

# 高温自蔓延合成复合涂层的研究现状

高海东, 王泽华, 邵佳

(河海大学 力学与材料学院, 南京 210098)

**摘要:** 高温自蔓延合成技术因其节约能源、生产效率高、投资少、产品纯度高特点,已用于制备特种性能陶瓷,是一种潜在的制备高性能涂层的方法。介绍了由传统高温自蔓延合成技术延伸发展起来的自蔓延铸造涂层技术、自蔓延气相传输涂层技术、自蔓延烧结涂层技术和自蔓延反应喷涂涂层技术,重点分析了各种自蔓延合成涂层技术的基本原理、工艺特点、涂层特点、应用情况、研究现状及存在的主要问题。针对自蔓延合成涂层技术存在的问题,如孔隙率高(一般达5%~20%)、结合强度差(低于50 MPa)、反应速度快、过程难以控制等,提出了高温自蔓延合成复合涂层技术的研究方向:优化反应体系组分设计,设法避免低气化点反应生成相的形成,减轻自蔓延合成反应过程中的飞溅;加入添加剂延长液态停留时间和增强液相流动性;选择反应生成相与相之间以及生成相与基体金属都具有良好润湿性的反应体系;优化涂层结构设计,设计复合结构和梯度结构的涂层体系,提高涂层与金属基体的结合质量。

**关键词:** 高温自蔓延合成技术; 复合涂层; 陶瓷涂层; 自蔓延合成涂层; 梯度涂层

**中图分类号:** TG174.44      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0031-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.006

## Research Progress in Composite Coatings Prepared by Self-propagating High Temperature Synthesis

GAO Hai-dong, WANG Ze-hua, SHAO Jia

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

**ABSTRACT:** Self-propagating high temperature synthesis (SHS) has many advantages, such as energy saving, high efficiency, low investment of production, and high product purity. It is one of the potential methods to fabricate high-performance ceramic/metal composite coatings with some special properties. A series of self-propagating high temperature coating synthesis technologies have been developed based on the principle of SHS technology, such as self-propagating casting coating technology, self-propagating gas-transmission coating technology, self-propagating sintered coating technology and self-propagating reactive thermal spraying coating technology. The basic principle, process features, coating characteristics, applications, research status and existing problems of the SHS coating technologies were introduced and reviewed. Focusing on the problems of SHS coating, such as high porosi-

收稿日期: 2015-12-01; 修订日期: 2015-12-26

Received: 2015-12-01; Revised: 2015-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51379070); 江苏省高校研究生创新计划项目(CXZZ13-0425)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51379070) and Postgraduates Research and Innovation Projects (CXZZ13-0425)

作者简介: 高海东(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为自蔓延高温合成技术。

Biography: GAO Hai-dong(1991—), Male, Master graduate student, Research focus: self-propagating high temperature synthesis.

通讯作者: 王泽华(1960—), 男, 教授, 主要从事金属材料表面防护技术研究。

Corresponding author: WANG Ze-hua(1960—), Male, Professor, Research focus: surface protection of materials.

ty (up to 5% to 20%); low bonding strength ( $<50$  MPa), too fast reaction process, and difficult to be controlled, some research directions of SHS coating were proposed. The reaction system should be optimized to avoid the formation of the reacted product with low vaporization point and to reduce splashing during self-propagating synthesis process. Some additives could be used in the reaction system to extend the residence time of the liquid phase and to enhance liquidity of the reacted product. A good wettability between the reacted phases and phases, as well as coating and metal substrate is essential, and it must be considered seriously. In order to improve the binding quality of coating and metal substrate, composite coating and gradient coating should be employed by optimizing the coating structure design.

**KEY WORDS:** self-propagating high temperature synthesis; composite coating; ceramic coating; self-propagating high temperature synthesized coating; gradient coating

磨损是材料失效的主要形式之一,根据中科院2009年的调研,机械零部件因摩擦磨损而失效的约占80%,提高材料表面性能可以带来巨大的社会效益和经济效益<sup>[1]</sup>。零部件的摩擦磨损失效一般先从材料表面开始,在材料基体表面制备特种性能涂层能够有效延长零部件的使用寿命。

自蔓延高温合成(self-propagating high temperature synthesis, SHS)技术是一种利用原料间的化学反应释放热量,使反应能够持续进行,最终合成材料(如金属间化合物、复相陶瓷、合金等)的新技术,是潜在的制备特种高性能涂层的有效方法之一<sup>[2]</sup>。20世纪60年代,苏联科学家 A. G. Merzhanov 等人<sup>[3]</sup>在研究爆炸、火药和固体火箭燃料等凝聚体系气化燃烧机理时发明了该技术。在 SHS 过程中,金属材料作为燃料,氧化物作为氧化剂,燃烧波迅速贯穿整个原始粉料,最终获得产物。原始粉料一旦被引燃,燃烧反应便可自维持直至反应结束,通常不需要外界再提供热量。SHS 法的特点归纳起来有<sup>[4-5]</sup>:1) 节约时间,能源利用充分;2) 设备、工艺简单;3) 产品纯度高(SHS 过程产生高温能使杂质气化),反应率接近 100%;4) 反应速度快;5) 热量在瞬间释放,温度梯度大,使得生成物中非平衡相以及缺陷集中程度高,生成物更具活性。目前,研究者们利用 SHS 技术的特点并结合传统工艺(如铸造、气相传输、烧结、喷涂),形成了多种 SHS 表面涂层技术。

## 1 SHS 表面涂层技术

### 1.1 SHS 铸造涂层技术

SHS 铸造涂层技术是通过选择放热量大的体系或者伴随辅助工艺,使反应体系燃烧温度高于产物熔点,再结合传统的铸造工艺,将反应获得的高温熔体冷却,获得铸件<sup>[6]</sup>。针对金属板类零件的 SHS 铸造

