

文章编号: 1004-0609(2003)04-0968-06

钢板表面燃烧合成的金属陶瓷复合涂层^①

李文戈^{1, 2}, 周和平¹, 陈克新¹, 尹 莉², 赵延灵²

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 石油大学(华东) 机电工程学院, 东营 257062)

摘 要: 用燃烧合成技术在钢板表面制备了金属陶瓷复合涂层。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、硬度测定及抗热震性等实验对合成的涂层进行了研究。结果表明: 涂层主要是由 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 及 AlN 等多相金属陶瓷组成的复合体系, 其显微组织均匀致密, 与基体之间为冶金结合, 硬度是基体的 4~5 倍, 抗热震实验显示涂层具有良好的结合力。为改善涂层的润湿性, 利用 Cr 与 Fe 在高温下形成的金属间化合物作为过渡层, 取得了良好的效果。

关键词: 燃烧合成; 金属陶瓷; 涂层

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

燃烧合成技术是一种新兴的制备金属陶瓷复合材料的方法, 它是利用两种或两种以上的元素或化合物之间发生相互反应生成陶瓷相而达到强化基材的目的^[1]。组元间的强放热化学反应以及可使反应自发维持的燃烧波是燃烧合成技术的基础。采用这种技术可以制备金属陶瓷复合涂层^[2~4], 使普通金属材料得以表面冶金强化。

目前采用燃烧合成技术已成功地制备了陶瓷内衬复合钢管^[5, 6], 但对于平面型工件表面燃烧合成涂层的研究并不多见。主要原因在于平面涂层的燃烧合成在工艺上实施较为困难, 与钢管内形成涂层相比, 反应没有约束力, 故极为激烈, 体系的热量损失也较大, 加之难以像动态法那样施加外力场, 因此涂层的致密化也很困难。此外, 由于大多数陶瓷与金属基材的润湿性不好, 也给涂层的合成带来相当大的难度。

由于金属陶瓷涂层具有许多不同的特殊功能, 如耐磨、耐蚀、抗氧化等等, 因此可以作为一种材料表面改性的手段而广泛地应用于不同的领域^[7], 如用来制备复合装甲、高速线材导卫板、球磨机内衬材料、风机叶片等等。因此, 平面陶瓷涂层具有广阔的应用前景, 目前已成为燃烧合成涂层技术的研究重点^[7]。

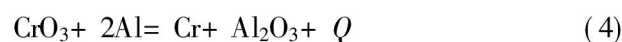
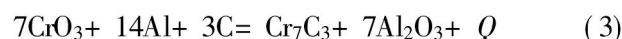
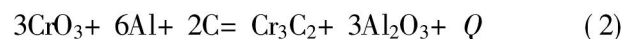
本文作者利用燃烧合成技术, 在碳钢表面上制备了金属陶瓷复合涂层, 并对涂层的结构、组成、性能及影响涂层合成的因素进行了研究。

1 实验

1.1 实验原理

燃烧合成平面涂层技术的基本原理^[5]是: 在金属基体表面预先铺敷合成涂层的反应配料, 在一定压力作用下局部点火引燃化学反应, 利用反应放出的强热使反应持续进行, 同时使基体金属表面在短时间内发生高温熔化, 反应生成的涂层与基体之间便可形成冶金结合, 从而制得高粘结强度的涂层。

本研究中利用以下化学反应, 制备碳化物-氮化物复相金属陶瓷复合涂层:



1.2 材料及方法

实验原料为 Al 粉(粒径 $\leq 54 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.6\%$, 抚顺铝厂生产)、 CrO_3 (烘干研磨过筛, 粒径 $\leq 74 \mu\text{m}$, 分析纯, 北京化学试剂公司生产)和炭黑(粒径 $\leq 25 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.5\%$, 北京有色金属研究总院生产), 分别按化学计量式配比, 干混 6 h 后, 于 80 °C 烘干备用。实验基体材料为直径 56 mm、厚 3 mm 的 A3 圆锭, 酸洗除锈后, 将反应面用粒度为 320 的水砂纸打磨, 然后再酸洗使表面粗化, 清洗干净后备用。

