

金属基陶瓷复合材料的制备方法及其新进展

范志国, 王 彪

(昆明理工大学 机电工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 综述性地报导了金属基硬面陶瓷复材和金属基颗粒第二相陶瓷制备方法的最新进展, 其中包括热喷涂法、蒸镀法、喷镀法、电化学沉积法、自蔓延高温合成法(SHS)、溶胶—凝胶法(sol-gel)、激光熔覆等。并且对各种制备方法的特点及其发展进行了简要的阐述。

关键词: 金属; 陶瓷; 复合材料

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)04-0049-05

Preparing Methods and the latest Development of Metal Substrate and Ceramic Composites

FAN Zhi-guo, WANG Biao

(Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Some newly developed techniques and researches are reviewed in the field of preparing methods of the hard-faced metallic substrate and ceramics composites, and metallic matrix and particle ceramic phases composites, such as heat-coating, vapor plating, spray plating, electrochemical deposition, SHS, sol-gel method, and laser cladding, etc. Together with them, the characteristics and the developing trends of several preparing methods are briefly illustrated.

Key words: metal; ceramic; composites

0 引言

以陶瓷(连续长纤维、短纤维及颗粒)为增强材料,轻合金(如铝、镁、钛等)为基体材料制成的金属基陶瓷复合材料具有比强度高、比模量高、耐磨损、耐高温等优良性能,在材料科学及工程应用领域受到了极大的重视。近 20 年来,金属基陶瓷复合材料的应用已从最初的航空航天飞行器的结构件发展到最近在汽车、电子甚至体育娱乐等领域中的应用,更由于其可设计性,金属基陶瓷复合材料越来越被认为是具有很大实用价值的先进材料^[1]。本文对金属基硬面陶瓷复材和金属基颗粒第二相陶瓷的制备技术及最新进展进行了评述。

1 热喷涂

1.1 等离子弧喷涂和喷焊法

等离子弧喷涂是以等离子弧为热源的喷涂,等离子弧的高温可使工件气体流中所携带的高熔点陶瓷粉末迅速地软化,并以高速动能喷射到金属基体上,使被喷涂的表层陶瓷与金属基材间获得初步的结合力^[3]。等离子弧喷涂因为具有以下特点:

零件无变形,涂层的种类多,工艺稳定,涂层质量高,所以得到了广泛应用^[2]。近年来,等离子喷涂又有新进展,相继出现了减压等离子喷涂、水稳等离子喷涂等工艺方法^[4]。喷焊与喷涂不同的是喷焊需对上

收稿日期:2002-12-30.

第一作者简介:范志国(1977~),男,在读硕士研究生;主要研究方向:金属基陶瓷材料. E-mail: fanzhiguo543@sohu.com

述喷涂层再进行一次移动式加温,使喷涂层达到镜面反应状态(恰好熔化),从而使喷焊表面陶瓷层与基体形成了牢固的冶金结合^[3].

1.2 电弧喷涂

是以电弧为热源,将熔化的金属丝高速喷射到工件表面形成涂层的一种工艺.粉末复合电弧喷涂技术是在电弧喷涂基础上发展起来的,它是通过电弧熔化母材同时加入合金陶瓷粉末高速喷射到金属表面,并获得高耐磨性、高耐蚀性复合喷涂层的一种工艺,这种方法可用于碳钢、合金钢、铸铁等材料制成的构件的表面强化,也可用于一些磨损件或被腐蚀件的表面修复.近几年来,该技术发展迅速,在工业各领域广泛应用^[5].

1.3 氧乙炔火焰喷涂法

是以氧和乙炔气体火焰作为热源,将喷涂材料加热到热塑性状态,并以高速喷射到经过预处理的基体表面上,从而形成具有一定性能涂层的工艺^[2].氧乙炔火焰温度虽不如等离子火焰高,但火焰中心可达1500~2000的高温,足以使某些陶瓷粉末软化,喷涂于基材上获得初步的结合力^[3].文献[6]用氧乙炔火焰喷焊工艺制备了Ni-Al₂O₃复合涂层,实验测得该涂层具有高强度、耐磨性、抗蚀性、抗氧化等优异性能.

