

热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状

张燕¹, 张行², 刘朝辉², 邓智平²

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 2. 解放军后勤工程学院, 重庆 401311)

摘要: 简述了有关热喷涂的几种喷涂技术, 包括等离子喷涂技术、火焰喷涂技术和电弧喷涂技术等的工作原理及发展现状, 主要对如何提高涂层结合强度的问题作了说明。对热喷涂涂层材料, 尤其是近年来的纳米喷涂材料发展进行了简要介绍。

关键词: 表面工程; 热喷涂; 喷涂涂层

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.03.015

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)03-0059-04

Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials

ZHANG Yan¹, ZHANG Hang², LIU Zhao-hui², DENG Zhi-ping²

(1. No.59 Research Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Logistics Engineering University, Chongqing 401311, China)

Abstract: The working principle and development status of several thermal spraying technologies was introduced, including plasma spraying, flame spraying, and arc spraying technology. The issues of improving the bonding strength of spray coatings were discussed. The development of nano-coating materials for thermal spray coating in recent years was introduced.

Key words: surface engineering; thermal spray; spray coatings

热喷涂技术主要用于材料的表面处理, 它可以强化材料的表面性能, 起到保护材料表面的作用, 也能对某些尺寸偏小的零件进行恢复。在实际操作中, 热喷涂的某种线状或粉末状材料在火焰、等离子体或电弧等热源中加热熔化, 并加速形成高速熔滴, 喷涂到基材表面, 冷却形成耐磨、耐蚀、隔热、抗氧化、绝缘、导电、防辐射等各种具有特殊功能的

涂层^[1]。在20世纪60年代, 热喷涂技术主要是以火焰作为热源, 以线材或粉材作为喷涂材料。随着科学技术的发展, 到了80年代, 热喷涂技术逐渐倾向将等离子体作为热源。以电弧为热源的热喷涂技术出现较早, 但当时存在电弧不稳定的致命问题, 之后这个问题逐渐得到解决, 以电弧为热源的热喷涂技术也得到了更加广泛的应用。

收稿日期: 2013-01-26

基金项目: 中国人民解放军后勤科研项目(BX110C016)

作者简介: 张燕(1968—), 女, 辽宁人, 高级工程师, 主要从事装备环境工程研究工作。

1 热喷涂技术的研究现状

根据所使用的热源,热喷涂技术被分为等离子喷涂、火焰喷涂和电弧喷涂等。不同的热喷涂技术具有不同的特点和应用范围。

1.1 等离子喷涂技术

等离子焰流温度高达10 000 ℃以上,几乎可以熔化所有固体物质。热喷涂技术以等离子焰流作为热源,具有十分广泛的应用范围,只要是具有物理熔点的材料,都可以利用等离子喷涂技术形成涂层。等离子喷涂原理如图1所示。

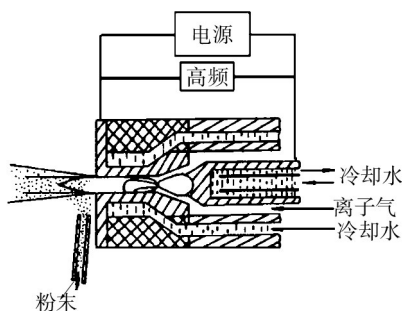


图1 等离子喷涂原理

Fig. 1 Schematic of plasma spraying

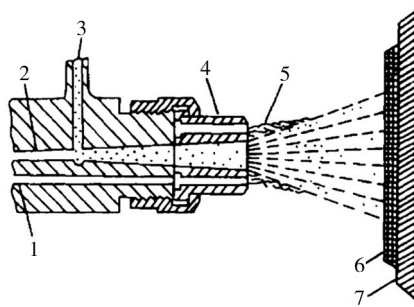
由图1可知,等离子体轴向喷出,在喷嘴出口径向送入喷涂粉体,喷涂粉体进入到等离子焰流中,迅速熔化,随着等离子焰流喷涂到基材上,形成喷涂层。

