

刘均波 著

反应等离子 熔敷高铬铁基涂层 组织与性能

FANYINGDENGLIZI
RONGFUGAOGETIEJITUCENG
ZUZHUYUXINGNENG

 煤炭工业出版社

反应等离子熔敷高铬铁基涂层 组织与性能

刘均波 著

煤炭工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

反应等离子熔敷高铬铁基涂层组织与性能/刘均波著. -- 北京:
煤炭工业出版社, 2014

ISBN 978-7-5020-4454-1

I. ①反… II. ①刘… III. ①熔敷金属—铬铁—金属涂层—等离子涂层 IV. ①TG174.442

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 040979 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)

网址: www.cciph.com.cn

北京市郑庄宏伟印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 12¹/₂

字数 296 千字

2014 年 3 月第 1 版 2014 年 3 月第 1 次印刷

社内编号 7286 定价 28.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书从反应等离子熔敷高铬铁基涂层的显微组织结构、性能和涂层制备的基本原理、方法出发,比较系统地论述了反应涂层技术,反应等离子熔敷技术,Fe-Cr-C合金和Fe-Cr-C涂层、Fe-Cr-C-W-Ni和Fe-Cr-Ti-C反应等离子熔敷高铬铁基涂层的基体材料以及反应等离子熔敷高铬铁基涂层的工艺、体系设计、性能等。

本书可供从事材料研究、生产和应用的工程技术人员阅读,也可作为相关专业院校师生参考。

前 言

反应等离子熔敷是近年来产生的一种制备金属陶瓷的新技术。该技术是将原位反应合成技术和传统的等离子熔敷技术相结合,利用等离子热源熔化熔敷材料,并通过元素或化合物间的化学反应在金属表面“原位合成”增强金属陶瓷,从而在金属表面得到复合涂层的一种新型涂层制备技术。目前,在金属基体上常采用的表面强化方法主要有表面淬火、渗碳强化、堆焊、喷涂等,这些方法的优点是降低了生产成本,具有一定的灵活性。与这些相比,采用高能束(激光、等离子束和电子束)对工件表面进行强化具有更多优势,如加工周期短、冷却速度快、工件变形小、强化效果显著、涂层与基体结合强度高,所以高能束表面强化技术已引起国内很多研究人员和企业家的关注。其中,等离子熔敷技术由于具有能量转换效率高、设备投资小、操作维修简便等突出的优点,在金属表面强化方面得到了广泛应用。反应等离子熔敷技术将原位反应合成技术与等离子熔敷技术相结合,利用等离子束提供热量,熔化分布在基体表面的反应物料,通过反应物料之间的物理化学反应,原位反应合成一种或多种高强度、高硬度、高性能的增强颗粒,从而强化涂层基体,得到符合使用性能要求的涂层。

把等离子束作为热源应用到金属材料热处理领域始于20世纪70年代,近年来在反应等离子熔敷方面已有大量的研究,并且证明了其可行性。然而,目前采用的反应等离子熔敷粉末都是简单的混合或团聚粉末(添加少量的黏结剂制粒),在同步送粉过程中,在高速等离子束流作用下反应组元粉末容易分离,造成体系反应不完全,熔敷涂层质量不够稳定。此外,反应等离子熔敷过程中碳粉质量轻,易被吹散,并且与其他粉末的密度差别较大,在粉末中分布不均匀,所以长期以来碳以铸铁粉等粉末形式加入,无法制备含碳量高的涂层。为了解决上述问题,本书介绍了制备涂层前采用前驱体碳化复合技术制备反应等离子熔敷粉末。该技术制备复合粉末的最大特点是单质碳在一定温度下与其他粉末原料表面经碳化反应生成,碳既是反应组元又是复合粉末中的黏结剂,与其他粉末黏结强度高,在熔敷过程中不易分离,可有效

解决目前反应熔敷粉末分离问题，提高涂层的质量。此外，有机物碳化后形成的碳有较强的吸附作用，可以将原料粉末有力地结合起来，使等离子熔敷材料有很高的结合强度，解决了反应等离子熔敷中要求送粉一致的关键难题。

为使读者对等离子熔敷涂层有所了解，本书对关于涂层的一些基本知识做了介绍。全书比较系统地论述了熔敷涂层工艺发展的历史及现状，综合介绍了不同的熔敷工艺方法，重点介绍了反应等离子熔敷铁基涂层的工艺、方法、组织及其性能。鉴于反应等离子熔敷技术是一种新型表面改性技术，目前又在工业中获得越来越广泛的应用，因此本书还介绍了制备反应等离子熔敷前应注意的问题，这对于本领域的设备研制与工艺控制思想极有帮助，也为反应等离子熔敷涂层技术在工件表面上强化应用奠定理论及技术基础。