① 基金项目: 中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目(990816-03)

收稿日期: 2003-01-13; 修订日期: 2003-04-10

作者简介: 李文戈(1966-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 李文戈, 副教授; 电话: 010-62778090; E-mail: liwenge@tsinghua.org.cn

分别按反应方程式(1)~(4)的顺序将配好物料各取 10, 20, 20, 15 g, 自上而下分层均匀堆放在置于石墨模具内的碳钢表面上, 经 15 MPa 预压后, 放置于自制的高压反应器内, 以 20 °C/min 预热升温, 同时通高纯氮气驱除反应器内杂质气体, 预热至 300 °C 后抽真空然后通氮气升压至 5 MPa, 用钨丝引燃反应, 引燃剂(反应(2)的配料)为 5 g, 反应结束后保压 10 min。在反应过程中, 由钨丝引燃产生的自上而下燃烧波使产物处于熔融状态, 反应结束时, 密度较小的氧化铝成为易于去除的熔渣, 其余的熔体则与基材相互作用形成涂层。反应装置如图 1 所示:

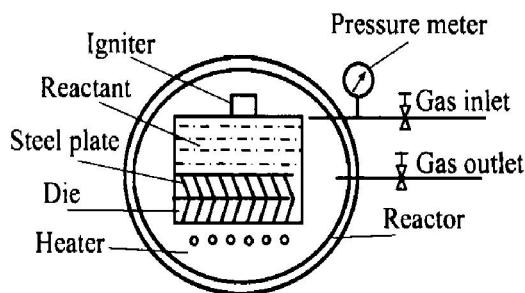


图 1 燃烧合成涂层装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of combustion synthesis coating apparatus

1.3 涂层的组织结构分析方法

从合成的涂层试样上取样, 清洗后利用 Rigaku D/MAX - IIIB X 射线衍射仪进行物相分析; 用 Hitachi SEM - 450 扫描电子显微镜观察涂层的表面及界面形貌, 并用附带 EDS 能谱仪对涂层进行成分分析; 用 HV - 50 型维氏硬度计测定涂层横截面硬度分布; 采用抗热震法间接评估涂层的结合性能。

2 实验结果

2.1 涂层的宏观形貌

制备的涂层平均厚度为 2 mm, 表面呈灰黑色, 由于反应器容积的限制, 所以制得的样品尺寸不大, 除去边缘过热烧蚀部分后, 切割出的质量较好的样品大小约为 45 mm × 35 mm, 宏观形貌如图 2 所示。

2.2 涂层的相结构

合成涂层试样的 XRD 分析结果如图 3 所示。从图中可以看出, 涂层相组成以 Cr_3C_2 为主, 同时还有 Cr_7C_3 、 AlN 和少量的 Cr_{23}C_6 及部分 $\sigma\text{-FeCr}$

