

难熔材料的 等离子喷涂

[苏联] 特·特·库兹涅茨 特·阿·伊万诺夫 著

戚美明 王耀德 译

74.442

难熔材料的等离子喷涂

〔苏〕 符.符.库吉诺夫 符.姆.伊万诺夫 著

戚长凯 王楷扬 译



国防工业出版社

B450735

内 容 简 介

本书介绍了用等离子喷涂层保护各种材料和结构的方法、设备、材料和工艺,讨论了喷涂层的性能和试验方法,以及喷涂过程的基本理论问题。书中,还专门详尽介绍了发动机、纺织机械、熔炼用坩埚和加热元件制造等领域应用等离子喷涂层的实践经验。

本书可供航空工业、机械制造业、冶金工业、交通、国防工业、纺织工业和国防工业等部门的工程技术人员参考。

НАНЕСЕНИЕ ПЛАЗМОЙ ТУПОПЛАВКИХ ПОКРЫТИЙ

В. В. Кудяков

В. М. Иванов

Издательство

«Машиностроение», 1981г.

*

难熔材料的等离子喷涂

[苏] 符.符.库吉诺夫 符.切.伊万诺夫 著

戚长凯 王僧扬 译

责任编辑 李永亨

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张7¹/₂ 166千字

1986年10月第一版 1986年10月第一次印刷 印数: 10,001—1,840册

统一书号: 15034·3035 定价: 1.75元

目 录

绪论	(1)
第一章 喷涂方法	(7)
1. 等离子喷涂法	(7)
2. 特殊喷涂方法	(14)
第二章 设备和材料	(18)
1. 基本设备	(19)
2. 辅助设备	(25)
3. 等离子生成气体和原材料	(26)
4. 劳动条件和技术安全	(32)
第三章 理论基础	(36)
1. 涂层材料的加热和喷涂	(36)
2. 喷涂过程的效率	(53)
3. 喷涂时基体中的热过程	(61)
4. 物理化学过程	(80)
第四章 工艺基础	(112)
1. 工艺和规范对涂层性能的影响	(112)
2. 涂层喷涂	(139)
3. 涂层的加工	(143)
第五章 试验方法与涂层性能	(148)
1. 组织与相成分	(148)
2. 密度、孔隙度和透气性	(154)
3. 涂层与基体的结合强度	(157)
4. 强度与应力	(161)
5. 弹性模量	(166)

6. 热膨胀系数.....	(170)
7. 涂层的耐磨和减摩性能.....	(173)
8. 导热性.....	(182)
9. 电阻和导电性.....	(190)
10. 光学性能.....	(197)
第六章 涂层的应用	(206)
1. 发动机制造.....	(206)
2. 纺织机械制造.....	(212)
3. 喷涂稀土金属氧化物.....	(215)
4. 热安定氧化物基高温电阻应变计.....	(218)
5. 反应堆发热元件外壳中热偶的固定.....	(223)
6. 钇和铈的熔炼坩埚.....	(225)
7. 加热元件.....	(225)
8. 机械密封.....	(226)
9. 合金化 Ni-Al 粉末热稳定涂层.....	(227)
10. 等离子喷涂复合涂层.....	(228)
11. 机器零件的修复.....	(232)
参考文献	(233)

绪 论

等离子喷涂是一种先进的喷涂工艺。喷涂时，将涂层材料以粉状或丝状送入等离子射流，使其强烈加热和熔化、雾化而与被喷涂零件表面相互作用形成涂层。

等离子喷涂层的特点是具有由于喷涂粒子的强烈变形和快速结晶造成的层状拱形组织。层状的特点使涂层有弹性和提高热循环载荷条件下的耐热性。喷涂层的性能既优于该种材料在烧结态的性能，也优于其铸态性能。等离子喷涂层依喷涂材料和条件的不同，具有一定的孔隙度，其范围为2~15%。采用特殊方法和喷涂制度，可获得孔隙度达30~40%的涂层。