在性能上,等离子喷涂层的机械性能主要受涂层内扁平粒子间的结合力控制。为了提高粒子间的结合力,需要提高喷涂粒子的温度,目前采用有两种方法。一种发展时间较长,主要是提高等离子电弧功率,一方面能够增加等离子焰流的温度,另一方面提高了喷涂粒子射向基材的速度。喷涂粒子速度越快,则具有的动能越大,当粒子喷到基材表面后,动能转化为内能,使粒子熔融更加充分,从而提高粒子间的结合力。另一种方法,则是要降低等离子焰流速度,使喷涂粒子在等离子焰流中有足够长的时间充分受热。这种概念出现较晚,实现的方法主要是加大喷嘴孔径、降低等离子电弧的压缩效应,从而实现等离子射流的低速化。通过实验检测,不论是提高等离子电弧功率,还是降低等离子焰流速度,都是

提高粒子间结合力的有效途径^[3]。

1.2 火焰喷涂技术

火焰喷涂中,使用较广泛的主要有爆炸喷涂和高温火焰喷涂。两种喷涂方式具有一个共同的特点,即焰流速度高。焰流速度高有助于提高涂层与基体的结合强度。其中,超音速火焰喷涂的火焰速度可高达1500 m/s以上。当喷涂粒子进入火焰,喷涂粒子受热熔化并加速到300~500 m/s,高速喷涂到基材表面,获得结合强度高且致密的高质量涂层。火焰喷涂的原理如图2所示。



1.氧-乙炔混合气;2.送粉气;3.喷涂粉末;4.喷嘴;5.燃烧火焰;
6.涂层;7.基体

图2 粉末火焰喷涂原理

Fig. 2 Schematic of powder flame spraying

由图2可知,火焰喷涂轴向喷出包括3个部分:氧-乙炔混合气、送粉气和喷涂粉末。氧-乙炔混合气在喷嘴口处燃烧,喷涂粉末在此高温熔化,最后随着送粉气喷涂到基材表面,形成喷涂层。

与等离子弧相比,超音速火焰由于温度相对较低(约3000 ℃)、速度高,适用于喷涂WC-Co系硬质合金等在更高温度下易分解的材料。相较于等离子喷涂技术,火焰喷涂技术的优势在于其涂层具有结合强度高、致密性好、耐磨损性能好等特点。

1.3 电弧喷涂技术

将丝状材料分别接电源的正极和负极,两极丝状材料端部靠近产生高温的电弧,丝状材料瞬间融化;通过工作气体将熔化的材料液滴高速喷出,同时将丝状材料匀速送入补充;融化的材料液滴到达基材表面冷却形成喷涂层。电弧喷涂原理如图3所示。

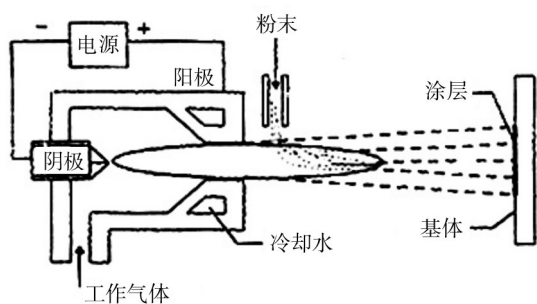


图3 电弧喷涂原理

Fig. 3 Schematic of arc spraying

由图3可知,阴极和阳极间形成高温电弧,工作气体经过,形成高温气体喷出;在喷嘴口径向送入喷涂粉材,粉材进入高温工作气体后熔融,并随着高温工作气体喷涂到基材表面。

为了使喷涂层具有更好的性能,降低热喷涂涂层的孔隙率,目前采用的主要措施有改进喷涂工艺、重熔处理和改善喷涂材料本身性质等。在提高粒子速度方面,美国的IA.Browning发明了高速氧燃料喷涂技术^[3](HVOF),能够使粒子的速度达到超音速。高速粒子到达基材表面后,极大的动能转化为内能,使粒子熔化更充分,并产生充分的形变,最终使形成的涂层十分致密。经测试,沉积粒子间孔隙率小(小于2%)。在重熔处理方面,张福成^[4]采用碳燃烧形成的高温对喷涂在A60钢基材表面的Ni60和Fe60喷涂层进行重熔处理。在重熔过程中,涂层很快熔化,而基体温度较低,在喷涂材料上形成温度梯度,能够同时产生很多结晶核心,最终形成非常细小的等轴状结晶组织。在这个过程中,基材的表面也有一定程度的熔化,熔化的基材与喷涂材料混合,从而使整个喷涂层拥有一个很宽的过渡层,这使得喷涂层不仅致密性好,而且在热膨胀过程中也能起到很好的缓冲作用。在改善喷涂材料性质方面,贺定勇等^[5]在喷涂材料中加入稀土,可大大提高熔化粒子的流动性。稀土元素的加入,提高了喷涂材料的表面活性,降低了喷涂熔滴的表面张力,因此基材与粒子更容易相互浸润,从而形成一个过渡层,降低了涂层内应力,提高了致密度。