2 物理气相沉积和化学气相沉积法

2.1 物理气相沉积(PVD)

是利用热蒸发、溅射或辉光放电、弧光放电等物理过程,在基材表面沉积所需涂层的技术,主要包括蒸发镀膜、离子镀膜技术和溅射镀膜技术等^[2].它的特点是镀层附着力强,工艺温度低,工件一般无受热变形或材料变质等问题^[4].在此基础上发展起来的电子束物理气相沉积(EB-PVD)是利用高速运动的电子轰击沉积材料表面,使材料升温变成蒸汽而凝聚在基体表面的一种表面加工方法,该方法可以使涂层与蒸发材料中的相和元素含量保持一致^[7].文献[8]用电子束物理气相沉积制备了热障涂层,形成了致密的柱状晶结构,使热障涂层具有很大的应变容限和更高的结合强度,提高了抗热冲击能力,电子束物理气相沉积技术代表了目前和未来更高性能热障涂层制备技术的发展方向.

2.2 化学气相沉积(CVD)

是一种化学气相生长法,这种方法是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体供给基体,借气相作用或在基体表面上的化学发应生成要求的薄膜^[2,9].此法附着性和绕镀性良好,但处理温度高,操作性能差,为了降低处理温度开发出了等离子化学气相沉积(PCVD)这种新技术. PCVD法的工作原理和直流辉光离子氮化相似,工件置于阴极上,利用辉光放电或外热源使工件升到一定温度后,并通入适量的反应气体,经过化学和等离子体反应生成沉积薄膜.由于存在辉光放电过程,气体剧烈电离而受到活化,这和CVD法的气体单纯受热激化不同,所以反应温度可以大大下降^[10].

3 蒸镀、喷镀、电化学沉积法

3.1 蒸镀

是表面改性技术中的一种有效的方法,它能使工件表面直接堆积形成一种金属和陶瓷薄膜,以补充地赋予工件表面以所要求的性能,蒸镀法的最新发展是汽车零部件制造商(Bosh公司)已在燃油泵的柱塞上开始大量涂覆WC覆膜,并取得了成功^[11].

3.2 喷镀

是将金属陶瓷或它们的混合物制成细微粉末或丝棒,利用燃烧火焰或等离子热源使之达到熔融的或半熔融的状态,并喷镀到工件表面而形成覆膜的一种表面改性方法.目前在此法基础上还开发了一种将导电性粉体进行大电流通电加热而形成爆炸喷焊的电热爆炸喷镀以及一种所谓的NASA技术的超高速火焰喷镀^[11].

3.3 电化学沉积

在pH值小于7的溶液中进行阴极电沉积时,溶液的还原剂(如H₂O等)首先在电极表面还原,并形成OH⁻,随后溶液的金属离子与吸附在电极表面的OH⁻发生反应,生成金属氢氧化物,金属氢氧化物进一步

脱水生成氧化物薄膜,利用此法可以在金属基体上沉积 Al_2O_3 或 ZrO_2 ,提高了基体抗高温性能.这种方法的特点是:可以常温制备,可在各种结构复杂的基体上均匀沉积,控制工艺条件可精确控制沉积层的厚度、化学成分和结构^[12].电化学沉积氧化物薄膜开辟了制备复合材料的新途径,由于该技术制备的复合材料具有显著的特点,正日益受到世人瞩目.用电化学方法沉积的氧化物品种不断增多,随着对沉积工艺的改变和深入研究,氧化物薄膜的性能不断提高,应用范围也将不断扩大.

4 自蔓延高温合成法(SHS)

自蔓延高温合成法(SHS)是利用金属热还原氧化物的原理,点燃预先配好的粉料并利用原料自身燃烧反应放出的热量使化学反应过程自发地持续进行,进而获得具有指定成分和结构产物的一种新型材料合成手段^[13].由于其具有工艺简单、节省能源和生产成本低等特点,因而备受各国的重视.我国利用自蔓延高温合成法生产内衬陶瓷复合钢管已经工业化.生产陶瓷涂层的化学反映式为: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 836 \text{ kJ}$,形成 Al_2O_3 陶瓷内涂层^[14,15].用 SHS 法离心铸造合成内衬陶瓷,可以作为抗腐蚀管道用于石油或化工产物、半产物的运输,也可作为抗磨管道用于矿山,选矿厂作矿浆运输管道,还可用于多泥砂水的输水管道^[3].

