

# 等 离 子 涂 层

(苏) B. B. 库吉诺夫 著

闻立时 明旭光 陈晓风 译

## 内 容 简 介

本书介绍了等离子喷涂过程的物理化学研究,分析了涂层形成过程各阶段的能量条件和物理化学变化,探讨了影响涂层结合强度的各种因素,并在大量实验和理论计算数据的基础上,提出了一些动力学的定量关系。此外,还分析了涂层内应力,介绍了改善等离子涂层性能的工艺途径和涂层的各种应用

本书可供从事等离子涂层研究的科技人员和冶金、机械、化工、国防等领域研究涂层应用的科技人员参考。

В. В. Кудинов

## ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Издательство «Наука», 1977

## 等 离 子 涂 层

〔苏〕В. В. 库吉诺夫 著

闻立时 明旭光 陈晓风 译

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1981年1月第一版 开本·787×1092 1/32

1981年1月第一次印刷 印张 6 5/8

印数 0001—2,950 字数 147,000

统一书号 15031·326

本社书号 2006·15—2

定 价: 1.05 元

## 前 言

机械制造业的发展，主要取决于能否创造和获得足够数量的符合现代工业和新技术综合要求的结构材料。对于所有的工业部门，如动力和运输、机械制造、火箭技术、宇航和飞机制造，以及对于原子能工业的发展，其特点都是力图采用高温、低压和高压及高的气流速度。在这些条件下，解决一系列重要实际课题的唯一办法，通常就是采用涂层。此外，涂层还能够大大提高零件的使用寿命。

五十年代末期，低温等离子体发生技术的发展，为工艺学家研制和加工结构材料提供了方便。等离子喷涂制备涂层是目前最发达的工艺之一。近几年来，对于这项工艺在技术上的可能性，引起了很大的兴趣。其原因首先是在于，在一系列技术领域，等离子涂层具有许多优越性。用等离子雾化方法，还能够设计出制备弥散材料(粉末)的工艺，和生产出带内腔的、具有复杂形状的难熔金属零件(薄壳零件)。等离子喷涂工艺开辟了制备纤维增强高模量高强度复合材料的新途径。

在制备复合材料时，用等离子喷涂工艺解决了金属基体和增强纤维(如硼、碳化硅纤维以及钢、钨和一系列合金的细丝)的成型和牢固结合问题。

目前，制备由铝基合金基体和硼纤维组成的复合材料的工艺，已应用在半成品的工业试生产中。用真空热压和轧制等方法对半成品进一步进行加工，以得到板、管、带材、角材、型材等成品件。等离子喷涂的细晶粒组织，以及利用超塑性之类的特殊效应，可以保证降低热加工时的纤维损伤率。

本书阐述了等离子喷涂工艺基础的热物理和物理化学现象，研究和推荐了制取性能优良的涂层工艺方法和所采用的材料，指出了基体材料粒度和喷涂规程，以及基体在增强纤维上成型工艺的巨大作用。

作者采用了近代的研究方法，如光学显微镜和扫描电子显微镜、X射线相分析、电子衍射、电物理测量，选择腐蚀方法等，来测定等离子涂层同基体牢固结合和形成涂层过程发展的能量条件和动力学。

书中还描述了对粒子和不同基体材料接触时的相互作用所进行的实验研究，为了阐明接触时的相互作用的最普遍的规律，研究了大约八十对同类型和不同类型晶格化学键的材料。

对于耐高温等离子涂层的制备工艺和试验方法，给予了特别的注意，在典型材料上，用实验证明了本书的理论原理。这些数据为复合材料的等离子喷涂确定工艺和制订规程提供了依据。书中指出了用等离子喷涂高结合强度的涂层时工艺参数的选择方法，这种高的结合强度是通过强化接触区材料之间的物理化学相互作用达到的。