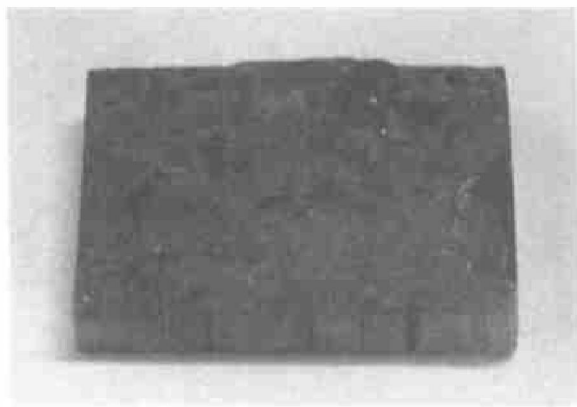


图 2 合成涂层的外观形貌

Fig. 2 Morphology of synthesized coating

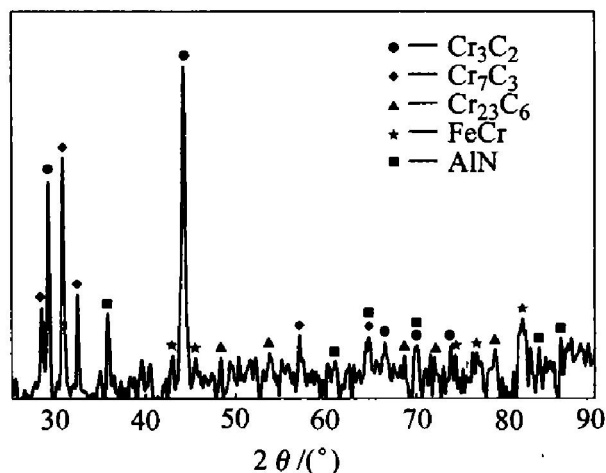


图 3 合成涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of synthesized coating

金属间化合物。由此可见, 涂层组成中既有碳化物陶瓷相, 同时也有氮化物陶瓷相, 这些硬质相的存在是基体金属表面改性的关键, 也是涂层具有高硬度耐磨功能特性的基础。

2.3 涂层的微观形貌及组成

涂层的 SEM 形貌如图 4 所示。可以看出涂层组织是均匀致密的, 在晶界及其附近分布着一些灰黑色絮团状物质(如 A 所示), 同时还散布着一些黑色的团状物质(如 B 所示)。

采用 EDS 对这些物质进行成分分析, 即对图中 A 和 B 进行定点能谱扫描, 结果如图 5 所示。从结果可判定 A 的组成为 Cr_3C_2 (其中 Fe 的含量较高, 应同时有 $\sigma\text{-FeCr}$ 存在的可能), B 的组成为 AlN , 也就是说能谱分析结果基本与 XRD 的相符, 即合成的涂层为碳化物和氮化物陶瓷所组成的多相金属陶瓷复合体系。

2.4 涂层的显微硬度分布

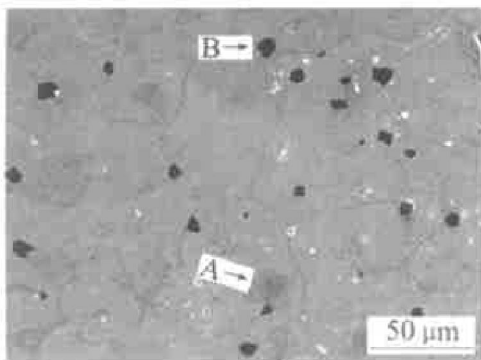


图 4 合成涂层的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM image of synthesized coating

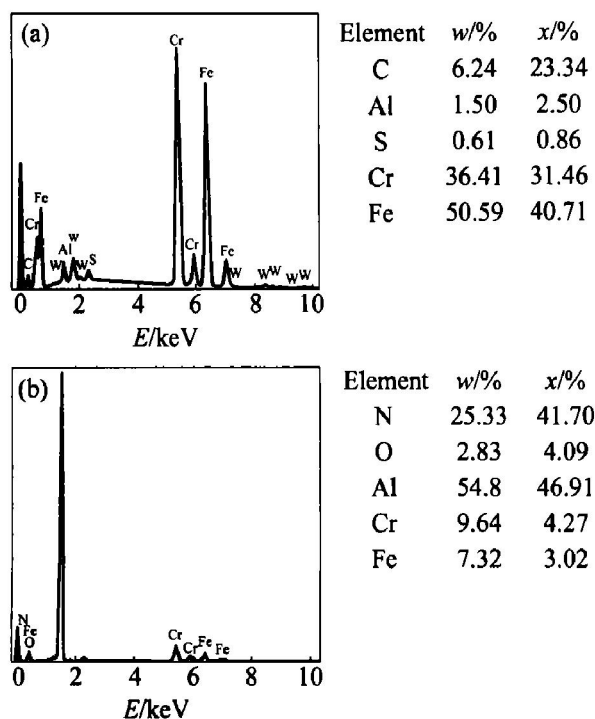


图 5 合成涂层定点能谱分析结果

Fig. 5 Results of EDS spot analysis of coating
(a) —Spot A in Fig. 4; (b) —Spot B in Fig. 4