涂层技术主要有自蔓延熔铸涂层技术和自蔓延铸渗涂层技术;针对大直径管状类零件的 SHS 铸造涂层技术主要是自蔓延离心铸造涂层。尽管 SHS 铸造涂层技术的研究已经取得了一系列成果,但是控制反应过程、提高陶瓷涂层与基体的结合强度仍是亟待解决的问题。

#### 1.1.1 SHS 熔铸涂层技术

SHS 熔铸涂层技术通常是将成分渐变的反应物料预覆于金属基体表面,再在一定条件下(如加压、离心力),通过不同的点火方式,引发化学反应,反应放出的热进一步点燃周围粉末,使得反应继续进行。如图1所示,高的反应温度可使金属基体表面瞬时微熔,形成存在过渡区且与基体呈冶金结合的高性能梯度涂层<sup>[7]</sup>。该技术的特点是<sup>[8]</sup>:1) 在重力作用下,不同产物相由于密度差异发生分离,相分离伴随产物凝固过程,若凝固过程快,产物相分离将不完全;2) 当产物处于熔融状态时,由于相分离,涂层与基体之间形成过渡层(成分梯度变化),涂层与基板间的内应力得到部分释放,有利于基体与涂层间的结合,尤其是有金属液相生成,或有液相参与的燃烧反应,更有利于获得高质量的梯度涂层(结合强度高)。

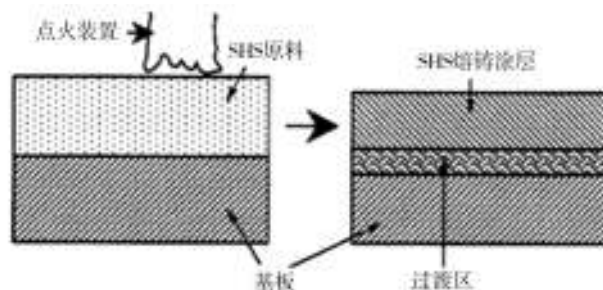


图1 SHS 熔铸涂层示意

Fig. 1 Schematic diagram of SHS melt-casting coating

有研究者采用 SHS 熔铸法成功制备了细管类零件涂层,这是一种通过特殊的重力分离制备的涂层,得到了广泛应用。熔铸法制备细管类零件涂层的基

本原理如图2所示。铝热反应产生的高温使得部分产物处于流动性较好的熔融状态,在未反应的铝热剂上方汇聚,形成由金属Fe和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相组成的混合熔池。借助生成物Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 两相密度差,受重力作用,两相发生分离。Fe相对密度大,沉积在熔池的下方,密度小的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 聚集在熔池上方。当自蔓延燃烧反应进一步进行,燃烧波面随着两相熔池从上往下移动时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相不断上浮并粘覆于钢管内表面,通过钢管不断向外散热,熔融的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 冷却结晶,在细管内表面形成一层厚度均一且耐磨的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层<sup>[9-10]</sup>。剩余的Fe熔体则继续下流作为热量传递的载体,引燃未燃烧的粉末,直至反应结束。

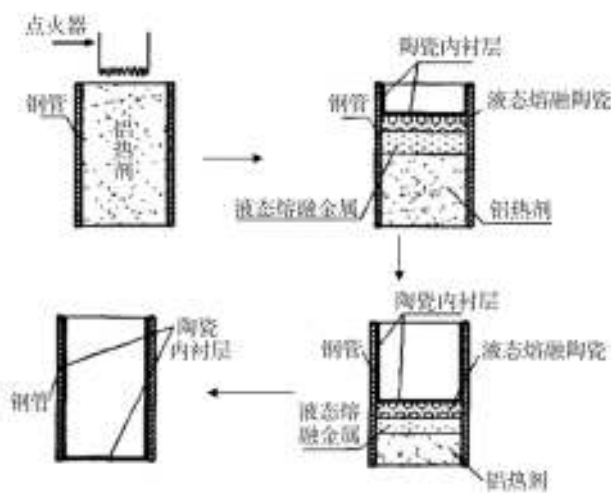


图2 SHS重力分离涂层原理

Fig. 2 Schematic diagram of SHS gravity separation coating

20世纪90年代,石家庄军械工程学院就展开了“重力分离陶瓷内衬涂层”的探索<sup>[11]</sup>,并在不同内径的钢管和异形管的内表面制备出了0.5~2 mm厚且致密程度高的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷复合涂层。该技术已应用于高炉的喷枪上(喷枪性能要求耐磨损、耐高温)。将SHS技术与旋转工艺相结合,能一次性合成任意曲率半径及角度的弯管内表面复合涂层<sup>[12]</sup>。苏宏艺等人<sup>[13]</sup>针对细长管口径小,粉料装填量少,发热量不足,而且反应速度过慢,易造成管道堵塞及管壁烧蚀等问题,开发了制备细长管内衬涂层的新工艺。该新工艺是以Al和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为原料,配合圆柱型钢棒填实细长管,并将钢棒抽出形成圆柱形空腔,细长管与地面成 $80^\circ$ 角后点燃,直至反应结束。实验结果表明,新工艺解决了反应产物堵塞管道、管壁烧蚀的问题,增加了涂层涂覆长度,涂层厚度可达1.2~1.5 mm,且涂层致密,气孔少,不存在凝固缺陷。

用SHS熔铸法在板类零件上制备陶瓷涂层的研究进展相对缓慢,基板厚度、基板材料、反应体系等都会对界面的结合产生影响。基板厚度偏小,在SHS反应过程中易被熔穿;基板厚度偏大,则燃烧热量损失大,涂层与基体的结合强度会降低。不同的基板材料热导率不同,会直接影响基板厚度的设计。不同反应体系释放的反应热不同,致使燃烧温度、反应剧烈程度等都不同。另外,还需考虑到燃烧合成产物同基体的润湿性问题。这些都将影响涂层的综合性能。

