



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114807723 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 17

(21) 申请号 202210394582.0

B22F 9/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.13

C22C 19/05 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114807723 A

(56) 对比文件

CN 111118349 A, 2020.05.08

CN 101812622 A, 2010.08.25

CN 1609274 A, 2005.04.27

CN 110387517 A, 2019.10.29

CN 109763125 A, 2019.05.17

WO 2021247981 A1, 2021.12.09

IN 2008DELNP10388 A1, 2009.03.20

JP H04116147 A, 1992.04.16

TW 201500326 A, 2015.01.01

CN 108823445 A, 2018.11.16

CN 113005443 A, 2021.06.22

CN 112663050 A, 2021.04.16

CN 105463222 A, 2016.04.06

(43) 申请公布日 2022.07.29

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

专利权人 北京科技大学顺德创新学院

(72) 发明人 孙轩 任夏晖 黄继华 黄冰心

强文江

(74) 专利代理机构 广州佳睿知识产权代理事务

所(普通合伙) 44610

专利代理师 李健富

(51) Int. Cl.

C22C 32/00 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

审查员 辛彩萍

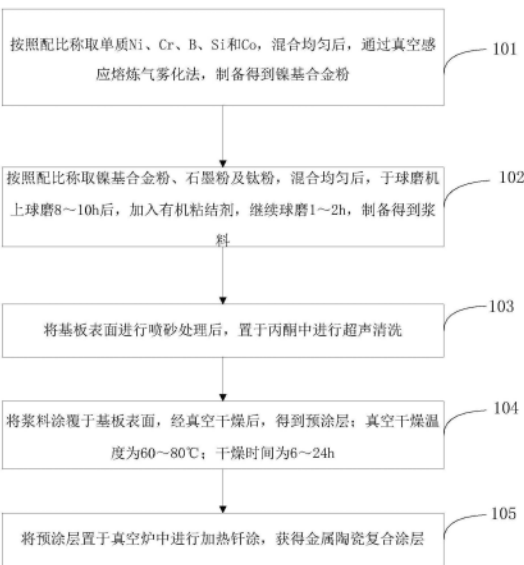
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种金属陶瓷复合涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种金属陶瓷复合涂层,所述金属陶瓷复合涂层包括陶瓷颗粒增强相和金属粘结相;所述陶瓷颗粒增强相由TiC、Cr₂C₃、TiB₂、Ti₅Si₃组成;所述金属粘结相由镍基合金组成;所述陶瓷颗粒增强相弥散分布于所述金属粘结相中。本发明还涉及一种金属陶瓷复合涂层的制备方法。本发明的金属陶瓷复合涂层除具有高的耐磨性外,同时具有优良的耐腐蚀和耐高温性能;其真空感应反应钎涂工艺具有热输入低,对基板热影响小,涂层应用温度高等优点,在海洋、环保、能源和石油化工等行业具有广泛的应用前景。



1. 一种金属陶瓷复合涂层, 其特征在于, 所述金属陶瓷复合涂层包括陶瓷颗粒增强相和金属粘结相; 所述陶瓷颗粒增强相由 TiC 、 Cr_2C_3 、 TiB_2 、 Ti_5Si_3 组成; 所述金属粘结相由镍基合金组成; 所述陶瓷颗粒增强相弥散分布于所述金属粘结相中;

所述金属陶瓷复合涂层原料包括镍基合金粉、石墨粉、钛粉; 所述镍基合金粉、石墨粉及钛粉的质量百分数为60~80%镍基合金粉、5~15%石墨粉、5~35%钛粉;

所述镍基合金粉的原料组成包括单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co ; 所述单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co 的质量百分数为20~30% Cr 、1~5% B 、3~10% Si 、0~10% Co 、余量为 Ni ;

所述金属陶瓷复合涂层的制备方法包括以下步骤:

1)、按照配比称取单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co , 混合均匀后, 通过真空感应熔炼气雾化法, 制备得到镍基合金粉;

2)、按照配比称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉, 混合均匀后, 于球磨机上球磨8~10h后, 加入有机粘结剂, 继续球磨1~2h, 制备得到浆料;

3)、将基板表面进行喷砂处理后, 置于丙酮中进行超声清洗;

4)、将浆料涂覆于基板表面, 经真空干燥后, 得到预涂层; 真空干燥温度为60~80℃; 干燥时间为6~24h;

5)、将预涂层置于真空炉中进行加热钎涂, 获得金属陶瓷复合涂层。

2. 根据权利要求1所述的金属陶瓷复合涂层, 其特征在于, 所述镍基合金粉粒径为200~400目; 所述石墨粉粒径为600~1000目; 所述钛粉粒径为400~600目。

3. 一种金属陶瓷复合涂层的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

1)、按照配比称取单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co , 混合均匀后, 通过真空感应熔炼气雾化法, 制备得到镍基合金粉;

2)、按照配比称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉, 混合均匀后, 于球磨机上球磨8~10h后, 加入有机粘结剂, 继续球磨1~2h, 制备得到浆料;

3)、将基板表面进行喷砂处理后, 置于丙酮中进行超声清洗;

4)、将浆料涂覆于基板表面, 经真空干燥后, 得到预涂层; 真空干燥温度为60~80℃; 干燥时间为6~24h;

5)、将预涂层置于真空炉中进行加热钎涂, 获得金属陶瓷复合涂层;

所述单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co 的质量百分数为20~30% Cr 、1~5% B 、3~10% Si 、0~10% Co 、余量为 Ni ;

所述镍基合金粉、石墨粉及钛粉的质量百分数为60~80%镍基合金粉、5~15%石墨粉、5~35%钛粉;

所述金属陶瓷复合涂层包括陶瓷颗粒增强相和金属粘结相; 所述陶瓷颗粒增强相由 TiC 、 Cr_2C_3 、 TiB_2 、 Ti_5Si_3 组成; 所述金属粘结相由镍基合金组成; 所述陶瓷颗粒增强相弥散分布于所述金属粘结相中。