图 6 所示为涂层横截面硬度分布曲线，涂层的表面硬度约为 5.5 GPa。

从图中可以看出，横截面两侧的硬度呈梯度变化趋势，由于碳化物、氮化物硬质相的存在，使涂层的硬度显著提高，约为基体的 4~5 倍。

3 讨论

3.1 燃烧合成温度及其对涂层合成的影响

燃烧合成的引发是依靠固-液扩散进行的，这一过程要求有一定的温度。涂层的合成是利用高温熔体与冷基体的相互作用来完成的，因此较高的反应温度可以延长产物处于熔融状态的时间，增加熔体的流动性，有利于气体的逸出和熔渣的分离，从

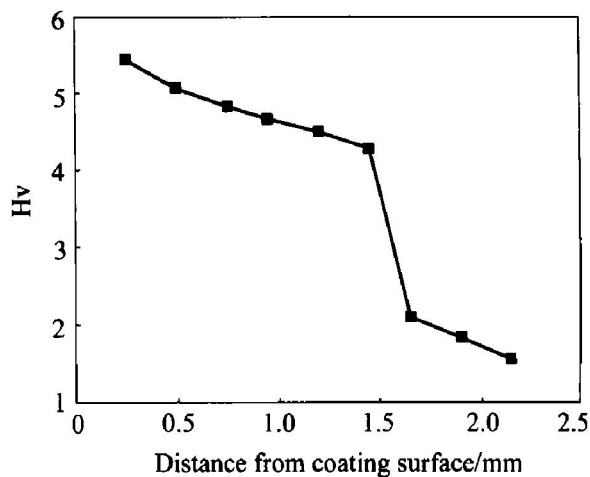


图 6 涂层横截面硬度分布曲线

Fig. 6 Hardness distribution curve of coating cross section

而得到较为密实的高质量涂层。此外，由于燃烧反应放热极快，与基体接触的时间较短，加之热量损耗的影响，因此，如果短时间内释放的热量不足以使基体熔化，则合成涂层的扩散烧结过程就无法进行，也就是说难以形成涂层。所以，较高的燃烧合成温度是形成表面涂层的先决条件。从动力学角度而言，燃烧合成反应是在瞬间完成的，一般的扩散速度是难以满足要求的，为了提高涂层的结合力，在时间被限定的条件下，增加扩散能力只能依靠提高反应体系的温度。

燃烧合成温度的高低可以借助燃烧反应的绝热温度来定性衡量。绝热温度 (T_{ad}) 是指某特定的反应体系能达到的最高温度，即假设体系在没有质量和能量损失的条件下，化学反应放出的热量使体系能达到的最高温度，因而是一个理论极限温度，其大体反映了反应过程放出的热量多少。Merzhanov 从实验中总结出：对于大多数无机合成反应，只有在 $T_{ad} > 1800\text{ K}$ 时才能实现燃烧合成。在本研究中所利用的燃烧反应都具有较高的绝热温度，例如生成 Cr_3C_2 的绝热温度为 6500 K，生成 AlN 的绝热温度为 2900 K，生成 Cr 的绝热温度为 5600 K，因此，整个反应体系放出的热量足以使基体熔化并使燃烧过程自动地维持下去。

3.2 预热温度对涂层合成的影响

在绝热条件下，当反应物从某初始温度开始反应时，体系的化学反应焓变为

$$-\Delta H_T = \int_T^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product}) dT$$