等离子喷涂层的性能取决于喷涂时粒子间发生的物理化学过程，也取决于基体与粒子间和涂层中粒子在变形和凝固时互相之间发生的过程。本书中详尽地阐述了粒子的接触相互作用的机制和动力学原理，而这些正好是决定涂层工作可靠性和基本性能的重要因素。

借助等离子体，实际上可以喷涂所有的金属。最近研制成功用金属包覆粉末的方法，使喷涂时发生分解的金属也能喷涂了。

由于等离子体具有高温和高能的特点，用来喷涂难熔材料特别有效。难熔材料由于结晶格子的键合能很高，故具有高强度、高硬度、在各种介质中和高温条件下具有耐受性。因此，在许多工业部门中，为了提高不同用途制品的工作性

能和效益而广泛采用难熔材料涂层。

获得金属和氧化物的单一组分的等离子喷涂层是十分简便的。喷涂碳化物、氮化物和其它化合物，则需制订特殊的规范，以便保持其化学成分。

用等离子体，还可以喷涂复杂的多组分涂层，其成分和性能可以根据给定的程序在涂层的长度和厚度范围内进行调整。为得到此类涂层需要采用粉末混合物、粒状材料和配有数个供料器的等离子喷涂装置。粒状材料中包括为形成多组分涂层所必需的一些物质。纤维增强涂层也已被采用。

喷涂层的厚度变化范围为30微米至数毫米。为了提高涂层的热强度，往往采用连续和非连续的丝材和纤维予以增强。

等离子喷涂法不仅能形成涂层，还可以用来制造零件。此即众所周知的壳型法。采用专用喷涂规范往工艺芯棒上逐层喷涂，根据成品零件的形状和尺寸的要求，实际上可以喷到任意厚度。然后将模型熔化或溶解，得到的零件毛坯再进行烧结或浸渗金属。这种工艺与粉末冶金相比，其优点在于可以获得具有复杂形状空腔的任何尺寸和外形的零件，同时还可以采用诸如钨、二氧化锆等难熔材料。典型的应用实例是，用钨制造火箭发动机喷管，用氧化锆制造雷达天线整流罩，用钨和氧化物制造熔炼各种材料的坩埚。

等离子喷涂法的广阔工艺可能性，可以由在许多工业部门和机械制造业中被采用而得到证明(见表1)。

表1 等离子喷涂层的用途和应用领域^[18, 81, 77, 78]

应用领域	喷涂层的用途	喷涂层材料
航 空		
喷气发动机叶片、轴肩、起落架	耐热	Al-Ni, Al, Al ₂ O ₃
制动器、制动轮	耐磨	碳化物; Cr-B-Ni, 氧化物
喷气发动机的涡轮、压气机的交接节和叶片	耐浸蚀	WC+Co, TiC, Cr ₂ O ₃ ; Al-Ni, Cr-B-Ni
机翼和机身支撑结构	强度、刚度	用纤维增强的 Al、Ti 基复合材料
无线电天线整流罩	防大气作用无线电波穿透性	氧化铝和氧化铝基材料
火箭技术(国外资料)		
火箭头锥和喷管	耐热、热强、耐浸蚀	氧化铝; 氧化锆; 浸渍过的难熔金属
火箭喷管	耐热、热强、耐浸蚀	氧化铝层-钼层 (相互交替达 5~6 层)
绝热件	热调节	氧化物、碳化物
航 天 技 术		
整流罩、观察窗	热强、耐热	钨; 氧化物
运载火箭绝热件	耐热	氧化锆; 钨; 钼
用于宇宙科研的仪器	热强	氧化物
	耐热	氧化物, 碳化物
	热调节	氧化物, 碳化物, 硅化物
	耐磨	氧化物, WC
	活动部件防咬合	氧化物
机 械 制 造		
机床导轨	耐磨	钼; Cr-B-Ni-Si; 钢
切削和磨削工具(包括用于精加工的)	耐磨, 冲击韧性, 加工精度	碳化物; 氮化物; 磨料; 物质列力特硬质合金
压力铸造用模具	耐热、热强	Cr-Ni 合金, Al ₂ O ₃
可拆卸的和不可拆卸的压模	防咬合	Al-Ni, Ti-Ni
	耐磨	Cr-B-Ni-Si
	耐热	Al ₂ O ₃

