金属-陶瓷复合涂层技术的研究现状

王泽华, 王长浩, 周泽华, 江少群

(淮海大学 力学与材料学院, 南京 210098)

[摘要] 高温反应合成涂层是一种新型的金属-陶瓷复合涂层制备方法。介绍了高温反应合成的基本原理以及几种高温反应合成涂层制备技术,包括 SHS 离心铸造涂层、SHS 熔铸涂层、反应铸渗涂层、气相传输涂层、反应热喷涂涂层。分析了不同涂层的工艺过程、工艺特点、性能以及优缺点,提出了高温反应合成涂层技术存在的问题,展望了研究发展方向。

[关键词] 高温反应合成; 金属-陶瓷涂层; 制备工艺

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0115-05

A Survey on Technology of High-temperature Reactive Synthesis M/C Composite Coating

WANG Ze-hua, WANG Chang-hao, ZHOU Ze-hua, JIANG Shao-qun

(College of Mechanics and Materials, Hehai University, Nanjing 210098, China)

[Abstract] High temperature reactive synthesis is a new way to produce metal/ceramic composite coating. The principle of high temperature reactive synthesis and some technologies of high temperature reactive synthesis coating were introduced, including SHS-centrifugal process coating, SHS melt-casting coating, reactive casting infiltration coating, gas-transport coating and reactive thermal spraying coating. Not only the manufacture process, properties and characteristics were analyzed, but also the main problems were put forward and the trend of development was expected.

[Key words] high temperature reactive synthesis; M/C coating; manufacture process

随着科学技术的发展,单一金属材料难以满足一些特定场合的使用要求,复合材料在一定程度上解决了这个难题。陶瓷材料具有高的耐磨性、耐腐蚀性和良好的保温、绝缘性能,金属材料具有良好的热导率、韧性及延展性等。在金属表面制备陶瓷涂层^[1],将两者结合起来,可使材料兼具陶瓷与金属的优点。

目前在金属表面制备陶瓷涂层的方法很多,如等离子喷涂技术、磁控溅射法和气相沉积法等。这些方法的缺点是工艺设备较复杂,且生产成本低^[2]。自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis,简称 SHS)技术是利用外部能量诱发局部化学反应,利用化学反应自身放热制备材料^[3],常用于合成高温、难熔、耐磨材料,并具有能耗低、设备要求低、工艺简单、产物纯度高等特点^[4],可以用于制备金属表面的陶瓷涂层。反应热喷涂技术是利用传统的热喷涂设备,采用高放热反应体系作为喷涂的原始材料,粉末在喷涂过程中熔化、反应,从而在基体表面形成特定的涂层。文中主要介绍自蔓延高温合成技术和反应热喷涂

技术在金属表面制备特定涂层的研究现状和存在的主要问题。

1 研究进展

金属基陶瓷涂层具有优异的耐磨性能和耐腐蚀性能,发展迅速,且衍生了很多制备方法。高温反应合成涂层制备技术主要有以下几种:SHS 离心铸造涂层、SHS 熔铸涂层、反应铸渗涂层、气相传输涂层和反应等离子喷涂技术等。

1.1 SHS 离心铸造涂层

将装有高放热 SHS 体系反应物粉末的钢管装在离心机上,使其旋转,点燃反应物粉末,SHS 反应放出大量热,产生熔体。熔体由于密度不同,在离心力作用下将发生分层,密度小的陶瓷熔体处于工件内表面,形成内衬陶瓷涂层,密度大的金属熔体处于涂层底部与钢管熔焊在一起作为过渡层。这种将 SHS 技术与离心铸造技术相结合的技术就是 SHS 离心铸造技术。

[收稿日期] 2012-01-13; **[修回日期]** 2012-02-13

[作者简介] 王泽华(1960—),男,江苏常州人,教授,主要研究方向为金属材料及其防护技术。

该技术始于 1967 年前苏联科学院化学物理研究所,之后传到美国、日本等国家。美、日的科技人员对该工艺进行了细致的研究,日本学者小田原修于 1981 年采用自蔓延铝热离心铸造技术,制备出了应用于运输铝液和地下热水的陶瓷内衬复合钢管^[5]。我国对该技术的研究起步较晚,但发展迅速,北京科技大学、石家庄军械工程学院等多家单位均开展了对该技术的研究,并被列入“863 新材料计划”,实现了内径 ≤ 600 mm、长度 ≤ 6 m 钢管的内衬陶瓷涂覆^[6]。该技术适用于制备直管件涂层,但尚不能直接制备弯管、三通、异形管件内衬涂层。采用重力分离 SHS 法可以制备弯管、渐缩管等异形管件内衬涂层,但只适用于直径 ≤ 100 mm 的小口径管件^[6]。图 1 为 SHS 离心铸造陶瓷涂层示意图。