Peiqing La等<sup>[14]</sup>在1045钢表面采用SHS熔铸法制备 $\text{MoSi}_2$ - $\text{MoS}_2$ 涂层, $\text{MoS}_2$ 质量分数为6%~12%的涂层同基体相比,显微硬度提高了近3倍,并且涂层致密,与基体形成冶金结合,磨损率平均降低65%。Xiaofeng Xue等人<sup>[15]</sup>在Q235钢表面利用SHS熔铸法在大气环境下制备 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层,通过预覆NiCrAl或者NiAl过渡层,并改变工作层( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Al)的厚度,使涂层与基体形成冶金结合。这是由于Fe与Ni可以形成无限固溶体。随着工作层厚度的增加,反应释放的热量增加,液相产物增多,因此涂层表面越平整、均匀,空洞明显减少。获得的涂层表现出良好的抗热震性能和较高的显微硬度(2400HV)。Yaqun Hu等人<sup>[16]</sup>通过燃烧合成法在Q235钢基体上制得复合涂层。该涂层以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Al为工作层( $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{Cr}_2\text{O}_3):n(\text{Al})=6:4:21$ ,厚度15 mm),以不同质量配比的Al- $\text{MoO}_3$ /Al-NiO为过渡层(厚度2 mm),当过渡层中Al- $\text{MoO}_3$ 的质量分数为30%时,涂层组织致密,与基体元素相互扩散,形成冶金结合,并且涂层中观察到柱状晶的存在。

SHS熔铸法制备板类零件陶瓷涂层的研究取得了一定成果,但尚未实现应用,是今后科研工作者研究的重要方向<sup>[17]</sup>。

### 1.1.2 SHS铸渗涂层技术

SHS铸渗涂层技术是在铸件需强化部位的铸型型腔局部表面涂刷预先配制的糊状粉末浆料,或者将固态粉末压坯固定在型腔内壁,浇注时,高温金属液与反应物之间发生传热、渗透、扩散、反应等系列作用,原位生成增强相与母材熔合,最终得到表面带有复合涂层的铸件,如图3所示<sup>[18]</sup>。SHS铸渗过程受两大工艺参数的影响——浇注温度和压坯相对密度<sup>[19]</sup>。浇注温度过低,反应生成的涂层在熔融状态停留时间缩短,涂层致密度低,甚至有时不能引发SHS反应;浇注温度过高,会毁坏预制品。压坯相对密度低,会减少反应放出的热量,使涂层致密性和均

匀性差;压坯相对密度过高,又会影响铸渗过程的进行。SHS 铸渗涂层的优点是:1)高温金属液与反应涂层同步冷却,减小了涂层与铸件间因热膨胀系数不同导致的应力;2)在 SHS 反应过程中原位生成的增强相表面洁净,与基体结合更加牢固<sup>[20]</sup>。

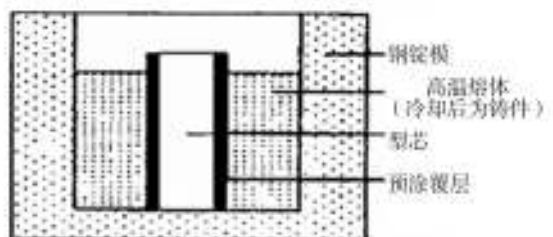


图3 反应铸渗涂层示意

Fig. 3 Schematic diagram of reactive casted infiltration coating

桑可正<sup>[21]</sup>利用 Ti-C 和 Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系,采用 SHS 铸渗法在球铁表面制备复合涂层,SHS 铸渗层中形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC。在低应力切削磨损条件下,铸渗层的磨损率仅为球铁基体的 1/3,且磨损率随磨程的增加而降低。Krzysztof Naplocha 等人<sup>[22]</sup>采用 Al-Cr 预制件,利用 SHS 铸渗工艺在铜基体表面制备涂层,所制备的复合涂层表现出较高的显微硬度和较强的抗氧化性,在 800 ℃下保温 24 h,形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (AlCu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的致密层,涂层氧化率仅为  $1.9 \times 10^{-6} \text{ g}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{s})$ 。

SHS 铸渗技术虽然可以有效提高材料表面性能,但仍然存在一些局限性,主要是陶瓷与金属润湿性较差,易产生相偏聚。这也是其他自蔓延合成陶瓷涂层的共性问题。另外,由于初始压坯中存在细小的孔隙(空气残留),以及 SHS 反应时溶剂和粘结剂在高温作用下气化,气体在整个铸渗过程中只有少部分逸出,残余气体会导致产生气孔缺陷。因此 SHS 铸渗涂层的致密度较低,厚度不均匀,表面光洁度差。

### 1.1.3 SHS 离心铸造涂层技术

SHS 离心铸造涂层技术是 SHS 技术和离心法的结合,已能够批量生产表面光滑、涂层致密、厚度均一、界面结合牢固的陶瓷内衬复合钢管<sup>[23]</sup>。其原理如图 4 所示<sup>[24]</sup>:将反应粉料置于管内,并高速旋转,物料引燃后,铝热反应产生的高温使反应产物处于熔融状态,熔体因存在密度差异,所受离心力大小不同,从而发生分层,密度大的组分(金属)汇聚于外表层,与钢管基体发生熔合,密度小的组分(陶瓷)集中在钢管内壁,冷却后形成陶瓷涂层。因此 SHS 离心法制备的钢管是由内到外为陶瓷层、过渡层和钢管基体的三层结构<sup>[25]</sup>。由于过渡层的连接作用,涂层与基体的

