

张景德 著

Fe-Al/Al₂O₃ 复合陶瓷涂层 制备与性能

Preparation and properties
of composite ceramic coating

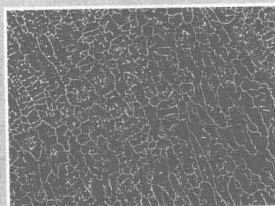
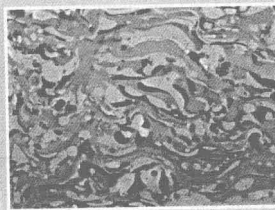
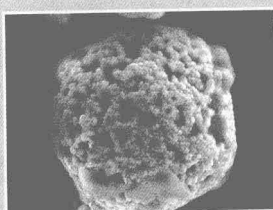


化学工业出版社

张景德 著

Fe-Al/ Al_2O_3 复合陶瓷涂层 制备与性能

Preparation and properties
of composite ceramic coating



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

Fe-Al/ Al_2O_3 复合陶瓷涂层制备与性能/张景德著. —北京: 化学工业出版社, 2011. 6
ISBN 978-7-122-10883-8

I. F… II. 张… III. 复合陶瓷-涂层 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 054208 号

责任编辑: 赵玉清 顾淑云
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 156 千字 2011 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

表面工程的发展异常迅速，其应用范围也在不断扩大，在工程上发挥出越来越重要的作用。氧化铝陶瓷涂层可广泛用于冶金、石油、化工等行业的耐磨、耐热、耐腐蚀部件（如炉底辊、轧钢线托辊、抽油杆、抽油泵等）的表面，并在航空航天领域（如航空发动机涡轮叶片和涡轮盘、喷管等）、电子工业（如金属-陶瓷复合基板）、生物材料（如金属基生物陶瓷人工骨骼材料）等领域得到越来越多的应用，应用前景广阔。但陶瓷材料质脆的固有弱点以及金属材料热物理性能的较大差异，致使陶瓷涂层与基体的结合强度低，一直是难以解决的问题。

Fe-Al 金属间化合物是性能介于高温合金与陶瓷之间的一种新型高温材料，被称为是一种半陶瓷材料，与 Al_2O_3 陶瓷具有较好的适配性。铁铝金属间化合物/陶瓷复合材料已用于陶瓷刀具、模具的生产并得到推广。作者在多年从事 Fe-Al/ Al_2O_3 陶瓷复合材料研究的基础上，依据 Fe-Al/ Al_2O_3 复合材料界面不产生化学反应、没有界面相生成、具有良好的界面结合和润湿性能等重要结果。提出将 Fe-Al 金属间化合物用作金属基体（钢材）与 Al_2O_3 涂层之间过渡层材料，以提高 Al_2O_3 陶瓷涂层的整体性能，并形成 Fe-Al/ Al_2O_3 复合陶瓷涂层，不仅对表面工程领域提供了新的材料体系，也扩大了铁铝金属间化合物/陶瓷复合材料的应用范围。近年来，Fe-Al 金属间化合物被用作涂层材料已备受关注，由于其价格低廉，具有很好的应用前景。但 Fe-Al 金属间化合物粉体制备工艺复杂、难度大，难以实现规模化，在复合涂层中有效形成 Fe-Al 金属间化合物十分困难，在很大程度上限制了其推广应用，而涂层界面这一关键问题的研究更显不足。

作者从粉体及涂层制备入手,运用大量实验数据和实验原理,对 Fe-Al 金属间化合物/ Al_2O_3 陶瓷涂层的形成、界面结合机制及其性能的提高进行了深入系统的研究,先后获得山东省中青年科学家科研奖励基金、国家自然科学基金和相关企业的资助。尤其是采用 Fe/Al 包覆粉体反应生成 Fe-Al 金属间化合物制备 Fe-Al/ Al_2O_3 陶瓷复合涂层,解决了 Fe-Al 金属间化合物粉体难以制备这一瓶颈问题。

