

医用钢 316L 表面制备 TiC/Ni 涂层的反应 喷涂锻造工艺 *

陈大智¹, 何剪太¹, 张阳德¹, 陈 威², 苏宏艺², 高一翔²

(1. 中南大学 国家卫计委肝胆肠外科研究中心, 长沙 410008; 2. 装甲兵工程学院 机械工程系, 北京 100072)

摘 要: 为使粉末反应喷涂技术实用化, 提出并研究了反应喷涂锻造工艺。将 Ti、C 粉按化学计量配制, 并加入少量 Ni, 混合后压成棒材作为喷涂材料。以铝包镍为过渡层, 采用陶瓷棒喷枪, 进行氧乙炔火焰反应喷涂锻造工艺试验, 在 316L 钢板表面制备了 TiC/Ni 金属陶瓷涂层。工艺参数为: 基体预热温度 300~400 °C, 乙炔压力 0.12~0.13 MPa, 乙炔流量 0.7~0.8 m³/h, 氧气压力 0.4~0.5 MPa, 氧气流量 1.3~1.4 m³/h, 空气压力 0.4~0.8 MPa, 喷涂角度 90°, 喷涂距离 100~150 mm。涂层经锻造气孔减小, 与基体结合紧密, 耐磨性能提高。实测锻造涂层的弹性模量 147.79 GPa, 基体弹性模量 202.99 GPa。锻造试样涂层在不同载荷下的维氏硬度为 541 HV_{0.1}, 542 HV_{0.2}, 499 HV_{0.5}, 能够满足作为植入件的硬度要求。

关键词: 医用钢; 反应喷涂; TiC/Ni

中图分类号: TG174.453

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)03-0065-06

Technology of Reactive Spray Forging to TiC/Ni Coating on the Surface of 316L Steel for Medical Use

CHEN Da-zhi¹, HE Jian-tai¹, ZHANG Yang-de¹, CHEN Wei², SU Hong-yi², GAO Yi-xiang²

(1. The National Hepatobiliary and Enteric Surgery Research Center, Central South University, Changsha, 410008; 2. Department of Mechanical Engineering, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The reactive spraying forge technology was developed and investigated in this study to make it more practical to the industry. Ti powders and C powders added with a bit of Ni powders were blended according to stoichiometric ratio and pressed into cylindrical rods. The experiment for reactive oxyacetylene flame spraying technology combined with forging was done by ceramic rod spray gun with Aluminum-coated nickel composite powders used for the transition layer. TiC/Ni ceramic coating was developed on the surface of 316L steel substrate and the parameters for reactive spraying technology combined with forging were as follows: preheat temperature of 300-400 °C, acetylene pressure of 0.12-0.13 MPa, acetylene flow of 0.7-0.8 m³/h, oxygen pressure of 0.4-0.5 MPa, oxygen flow of 1.3-1.4 m³/h, air pressure of 0.4-0.8 MPa, spraying angle of 90°, and spraying distance of 100-150 mm. The results show that the flaws and holes in the ceramic coating decrease and the bonding strength between the matrix and the coating is strengthened with the improvement of the abrasive resistance. Elasticity modulus of the ceramic coating is 147.79 GPa and the one of the substrate is 202.99 GPa after forging. The Wechsler hardness of the ceramic coating after forging are 541 HV_{0.1}, 542 HV_{0.2}, 499 HV_{0.5} under different loads, which can meet the need of implant part.

Key words: steel for medical use; reactive spraying; TiC/Ni

收稿日期: 2014-03-27; **修回日期:** 2014-05-19; **基金项目:** * 北京市自然科学基金(3122030)

作者简介: 陈大智(1988-), 男(汉), 北京人, 硕士生; **研究方向:** 肝胆外科和医用表面涂层技术

网络出版日期: 2014-05-19 17:17; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140519.1717.001.html>

引文格式: 陈大智, 何剪太, 张阳德, 等. 医用钢 316L 表面制备 TiC/Ni 涂层的反应喷涂锻造工艺 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 65-70.