结合良好,具有较好的耐机械冲击性能和耐磨损性能,其使用寿命是无缝钢管的 3~4 倍<sup>[26]</sup>。

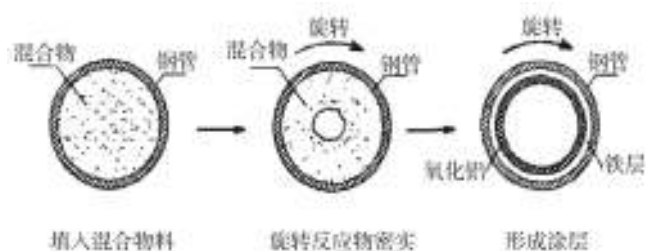


图4 SHS 离心铸造涂层原理

Fig. 4 Schematic diagram of SHS-centrifugal casting coating

SHS 离心铸造涂层的关键工艺参数包括离心力控制和添加剂选取<sup>[27]</sup>。离心力过小,相分离不完全,不能形成清晰的三层结构,并且涂层致密性较低;离心力过大,虽有利于涂层的致密化,但同时会导致产物相间的过度分离,削薄过渡层,降低涂层与基体的结合。小田原修<sup>[28-33]</sup>通过试验认为较为合理的离心力应控制在  $55g \sim 200g$ ,并于 1987 年成功研制出  $500 \times 5000 \text{ mm}$  的陶瓷内衬复合钢管,成功运用于熔融铝液的运输。

添加剂可以降低产物熔点,使液相停留时间延长,有利于致密化进程和涂层耐蚀性的提高。例如在铝热剂原料中加入 SiO<sub>2</sub>,低熔点相 (FeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 中会出现富 Si 的非晶相。这种非晶相因 Fe 含量低,耐蚀性能好,还可以将 FeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相沿径向隔断,因此陶瓷层的抗晶间腐蚀能力得到提高。王克智<sup>[34]</sup>利用 SHS 离心铸造技术(离心力为 172g)在普通碳素钢管内表面制备致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层,添加适量的 SiO<sub>2</sub> 后,涂层中出现 Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 低熔点相,并延长了凝固和排气时间,提高了涂层致密度,涂层抗拉强度和剪切强度分别为 321、21 MPa。Du Z Z 等<sup>[35]</sup>研究 SiO<sub>2</sub>、CrO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、ZrO<sub>2</sub> 复合添加剂对铜基复合涂层的影响,结果表明:SiO<sub>2</sub>、CrO<sub>3</sub> 降低了涂层孔隙率,提高了涂层致密度;Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 提高了涂层与基体的结合强度;当铝热剂中添加质量分数为 7% 的 ZrO<sub>2</sub> 时,陶瓷层的断裂韧性达到最大。Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的作用在于它高温下分解出 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面张力只有 0.08 N/m,可以显著减少 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu 之间的表面张力,提高两者间的润湿性。郭付安<sup>[36]</sup>在研究中同样将 ZrO<sub>2</sub> 加入到铝热剂中,得到了相似的研究结果,即铝热剂中添加质量分数为 7.5% 的 ZrO<sub>2</sub> 时,获得最高断裂韧值 ( $K_{IC} = 4.42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ),适量的 ZrO<sub>2</sub> 起到细化晶粒的效果;ZrO<sub>2</sub> 加入量过多时,因在 SHS 反应中吸热,

导致反应温度降低,使涂层致密度降低。

1.2 SHS 气相传输涂层技术

SHS 气相传输涂层技术是以 SHS 技术为基础,结合气相传输技术发展起来的一项新技术,在气相传输过程中实现了 SHS 燃烧反应。该技术具有以下特点<sup>[37-38]</sup>:1)点燃 SHS 反应后,基体表面温度升高,促发气相传输反应,并将中间产物运输到材料表面,在高温作用下引发后续反应,包括分解反应和最终的 SHS 燃烧反应;2)气相传输同传质过程联系密切,通过控制气相传输反应,例如添加不同的气相传输助剂,来影响 SHS 反应(如燃烧温度、燃烧波蔓延速度),并改变产物相结构,实现对燃烧反应的控制。

SHS 气相传输涂层技术原理如图 5 所示。由于加热区和燃烧区之间存在很大的温差,所以燃烧波中存在较大的温度梯度。在低温区,原料 A、B 与气体传输介质 G(卤素或卤化物)发生反应,生成气相产物 AG<sub>m</sub> 和 BG<sub>k</sub>,如式(1)和(2)所示。在高温区,发生逆反应,反应向反方向进行,AG<sub>m</sub> 和 BG<sub>k</sub> 分别分解出 A、B,反应物 A、B 在工件表面反应形成固态 AB 涂层<sup>[39]</sup>。气体传输介质也可以只传输一种反应物原料,而另一种原料则为基体本身。由于有气相介质的参与,气相传输涂层比通常的 SHS 反应速率快 5~6 倍<sup>[40]</sup>。工件

与反应物料间的温度梯度是 SHS 气相传输技术关键的工艺参数,反应器的冷却对涂层质量有较大影响:温度偏低时,涂层与基体结合性差,甚至不能合成涂层;冷速过大会抑制涂层生长。

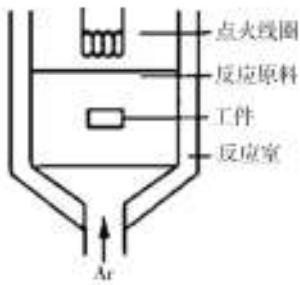


图 5 SHS 气相传输涂层原理  
Fig. 5 Schematic diagram of SHS gas-transmission coating

为防止工件氧化,常在非氧化性气氛中制备气相传输涂层,如先抽真空,再充入载体气体或惰性气体。若工件抗氧化性能好,也可在大气中制备。表 1 列出了部分气相传输涂层工件的使用情况<sup>[41]</sup>。可以看出,有气相传输涂层的工件使用寿命得到显著提高。

表 1 气相传输涂层工件服役情况  
Tab. 1 Service situation of SHS gas-transmission coating work pieces