书中指出了进一步发展等离子喷涂理论和制取新材料的途径，并为研究材料在高温喷涂时的极为多种多样的、精细的和瞬时的物理化学相互作用过程开辟了道路。

根据书中发展的概念，可以制订材料等离子雾化和喷涂规程的工程计算方法和完善此过程的设备。因此，本书应当为在不同技术领域从事工艺和设备研究的工程师和科学工作者所感兴趣，也应为机械制造企业和新技术企业的生产技术人员有所裨益。

院士 H. H. 雷卡林

技术科学博士、教授 M. X. 绍尔朔罗夫

## 绪 论

在现有的涂层方法中,等离子方法目前占有显著地位。等离子涂层用于防护高温气流的加热、腐蚀和冲蚀作用,用于电绝缘及提高耐磨性和耐热性等。此外,等离子喷涂方法还可以用来建立高强度高模量复合材料制备工艺。

等离子涂层是由强烈变形和高速结晶的粒子所组成的层状材料。然而,过去采用的分析涂层性能和研究其涂覆工艺的方法,没有考虑到等离子涂层的成形特点和组织结构。通常,研究者从整体上研究涂层的性能,并测定其某些使用特性。这样一种途径,不可能对导致形成涂层及其和基体牢固结合的物理化学现象的本质进行评价,并弄清其动力学。

本书把形成涂层时喷涂粒子的冲击、流散和结晶的热过程和动力学过程发展的时空结构分析原理作为基础。书中指出,等离子涂层的性能,总的说来,决定于单个粒子的成形作用和它们接触时的相互作用。如果用喷涂工艺和规程保证粒子同接触表面牢固结合的最有利条件,就能得到性能最高的涂层。

就其本质而言,等离子喷涂和涂层的形成,是和电弧喷涂及火焰喷涂相类似的。因此,这里所叙述的大部分内容,也适用于这两种涂层工艺。

本书由六章组成。在第一章中,分析了材料的等离子雾化和涂层形成过程的时空结构。指出应当把每个喷涂粒子的牢固结合过程,看作是独立的物理化学过程。可以在研究单个粒子涂覆的基本现象的基础上,来理解和描述涂层整体的

性能。

第二章是研究粒子同基体以及在涂层中粒子之间的结合强度增长的动力学，对于它们的能量状态、喷涂条件和规格（如粒子和基体温度、基体的氧化程度，相互作用时间的长短、粒子的大小和运动速度、涂层和基体材料类型、基体厚度等）的依赖关系。研究了在粒子和基体牢固结合前后，在它们边界上的接触表面和物理化学现象。是用光学显微镜、电子显微镜、及去掉粒子后的断口照相等方法进行工作的。按照所提出的任务，还建立了以测量所需应力（即从抛光基体表面用机械方法剥离粒子所需的应力）为基础的专门试验方法。

第三章分析了粒子在基体上碰撞、变形和凝固时的热作用和力学作用。提出了熔融粒子和基体之间热相互作用的模型。给出了确定粒子与基体接触处温度  $T_c$  的方法，这个温度是时间、粒子和基体温度及它们的热物理性能的函数。计算了温度随基体表面层深度的变化，并求出了所研究的材料在接触处的热循环。指出尽管喷涂粒子处于熔融状态，但是对于涂层的大多数情况来说，基体与粒子边界上的条件，应当归属于两种材料的固态。对于所建立的热模型进行了实验验证。对于喷涂粒子碰撞处的静压和动压，用计算方法作了估价，并讨论了粒子下的压力分布情况。

第四章阐述了喷涂时形成牢固结合的现象。从材料焊接理论的现代物理化学概念出发，研究了这个过程。推导出了描述粒子牢固结合过程的方程，并且对于喷涂同种类的和不同种类的材料时相互作用动力学的计算和实验数据，进行了对比。指出在喷涂时粒子牢固结合的决定性阶段是化学相互作用阶段。建立了确定喷涂时粒子牢固结合的基本参数（温度、相互作用的时间和发展程度、速度、活化能等）的计算方法。