反应等离子熔敷涂层技术及其产品具有极大的市场诱惑力，因而大大促进了相关设备与工艺研究的发展。就反应等离子熔敷工艺方法而言，曾出现过各种设计思想，分别借鉴于表面堆焊、等离子熔敷、等离子表面冶金、等离子喷涂等，相应用过了很多试验装置和方法，其中大多数仅作研究目的，难以实现产业化。本书对此也做了相应介绍，以使读者有个更全面的了解。虽然反应等离子熔敷涂层制备技术目前正处在发展之中，但这些高新技术有望在大规模工业生产中广泛应用。

山东科技大学的李惠琪教授和李敏教授、五矿南泰（山东）钢铁有限公司的玄甲国高级工程师、北京科技大学的黄继华教授、威海职业学院的刘均海副教授、潍坊学院的领导和同事尤其是王立梅实验师等都参与了本书的研究工作，给予了作者极大的指导和帮助，在此向他们致以衷心的感谢。另外还感谢山东省科技攻关项目（2007GG30003003）的资助和山东省自然科学基金项目（ZR2011EMM017）的资助。

由于本书涉及材料学科中非常活跃的前沿研究领域，而且涉及的学科面较广，加之编写时间有限，因此错误之处在所难免，敬请读者多多批评指正。

目 次

1 反应涂层技术	1
1.1 自反应涂层技术	1
1.2 反应铸造涂层技术	3
1.3 反应烧结涂层技术	5
1.4 反应表面涂层技术	6
2 反应等离子熔敷技术	15
2.1 低温等离子体的性质	15
2.2 反应等离子熔敷技术的发展历史及现状	52
2.3 反应等离子熔敷原理及工艺	54
2.4 反应等离子熔敷涂层的缺陷及防止	57
2.5 反应等离子熔敷涂层制备	58
3 Fe-Cr-C 合金和 Fe-Cr-C 涂层	61
3.1 Fe-Cr-C 合金简介	61
3.2 高铬 Fe-Cr-C 涂层的研究进展	63
3.3 高铬 Fe-Cr-C 合金涂层的制备方法	65
3.4 高铬 Fe-Cr-C 涂层的裂纹问题	70
4 Fe-Cr-C-W-Ni 反应等离子熔敷高铬铁基涂层研究	74
4.1 Fe-Cr-C-W-Ni 反应等离子熔敷高铬铁基涂层基本设计	74
4.2 反应等离子熔敷高铬铁基涂层组织结构	80
4.3 反应等离子熔敷高铬铁基涂层室温磨损性能与机理	97
4.4 反应等离子熔敷高铬铁基涂层高温滑动磨损 性能及其机理	110
4.5 反应等离子熔敷高铬铁基涂层高温抗氧化性 及高温组织稳定性	117
5 Fe-Cr-Ti-C 系反应等离子熔敷高铬铁基涂层研究	124
5.1 Fe-Cr-Ti-C 反应熔敷粉末的制备	124
5.2 Fe-Cr-Ti-C 系反应等离子熔敷高铬铁基涂层的组织结构	126
5.3 Fe-Cr-Ti-C 系反应等离子熔敷涂层的形成机理	142

5.4 Fe-Cr-Ti-C 系反应等离子熔敷高铬铁基涂层的裂纹	157
5.5 Fe-Cr-Ti-C 系反应等离子熔敷高铬铁基涂层的性能	167
参考文献	181

1 反应涂层技术

反应涂层技术是将原位反应合成技术与传统工艺相结合,利用传统工艺提供热量,熔化分布在基体表面的反应物料,通过反应物料之间的物理化学反应,原位反应合成一种或多种高强度、高硬度、高性能的增强颗粒,从而强化涂层基体,得到符合使用要求的涂层材料的一种新技术。与传统涂层工艺相比,反应涂层技术具有以下优点:

(1) 颗粒合成和长大均在基体内,表面洁净无污染。

(2) 通过选择合适的反应成分和处理工艺,可以控制反应合成的增强体种类、大小、数目和分布。

(3) 成本低。

此外,反应放热加速了产物与基体的扩散,使涂层与基体有良好的结合强度。

按照传统工艺方式,可将反应涂层技术大体分为4类,即自反应涂层技术、反应铸造涂层技术、反应烧结涂层技术和反应表面涂层技术。

自反应涂层技术是原位反应合成技术,主要是高温合成反应,直接用于制备涂层的技术。

反应铸造涂层技术是将原位反应合成技术与铸造技术相结合,用于制备涂层的技术。

反应烧结涂层技术是将原位反应合成技术与粉末冶金技术相结合,用于制备涂层的技术。根据烧结时是否加压,反应烧结涂层技术可分为湿法粉末反应涂层技术和反应热压涂层技术。

反应表面涂层技术是原位反应合成技术与传统表面涂层技术相结合而产生的新型涂层技术。根据传统表面涂层技术的工艺方式,反应表面涂层技术又可分为反应溅射涂层技术、气相传输反应涂层技术、反应熔敷涂层技术、反应钎焊涂层技术和反应热喷涂技术等。