式中 T 为初始反应温度，K； ΔH_T 为初始温度 T

时的燃烧反应热焓, kJ/mol ; C_p 为燃烧合成产物的恒压热容, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T_{ad} 为理论绝热温度, K 。由此可见, 初始温度的提高, 可导致 T_{ad} 的增加。

对于实际的燃烧合成反应而言, 由于反应过程中体系的热量损失较为严重, 因此实际合成温度通常低于理论绝热温度。为了弥补系统的热量损失, 减缓产物的冷凝过程, 延长产物的熔融状态, 从而提高产物的致密度, 在实际合成工艺中预热是十分必要的。通过预热可以使反应过程气体能够更好地逸出, 同时液态熔体也可以有足够的时间填充空隙, 从而达到较好的致密化效果。不同的预热温度对涂层的合成有不同的影响, 预热温度过低, 熔体的流动性较差, 涂层不够平整, 且有孔洞存在; 预热温度过高, 则产生大面积过烧蚀现象。本研究在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的预热温度下可以取得较好的合成效果。

3.3 涂层与基体的结合形式

涂层和基体之间的冶金结合是材料表面改性的关键, 它可以使涂层与基体之间具有较好的结合力, 从而有效地保证材料的改性效果。

图 7 所示为涂层与基体横截面的组织形貌。

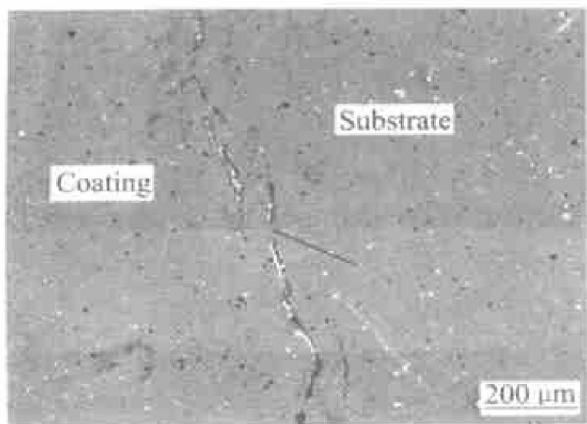


图 7 涂层与基体横截面的形貌

Fig. 7 Cross section morphology of interface between coating and substrate

从图 7 中可以看出涂层与基体之间的界面不是一条连续的直线, 而是一条断续的熔合线, 也就是说涂层与基体之间已无连续界面存在; 在熔合线附近的局部区域, 如图中箭头所示之处, 界面消失, 两侧组织均匀致密, 成为了完全的熔合。由此可见, 涂层与基体之间为冶金结合。

3.4 涂层的致密化

燃烧合成由于反应剧烈, 通常状态下生成的产物含有大量的孔隙, 致密度很低。对于涂层的合成

而言, 孔隙的存在是极为不利的。涂层中通常存在两类孔隙: 一类为反应产物金属陶瓷凝固过程中结晶区域液相得不到及时补充而形成的疏松组织; 另一类为反应物料中的气体或燃烧反应中的产物气体, 由于大过冷度的冷却使熔体粘度与表面张力急剧增大而难以逸出, 滞留于涂层中所形成的气孔。由此可见, 凡能使体系熔融产物高温停留时间延长的因素都有利于气体的排除和涂层的致密化。

本研究利用燃烧反应产生的液相并辅以气体压力致密化技术合成涂层。实验中采用原料烘干、抽真空、预热等手段来降低孔隙的产生, 同时施以一定压力的工作氮气加压致密化。实践证明这些方法是极为有效的, 极大地提高了涂层的致密度。