本书是作者十多年来对 Fe-Al 金属间化合物/ Al_2O_3 陶瓷涂层潜心研究成果的总结,以材料、制备、性能及其之间关系为主线,系统分析阐述了陶瓷涂层材料、粉体制备、涂层制备方法、涂层结合机制与性能等方面内容。全书共分 9 章,内容包括表面技术基础、Fe 包覆 Al 复合粉体制备、Fe-Al/ Al_2O_3 梯度涂层等离子喷涂制备、激光熔覆制备 Fe-Al 涂层、Fe-Al/ Al_2O_3 涂层合成法与镀层化学转化法制备、Fe-Al/ Al_2O_3 涂层制备过程中的热机械行为、Fe-Al/ Al_2O_3 涂层结合强度与微区力学行为、Fe-Al/ Al_2O_3 涂层抗热震性能、Fe-Al/ Al_2O_3 涂层的摩擦磨损性能等。

本书的完成得益于作者的老师尹衍升教授多年的指导和帮助,也得到李静博士和作者所在单位山东大学无机非金属材料研究所同事的大力支持和帮助,作者的学生田宝艳做了大量的实验工作,值此书出版之际,一并表示诚挚的谢意。书中参考大量文献资料,在此向原作者表示感谢。感谢国家自然科学基金委员会和山东省科技厅对该项研究工作的资助。

由于作者时间所限,书中不当之处在所难免,敬请同行专家和读者批评指正。

著 者

2011 年 3 月于济南

1.1	表面工程发展	2
1.2	涂层制备方法	3
1.2.1	热喷涂法	3
1.2.2	气相沉积法	6
1.2.3	其他制备方法	7
1.3	常用陶瓷涂层材料	8
1.4	涂层的结合机理	8
1.4.1	涂层与基材的结合机理	8
1.4.2	涂层间的结合	10
1.4.3	提高涂层结合强度的途径	11
1.5	陶瓷涂层的性能及检测	12
1.5.1	残余应力	12
1.5.2	涂层硬度	13
1.5.3	结合强度	13
1.5.4	气孔率	14
1.6	陶瓷涂层的应用	14
1.6.1	在航空航天领域的应用	14
1.6.2	高温超导体制作件	15
1.6.3	在电子工业中的应用	15
1.6.4	医用生物陶瓷涂层	15
1.6.5	新型复合材料	16

1.6.6 制备节能材料	16
1.7 存在的关键问题及发展趋势	17
1.7.1 存在问题及措施	17
1.7.2 发展趋势	18
参考文献	21

化学镀法制备 Fe 包覆 Al 复合粉体

/29

2.1 化学镀简介	30
2.1.1 化学镀发展与应用	30
2.1.2 化学镀机理	33
2.2 Fe 包覆 Al 复合粉体制备方法	35
2.2.1 硫酸亚铁的络合	35
2.2.2 镀液的配制	35
2.2.3 原料铝粉的预处理	35
2.2.4 施镀	36
2.2.5 后续处理	36
2.3 铝粉活化原理分析	37
2.4 工艺参数对镀覆效果的影响	38
2.4.1 pH 值的影响	38
2.4.2 镀覆温度的影响	42
2.4.3 镀覆时间的影响	44
2.4.4 镀液组分的影响	45
2.4.5 络合剂的影响	47
2.4.6 表面活性剂的影响	48
2.4.7 其他因素的影响	49
2.5 Fe/Al 复合粉体的表征	49
参考文献	50

3.1 Fe-Al/Al ₂ O ₃ 梯度涂层等离子喷涂制备工艺	55
3.2 涂层形成机理	56
3.2.1 涂层形成过程及特征	56
3.2.2 喷涂层梯度化机制	59
3.3 Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层微观结构与成分分布	60
3.4 基体表面状态对 Fe-Al/Al ₂ O ₃ 复合涂层性能的影响	62
参考文献	68