电弧喷涂技术的优势在于成本低廉。一方面在保证高结合强度的条件下,电弧喷涂对工件温度和基材性能要求不高。另一方面,电弧喷涂高效节能,

所使用的能源(电能)成本远低于等离子喷涂和火焰喷涂。因此综合来看,电弧喷涂的成本仅为等离子喷涂和火焰喷涂的1/3~1/10。

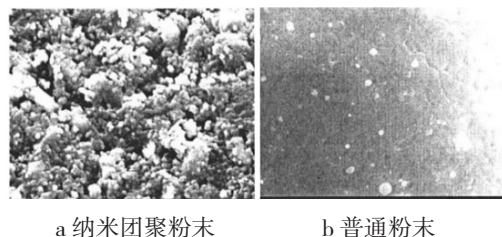
2 热喷涂材料的研究现状

喷涂材料是指直接用于热喷涂的材料。材料的成分和组织结构严重影响涂层的最终性能。另外,喷涂材料还应具有高致密度和较好的流动性^[6]。材料的致密度越高,相应地由其制备的涂层也越致密,这样的涂层力学性能会更好^[7-8]。

传统的喷涂材料,其尺寸一般在微米级。随着纳米技术的不断发展,将纳米材料与等离子喷涂技术相结合来制备纳米涂层已成为近年来的发展趋势。然而,因为纳米效应的存在,纳米粒子过于活泼,纳米粉末在喷涂过程中会出现烧结长大的问题。同时,由于纳米颗粒细小而不规则,其形貌不利于喷涂层的流动。这两个问题导致了纳米粉末不能直接用于热喷涂制备纳米涂层^[9]。

由于纳米粉体尺寸和质量太小,流动性差,难以均匀地输送到等离子焰流中;纳米粉体的表面活性高,喷涂过程中晶粒容易发生烧结长大而失去纳米效应。因此,纳米粉体是不能直接用于热喷涂的^[10]。目前国内外研究主要是将纳米材料再造形成大颗粒团聚粉体^[11],但目前技术还不够成熟。

为了节省成本,常在普通粒径的喷涂材料中掺杂部分纳米级喷涂材料,也能基本实现纯纳米喷涂材料的功能。这主要是因为掺杂进的纳米材料在喷涂过程中能够很好地填充到普通粒径粒子的空隙中,从而降低涂层的孔隙率,提高涂层的结合强度、耐磨性、致密性^[12-13]。纳米团聚粉末和普通粉末喷涂后的形貌对比如图4所示。



a 纳米团聚粉末

b 普通粉末

图4 纳米团聚粉末和普通粉末喷涂后的形貌对比

Fig. 4 Comparison of morphologies of nano-agglomerated powder and common powder coating

由图4可知,纳米团聚粉体所喷涂的涂层表面颗粒粒径在几十到一百纳米左右,而普通粉体喷涂的涂层表面颗粒尺寸则远大于1 μm 。

针对在热喷涂中使用纳米粒子所面临的3个问题,目前国内外研究的主要解决方案是将纳米材料再造形成大颗粒团聚粉体。中南大学的蒋显亮等^[14]采用拌制浆、离心喷雾干燥和热处理方法,分别将 Al_2O_3 -13% TiO_2 , ZrO_2 -8% Y_2O_3 , Cr_2O_3 (质量分数)常规纳米粉末制备成大颗粒团聚体粉末,用于等离子喷涂。实验表明,喷雾干燥后粉末颗粒尺寸为10~100 μm ,基本上为球形,流动性有明显提高。

