



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104762584 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201510038395. 9

(22) 申请日 2015. 01. 26

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区双口镇西平道
5340 号河北工业大学

(72) 发明人 阎殿然 杨勇 陈学广 褚振华
董艳春 张建新

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(51) Int. Cl.

C23C 4/12(2006. 01)

C23C 4/10(2006. 01)

C23C 4/06(2006. 01)

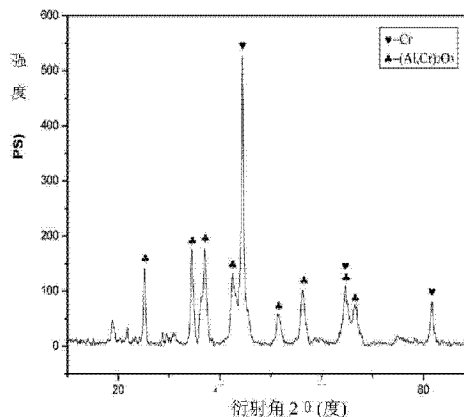
权利要求书1页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米
复合涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明为一种反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,该方法包括以下步骤:1)原料粉准备:用反应喷涂制备陶瓷-金属共晶型纳米复合陶瓷涂层的复合喂料的原料选择及成分配比,2)复合喂料的制备;3)共晶纳米复合涂层的制备方法,用大气等离子喷涂法制备 $[Cr+(Cr_x, Al_{1-x})_2O_3]$ 共晶复合纳米涂层。本发明得到的共晶型纳米复合陶瓷涂层为:基体为成分可调控陶瓷固溶体,金属相呈纳米颗粒(棒)状弥散分布在陶瓷基体上,得到陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层。本发明所制备的 $[Cr+(Cr_x, Al_{1-x})_2O_3]$ 共晶纳米复合涂层,具有较高的韧性、耐磨性、抗高温氧化性及耐蚀性。



1. 一种反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,其特征为该方法包括以下步骤:

第一步,原料粉准备

原料粉的配比:先将 Cr_2O_3 粉与 Al 粉按 3:1 的质量比配成原始反应体系;以原始反应体系的质量为基数,另配置原始反应体系 1-2.5 倍质量的添加剂,所述添加剂为 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 Re 氧化物的混合物,其中 Re 的加入量为添加剂总量的 1.0-5.0wt%,其余为 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ,其中, Cr_2O_3 、 Al_2O_3 的质量比为: $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=3\sim 10:1\sim 7$;Re 为 La 系稀土元素 La、Ce、Nd 中的之一;

第二步:复合喂料的制备:

(1) 原料粉的湿法解聚:将第一步准备好的 Cr_2O_3 粉、 Al_2O_3 、Re 氧化物粉分放在不同容器中,每个容器中按固-液总质量的 30~70% 分别加入离子水,并分别加入固体量 0.5-1.0wt% 的分散剂,然后进行搅拌并进行超声震荡解聚,解聚时间 0.5-1h,得到各自的浆体;其中,本步骤的 Cr_2O_3 粉包括原始反应体系中的 Cr_2O_3 粉与添加剂中 Cr_2O_3 粉;

(2) 复合喂料的制备:将解聚的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、Re 氧化物浆体倒入一个容器,加入第一步中的 Al 粉,再加入固体粉量 0.3-0.6wt% 的粘结剂,最后加入去离子水,使固液含量质量比达到 30-70%,然后用高速搅拌机对上述浆体进行充分搅拌,搅拌时间 0.5-1h. 对上述料浆通过造粒制成复合粉,并经筛分制得 -200~+400 目的复合粉末;

第三步,共晶纳米复合涂层的制备

用大气等离子喷涂法制备 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶复合纳米涂层:

(1) 先对基体表面进行喷刚玉砂,以粗化固体表面;

(2) 然后用大气等离子喷涂的方法喷涂粘结底层,粘结底层为 Ni-Al 或 MCrAlY (M 为 Co、Ni 或 Fe)、Fe-Al 合金中的一种;底层厚度为 100-200 μm ;

(3) 用大气等离子喷涂的方法喷涂第二步得到的复合粉,制备共晶涂层,喷涂的工艺参数为:以 Ar- H_2 气为离子气,喷涂功率为 28-35KW,枪距 90-130mm,枪的移动速度 6-8m/min.,采用外送粉,以 N_2 为送粉气,送粉量为 3.0-7.0kg/h,涂层的厚度为 0.3-1.0mm,最后得到陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层。

2. 如权利要求 1 所述的反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,其特征为所述的 Re 氧化物优选为 LaO_2 、 CeO_2 或 NdO_2 。

3. 如权利要求 1 所述的反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,其特征为所述的分散剂为:聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠盐、9400 分散剂或氧化铝分散剂。

4. 如权利要求 1 所述的反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,其特征为所述的第二步中的粘结剂为饱和水溶性聚乙烯醇或饱和水溶性 CMC2081。

反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷 - 金属共晶纳米复合涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用反应热喷涂方法制备陶瓷 / 金属纳米复合涂层的技术, 具体为一种反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷 - 金属共晶纳米复合涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米复合陶瓷涂层制备技术倍受表面工程领域关注。纳米陶瓷涂层制备方法主要有三种, 其一是采用 PVD 及 CVD 的方法制备陶瓷薄膜或多层涂层, 其二是用纳米陶瓷粉为原料粉, 经造粒后采用等离子喷涂的方法制备纳米陶瓷涂层, 三是采用反应喷涂的方法制备纳米陶瓷涂层。采用反应喷涂制备纳米复合涂层技术代表当今纳米材料应用的发展方向。

[0003] 借助反应喷涂制备复合涂层的方法有些报道, 如 CN201110229306.0 采用自蔓延粉末压制成的棒材, 通过氧乙炔火焰加热使其发生自蔓延放热反应, 沉积到金属基体上形成碳化物金属陶瓷涂层; CN200810040150.X 披露了采用等离子喷涂钛、钴和碳化硼混合粉末的方法制备复合陶瓷涂层; CN200710177702.7) 提出用蔗糖作为碳的前驱体, 经过一定温度下的碳化, 形成原料粉末周围被碳包覆的 Ti-Fe-C 及 Ti-Ni-C 系反应喷涂复合粉末, 经喷涂制备碳化物 - 金属复合涂层; CN200710171872.4 提供了一种反应喷涂金属陶瓷复合粉末及其制备方法, 将金属与陶瓷的比例为 2 : 1-3 : 1 粉末混合后放入球磨机中, 加入乙醇进行球磨, 球磨后的粉未经干燥后加入粘结剂, 放到压片机上压片并在真空碳管炉中烧结后破碎、球磨, 筛选出所需的粉末; 本发明人的 ZL01138617.7 采用 Fe_2O_3 -Al 反应体系, 用机械团聚法制备出复合喂料, 再用等离子喷涂 Fe_2O_3 -Al 复合喂料制备出 FeAl_2O_4 - Al_2O_3 -Fe 复合涂层; 本课题组的 CN 103484811 A 采用热喷涂微米级 Al-TiO₂ 混合粉制备氧化物基无机复合材料涂。借助反应喷涂制备复合涂层的关键技术是反应体系的选择及复合喂料的制备, 从反应体系的选择方面, 上述发明采用钛、钴和碳化硼; Ti-Fe-C 及 Ti-Ni-C 系; 一水硬铝石粉末作为喷涂材料, 或以一水硬铝为主要成分加入二氧化钛、二氧化铈、磷酸铝中的一种或多种配料; Fe_2O_3 -Al 反应体系及 TiO_2 -Al 反应等自蔓延反应体系。技术的核心是单纯借助自反应体系的反应物沉积制备陶瓷 / 陶瓷或陶瓷 / 金属复合涂层。由于反应体系在等离子焰流内的反应时间极短, 沉积速度过快, 反应不充分, 使一些反应的中间产物也被沉积, 导致涂层的相构成较为复杂, 涂层组织的稳定性较差。对于反应产物有金属相形成的反应体系, 由于金属相与陶瓷相的熔点差别较大, 高熔点的陶瓷相优先凝固, 而金属相后凝固, 两者凝固的不同步性, 使金属相易于聚集, 造成金属相颗粒尺寸差别较大, 分布不均, 从而失去了金属相对陶瓷相的有效韧化作用。因此, 由反应产物直接沉积陶瓷 / 金属复合涂层的方法很难实现对涂层的组织及性能进行调控。就反应喂料的制备方法而言, 上述专利技术主要采用自蔓延粉末压制成棒材、直接喷涂混合粉末、原料粉末包覆法、球磨 - 压片烧结 - 破碎法、机械团聚法制备适于热喷涂的复合粉末。采用这些方法制备的复合粉喂料, 原始粉末、尤其是超细的原始粉末混合的均匀程度差, 从而导致反应不充分, 使涂层中存在生粉, 组织均匀性差。