涂层	工件	工艺条件	涂层目的	服役情况
铬基	研磨罐	干磨,10 h	保护研磨罐	研磨产生 0.005% 杂质(无涂层时为 0.02%)
	压机冲头(钢)	压制氧化物	避免磨损	冲压 3000 次(无涂层时为 1000 次)
铬-硼 化物基	气锤(钢)	破碎混凝土	避免碰撞磨损	相对服役时间 3.5(无涂层时为 1)
	钻套(钢)	加工 VT-20 合金	避免磨损	相对服役时间 5(无涂层时为 1)
	多槽钻(钢)	在不锈钢板上钻小孔	避免摩擦磨损	可钻小孔 8000 个(无涂层时为 2000 个)
钛-氮 化物基	硬质合金 (切削刀具)	加工生铁(220~225HB)	提高使用寿命	等离子涂层、SHS 涂层相对服役时间分别为 1 和 2~3.5
	石墨模具			等离子涂层、SHS 涂层相对服役时间分别为 1 和 2~3
Cr-Ni-Al-V	石墨模具	热压模具	提高使用寿命	

目前,俄罗斯在 SHS 气相传输涂层领域的研究处于世界领先水平,其他国家对该工艺的研究并不深入,在控制 SHS 气相传输的燃烧过程和生成物结构方面尚存在困难。该技术的研究应着重于:1)SHS 气相传输的动力学和热力学过程;2)气相传输助剂影响 SHS 燃烧的作用原理;3)气相传输效应对 SHS 过程本质的影响;4)气相传输效应对材料涂层组成结构和

性能的影响。

1.3 SHS 烧结涂层技术

SHS 烧结涂层技术是将 SHS 技术与烧结技术相结合,在基体表面通过料浆喷涂、人工涂刷或粉末压坯等方式预覆一层均匀的反应物料,在热压炉、化学炉等烧结炉中预热并引燃 SHS 反应,伴随一定时间的

烧结,制备出与基体结合性能优良的涂层。其原理如图6所示<sup>[42]</sup>。

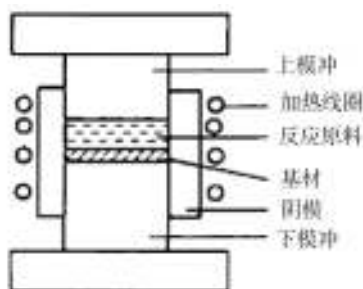


图6 SHS 烧结涂层原理

Fig. 6 Schematic diagram of SHS sintered coating

SHS 烧结涂层技术同粉末冶金工艺相比,在这两方面优势明显<sup>[43]</sup>:1)SHS 反应本身是高放热过程,在降低对辅助能源要求的同时,获得传统工艺难以制备的耐磨涂层(金属间化合物、陶瓷);2)在SHS 反应过程中有低熔点相生成,产物处于熔融状态,因此在烧结过程中伴有大量液相参与,有利于涂层产物流动性和传热、传质速度的提升,因而烧结致密程度、致密化速度显著提高。

穆柏春等人<sup>[44]</sup>通过化学反应烧结工艺在碳钢表面成功制备  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-FeAl}_2\text{O}_4$  三元复相陶瓷涂层,利用SHS反应的放热效应,使得基体表层产生微熔,并且化学反应生成低熔点相,有利于提高涂层致密度和涂层与基体以冶金方式结合。通过对三元复相陶瓷涂层进行微观结构分析和性能检测发现,涂层显微组织致密、均匀,抗热震性能良好,在酸碱腐蚀介质下,陶瓷涂层的耐蚀性能同碳钢和不锈钢相比,均有数十倍的提升。

#### 1.4 SHS 反应喷涂涂层技术

SHS 反应喷涂技术是利用不同热源(如等离子弧、电弧或火焰),对喷涂材料加热,使其熔化或软化,并用热源自身的动力或外加高速气流雾化,使喷涂材料的熔滴以一定速度喷向经过预处理的基板(零件)表面,依靠喷涂材料的物理变化和化学反应,与基板形成结合层的工艺方法<sup>[45-47]</sup>。该技术具有以下优点<sup>[48]</sup>:1)在喷涂过程中,通过SHS反应原位生成表面洁净的增强相,涂层同增强相的相容性加强;2)高速喷射的熔滴同基体表面发生碰撞,涂层材料的合成与沉积一步完成;3)可利用廉价原料在喷涂过程中合成涂层材料,削减制造成本。

Yanchun Dong 等人<sup>[49]</sup>利用铝粉和氧化铁粉在等

离子射流中反应,制备多相自反应复合涂层,涂层由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷相和  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  尖晶石相构成主要框架,在任意载荷下,多相自反应复合涂层的耐磨性都优于单相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层,在载荷 392 N 时甚至优于 Ni-Cr-B-Si 涂层。Yihong Yao 等人<sup>[50]</sup>以钛粉为原料,利用反应等离子喷涂技术在低碳钢表面原位合成 TiN-TiO 复合涂层,研究表明,反应等离子喷涂的工艺参数(电流、电压、喷涂距离、走枪速率等)对涂层质量影响较大。随着送粉速率和喷涂距离的增加,涂层的 TiN 含量增加,厚度和显微硬度不断提高。刘宏伟<sup>[51]</sup>以  $\text{Ti-B}_4\text{C}$  为反应药芯,以 Al 为外皮材料,制备反应型喷涂丝材,利用自反应电弧喷涂技术在 45 钢基体表面制备了  $\text{Ti(C,N)-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷涂层,涂层呈典型的层状结构,第二、第三相弥散分布在连续的基体内,涂层与基体结合强度为 18.9 MPa,显微硬度为 735.4HV,摩擦因数在 0.45~0.5 之间,较基体提高 3 倍以上。王晶等人<sup>[52]</sup>在氧化铝-钛粉混合料中添加铝热剂  $\text{Al/CuO}$ ,采用反应火焰喷涂技术在 AZ31B 镁合金表面制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基复相陶瓷涂层,性能检测表明,与普通火焰喷涂相比,涂层在致密度、结合强度、显微硬度等方面的性能有显著提高。