目前,国内外对热喷涂WC/Co系列纳米结构涂层研究最多,主要用于耐磨零件的保护层^[15-20]。另外, Si_3N_4 , Cr_3C_2 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Y_2O_3 - ZrO_2 , Cr_2O_3 -CrNi, 316不锈钢, Ti/Al等金属间化合物,以及生物陶瓷等喷涂材料也有较广泛的应用。

3 结语

热喷涂技术目前发展较为成熟,但其中仍有不少技术难题有待解决,其中重点是解决涂层的孔隙率及其与基材的结合强度问题。需要人们在此领域作进一步的探索研究。

参考文献:

- [1] 王汉功,袁小静,查柏林. 热喷涂技术的现状与发展趋势[C]// 涂料涂装技术交流推广会论文集. 2004: 34—37.(余不详)
- [2] 徐滨士,李长久,刘世参,等. 表面工程与热喷涂技术及其发展[J]. 中国表面工程, 1998(1): 3—9.
- [3] 贾文. 表面热喷涂技术的发展与应用[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2003, 19(2): 32—35.
- [4] 陈蕴博,张福成,褚作明,等. 钢铁材料组织超细化处理工艺研究进展[J]. 中国工程科学, 2003, 5(1): 74—81.
- [5] 傅斌友,贺定勇,赵力东,等. 电弧喷涂铁基非晶结构涂层的结构与性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(4): 53—58.
- [6] 王铀,郑国明,李殿生,等. 纳米粉体再造粒的意义——制备纳米结构涂层的热喷涂材料[J]. 中国粉体工业, 2011(6): 8—13.
- [7] GELL M, JORDAN E H, SOHN Y H, et al. Development and Implementation of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146: 48—54.
- [8] NAGAMINE S, SUGIOKA A, IWAMOTO H, et al. Formation of TiO_2 Hollow Micro Particles by Spraying Water Droplets into an Organic Solution of Titanium Tetraisopropoxide (TTIP)—effects of TTIP Concentration and TTIP-protecting additives[J]. Powder Technology, 2008, 186: 168—175.
- [9] 栗卓新,汤春天,蒋建敏,等. 纳米陶瓷材料在热喷涂中应用的研究进展[J]. 现代表面技术研究与运用, 2005(10): 56—59.
- [10] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 路学成,严殿然,张建新,等. 等离子喷涂用纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 团聚粉体的制备[J]. 机械工程材料, 2007, 31(6): 63—66.
- [12] LIN Xing-hua, ZENG Yi, DING Chuan-xian, et al. Effects of Temperature on Tribological Properties of Nanostructured and Conventional Al_2O_3 -3 wt.% TiO_2 Coatings[J]. Wear, 2004, 256: 1018—1025.
- [13] JORDAN E H, GELL M, WOHN Y H, et al. Fabrication and Evaluation of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina-titania Coatings with Superior Properties[J]. Materials Science and Engineer A, 2001, 301: 80—89.
- [14] 蒋显亮,林锋,徐炫,等. 热喷涂用纳米氧化物陶瓷粉末的研究[C]// 第七届国际热喷涂研讨会论文集. 2004: 161—165.(余不详)
- [15] 尹斌,周惠娣,陈建敏,等. 等离子喷涂纳米WC-12% Co涂层与陶瓷和不锈钢配副时的摩擦磨损性能对比研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(3): 213—218.
- [16] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Microstructural Evolution in Thermally Sprayed WC-Co Coatings: Comparison between Nanocomposite and Conventional Starting Powders[J]. Acta Materialia, 2000, 48(7): 1593—1604.
- [17] WU Y P, LIN P H, CHU C L, et al. Cavitation Erosion Characteristics of a Fe-Cr-Si-B-Mn Coating Fabricated by High Velocity Oxy-fuel (HVOF) Thermal Spray[J]. Materials Letters, 2007, 61: 1867—1872.
- [18] SHAW L, GOBERMAN Danicl, REN Rui-ming, et al. The Dependency of Microstructure and Properties of Nanostructured Coatings on Plasma Spray Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 1—8.
- [19] ZHANG Sam, FU Yong-qing, DU He-jun, et al. Magnetron Sputtering of Nanocomposite (Ti, Cr) CN/DLC Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 162: 42—48.
- [20] HE J, SCHOENUNG J M. Nanostructured Coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 336(1): 274—319.