[0004] 对于用反应喷涂制备共晶涂层的方法,文献 [O. Culha, C. Tekmen, M. Toparl i, Y. Tsunekawa, Materials and Design 31(2010)533 - 544] 报道,将机械合金化法制备的 Al-12Si/SiO₂粉末,用大气等离子喷涂的方法喷涂到 Al 合金基体上,从而发生 (Al-12Si)+SiO₂→ Al₂O₃+(Al-18Si) 反应,在表面形成 Al₂O₃为强化相,Al-18Si 合金为基体相的 (Al₂O₃+Al-18Si) 共晶涂层。这一发明是以喷涂 Al-12Si 合金为主,借助 Al+SiO₂→ Al₂O₃+Si 反应形成的 Si 溶入合金中形成 Al-18Si 合金,并与 Al₂O₃形成共晶。这种涂层制备技术只能用于 Al 合金,是借助反应形成的非金属相对金属基体强化,共晶涂层中基体相的成分、强化相的分布均是不可控的。

[0005] 用反应喷涂制备纳米涂层的技术也有报道,如本课题组发明的 ZL200410072551.5,采用大气等离子喷涂微米级 Ti 粉制备的 TiN 纳米涂层;ZL01138617.7 采用反应喷涂 Fe₂O₃-Al 复合喂料制备出 FeAl₂O₄-Al₂O₃-Fe 纳米复合涂层。上述两种制备方法,均是借助等离子喷涂的高速激冷使陶瓷相结晶成纳米晶,单纯依赖反应喷涂的反应产物沉积得到的陶瓷/金属复合涂层中,金属相全部以纳米态存在尚未见报道。

[0006] 为了解决反应喷涂制备陶瓷/金属复合纳米陶瓷涂层存在的上述问题,本发明提供了《反应喷陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法》。

[0007] 发明目的

[0008] 本发明在于针对由固-固反应热喷涂法制备的陶瓷基陶瓷/金属复合涂层所存在的以下问题:1) 复合喂料混合不均所带来的反应不充分、反应相构成复杂、涂层性能波动较大;2) 基体陶瓷相的成分不可调控;3) 因金属相与基体陶瓷相润湿性差及非同时结晶,使金属相易于聚集长大,造成金属相分布不均,形态、尺寸难以控制,颗粒大小难于实现纳米级。本发明的目的在于:提供一种反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,该方法通过 1) 用反应喷涂制备陶瓷-金属共晶型纳米复合陶瓷涂层的复合喂料的原料选择及成分配比,2) 成分均匀的复合喂料的制备方法,3) 制备具有陶瓷-金属共晶型纳米复合陶瓷涂层的工艺。所述的共晶型纳米复合陶瓷涂层为:基体为成分可调控陶瓷固溶体,金属相呈纳米颗粒(棒)状弥散分布在陶瓷基体上。本技术开辟了制备具有共晶组织的纳米复合涂层的新途径,所述共晶纳米复合陶瓷涂层是指以陶瓷固溶体 (Cr_x, Al_{1-x})₂O₃为基、Cr 颗粒均匀弥散地分布在 (Cr_x, Al_{1-x})₂O₃基体上,具有 [Cr+(Cr_x, Al_{1-x})₂O₃] 共晶组织特征、金属 Cr 颗粒(或棒直径)小于 50nm 涂层。

[0009] 本发明的技术方案为:

[0010] 一种反应喷涂陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 第一步,原料粉准备

[0012] 原料粉的配比:先将 Cr₂O₃粉与 Al 粉按 3:1 的质量比配成原始反应体系;以原始反应体系的质量为基数,另配置原始反应体系 1-2.5 倍质量的添加剂,所述添加剂为 Cr₂O₃、Al₂O₃和 Re 氧化物的混合物,其中 Re 的加入量为添加剂总量的 1.0-5.0wt%,其余为 Cr₂O₃和 Al₂O₃,其中, Cr₂O₃、Al₂O₃的质量比为:Cr₂O₃:Al₂O₃= 3~10:1~7;Re 为 La 系稀土元素 La、Ce、Nd 中的之一;

[0013] 第二步:复合喂料的制备

[0014] (1) 原料粉的湿法解聚:将第一步准备好的 Cr₂O₃粉、Al₂O₃、Re 氧化物粉分放在不

同容器中,每个容器中按固-液总质量的 30~70% 分别加入离子水,并分别加入固体量 0.5-1.0wt% 的分散剂,然后进行搅拌并进行超声震荡解聚,解聚时间 0.5-1h,得到各自的浆体;其中,本步骤的 Cr_2O_3 粉包括原始反应体系中的 Cr_2O_3 粉与添加剂中 Cr_2O_3 粉;

[0015] (2) 复合喂料的制备:将解聚的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、Re 氧化物浆体倒入一个容器,加入第一步中的 Al 粉,再加入固体粉量 0.3~0.6wt% 的粘结剂,最后加入去离子水,使固液含量质量比达到 30-70%,然后用高速搅拌机对上述浆体进行充分搅拌,搅拌时间 0.5-1h. 对上述料浆通过造粒制成复合粉,并经筛分制得 -200~+400 目的复合粉末;

[0016] 第三步,共晶纳米复合涂层的制备

[0017] 用大气等离子喷涂法制备 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶复合纳米涂层:

[0018] (1) 先对基体表面进行喷刚玉砂,以粗化固体表面;

[0019] (2) 然后用大气等离子喷涂法喷涂粘结底层,粘结底层为 Ni-Al 或 MCrAlY (M 为 Co、Ni 或 Fe)、Fe-Al 合金中的一种;底层厚度为 100-200 μm ;

[0020] (3) 用大气等离子喷涂法喷涂第二步得到的复合粉,制备共晶涂层,喷涂的工艺参数为:以 Ar- H_2 气为离子气,喷涂功率为 28-35KW,枪距 90-130mm,枪的移动速度 6-8m/min.,采用外送粉,以 N_2 为送粉气,送粉量为 3.0-7.0kg/h,涂层的厚度为 0.3-1.0mm,最后得到陶瓷固溶体基陶瓷-金属共晶纳米复合涂层。

[0021] 所述第二步中的 Re 氧化物优选为 LaO_2 、 CeO_2 或 NdO_2 。

[0022] 所述第二步中的分散剂为:聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠盐、9400 分散剂或氧化铝分散剂。

[0023] 所述第二步中的粘结剂为饱和水溶性聚乙烯醇或饱和水溶性 CMC2081;

[0024] 本涂层适于所有的金属及非金属固体表面。

[0025] 本发明的实质性特点为:

[0026] 本发明与常规的反应喷涂相比,常规的反应喷涂不能制备出陶瓷-金属共晶涂层,也不能制备出陶瓷基体成分可调控、金属相呈纳米颗粒(或棒)弥散分布的纳米复合涂层(陶瓷、金属两相呈共晶形态;共晶涂层中陶瓷相为基体,陶瓷基体的成分可改变;金属相呈纳米尺弥散分布在陶瓷基体上。这是本发明制备出涂层的特点,是目前在国内外尚无人制备出的一种纳米复合涂层)。共晶涂层可实现熔点不同的陶瓷相与金属相共同结晶,以防止金属相的集聚、长大;共晶涂层的陶瓷相的成分可变,不仅可改变陶瓷的性能,还可调整陶瓷相与金属相的润湿性,促使金属相的弥散分布;金属相呈纳米颗粒(棒)的形态弥散分布可更有效地实现金属相对陶瓷相的韧化,提高陶瓷的韧性。

[0027] 本发明的有益效果为:本发明克服了反应喷涂中单纯依靠反应产物沉积陶瓷/金属复合涂层所存在的“金属相的分布、形态、尺寸及两相界面的润湿程度难以控制,金属相的存在使涂层的耐蚀性及抗高温抗氧化性较单一陶瓷相明显降低”的问题。与现有技术相比本发明实质:

[0028] (1) 现有的反应喷涂技术均是借助反应体系的反应产物的沉积而形成陶瓷/金属复合涂层,反应产物的凝固不具备共晶结晶的特点,陶瓷与金属是分别结晶,涂层中金属相的分布不均匀。

[0029] 本发明通过向 Al- Cr_2O_3 反应体系中添加 (Cr_2O_3 + Al_2O_3 +Re 氧化物) 添加剂,可使熔融的液体以共晶反应的方式结晶,得到具有共晶组织特征的陶瓷-金属复合涂层。涂层中,

金属相均匀分布在陶瓷的基体上。比较图 2(未加添加剂)与图 6b)、c)(加添加剂)就可看出金属相分布的均匀程度不同。

[0030] (2) 现有的反应喷涂技术所制备的陶瓷 / 金属复合涂层,陶瓷的成分及金属相的形态均是不可调控的。

[0031] 本发明由于加入 ($\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Re}$ 氧化物) 添加剂,反应喷涂所形成的涂层为 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶,基体相 $(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 为 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 的无限固溶体。通过改变添加剂的成分来调控 $(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 的成分,改变涂层的性能。

[0032] (3) 现有的反应喷涂技术所制备的陶瓷 / 金属复合涂层,陶瓷相与金属相的润湿性较差且不可改变,陶瓷 / 金属界面结合较差。

[0033] 本发明所制备的以陶瓷固溶体为基的陶瓷 / 金属复合涂层,由于 ($\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Re}$ 氧化物) 添加剂的加入,改变了陶瓷相与 Cr 的润湿性,实现了陶瓷 / 金属界面的润湿程度的调控,提高陶瓷 / 金属界面结合的结合程度。

[0034] (4) 现有的反应喷涂技术所制备的陶瓷 / 金属复合涂层,金属相的尺寸均较大,很难得到金属相呈纳米级的复合纳米涂层。

[0035] 本发明中,由于 ($\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Re}$ 氧化物) 添加剂的加入,使金属 Cr 呈纳米颗粒(棒)状结晶,使陶瓷 / 金属复合涂层成为纳米复合涂层。

[0036] (5) 现有的反应喷涂技术所制备的陶瓷 / 金属复合涂层,由于原始粉混合不均匀,造成涂层的组织差别较大,相构成不稳定,性能波动较大。

[0037] 本发明所制备的复合喂料,原始粉间混合均匀,经等离子喷涂所得到的陶瓷 / 金属纳米复合涂层,组织均匀、相构成固定、性能稳定。

[0038] (6) 现有的反应喷涂技术所制备的陶瓷 / 金属复合涂层,由于金属相的分布不均,导致金属对陶瓷相的韧化作用不理想,对陶瓷相的韧化及磨损性的改善不明显;由于普通金属(Cr 除外)的耐高温及耐电化学腐蚀性较差,导致陶瓷 / 金属复合涂层的耐高温及耐电化学腐蚀性也较差。

[0039] 本发明所制备的 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶纳米复合涂层,由于 Cr 相的均匀分布及 Cr 金属本身具有较高的抗高温氧化及耐蚀性,因此 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶纳米复合涂层具有较高的韧性、耐磨性、抗高温氧化性及耐蚀性。

附图说明

[0040] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0041] 图 1. 未加添加剂的 Al - Cr_2O_3 粉末沉积前后的 XRD 谱线

[0042] 图 1(a) 复合粉末的 XRD 图 1(b) 由复合粉末沉积涂层的 XRD ;

[0043] 图 2. 图 1 涂层的 SEM 照片

[0044] 图 3. 实施例 1 所制复合粉末的 SEM 照片

[0045] 图 4. 实施例 1 的原始粉末及所制复合粉末的 XRD 谱线

[0046] 图 5. 实施例 1 所制复合涂层的 XRD 照片

[0047] 图 6. 实施例 1 所制复合涂层的 SEM 照片,其中,图 6(a) 为复合涂层的 SEM 照片,图 6(b) 为图 6(a) 的局部放大,图 6(c) 为涂层的 TEM 照片

[0048] 图 7. 实施例 1 所制复合涂层表面的压痕及磨痕的 SEM 照片,图 7a) 为压痕照片,

图 7b) 为磨面照片

[0049] 图 8. 实施例 2 所制复合粉末的 SEM 照片

[0050] 图 9. 实施例 2 所制复合粉及涂层的 XRD 谱线

[0051] 图 10. 实施例 2 所制复合涂层的 SEM 照片, 其中, 图 10(a) 为复合涂层的 SEM 照片, 图 10(b) 为图 10(a) 的局部放大, 图 10(c) 为涂层的 TEM 照片

[0052] 图 11. 实施例 2 所制复合涂层表面磨痕照片, 其中, 图 11a) 为载荷 100N, 图 11b) 为载荷 400N;

[0053] 图 12. 实施例 3 所制复合粉末的 SEM 照片;

[0054] 图 13. 实施例 3 所制复合涂层的 SEM 及 TEM 照片, 图 13(a) 为 SEM 照片, 图 13(b) 为图 13(a) 图的局部放大, 图 13(c) 图为涂层的 TEM 照片.

[0055] 图 14. 实施例 3 所制复合涂层表面压痕及磨痕的 SEM 照片. 其中, 图 14a) 为压痕照片, 载荷 500g, 图 14b) 为磨面形貌, 载荷 300N

具体实施方案

[0056] 本发明涉及的原料粉的选择: 喷涂用商业 Al 粉, 粒径为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$; 商业 (工业用或试剂) Cr_2O_3 粉, 粒径为亚微米; 商业超细 Al_2O_3 喷涂粉, 粒径 $\leq 15 \mu\text{m}$; 商业亚微米 Re 氧化物粉末, 粒径 200-300nm, Re 为 La 系稀土元素 La、Ce、Nd 中的之一。

[0057] 图 1 为未加入添加剂的原始 Al - Cr_2O_3 反应体系复合粉末等离子喷涂前后的 XRD 谱线, 图 1(a) 为复合粉末的 XRD, 图 1(b) 是由复合粉末沉积的涂层的 XRD。从图 1 中可以看出, 涂层的构成相 (图 1 的 b) 图) 与粉末的构成相 (图 1 的 a) 图) 发生了明显的变化, 原始粉末 Al 及 Cr_2O_3 消失, 取而代之的是 Cr 及 $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 。这表明 Al - Cr_2O_3 间发生了铝热反应。

[0058] 图 2 是等离子喷涂 Al - Cr_2O_3 原始反应体系复合粉末所制涂层的 SEM 照片, 从图 2 中可以看出, 涂层是由陶瓷相 (基体) 与呈颗粒状的金属相构成, 金属相的粒径尺寸为微米及亚微米级, 粒径大小悬殊较大, 分布不均。

