

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710018640.5

[51] Int. Cl.

C22C 1/04 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

C23C 24/00 (2006.01)

C22C 29/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月20日

[11] 公开号 CN 101126135A

[22] 申请日 2007.9.11

[21] 申请号 200710018640.5

[71] 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁路28号

[72] 发明人 李长久 杨冠军 李成新

[74] 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司
代理人 李郑建

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

[54] 发明名称

纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高强高韧超硬的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法,采用冷喷涂方法,以高压氦气等为加速气体,将以纳米金属陶瓷为基的金属陶瓷粉末或含有生成纳米级陶瓷析出相的成分的金属陶瓷粉末喷涂沉积,制备亚稳结构的金属陶瓷;通过热扩散处理,使亚稳结构的金属陶瓷中的陶瓷相与金属相、金属相与金属相以及喷涂粉末变形粒子之间的界面处发生扩散和界面反应,得到高强高韧超硬纳米金属陶瓷基金属陶瓷。所制备的金属陶瓷,以常规微米亚微米陶瓷相为硬化增强相,以具有高强高硬特点的纳米金属陶瓷为基体,在实现金属陶瓷材料具有高强高硬的同时,兼具高韧特性,具有更加优越的耐磨损性能,是制备高强高韧高耐磨金属陶瓷涂层的一种新方法。

1. 一种纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法，其特征在于，所述的金属陶瓷的组织结构设计特征为由纳米金属陶瓷作基体相与亚微米至微米陶瓷颗粒作强化相构成；具体通过以下步骤实施：

步骤一，采用冷喷涂方法，将以纳米金属陶瓷为基的金属陶瓷粉末或含有生成纳米级析出相的成分的金属陶瓷粉末喷涂沉积，制备亚稳结构的金属陶瓷；

步骤二，通过热扩散处理，使亚稳结构的金属陶瓷中的陶瓷相与金属相、金属相与金属相以及喷涂粉末变形粒子之间的界面处发生扩散或界面反应，得到纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的纳米金属陶瓷基金属陶瓷中的基体相纳米金属陶瓷是由金属相作为基体、以纳米陶瓷颗粒作为强化相的一种纳米金属陶瓷材料。其中的纳米陶瓷颗粒尺寸为0.1-100nm。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的纳米金属陶瓷中的金属相选自纯金属或者由金属为主元素构成的合金。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的纳米金属陶瓷基中的纳米陶瓷颗粒选自硼化物、碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物、金属间化合物、金刚石其中的一种，或选自上述两者或两者以上的化合物、复合物或混合物。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的金属陶瓷中的亚微米至微米陶瓷颗粒选自硼化物、碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物、金属间化合物、金刚石其中的一种，或选自上述两者或两者以上的化合物、复合物或混合物。

6. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述的含有生成纳米级析

出强化相的成分的金属陶瓷粉末,是指该金属陶瓷中含有能够形成新的陶瓷相的元素,这些元素能够在热处理过程中反应析出新的陶瓷相,通过热处理温度和时间两个参数的调整,控制该析出的陶瓷相的相结构、颗粒尺寸和颗粒形貌以及分布特征,由此可构筑纳米金属陶瓷基体或进一步增强纳米金属陶瓷基体。所述的新的陶瓷相是与原有的陶瓷相相区别,在材料种类方面与原有的陶瓷相相同或不同。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的冷喷涂方法是在低于粉末材料中较低熔点的材料的熔点的温度下将粉末材料加速使其撞击在基体材料表面并沉积形成涂层或块材,喷涂过程中所用的加速气体选自氦气、氮气、空气。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在上述的热扩散处理过程中,纳米金属陶瓷基的基体金属相发生扩散连接、基体金属相与微米/亚微米陶瓷增强相和纳米陶瓷增强相发生界面连接、基体金属相中析出纳米尺度的陶瓷相、基体金属相中析出纳米陶瓷增强相的热处理其中的一种或多种现象。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的制备步骤一得到的金属陶瓷材料不再经制备步骤二处理,直接得到高强高韧超硬的纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法

技术领域

本发明属于材料工程与技术领域，涉及一种同时具有高强高韧特性和高耐磨特性的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法，该方法既可以制备涂层也可以制备块材。