SHS 反应喷涂技术的研究较晚,目前尚处于试验研究阶段,喷涂过程中的相关理论研究尚不充分,如 SHS 反应模式、熔化连接过程、凝固规律。

## 2 问题与展望

利用 SHS 技术的特点制备高性能复合涂层日益受到重视,但很多技术距应用还有较大距离。每年因腐蚀、磨损消耗的零部件数量巨大,但除管状零件外,目前还不能利用 SHS 技术在平板或异形表面上制备大面积耐磨耐蚀陶瓷涂层,主要的问题是:1)金属基体与陶瓷相间的润湿性差,以致 SHS 陶瓷涂层或 SHS 陶瓷-金属复合涂层难以平整地覆盖到金属基体表面并与基体形成良好结合;2)SHS 反应速度极快,SHS 涂层制备过程难以控制,涂层致密性、表面质量往往较差。

针对上述问题,可以从以下几个方面着手:1)探索不同成分体系或采用添加剂,控制燃烧反应温度和反应激烈程度,避免低气化点相生成,在保证基体微熔的同时,延长涂层熔融状态的时间,有利于涂层铺展,提高涂层的致密度和表面质量;2)研究 SHS 涂层的可压制区,即  $T > T_p$  (最低可压制温度),并研究 SHS

涂层的压制技术,提高涂层的致密性;3)利用添加剂改善金属与非金属的润湿性,如添加适量的 Si 和稀土 Re,改善陶瓷与金属相或金属基体的结合;4)优化涂层结构设计,设计复合结构和梯度结构的涂层体系,提高涂层与金属基体的结合质量。

## 参考文献

- [1] 刘薇. 自蔓延熔渗法制备金属陶瓷涂层[D]. 南京:南京航空航天大学,2000.
- LIU Wei. Production for Metal-Ceramic Coating by Self-propagating Infiltration [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2000.
- [2] 殷声. 燃烧合成的发展现状[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(2): 93—97.
- YIN Sheng. Developments of Combustion Synthesis [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 19(2): 93—97.
- [3] MERZHANOV A G. History and Recent Developments in SHS[J]. Ceramics International, 1995, 21(5): 371—379.
- [4] MOORE J J. Combustion Synthesis of Advanced Materials [C]// Engineering, Construction, and Operations in Space III. [s. l.]: ASCE, 2015: 243—316.
- [5] 傅正义. SHS 技术研究进展——纪念 SHS 技术诞生三十周年[J]. 复合材料学报, 2000, 17(1): 5—10.
- FU Zheng-yi. Progress and Present Status of SHS Research—30th Anniversary of SHS [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(1): 5—10.
- [6] 王泽华, 王长浩, 周泽华, 等. 高温反应合成金属-陶瓷复合涂层技术的研究现状[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 115—119.
- WANG Ze-hua, WANG Chang-hao, ZHOU Ze-hua, et al. A Survey on Technology of High-temperature Reactive Synthesis M/C Composite Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 115—119.
- [7] LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. A New Process for Preparing Fine-ceramic-containing Composite Coatings—Flame Spray Synthesis [J]. Journal of University of Science & Technology Beijing, 2000(3): 214—217.
- [8] 李志文, 刘长松, 黄继华, 等. 基于自蔓延高温合成 (SHS) 的涂层技术[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(2): 135—138.
- LI Zhi-wen, LIU Chang-song, HUANG Ji-hua, et al. Coating Technologies Based on Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) [J]. Powder Metallurgy Technology, 2007, 25(2): 135—138.
- [9] 高家诚, 李宁. 重力分离 SHS 法制备钢管  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内衬耐热耐磨涂层的研究[J]. 功能材料, 2012, 43(13): 1741—1744.
- GAO Jia-cheng, LI Ning. Study on Heat-resistant and Wear-resistant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating of Steel Pipes Inwall Produced by SHS-gravitational Process [J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(13): 1741—1744.
- [10] 张改萍. 重力 SHS 分离法制备 ( $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 复相陶瓷内衬管工艺的研究[D]. 西安: 长安大学, 2013.
- ZHANG Gai-ping. Study on Process of Mading Composite Pipe Lined ( $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) Multiphase Ceramics by Gravitational SHS Separation Technology [D]. Xi'an: Chang'an University, 2013.
- [11] 王建江, 叶明惠, 赵忠民, 等. SHS 陶瓷内衬复合弯管的制备[J]. 金属热处理, 1998(12): 4—6.
- WANG Jian-jiang, YE Ming-hui, ZHAO Zhong-min, et al. Production for SHS Ceramic Lined Pipes with Bends [J]. Heat Treatment of Metals, 1998(12): 4—6.
- [12] MERZHANOV A G. Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis [M]. Tokyo: The National Research Institute for Metals, 1990: 1—13.
- [13] 苏宏艺, 陈威, 任伟, 等. SHS 自重法制备陶瓷内衬复合细长管[J]. 金属功能材料, 2015(2): 29—32.
- SU Hong-yi, CHEN wei, REN Wei, et al. Preparation of Slender Ceramic-lined Composite Pipe by SHS Self-gravitation Method [J]. Metallic Functional Materials, 2015(2): 29—32.
- [14] LA Pei-qing, XUE Qun-ji, LIU Wei-min. A Study of  $\text{MoSi}_2$ - $\text{MoS}_2$  Coatings Fabricated by SHS Casting Route [J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 277(1): 266—273.
- [15] XUE Xiao-feng, WANG Ze-hua, ZHOU Ze-hua, et al. Bonding Characteristics of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Metal Composite Coating Fabricated onto Carbon Steel by Combustion Synthesis [J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2014, 21(9): 886—893.
- [16] HU Ya-qun, ZHOU Ze-hua, WANG Ze-hua, et al. A Study of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Metal Composite Coatings Fabricated by SHS Melting-casting [C]//5th International Conference on Information Engineering for Mechanics and Materials. [s. l.]: Atlantis Press, 2015.
- [17] YUAN Xuan-yi, LIU Guang-hua, JIN Hai-bo, et al. In Situ Synthesis of TiC Reinforced Metal Matrix Composite (MMC) Coating by Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS) [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(30): L301—L303.
- [18] 李珍, 陈跃. 铸渗成型技术工艺及发展状况[J]. 铸造技术, 2004, 25(8): 651—653.
- LI Zhen, CHEN Yue. Development Condition and Application Prospect on Casting Penetration Hardening Process [J]. Foundry Technology, 2004, 25(8): 651—653.
- [19] 任艳艳. 铝热反应表面铸渗工艺研究[D]. 洛阳: 河南科