[0059] 实施例一

[0060] 第一步, 复合粉的原料及配置

[0061] 原料粉的选择: 喷涂用商业 Al 粉, 粒径 $6 \mu\text{m}$; 商业 (工业用或试剂) Cr_2O_3 粉, 粒径为亚微米; 商业超细 Al_2O_3 喷涂粉, 平均粒径为 $6 \mu\text{m}$; 超细商业 CeO_2 粉末, 粒径为 100-150nm。

[0062] 原料的配置: 先将 Cr_2O_3 粉与 Al 粉按 3:1 的质量比配置成原始反应体系; 以原始反应体系为基础, 添加质量比为 1.5 倍的 $(\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 添加剂, 添加剂中 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2:3$ (质量比), CeO_2 的加入量为添加剂的 1.0wt%。

[0063] 第二步, 复合粉的制备

[0064] 湿法解聚—按固含量 50wt% 的比例准备去离子水; 将准备好的各种固体粉料 Cr_2O_3 (是指原始反应体系和添加剂中所有的 Cr_2O_3)、 Al_2O_3 、 CeO_2 粉分装在不同的容器, 分别加入与固体粉料同质量的去离子水及固含量 0.5wt% 分散剂 (聚丙烯酸铵), 然后进行超声震荡湿法解聚, 解聚时间为 0.5h。

[0065] 复合粉的制备—将解聚好的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 浆体倒入一个容器, 加入备好的 Al

粉,加入容器内固含量 0.3wt% 粘结剂(饱和水溶性聚乙烯醇)及去离子水,使料浆的固含量达到 40% 的比例,然后用 1500r/min. 高速搅拌机对上述浆体进行充分搅拌,搅拌时间为 40 分钟。对上述料浆通过造粒制成复合喂料,并经筛分制得 -200 ~ +400 目的复合粉末。(说明:复合粉(喂料)的概念是将几种原料粉经加工而成的一种团聚体(复合粉),这不仅有利于铝热反应的充分进行,也有利铝热反应的自蔓延,使沉积物的成分更加均匀。只有这种团聚体才能适于等离子喷涂,不然只是简单地混合,由于混合不充分,会造成反应不充分或反应后反应产物不同。复合喂料的制备过程为:先按 $Al+Cr_2O_3=Al_2O_3+Cr+544kJ$ 反应体系中的化学计算比准备 Cr_2O_3 粉与 Al 粉,在此基础上再加入添加剂,已得到喷涂过程中想要得到的液体的成分。)

[0066] 图 3 为本实施例造粒的复合粉末的 SEM 照片,从图 3 可看出,复合粉颗粒均匀、圆整度好、表面光滑。

[0067] 图 4 为本实施例的原始粉末及所制复合喂料的 XRD 谱线,从图 4 可以看出,复合喂料中原始粉末的结构并未发生变化。

[0068] 第三步,陶瓷固溶体基 $[Cr+(Cr_x, Al_{1-x})_2O_3]$ 共晶复合纳米涂层制备

[0069] 基体材料选择 Q235 钢,先对被喷涂的 Q235 钢样品的表面喷刚玉砂,在喷砂的基体表面喷涂 Ni-Al 合金底层,底层厚度为 100 ~ 150 μm 。

[0070] 用大气等离子喷涂上一步得到的 -200 ~ +400 目复合粉末的方法制备共晶纳米复合涂层,工艺参数为:以 Ar-H₂ 气为离子气;喷涂功率为 30KW;枪距 100mm,喷枪的移动速度为 7m/min.;采用外送粉,用 N₂ 为送粉气,粉体流量为 3.0kg/h,涂层的厚度为 0.5mm。

[0071] 图 5 为本实施例所制涂层的 XRD 谱线,可看出,涂层是由金属 Cr 与陶瓷相 $(Cr, Al)_2O_3$ 构成,这表明,Al - Cr_2O_3 反应体系在等离子焰流内完全反应,且反应产物 Al_2O_3 与添加剂 $(Cr_2O_3+Al_2O_3+CeO_2)$ 完全熔化并互溶,最终形成 $Cr_2O_3-Al_2O_3$ 固溶体 $(Cr_x, Al_{1-x})_2O_3$ 。

[0072] 图 6 的 a) 图为本实施例所制涂层的 SEM 及 TEM 照片,图 6b) 图为图 6a) 图的局部放大,图 6c) 图为涂层的 TEM 照片。由图 6a) 及图 6b) 可以看出,涂层呈现一种 $[Cr+(Cr_x, Al_{1-x})_2O_3]$ 共晶组织形态,金属颗粒弥散分布在陶瓷基体上的陶瓷/金属复合涂层。由图 6c) 可看出,金属相呈现颗粒状形态,颗粒直径小于 5nm,可见,所制涂层为纳米涂层。

[0073] 图 7. 为本实施例所制复合涂层表面的压痕及磨面的 SEM 照片,可看出,在 500g 力的作用下,涂层压痕没有翘边,也没用明显的裂纹,这反映本实施例所制涂层具有较高的韧性。

[0074] 实施例 2

[0075] 第一步,复合粉的制备

[0076] 原料粉的选择:喷涂用商业 Al 粉末,粒径 9 μm ;商业(工业用或试剂) Cr_2O_3 粉,粒径为 亚微米;商业超细 Al_2O_3 喷涂粉,平均粒径为 10 μm ;超细商业 NdO_2 粉末、粒径 100-150nm。

[0077] 原料的配置:先将 Cr_2O_3 粉与 Al 粉按 3:1 的质量比准备原始反应体系粉;以原始反应体系粉为基数,添加 1.8 倍的 $(Cr_2O_3+Al_2O_3+NdO_2)$ 添加剂,添加剂中 NdO_2 的加入量 1.5wt%, $Al_2O_3:Cr_2O_3=1:1$ 。

[0078] 第二步,复合粉的制备

[0079] 湿法解聚—按固液总量 50% 的比例准备去离子水；将准备好的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 NdO_2 粉分别加入去离子水及固含量 0.6wt% 分散剂（聚丙烯酸钠盐），然后进行超声震荡湿法解聚，解聚时间为 45min。

[0080] 复合粉的制备—将解聚好的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 NdO_2 浆体倒入一个容器，加入备好的 Al 粉，0.5wt% 粘结剂（饱和水溶性 CMC2081）及去离子水，使料浆的固含量达到 50% 的比例，然后用 1500r/min. 高速搅拌机对上述浆体进行充分搅拌，搅拌时间为 50 分钟。对上述料浆通过造粒制成复合粉，并经筛分制得 -200 ~ +400 目的复合粉末。

[0081] 图 8. 为本实施例所制复合粉末的 SEM 照片，可看出复合粉颗粒均匀、圆整度好、表面光滑。

[0082] 第三步，陶瓷固溶体基 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶复合纳米涂层制备

[0083] 以 45 钢为基体，先对被喷涂试样的表面喷刚玉砂，然后在表面喷涂 Ni-Al 合金底层，底层厚度为 100 ~ 150 μm 。

[0084] 用大气等离子喷涂制备共晶涂层，工艺参数为：，以 Ar- H_2 气为离子气；喷涂功率为 32KW，枪距 110mm，喷枪的移动速度为 6m/min.；采用外送粉，用 N_2 为送粉气，粉体流量为 3.0kg/h，涂层的厚度为 0.5mm。

[0085] 图 9. 为本实施例的复合粉及涂层的 XRD 谱线，可看出，复合粉末是由 Al、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 构成，所制涂层是由金属 Cr 与陶瓷相 $(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 构成。