5 溶胶—凝胶法(sol - gel method)

溶胶—凝胶法(sol - gel method)是一种新兴起的制备陶瓷玻璃等无机材料涂层的湿化方法.以金属有机化合物(主要是金属醇盐)和部分无机盐为先驱体,首先将先驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)形成均匀溶液,接着溶质在溶液中发生水解(或醇解),水解产物缩合聚集成粒径为1 nm左右的溶胶粒子(sol),溶胶粒子进一步聚集生长形成凝胶(gel)^[13].文献[16]采用溶胶-凝胶法在基体表面制备某些氧化物薄膜赋予基体以光、电磁、热化学或生物特征的研究.目前已有很大的进展,有些已形成产品,如镀有 TiO_2 的防紫外线玻璃.文献[17]用溶胶凝胶法制备 Al_2O_3 纳米材料,而 Al_2O_3 纳米材料具有良好的耐磨性和化学稳定性,是重要的陶瓷原料之一.在金属基体表面制备各种玻璃或陶瓷涂层如 SiO_2 , ZrO_2 ,以提高金属的耐高温、抗氧化、耐腐蚀等性能,应用前景广阔^[18].

6 高密度能量束涂覆法

高能束包括激光束、离子束、电子束,用高能束对材料表面进行改性和涂覆是近十几年来迅速发展起来的材料表面新技术,是材料科学的最新领域之一,由于这些束流具有光的特征,可采用聚光镜聚焦成高密度能量束流.它可使被照射的小区域在瞬间就达到很高的温度,亦可使陶瓷熔化,从而可用来制取金属基陶瓷复合材料^[4].其中以激光熔覆技术应用最为广泛,激光熔覆是利用高能密度的激光束在基体表面形成与基体相互熔合的,且具有成分与性能完全不同的合金覆层,从而可以在低成本钢件上制成高性能表面而代替大量的高级合金以节约贵重稀有金属材料,降低能源消耗,受到了国内外广泛重视^[19,20],如在金属表面获得陶瓷的方法很多,但由于陶瓷材料熔点很高,用热喷涂或堆焊等涂层技术较难获得理想的涂层性能.近年来,用高能量密度激光束熔覆高熔点和耐磨损的金属—陶瓷涂层是现代材料科学技术中的一个很活跃的研究领域.与喷涂、堆焊等涂层技术相比,激光熔覆所形成的金属—陶瓷涂层具有结合强度高,致密度高、稀释度低、组织细小及性能优良等特点.文献[21]中用激光熔覆法制得的 Al_2O_3 涂层磨损失重远小于 Al_2O_3 等离子喷涂层,表现出比等离子喷涂层更好的耐磨性.

7 其它方法

7.1 真空熔炼

是一种现代表面冶金技术,原理是:在一定真空度的条件下,将足够的热能作用于基体表面的涂敷层上并在很短的时间内使预先涂敷在基体表面上的涂层熔融并浸润基体表面,使涂层与基体之间产生扩散互溶或界面反应,在涂层与基体的内界面形成一条狭窄的互溶区,从而使涂层与基体牢固结合在一起,熔

融、浸润、扩散、互溶以至重结晶的整个过程就构成表面冶金的全部过程。该法的作用是改变基体材料工作表面的成分与组织,从而得到能够满足耐磨、耐蚀等各种使用要求的涂层。真空熔结技术可以制备各种陶瓷或冶金涂层^[2]。文献[22]在45钢表面曾成功的用真空熔结法制得了Ni基合成WC复合涂层,通过实验手段分析,涂层与母材间发生大量元素的相互扩散,在界面处形成明显的冶金结合带,涂层的硬度沿层深变化平稳,在界面处无明显阶梯跳跃,母材与涂层有良好的匹配,综合效果好。