在第五章中，研究了具有不同类型的晶格键和键能的材

料(氧化物、石墨、半导体、金属)在喷涂时相互作用的物理化学条件和能量条件。对金属键、共价键和离子晶格键的材料进行了研究。研究了不同和相同组合材料的喷涂过程。

第六章研究了借助于所用建立的工艺方法来调节等离子涂层性能的基本方法和可能性。介绍了难熔金属涂层高温试验的结果,并举出了它们的生产应用实例。在等离子涂层目前还是实际解决最重要技术问题的唯一手段的技术领域中,推荐采用多层涂层,指出了这种涂层方法进一步发展的途径。

第六章第四节阐述了用等离子喷涂方法制备新型高强复合材料。本书所发展的喷涂时材料相互作用的理论,将成为创建高模量高强度非金属纤维增强复合材料制备工艺的理论基础。列举了用等离子方法进行硼纤维增强铝基复合材料半成品工业试生产的工艺数据。指出了基体同具有碳化硅和碳化硼涂层的硼纤维的相互作用。介绍了用其他纤维,例如碳化硅纤维增强时,建立工艺的途径。

在研究和推广工作中,技术科学副博士 Э. К. 西诺里琴、B. B. 斯塔楚拉、B. M. 依凡诺夫、Ю. А. 加尔金、Л. В. 卡季诺娃、О. Л. 秀金娜、А. П. 查门布日茨基、工程师 E. Ф. 德拉乔夫、和 A. C. 柯捷尔金给了很大的帮助。作者向所有参加工作的人员表示衷心的感谢。

作者愉快地向自己的老师 H. H. 雷卡林院士和技术科学博士 M. X. 绍尔朔罗夫教授表示深切的谢意。

# 目 录

前言	iii
绪论	v
<b>第一章 涂层形成过程的分析</b>	<b>1</b>
1. 等离子体加热和雾化的特点	1
2. 喷涂热物理	17
3. 喷涂粒子流的形成及其球化	36
4. 喷涂时材料成分的变化	40
5. 形成涂层的时空条件	42
<b>第二章 喷涂时涂层材料和基体的相互作用</b>	<b>51</b>
1. 喷涂时粒子的结合	51
2. 一些材料的表面物理化学性能	52
3. 喷涂粒子牢固结合的接触过程	58
<b>第三章 粒子在基体上碰撞、散流及凝固的热学和流体动力学条件</b>	<b>80</b>
1. 喷涂粒子同基体的碰撞	80
2. 粒子同基体的热相互作用	85
<b>第四章 喷涂粒子牢固结合的物理化学过程的机理和动力学</b>	<b>95</b>
1. 喷涂过程中材料相互作用发展的阶段和特点	95
2. 粒子速度不高时它和基体相互作用的动力学	97
3. 考虑粒子速度时它和基体相互作用的动力学	108
4. 体积过程	118
<b>第五章 喷涂时不同材料相互作用的物理化学和能量条件</b>	<b>124</b>

35668



1. 活化能和键能 .....	124
2. 在金属上喷涂金属 .....	126
3. 在金属上喷涂氧化物涂层 .....	132
4. 用氧化物涂层保护石墨 .....	137
<b>第六章 涂层的性能和应用前景 .....</b>	<b>142</b>
1. 强度和应力 .....	142
2. 性能的调节 .....	151
3. 涂层的应用 .....	158
4. 用等离子喷涂制取复合材料 .....	164
<b>结论 .....</b>	<b>186</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>190</b>
<b>符号 .....</b>	<b>197</b>

# 第一章 涂层形成过程的分析

## 1. 等离子体加热和雾化的特点

在等离子喷涂时，涂层以细小的熔融粒子形态喷涂到工件的表面上。如果用等离子雾化丝材或棒材(图1)，整个喷涂材料的完全熔化较易达到。雾化粒子在飞往工件的途中，略有冷却。但是，直接的量热实验表明<sup>[1]</sup>，在距离喷枪100—150毫米处，甚至最难熔的金属(钨、钼)的粒子温度，也接近熔点。