4. 根据权利要求3所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法, 其特征在于, 所述镍基合金粉粒径为200~400目; 所述石墨粉粒径为600~1000目; 所述钛粉粒径为400~600目。

5. 根据权利要求3所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法, 其特征在于, 所述真空感应熔炼气雾化法的雾化介质为氩气。

6. 根据权利要求3所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法, 其特征在于, 所述有机粘结剂

占浆料的质量百分比为1~3%。

7. 根据权利要求6所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法,其特征在于,所述有机粘结剂包括聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、羧甲基纤维素钠中的一种或多种。

8. 根据权利要求3所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法,其特征在于,所述球磨机球料比为10:1~30:1,球磨转速为180~360rpm,球磨介质为酒精。

9. 根据权利要求3~8任一项所述的金属陶瓷复合涂层的制备方法,其特征在于,所述真空炉为高频感应真空钎焊炉;所述高频感应真空钎焊炉输出功率为5~10kW,振荡频率为100~140kHz;所述预涂层移动速度为1~1.5mm/s;所述基板与高频感应真空钎焊炉的感应线圈的距离为4~6mm。

一种金属陶瓷复合涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合涂层技术领域,具体涉及一种金属陶瓷复合涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属陶瓷复合涂层,是一种拥有复合性能和广泛适应性的涂层材料,其兼具陶瓷相(高硬度、高熔点和热稳定性高等)和金属粘结相(高强度、高韧性和高塑性等)的优点,尤其是在腐蚀和高温条件下的摩擦磨损应用中具有巨大潜力。反应钎涂技术是利用复合钎料在金属基体上熔化、润湿和铺展的同时,进行原位合成反应,形成强化颗粒增强的金属陶瓷复合涂层的工艺。与传统钎涂技术相比,反应钎涂技术具有以下优点:1)涂层中陶瓷相为原位合成,不存在润湿性差的问题,且与基体相界面纯净,结合强度高;2)钎料熔化状态好,涂层与基体结合强度高;3)陶瓷相细小,且分布均匀,组织性能稳定;4)使用低成本合金粉原位制备陶瓷相,成本较低,产业化适应性强。中国发明专利公开号为1609274A“一种碳化物/铁基合金复合涂层及其反应钎涂工艺”中,公开了以工业钛铁粉、铬铁粉、硼铁粉、铁粉等为原料,采用反应钎涂工艺制备碳化钛和碳化铬强化的铁基复合涂层,并获得较好的耐磨性能。然而,目前的碳化物/铁基合金复合涂层及其反应钎涂工艺在涂层制备和应用上仍有以下缺点:(1)以铁基合金为基体的金属陶瓷复合涂层,虽然能够获得较好的耐磨性,但其耐腐蚀、耐高温性能较差,在腐蚀摩擦或高温摩擦环境下,难以起到良好的保护效果;(2)采用辐射加热,基板承受温度高、加热时间长,不适用于不能承受较高温度和较长时间加热的基板;(3)采用高熔点粉末作为反应原料,对热输入要求高,进一步限制了基板的应用。因此,迫切需要开发一种新的涂层和反应钎涂工艺,以提高金属陶瓷复合涂层耐腐蚀和耐高温性能,同时降低钎涂工艺热输入要求,具有重要的实际意义。

发明内容

[0003] 鉴于上述问题,提出了本发明以便提供一种克服上述问题或者至少部分地解决上述问题的一种具有优异的耐腐蚀、耐高温、耐磨性能的金属陶瓷复合涂层,及提出相应的新型涂层制备技术,以降低制备过程中的热输入要求,减小对基板热影响的制备方法。

[0004] 第一方面,本发明提供一种金属陶瓷复合涂层。

[0005] 所述金属陶瓷复合涂层包括陶瓷颗粒增强相和金属粘结相;所述陶瓷颗粒增强相由 TiC 、 Cr_2C_3 、 TiB_2 、 Ti_5Si_3 组成;所述金属粘结相由镍基合金组成;所述陶瓷颗粒增强相弥散分布于所述金属粘结相中。

[0006] 可选地,所述金属陶瓷复合涂层原料包括镍基合金粉、石墨粉、钛粉;所述镍基合金粉、石墨粉及钛粉的质量百分数为60~80%镍基合金粉、5~15%石墨粉、5~35%钛粉。

[0007] 可选地,所述镍基合金粉的原料组成包括单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co ;所述单质 Ni 、 Cr 、 B 、 Si 和 Co 的质量百分数为20~30% Cr 、1~5% B 、3~10% Si 、0~10% Co 、余量为 Ni 。

[0008] 可选地,所述镍基合金粉粒径为200~400目;所述石墨粉粒径为600~1000目;所

述钛粉粒径为400~600目。

[0009] 为了保证涂层耐磨性的前提下,提升金属陶瓷复合涂层的耐腐蚀和耐高温性能,本发明从复合涂层基体相(金属粘结相)和陶瓷相(陶瓷颗粒增强相)分别考虑,提出新的金属陶瓷复合涂层体系。

[0010] 首先,本发明采用镍基合金作为基体相(金属粘结相)以提升金属陶瓷复合涂层的耐腐蚀和耐高温性能。镍基合金是指在650~1000℃高温下有较高强度,与一定的抗氧化和抗腐蚀能力等综合性能的一类合金。镍基合金含有镍、铬、钴等合金元素,因此具有较高的耐高温、抗氧化和耐腐蚀能力,广泛应用于海洋、能源、石油化工等领域。