背景技术

在失效的机械零件中，磨料磨损造成的失效占约 40%，因此，通过金属材料表面强韧化不断提高材料耐磨损性能，是提高产品质量与寿命的重要方法，在材料领域受到长期和广泛关注。根据现有认识，提高硬度可有效提高耐磨损性。由硬质陶瓷相与具有良好塑性和韧性的金属基体构成的金属陶瓷复合材料即具有陶瓷材料的高硬度与耐磨损性能，又具有一定的韧性，是一种常用的耐磨材料，其典型材料体系有 WC-Co 等硬质合金。

金属陶瓷的硬度主要取决于金属与陶瓷的种类、陶瓷的含量、陶瓷颗粒的尺寸、陶瓷颗粒与金属基体的结合状态等，因此金属陶瓷的设计与制备需要充分考虑这些因素。硬度与耐磨性随陶瓷相或金属相硬度的增加而增加。比如，通过化学复合镀制备的含 SiC 与 B₄C 的 Ni-P 镀层的耐磨性超过 Ni-P 镀层几倍至几十倍；采用高硬度高强度的 Ni-B 作基体与金刚石共沉积制备的复合镀层的耐磨损性为硬铬层的十几倍至几十倍，可达到 Ni-P 的 4000 倍。其次，也发现复合镀层的耐磨性随硬质相含量的增加而增加。

对于相同成分与含量的金属陶瓷，硬度随硬质颗粒尺寸的减小而增加，纳米结构硬质合金的硬度显著高于普通硬质合金。比如，WC-12Co 合金，当 WC 颗粒平均尺寸从约 1 μ m 减小至约 150nm 时，烧结块材的硬度从约 Hv1300 增加至约 Hv2000。因此，采用纳米硬质陶瓷为增强相的金属陶瓷将

具有更高的硬度。然而，随 WC 颗粒尺寸从微米级向纳米级减小，硬质合金的韧性在不断减小。

总之，金属陶瓷的强度与硬度随着组成强化相成分、含量和颗粒尺寸调整强化的同时，韧性均会大幅降低，也就是说，金属陶瓷的强化与韧化存在矛盾。而高耐磨损性能的金属陶瓷不仅要求其具有高的硬度，而且还要具有较高的韧性，因此，高耐磨损性能金属陶瓷的开发需要解决强化引起的韧性劣化的问题，即强化与韧化的矛盾问题。

发明内容

针对金属陶瓷的高强与高韧矛盾的问题，本发明的目的在于，提出了一种具有高强和高韧特性的超硬纳米金属陶瓷基金属陶瓷的材料设计方法并同时提供一种该结构金属陶瓷的制备方法，该方法为制造具有高耐磨性能的金属陶瓷涂层或块材提供一种新的手段。此处所述的金属陶瓷材料的陶瓷相，指广义的硬脆陶瓷相，不仅包括狭义的硼化物、碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物，还包括广义的金属间化合物、金刚石，包括由上述中的两者或两者以上构成的化合物、复合物或混合物。

为了实现上述任务，本发明采取如下的技术解决方案：

一种纳米金属陶瓷基金属陶瓷的制备方法，其特征在于，所述的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的组织结构设计特征为由纳米金属陶瓷作基体相与亚微米至微米陶瓷颗粒作强化相构成，具体按下列步骤实施：

步骤一，采用冷喷涂方法，将以纳米金属陶瓷为基的金属陶瓷粉末或含有生成纳米级析出相的成分的金属陶瓷粉末喷涂沉积，制备亚稳结构的金属陶瓷；

步骤二，通过热扩散处理，使亚稳结构的金属陶瓷中的陶瓷相与金属相、金属相与金属相以及喷涂粉末变形粒子之间的界面处发生扩散或界面反应，得到纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

本发明的其它特点是：

纳米金属陶瓷基金属陶瓷中的基体相纳米金属陶瓷是由金属相作为基体、以纳米陶瓷颗粒作为强化相的一种纳米金属陶瓷材料。其中的纳米陶瓷颗粒尺寸为 0.1-100nm。

所述的纳米金属陶瓷中的金属相选自纯金属或者由金属为主元素构成的合金。

所述的纳米金属陶瓷基中的纳米陶瓷颗粒选自硼化物、碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物、金属间化合物、金刚石其中的一种，或选自上述两者或两者以上的化合物、复合物或混合物。