0 引 言

我国医疗器械及植入金属如骨关节,支架等,因在体内磨损耐久程度不如进口产品,而竞争力较低并且出口困难,增加其耐磨性的关键在于其表面处理环节^[1]。TiC 有良好的组织和血液相容性^[2]和生物耐磨性^[3]。在 316L 不锈钢表面制备 TiC 涂层,可大大提高其血液相容性和生物耐磨性。反应喷涂是自蔓延技术与热喷涂技术结合产生的先进涂层制备方法^[4-8]。但已有的反应喷涂技术采用的材料通常为团聚的自蔓延粉末颗粒。因粉末喷枪要求喷涂材料的粒度很小,为使团聚的自蔓延粉末达到粒度要求通常需要磨粉或高价购买细粉,工序复杂,制作周期较长,活性较大的材料在研磨和造粒过程中容易氧化,塑性好的金属粉末难以磨碎,限制了反应喷涂技术的工业化应用。

陶瓷棒喷涂技术最初是由美国 Norton 公司开发的。其基本原理与粉末火焰喷涂类似,使用特制喷枪,以陶瓷棒代替粉末作为喷涂材料,靠燃气火焰的高温使陶瓷棒熔融,压缩空气增压并雾化,喷涂到工件表面制备陶瓷涂层。陶瓷棒用微细陶瓷粉末加入黏合剂,模具压制和烧结制成。喷涂时需氧-乙炔火焰加热较长时间,陶瓷棒可以充分地熔化,然后被高压气流雾化成熔滴,喷射到基体表面而形成涂层。以往陶瓷材料喷涂中因为材料熔点高而产生的熔融不充分(“生粒”)的问题得到很好的解决。缺点是喷涂效率较低、受焰气温度的限制不能喷涂碳化物材料、涂层致密性不够理想。陶瓷棒喷枪对陶瓷棒的尺寸精度要求高,国内能生产陶瓷棒的厂家很少,售价较高。

针对上述问题,文中提出了用陶瓷棒喷枪和自蔓延反应喷涂棒料的反应喷涂锻造工艺。喷涂棒在喷涂过程中发生自蔓延放热反应,在动态中合成陶瓷或金属陶瓷。为验证其可行性,优化工艺参数,在医用钢 316L 表面用陶瓷棒喷涂枪和自制的自蔓延反应喷涂棒进行了反应喷涂锻

造 TiC/Ni 涂层研究。

1 工艺与方法

1.1 喷涂工艺

基体为 316L 不锈钢,喷涂工艺路线为:表面预处理→喷涂过渡层→喷涂工作层→涂层锻造。

表面预处理采用酸洗脱脂、喷砂预热法。石英砂粒度 0.5~1.4 mm,喷砂空气压力为 0.4~0.8 MPa,喷砂距离 100~300 mm,喷砂后基体表面粗糙度 2.5~13.0 μm。

喷涂过渡层采用 QT-E-7/h 粉末火焰喷枪(上海瑞法喷涂设备有限公司)。辅助设备有 1.8 m³/min 空压机、流量控制器、氧气瓶、乙炔瓶等。过渡涂层材料采用北京矿冶研究院金属材料所的自粘性铝包镍复合粉末(Ni80%),粒度 45~190 μm(-140~+325 目)。过渡层喷涂工艺参数见表 1。

表 1 过渡层喷涂工艺参数

Oxygen		Acetylene		Spraying distance/ mm	Spraying speed/ (cm · min ⁻¹)
Pressure/ MPa	Flow/ (10 ³ L · h ⁻¹)	Pressure/ MPa	Flow/ (L · h ⁻¹)		
0.4-0.5	1.0-1.2	0.07-0.08	900-960	100-130	25-60

喷涂工作层用 QTB 型陶瓷棒喷枪。喷涂材料为自制的 TiC/Ni 反应喷涂棒,原料钛粉粒度 45~190 μm(纯度≥99%),石墨粉 25 μm(纯度≥99%),Ni 粉粒度 75 μm。制造方法:Ti 与 C 按原子比 1:1 配制,再加入质量分数为 20%的 Ni,与水玻璃一起混匀,挤成 Φ6 mm×50 mm 的棒。

送棒速度应与自蔓延反应速度匹配,过快喷涂棒反应不完全,过慢将出现倒燃。送棒速度由送棒电压决定,文中试验条件下最佳送棒电压为 30 V。工作层喷涂工艺参数见表 2。