[0011] 一方面,镍的电极电位高,因此对卤素类气体、氧化物和氢氧化物介质具有较好的耐腐蚀能力;另一方面,镍具有明显的钝化倾向,在稀的非氧化性酸、中性和碱性溶液中,耐腐蚀效果明显。另外,镍可以固溶铬、钴等合金元素,从而进一步提升其耐腐蚀和耐高温能力。铬元素的加入不仅可以提高其对氧化性酸和盐的抗腐蚀能力,同时还可以提高镍基合金的抗氧化性和耐热能力。

[0012] 其次,选择具有耐腐蚀和耐高温性能的陶瓷相作为增强相,如TiC相、Cr₃C₂相、TiB₂相和Ti₅Si₃相。TiC、Cr₃C₂、TiB₂和Ti₅Si₃都具有高的硬度,且化学稳定性好,耐腐蚀和耐高温性能优异。通过控制原料粉末的成分,同时形成多种陶瓷相复合强化镍基合金基体,可以显著提升金属陶瓷复合涂层的耐磨、耐腐蚀和耐高温性能。

[0013] 第二方面,本发明还提供一种上述金属陶瓷复合涂层的制备方法。

[0014] 所述金属陶瓷复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 1)、按照配比称取单质Ni、Cr、B、Si和Co,混合均匀后,通过真空感应熔炼气雾化法,制备得到镍基合金粉;

[0016] 2)、按照配比称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉,混合均匀后,于球磨机上球磨8~10h后,加入有机粘结剂,继续球磨1~2h,制备得到浆料;

[0017] 3)、将基板表面进行喷砂处理后,置于丙酮中进行超声清洗;

[0018] 4)、将浆料涂覆于基板表面,经真空干燥后,得到预涂层;真空干燥温度为60~80℃;干燥时间为6~24h;

[0019] 5)、将预涂层置于真空炉中进行加热钎涂,获得金属陶瓷复合涂层。

[0020] 可选地,所述真空感应熔炼气雾化法的雾化介质为氩气。

[0021] 可选地,所述有机粘结剂占浆料的质量百分比为1~3%。

[0022] 可选地,所述有机粘结剂包括聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、羧甲基纤维素钠中的一种或多种。

[0023] 可选地,所述球磨机为卧式球磨机。

[0024] 可选地,所述球磨机球料比为10:1~30:1,球磨转速为180~360rpm,球磨介质为酒精。

[0025] 可选地,所述真空炉为高频感应真空钎焊炉;所述高频感应真空钎焊炉输出功率为5~10kW,振荡频率为100~140kHz;所述预涂层移动速度为1~1.5mm/s;所述基板与高频感应真空钎焊炉的感应线圈的距离为4~6mm。

[0026] 为了减小金属陶瓷复合涂层制备过程中的热输入,避免对基板造成过热影响,本发明从涂层粉末成分设计及制备工艺和涂层钎涂工艺分别考虑,改进反应钎涂工艺。

[0027] 一方面,为了降低金属陶瓷复合涂层制备过程的热输入,通过加入硼和硅元素降低镍基合金熔点并经真空感应熔炼气雾化法制备镍基合金粉末。硼和硅元素在镍基合金中为降熔元素,即它们的加入能够降低镍基合金的熔点,从而降低钎涂和反应所需要的温度。从相图(图4、图5)中可以看出,加入硼元素后,镍基合金的熔点可从纯镍的1450℃降低至1029℃;加入硅元素后,镍基合金的熔点则降低至940℃。熔点越低,在同样的温度下,原料更容易形成液相,流动性变好,对基板和未熔颗粒的润湿性也就越好。在反应过程中,反应能够更早发生,反应的时间和接触面积增加,因此能够显著促进反应进行,从而获得结合良好,组织致密,孔隙率低的复合涂层。加入硼和硅元素后的镍基合金粉末在较低温度即可熔化进行反应,因此可以降低钎涂工艺的热输入,避免基板过热。另一方面,钛粉在钎涂过程中与硼和硅反应,将硼和硅消耗,从而在反应后提升了镍基合金的熔点,提升了金属陶瓷复合涂层的应用温度。

[0028] 再者,本发明采用真空高频感应方式加热;高频感应加热具有加热效率高、加热速度快、可控性好、易于机械化和自动化等优点。其次,由于集肤效应,热量主要集中在基板表面,从而能够高效地对预涂粉末进行加热形成涂层;而基板内部受热影响小,避免了基板过热,能适应各种低熔点基板,比如铜合金等的表面防护。

[0029] 本发明实施例以单质镍、铬、硼、硅和钴为原料经真空感应熔炼气雾化法制备镍基合金粉,再将其与石墨粉和钛粉混合,加入酒精和有机粘结剂制成浆料,涂敷在基板表面,通过真空感应钎涂实现原位反应合成碳化钛(TiC)、碳化铬(Cr_3C_2)、二硼化钛(TiB_2)和三硅化五钛(Ti_5Si_3),获得 $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiB}_2\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ 多相陶瓷复合增强的镍基金属陶瓷复合涂层。本发明的金属陶瓷复合涂层除具有高的耐磨性外,同时具有优良的耐腐蚀和耐高温性能;其真空感应反应钎涂工艺具有热输入低,对基板热影响小涂层应用温度高等优点,在海洋、环保、能源和石油化工等行业具有广泛的应用前景。

附图说明

[0030] 所包括的附图用来提供对本申请实施例的进一步的理解,其构成了说明书的一部分,用于例示本申请的实施方式,并与文字描述一起来阐释本申请的原理。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。在附图中:

[0031] 图1为本发明一种金属陶瓷复合涂层的制备方法一实施例的流程图;

[0032] 图2为本发明金属陶瓷复合涂层一实施例真空感应反应钎涂的示意图;

[0033] 图3为本发明金属陶瓷复合涂层一实施例横截面的扫描电镜照片;

[0034] 图4为Ni-B二元相图;

[0035] 图5为Ni-Si二元相图。

具体实施方式

[0036] 为了便于本领域技术人员理解,下面将结合实施例对本发明进行进一步描述。应理解,附图及下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0037] 需要说明的是,真空感应熔炼技术是目前对金属材料加热效率最高、速度最快、低耗节能环保型的感应加热技术。固态的金属原材料放入由线圈缠绕的坩埚中,当电流流经