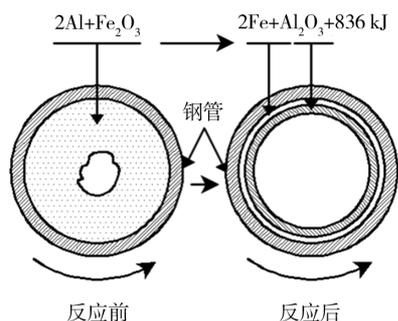


图 1 SHS 离心铸造涂层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SHS-centrifugal process coating

离心力和添加剂是影响 SHS 离心铸造涂层致密度、组织结构和性能最重要的工艺参数。离心力过大,陶瓷层与金属层之间会形成间隙,降低复合管的剪切强度,甚至导致裂纹的产生;离心力过小,陶瓷与金属来不及分离便凝固。因此,应根据产品的应用场合确定合适的离心力,以获得相分离程度和密度不同的产物,小田原修通过试验认为离心力最好控制在 $50 \sim 200 \text{ g}$ 之间^[7]。添加剂可以降低产物的熔点,延长产物在液态的停留时间,提高产物的致密度,改善陶瓷的韧性,减少裂纹。徐佰明等^[8]研究了 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 对工业用陶瓷管铝热剂(由 Fe_2O_3 、Al 和少量 CaSiO_3 组成)体系 SHS 离心铸造涂层的影响,结果表明: ZrO_2 或 Al_2O_3 的加入可以改变陶瓷层的组织结构,使 Al_2O_3 从树枝晶变为等轴晶;而 SiO_2 的加入使 Al_2O_3 枝晶间隙形成网状 Ca_2Si 化合物,提高了陶瓷层的硬度。 ZrO_2 可以显著改善陶瓷涂层的韧性, SiO_2 次之,而 Al_2O_3 则降低了陶瓷层的断裂韧性。

为了延长熔融产物的停留时间,改善涂层致密度和组织,在工艺上可对钢管进行预热。稀土元素在铝合金熔炼过程中有着净化金属液、细化晶粒等作用,为了改善 SHS 涂层的质量,可以研究稀土元素对 SHS

离心陶瓷涂层性能的影响,但这方面的研究目前很少,可以在以后的试验中进行研究验证。

1.2 SHS 熔铸涂层

将高放热体系原料置于基体表面,之后点火,高放热反应体系间发生强烈化学反应,放出高热量,反应过程中燃烧温度超过反应产物熔点,使反应产物处于熔融状态,冷却后在基体上得到 SHS 熔铸涂层。

图 2 是制备 SHS 熔铸涂层的装置示意图。熔铸涂层制备的主要影响因素有 SHS 反应物的燃烧温度、产物的熔化量以及基体的厚度。适当的基体厚度对于获得高质量的涂层十分重要,SHS 反应物燃烧时,如基体过薄,则基体会被熔化;如基体过厚,吸收反应热量过多,涂层与基体结合不好。

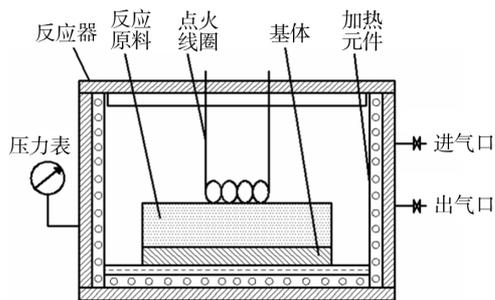


图 2 SHS 熔铸涂层装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of SHS melt-casting coating