3.5 涂层与基体的润湿性

金属陶瓷涂层的质量主要取决于与基材的润湿性, 润湿性能的优劣关系到涂层与基体的结合强度。从液-固平衡关系中可知

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}$$

作为润湿程度表征参数的接触角 θ 是液体表面张力 (σ_{lv})、固体表面能 (σ_{sv}) 和液固界面能 (σ_{sl}) 的函数。虽然液体表面张力和固体表面能发生变化会影响润湿性, 但是从这两点出发改善润湿性通常是比较困难的。相比之下, 通过降低液固界面能则可有效使液-固体系由不润湿变为润湿^[8]。界面优先吸附、界面扩散是降低液固界面能的有效途径^[9], 尤其是当固体在与其接触的液体有相当的溶解度时, 润湿性将得到较大的改善^[10]。此外, 液固界面能受温度影响也很大^[11], 二者之间的关系可用下式来表示:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sl}^0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

式中 σ_{sl}^0 , T_c 和 n 是与材料有关的常数。从式中可以看出液相温度 T 越高, σ_{sl} 就越小。也就是说液相温度的提高, 可以提高粘结功, 降低接触角, 同时还可以促进界面反应的进行。所以提高燃烧合成温度可以有效地改善涂层与基体的润湿性。

从 Fe-Cr 二元合金相图 (图 8) 可知, 二者是固态互溶的合金系。由相图可以看出, 在液相线以下首先形成 α -(FeCr) 固溶体, 温度下降至 $821\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时, 则在较宽的浓度范围内生成以 FeCr 金属间化合物为基体的 σ 固溶体。

本研究为改善涂层的润湿性, 选择生成 Cr 的反应作为过渡反应层。在合成涂层反应的高温熔体

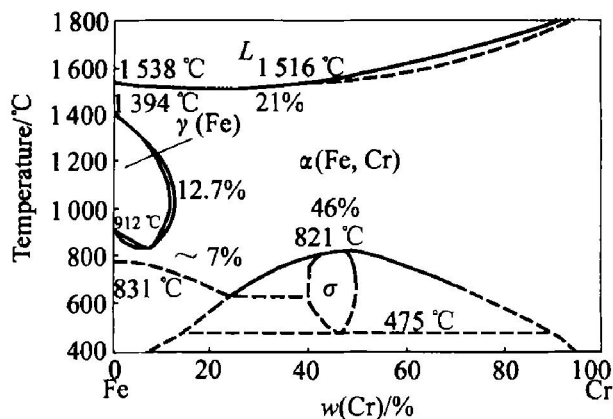


图8 Fe-Cr 二元合金相图

Fig. 8 Binary alloy phase graph of Fe-Cr

中, 基体表面的 Fe 与 Cr 通过熔融与扩散形成互溶的合金产物, 从而起到润湿功能层的作用。而后续生成的碳化铬陶瓷与金属熔体有一定的溶解度^[12], 因此, 有效地解决了涂层的润湿问题, 使合成的涂层与基体具有良好的界面性能^[13]。

3.6 涂层的结合性能

抗热震试验法可以用来评估涂层的结合性能。抗热震弹性理论认为: 当材料中的热应力超过材料的固有强度时就会造成热震破坏。通常热应力与材料的弹性模量、热膨胀系数以及热震温差成正比。由于涂层与基体具有不同的热膨胀系数和弹性模量, 因此, 温度的任何变化将会在涂层和基体金属的界面上产生热应力, 经过一定热震温差的多次急冷急热循环试验后, 涂层的内应力越来越大, 达到一定循环次数时, 热应力超过了陶瓷材料的强度或涂层与基体之间的结合力便产生涂层的开裂或剥落。因此, 可以采用这种方法来间接定性地评估各种涂层的结合强度。

本研究中将涂层试样在 800 °C 的马弗炉中加热, 并保温 10 min, 然后迅速投入 10% 的 NaCl 室温水溶液中骤冷。试验结果表明: 循环次数超过 20 次, 仍未出现剥落、开裂现象, 说明涂层具有较好的结合强度。