所述的金属陶瓷中的亚微米至微米陶瓷颗粒选自硼化物、碳化物、氧化物、氮化物、硫化物、磷化物、金属间化合物、金刚石其中的一种，或选自上述两者或两者以上的化合物、复合物或混合物。

所述的含有生成纳米级析出强化相的成分的金属陶瓷粉末，是指该金属陶瓷中含有能够形成新的陶瓷相的元素，这些元素能够在热处理过程中反应析出新的陶瓷相，通过热处理温度和时间两个参数的调整，控制该析出的陶瓷相的相结构、颗粒尺寸和颗粒形貌以及分布特征，由此可构筑纳米金属陶瓷基体或进一步增强纳米金属陶瓷基体。所述的新的陶瓷相是与原有的陶瓷相相区别，在材料种类方面与原有的陶瓷相相同或不同。

所述的冷喷涂方法是在低于粉末材料中较低熔点的材料的熔点的温度下将粉末材料加速使其撞击在基体材料表面并沉积形成涂层或块材。喷涂过程中所用的加速气体优先选自氦气、氮气、空气。

在上述的热扩散处理过程中，纳米金属陶瓷基的基体金属相发生扩散连接、基体金属相与微米/亚微米陶瓷增强相和纳米陶瓷增强相发生界面连接、基体金属相中析出纳米尺度的陶瓷相、基体金属相中析出纳米陶瓷增强相的

热处理，以上的一种或多种具体行为在热扩散处理过程中发生。

所述的制备步骤一得到的金属陶瓷材料不再经制备步骤二处理，直接得到高强高韧超硬的纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

本发明所制备的金属陶瓷，以常规微米-亚微米陶瓷相为硬化增强与增韧相，以具有高强高硬特点的纳米金属陶瓷为基体，在实现金属陶瓷材料具有高强高硬的同时，兼具高韧特性，因此具有更加优越的耐磨损性能，是制备高强高韧高耐磨金属陶瓷涂层的一种新方法。

附图说明

图 1 是纳米金属陶瓷基金属陶瓷显微结构示意图；

图 2 是冷喷涂制备的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的断面组织图片；

图 3 是冷喷涂并经热扩散处理后的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的断面组织图片；

图 4 是球磨 72 小时的喷涂粉末制备的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的断面组织图片；

图 5 是球磨 72 小时的喷涂粉末制备的纳米金属陶瓷基金属陶瓷的断面局部高倍组织图片。

以下结合发明人给出的实施例对本发明作进一步的详细说明。

具体实施方式

定义：

本发明所述的亚稳结构，是指材料微观组织结构偏离其平衡组织结构的特征，这种结构特征在材料加热到一定温度并保温一定时间时具有发生向平衡结构变化的趋势，这种特征部分来自或全部来自于喷涂材料自身或喷涂材料经历的冷喷涂过程中的材料粉末粒子与基体高速撞击的剧烈变形。这种结构具体涉及纳米晶、非晶、高密度位错、孪晶、过饱和固容、准稳相、高应力、高应变、晶格畸变。

实施例 1:

针对 WC 与 Co 构成的金属陶瓷材料,采用纳米 WC-Co 基的 WC-(nano-WC-Co) 的喷涂粉末,采用 CS-2000 型冷喷涂系统制备涂层,以氮气为加速气体,在基体表面沉积制备得到 WC-(nano-WC-Co) 涂层。涂层的断面组织结构(如图 2 所示)分析结果表明,在涂层的 nano-WC-Co 基体中分布着一些较大颗粒的 WC 陶瓷相。硬度分析表明,该涂层的平均硬度在喷涂态超过 1800Hv,接近同组分的纳米结构 WC-Co 合金块材的硬度。在冷喷涂过程中,粉末粒子变形过程使得粉末之间的界面附近区域产生剧烈的变形,该区域的金属 Co 由于剧烈变形而形成具有高密度缺陷的细晶亚稳结构,因 Co 的一般扩散焊温度约为 900-1200°C,在 1000°C 热扩散处理 6 小时后,该区域的金属 Co 之间发生良好的扩散连接,涂层成为更为致密的纳米金属陶瓷基金属陶瓷,涂层典型断面组织如图 3 所示。