- 技大学,2013.
- REN Yan-yan. Research on the Process of Surface Cast-in-filtration with Thermite Reaction[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2013.
- [20] 朱昱,葛禹锡,黄锋,等. SHS 铸造技术制备涂层的研究进展[J]. 铸造,2012,61(7):733—736.
- ZHU Yu, GE Yu-xi, HUANG Feng, et al. Research Progress of Coating Produced by Self-propagating High-temperature Synthesis Casting Technology[J]. Foundry, 2012, 61(7): 733—736.
- [21] 桑可正,郭吉,范力,等. SHS 铸渗法制备表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC 铁基复合材料[J]. 铸造技术,2014(10):2285—2288.
- SANG Ke-zheng, GUO Ji, FAN Li, et al. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC Iron-based Surface Composite by SHS Infiltration Casting[J]. Foundry Technology, 2014(10): 2285—2288.
- [22] NAPLOCHA K, GRANAT K, KACZMAR J. Reactive Melt Infiltration of Copper in Al-Cr Preforms Produced through Combustion Synthesis[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 613(2): 193—198.
- [23] 段辉平,魏延平. SHS-离心法制备铁-铬-镍合金的耐腐蚀性能[J]. 粉末冶金技术,1998(3):178—182.
- DUAN Hui-ping, WEI Yan-ping. Investigation on Corrosion Resistance of Alloy Produced by SHS Centrifugal Process[J]. Powder Metallurgy Technology, 1998(3): 178—182.
- [24] 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.
- ZHU Dian-rui, WANG Hong-lei, LV Dian-long. Research and Application of SHS Techniques for Coatings Preparation[J]. Mining Engineering, 2010, 8(4): 62—65.
- [25] 狄石磊,王宁,高平. 离心自蔓延高温合成复合钢管组织和性能的研究[J]. 表面技术,2007,36(6):50—52.
- DI Shi-lei, WANG Ning, GAO Ping. Study on Microstructures and Properties of Composite Pipe Made by Centrifugal SHS[J]. Surface Technology, 2007, 36(6): 50—52.
- [26] 宋绪丁. 提高自蔓延高温合成复合管陶瓷层性能的研究[J]. 表面技术,2005,34(1):38—40.
- SONG Xu-ding. Study on Improving the Performance of Ceramic Layer of Self-propagating Synthesis(SHS) Compound Pipe at High Temperature[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 38—40.
- [27] ODAWARA O. Ceramic Lined Pipes Produced by a Centrifugal-thermite Process[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1985, 26(8): 578—586.
- [28] 胡亚群,周泽华,王泽华,等. 自蔓延高温合成涂层技术的研究现状[J]. 粉末冶金工业,2015(4):68—73.
- HU Ya-qun, ZHOU Ze-hua, WANG Ze-hua, et al. The Current Research Status of SHS Coating Technology[J]. Powder Metallurgy Industry, 2015(4): 68—73.
- [29] 蒋志强,符寒光,杜建铭. 提高 SHS 复合管内衬陶瓷层性能的进展[J]. 上海金属,2004,26(1):20—25.
- JIANG Zhi-qiang, FU Han-guang, DU Jian-ming. Progress on Improving the Performance of Ceramic Lined Layered of the SHS Composite Pipe[J]. Shanghai Metals, 2004, 26(1): 20—25.
- [30] 殷声,郭志猛. 陶瓷复合钢管的研究和工业应用[J]. 材料导报,2000,14(12):44—46.
- YIN Sheng, GUO Zhi-meng. Development and Industrial Application of Ceramic Lined Steel Pipe[J]. Materials Review, 2000, 14(12): 44—46.
- [31] ODAWARA O, IKEUCHI J. Alumina and Zirconia Ceramic Lined Pipes Produced by a Centrifugal-Thermite Process[J]. Materials Transactions JIM, 1986, 27: 702—708.
- [32] ODAWARA O. Long Ceramic-lined Pipes Produced by a Centrifugal-Thermite Process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 73(3): 629—633.
- [33] 孙书刚,朱昱,倪红军,等. 自蔓延高温合成陶瓷内衬复合管的研究进展[J]. 热加工工艺,2009,38(24):48—51.
- SUN Shu-gang, ZHU Yu, NI Hong-jun, et al. Research Progress in Ceramic-lined Pipe Prepared by Self-propagating High Temperature Synthesis[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(24): 48—51.
- [34] 王克智,张曙光. 离心 SHS 陶瓷内衬复合管的微观结构和性能研究[J]. 硅酸盐学报,1995(3):286—290.
- WANG Ke-zhi, ZHANG Shu-guang. Research on Microstructure and Properties of the Ceramic-lined Pipe Made by Centrifugal-SHS Method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1995(3): 286—290.
- [35] DU Zhong-ze, FU Hang-guang, FU Han-feng, et al. A Study of Ceramic-lined Compound Copper Pipe Produced by SHS-centrifugal Casting[J]. Materials Letters, 2005, 59(14): 1853—1858.
- [36] 郭伏安,符寒光. 离心自蔓延高温合成陶瓷内衬复合钢管的研究与应用[J]. 湖南有色金属,2002,18(6):27—29.
- GUO Fu-an, FU Han-guang. Study on Ceramic-lined Compound Steel Pipe Produced by Centrifugal Self-propagating High Temperature Synthesis Process[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2002, 18(6): 27—29.
- [37] SHTESSEL'E A, DOROZHEVETS I N. Combustion of Heterogeneous Condensed Systems in the Presence of Chemical Transport Reactions[J]. Combustion Explosion & Shock Waves, 1990, 26(1): 52—59.
- [38] 张中建,金应荣,刘锦云,等. 气相传输涂层过程中金属的输运介质初探[J]. 表面技术,2007,36(2):14—15.
- ZHANG Zhong-jian, JIN Ying-rong, LIU Jin-yun, et al. Pri-