[0086] 图 10 为本实施例所制涂层的 SEM 及 TEM 照片，由图 10 的 a), b) 图的 SEM 照片可以看出，涂层呈现 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶组织形态，金属颗粒弥散分布在陶瓷相基体上的陶瓷/金属复合涂层。由图 10 的 c) 图的 TEM 照片可看出，金属颗粒呈现颗粒状及棒状形态，颗粒（棒状）直径小于 5nm，所制涂层为纳米涂层。

[0087] 图 11 为本实施例所制涂层的在不同载荷下的磨面照片，图 11 的 a) 图为载荷 100g，图 11 的 b) 图为载荷 400g。可以看出，在垂直于试样的运动方向，磨面上看到一些不连续的裂纹，并无明显的剥落坑。这表明在较大的切应力下，涂层并不剥落，共晶纳米复合涂层具有较高的韧性及耐磨性。

[0088] 实施例三

[0089] 第一步，复合粉的制备

[0090] 原料粉的选择：喷涂用商业 Al 粉末，粒径 9 μm ；商业（工业用或试剂） Cr_2O_3 粉，粒径为亚微米；商业超细 Al_2O_3 喷涂粉，平均粒径为 12 μm ，商业超细 CeO_2 粉，粒径为 150-200 纳米。

[0091] 原料的配置：先将 Cr_2O_3 粉与 Al 粉按 3:1 的质量比备粉；添加 2.1 倍的 $(\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2)$ 添加剂，添加剂中 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:2$ （质量比）， CeO_2 的加入量为 2.0wt%。

[0092] 第二步，复合粉的制备

[0093] 湿法解聚—按固液总量的 40wt% 的比例准备去离子水；将准备好的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 粉分装在不同容器，加入去离子水及固含量 0.8wt% 分散剂（9400 分散剂），然后进行超声震荡湿法解聚，解聚时间为 55min。

[0094] 料浆的制备—将解聚好的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 浆体倒入一个容器，加入备好的 Al 粉、加入固体含量 0.3wt% 粘结剂（饱和水溶性 CMC2081）及去离子水，使料浆的固含量达到

60%的比例,然后用 1500r/min. 高速搅拌机对上述浆体进行充分搅拌,搅拌时间为 1.0h. 对上述料浆通过造粒制成复合粉,并经筛分制得 -200 ~ +400 目的复合粉末。

[0095] 图 12 为本实施例复合粉的 SEM 照片,从图 12 中可看出,复合粉颗粒均匀、圆整度好、表面光滑。

[0096] 第三步,陶瓷固溶体基 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶复合纳米涂层制备:

[0097] 以 Q235 钢为基体,先对 Q235 钢试样的表面喷刚玉砂,在经喷砂的基体表面喷涂 Ni-Al 合金底层,底层厚度为 100 ~ 150 μm 。

[0098] 用大气等离子喷涂制备共晶纳米复合涂层,工艺参数为:以 Ar-H₂气为离子气,喷涂功率为 35KW;枪距 120mm,喷枪的移动速度为 8m/min;采用外送粉,以 N₂为送粉气,粉体流量为 3.0kg/h,涂层的厚度为 0.5mm。

[0099] 图 13 为本实施例所制涂层的 SEM 及 TEM 照片,由 SEM 照片可以看出,涂层的形貌为金属颗粒弥散分布在陶瓷相基体上,呈现 $[\text{Cr}+(\text{Cr}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3]$ 共晶形态的陶瓷/金属复合涂层。由 TEM 照片可看出,金属颗粒呈现颗粒状及棒状形态,颗粒(棒状)直径小于属于 5nm,所制涂层为纳米复合涂层。

[0100] 图 14 为本实施例所制涂层的压痕(载荷 100g,500g)照片。由图 14 可看出,在 500g 力的作用下,涂层压痕没有翘边,也没用明显的裂纹,这反映本实施例所制涂层具有较好的韧性。

