

表面工程与再制造技术

——热喷涂替代电镀铬研究与应用

吴燕明 陈小明 赵坚 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

表面工程与再制造技术

——热喷涂替代电镀铬研究与应用

吴燕明 陈小明 赵坚 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书主要从电镀铬的种类与应用、现代热喷涂技术的发展以及热喷涂涂层的性能研究与应用等方面,对热喷涂替代电镀铬研究与应用进行了系统的阐述。通过对超音速火焰热喷涂、超音速等离子热喷涂以及超音速电弧热喷涂相关配方和工艺的深入研究,实现对不同类型电镀铬(耐磨镀硬铬、耐蚀耐磨复合镀铬、防腐装饰镀铬)的替代及满足更高性能要求,有效解决电镀铬技术的环境污染、镀铬层性能低、使用寿命短等问题,大幅提高机械零部件性能与寿命。

本书可为相关行业工程技术人员和科研工作者提供有益参考,也可供相关专业的大学本科生和研究生使用和参考,也可有关决策提供科学依据。

图书在版编目(CIP)数据

表面工程与再制造技术:热喷涂替代电镀铬研究与应用 / 吴燕明, 陈小明, 赵坚著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2016. 5

ISBN 978-7-5170-4508-3

I. ①表… II. ①吴… ②陈… ③赵… III. ①金属表面处理—热喷涂 IV. ①TG174.442

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第149364号

书 名	表面工程与再制造技术——热喷涂替代电镀铬研究与应用
作 者	吴燕明 陈小明 赵坚 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京瑞斯通印务发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 6.5印张 154千字
版 次	2016年5月第1版 2016年5月第1次印刷
定 价	48.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

随着现代工业的高速发展,表面工程与再制造技术已成为不可或缺的关键技术之一。它能大幅提高机械零件性能,使其能够在高速、高温、高压、重载、冲击、磨损、磨蚀及腐蚀等工况下可靠、持续运行,在大幅延长机械零部件寿命的同时,还可以对废旧机械零部件进行再制造,使其获得新的生命,实现节能减排,减少环境污染。正因为此,表面工程与再制造技术在各个行业得到高度重视和发展。另一方面,随着技术的推广,对表面工程与制造技术也提出了新的课题,例如:如何使过流机械零部件表面涂层既有很好的强度,又有很高的韧性,同时解决空蚀和冲蚀防护的不同需求;如何在提高大面积表面强化能力同时,保持涂层高结合力和性能均匀性,且无裂纹产生;如何保证涂层在热处理后仍能保持合格性能等。

水利部杭州机械设计研究所(又名水利部产品质量标准研究所),致力于解决表面工程与再制造技术在实际工程应用中面临的关键技术难题,主要在热喷涂、激光熔覆与合金化等方面开展设备关键技术、配方与工艺研究与应用。经过十多年不断研究,取得了一系列科研成果,在超音速等离子喷涂、超音速电弧热喷涂、高超音速火焰喷涂、爆炸喷涂、激光熔覆与合金化等方面拥有自主知识产权、适用于不同要求的高性能配方、工艺以及喷枪关键技术,大幅提高了有关涂层的性能。这些研究成果已被广泛应用于水利水电、机械制造等行业。

电镀铬这项传统技术长期以来被用于机械零部件表面耐磨、耐蚀及装饰等,广泛应用于水利水电、机械制造、化工、航空航天、军工等行业。然而电镀铬过程中会产生大量有毒物质,如含有 Cr^{6+} 的废气废水会导致严重环境污染。近年来,电镀铬在发达国家已逐渐被严格限制甚至禁止使用,我国也出台了类似政策。另一方面,现代工业的发展也对表面性能提出了更高的要求,电镀铬本身已无法满足。热喷涂技术不仅可以实现电镀铬的有关功能,而且可以满足更高性能的要求,环保无污染。国外虽对于热喷涂研究起步较早,但在替代电镀铬研究与应用方面仍存在结合强度不高,导致剥落;高硬度、高耐磨,但是同时也导致了韧性差、易开裂;致密度不够,存在孔隙,

造成外部与基体连通形成“原电池”腐蚀等关键技术问题。

鉴于以上关键技术问题，作者专门针对热喷涂技术替代电镀铬进行了深入系统的研究，获得了大量有实际应用价值的数据和一系列研究成果，在此基础上，结合国内外同行的有关文献资料，撰写了《表面工程与再制造技术——热喷涂替代电镀铬研究与应用》一书。本书可为相关行业工程技术人员和科研工作者提供有益参考，也可供相关专业的大学本科生和研究生使用和参考，也可为有关决策提供科学依据。