反应涂层技术在传统铸造、粉末冶金、压力加工、喷涂等工艺的基础上利用原位反应合成技术,可在金属和非金属表面获得 Al_2O_3 、 Cr_3C_2 、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、 TiC-Fe 、不锈钢、 Ni_3Al 等复相陶瓷、金属陶瓷、合金以及金属间化合物涂层,并广泛应用于电力、煤炭、冶金、机械等诸多工业领域的耐磨耐蚀管道输送、刀具材料、抗氧化保护涂层等零部件和构件。反应涂层技术已成为现代表面工程技术的一个重要分支,引起世界各国学术界的高度重视,显示出巨大的发展潜力和应用前景。对反应涂层技术的研究具有重大的理论和应用价值。

1.1 自反应涂层技术

自反应涂层技术是指被涂覆工件所含全部或部分化学成分作为原始反应物之一,与预涂于工件表面的另一反应物发生自蔓延高温合成原位反应而在工件表面形成涂层的技术。

自蔓延高温合成也称为燃烧合成,是利用化学反应自身放热制备材料的新技术。它是

20 世纪 60 年代苏联学者 Merzhanov、Brovinkaya 和 Shriko 在发现“固体火焰”的基础上提出的一种材料合成新方法。燃烧合成的基本要素有：

- (1) 利用化学反应自身放热，完全（或部分）不需要外热源。
- (2) 通过快速自动波燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物。
- (3) 通过改变热的释放和传输速率来控制过程的速度、温度、转化率和产物的成分及结构。

与传统涂层技术相比，自反应涂层技术具有以下优点：

- (1) 高速燃烧过程具有较高的合成效率。
- (2) 反应引发后，基本无需外界供热，节约能源。
- (3) 燃烧时的高温有利于杂质挥发，可提高产物的纯度。
- (4) 工艺过程简单，不需要大量设备投资。

自反应涂层技术的缺点也比较明显。例如，高速燃烧合成使工艺难以控制；高温易造成反应物挥发，成分难以控制；多元高温合成产物中还易出现副产物相；产物多为多孔组织。高温合成产生的高温还易造成晶粒的长大，如高温合成得到的 TiC 晶粒尺寸在 7 μm 左右。

利用自反应涂层技术可以使金刚石表面金属化，在金刚石表面形成金属 - 碳化物涂层。在金刚石表面预涂 Cu-Ti-Al 反应物层，在适当的工艺条件下，Ti 与 C、Ti 与 Al 之间发生燃烧反应，最终形成 TiC-TiAl-Cu 金属化涂层，该涂层可用于提高金刚石工具胎体与金刚石的结合强度。

除 Cu-Ti-Al 系涂层外，还有 Cu-Ti 和 Cu-Cr 系涂层。采用自反应涂层技术制备金刚石工具，可明显提高胎体金属对金刚石的结合强度。表 1-1 列出了含涂层金刚石和无涂层金刚石铜基和钴基胎体的抗弯强度。抗弯强度的提高可反映胎体与金刚石结合强度极大改善。

表 1-1 金刚石工具的抗弯强度

胎体材料	金刚石涂层	抗弯强度/MPa	结合强度提高/%
铜基胎体	Cu-Ti	1104	9
	Cu-Cr	1108	9
	无涂层	1023	—
钴基胎体	Cu-Ti-Al	772	18
	Cu-Cr	798	22
	无涂层	656	—

利用 C 和 Si 之间可发生高温合成反应的特性，在石墨或 C/C 复合材料表面获得 SiC 抗氧化涂层对解决碳基材料高温氧化问题将有很大的帮助。利用这一技术还可在石墨热压模具表面制备 CrC 防护涂层。

1.2 反应铸造涂层技术

1.2.1 反应熔铸涂层技术

反应熔铸涂层是利用预涂于基体表面高放热反应体系物料间强烈的化学反应放热,使反应产物处于熔融状态发生原位合成反应,冷却后获得表面涂层的技术。反应熔铸涂层往往需要在高的环境压力下进行,主要用来在基体上涂覆较厚的涂层。表 1-2 所示为反应熔铸涂层的一些应用实例。

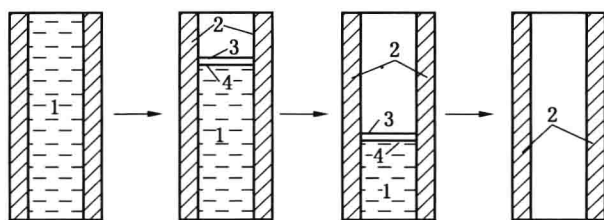
表 1-2 反应熔铸涂层实例

制 品	涂层类型	原制品型号	寿命增加倍数
搅拌叶片	Cr-Ti-C-Ni-No	Steel G35	20
钻头	Cr-Ti-C-Fe	Sormite	3~5
铍犁	Cr-Ti-C-Fe	Sormite	2.7~3
冷冻阀门	Cr-Ti-C-Ni-Mo	Steel 40 KH	15