另外,适当提高预热温度和压力,可使反应体系燃烧温度提高,且高的压力可以提高涂层的致密性^[9]。中科院兰州化学物理研究所^[10]利用 SHS 熔铸技术,在 5 MPa 氩气气氛、基体预热到 523 K 的条件下,在钢表面制备了 $\text{Ni}_3\text{Si}-\text{Cr}_7\text{C}_3$ 复合涂层,显微硬度达到 900 HV ,涂层与基体结合良好,具有优异的耐磨性能与耐腐蚀性能。宋亚林等^[11]研究了超重力对自蔓延高温合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (4Y) 复合陶瓷凝固组织的影响,随着超重力的增加,陶瓷共晶团从胞状转化为棒状,共晶团细化,体积分数与长径比有所增加,陶瓷的相对密度显著提高,弯曲强度增大,分布于共晶团边界上的 ZrO_2 四方相细化、球化,陶瓷的断裂韧性提高。采用梯度复合涂层也有利于改善涂层与基体的结合^[12],因而在预制胚的制备过程中,可以采用多层不同体系叠加的设计方法,比如与基体接触的底层,可以采用产物与基体润湿性较好的体系作为粘结相生成及反应浸湿层,中间层可以采用增强相反反应生成层,表层可以采用热量补充及修饰层。另外,准热等静压^[13]、离心力场^[7]也可以增加陶瓷的致密度。

在工业应用中,板材和平面工件的耐磨涂层应用范围很广,但板材和平面工件自蔓延高温合成涂层缺少束缚力,体系热量损失大,使得涂层制备极其困难。

SHS 熔铸涂层目前存在的主要问题是涂层的孔隙率过高,与基体结合不好。

1.3 反应铸渗涂层

反应铸渗工艺是将能产生反应形成表面硬化耐磨层的物质粘附或涂刷在铸型的特定表面上,利用浇注金属液的热量激发反应,形成耐磨硬化层。反应铸渗涂层的显著特点是陶瓷相在溶液内生成,避免了表面污染以及氧化,改善了涂层与基体的结合。铸件与表面硬化层同时获得,可用于制备复杂形状的零件,工艺简单,成本也较低。图 3 是反应铸渗涂层制备原理图。

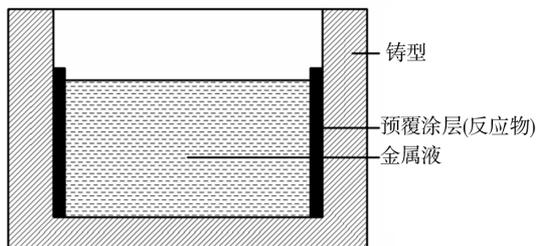


图 3 反应铸渗涂层制备原理

Fig. 3 Schematic diagram of reactive casting infiltration coating

预制胚内部存在一定数量的孔隙,另外,预制胚制备中会使用一些溶剂或粘结剂,浇注反应过程中会产生气体,气体在整个铸渗过程之中难以溢出,铸渗涂层的致密度往往比较低。研究表明,适当降低预制胚的密实度,将预制胚预先进行脱水处理,在保证预制胚能够被点燃的情况下适当提高浇注液的温度,在预制块中加入低熔点金属稀释剂,都有利于复合陶瓷涂层的形成。严有为等^[14]采用反应铸渗技术制备 TiC-Fe 梯度复合涂层,解决了涂层与基体的结合问题。相对密度为 50% 的预制胚,浇注液温度由 1 550 °C 提高到 1 650 °C,涂层与基体的结合质量提高;相对密度为 30% 的预制胚制备的涂层,其与基体的结合质量优于相对密度 70% 预制胚制备的涂层。另外,在预制胚中加入 5% (质量分数) 的某低熔点稀释剂时,不仅可以减小涂层中 TiC 颗粒的尺寸,而且有利于梯度复合界面的形成。

1.4 气相传输涂层

气相传输涂层的制备工艺过程为:采用适当气体作为载体,把反应原料输运到工件表面并发生化学反应,反应物沉积在工件表面,从而形成涂层^[15]。目前可制备的涂层厚度为 5~250 μm^[16]。该工艺可制备硼化物、硅化物、氮化物、纯金属以及金属间化合物等涂层,能够提高金属、多孔烧结材料、硬质合金工具、陶瓷、石墨等的耐磨性、耐腐蚀性和耐高温性。

气相传输涂层制备的原理如图 4 所示^[17]。在反应室中,将工件置于可发生燃烧反应的物料 A(s)和物

料 B(s)中,通入气体传输介质 G(g,一般为卤素或者卤化物),以蔓延或热爆方式点燃反应体系,在低温区, A, B 和 G 生成 AG_m 和 BG_k ;在高温区,发生逆反应, AG_m 和 BG_k 分解出 A 和 B, A 和 B 在工件表面反应生成产物 C(s)。