本书主要从电镀铬的种类与应用、现代热喷涂技术的发展以及热喷涂涂层的性能研究与应用等方面，对热喷涂替代电镀铬研究与应用进行了系统的阐述。通过对超音速火焰热喷涂、超音速等离子热喷涂以及超音速电弧热喷涂相关配方和工艺的深入研究，实现对不同类型电镀铬（耐磨镀硬铬、耐蚀耐磨复合镀铬、防腐装饰镀铬）的替代及满足更高性能要求，有效解决电镀铬技术的环境污染、镀铬层性能低、使用寿命短等问题，大幅提高机械零部件性能与寿命。

本书共分为8章，主要内容有：绪论、电镀铬种类及应用、替代电镀铬层的热喷涂涂层设计、超硬耐磨金属陶瓷涂层制备及性能研究、 Cr_3C_2 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究、 Cr_2O_3 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究、AT13 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究、FeCrNi 复合防腐涂层制备及性能研究。全书由吴燕明统稿，其中，第1章至第2章由赵坚、陈小明撰写；第3章由吴燕明、毛鹏展撰写；第4章由陈小明、周夏凉撰写；第5章由毛鹏展、周夏凉撰写；第6章由伏利、陈小明撰写；第7章由刘伟、王莉容撰写；第8章由赵坚、伏利撰写。

在本书的撰写过程中，得到了许多专家学者以及同事的大力支持和帮助，在此特向他们致以真诚的感谢。本书在撰写过程中参考和引用了许多国内外同行的文献资料，在此谨向他们表示诚挚的谢意。

本书的研究得到了水利部“948”计划（项目编号：201218）、浙江省公益性项目（项目编号：2014C31156、2013C31044）、水利部综合事业局拔尖人才项目、杭州市社发科研专项（项目编号：20120433B35）、杭州市西湖区十大科技专项（115411N007）、水利机械及其再制造技术浙江省工程实验室自主创新项目（2015STR01、2015STR05）等的大力资助，在此表示感谢。限于作者的研究水平，书中难免存在疏漏之处，敬请同仁批评指正。

作者

2016年3月10日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 电镀铬技术	1
1.1.1 电镀铬技术的发展	2
1.1.2 电镀铬技术存在的问题及其替代技术	3
1.2 热喷涂技术的发展和应	3
1.2.1 超音速火焰热喷涂技术	6
1.2.2 等离子热喷涂技术	10
1.2.3 电弧热喷涂	15
参考文献	17
第 2 章 电镀铬种类及应用	20
2.1 耐磨硬铬镀层	20
2.2 耐蚀耐磨复合镀铬层	21
2.3 防腐装饰镀铬层	21
参考文献	21
第 3 章 替代电镀铬层的热喷涂涂层设计	23
3.1 超硬耐磨金属涂层	23
3.1.1 粉末配方及喷涂方法设计	23
3.1.2 喷涂工艺设计	24
3.2 耐蚀耐磨金属涂层	25
3.2.1 粉末配方及喷涂方法设计	25
3.2.2 喷涂工艺设计	26
3.3 耐蚀耐磨陶瓷涂层	26
3.3.1 粉末配方及喷涂方法设计	27
3.3.2 喷涂工艺设计	27
3.4 防腐涂层	28
3.4.1 粉末配方及喷涂方法设计	28
3.4.2 喷涂工艺设计	29

3.5 涂层性能测试分析方法	29
参考文献	33
第4章 超硬耐磨金属陶瓷涂层制备及性能研究	35
4.1 试验方案	35
4.1.1 试验材料及试验方法	35
4.1.2 工艺方案	36
4.2 涂层性能分析	38
4.2.1 表面形貌与微观结构	38
4.2.2 孔隙率分析	39
4.2.3 显微硬度分析	40
4.2.4 结合强度分析	40
4.2.5 耐腐蚀性能分析	42
4.2.6 耐磨损性能分析	42
4.2.7 耐冲蚀性能分析	44
4.3 WC 耐磨涂层的应用	46
4.4 小结	49
参考文献	49
第5章 Cr₃C₂ 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究	51
5.1 方案设计	51
5.1.1 试验材料及方法	51
5.1.2 工艺方案	51
5.2 涂层性能分析	53
5.2.1 表面形貌与微观结构	53
5.2.2 孔隙率分析	55
5.2.3 显微硬度分析	55
5.2.4 结合强度分析	55
5.2.5 耐腐蚀性能分析	56
5.2.6 耐磨损性能分析	56
5.3 Cr ₃ C ₂ 耐磨耐腐蚀涂层的应用	57
5.4 小结	58
参考文献	58
第6章 Cr₂O₃ 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究	60
6.1 方案设计	60
6.1.1 粉末特性	60
6.1.2 试验材料及方法	61