7.2 原位复合法

材料中的第二相或复合材料中的增强相生成于材料的形成过程中,即不是在材料制备之前就有的,而是在材料制备过程中原位就地产生。原位生成的可以是金属、陶瓷物相也可是高分子物相,它们能以颗粒、晶须、晶板或微纤等显微组织形式存在于基体中。原位复合的原理是:根据材料设计的要求选择适当的反应剂(气相、液相或固相),在适合的温度下借助于基材之间的物理化学反应,原位生成分布均匀的第二相(或称增强相)。早期原位复合的对象主要集中在含液晶聚合物的共混体系。随着原位复合技术的发展,其应用已拓宽到了金属基和陶瓷基材料中。如利用液、固之间的化学反应原位生成金属基复合材料的放热分散原位复合技术,由Newkirk等提出的直接氧化法和无压金属浸润法原位复合技术,由Koczak等发明的气-液合成原位复合技术以及由Hirai等倡导的化学气相沉积原位复合技术等,得到了各种具有优异性能的金属基、陶瓷基精细复合材料^[13]。原位复合法生成的第二相与基体间的界面无杂质污染,两者之间有理想的原位匹配,能显著改善材料中两相界面的结合状况,使材料具有优良的热力学稳定性^[13]。

7.3 自发浸渗法

就是熔体在无外力作用下借助浸润作用靠毛细管压力自发进入颗粒性多孔预制件。用传统成型工艺,陶瓷粉末可制备成所需要的形状和尺寸,金属性熔体自发渗入并充满预制件中的孔隙中,冷却凝固后获得颗粒在连续基体中均匀分布的复合材料。熔体自发浸渗颗粒预制件是一项前景看好的尝试,金属熔体自发浸入多孔预制件制备金属基复合材料的方法具有很多优点:预制件可预先制成所需形状,渗入后制品保形性好,自发渗入可获得致密具有连续显微结构的制品,颗粒增强增韧复合材料可具有理想的力学性能,工艺过程简单,相对成本较低。受低熔点向高熔点金属自发渗入的启发,人们开始探求金属或金属间化合物熔体对陶瓷颗粒预制件自发渗入制备复合材料的可能性。金属熔体对陶瓷颗粒预制件自发渗入的关键是:发现理想的陶瓷与金属熔体的结合体系,要求浸润性好,各自性能好^[23]。

7.4 液相烧结工艺法

此法一般分为四个阶段,即:预烧结,固相烧结,液相烧结,冷却阶段。其中液相烧结阶段是烧结过程中最重要的阶段,它直接关系到烧结体成品的性能,此阶段能否顺利完成取决于同液相有关的三个基本条件:润湿性,溶解度,液相数量。文献[24]报导了WC在钢结硬质合金烧结中,以上三个条件都得到了满足。润湿性方面,Fe对WC的润湿性一般为零度,溶解度方面,WC有限溶于液相Fe中,随着温度的升高,溶解度会进一步的提高,液相数量方面,Fe含量一般在70%左右,因此液相量可保证30%以上。

8 结束语

金属基陶瓷复合材料是新兴的材料分枝,它具有特殊的优异性能,更由于其可设计性,被认为是具有很大实用价值的先进材料。金属基陶瓷复合材料经过30多年的发展,已经具备了比较成熟的制备工艺,但是加工工艺不够完善,深入研究金属基陶瓷复合材料制备的成熟工艺,逐步实现其产业化是当务之急,鉴于金属基陶瓷复合材料的塑性特点,其成型加工研究有望在热挤压变形、高温超塑性变形等方面取得新的进展,相关的有限元分析也将发挥更大的作用^[1]。

(下转第56页)

据,在零件设计、绘图、工程分析以及生产制造的各个环节都直接使用数字进行信息传递.由于各个软件平台开发的历史背景不同,使迄今为止的许多优秀软件都有其自己的特定的应用对象.为了用现代高新技术手段去改造传统的制造业,必须充分利用各软件之长,实现系统集成.系统集成将成为一种趋势,已引起企业界和学术界的关注.本文所介绍的 Pro/E 和 Moldflow 的集成开发正是在这方面进行的一些探讨.