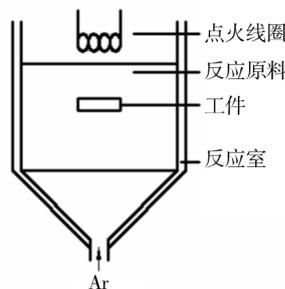


图 4 气相传输涂层制备示意

Fig. 4 Schematic diagram of gas-transport coating

对于不同的反应物料,载气不同。例如,氢气可以传输碳,卤素气体可以作为金属的载体^[3]。在燃烧反应结束后,反应室的冷却速度存在最佳值,在此冷速下可制得最大厚度的涂层。反应室中若温度梯度过小,涂层不能合成;冷速过大,将抑制涂层生长。

气相传输涂层制备技术将自蔓延高温合成和气体传输反应结合起来,自蔓延高温合成产生的高温促进涂层的后续反应,从而使涂层和基体形成良好的结合^[18]。该工艺设备较简单,耗时短,产量高,能耗低,同时由于载气可将反应物料传输到工件的各个表面,使得在复杂形状工件表面制备薄的涂层变得容易,而且气相传输过程也容易控制。该工艺的缺点是反应常常需要高温,这就要求涂层材料和基体材料的热膨胀系数不能相差太大,否则从高温降至室温时,涂层与基体之间将产生很大的热应力,导致结合变差,甚至产生剥离。目前应用比较广泛的就是在钢和硬质合金表面制备 Al_2O_3 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, SiC, TiN, FeB, Ni_3Al 等涂层^[17,19]。

气相传输涂层具有许多优点,但由于俄罗斯科学家对关键技术保密,妨碍了气相传输涂层的推广应用。另外,对于涂层形成过程中的物质传输机理、输运介质的选择等方面的研究也不够充分。

1.5 反应热喷涂涂层

热喷涂技术是利用电弧、火焰、等离子体、激光等热源,将涂层材料(粉末或丝材)加热至熔化或熔融状态,借助于高速气流的雾化效果使其形成微细熔滴,喷射沉积到经过预处理的基体表面,从而形成堆积结构的涂层^[20]。

反应热喷涂技术则是采用高放热 SHS 反应体系作为喷涂材料,利用传统热源(电弧、火焰、等离子体

等)熔化并引燃喷涂材料之间的反应,合成的熔滴经高速气流雾化,喷射并沉积到基体表面,形成涂层。它与传统热喷涂的主要区别就是引入了喷涂材料之间的高放热反应,极高的反应温度促进了喷涂粒子和产物粒子的熔化,从而可以得到传统热喷涂难以制备的高熔点陶瓷或金属间化合物涂层。

反应热喷涂具有以下特点^[21]:1)过程简单,涂层的合成与沉积一步完成;2)沉积率高,涂层厚;3)第二相原位合成,界面洁净,与基体之间的结合强度高;4)具有极大的热梯度、反应速度、冷却速率,可形成亚稳相和中间相;5)极高的温度可使低熔点杂质挥发去除,产物纯度高;6)采用廉价原材料制备陶瓷涂层,高放热反应使能耗减少,成本降低。

目前,国内外已经发展出了反应电弧喷涂、反应等离子喷涂、反应火焰喷涂等反应热喷涂技术。这里重点介绍反应等离子喷涂,图5为反应等离子喷涂示意图。

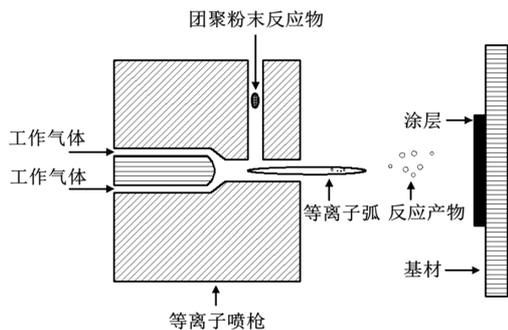


图5 反应等离子喷涂示意图

Fig. 5 Schematic diagram of reactive plasma spraying

反应等离子喷涂(又称为等离子喷涂合成)^[22]分为两类:1)喷涂材料与等离子焰流气氛反应,如有研究者用 N_2 作为等离子气喷涂Ti粉,成功制备了TiN/Ti复相涂层^[23];2)喷涂材料之间发生反应,如有研究者采用等离子喷涂法喷涂Al- Fe_2O_3 复合粉末,成功制备了Fe基 Al_2O_3 涂层^[21]。