4.1 激光熔覆技术概述	72
4.1.1 激光熔覆技术特点	72
4.1.2 激光熔覆层的结构	74
4.1.3 激光熔覆材料	75
4.1.4 影响激光熔覆质量的工艺参数	76
4.2 Fe/Al 包覆粉体激光熔覆层的微观组织	77
4.3 激光熔覆中的凝固行为	80
4.4 激光熔覆层缺陷	85
4.4.1 裂纹	85
4.4.2 气孔	87
4.5 Fe ₃ Al 粉体激光熔覆层的微观组织	88
4.6 激光熔覆工艺对熔覆层的影响	92
4.6.1 激光熔覆功率对熔覆层的影响	92
4.6.2 扫描速度对熔覆层的影响	93
参考文献	95

5.1 合成法制备 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层	100
5.1.1 涂层微观结构与成分	100
5.1.2 合成机理分析	103
5.2 镀层化学转化法制备 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层	104
5.2.1 涂层形成机制	105
5.2.2 涂层微观结构与组成	107
参考文献	110

6.1 涂层中热应力的产生机理	114
6.2 制备引起的热应力估算	115
6.2.1 数学模型的建立	116
6.2.2 梯度涂层中各沉积层热机械参量的确定	119
6.2.3 关于计算模型的几点讨论	120
6.3 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层热机械行为分析	121
6.3.1 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层热应力计算	121
6.3.2 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层热机械行为特征分析	123
参考文献	128

7.1 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层结合强度	132
7.2 Fe-Al/ Al_2O_3 涂层结合机制分析	133

7.2.1	涂层与基体的机械作用	134
7.2.2	吸附作用	139
7.2.3	冶金作用	139
7.2.4	扩散与化合作用	139
7.3	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的显微硬度	141
7.4	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层界面区力学行为	143
7.4.1	Fe ₃ Al 底层与基体界面区力学行为	144
7.4.2	Fe ₃ Al 粒子间界面区力学行为	147
7.4.3	Fe ₃ Al/Al ₂ O ₃ 界面区力学行为	149
	参考文献	151

第8章

Fe-Al/Al₂O₃ 涂层抗热震性能 /153

8.1	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的抗热震性能	154
8.2	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的热震损伤机理	156
8.2.1	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的热弹性形变应力	157
8.2.2	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的热震损伤	161
8.3	影响 Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层抗热震性能的因素	167
	参考文献	167

第9章

Fe-Al/Al₂O₃ 涂层的摩擦磨损性能 /169

9.1	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层摩擦性能	170
9.1.1	Fe-Al/Al ₂ O ₃ 涂层的耐磨性	170
9.1.2	不同载荷下 Fe ₃ Al/Al ₂ O ₃ 梯度涂层的摩擦行为	174
9.2	Fe ₃ Al/Al ₂ O ₃ 梯度涂层的磨损机制	177

9.2.1 固体摩擦表面的接触	177
9.2.2 载荷对 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层摩擦性能的影响	178
9.2.3 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 梯度涂层磨损失效方式	180
参考文献	185

第 1 章

陶瓷涂层概况

1.1 表面工程发展

公元前 3 世纪,我国已采用金汞齐鍍金术在金属表面上镀金,以增加其美观性,同时达到防腐蚀的效果。涂料技术发展较早,但一直主要用于装饰,进入 21 世纪,开始用作保护性和装饰性的涂层。1789 年 L. Galvani 发明了电镀方法,1940~1956 年得到快速发展,现在先进的电刷镀和化学镀等技术发展很快。21 世纪中叶以后,随着等离子束、电子束、激光束等高能束和真空技术的发展,各种 PVD、CVD、激光表面处理、电子束表面处理、离子束表面处理以及微波等离子体表面处理等技术发展迅猛^[1,2]。1983 年英国成立表面工程学院,1986 年成立国际热处理和表面工程联合会,20 世纪 80 年代出现表面工程杂志、表面工程研究所,成为表面工程学科发展的重要标志,并成为世界先进国家的研究热点。表面工程的最大优势是能够以最经济和最有效的方法改变材料表面及近表面区的形态、化学成分和组织结构,获得优于本体材料性能的表面功能薄层,赋予零件耐高温、耐磨损、防腐蚀、抗疲劳、防辐射等性能。现代表面工程是一个复杂的体系,包括多种技术方法,其中,热喷涂技术以其方法的多样性、制备涂层的广泛性和应用上的经济性等突出的特点,得到了较为广泛的应用。目前,该技术已从过去的单一零部件的简单修复发展成为产品制造的重要工艺方法之一,国内已初步形成热喷涂新产业^[3]。