参考文献:

- [1] 包荣华. CAD/CAM 在注射模设计中的应用[J]. 模具制造, 2002(7): 3~7.
- [2] 陈家凌. UG造型功能在塑料注塑模 CAE 中的应用[J]. 模具技术, 1996(4): 74~77.
- [3] 徐艺,等. 基于系统集成的注塑模 CAD/CAE/CAM 系统的设计与实现[J]., 1997(5): 917~921.
- [4] Moldflow 培训教材(英), Moldflow Pty Lid.
- [5] Parametric Technology Corporation Pro/TOOLKIT User Guide Manual [M]. USA, 1996.
- [6] 王家惠,等. 流动模拟技术在注塑成型设计中的应用[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2002, 27(4): 49~52.

(上接第 52 页)

参考文献:

- [1] 李建辉,李春峰,雷廷权. 金属基复合材料成形加工研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(2): 207~211.
- [2] 王颢. 抗磨损抗腐蚀材料的新进展[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 116~119.
- [3] 徐滨士,刘世参,等. 表面工程[M]. 北京:机械工业出版社, 2000. 6.
- [4] 赵文珍. 材料表面工程导论[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1998. 10.
- [5] 韩雪峰,等. 粉末复合电弧喷涂层的耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2002, 31(2): 20~21.
- [6] 周广宏,等. Ni-Al₂O₃ 复合涂层的制备及耐磨性研究[J]. 热加工工艺, 2002(5): 42~43.
- [7] 徐滨士,刘世参,等. 表面工程新技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 1.
- [8] 王立强,阎殿然,何继宁. 热障涂层研究状况及进展[J]. 新技术新工艺, 2002(3): 34~36.
- [9] Hideki Matsumura. Formation of Silicon Based Thin Films Prepared by Catalytic Chemical Vapor Deposit on (Cat CVD) Method. Jpn J. Appl. Phys. 1998, 37: 3175~3181.
- [10] 李美媛,等. 电子束物理气相沉积热障涂层的高温氧化行为[J]. 金属学报, 2002, 38(9): 989~991.
- [11] 张友亮,康林萍. 表面改性方法[J]. 国外金属热处理, 2002, 23(3): 6~9.
- [12] 熊金平,等. 氧化物薄膜电化学沉积的研究进展[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 4~6.
- [13] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津:天津大学出版社, 2000. 12.
- [14] 许春萱,刘鹏,李海林,等. 自蔓延高温合成陶瓷涂层的研究[J]. 表面技术, 2002, 31(3): 30~31.
- [15] 刘晓涛,等. 层状金属复合材料生产工艺及其新进展[J]. 材料导报, 2002, 16(7): 41~43.
- [16] 李澄,周一扬,黄明珠. SiO₂-TiO₂-ZrO₂ 系涂层的制备及其特性[J]. 材料保护, 2002, 35(5): 7~9.
- [17] 唐浩林,等. 溶胶-凝胶法制备 Al₂O₃ 纳米材料团聚控制研究新进展[J]. 材料导报, 2002, 16(9): 44~45.
- [18] Ki Chang song, et al. J Colloid Interface Sci, 1999, 212: 193.
- [19] 陈浩,等. 激光熔覆耐磨涂层的研究进展[J]. 金属热处理, 2002, 27(9): 5~8.
- [20] 李安敏,许伯藩,等. 激光熔覆碳化物/金属基复合涂层裂纹的产生与控制[J]. 材料导报, 2002, 16(8): 27~29.
- [21] 斯松华,等. 激光熔覆等离子喷涂 Al₂O₃ 陶瓷涂层组织结构研究[J]. 表面技术, 2002, 31(4): 11~14.
- [22] 杨启志,等. 真空熔烧 Ni 基金属-WC 复合涂层材料的研究[J]. 热加工工艺, 2002(4): 11~12.
- [23] 边涛,等. 金属基复合材料的自发浸渗制备工艺[J]. 材料导报, 2002, 16(1): 21~23.
- [24] 王永国,等. 硬质覆层材料的液相烧结工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(3): 247~250.