6.1.3 工艺方案	62
6.2 涂层性能分析	63
6.2.1 涂层形貌与孔隙率	63
6.2.2 涂层平均显微硬度	65
6.2.3 涂层结合强度	66
6.2.4 耐腐蚀性能	67
6.2.5 耐磨损性能	68
6.3 Cr_2O_3 耐磨耐腐蚀涂层的应用	69
6.4 小结	72
参考文献	73
第7章 AT13 耐磨耐腐蚀涂层制备及性能研究	76
7.1 试验材料及方法	76
7.2 涂层性能分析	77
7.2.1 表面形貌与微观结构	77
7.2.2 孔隙率分析	78
7.2.3 显微硬度分析	79
7.2.4 结合强度分析	79
7.2.5 耐腐蚀性能分析	80
7.2.6 中性盐雾腐蚀性能	81
7.2.7 耐磨损性能分析	81
7.3 AT13 耐磨耐腐蚀涂层的应用	82
7.4 小结	83
参考文献	83
第8章 FeCrNi 复合防腐涂层制备及性能研究	84
8.1 方案设计	84
8.1.1 试验材料及涂层制备	84
8.1.2 涂层性能测试分析方法	85
8.1.3 试验方案设计	85
8.2 FeCrNi 复合涂层的微观结构与性能	86
8.2.1 涂层孔隙率	87
8.2.2 涂层的相组织结构	89
8.2.3 涂层的结合强度分析	89
8.2.4 涂层的显微硬度测试及氧化物对涂层硬度的影响	90
8.2.5 涂层耐磨性能测试与分析	91
8.2.6 涂层的耐腐蚀性能分析	92

8.3 超音速电弧喷涂 FeCrNi 复合涂层的应用 94

8.4 小结..... 95

参考文献 95

第1章 绪 论

1.1 电 镀 铬 技 术

电镀技术起源于中世纪欧洲的炼金术，由原始的瓶瓶罐罐和各色溶液通过导线相连发展成现代的电镀技术，其中电镀铬是应用最广的一项电镀技术。电镀铬是一种电化学过程，也是一种氧化还原过程。电镀铬的基本过程是将工件浸在镀铬溶液中作为阴极，金属板作为阳极，接直流电源后，在工件表面沉积出所需的镀铬层^[1-2]。见图 1.1。

电镀铬的基本工序为：（磨光→抛光）→上挂→脱脂除油→水洗→（电解抛光或化学抛光）→酸洗活化→（预镀）→电镀→水洗→（后处理）→干燥→下挂→检验。各工序的作用为：

前处理：施镀前的所有工序称为前处理，其目的是修整工件表面，除掉工件表面的油脂、锈皮、氧化膜等，为后续镀层的沉积提供所需的电镀表面。前处理主要影响到外观和结合力，据统计，60%的电镀不良品是由前处理不良造成，所以前处理在电镀工艺中占有相当重要的地位。

喷砂：除去零件表面的锈蚀、焊渣、积碳、旧油漆层，和其他干燥的油污；除去铸件、锻件或热处理后零件表面的型砂和氧化皮；除去零件表面的毛刺和方向性磨痕；降低零件表面的粗糙度，以提高油漆和其他涂层的附着力；使零件呈漫反射的消光状态。

磨光：除掉零件表面的毛刺，锈蚀、划痕、焊缝、焊瘤、砂眼、氧化皮等各种宏观缺陷，以提高零件的平整度和电镀质量。

抛光：抛光的目的是进一步降低零件表面的粗糙度，获得光亮的外观。有机械抛光、化学抛光、电化学抛光等方式。

脱脂除油：除掉工件表面油脂有有机溶剂除油、化学除油、电化学除油、擦拭除油、滚筒除油等手段。

酸洗：除掉工件表面锈和氧化膜，有化学酸洗和电化学酸洗。

电镀：在工件表面得到所需镀层，是电镀加工的核心工序，此工序工艺的优劣直接影响到镀层的各种性能。

电镀铬这项传统的表面技术，长期以来被广泛应用于传统工业的各个领域，起到防

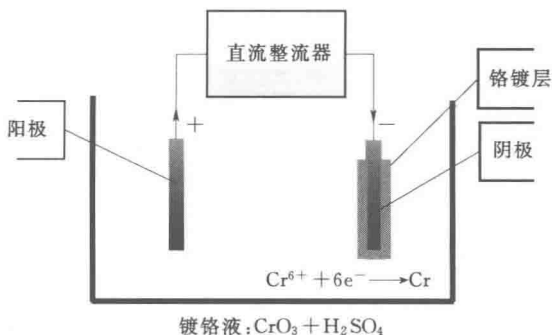


图 1.1 电镀铬基本原理示意图

腐、耐磨、装饰等作用。但是随着现代工业的发展,对工件表面防护的技术要求逐渐提高,以及电镀铬自身存在许多问题无法解决,电镀铬技术变得越来越无法满足需求,许多新的表面防护技术相继出现用以替代电镀铬。