表 2 工作层喷涂工艺参数

Table 2 Processing parameters of working layer spraying

Temperature of matrix material preheat/ ℃	Oxygen		Acetylene		Air Pressure/ MPa	Spraying distance/ mm	Voltage/ V	Spraying angle/ (°)
	Pressure/ MPa	Flow (m ³ · h ⁻¹)	Pressure/ MPa	Flow (m ³ · h ⁻¹)				
300-400	0.4-0.5	1.3-1.4	0.12-0.13	0.7-0.8	0.4-0.8	100-150	30	90

锻造温度决定涂层的致密程度。过早加压,涂层处于熔融态,易打飞涂层材料。过晚陶瓷涂层冷却变脆,易打碎涂层。喷涂时,工件表面温度远高于 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$,当燃流转离工件后,表面颜色由白亮降到桃红色之前(约 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$),应立即锤击加压。为防止温度下降过快,试件应放在耐火材料砧座上锻造。锻造力 30 N ,锻造次数 ≤ 3 次,次数过多温降幅度大,容易震碎涂层。

1.2 性能测试

用 OLYMPUS BX51M 观察涂层的表面形貌,用 Nova Nano SEM650 场发射电子显微镜观察涂层截面形貌和喷涂锻造前后涂层与基体的界面形貌观察。采用扫描俄歇电子能谱仪(PHI-700)和 D8 型多晶 X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司)分别进行能谱分析和物相分析。用 BUEHLER Micromec 6030 测试显微硬度,压力分别为 100 、 200 、 500 N ,每个压力测 3 个点,取平均值。

利用 MMP-I 仪器化压入仪(装甲兵工程学院研制),维氏压头和纯能量法对涂层的弹性模量和硬度进行测试,获得试样的载荷-位移曲线。

拉剪试验用 WDW 试验机。性能测试根据国标 GB/T 8642-2002,用天山 1755EF 清洗剂清洗拉剪试样表面,TS800 胶粘剂粘接,胶层厚度 $0.1\sim 0.2\text{ mm}$ 。夹紧, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 。

磨损试验用 T-11 型磨损试验机,对磨环材质 Si_3N_4 ,尺寸 $\Phi 6.35\text{ mm}$,转速 92 r/min ,载荷 30 N ,时间 40 min ,DT-1000 天平称重。

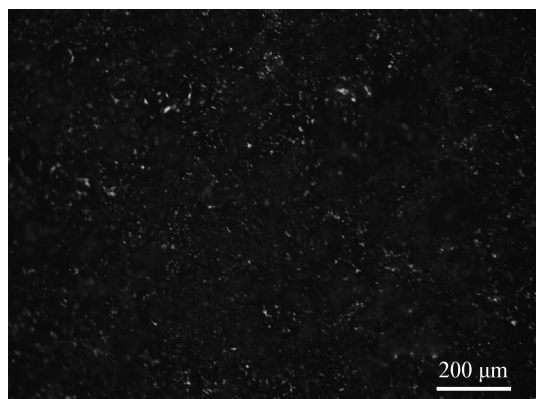
2 结果与分析

2.1 显微组织

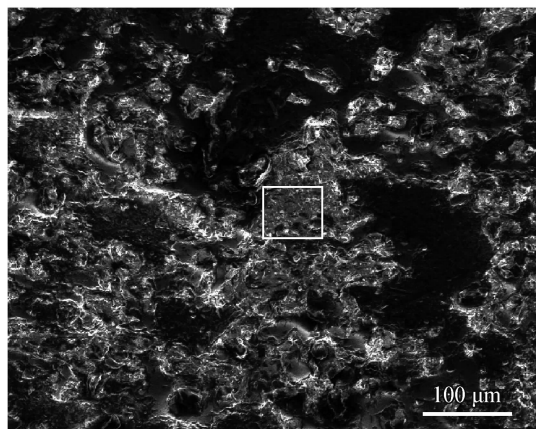
图 1 为厚度约 0.5 mm 的 TiC/Ni 涂层试样的表面和截面形貌。由于制造该自蔓延反应喷涂棒用粉末粒度小,反应产生的熔滴颗粒小,雾化加速作用明显,飞行速度快,因此涂层均匀(见图 1(a))。图 1(b)中黑色部分是自蔓延反应生成的 TiC,呈亮白色的是金属 Ni,Ni 分布均匀,TiC 与金属 Ni 相互融合,无明显气孔和孔洞。

图 2 为锻造前后的涂层与基体的界面形貌。未锻造涂层的界面处有明显的界线和部分孔隙(如图 2(a))。而喷涂锻造涂层界面结合紧密,无明显缝隙等缺陷(如图 2(b))。