感应线圈时,产生感应电动势并使金属炉料内部产生涡流,电流发热量大于金属炉料散热量的速度时,随着热量越积越多,到达一定程度时,金属由固态熔化为液态,达到冶炼金属的目的。在此过程中,由于整个过程发生在真空环境下,因此,有利于金属内部气体杂质的祛除,得到金属合金材料更加纯粹。同时冶炼过程中,通过真空环境以及感应加热的控制,可以调整熔炼温度并及时补充合金金属,达到精炼的目的。在熔化过程中,因为感应熔炼技术的特点,液态的金属材料在坩埚内部由于受到电磁力的相互作用,可以自动实现搅拌,使成分更加均匀。

[0038] 雾化法是以快速运动的流体(雾化介质)冲击或以其他方式将金属或合金液体破碎为细小液滴,继之冷凝为固体粉末的粉末制备方法。雾化粉末颗粒不仅具有与既定熔融合金完全相同的均匀化学成分,而且由于快速凝固细化了结晶结构,消除了第二相的宏观偏析。真空感应熔炼气雾化制粉技术综合了高真空技术、高温熔炼技术、气体的高压和高速技术。真空感应熔炼气雾化法生产的金属粉末,具有晶粒细化、成分均匀、固溶度高、外貌球形度高、粉末纯氧含量低、细粉收得率高等优点。

[0039] 参见图1,根据本发明实施例一种金属陶瓷复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0040] 步骤101,按照配比称取单质Ni、Cr、B、Si和Co,混合均匀后,通过真空感应熔炼气雾化法,制备得到镍基合金粉。

[0041] 可以理解的是,为了降低金属陶瓷复合涂层制备过程的热输入,通过加入硼和硅元素降低镍基合金熔点并经真空感应熔炼气雾化法制备镍基合金粉末。硼和硅元素在镍基合金中为降熔元素,即它们的加入能够降低镍基合金的熔点,从而降低钎涂和反应所需要的温度。从相图(图4、图5)中可以看出,加入硼元素后,镍基合金的熔点可从纯镍的1450℃降低至1029℃;加入硅元素后,镍基合金的熔点则降低至940℃。熔点越低,在同样的温度下,原料更容易形成液相,流动性变好,对基板和未熔颗粒的润湿性也就越好。在反应过程中,反应能够更早发生,反应的时间和接触面积增加,因此能够显著促进反应进行,从而获得结合良好,组织致密,孔隙率低的复合涂层。加入硼和硅元素后的镍基合金粉末在较低温度即可熔化进行反应,因此可以降低金属陶瓷复合涂层制备过程的热输入,避免基板过热。

[0042] 通过真空感应熔炼气雾化法制备得到的镍基合金粉,具有晶粒细化、成分均匀、固溶度高、外貌球形度高、粉末纯氧含量低、细粉收得率高等优点。

[0043] 在一种实施方式中,所述真空感应熔炼气雾化法的雾化介质为氩气。

[0044] 在一种实施方式中,所述单质Ni、Cr、B、Si和Co的质量百分数为20~30%Cr、1~5%B、3~10%Si、0~10%Co、余量为Ni。

[0045] 步骤102,按照配比称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉,混合均匀后,于球磨机上湿磨8~10h后,加入有机粘结剂,继续球磨1~2h,制备得到浆料。

[0046] 可以理解的是,本实施例中,将镍基合金粉、石墨粉及钛粉置于球磨机中,在球磨机的滚动和磨球的搅拌作用下,混合均匀。

[0047] 在一种实施方式中,所述镍基合金粉、石墨粉及钛粉的质量百分数为60~80%镍基合金粉、5~15%石墨粉、5~35%钛粉。

[0048] 在一种实施方式中,所述镍基合金粉粒径为200~400目;所述石墨粉粒径为600~1000目;所述钛粉粒径为400~600目。

[0049] 在一种实施方式中,所述有机粘结剂占浆料的质量百分比为1~3%;所述有机粘

结剂可以为聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、羧甲基纤维素钠中一种或多种,包括但不限于此,本领域技术人员可根据实际情况进行选择。

[0050] 在一种实施方式中,所述球磨机为卧式球磨机,包括但不限于此,本领域技术人员可根据实际情况进行选择。

[0051] 在一种实施方式中,所述球磨机球料比为10:1~30:1,球磨转速为180~360rpm,球磨介质为酒精,包括但不限于此,本领域技术人员可根据实际情况进行选择。本实施例中,采用湿法球磨工艺,湿法球磨可以使镍基合金粉、石墨粉及钛粉粉末混合得更加均匀。

[0052] 步骤103,将基板表面进行喷砂处理后,置于丙酮中进行超声清洗。

[0053] 可以理解的是,步骤103为基板的表面处理过程。基板表面进行喷砂处理为利用高速砂流的冲击作用清理和粗化基板表面的过程。采用压缩空气为动力,以形成高速喷射束将喷料(铜矿砂、石英砂、金刚砂、铁砂)高速喷射到需要处理的基板表面,使基板表面的外表面的外表或形状发生变化,由于磨料对基板表面的冲击和切削作用,使基板的表面获得一定的清洁度和不同的粗糙度,使基板表面的机械性能得到改善,因此提高了基板与涂层的结合强度。