1.1.1 电镀铬技术的发展

有关镀铬的历史可以追溯到20世纪中叶,1854年法国的Rober Baoson教授首次从煮沸的氯化亚铬溶液中实现了铬电沉积。1856年德国的Gerther博士发表了第一篇关于从铬酸溶液中电镀铬的研究报告,从而掀起了六价铬电镀的研究高潮。电镀铬的工业化要归功于Fink和Scdwartz等人在1923—1924年间的工作。至今电镀铬工业已有了90多年历史并成为电镀工业必不可少的镀种之一^[3-5]。

镀铬技术的发展经历了普通镀铬、复合镀铬和新型高效快速镀铬三个重要阶段,也就是人们所称的第一、第二、第三代镀铬工艺。第一代以单一硫酸作催化剂;第二代以混合型氟化物作催化剂;第三代以有机和无机阴离子的混合物作催化剂。

第一代镀铬工艺以硫酸作为催化剂,电镀液的成分为 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。由于具有电镀液配方简单、稳定,成本低等特点,该工艺获得了最普遍的应用,但是该工艺存在许多突出的问题:

(1) 阴极电流效率很低,工业化生产中仅为12%~15%,生产时由于放出大量氢气和氧气,加上温度较高,产生了毒性很大的铬雾。

(2) 镀液的分散及覆盖能力差,如欲获得均匀的镀层,必须采取人工措施,如设计象形阳极或保护阴极。

(3) 镀铬生产对温度控制要求很高,如欲获得光亮镀层,不但要严格控制温度变化,电流密度也必须根据所用温度选定。

第二代镀铬工艺以混合型氟化物作为催化剂,在电镀液中加入了氟化物、溴化物、碘化物等。其中加入氟化物可以提高电流效率、覆盖及分散能力,但含氟化物的镀液在低电流区对工件腐蚀比较严重,目前比较先进的镀硬铬工艺都不含氟化物。

第三代镀铬工艺以有机和无机阴离子的混合物作为催化剂,在电镀液中加入了卤化有机二酸,有机磺酸等。如添加溴化丁二酸、溴化丙二酸,可以提高镀液的分散及覆盖能力,电解液即使在高温、高电流密度下电解,有机物也不会被氧化;添加有机磺酸以较高的电流效率(大于22%)获得了结合力良好的光亮镀层,并避免了低电流腐蚀问题。但是该工艺存在成本较高、工艺较复杂等局限。

这三代电镀铬技术都无法避免的使用了六价铬,在电镀过程中以及电镀后所产生的废水、废气都是公认的有毒物质,对环境及人体造成严重的危害。于是三价铬电镀工艺得到了研发和应用。三价铬电镀的明显优势表现为低的环境污染问题以及较好的分散和覆盖能力,但三价铬工艺至今仍存在一些致命的不足,表现为镀液的稳定性不好,成分复杂,分析监控困难,镀层的质量及外观较差,特别是三价铬电镀层厚度一般仅为3~4 μm ,只能用于装饰镀铬。并且三价铬在电镀过程中以及电镀完成后,很容易被氧化生成六价铬,仍然存在污染环境的危害^[6-10]。

1.1.2 电镀铬技术存在的问题及其替代技术

随着现代工业的发展,对机械零部件表面性能的技术要求不断提高,同时对生态环境保护也越加重视,虽然电镀铬技术也在不断发展,但至今已越来越表现出无法满足使用需求,与现代工业的要求无法匹配。究其原因,是由于电镀铬技术存在以下的许多关键问题:

(1) 电镀铬过程中会产生大量含有 Cr^{6+} 的有毒废气和废水,这会导致严重的环境污染问题,现在各国对镀铬技术的管制越来越严格,如美国、加拿大等国已明文禁止使用六价铬的电镀技术,我国也在颁布的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中明确指出,Cr 为重点防控污染物,电镀为重点治理行业。

(2) 电镀铬技术本身也存在一些缺陷:

1) 镀铬层内存在微裂纹及“氢脆”现象,不可避免地会产生穿透性裂纹,导致腐蚀介质从表面渗透至界面而腐蚀基体,造成镀层表面出现锈斑,甚至剥落。

2) 电镀工艺沉积速度慢,约为 $25\mu\text{m}/\text{h}$,如果要镀 $300\sim 500\mu\text{m}$ 厚的镀层往往需要十几至二十小时的时间,因此不适用于厚镀层。并且当镀层厚度超过 $100\mu\text{m}$ 时,镀层容易开裂甚至出现剥落,同时加工成本会大幅提高。

3) 电镀铬层的硬度较低,哪怕是硬铬镀层的硬度一般为 $\text{HV}800\sim\text{HV}900$,远不及一些陶瓷和金属陶瓷材料,而且硬铬镀层的硬度在温度升高时会因其内应力的释放而迅速降低,其工作温度只能低于 427°C ,因此难以适应现代机械高温、高速的工作要求。