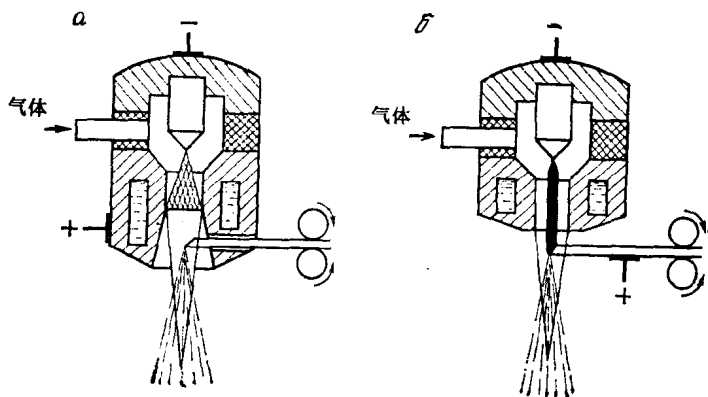


图1 用电弧等离子体雾化中性丝材(a)和导电丝材(b)(转移型阳极)的示意图

在用粉末进行喷涂时，尽管等离子射流的温度很高，仍然难以达到其均匀和完全的熔化。这一点可以由一系列的原因来解释。首先，在用来形成等离子体的气体中，只有不多的几种能够有效地把热量传递给被加热的粉末。其次，由于大多数

的非金属粉末具有很低的热导率,因而加热不良。第三,并不是全部粉末都能通过等离子体高温区。此外,粒子在等离子体中居留的时间太短。粉末粒子加热的时间,估计约为 $10^{-3}$ 秒。送进电弧放电压缩弧柱中的粉末加热得最好(图2a)。但是,这种等离子喷枪很难设计出可靠的结构<sup>[2,3]</sup>。因此,在大多数情况下,在阳极斑点下游将粉末送进等离子射流(图2b)。为了固定电弧长度,从而稳定其燃烧条件,喷嘴通常做成带有台阶,或者在出口处略微扩张。

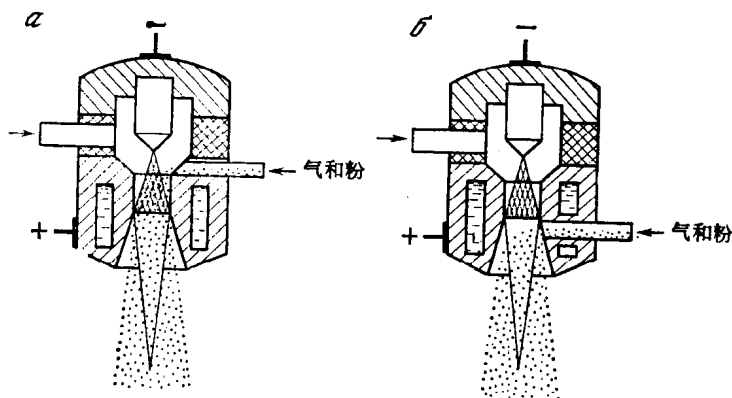


图2 喷涂粉末送入等离子弧柱(a)和送入等离子射流(b)示意图

在喷涂用的等离子喷枪中,采用了三种稳弧方式(图3): 轴向气流、切向气流和磁旋转弧柱。切向进气和磁稳定,提供了紊流较强的等离子射流,因而能保证较好的热交换和粉末加热条件<sup>[4]</sup>。

当用等离子射流雾化中性丝材时,其加热和熔化是在等离子体的对流、传导和辐射传热的作用下进行的。在这种情况下,丝材的加热效率 $\eta_n$ 很低,只有百分之几<sup>[5]</sup>。例如,对于直径为1毫米的钨丝和钼丝, $\eta_n = 2-3\%$ 。