在反应等离子喷涂过程中,喷涂粒子的反应以及熔化程度是决定涂层性能的重要因素^[24]。等离子弧的功率越大,喷涂粒子的粒度越小,喷涂粒子越易熔化,并且选择 $Ar+H_2$ 作为工作气体时,喷涂粒子更易熔化^[25]。涂层的硬度与喷涂距离、喷涂粒子粒度以及硬质相的含量有关^[24],有研究表明,喷涂距离越小,喷涂粒子越细,硬质相含量越高,涂层硬度越大。朱警雷等^[26]采用反应等离子喷涂技术,在氩气流量40 L/min,氢气流量4 L/min,功率35 kW的条件下,分别喷涂粒度63~106 μm 和40~63 μm 、含42%(质量分数)TiC的Ti-Fe-Ni-C复合粉末,成功合成了TiC/Fe-Ni复合陶瓷涂层,喷涂粉末的颗粒小,涂层致密且孔

隙率低。张守全等^[27]采用反应等离子喷涂技术,在45钢基体上原位合成了两种TiC含量的TiC/Fe金属陶瓷复合涂层,涂层显微硬度随TiC含量增加而提高。

反应热喷涂目前普遍采用机械混合粉或团聚粉(添加少量有机粘结剂)为喷涂粉末,这些喷涂粉末在高速焰流下容易分离,导致很大一部分原料之间无法完成合成反应,最终所得涂层的相组成与理论设计差距较大,涂层残留原料粉末且易产生其它杂质相^[27]。有研究者采用前驱体热分解复合技术解决了原料粉末在喷涂过程中出现的分离问题,制备出了性能优异的涂层^[26-27]。

2 存在的问题与展望

高温反应合成涂层技术作为制备复合涂层的一种崭新技术,发展迅速,并取得了长足的进步,但工程实际应用并不多,其优越性也远未发挥。主要问题是大量研究集中在反应体系组元对涂层组织、结构和力学性能的影响方面,而对涂层制备工艺及涂层质量的研究较少,因此高温反应合成涂层制备工艺尚未成熟,工艺可控性较差,主要表现在以下方面:

1)复杂形状工件的高温反应合成涂层制备技术还不成熟。目前只有SHS离心铸造技术制备直钢管内衬陶瓷涂层实现了产业化,尚不能制备大口径弯管、三通等复杂管件的内衬涂层。另外,在复杂工件表面制备SHS涂层也没有实质性的突破。

2)在板材和平面工件上制备SHS涂层没有突破性进展。在实际工程中,需要大量的耐磨板材和耐磨平面工件,在普通碳钢表面形成SHS陶瓷复合涂层具有巨大的实际意义和应用价值。文中阐述的陶瓷涂层制备方法中,SHS熔铸涂层和反应铸渗涂层所需设备较简单,可以针对这两种方法进行深入研究。

3)常规SHS涂层的致密性和组织均匀性往往较差,这制约着SHS涂层的实际应用。可进一步优化SHS反应系统配方和涂层制备工艺,设计梯度复合涂层结构,从而改善涂层与基体的结合,增加涂层的致密性和均匀性。

在深入研究高温合成反应涂层组织、结构和力学性能的同时,必须研究反应体系成分、反应速度和反应温度之间的相互关系,以及它们对涂层质量,包括涂层致密度、平整度、与基体的结合强度等质量指标的影响。系统研究环境条件对高温反应合成涂层质量的影响,寻找简易的工艺条件,实现高温反应合成完全可控,以充分发挥高温反应合成金属-陶瓷复合涂层的优越性,是今后研究的重点。

[参 考 文 献]