4) 电镀铬层由于镀层厚度较薄,硬度较低、并且存在微裂纹等不足,导致电镀铬层的耐磨粒磨损性能较差,如启闭机活塞杆等,在使用过程中由于沙子等杂质的摩擦,导致局部磨损,腐蚀介质进入基体,进而导致镀层剥落。

5) 电镀铬层的防护寿命较短,无法达到许多机械设备的设计寿命,会带来频繁的检修,导致大量的资源及财力的浪费,严重的甚至会导致工程事故,如镀铬启闭机活塞杆表面发生锈蚀、镀铬剥落后,导致卡死,闸门无法开启。

因此,许多新技术被研究用以替代电镀铬技术,如热喷涂、PVCD、激光熔覆等。其中 PVCD 技术可以在工件表面制备高性能的防护镀层,但受到其加工原理的限制,无法处理大型的工件,一般只能处理 1.5m 以内的工件,另外该工艺的加工成本较高,无法大范围推广应用;激光熔覆技术由于其工艺复杂,设备及加工成本较高,并且容易产生热变形等不足,也无法完全替代电镀铬技术。而近年来迅速发展起来的热喷涂技术,具有无污染,加工效率高、加工工序简单、涂层品种丰富、涂层具有高性能及高使用寿命、对工件的形状无要求、能现场对大型部件进行加工等特点,被认为最有可能可以用来替代电镀铬技术,并且可能实现电镀铬技术的全面替代。我们研究发现通过该技术制备的防护涂层,其使用寿命较电镀铬层可以提高 $3\sim 8$ 倍,大幅降低了设备的检修、维护周期,保证设备运行的稳定性^[11-13]。

1.2 热喷涂技术的发展和应

热喷涂技术是利用热源将喷涂材料加热至熔融或半熔融状态,并以一定的速度喷射沉

积到经过预处理的基体表面形成涂层的方法。热喷涂技术在普通材料的表面上，再制造一个特殊的工作表面即涂层，使其达到：防腐、耐磨、减摩、抗高温、抗氧化、隔热、绝缘、导电、防微波辐射等功能，使其达到提供材料表面性能、延长设备寿命，节约材料，节约能源的目的。热喷涂技术是表面工程技术的重要组成部分之一，约占表面工程技术的 1/3。

根据热源不同，热喷涂技术方法之间存在一定的差异，但喷涂过程形成涂层的原理和涂层结构基本一致。热喷涂形成的过程一般经历 4 个阶段：加热融化阶段、雾化阶段、飞行阶段、碰撞沉积阶段。

1. 加热融化阶段

当涂层材料为线材时，喷涂过程中，线材的端部连续不断地进入热源高温区被加热熔融，形成熔滴；当喷涂材料为粉末时，粉末材料直接进入高温区，在进行的过程中被加热至熔融或半熔融状态。

2. 雾化阶段

线材在喷涂过程中被热熔融成溶滴，在外加压缩气流或热源自身气流动力的作用下，将线材端部溶滴雾化成微细溶粒并加速粒子的飞行速度；当涂层材料为粉末时，粉末材料被加热到足够高温度，超过材料的熔点形成溶滴时，在高速气流的作用下，雾化破碎成更细微粒并加速飞行速度。

3. 飞行阶段

加热熔融或半熔融状态的粒子在外加压缩气流或热源自身气流动力的作用下被加速飞行。

4. 碰撞沉积阶段

具有一定温度和速度的粒子在接触基体材料的瞬间，以一定得动力冲击基体材料表面，产生强烈的碰撞。在碰撞基体材料的瞬间，喷涂粒子的动力转化为热能并传递给基体材料，在凹凸不平的基体材料表面产生形变，由于热传递作用，变形粒子速度冷凝并伴随着体积收缩，其中大部分粒子呈扁平状牢固地黏结在基体材料表面上，而另一小部分碰撞后经基体反弹而离开基体表面。随着喷涂粒子束不断地冲击碰撞基体表面，碰撞——变形——冷凝收缩——填充连续进行。变形粒子在基体材料表面上，以颗粒与颗粒之间相互交错叠加地粘贴在一起，而最终形成涂层。见图 1.2。