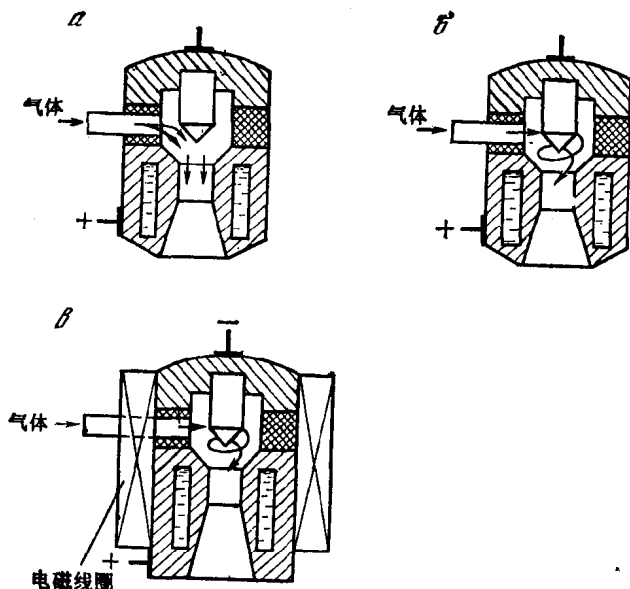


图3 等离子喷涂枪稳弧方式示意图

a——轴向气流稳定；b——切向气流稳定；c——气流和磁场共同稳定

在著作[5]中，对于在等离子放电自身中加热阳极丝材时，即在带电粒子轰击被加热物体的电场条件下，作出了对于热平衡组成的估计。

已经证明，等离子电弧加热阳极丝材的基本热源是电流的电子，它提供了丝材得到的总功率的80—90%（表1）。这个热量大约有百分之九十消耗在丝材的熔化上，而近百分之十用于其蒸发。当氩等离子射流的质量平均温度为8000K时，送入等离子喷枪出口截面上的中性钨丝，大约只消耗电弧功率的2%，而对于钼丝，大约为3%。在这种情况下，气体对于丝材的总放热系数，钨丝为 $\alpha = 4240$  瓦/米<sup>2</sup>·度，而钼丝为 $\alpha = 6330$  瓦/米<sup>2</sup>·度。同等离子射流加热相比，等离子电

表1 电弧功率为13千瓦时阳极丝材上的能量平衡

平衡项目, 瓦	丝 材		相对百分比, %
	钨	钼	
功率输入			
由电子传递给丝材	1235	1178	80—90
丝材从等离子射流热交换中得到	133	221	10—15
电流通过丝材时放出	33	37	2—3
总 计	1401	1436	100
功率消耗			
丝材的熔化	1172	1180	90
丝材的蒸发	145	136	10
总 计	1317	1316	100

弧加热使加热效率由2—3%急剧上升到10%。这可以用在电场中运动的带电粒子(电子)传递能量的机理代替射流热交换机理来解释。

当用粉末进行喷涂时,将其送入等离子射流。并且,最常见的送粉,是同等离子射流轴线的垂线成一不大的角度。为此,将喷涂粉末在送粉气体中成悬浮状态吹入喷嘴,或者直接送入喷嘴出口截面上已形成的等离子射流中。在气动力和惯性力的作用下,粉末穿入等离子体中,并且在其中加热和加速。

可以研究粉末粒子同等离子体相互作用的两个互相关联的问题:粒子运动的动力学问题,其中包括了根据粒子的迎面阻力和绕流条件,以及同等离子体的相互作用,来计算粒子运动的速度和轨道。第二个问题是研究粉末粒子在等离子体中热交换和加热的问题。这个问题将在本章第二节中分析粉末等离子喷枪的能量平衡时,再作补充研究。

目前,还没有解决这些问题的统一方法。这是由于影响低温等离子体过程的物理和化学现象极其复杂和多种多样<sup>[6]</sup>。

例如,等离子体中的热交换,可能被下列现象复杂化:

1) 气体中的离解和电离,以及相反的复合和消电离过程,它们都可能具有不平衡的特征;

2) 原子、离子和电子的扩散,以及随后在界面层中或在绕流物体壁上(平衡流或冻结流)的复合和消电离,对于能量迁移的影响;

3) 等离子体辐射;