本实施例中所采用的喷涂粉末的制备方法可以有几种不同的具体方法,以湿法为例,采用亚微米的 WC 与钨盐和钴盐混合溶解并搅拌干燥后进行碳化还原。或以干法为例,采用亚微米 WC、钨、钴和碳进行球磨后在进行碳化还原。

实施例 2:

针对 WC 与 Co 构成的金属陶瓷材料,选用传统微米结构 WC-12Co 硬质合金粉末为原始材料,粉末中的 WC 初始颗粒尺寸典型值为 0.3 μm ~1 μm ,采用行星式球磨机在常温球磨 72h,得到的粉末中的 WC 相中一部分因球磨作用变为纳米级 WC 小颗粒,而另一部分仍保持为亚微米级,经分筛得到 300~500 目的喷涂粉末,采用冷喷涂系统制备涂层,以氮气为加速气体,在基体表面沉积制备得到 WC-(nano-WC-Co) 涂层。涂层的断面组织结构(如图 4、5 所示)分析结果表明,在涂层的 nano-WC-Co 基体中分布着一些较大颗粒的 WC 陶瓷相。。硬度分析表明,该涂层的平均硬度在喷涂态为

1715Hv, 接近同组分的纳米结构 WC-Co 合金块材的硬度。与实施例 1 制备的涂层相比, 尽管硬度相当, 但实施例 1 制备的涂层的压痕附近出现塌陷、并明显出现了较长的裂纹, 而本发明制备出的纳米金属陶瓷基金属陶瓷涂层的压痕周围没有观察到塌陷现象, 这意味着该纳米金属陶瓷基金属陶瓷呈现高强高硬高韧的特征。

实施例 3:

针对 cBN、Cr₃C₂、NiCrAl 构成的金属陶瓷材料, 选用纳米级 cBN、微米级 Cr₃C₂ 和 NiCrAl 合金按照体积比 20: 40: 40 的比例进行混合后球磨, 得到复合粉末, 经分筛得到 600~400 目的复合粉末, 采用冷喷涂系统制备涂层, 以氮气为加速气体, 在铝基体表面沉积制备得到厚涂层, 将铝基体采用碱溶液去除后得到 cBN-Cr₃C₂-NiCrAl 块材, 经 800°C 扩散处理 2h, 得到纳米 cBN-纳米 Cr₃C₂-NiCrAl 基的大颗粒 Cr₃C₂ 增强的高强度高韧金属陶瓷。

实施例 4:

针对 Fe 与 TiC 构成的金属陶瓷材料, 选用微米尺度的 Fe 粉、Ti 粉和 C 粉按照原子比 4: 1: 1 混合后, 再添加质量比 30% 的 TiC 大颗粒, 球磨 12h, 得到 Fe-Ti-C 三元合金粉末, 经分筛得到 500~300 目的粉末。此时的粉末中仅含有 TiC 陶瓷颗粒, 而基体相是球磨得到的 Fe-Ti-C 三元合金或成为三元复合材料, 该合金中 Ti 和 C 元素在后续的高温过程中能生成纳米 TiC 颗粒, 从形成纳米 TiC-Fe 的纳米金属陶瓷基。采用冷喷涂制备涂层, 以空气为加速气体, 制备得到 Fe-Ti-C 三元合金的复合涂层, 经 900°C~1300°C 扩散处理 2h 后, 反应生成 TiC 的纳米颗粒, 得到纳米 TiC-Fe 基构成的纳米金属陶瓷, 在此纳米金属陶瓷中分布有一些大颗粒 TiC 陶瓷, 因此得到了纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

实施例 5:

针对 NiCr、TiC、金刚石体系的金属陶瓷材料, 选用微米尺度的 NiCr

粉、Ti 粉和 C 粉和 50nm 金刚石按照原子比 2: 1: 1: 0.3 混合后, 再添加质量比 50% 的 Cr_3C_2 大颗粒, 球磨 48h, 得到 Ni-Cr-Ti-C 四元合金粉末, 经分筛得到小于 800~500 目的粉末, 采用冷喷涂制备涂层, 以 950℃ 的 He 气为加速气体, 将基体温度加热到 950℃, 喷涂过程中粉末沉积时发生 TiC 反应析出纳米颗粒, 得到纳米 TiC-纳米金刚石-NiCr 为基构成的金属陶瓷, 在该纳米金属陶瓷中分布有一些大颗粒 TiC 陶瓷, 因此得到了纳米金属陶瓷基金属陶瓷。