近年来,表面工程的发展异常迅速,并在航空航天、生物工程、电子信息、石油化工、轻纺、能源、冶金、汽车、机械等众多领域中得到越来越广泛的应用,我国表面工程的研究在 20 世纪 90 年代也列入了“九五”国家科技和国防科学发展

规划^[2~6]。

1.2 涂层制备方法

1.2.1 热喷涂法

热喷涂是将熔融状态的喷涂材料，通过高速气流使其雾化喷射到材料的表面，形成喷涂层的表面处理方法。根据热源来分，主要有火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂和特种喷涂四种基本的方法。

1.2.1.1 火焰喷涂^[7,8]

火焰喷涂是以氧-燃料气体火焰作为热源涂层工艺。燃料气体包括乙炔（燃烧温度 3260℃）、氢气（燃烧温度 2871℃）、液化石油气（燃烧温度 2500℃）和丙烷（燃烧温度 3100℃）等。乙炔与氧结合产生的火焰温度最高，所以氧-乙炔火焰喷涂是目前应用最广的火焰喷涂方法。喷涂材料可为金属或复合材料丝材、陶瓷棒材、合金及陶瓷粉材等。

1.2.1.2 电弧喷涂^[7,8]

电弧喷涂是 20 世纪 80 年代兴起的，以电弧为热源的热喷涂技术。与火焰喷涂相比，具有喷涂结合强度高（一般为火焰喷涂的 2.5 倍）、喷涂效率高（比火焰喷涂提高 2~6 倍）、能源利用率高、安全性高等优点。目前，主要用于金属丝材的喷涂，近几年还发展出管状丝材填充合金粉末（粉芯丝材）喷涂粉材^[9,10]。

1.2.1.3 等离子喷涂^[5,7,8]

等离子喷涂是以等离子弧为热源的热喷涂方法。利用等离子焰流作为热源，将喷涂材料加热到熔融或高塑性状态，并在高速等离子焰流的曳引下，高速撞击到工件表面上，经淬冷凝

固后与工件相结合形成涂层。

等离子弧是一种高能密束热源，电弧在等离子喷枪中受到压缩，能量集中，具有温度高（弧柱中心温度高达 15000～33000K）、焰流速度高、稳定性好、调节性好等特点。因此使等离子喷涂具有如下主要特点。

① 可喷涂的材料极为广泛，几乎包括所有的固态工程材料，尤其适合于陶瓷材料的喷涂。

② 工件不需带电，可以在各种材料表面上进行喷涂。

③ 工件受热一般不超过 250℃，因此基体材料受热损伤小。

④ 等离子喷涂所获得的涂层质量和致密性比火焰喷涂、电弧喷涂都高。

⑤ 等离子涂层的厚度可控制在几十微米到 1mm 左右。

但是，由于受喷枪尺寸和喷涂距离的限制，对小孔径的内表面喷涂较为困难；伴随着高温、高速的等离子焰流产生强烈的噪声、很强的光辐射、有害气体以及金属蒸气和粉尘等，对人体十分有害，因此须加强安全防护措施，注意操作者的保健。

产生等离子焰流最常用的气体有氮气和氩气，有时为了提高等离子焰流的焓值，在氮气或氩气中加入 5%～10% 的氢气。近年来，空气等离子喷涂装置也已达到成熟阶段，只要在喷涂材料上解决氧化问题，则可使喷涂成本大大降低。此外，用水对等离子弧压缩的水稳等离子喷涂装置也有较快的发展。