[0101] 本发明未尽事宜为公知技术。

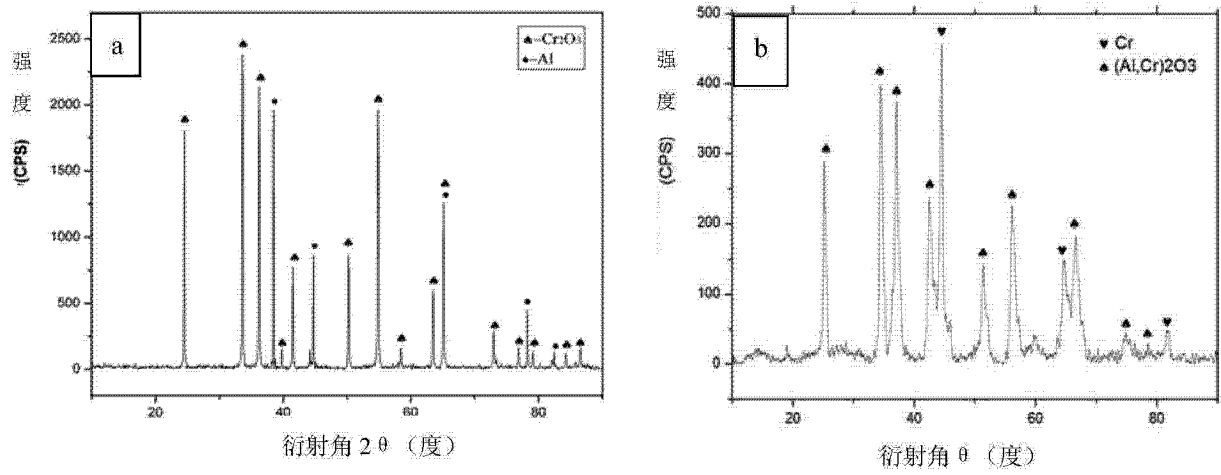


图 1

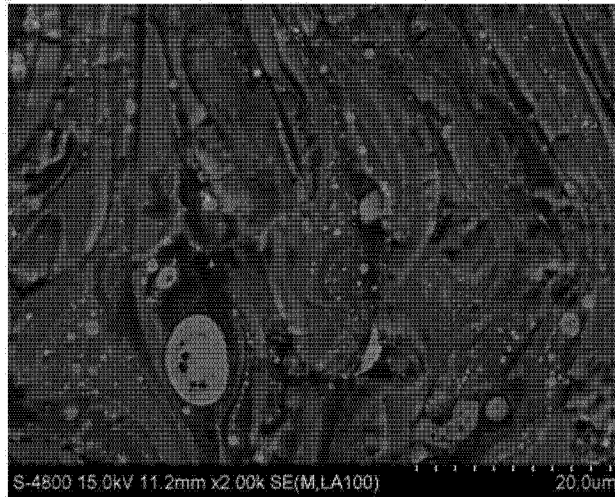


图 2

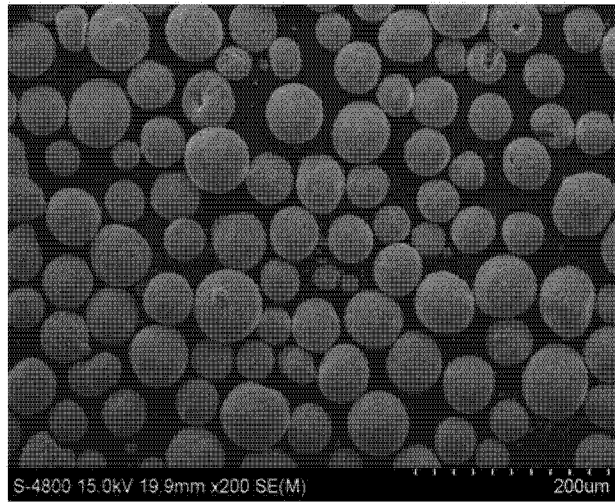


图 3

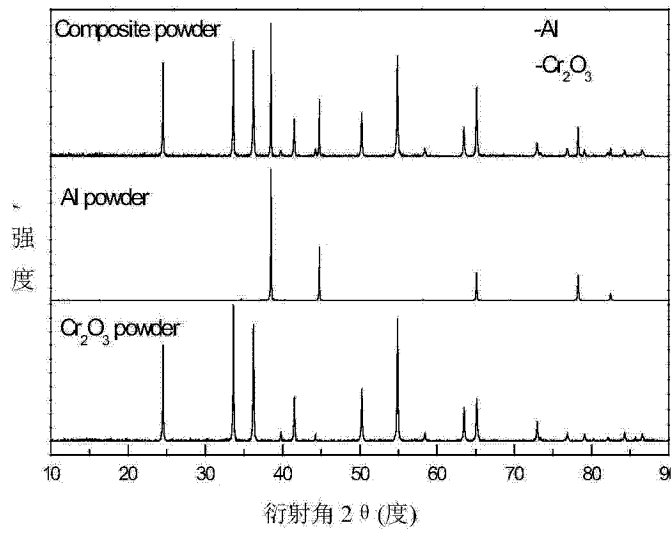


图 4