根据对熔融产物所施加的致密化工艺的不同,反应熔铸涂层技术主要有反应重力分离熔铸涂层技术、反应离心熔铸涂层技术和反应压力熔铸涂层技术。

1.2.1.1 反应重力分离熔铸涂层技术

反应重力分离熔铸涂层合成原理如图 1-1 所示。涂层合成主要经历燃烧反应、液相分离、凝固涂覆 3 个基本过程。物料 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ 引燃后借助铝热自蔓延过程和反应产物熔体 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ 重力分离特性,在燃烧合成的同时依次实现 Fe 和 Al_2O_3 的内表面涂覆。在制备过程中,燃烧波面始终处于相对静止的水平状态。



1—铝热剂; 2—内衬陶瓷层; 3—液态陶瓷; 4—还原铁液

图 1-1 反应重力分离熔铸涂层合成原理图

20 世纪 90 年代,清华大学开展了“静态铝热自蔓延法”制备陶瓷内衬复合管的研究,石家庄军械工程学院进行了“重力分离陶瓷内衬涂层技术”的研究。后者在各类钢管及异型管内壁获得了厚度为 0.5~2 mm 的 Al_2O_3 陶瓷致密涂层,并成功地应用于高炉煤粉喷吹系统耐高温、耐磨损喷枪,实现了产业化。在此基础上,他们又结合旋转工艺实现了各种角度、各种曲率半径弯管内衬陶瓷涂层的一次性合成。

反应重力分离熔铸涂层技术通常适用于制备直径在 100 mm 以下的小口径管件。对于

大口径管件和零部件外表面,由于致密化手段单一、反应喷溅强烈,还需其他的辅助工艺。

1.2.1.2 反应离心熔铸涂层技术

反应离心熔铸涂层技术原理如图 1-2 所示。将反应原料置于被涂覆管件内部或平表面,并在高速旋转的离心机中施以轴向或径向离心力(分别称为高温合成轴向离心法和高温合成径向离心法)。物料引燃后,处于熔融状态的反应产物在离心力作用下致密化并附着于工件表面。其中,离心力的控制和添加剂的选取是关键工艺参数。提高离心力可提高涂层的致密度,促进涂层与基体金属间的结合,但过高的离心力会导致产物相间的过度分离,恶化陶瓷涂层的均匀性,使层间结合力降低。研究表明,重力系数控制在 150~208 较为合理。添加剂可以降低产物熔点,延长熔体液相存留时间,从而达到致密化的目的,同时还可以改善陶瓷韧性,减少裂纹。由于离心力的分布差异、涂层-基体间化学相容性以及热应力匹配等因素,目前采用径向离心技术制备平面涂层较适合于小尺寸及简单平面的涂层制备。

苏联科学院化学物理研究所 1967 年开始了离心力场对凝聚态物质燃烧过程影响的研究,并申请了铝热-离心力制备材料的专利。1981 年,Odawara O. 首先采用铝热-离心技术制造了输送铝液和地下热水的陶瓷内衬复合管。在我国,该领域的研究得到国家“863”计划的支持,在添加剂体系的选取、燃烧过程及机理、界面结构及结合方式、裂纹形成机制与控制、热应力分布等方面进行了深入研究,并取得了产业化成果。目前,北京科技大学、南京光源研究所、石家庄军械工程学院等多家单位均开展了该技术的研究工作,可对内径小于 700 mm、长度小于 6 m 的钢管进行内衬涂覆。内衬涂层包括 Al₂O₃、MoB₂、Al₂O₃-TiC、不锈钢内衬等多种涂层,已广泛应用于冶金、煤炭、电力等领域的物料传输系统。

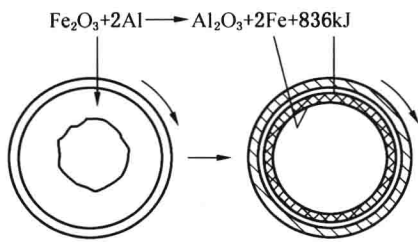
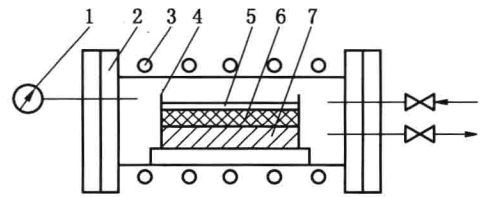


图 1-2 反应离心熔铸涂层技术原理图



1—压力表; 2—反应器; 3—加热元件; 4—坩埚;
5—引燃剂; 6—反应原料; 7—基材

图 1-3 反应压力熔铸涂层技术原理图

1.2.1.3 反应压力熔铸涂层技术

反应压力熔铸涂层技术原理如图 1-3 所示。将高放热体系反应原料置于基体表面,在外界气体压力条件下,引发燃烧合成原位反应,反应高温使产物熔融,冷却后得到涂层,涂层与基体间通过过渡区形成冶金结合。施以一定的气压或合成前进行真空脱气处理,可防止由于反应原料吸附的气体释放、低熔点相气化挥发而产生的强烈喷溅现象,从而提高涂层的致密度、均匀性以及与基体的结合强度。