喷涂过程中,当燃流转离试件的瞬间,涂层



(a) Surface



(b) Cross section

图 1 TiC/Ni 涂层表面和截面形貌

Fig. 1 Surface and cross section morphologies of the TiC/Ni coating

呈亮白色时,应立即对试件进行锻造。锻造力不应过大,否则易震裂附近涂层。锻造次数不易过多,一般不应超过 3 次,否则将导致陶瓷涂层变形抗力升高,涂层易出现剥落。锻后缓冷,使涂层裂纹减少。涂层高温锻造,形成了大变形组织,具有破碎枝晶、细化晶粒、减少纤维缺陷等作用。陶瓷颗粒在高温高压作用下,压入钢板表面,强化了涂层与基体的相互熔合与扩散,使涂层致密,界面结合强度提高。涂层经锻造变形,释放涂层冷却过程中产生的拉应力,同时产生压应力,有助于减少涂层中的微裂纹,提高涂层工件的使用寿命。

2.2 物相组成

图 3 为图 1(b)标识区域的涂层能谱分析。可见涂层主要成分为 Ti、C 和 Ni,少量的 P、Cu 可能由制棒用粘合剂带入。

图 4 为 TiC/Ni 涂层的 X 射线衍射图谱。可

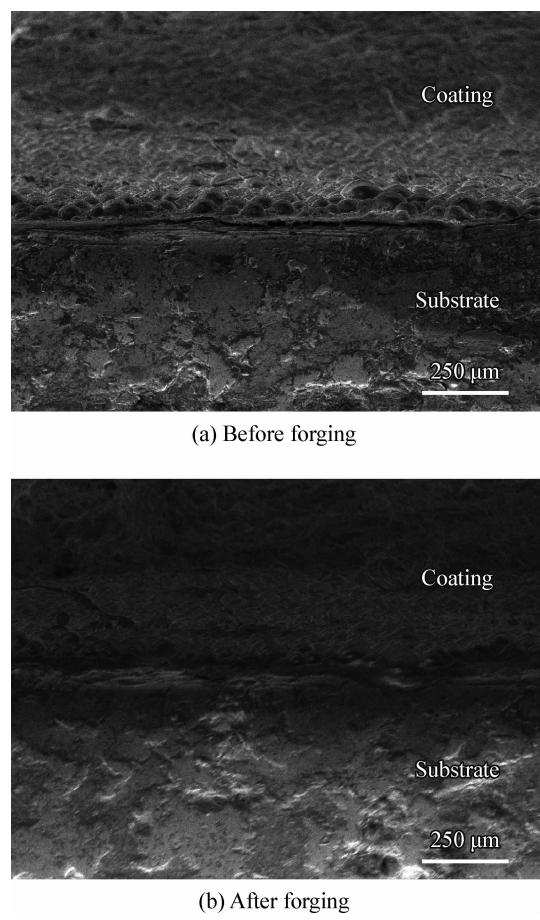


图 2 喷涂锻造前后涂层与基体的界面形貌
Fig.2 Morphologies of the interface between the coating and substrate before and after forging

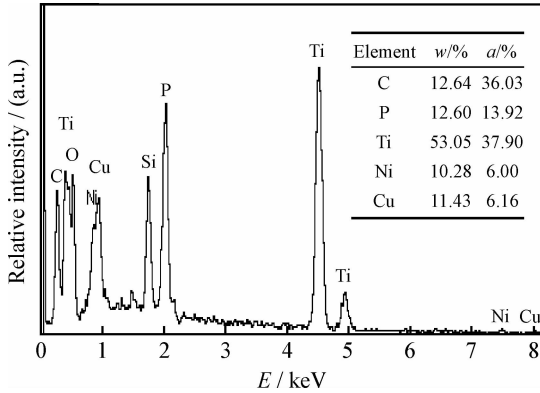


图 3 TiC/Ni 涂层能谱分析
Fig.3 Energy spectrum of the TiC/Ni coating

见涂层的主要物相为 TiC 和 Ni, 不再有 Ti 和 C 的衍射峰, 实现了反应喷涂。主峰峰值较低是因为涂层较薄, 扫描面积小。图中 TiC 和 Ni 两相的产生遵循溶解析出机制^[12]。