[0054] 基板表面进行喷砂处理后,再在丙酮中进行超声清洗,进一步对基板表面进行清洁。

[0055] 步骤104,将浆料涂覆于基板表面,经真空干燥后,得到预涂层;真空干燥温度为60~80℃;干燥时间为6~24h。

[0056] 可以理解的是,本实施例中,将浆料通过刷涂的方式涂覆在基板表面,然后再在真空干燥箱中进行真空干燥,得到预涂层。

[0057] 步骤105,将预涂层置于真空炉中进行加热钎涂,获得金属陶瓷复合涂层。

[0058] 可以理解的是,本实施例采用真空高频感应方式加热;高频感应加热具有加热效率高、加热速度快、可控性好、易于机械化和自动化等优点。其次,由于集肤效应,热量主要集中在基板表面,从而能够高效地对预涂粉末进行加热形成涂层;而基板内部受热影响小,避免了基板过热,能适应各种低熔点基板,比如铜合金等的表面防护。

[0059] 通过真空感应钎涂实现原位反应合成碳化钛(TiC)、碳化铬(Cr_3C_2)、二硼化钛(TiB_2)和三硅化五钛(Ti_5Si_3),获得 $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiB}_2\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ 多相陶瓷复合增强的镍基金属陶瓷复合涂层。所述复合涂层包括陶瓷颗粒增强相和金属粘结相;所述陶瓷颗粒增强相由 TiC 、 Cr_3C_2 、 TiB_2 、 Ti_5Si_3 组成;所述金属粘结相由镍基合金组成;所述陶瓷颗粒增强相弥散分布于所述金属粘结相中。

[0060] 在一种实施方式中,所述真空炉为高频感应真空钎焊炉;所述高频感应真空钎焊炉输出功率为5~10kW,振荡频率为100~140kHz;所述预涂层移动速度为1~1.5mm/s;所述基板与高频感应真空钎焊炉的感应线圈的距离为4~6mm。图2为金属陶瓷复合涂层一实施例真空感应反应钎涂的示意图。图中的箭头,为基板的运动方向;上方线圈固定,下方基板移动,从而实现整个涂层的真空感应钎涂过程。

[0061] 本发明实施例所提出的一种金属陶瓷复合涂层的制备方法的工艺步骤如下:

[0062] 1)、按照20~30%Cr、1~5%B、3~10%Si、0~10%Co、余量为Ni的质量百分数称取单质Ni、Cr、B、Si和Co,混合均匀后,通过真空感应熔炼气雾化法,制备得到镍基合金粉;其中,雾化介质为氩气;

[0063] 2)、按照60~80%镍基合金粉、5~15%石墨粉、5~35%钛粉的质量百分数称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉；其中，镍基合金粉粒径为200~400目，石墨粉粒径为600~1000目，粉粒径为400~600目；混合均匀后，于卧式球磨机上湿磨8~10h后，加入有机粘结剂，有机粘结剂占浆料的质量百分比为1~3%；继续球磨1~2h，制备得到浆料；

[0064] 所述有机粘结剂为聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙二醇、羧甲基纤维素钠中的一种或多种；

[0065] 所述球磨机球料比为10:1~30:1，球磨转速为180~360rpm，球磨介质为酒精；

[0066] 3)、将基板表面进行喷砂处理后，置于丙酮中进行超声清洗；

[0067] 4)、将浆料涂覆于基板表面，经真空干燥后，得到预涂层；真空干燥温度为60~80℃；干燥时间为6~24h。

[0068] 5)、将预涂层置于高频感应真空钎焊炉中进行加热钎涂，获得金属陶瓷复合涂层；其中，高频感应真空钎焊炉输出功率为5~10kW，振荡频率为100~140kHz；预涂层移动速度为1~1.5mm/s；基板与高频感应真空钎焊炉的感应线圈的距离为4~6mm。

[0069] 本发明所提出的一种金属陶瓷复合涂层的制备方法的一具体实施例的工艺步骤如下，下述实施例基板材料为碳钢：

[0070] 1)、按照25%Cr、3%B、6%Si、10%Co、其余为Ni的质量百分数称取单质Ni、Cr、B、Si和Co，混合均匀后，通过真空感应熔炼气雾化法，制备得到镍基合金粉；其中，雾化介质为氩气；

[0071] 2)、按照表1配比称取镍基合金粉、石墨粉及钛粉；其中，镍基合金粉粒径为200~400目，石墨粉粒径为600~1000目，钛粉粒径为400~600目；混合均匀后，于卧式球磨机上湿磨10h后，加入聚丙烯酸酯；继续湿磨1h，制备得到浆料；聚丙烯酸酯占浆料的质量百分比为1~3%；球料比为10:1，球磨转速为180rpm，球磨介质为酒精；

[0072] 3)、将基板表面进行喷砂处理后，置于丙酮中进行超声清洗；

[0073] 4)、将浆料涂覆于基板表面，经真空干燥后，得到预涂层；真空干燥温度为60℃；干燥时间为6h。

[0074] 5)、将预涂层置于高频感应真空钎焊炉中，按照表1所述相关参数进行加热钎涂，获得金属陶瓷复合涂层。

[0075] 本发明所提出的多个实施例获得的金属陶瓷复合涂层及对比例传统BNi-2钎料钎涂涂层分别进行硬度测试和盐雾实验，以表征其耐磨性和耐腐蚀性。硬度测试采用TH320表面硬度仪，载荷15N，保持时间10s。盐雾实验采用CK-90型盐雾试验机，盐雾介质为PH值为7的5wt%NaCl溶液，试验温度为35±2℃，每80cm²的水平面积上喷雾量在1~2ml/h，实验周期为1000h。

[0076] 本发明所提出的一种金属陶瓷复合涂层的原料质量百分数及本发明所提出的多个实施例以及及对比例传统BNi-2钎料钎涂涂层性能对比，如下表：

[0077]