反应压力熔铸涂层技术的显著特点是:首先燃烧反应的高温使产物和基体表层均处于

熔融状态, 提供了产物与基体间润湿、扩散、甚至发生反应的液相传质条件, 可形成较强的冶金结合; 其次, 由于产物熔体中各相成分的比重差异, 涂层的分布可形成一个成分渐变的过渡层, 有助于缓解涂层与基体间的内应力, 特别是在有金属液相生成或参与反应的体系中, 更容易获得强度高、结合良好的梯度涂层。

苏联学者将反应压力熔铸涂层技术用于搅拌叶片、破碎机头、钻头、铍犁等构件, 最高寿命可提高 20 倍, 涂层主要有 Cr-Ti-C-Ni-Mo、Cr-Ti-C-Fe 等类型。我国学者曾将这一技术用于钢表面, 并获得了 1.8 mm 厚、结合良好且呈梯度分布的碳化铬涂层。

1.2.2 反应铸渗涂层技术

铸渗是近些年发展起来的一种铸件表面合金化的新工艺, 即涂覆在型腔表面的合金涂层被铸造合金液熔化、溶解并扩散, 在铸件表面形成高合金化的表层。反应铸渗法是利用铸造过程中合金熔体的高温使粘贴在铸型壁上的反应物料压坏熔融或烧结致密, 同时引发原位高温化学反应, 并通过控制反应物或生成物的位置, 在铸件的局部表面形成涂层的一种新技术。反应铸渗涂层如图 1-4 所示。

反应熔铸涂层技术是在铸件表面进行熔铸, 与之相比, 反应铸渗涂层技术的显著优点是铸件与表面硬化层同时获得, 可用于制备复杂形状的零件, 存在的问题是陶瓷相与金属相间润湿性差, 易出现相的偏聚。此外, 受初始压坯密度和黏结剂挥发等因素影响, 涂层致密度较低、厚度均匀性较差、表面粗糙。

利用反应铸渗涂层技术在钢件表面可获得 Fe-TiC 梯度涂层。涂层中 TiC 颗粒的直径为 1~6 μm , 涂层中的金属相发生长程扩散, 从外向内逐渐过渡到工件基体的成分, 由于 TiC 相熔点高、析出早, 只发生短距离扩散而基本保持压坯的设计成分。由于涂层中 TiC 与 Fe 基体结合良好, 涂层的耐磨性比普通碳钢可提高 10 倍以上。这种涂层技术可用于制造耐热、耐磨、高韧性的部件, 如轧钢机托轮、进料嘴、发动机凸轮轴以及各种热加工模具等。

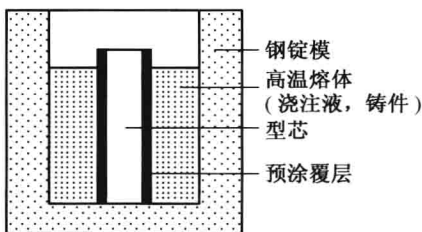
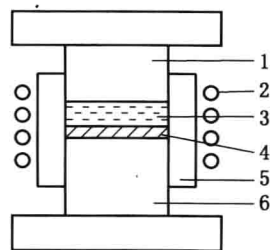


图 1-4 反应铸渗涂层示意图



1—上模冲；2—加热线圈；3—反应原料；
4—基材；5—阴模；6—下模冲

图 1-5 反应烧结涂层原理图

1.3 反应烧结涂层技术

反应烧结涂层技术是通过料浆喷涂、人工刷涂或与基体一起冷压成坯等形式在基体表面预置一层均匀的反应原料, 然后放入热压炉、化学炉等烧结炉中引燃高温合成原位反应

并进行一定时间的烧结，从而形成与基体结合良好的涂层的一种技术。其原理如图 1-5 所示。反应烧结涂层技术主要包括湿法粉末涂层技术和反应热压涂层技术。其中，以料浆预涂形式获得涂层的技术称为湿法粉末反应涂层技术，在烧结过程中同时施以单向压力、准等静压、等静压或快速加压辅助工艺的涂层技术称为反应热压涂层技术。

反应烧结涂层技术虽然具有与粉末冶金类似的工艺，但在以下方面优于粉末冶金：

(1) 所需外界辅助能源少。利用化学反应的高放热，可在较低外界辅助能源条件下，获得常规工艺难以得到的陶瓷、金属间化合物或金属陶瓷涂层。

(2) 致密化速度快、程度高。在烧结过程中常出现低熔点相和反应产物金属相熔融或部分熔融而形成液相参与的粉末烧结。因为涂层产物流动性好，传热、传质速度快，所以烧结致密化速率、烧结过程显著加快，致密度显著提高。