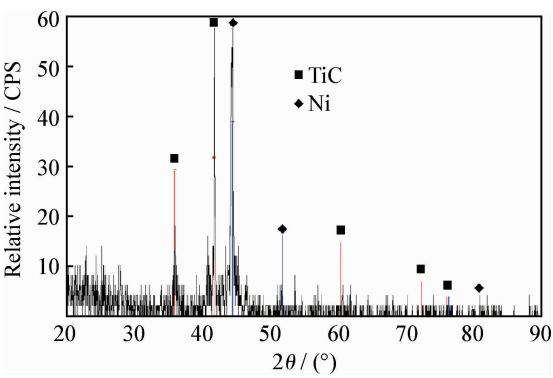


图 4 TiC/Ni 涂层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of the TiC/Ni coating

2.3 性能测试

2.3.1 弹性模量和硬度

锻造前后涂层的载荷-位移曲线如图 5 所示。由图 5(a)可见, 未锻造涂层曲线出现断续, 证明其压入不能持续进行。这是由于未锻造涂层脆性大, 易出现脆性断裂。而涂层经锻造产生有益残余压应力, 断裂韧性增强。在相同压入深度的条件下, 锻造涂层的需要的载荷更高。

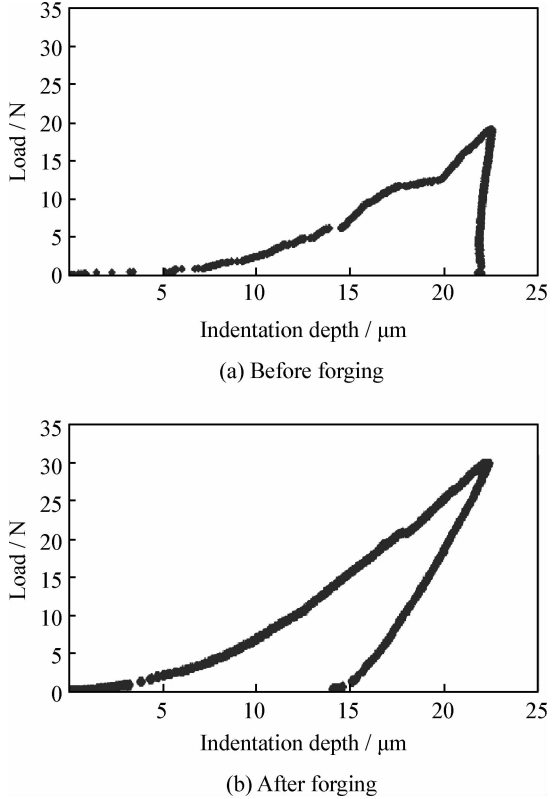


图 5 锻造前后 TiC/Ni 涂层载荷与压入深度的关系
Fig.5 Relationship between indentation depth and load of the TiC/Ni coating before and after forging

计算得到锻造后涂层弹性模量 $E_{\text{ma1}} = 147.79 \text{ GPa}$,基体弹性模量 $E_{\text{ma2}} = 202.99 \text{ GPa}$,弹性模量接近于金属,有利于与基体变形协调。

不同载荷下,锻造涂层试样的显微硬度分别为 $541 \text{ HV}_{0.1}$ 、 $542 \text{ HV}_{0.2}$ 、 $499 \text{ HV}_{0.5}$ 。可见涂层显微硬度较高,能够满足作为植入件的硬度要求。

2.3.2 剪切强度

锻造后涂层试样的拉剪试验结果如表 3 所示。TiC/Ni 反应绝热温度高,反应喷涂棒制棒用的粉末颗粒小,反应速度快,熔滴热能高,与基体撞击后,除了发生物理和机械结合外,还有涂层原子与基体材料的相互扩散结合;此外,TiC/Ni 自蔓延材料体系本身与过渡层的湿润角大。

表 3 TiC/Ni 涂层的拉剪试验结果
Table 3 Results of tension shear test for the TiC/Ni coating

Length/ mm	Width/ mm	Area/ mm ²	Force/ N	Shear strength/ MPa
30	21	630	6 557	10.41

理论上抗剪强度应较高,实测为 10.41 MPa 。经观察,发现失效主要是集中在过渡层与基体之间,而非工作涂层与过渡层之间或工作层本身。原因是过渡层用普通火焰喷涂枪喷涂,温度低、速度较慢,与基体的结合强度有限。若用等离子或高速电弧喷枪喷涂过渡层,可大幅度提高试件的拉剪强度。