- mary Investigation on Metal Transporting Medium in Vapor Transferring Coating[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 14—15.
- [39] BOROVINSKAYA I, LEVASHOV E A, ROGACHOV A S. Physical-Chemical and Technological Base of Self-propagating High-temperature Synthesis: Course of Lectures [M]. [s. l.]: Moscow Steel and Alloys Institute, 1991.
- [40] KOSTOGOROV P, DOROZHEVETS I N. Transport Reactions in SHS Combustion[J]. International Journal of SHS, 1992, 1: 33—39.
- [41] GKIGOREY Yu M, Merzhanov A G. Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy [J]. International Journal of SHS, 1992, 1: 600—639.
- [42] 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—38.  
DU Xin-kang, WANG Jian-jiang, YIN Yu-jun. Development in Surface Coating by Self-propagating High Temperature Synthesis [J]. Development & Application of Materials, 2002, 17(2): 34—38.
- [43] 张卫方, 韩杰才, 陈贵清, 等. 致密  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  金属陶瓷的自蔓延高温合成[J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 50—54.  
ZHANG Wei-fang, HAN Jie-cai, CHEN Gui-qing, et al. Dense  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$  Cermets Fabricated by SHS [J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2000, 17(2): 50—54.
- [44] 穆柏春, 刘乘余. 金属表面化学反应陶瓷涂层的研究[J]. 硅酸盐通报, 1997, 16(6): 19—22.  
MU Bai-chun, LIU Bing-yu. Research on the Ceramic Coating on Metallic Surface Made by Chemical Reaction Method [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 1997, 16(6): 19—22.
- [45] LICHERI R, ORRU R, CAO G, et al. Self-propagating Combustion Synthesis and Plasma Spraying Deposition of  $\text{TiC-Fe}$  Powders [J]. Ceramics International, 2003, 29(5): 519—526.
- [46] DALLAIRE S, LEVERT H. Synthesis and Deposition of  $\text{TiB}_2$  Containing Materials by Arc Spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 1992, 50(3): 241—248.
- [47] VALENTE T, GALLIANO F P. Corrosion Resistance Properties of Reactive Plasma-sprayed Titanium Composite Coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 127(1): 86—92.
- [48] 夏铭, 王泽华, 柏芳, 等. 反应等离子喷涂  $\text{TiN}$  涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 1—8.  
XIA Ming, WANG Ze-hua, BAI Fang, et al. Research Progress of Reactive Plasma Sprayed  $\text{TiN}$  Coating [J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 1—8.
- [49] DONG Yan-chun, YAN Dian-ran, HE Ji-ning, et al. Studies on Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  Self-reaction Composite Powders [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 179(2): 223—228.
- [50] YAO Yi-hong, WANG Ze-hua, ZHOU Ze-hua, et al. Study on Reactive Atmospheric Plasma-sprayed in situ Titanium Compound Composite Coating [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(4): 509—517.
- [51] 刘宏伟, 朱胜, 孙晓峰, 等. 自反应电弧喷涂原位合成  $\text{Ti(C,N)-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷涂层[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 32—37.  
LIU Hong-wei, ZHU Sheng, SUN Xiao-feng, et al. In situ Synthesized  $\text{Ti(C,N)-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Multi-phased Ceramic Coatings Prepared by Self-reactive Arc Spray Technology [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(4): 32—37.
- [52] 王晶, 魏丽凤, 李松湖, 等. AZ31B 镁合金表面自蔓延反应火焰喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基陶瓷层的组织结构及性能[J]. 材料保护, 2012, 45(4): 58—59.  
WANG Jing, WEI Li-feng, LI Song-hu, et al. Microstructure and Performance of Alumina-matrix Ceramic Coating Prepared on AZ31B Magnesium Alloy by Self Propagating High-temperature Synthesis Reaction Flame Spraying [J]. Materials Protection, 2012, 45(4): 58—62.

(上接第24页)

- [47] ENOMOTO M, AARONSON H I. Nucleation Kinetics of Proeutectoid Ferrite at Austenite Grain Boundaries in  $\text{Fe-C-X}$  Alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 1385—1397.
- [48] ENOMOTO M, AARONSON H I. On the Critical Nucleus Composition of Ferrite in an  $\text{Fe-C-Mn}$  Alloy [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 1381—1385.
- [49] ENOMOTO M, LANGE W F, AARONSON H I. The Kinetics of Ferrite Nucleation at Austenite Grain Edges in  $\text{Fe-C}$  and  $\text{Fe-C-X}$  Alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17A: 399—407.
- [50] MILITZER M. Phase Field Modeling of Microstructure Evolution in Steels [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2011, 15: 106—115.
- [51] CABALLERO F, MILLER M, BABU S, et al. Atomic Scale Observations of Bainite Transformation in a High Carbon High Silicon Steel [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 381—390.