利用反应烧结涂层技术可在钢件表面获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiB}_2\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 复相增韧陶瓷涂层。并且在获取 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 复相增韧陶瓷涂层时，采用镀 Ni、碳纤维增强、Ag-Cu-Ti 钎料，利用高温合成反应放热实现液相连接，取得了提高陶瓷/金属界面结合强度、缓和界面热应力的良好效果。

1.3.1 湿法粉末反应涂层技术

湿法粉末涂层技术是用压缩空气喷涂或手工刷涂的方法，将粉末、黏结剂和易挥发中间载体（也作为黏结剂的溶剂）的混合物（或糊状物）涂在基体上，然后用烧结、化学炉或其他加热致密化的手段获得涂层的一种技术。湿法粉末反应涂层技术选用高温合成放热体系的粉末为原料，在加热过程中引燃高温合成反应从而获得所需涂层。它的工艺如下：

(1) 混合物的配制。将粉末、黏结剂和载体介质以适当比例混合，放入一个容器中搅拌，直到黏结剂完全溶解。

(2) 涂覆。利用压缩空气喷涂比手工刷涂更易获得均匀一致的涂覆层。

(3) 干燥。溶剂被干燥挥发而去除。

(4) 加热工序。使粉末发生高温合成反应，获得涂层。

目前，湿法粉末反应涂层技术中的高温合成反应可以发生在基体与预涂覆层之间，也可以发生在预涂覆层内部。这种技术可制备金属陶瓷复合涂层。

1.3.2 反应热压涂层技术

反应热压涂层技术是先在基体表面上布一层均匀的反应物，将反应物与基体一起冷压，使反应物成为一定密度的压坯，与基体有一定的结合强度，然后将反应物及基体一起放入热压炉中，在热压过程中引燃高温合成原位反应，形成与基体结合良好的涂层的一种新技术。

1.4 反应表面涂层技术

1.4.1 气相传输反应涂层技术

气相传输反应涂层技术是指用适当的气体作为载体来运输反应原料，并在基体表面发生化学反应，使反应产物沉积在基体表面的涂层技术。气相传输反应涂层原理如图 1-6 所示，将工件置于反应物料 $\text{A(s)} + \text{B(s)}$ 中，加入气体载体 D(g) ，以蔓延或热爆方式引燃反应体系，在较低温度下 A(s) 和 D(g) 反应生成气相 AD(g) ，在高温下 AD(g) 分解，同时 A(s) 和 B(s) 反应形成产物 C(s) ，沉积于工件表面。不同反应物可采用不同

的气体载体，如氧可传输碳，卤素可传输金属。气相传输涂层的关键是工件与反应物料间温度梯度的控制，即对反应器存在一个最佳冷却工艺，温度过低，涂层不能合成，冷却过快，涂层生长受到抑制。

采用气相传输反应涂层技术可以在金属、硬质合金、陶瓷或石墨等基体材料表面制备硼化物、硅化物、金属间化合物或碳化物等涂层，从而增强材料表面的抗磨损和抗腐蚀性能。涂层厚度为 $5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、表面粗糙度 R_a 为 $1.25 \sim 0.63$ 。涂层与基体间形成冶金结合，成分逐渐过渡。气相传输涂层技术的最大优点是可以制备薄涂层，通过控制载体的压力来控制反应速率，但在基体表面进行反应时常需要高温。

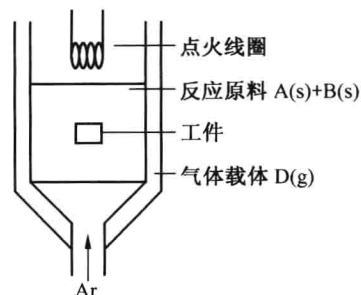


图 1-6 气相传输反应涂层原理图

的压力来控制反应速率，但在基体表面进行反应时常需要高温。

1.4.2 反应钎涂技术

反应钎涂技术是在钎料中加入 Ti、B、Si、C、Mo 等元素，通过加热引发原位合成反应生成 TiC、TiB₂、TiSi₂、Mo₂FeB₂ 等硬质增强相的钎涂技术。反应钎涂技术所用加热方式有炉中加热、激光加热和盐浴加热等。