应用领域	喷涂层的用途	喷涂层材料
难熔金属挤压模具	防咬合	Al_2O_3
轧钢机滚道	降低所需压力	铜
铸造大型零件用的半永久模	耐热	Al_2O_3
烧结和还原粉末用的耐火舟	防咬合	Al_2O_3
高频钎焊感应器	电绝缘	Al_2O_3 ; $MgAl_2O_4$
电机机压板		
炉子的电加热元件	耐热	Al_2O_3 ; $MgAl_2O_4$; ZnB
真空喷镀设备的蒸发器		
墨具	耐磨、耐用	碳化物
高温装置中的管状金属结构	耐热	Al_2O_3 ; ZrO_2
锻压和热处理车间地板	造成麻面以利技安	Al_2O_3
用于钎焊陶瓷和其它材料的金属镀层(焊料)	均匀涂敷焊料	Mo, Ag-Cu

能源(包括核能)

磁流体发电机的通道和零件	电绝缘、耐热	Al_2O_3 ; $MgAl_2O_4$
磁流体发电机电极	耐热、高温导电性	稳定化 ZrO_2
燃料电池	耐热	Al_2O_3 ; ZrO_2
反应堆零件(包括石墨制品)	防咬合、绝热	Al_2O_3 ; ZrO_2
反应堆内的控制传感器	电绝缘	Al_2O_3 ; Al_2O_3 -MgO
放热元件的轴芯	改善热交换和防止	镁合金; 铝衬层
热力元件在放热元件	燃料在 CO_2 中腐蚀	
壳体上的紧固件	改善热交换, 提高	铝
反应堆的金属结构件	机械紧固的可靠性	铝
反应堆的操纵机构	防止在水中腐蚀	Al_2O_3 ; 碳化物
	耐磨、防咬合	

冶金

排烟机叶片	耐磨	Al_2O_3 ; Al-Ni
粉状燃料烧嘴	耐热	Al_2O_3
金属吹氧熔炼用喷嘴	耐热	$MoSi_2$
高炉风口	耐热	Al_2O_3
平炉炉顶	耐热	Al_2O_3 ; ZrO_2

(续)

应用领域	喷涂层的用途	喷涂层材料
高炉节流阀	耐热、耐磨	Al_2O_3 ; ZrO_2 ; Al-Ni
薄钢板制的转炉罩	防金属飞溅, 阻挡气体冲刷	Al_2O_3 层- Cr_2O_3
熔炼炉和铸的石墨坩埚	防止熔体被碱污染	钨酸钙
镍矿浸析用压力锅	防腐蚀, 耐磨	浸渍聚合物的 Al_2O_3
连续铸钢装置的结晶器	耐热、耐磨	Al_2O_3 ; MgAl_2O_4
电炉盘	电绝缘	Al_2O_3

化 学

冷凝器零件	耐腐蚀	浸渍聚合物的氧化铝
容器、管道及其它装置	耐腐蚀	浸渍聚合物的氧化铝
通风机电片	防止硫酸蒸汽 (125°C) 腐蚀	Cr_2O_3

石油和煤炭工业

水力采煤钻孔泵工作轮、衬套和其它零件	耐磨、耐腐蚀	大颗粒 WC 与镍铬合金混合物, Cr-B-Ni-Si
支柱管端板	耐磨、耐腐蚀	大颗粒 WC 与镍铬合金混合物, Cr-B-Ni-Si
矿石处理工具、电铲铲斗和传送带	耐磨、耐腐蚀	硬质合金粉末材料