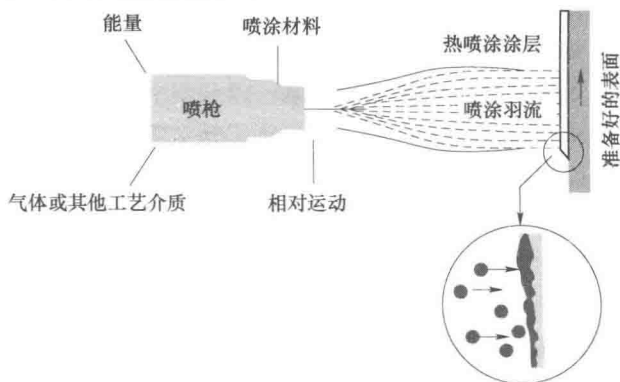


图 1.2 热喷涂过程示意图

按照热源的不同,可以将热喷涂技术大致分为以下几类:超音速火焰热喷涂技术、等离子热喷涂技术及电弧热喷涂技术等,其整个发展过程主要经历了3个阶段。

1. 热喷涂技术发展的初期阶段

热喷涂技术可以追溯到20世纪初,最初的热喷涂雾化装置是由瑞士的Max Ulrich Schoop博士在1908年发明的,并进行了钢基体上喷涂铅、锌等保护性涂层试验。这种装置是通过加热的压缩空气将熔融的低熔点金属雾化和喷射沉积于基体表面而形成涂层。虽然该装置存在结构庞大且效率低等缺点,但却具有开创性的意义。其后,M. U. Schoop继续改进了热喷涂装置,于1909年获得用火焰燃烧工艺熔融金属线材喷涂到基体材料上的专利,1911年又获得了一项以电弧为热源的热喷涂专利,从此热喷涂技术正式诞生。到1912年,Schoop制造出世界上首台丝材火焰喷枪,1916年又研制成功了电弧喷枪,使热喷涂技术得到实际应用。在瑞士热喷涂技术的基础上,日本人于1920年发明了交流电弧热喷涂装置,但因不稳定和效率低等原因而未获得实际应用。之后德国人改用直流电源,才使电弧喷涂具有实用价值。

20世纪30—40年代,以线材、粉末火焰喷涂和电弧喷涂为主要方法的热喷涂技术经历了初期发展,走上了工业应用的轨道。各发达国家相继成立了热喷涂的专业公司,并研究开发出各种喷枪,取得了很大的进展。如美国Metco金属喷涂公司1938年研制成功了空气涡轮送丝和电动机送丝的电弧丝材喷枪及其后的粉末氧-乙炔火焰喷枪。英国研制出了Schoet粉末火焰喷枪等。初期阶段的热喷涂技术主要用于装饰涂层、钢结构防腐涂层及机械部件的简单修复。

2. 热喷涂技术的高速发展阶段

从20世纪50年代开始,热喷涂技术有了高速的发展。1953年,德国研制出自熔性合金粉,标志着喷涂材料和涂层性能发展的重大突破,使得粉末喷涂材料从低熔点、低耐磨性的单金属发展为高熔点、高耐磨性的合金材料,热喷涂技术的应用也开创了新的领域。50年代后期,由于航空、航天等尖端技术的需求,引发了热喷涂技术的新发展。同时,美国Union Carbide公司发明了气体爆炸喷涂(D-GUN),制备出碳化物涂层和氧化物陶瓷涂层并应用于航空工业。其后,美国Plasmadyne公司和Metco公司先后开发了等离子喷涂技术,研制出等离子喷涂设备和成套工艺技术。这些发展解决了陶瓷材料和难熔金属的喷涂问题,显著提高了热喷涂涂层的质量,开拓了特殊功能涂层应用的新领域。至此,热喷涂设备、涂层材料和喷涂工艺也形成了体系,使得60年代开始热喷涂技术在工业上获得了广泛应用。

20世纪70年代以后,热喷涂技术更加迅速地向高能、高速、高效的方向发展,新的喷涂方法和工艺、设备、新涂层等不断涌现。在设备技术方面,美国Metco公司研制的高能等离子喷涂、低压和真空等离子喷涂和燃气高速火焰喷涂设备;Stellite公司高速火焰喷涂设备;TAFA公司的电弧喷涂和高能、高速等离子喷涂设备、燃油高速火焰喷涂设备;捷克的水稳等离子喷涂成套技术;加拿大North-west Mettech公司和美国Metco公司研制成功的三阴极轴向往送粉等离子喷涂系统和美国Unique Coat公司推出的高速活性燃气喷涂(HVAF)设备;俄罗斯的活性高速电弧喷涂技术等,都相继面世。这些热喷涂新设备、新技术的应用相互补充,新的涂层材料不断开发,是热喷涂的涂层性能不断提

高,应用范围不断扩大^[14-15]。

3. 现代热喷涂技术的发展和应用阶段

从20世纪80年代开始,现代先进技术(计算机技术、电子技术、自动化技术、机器人技术、现代测试技术等)不断与热喷涂技术进行交叉及融合,逐渐形成了现代热喷涂工业体系。热喷涂技术逐渐发展成为标准的几大类:超音速火焰热喷涂技术、等离子热喷涂技术、电弧热喷涂技术、爆炸热喷涂技术等,并且热喷涂设备也逐渐趋于标准化,每一类的热喷涂技术都有相应的稳定、可靠的设备。其中按照燃料、火焰速度等的不同由热喷涂技术和设备有一定的细分:

(1) 超音速火焰喷涂技术及设备

超音速火焰热喷涂技术按照燃料及助燃剂的不同,可以分为:燃气(燃料为丙烷、乙炔等气体,助燃剂为氧气)超音速热喷涂技术,典型设备有美国Metco公司的DJ2700等;燃油(燃料为航空煤油、助燃剂为氧气)超音速热喷涂技术,该技术通过燃料的改变使得火焰速度获得了大幅的提高,有利于提高涂层质量,典型设备有美国TAFE公司的JP5000、JP8000及荷兰FST公司的HV50等;大气(燃料为丙烷、氢气等,助燃剂为压缩空气)超音速火焰喷涂技术,该技术采用压缩空气作为助燃剂大幅降低了设备的运行成本,并且在保证火焰速度的基础上大幅降低了火焰的温度,减少氧化有利于涂层质量,典型设备有美国Uniquelcoat公司的M3-HVAF及美国Kermetico公司的AcuKote-HVAF等。

(2) 等离子热喷涂技术及设备

等离子热喷涂技术按照粒子速度、阴极数量等的不同,可以分为:常规等离子热喷涂技术,典型设备有美国Metco公司的9M等;三阴极等离子热喷涂技术,该技术大幅提高了喷涂功率,有利于提高涂层质量,典型设备有美国Metco公司的TriplexII等;高能等离子热喷涂技术,该技术大幅提高了喷涂功率及粒子速度,有利于涂层质量的提高,典型设备有水利部杭州机械设计研究所在美国Progressive Surface公司产品的基础上开发了STR100超音速等离子喷涂系统(焰流速度达到6马赫,粒子速度高于600m/s),申请了有关发明专利,目前不对外销售。

(3) 电弧热喷涂技术及设备

电弧热喷涂技术按照粒子速度等的不同,可以分为:高速电弧热喷涂技术,典型设备有美国TAFE公司的9935等;超音速电弧热喷涂技术,该技术在高速电弧的基础上进一步提高了粒子速度,典型设备有水利部杭州机械设计研究所研制成功的STR-HVARC等,申请了有关发明专利,目前不对外销售。

经过近十几年来不断发展,热喷涂技术已在越来越多的领域获得应用,展现出了巨大的技术价值,并在许多领域逐渐替代了电镀、刷漆、刷涂环氧树脂、堆焊等传统的技术,如启闭机活塞杆、拉丝机叶轮、印刷辊、瓦楞辊等机械部件,有效提高了这些机械部件的表面性能,大幅延长了使用寿命,实现了节能减排、环境保护等作用^[16-17]。

1.2.1 超音速火焰热喷涂技术

1. 超音速火焰热喷涂技术的原理及特点

超音速火焰喷涂技术是将燃料与高压助燃气体混合后在特定的燃烧室或喷嘴中燃烧,

产生的高温、高速的燃烧焰流对粉末材料进行高温熔化及加送，高速的熔融粒子冲击到基体表面形成涂层。

由于燃烧火焰的速度是音速的数倍，目视可见焰流中明亮的“马赫节”，“马赫节”的数量可以直观的反应焰流及粒子的速度，其中焰流的温度和速度是决定涂层质量的重要因素，高的焰流速度可以获得高的粒子速度，使粒子以较高的能量冲击到基体表面，可以获得更加致密的涂层结构以及高的结合强度，并且较高的粒子速度可以有效地减少粒子飞行的时间，进而减少粒子被氧化；焰流的高温用来对粒子进行加热使其成为熔融状态，低的焰流温度会导致粒子熔化程度差，存在生粉夹杂等情况，影响涂层质量，焰流温度过高，则会导致涂层被过度的氧化，同样影响涂层质量^[18-20]。

超音速火焰热喷涂技术具有以下特点：

(1) 从燃烧室产生的高速气流，以数倍马赫的高速通过一定长度的枪管冲出枪外，粉末在枪管中被熔化及加速，形成高速的射流，沉积到工件表面可以形成致密、高结合强度的涂层。

(2) 超音速火焰热喷涂涂层的孔隙率极低，一般为1%以下，结合强度极高。

(3) 能适用于大部分的基材及粉末，对基材的形状无特殊的要求。特别是能制备超硬高耐磨的高性能硬质合金涂层，可以大幅提高基材的耐磨性能几十甚至上百倍。

2. 超音速火焰热喷涂技术的发展

以丙烷、乙炔、煤油等作为燃料，以高压氧气作为阻燃剂的超音速火焰喷涂技术称为：氧燃料超音速火焰喷涂技术，即 HVOF (High Velocity Oxy-Fuel Spray)。采用氧气和燃料的混合燃烧可以产生高温、高速的焰流，使金属粒子获得巨大的动能。