炉中加热是反应钎涂技术常用的加热方式。采用含有 B、Si、Ti 的 Ni-Cr 基钎料在真空加热方式下可原位生成 TiB₂、TiSi₂，在不锈钢表面获取抗氧化性和抗热震性良好的涂层。涂层中加入 B、Si 的目的是为了降低 Ni-Cr 基钎料的熔化温度，但是 B 含量不易过高，否则容易产生熔蚀。以纯 Mo 粉、纯 Cr 粉、羰基 Ni 粉、羰基 Fe 粉和 FeB 粉为原料，真空加热 1290 °C 可在 Q235 钢表面制备三元硼化物基硬质涂层。该涂层主要由三元硼化物基硬质相 Mo₂FeB₂ 和铁基黏结相 α -Fe 组成，硬度可达 82-90HRA。采用反应钎涂技术，利用炉中加热方式，也可以在非金属表面获得涂层。将 α -SiC 片埋入 Cr 粉中，在静态真空环境中 1100 °C 高温处理 1 h 后，在 α -SiC 片表面可形成厚度约为 $5 \mu\text{m}$ 、均匀致密的耐热震涂层。涂层由 Cr 的硅化物 Cr₃Si 和碳化物 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 构成，呈层状结构，其相排列顺序为 SiC/(Cr₃Si + Cr₇C₃)/Cr₇C₃/Cr₂₃C₆/Cr。SiC 与 Cr 间的固相反应受 Cr 在涂层中向 SiC 反应界面的扩散控制。在热震试验中，Si 表面涂层结合仍十分紧密，没有出现剥落或产生裂纹，说明 SiC 表面涂层具有良好的热稳定性。

反应钎涂技术也可采用激光加热方式。运用激光加热在 40Cr 钢表面可制备 (TiO₂ + B₂O₃ + Al₂O₃ + TiB₂)/NiCrAl 金属陶瓷涂层。其中原位反应生成的 TiB₂ 和 Al₂O₃ 陶瓷颗粒，大大改善了熔敷层的硬度和覆层/基体界面的结合性能。同样，把 Ti、SiC 混合粉末配成悬浮液预置成合金涂层，采用激光加热，在铝合金表面可制备原位自生 TiC 颗粒增强的 Al-Ti 复合材料涂层。其涂层组织主要组成相是 Ti-Al 金属间化合物及 Al 过饱和固溶体。增强相 TiC 颗粒弥散分布，与复合材料基体润湿良好。熔敷层结晶致密，与铝合金基材呈良好的冶金结合，可明显地改善铝合金的表面性能。

盐浴加热也是反应钎涂技术的一种加热方式。在非真空条件下，采用氩气作为保护气体，在以氯化盐为主的熔盐中可在钢基体表面反应钎涂来制备碳化钛涂层。此碳化钛涂层是钢基体中的碳原子向外扩散与钢表面吸附的活性钛原子结合生成碳化钛，在钢表面沉积形成的沉积层。

1.4.3 反应热喷涂技术

反应热喷涂是将原位合成反应技术和传统热喷涂技术相结合,采用原位反应体系作为喷涂材料,利用传统热源熔化并使喷涂材料发生高温合成原位反应从而得到复合涂层的一种新型涂层制备方法,属于反应加工技术的一种。其采用的热喷涂材料在平时不发生反应,喷涂时,被传统热源加热到反应温度以上,材料间产生强烈的化学反应,生成化合物,并放出大量的热,促进难熔材料软化或熔化,随后沉积到基材表面形成涂层。

反应热喷涂将高温合成原位反应技术与喷涂工艺合二为一,是热喷涂技术的新发展。它利用喷涂粉末组元之间或喷涂粉末与气氛之间的反应,采用合适的热喷涂工艺,合成复合涂层。由反应热喷涂技术制备的多为金属陶瓷复合涂层。目前使用较为广泛的工艺有反应等离子喷涂、反应电弧喷涂、反应火焰喷涂和爆炸喷涂。

1.4.3.1 反应等离子喷涂

反应等离子喷涂又称为等离子喷涂合成,是采用气稳等离子喷涂设备和反应喷涂粉末,使喷涂过程和材料高温合成原位反应同时进行而获得涂层的技术。

传统等离子喷涂用的是金属陶瓷粉末,一般以团聚物或金属包覆陶瓷相的状态使用。涂层中陶瓷相的分布不均匀,且较粗大。陶瓷相熔点高,在喷涂过程中较难熔化,因此涂层中往往存在未熔且带棱角的陶瓷相,成为应力集中点。而在反应等离子喷涂过程中,硬质相的原位合成反应放出大量的热足以使硬质相熔化,使其在碰撞到基体之前保持良好的熔化状态。因此,硬质相在喷涂过程中较难熔化、分布不均、比较粗大等缺点就容易克服。

按反应组元的来源,可将反应等离子喷涂分为气相反应等离子喷涂和粉末反应等离子喷涂。

1. 气相反应等离子喷涂

气相反应等离子喷涂工艺是在真空或低压(可控气氛)等离子喷枪的基础上,附加一个气体反应器实现的。反应组元之一由气氛提供。反应器中的气体(如甲烷、丙烯、氮气等)被引入高温等离子射流中后,迅速发生分解,并使分解的离子(如H、C、N等)处于激活状态,与喷涂粉末反应生成理想的产物,沉积到基材表面形成涂层。产物在原始喷涂粉末中原位生成,因此涂层中的产物与基体结合良好,分布均匀。表1-3是利用该技术喷涂合成的部分含有碳化物、硼化物、氮化物的涂层,表中M代表金属。