1.2.1.4 特种喷涂^[7,8]

(1) 高速氧-燃料火焰喷涂 利用一种特殊火焰喷枪获得高温、高速焰流用来喷涂碳化钨等难熔材料并得到优异性能的喷涂层。

(2) 爆炸喷涂 是以突然爆发的热能加热熔化喷涂材料并

使熔粒加速的热喷涂方法。一般用氧-乙炔混合气体在枪内由电火花塞点火发生爆炸,产生热量和压力波。爆炸喷涂粒子的飞行速度高,因此可获得较好的涂层质量,但喷涂时不仅产生强烈的噪声,还伴随有极细的粒尘向四处飞散。

(3) 低压等离子喷涂 是在保护气体(氩气或氮气)下的低真空环境里进行的等离子喷涂。与常压下的等离子喷涂相比,等离子射流长度增加,飞行速度提高,涂层中基本不含氧化物夹杂,特别适于喷涂一些难熔金属、活性金属和碳化物等材料。

各种热喷涂方法的特点归纳于表 1.1。

表 1.1 常用热喷涂方法比较^[11~15]

指 标	火焰喷涂	电弧喷涂	等离子喷涂	高速氧-燃料火焰喷涂(HVOF)	爆炸喷涂	低压等离子喷涂
冲击速度/(m/s)	150	200	400	1400	1500	1600
近似温度值/℃	3000	5000	12000	2760	4000	4300
喷涂材料	金属丝材、陶瓷棒材、合金和陶瓷粉材	金属丝材或粉芯丝材	各种材料(多为陶瓷粉末)	金属丝材、陶瓷棒材、合金和陶瓷粉材	合金和陶瓷粉材	特别适于难熔金属、活性金属和碳化物等
沉积效率/(kg/h)	金属 0.5~10, 陶瓷 0.5~2.5	为火焰喷涂的 3~7 倍	金属 3.5~10, 陶瓷 6~7.5	0.8~6	—	5~55
涂层孔隙率/%	10~15	10~15	1~10	0.5	1~2	1
结合强度/MPa	5~10	10~20	40~70	80	80~100	大于 80

续表

指 标	火焰喷涂	电弧喷涂	等离子喷涂	高速氧-燃料火焰喷涂(HVOF)	爆炸喷涂	低压等离子喷涂
优点	设备简单,工艺灵活	成本低,效率高,污染低,基材温度低	孔隙率低,结合性好,多用途,基材温度低,污染低	保护好,温度高,焰流长,直径小,能量密度大而集中	孔隙率非常低,结合性极佳,基材温度低	等离子射流长,速度高,涂层中氧化物夹杂少
限制	通常孔隙率高,结合性差,对工件要加热	只应用于导电喷涂材料,通常孔隙率较高	成本较高	耗气量大	成本高,效率低,噪声大	设备复杂,造价高

各种喷涂方法各具特点,等离子喷涂涂层孔隙率较低,涂层与基体结合强度高,等离子焰流的温度极高,尤其适合于喷涂难熔材料,如陶瓷、金属陶瓷及其复合材料等。参考国内外各类文献,目前喷涂陶瓷材料应用最为广泛的的就是等离子喷涂方法。但各种喷涂方法往往都在涂层致密性上存在一定的局限性,不能满足日益苛刻的工况条件的要求。为此,有人采用激光重熔处理、热等静压(HIP)处理等方法对涂层进行后处理^[16~22],在大幅度改善涂层内在及表面质量的同时,也无疑大大增加了设备投资和生产成本,而且,激光重熔还会带来裂纹的产生、涂层的剥落和孔洞的出现等新的问题;HIP处理则对构件的尺寸和结构有极大的限制,而影响其推广应用。

1.2.2 气相沉积法

气相沉积技术分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积