4) 电界面层的形成。

低温等离子体科学研究和实际应用的扩大,导致出现关于等离子体物理和技术的大量原著和系统化的著作。尽管理论研究丰富多采,对于实用的目的,采用半经验的方法是最合适的。这种方法把关于等离子体和固体物质的相互作用的物理概念的应用同实验数据结合起来。

根据 A. B. 尼古拉耶夫发展的概念<sup>[4,7]</sup>,可以认为,当不考虑在等温射流中的碰撞时,对于雷诺数  $Re < 1$ , 凝聚相单个粒子的运动方程具有以下形态:

$$\begin{aligned}v &= v_{\Pi} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t'}\right) \right], \\x &= v_{\Pi} t - v_{\Pi} t' \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t'}\right) \right],\end{aligned}\tag{I.1}$$

而对于  $Re > 2$

$$\begin{aligned}v &= \frac{v_{\Pi} t}{t'' + t}, \\x &= v_{\Pi} \left[ t - t'' \ln \left( 1 + \frac{t}{t''} \right) \right].\end{aligned}\tag{I.2}$$

这里  $v$  和  $v_{\Pi}$  为粒子和等离子体的速度;  $t$  为时间;  $t'$  和  $t''$  为驱动过程的时间常数; 即粒子保持驱动开始时的加速度运动时,达到等离子体速度所需的时间。

$$t' = \frac{d^2 \gamma_1}{18 \nu \gamma_n}, \quad (I.3)$$

$$t'' = \frac{4d \gamma_1}{3 c_x v_n \gamma_n},$$

式中  $d$  为粒子直径； $\gamma_1$  为粒子材料的密度； $\nu$  和  $\gamma_n$  分别为等离子体的运动粘度和密度； $c_x$  为粒子的阻力系数。

按照公式 (I.1) — (I.3) 可以估计等离子体参数和粉末性能对于粉末在射流中的加速和运动的影响。

在等离子体中，粉末主要是靠热传导和对流加热到大约 10000 K。在这种情况下，作为一级近似，可以取努塞尔特准数  $Nu \leq 2$ 。其数值决定于等离子体对于粒子的绕流。当克努材准数  $K_n < 0.1$  时，应当从连续介质的观点来研究绕流。在这种情况下，可以取  $Nu \approx 2$ 。当克努材准数  $K_n > 1$  时，应当在气体分子运动论概念的基础上，研究热交换过程。这时，努塞尔特准数减少，并且按照著作 [8] 的数据，在  $0.11 \leq M/Re \leq 0.22$  区间内（这相当于由滑动流动到自由分子运动的气体流动过渡制度，式中  $M$  为马赫数），它减少到 0.58—0.85。

当研究粉末加热时，应当考虑毕欧准数，它决定了等离子体热导率  $\lambda_n$  和粒子材料热导率  $\lambda_1$  的比值， $Bi = \lambda_n / \lambda_1$ 。对于热导率低的等离子体，通常  $Bi < 1$ 。而对于热导率高的等离子体，当加热氧化物及其他  $\lambda_1$  值低的材料时， $Bi > 1$ （表 2）。这意味着，在第一组气体（氩、氦、氮）中，热传递决定于射流中的过程；而在第二组气体中（氢、氨等），当加热低热导的粉末时，热传递取决于热量向粉粒深处的传导。

当  $Bi \ll 1$  时，粒子的温度可以由下式计算

$$T_1 = T - (T - T_{1,0}) \exp\left(-\frac{t}{t'''}\right). \quad (I.4)$$

这里  $T$  和  $T_{1,0}$  分别为等离子体温度和粒子初始温度，而  $t'''$  为

$$Bi = \frac{r_1}{\lambda_1}$$

表 2 不同气体的等离子体加热粉末的毕欧准数

粉末材料	粉末材料热导率, 瓦/米·度	氩	氮	氧	氢
氧化锆	2.39	0.18	0.63	3.5	5.5
氧化铝	5.86	0.07	0.26	1.4	2.2
氧化镁	5.86	0.07	0.26	1.4	2.2
氮化硼	9.2	0.05	0.16	0.9	1.4
碳化硅	41.90	0.01	0.04	0.2	0.3
钛	18.00	0.02	0.08	0.5	0.7
铁	40.00	0.01	0.04	0.2	0.3
钨	100.00	0.004	0.015	0.08	0.1

注: 准数  $Nu = 2$ , 等离子体质量平均温度: 氩为 10000K, 氮为 5000K, 氧和氢为 3500K. 粉末热导率数值按其材料熔点一半的温度取.