项目		对比例 (BNi-2 钎料)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
原 料 成 分 质 量 百 分 比	镍基 合金 粉	—	80%	80%	70%	70%	60%	60%
	钛粉		15%	15%	20%	20%	25%	25%
	石墨 粉		5%	5%	10%	10%	15%	15%
输出功率 (KW)			10	8	10	10	10	10
振荡频率			100kHz					
基板与线圈距 离			4mm					
预涂层移动速 度(mm/s)			1.2	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5
涂层表面洛氏 硬度(HR15N)		62.5	87.8	88.4	89.6	91.1	89.7	93.2
盐雾试验		200h 表 面发 灰, 400h 表 面发 黑, 1000h 表 面大量 腐蚀产 物	无明显 变化	无明显 变化	无明显 变化	无明显 变化	1000h 后观 察, 表 面变 暗, 有 少量灰 色腐蚀 产物	1000h 后 观察, 表面变 暗

[0078] 从上述实施例的硬度测试和盐雾实验的结果数据可看出, 实施例1~6获得的金属陶瓷复合涂层均具有较高的硬度, 耐磨性能优; 且实施例1~4获得的金属陶瓷复合涂层均具有优良的耐腐蚀性能。其中, 实施例4获得的金属陶瓷复合涂层的耐磨性和耐腐蚀性能较优。图3为实施例4获得的金属陶瓷复合涂层的横截面扫描电镜照片。其显微组织结构经扫描电镜观察, 可以看出, 实施例4获得的金属陶瓷复合涂层形成了致密的涂层结构; 且涂层结构与基板结合良好。涂层内部形成碳化钛 (TiC)、碳化铬 (Cr_3C_2)、二硼化钛 (TiB_2) 和三硅化五钛 (Ti_5Si_3) 陶瓷颗粒增强相, 并且弥散分布于镍基合金粘结相中。

[0079] 其次, 由上表1实施例与对比例硬度测试和盐雾实验的结果数据可看出, 实施例1~6获得的金属陶瓷复合涂层, 相比于对比例传统BNi-2钎料钎涂涂层, 无论是耐磨性还是耐腐蚀性能均明显提高。

[0080] 本发明以单质镍、铬、硼、硅和钴为原料经真空感应熔炼气雾化法制备镍基合金粉, 再将其与石墨粉和钛粉混合, 加入酒精和有机粘结剂制成浆料, 涂敷在基板表面, 通过真空感应钎涂实现原位反应合成碳化钛 (TiC)、碳化铬 (Cr_3C_2)、二硼化钛 (TiB_2) 和三硅化五钛 (Ti_5Si_3), 获得 $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2\text{-TiB}_2\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ 多相陶瓷复合增强的镍基金属陶瓷复合涂层。本发

明的金属陶瓷复合涂层除具有高的耐磨性外,同时具有优良的耐腐蚀和耐高温性能;其真空感应反应钎涂工艺具有热输入低,对基板热影响小,涂层应用温度高等优点,在海洋、环保、能源和石油化工等行业具有广泛的应用前景。