4 结论

1) 利用燃烧合成的方法, 在平面基材上制备了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-AlN}$ 系复相金属陶瓷涂层, 其厚度约为 2.0 mm, 硬度约为 5.5 GPa, 约为基体材料的 4~5 倍。

2) 原料烘干、抽真空、预热、加压等工艺手段可降低涂层中的孔隙, 增加涂层的致密度。

3) 采用与 Fe 有良好互溶能力的 Cr 作为过渡层可明显提高涂层的润湿性。

4) 涂层与基体间为冶金结合, 循环热冲击实验表明金属陶瓷熔铸涂层有很好的动态结合强度。

REFERENCES

- [1] Merzhanov A G. Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials [M]. New York: VCH Publ Inc, 1990. 40-41.
- [2] Grigoev Y M, Merzhanov A G. SHS coatings [J]. Inter J SHS, 1992, 1(4): 600-642.
- [3] Subrahmanyam J, Vijakumar M. Self-propagating high temperature synthesis [J]. Mater Sci, 1992, 27: 6249-6273.
- [4] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reaction [J]. Mater Sci Rep, 1989, 3(7): 277-358.
- [5] Miao S, Puszynski J. The effect of additives on microstructure and phase separation of SHS-densified materials [J]. Inter J SHS, 1998, 7(3): 349-359.
- [6] Varna A, Lebrat J P. Combustion synthesis of advanced materials [J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(9-11): 2179-2180.
- [7] 李文戈, 周和平, 金华峰. 燃烧合成陶瓷涂层的应用现状及发展前景 [J]. 材料保护, 2001, 34(1): 37-37. LI Wen-ge, ZHOU He-ping, JIN Hua-feng. Present status and development of combustion synthesizing of ceramic coating [J]. Materials Protection, 2001, 34(1): 37-37.
- [8] Tinklepaugh J R, Crandall W B. Cermets [M]. New York: Reinhold Publication Corporation, 1960. 34-46.
- [9] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000. 489. WANG Ling-sen. Special Ceramics [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2000. 489.
- [10] 李国军, 黄校先, 郭景坤. Al_2O_3 基金属陶瓷界面润湿性的改善 [J]. 材料导报, 2001, 15(4): 33-34. LI Guo-jun, HUANG Xiao-xian, GUO Jing-kun. Improvement of interface wettability of Al_2O_3 based cermet [J]. Materials Review, 2001, 15(4): 33-34.
- [11] 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 235-236. LI Heng-de, XIAO Ji-mei. Surface and Interface of Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990. 235-236.
- [12] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 242-243. LI Rong-jiu. Ceramic-Metal Composites [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2002. 242-243.
- [13] 林立, 薛群基. 自蔓延高温合成碳化铬金属陶瓷熔

覆层[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(1): 43 - 48.

LIN Li, XUE Qun-jie. An investigation on deposition of

chromium carbide by SHS Ablation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1995, 24(1): 43 - 48.

Cermet composite coating on steel plate by combustion synthesis

LI Wen-ge^{1, 2}, ZHOU He-ping¹, CHEN Ke-xin¹, YIN Li², ZHAO Yan-ling²

(1. Department of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. College of Mechanical-Electronic and Engineering,
University of Petroleum, Dongying 257062, China)

Abstract: The cermet coating was prepared on steel plate by combustion synthesis method. The coating was investigated by means of XRD, SEM, EDS, micro-hardness measure and thermal shock resistance test. The microstructure and phase composition analyses on the synthesized sample show that the coating is a multiphase composite system consisting of Cr_3C_2 , Cr_7C_3 and AlN . The surface of coating is even and the interface of coating is metallurgical bonding. The micro-hardness of the coating is 4 or 5 times higher than that of the substrate. The result of thermal shock resistance test shows that the coating has good bonding strength. In order to improve wettability between coating and substrate, metallic Cr, which has good dissolvability in Fe, was selected as a wetting functional component, and a better effect was obtained.

Key words: combustion synthesis; cermet; coating

(编辑 吴家泉)