气相反应等离子喷涂制备的涂层有Ti+TiC、W+WC、Mo+Mo₂C、NiCr/Ti+Ti+C+Cr_xC_y、FeCrAl_y+Cr_xFe_y+Fe_xC_y等。以甲烷、丙烯等碳氢化合物作为反应气体,NiCr/Ti团聚粉或钨粉作为喷涂粉末,可以反应形成含有TiC、Cr_xC_y或WC、W₂C的涂层,具有良好的耐磨性。以甲烷作为反应气体,低廉的钛铁矿为喷涂原料进行喷涂。在喷涂过程中,反应的气相产物CO、H₂随等离子流向周围流散,TiC和Fe的熔融粒子沉积到基材上形成涂层,涂层中Ti的氧化物Ti₃O₅较多。将富氮的反应气氛引入高锰高镍不锈钢粉末喷涂过程中,可制备高氮不锈钢涂层,显著改善该类不锈钢涂层的耐蚀耐磨性。以氮气为等离子发生气体,可以合成TiN/Ti耐蚀耐磨复合涂层。研究发现,在中性和酸性环境下,耐蚀性主要取决于孔隙率。

2. 粉末反应等离子喷涂

粉末反应等离子喷涂采用常用的气稳等离子设备,以高放热反应组元为喷涂粉末,在

表 1-3 部分反应真空等离子喷涂涂层

工作气体	反应物	产物	产物类别
Ar Ar + He Ar + H ₂ Ar + N ₂	M + CH ₄ MO + CH ₄ MCl ₄ + CH ₄ MH ₄ + CH ₄ + H ₂	MC	涂层 (粉末) (晶须)
	M + B ₂ O ₃ + CH ₄ MO + B ₂ O ₃ + CH ₄ MCl ₄ + B ₂ O ₃ + CH ₄	MB ₂	
	M + NH ₃ MCl ₄ + NH ₃ MCl ₃ + NH ₃ MCl ₄ + NH ₃ + H ₂	MN	

喷涂过程中完成相的合成和涂层沉积，其喷涂示意如图 1-7 所示。当送粉气流将粉末送入高温高速等离子射流后，喷涂过程大致可分为 3 个阶段：先是加热反应合成阶段，粉末进入等离子射流后，温度迅速超过 2200 ℃，并发生放热反应，合成涂层材料；同时，喷涂粒子被等离子射流加速进入飞行阶段，在这个过程中，喷涂粒子一边被加热，一边散热，先前引发的反应继续进行；当喷涂粒子束撞击到基材表面时，熔融粒子发生碰撞、变形、冷凝、收缩，形成涂层。利用粉末反应等离子喷涂技术可制备 Ti-TiC、Ti-B₄C、AlSi-SiC、Fe-TiB₂、Fe-TiC、Cu-TiB₂ 等涂层。

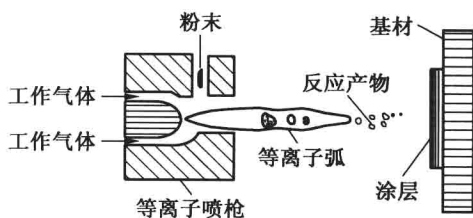


图 1-7 粉末反应等离子喷涂示意图

气相反应等离子喷涂与粉末反应等离子喷涂两者的反应喷涂粒子的温度变化规律相似，与传统热喷涂有所不同。在传统热喷涂过程中，随着离喷嘴出口距离的增加，粒子的温度先升高后降低，一般在 50 ~ 60 mm 处达到最高值 (2620 ℃)；而在反应等离子喷涂过程中，喷涂粒子反应放出大量的热，并且贯穿整个飞行过程，极大地影响了喷涂粒子的温度变化规律。

在喷涂过程中，喷涂粒子的反应及熔化程度是决定涂层性能的重要因素。Champagne 在研究 Fe-TiB₂ 涂层时发现，等离子弧功率越大，喷涂粒子的粒度越小，并且选择 Ar + H₂ 作为工作气体时，喷涂粒子越易熔化；当喷涂粒子的粒度为 30 ~ 90 μm 时，在 Ar + 5% H₂ (体积分数) 和 40 kW 功率的作用下，粒子的熔化比例可达 97%。在完全熔化的粒子中，可以观察到细小的 TiB₂ 晶粒分散在铁基体中。但是，喷涂粒子的熔化程度并不是涂层质量好坏的唯一判据。等离子弧功率过大，喷涂粒子的碎化程度严重，将导致大的喷涂粒子中的反应组元分开，使反应合成过程进行得不完全，这显然对涂层的质量是不利的。

反应等离子喷涂涂层是富硬质相和富基体相的无数变形粒子互相交错、呈波浪式堆叠在一起的层状结构。这种多相多层结构对涂层性能是有利的，硬层和软层相互堆叠会限制裂纹扩展从而提高涂层的韧性。涂层中，硬质相分布较均匀，没有发现粗大带棱角的相。

涂层硬度与喷涂距离、喷涂粒子的粒度及硬质相含量有关。喷距越小、喷涂粒子越