加热时间常数

$$\tau''' = \frac{c r_1 d}{6\alpha}, \quad (1.5)$$

式中  $c$  为粒子材料的比热;  $\alpha$  为等离子体对粒子的放热系数.

粒子加热的时间常数, 大约比其驱动时间常数小一两个数量级, 这对于粉末在等离子体中的加热效率, 有着良好的影响.

在喷涂、球化等这样的典型的等离子过程中, 射流的两相系数  $K = G_n/G$  通常不大于 5 (这里  $G_n$  和  $G$  分别为通过射流某截面的粉末消耗量和等离子气体流量). 在这样的  $K$  值下, 射流的温度和速度减少 20—30%<sup>[8]</sup>. 因此, 根据 A. B. 尼古拉耶夫的理论, 作为一级近似, 粉末在射流中加热的有效热功率  $q_n$ , 即传给粉末的功率和等离子体温度  $T$ , 热活性区长度  $l$  及放热系数  $\alpha$  成正比, 而和等离子体速度  $v_n$  成反比:

$$q_n \sim \frac{T\alpha l}{v_n}. \quad (1.6)$$

在通常的等离子射流中, 粉末的等离子加热效率数值低,



在喷涂时约为 2%。当  $Bi < 1$  时，应当靠增加在加热区的居留时间  $t = l/v$  和强化热交换来提高粉末的加热效率。这可以通过增加温度和放热系数来达到。在  $Bi > 1$  的情况下，提高加热效率的基本因素是增加加热时间。

目前正在研制的等离子设备，采用了各种方法来提高喷涂的生产率。例如，采用了磁稳等离子喷枪、在高焓气体中工作的等离子喷枪、脉冲等离子源、调制射流参数的等离子源等等。

采用磁旋转电弧等离子喷枪，就可以利用大的射流长度的高焓气体(氢、氨)，并且通过增加相的相对速度、使射流紊流化和粉末在射流中更加均匀分布等途径，来强化热交换<sup>[4]</sup>。

如果取平板加热效率为 20% 的距离作为射流长度，则氨的粉末加热效率的特征参数  $Tal/v$  具有最大的数值(表 3)。

表 3 等离子粉末喷涂中热交换的主要影响参数

等离子体 气体	喷管出口截面上 的射流温度 K	喷管出口截面上 的射流速度 米/秒	等离子体对粉 末的放热系数 瓦/厘米 <sup>2</sup> ·度	射流标 称长度 厘米	$\frac{Tal}{v}$ 焦耳/厘米 <sup>2</sup>
氢	10000	1000	0.9	3	0.3
氮	5000	600	3	7	1.8
氨	3500	1000	17	15	8.9
氩	3500	500	26	—	—

注：喷枪功率为 20 千瓦，等离子气体消耗量为 3 米<sup>3</sup>/小时，喷嘴直径为 6 毫米，粉粒直径为 100 微米。

当用氨进行喷涂时，甚至用相当粗的(70—90 微米)氧化铝粉，粉料利用系数仍能达到  $\beta = 70—80\%$ 。当用氮工作时，其参数  $Tal/v$  比氨小了几倍，因而  $\beta$  也小了几倍，只有 20%。得到的  $\beta$  值间接地证明，在高热导的拉长的等离子射流中，粉末的加热效率有了显著的提高。例如，等离子体加热氧化铝粉的加热效率，在氨等离子体中约 4%，而在氮等离子