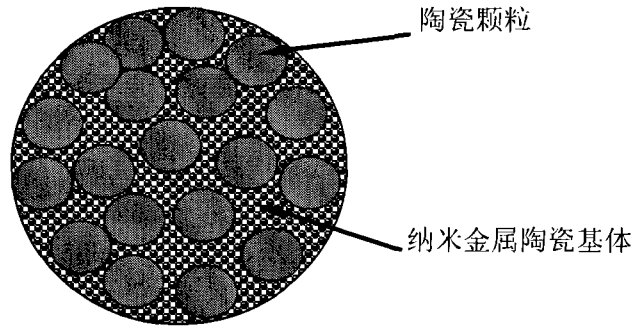


图 1

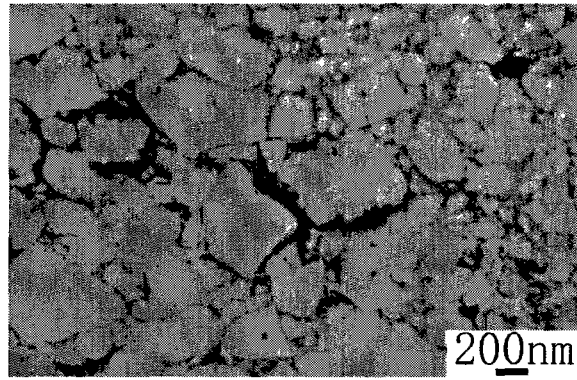


图 2

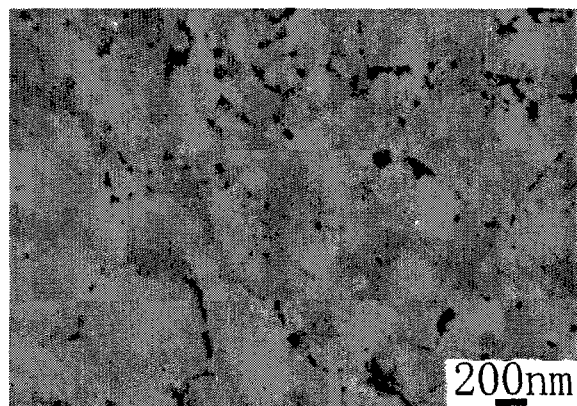


图 3

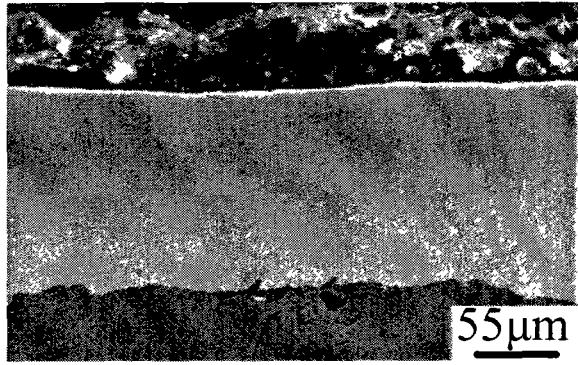


图 4

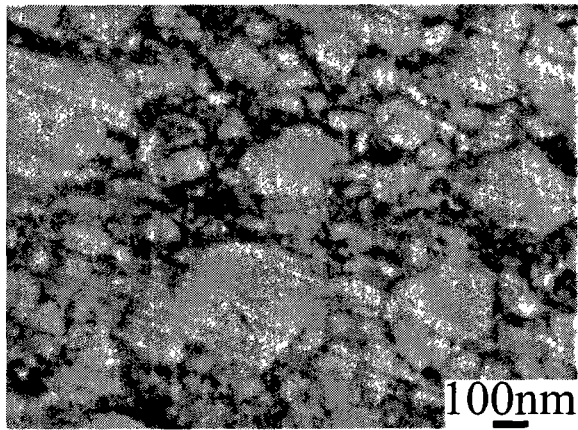


图 5