早期的 HVOF 喷涂技术主要以丙烷、乙炔、氢气等燃气作为燃料，以高压氧气作为助燃气体。气体燃料安全性相对较差，给生产带来不便，喷枪燃烧室的压力较低，研制了焰流的速度。比较典型的系统有美国 Sulzer Metco 公司的 DJ 喷涂系统，采用丙烷作为燃料、氧气作为助燃剂，获得粒子速度为 300~450m/s。此类技术存在功率小、粒子速度低、涂层的性能不足等问题。见图 1.3。

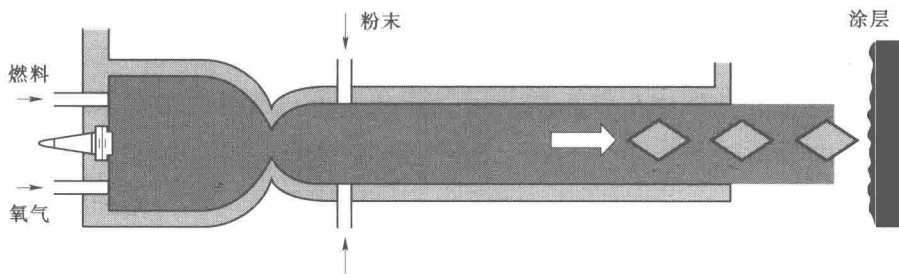


图 1.3 HVOF 喷涂原理示意图

基于对上述问题以及火焰温度、速度、粒子速度以及喷涂功率等的考虑，超音速火焰热喷涂技术的燃料从丙烷等燃气逐渐发展为航空煤油等液体燃料，使得火焰速度、粒子速度及喷涂功率都有了大幅的提高，涂层的性能显著改善。比较典型的超音速氧-煤油火焰喷涂系统，主要有美国 TAFE 公司的 JP5000 喷涂系统，粒子速度提高到了 600~800m/s。

荷兰 FST 公司在 JP5000 的基础上, 研发了新型的 HV50 喷涂系统, 该喷涂系统的焰流速度有了较大幅度的提高。

水利部杭州机械设计研究所开展了深入的研究, 通过大量的正交试验对工艺参数等进行了全面优化, 获得稳定、优良的焰流温度及速度等, 在焰流中可以清晰地看到 11 个“马赫节”。

通过粒子图像测速仪对焰流及粒子进行测试分析如图 1.4~图 1.6 所示, 焰流在喷枪出口端部的速度为 3700m/s, 从喷枪出口喷出后速度不断降低, 到达工件表面时速度为 2400m/s。金属粒子经过高速焰流加速后速度升高到 1750m/s, 到达工件表面时速度有所下降, 仍达到 1550m/s。焰流的温度为 2200~2600℃, 经过焰流的高温加热后, 粒子的温度最高为 1800℃, 到达工件表面时下降到 1300℃。



图 1.4 STR50 超音速喷涂系统焰流

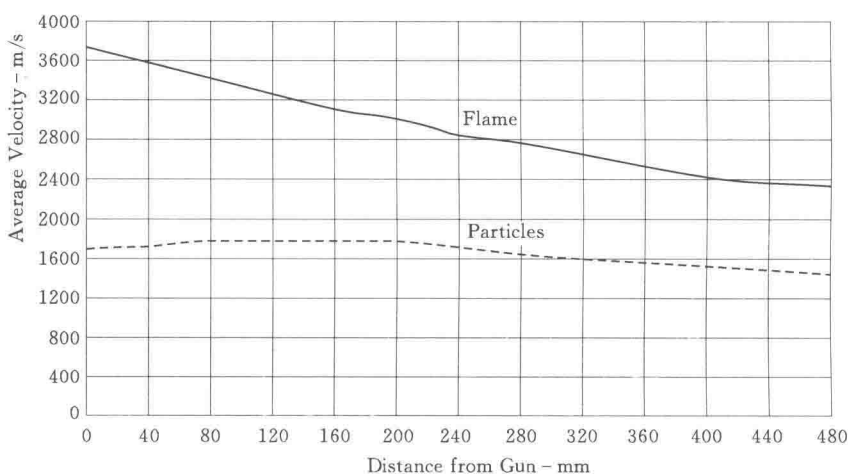


图 1.5 焰流及金属粒子飞行速度

通过该 STR50 超音速火焰热喷涂技术可以制备出高性能的耐磨、耐腐蚀 WC 系涂层, 涂层的孔隙率小于 0.3%, 结合强度高于 75MPa。水利杭州机械设计研究所经过大量试验, 最近研发获得的 WC 类涂层结合力达到了 146MPa, 并经过多次试验论证。产生这么高的结合力, 作者也在研究这到底是什么原因导致这么高的结合力。当然, 目前关于涂层结合力的说法也有多种: 有的说是机械结合, 类似锯齿般咬合在一起; 有的说是冶金结