- [1] 徐强,张幸红,曲伟,等. 金属陶瓷的研究进展[J]. 硬质合金,2002,19(4):221-225.
- [2] 赵红,杨建桥,张幸红. 自蔓延高温合成涂层技术现状及展望[J]. 材料导报,2006,20(VI):229-230.
- [3] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
- [4] BI Qin-ling, FU Li-cai, YANG Jun, et al. Combustion Synthesis Melt Casting[C]//In:Lackner M, eds. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials. Sharjah: Bentham Science Publishers,2010:98.
- [5] ODAWARA O. Long Ceramic Lined Pipes with High Resistance against Corrosion Abrasion and Thermal Shock[J]. Materials and Manufacturing Processes,1993,8(2):203-218.
- [6] 杜心康,王建江,尹玉军,等. 自蔓延高温合成表面涂层技术进展[J]. 材料开发与应用,2002,17(2):34-35.
- [7] ODAWARA O. Ceramic Lined Pipes Produced by a Centrifugal-thermit Process[J]. Transactions of Japan Institute of Metals,1985,26(8):582-584.
- [8] 徐佰明,苏振国,安健,等. 添加剂对离心自蔓延高温合成陶瓷层组织结构与性能的影响[J]. 材料保护,2011,44(1):55-57.
- [9] 李文戈,周和平,陈克新,等. 钢板表面燃烧合成的金属陶瓷复合涂层[J]. 中国有色金属学报,2003,13(4):968-973.
- [10] NIU Mu-ye, BI Qin-ling, KONG Ling-qian, et al. A Study of Ni₃Si-based Composite Coating Fabricated by Self-propagating High Temperature Synthesis Casting Route [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(15): 4249-4253.
- [11] 宋亚林,赵忠民,张龙,等. 超重力对燃烧合成 Al₂O₃/ZrO₂(4Y)的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(S2):94-97.
- [12] 李文戈,陈莹莹,伍天华. 碳钢表面燃烧合成 Cr₃C₂-WC 陶瓷复合涂层的相组成与性能[J]. 硅酸盐学报,2010,38(8):1168-1169.
- [13] 莫淑华,赵红,张幸红. 平面铁基 Al₂O₃ 陶瓷涂层的 SHS/PHIP 法制备[J]. 中国表面工程,2009,22(2):41-44.
- [14] 严有为,刘生发,范晓明,等. 工艺参数对 SHS-铸造钢基表面 TiC-Fe 梯度复合涂层结构的影响[J]. 中国有色金属学报,2003,13(1):157-161.
- [15] SHTESSEL E A, DOROZHEVETS I N. Combustion of Heterogeneous Condensed Systems in the Presence of Chemical Transport Reactions [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves,1990,26(1):52-59.
- [16] 张中建,金应荣,刘锦云,等. 气相传输涂层过程中金属的运输介质初探[J]. 表面技术,2007,36(2):14-15.
- [17] 王皓,傅正义, KOSTOGOROV E P, 等. 表面涂层新技术——燃烧反应化学气相传质涂层技术[J]. 表面技术,1996,25(1):2-5.
- [18] 武艳军,蔡军,吴护林,等. FeCrAlTi 高温抗氧化涂层的制备与性能[J]. 表面技术,2005,34(2):42-43.
- [19] 朱殿瑞,王洪磊,吕殿龙. SHS 涂层的工艺方法研究及应用[J]. 矿业工程,2010,8(4):62-65.
- [20] 沈国军,王泽华,林萍华. 热喷涂技术在水工钢结构防护上的应用[J]. 有色金属(冶炼部分),2007(Z1):93.
- [21] YANG Yong, YAN Dian-ran, DONG Yan-chun, et al. In Situ Nanostructured Ceramic Matrix Composite Coating Prepared by Reactive Plasma Spraying Micro-sized Al-Fe₂O₃ Composite Powders [J]. Journal of Alloys and Compounds,2011,509:L90-L94.
- [22] 闫华,王爱华,熊钊颀,等. 自蔓延反应喷涂技术最新研究及进展[J]. 材料导报,2009,23(13):91-94.
- [23] FENG Wen-ran, YAN Dian-ran, HE Ji-ning, et al. Micro-hardness and Toughness of the TiN Coating Prepared by Reactive Plasma Spraying [J]. Applied Surface Science, 2005,243(1/2/3/4):204-213.
- [24] DALLAIRE S, CLICHE G. The Influence of Composition and Process Parameters on the Microstructure of TiC-Fe Multiphase and Multilayer Coatings [J]. Surface and Coatings Technology,1992,50(3):233-239.
- [25] CHAMPAGNE B, DALLAIRE S. Plasma Spray Synthesis of TiB₂-Fe Coatings [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films,1985,3(6):2373-2377.
- [26] 朱警雷,黄继华,王海涛,等. 反应等离子喷涂 TiC/Fe-Ni 金属陶瓷复合涂层的显微组织[J]. 中国有色金属学报,2008,18(1):36-41.
- [27] 张守全,朱警雷,王海涛,等. 反应等离子喷涂制备原位 TiC 颗粒增强 Fe 基金属陶瓷涂层[J]. 北京科技大学学报,2009,31(3):376-380.