[0081] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

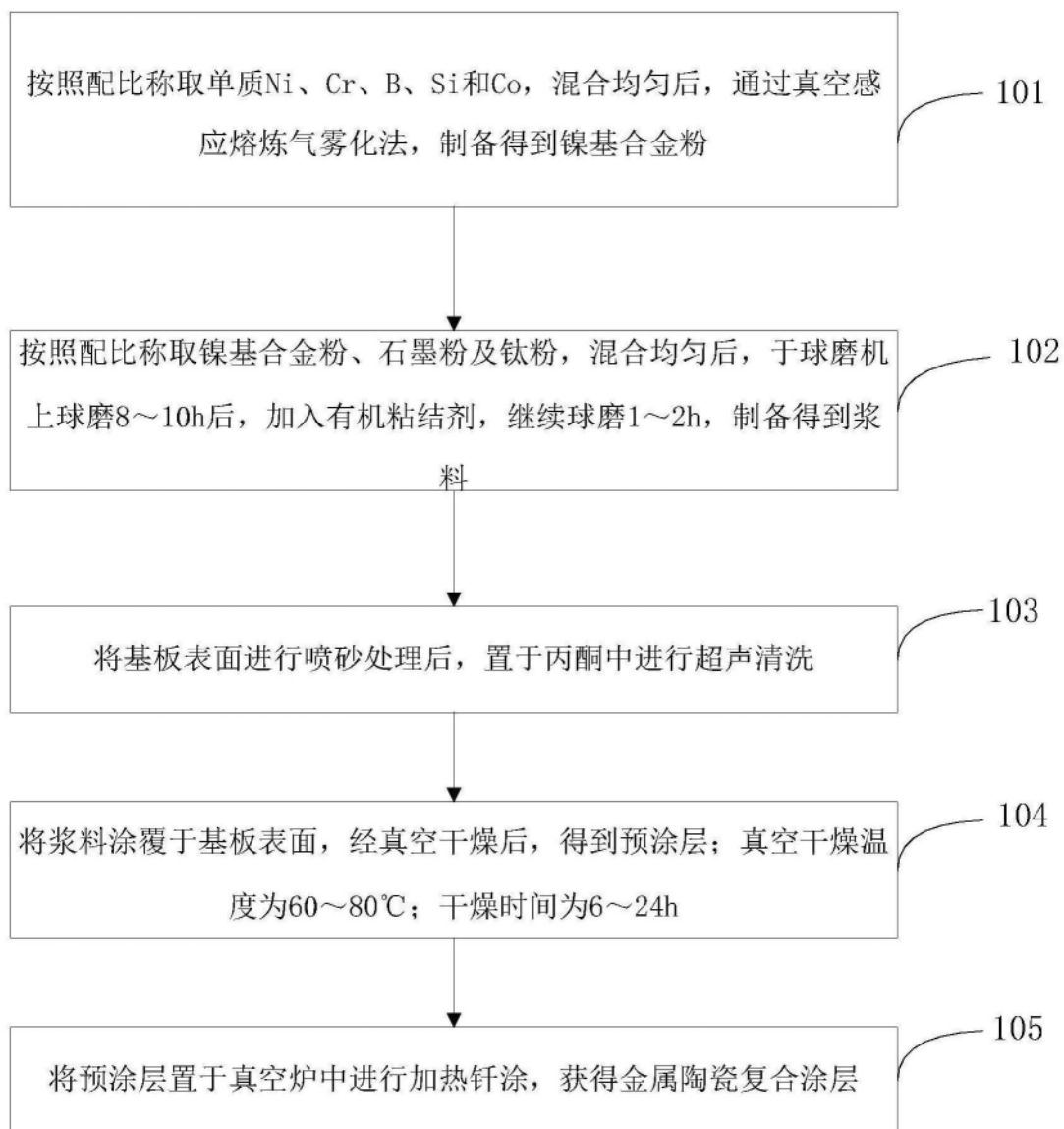


图1

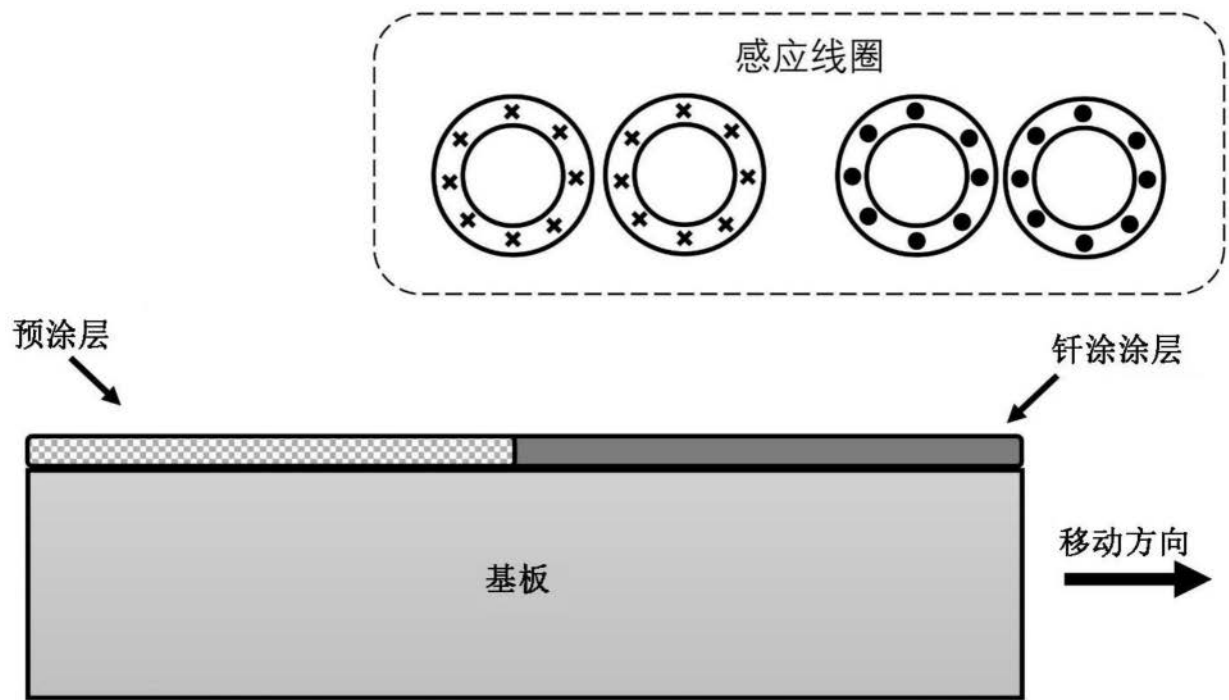