2.3.3 磨损性能

表 4 为 316L 钢和锻造后涂层的磨损试验结果。TiC/Ni 涂层磨损率为 0.17 mg/min ,质量损失很少,而同等条件下 316L 的磨损率达 1.31 mg/min ,质量损失是 TiC/Ni 涂层的 7.7 倍,可见 TiC/Ni 涂层具有优良的耐磨性,远远高于 316L 钢。

表 4 316L 钢和 TiC/Ni 涂层的磨损试验结果
Table 4 Results of wear test for 316L and the TiC/Ni coating

Sample	Original quality/g	Post-test quality/g	Wear volume/mg	Wear rate/ ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)
316L	20.33	20.28	52.40	1.31
TiC/Ni	58.79	58.78	6.70	0.17

图 6 为 316L 钢和锻造后涂层的表面磨损形貌。可见 316L 钢表面相较 TiC/Ni 涂层磨损痕迹明显,表面划痕清晰,伴有微观裂纹和坑洞。TiC/Ni 涂层表面有部分粘着物 and 微观裂纹,由于其层状分布的结构,涂层存在少量层状剥落现象。

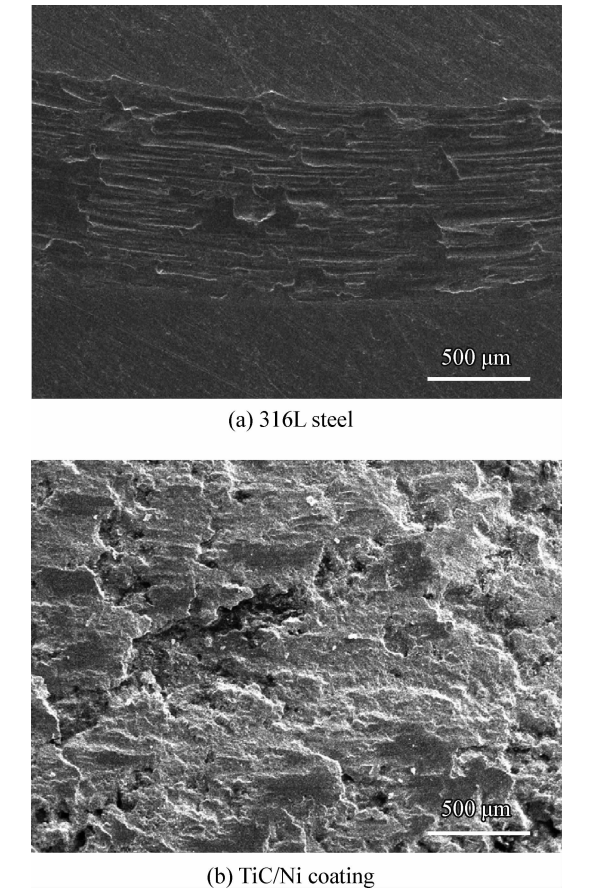


图 6 316L 钢和 TiC/Ni 涂层的表面磨损形貌
Fig.6 Wear morphologies of 316L steel and the TiC/Ni coating

TiC/Ni 涂层磨损机制主要是粘着磨损和磨粒磨损。在滑动摩擦过程中施加载荷,在摩擦力作用下,对磨环表面与涂层表面都会发生塑性变形。涂层中质地较软的 Ni 在接触表面发生粘着现象,逐渐脱落形成磨屑颗粒,形成粘着磨损;而 TiC 涂层颗粒暴露在摩擦表面形成诸多凸台,TiC 硬度高且组织致密,不易磨损,起到保护基体作用。但随着摩擦磨损的持续进行,不断增加的磨粒增大了接触面的摩擦系数,摩擦力相应增大,由于受到不断增大的法向分应力和切向分应力的作用,同时伴随着摩擦面的相对滑动运动,使界面处产生交变应力,这种应力可以使涂层产生细小的微观裂纹,随着磨损的继续进行,部分