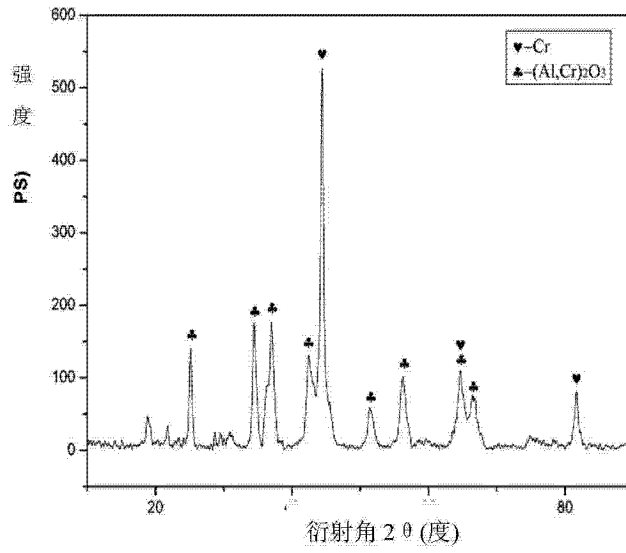


图 5

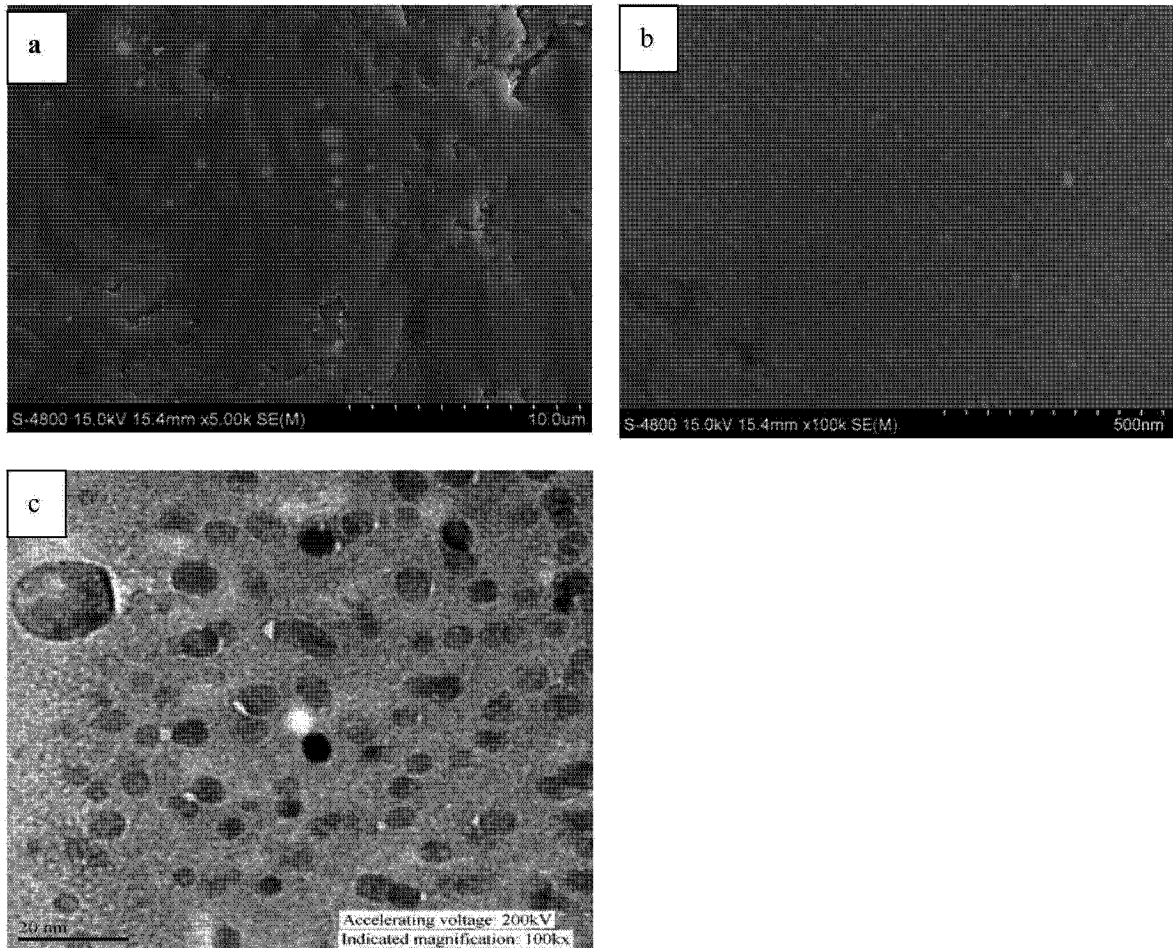


图 6

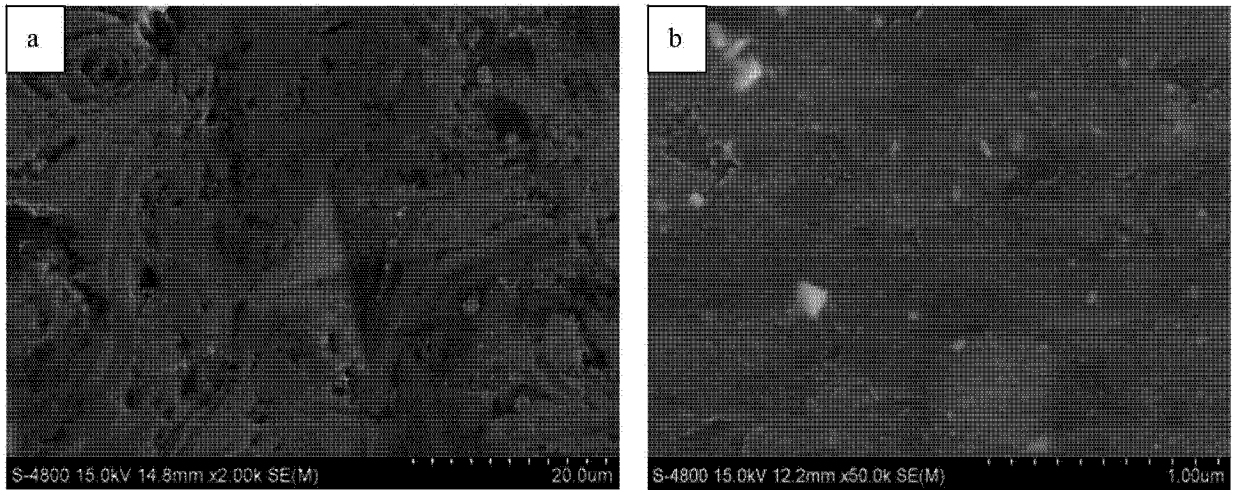


图 7

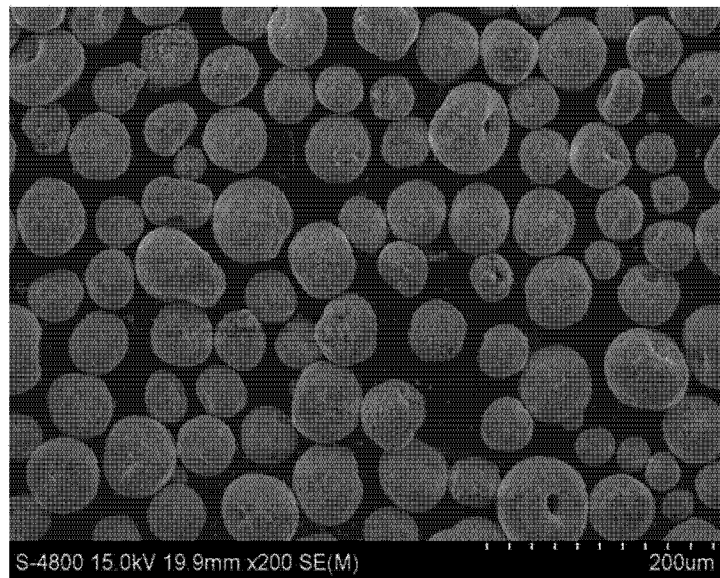


图 8

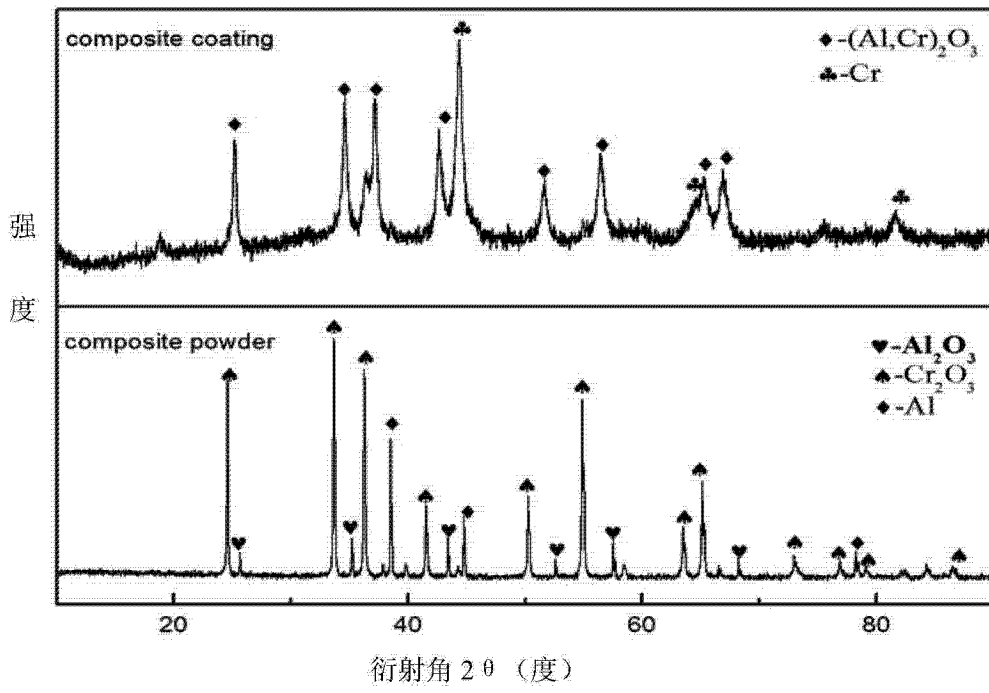


图 9