图2

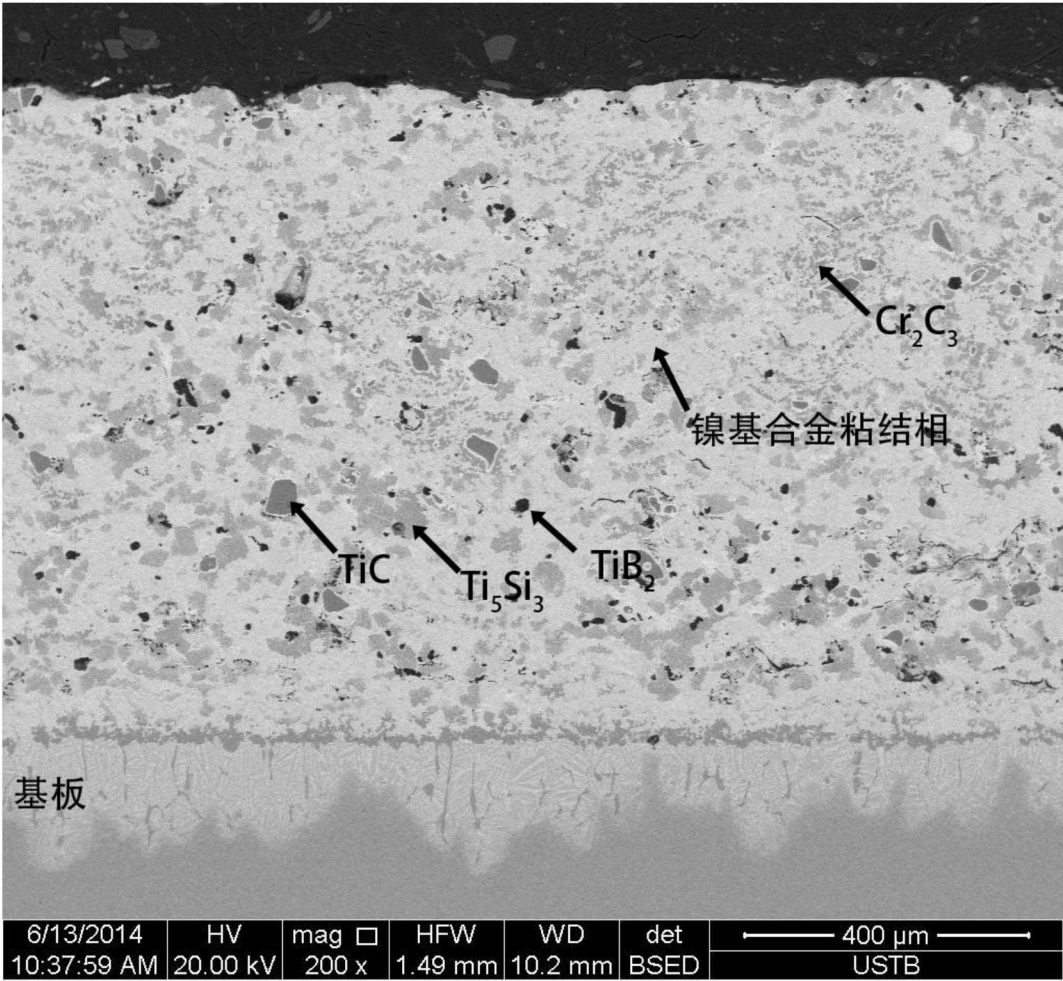


图3

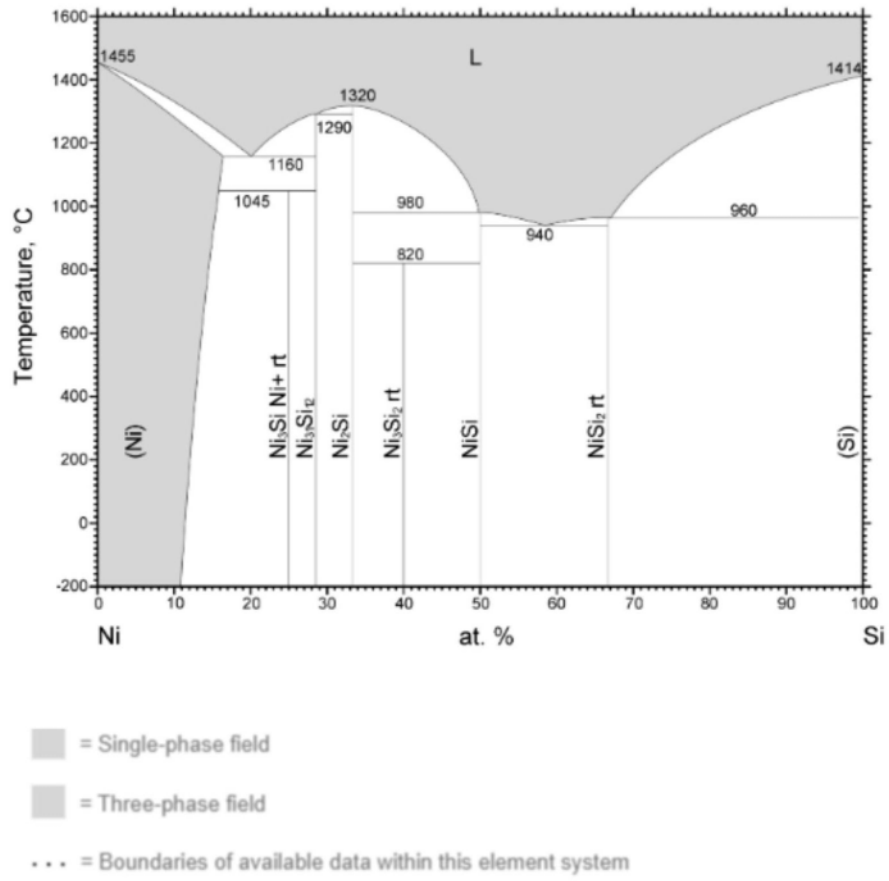


图4

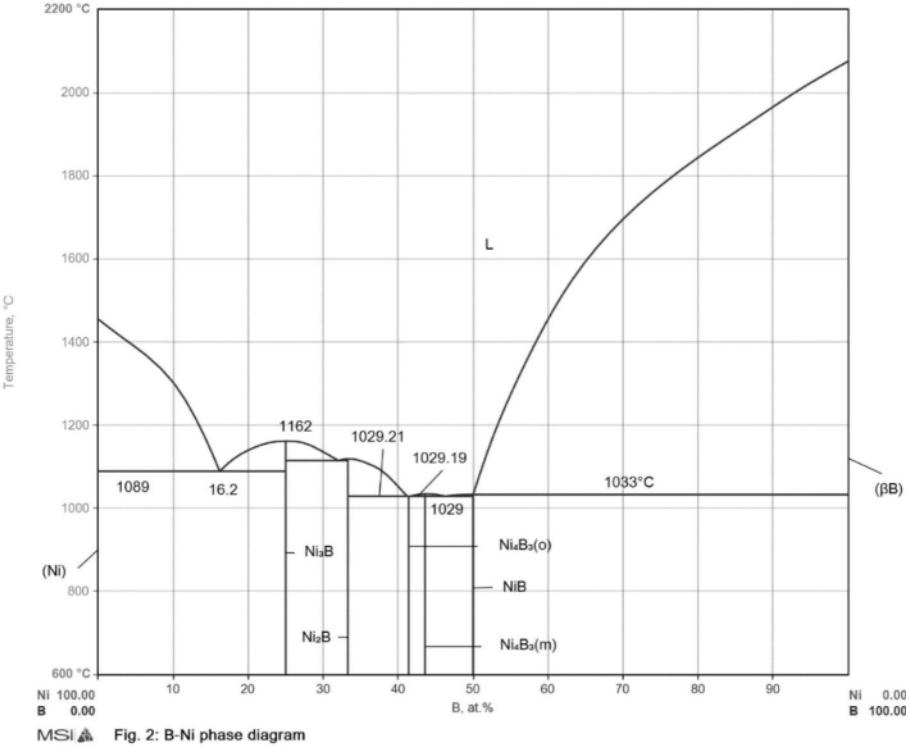


图5