TiC 颗粒脱落,在强大的分子力作用下,最终导致涂层大块剥落,表现为磨粒磨损,这种磨损在长期磨损作用下容易发生,试验中并不明显。

3 结 论

(1) 以铝包镍为过渡层, TiC/Ni 自蔓延反应喷涂棒为工作层喷涂材料, 氧乙炔火焰为热源, 陶瓷棒喷枪为喷涂工具, 采用反应喷涂锻造工艺, 可以在 316L 钢板表面制备出致密的 TiC/Ni 涂层。

(2) 送棒速度是决定喷涂过程能否正常进行的关键, 应与自蔓延反应速度匹配。送棒速度由送棒电压决定, 文中试验条件下最佳送棒电压为 30 V。

(3) TiC/Ni 涂层在载荷 30 N, 时间 40 min 的条件下磨损率为 0.17 mg/min, 同等条件下基体的磨损率达 1.31 mg/min, 质量损失是金属陶瓷涂层的 7.7 倍。表明该涂层具有优良的耐磨性, 可以作为良好的医用器械涂层。

参考文献

[1] 王红卫, 魏永前. Ti6Al4V-TiN 和 Ti6Al4V-TiN-TiC 生物梯度材料的血液相容性评价 [J]. 功能材料, 2000, 31(4): 439-441.

[2] 刘笑涵, 吴琳, 张劲松. TiC/Ti 复合泡沫材料对细胞增殖和分化的影响 [J]. 中国医科大学学报, 2012, 41(12): 1106-8, 12.

[3] 杨敏, 郑昌琼, 冉均国. 钛基-TiN-TiC 系梯度薄膜材料的生物摩擦磨损特性研究 [J]. 功能材料, 2000, 31(2): 209-211.

[4] Ramanujam N, Nakamura T. Erosion mechanisms of thermally sprayed coatings with multiple phases [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(1): 42-53.

[5] Dongmo E, Wenzelburger M, Gadow R. Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(18): 4470-8.

[6] 姚海玉, 王引真, 王海芳, 等. 粉末结构对反应超音速喷涂涂层组织影响的热力学分析 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(3): 41-44.

[7] 牛牧野, 毕秦岭, 朱圣宇, 等. 自蔓延高温合成制备 Ni₃Si 基复合涂层及其性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 100-104.

[8] 刘宏伟, 朱胜, 孙晓峰, 等. 自反应电弧喷涂原位合成 Ti(C,N)-TiB₂-Al₂O₃ 复相陶瓷涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 32-37.

[9] 陈威, 高一翔, 陈大智, 等. 钢表面火焰反应喷涂氧化锆涂层方法: 中国, 201310164608.3 [P]. 2013-9-25.

[10] 陈威, 朱磊, 谭佃龙, 等. 自蔓延金属陶瓷棒制备方法: 中国, 201110229294.1 [P]. 2011-8-11.

[11] 陈威, 朱磊, 谭佃龙, 等. 金属陶瓷棒自蔓延反应喷涂方法: 中国, 201110229306.0 [P]. 2011-8-11.

[12] 肖国庆, 范群成, 顾美转, 等. TiC-Ti 金属陶瓷自蔓延高温合成中的显微组织演变 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1013-8.

作者地址: 湖南长沙市麓山南路 932 号 410008
中南大学湘雅医院 60 病室医生办公室
Tel: (0731) 8432 7943
E-mail: chendazhi310@gmail.com

(责任编辑: 王文宇)

• 学术动态 •

第 2 届未来热处理及表面工程与能源国际会议将在北京举行

“第 2 届未来热处理及表面工程与能源国际会议暨 2014 年北京香山材料热处理与表面工程国际论坛”将于 2014 年 10 月 11-13 日在北京香山饭店召开, 会议由国际热处理及表面工程联合会(IFHT-SE)主办, 中国机械工程学会热处理分会承办, 届时将邀请国内外著名的专家学者和广大的行业同仁展开广泛的研讨, 向全球行业同仁发出节约能源、保护地球的倡议, 探讨材料热处理及表面工程相关领域最新进展和未来发展形势, 交流和展示国际科技界、产业界最重要的学术、技术、成果和产品, 使不同领域的专业人士能够充分交流并获得所需信息, 推动材料热处理与表面工程领域科技和产业的发展, 促进材料产业与装备制造业的跨越式发展。

征文范围(但不限于)包括: 热处理、表面工程和能源管理等领域。论文格式要求参见学会网站: www.chts.org.cn, 全文截止日期为 2014 年 8 月 31 日。

(中国机械工程学会热处理分会 供稿)