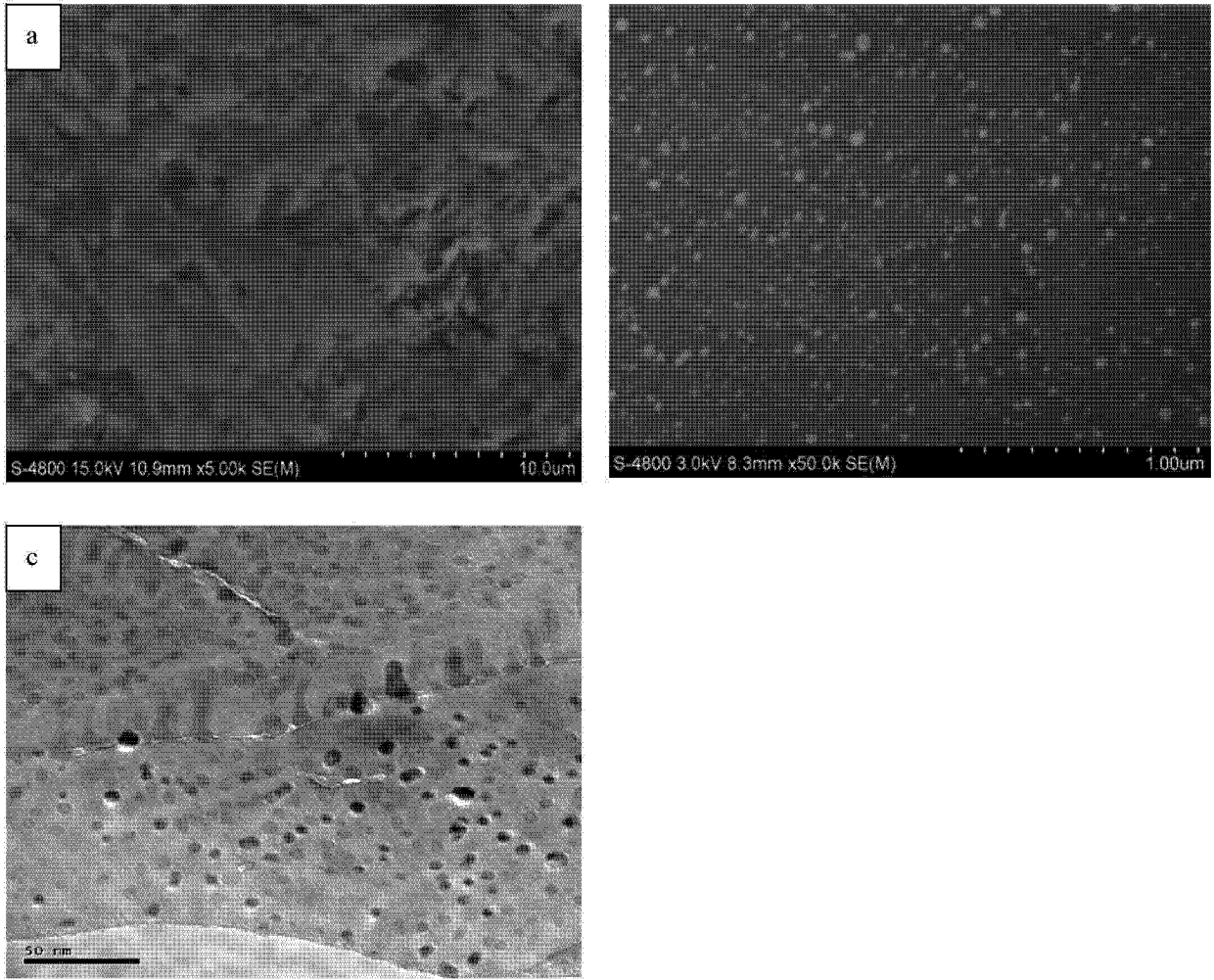


图 10

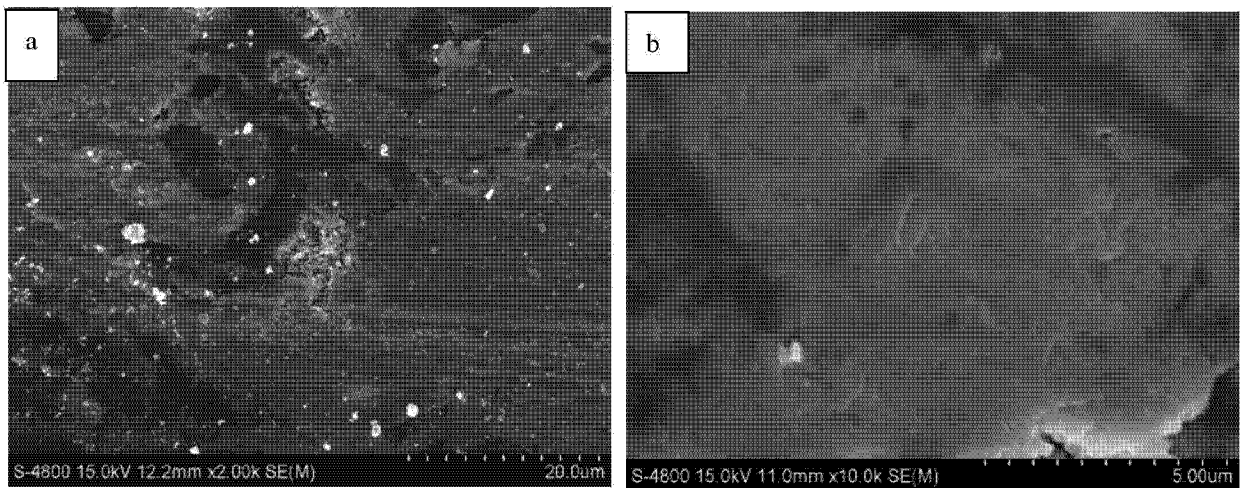


图 11

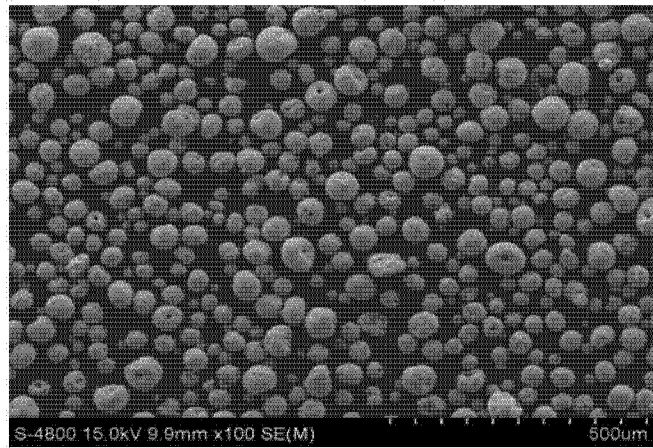


图 12

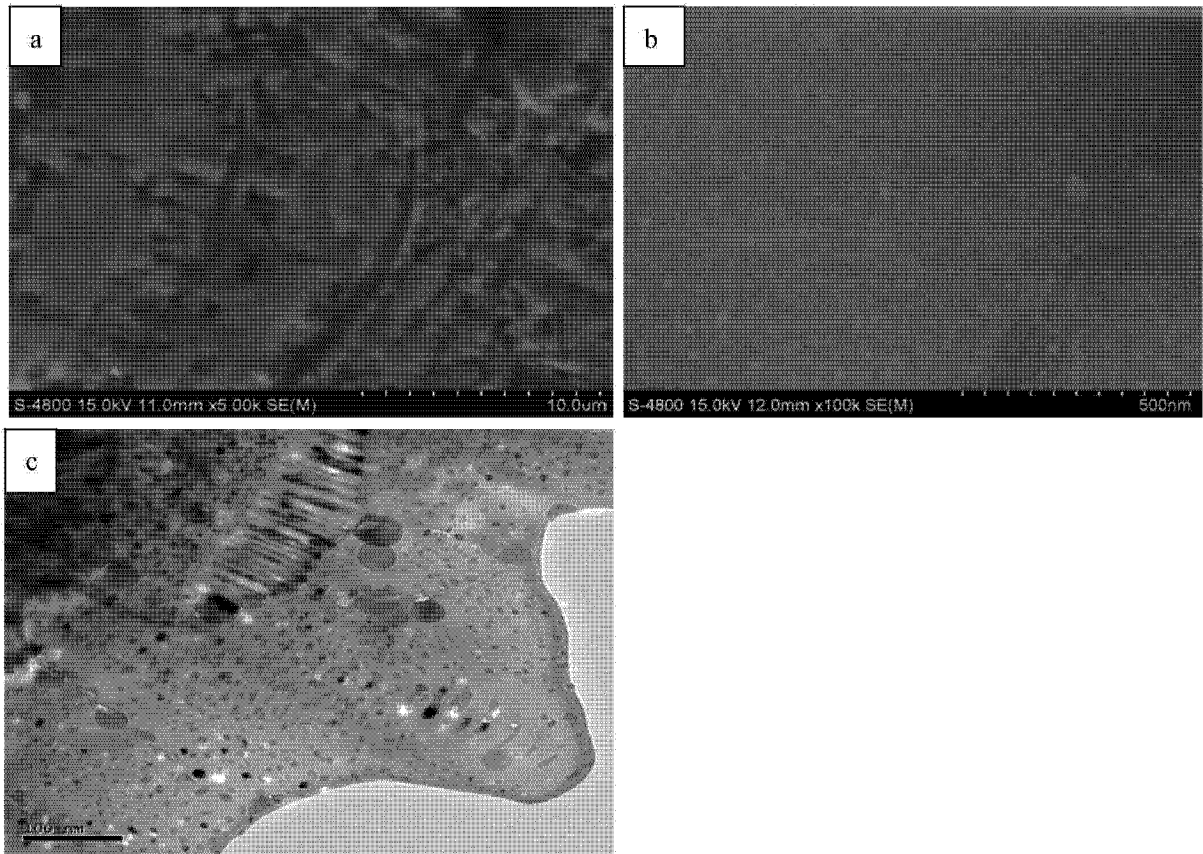


图 13

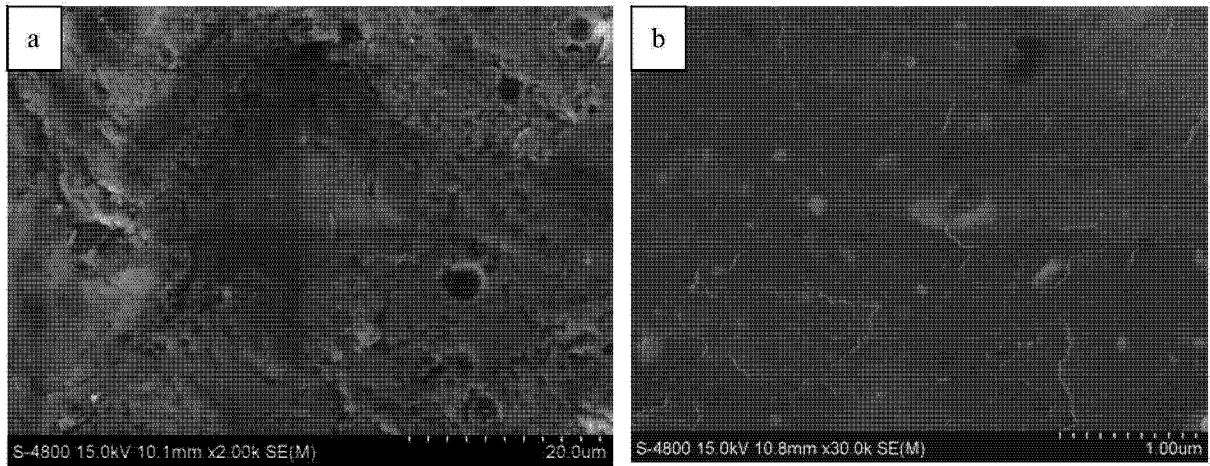


图 14