运 输

活塞底和燃烧室表面	绝热、耐热 (触媒作用)	Al_2O_3 ; Al-Ni ; ZrO_2
活塞环	密封、耐磨	Mo ; CeO-IaO ; 金属陶瓷
发动机汽缸 (缸套)	耐磨	Mo ; Ti-Ni ; Al-Ni
船用机械的泵的滑动轴承和导轨	耐磨、耐腐蚀	碳钢, 铜
船用螺旋桨	防涡蚀、耐腐蚀	Cr-B-Ni-Si ; Cr ; Ti
船 体	耐腐蚀	Cr
		Al ; Zn

电子、无线电和仪表制造

用于逻辑和记忆机构、超高频装置等的整体电路	超高频具有电气、半导体和其它性能	电绝缘的、半导体的铁氧体材料和合金
-----------------------	------------------	-------------------

(续)

应用领域	喷涂层的用途	喷涂层材料
固定电容和可变电容、印刷电路的电容器	半导体性能	BaTiO_3
无线电装置的微电路基板	电绝缘	Al_2O_3 , SiO_2
带有负、正电阻温度系数的热敏电阻	电绝缘	BaTiO_3

纺织和其它机械制造业

抽纱器、缠绕机转鼓	耐磨	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti-Ni
	耐腐蚀	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
糖渣泵叶轮	耐腐蚀	Cr
切碎食品原料用刀片(搅肉机、磨面机等)	耐磨	Cr-B-Ni-Si , Cr
电动缝纫机变阻器屏蔽	抗无线电干扰	Al
制砖机构件	耐磨	Cr B Ni-Si

材料制造

纤维增强复合材料	母材成型	Al , Ti , 合金
----------	------	--------------------------------

建筑

建筑物内、外装饰板	装饰和保护性能	氧化物; 金属; 等离子体上釉
建筑物外表玻璃	光学和装饰性能	金属, 氧化物

第一章 喷涂方法

对许多机械制造部门来说，气体热喷涂和真空热喷涂是提高产品可靠性、寿命和质量的两种最先进的工艺方法。

气体热喷涂是用高温热源，将被喷涂材料加热到熔点以形成定向的双相气体粉末流，从而将喷涂材料喷到零件表面上以形成涂层。属于这类方法的有电弧金属喷涂和气体火焰喷涂，等离子喷涂（连续法）和气体爆炸喷涂（脉冲法）。

真空热喷涂要在真空室中进行，加热喷涂材料形成气化流，并使其在被加工零件的表面上凝聚。

如果说，用气体热喷涂所得到的涂层是由尺寸为数十微米的熔融粒子形成的话，那么，真空热喷涂的涂层则是由被气化材料的原子，分子，在某些情况下是由离子所构成的。其物质流的离子化程度愈高，喷涂层质量也愈好。

等离子喷涂方法的选择，取决于零件的工作条件和所需的喷涂层。

1. 等离子喷涂法

等离子喷涂由于具有优越的工艺可能性，在喷涂方法中受到特别的重视。等离子喷涂是电弧金属喷涂和气体火焰喷涂的合乎逻辑的发展结果。因此，在进行等离子喷涂时，仍旧采用上述两种方法的基本工艺操作。采用等离子体这样一种高焓高温热源，实际上已使用所有已知难熔材料进行喷涂成为可能。这些难熔材料在等离子流中既不升华，也不会强

烈分解。

应当指出,在进行等离子喷涂时,甚至是惰性等离子生成气体,也不能在喷涂材料粒子自喷嘴至基体的飞行全行程上,造成完全的保护气氛(见图1)。因此,喷涂层的性能与原始材料的性能是不相同的。

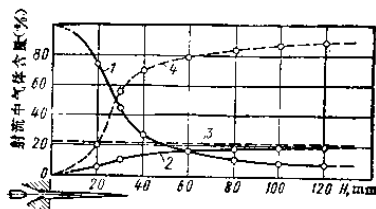


图1 氩等离子射流的化学成分与距喷嘴端面距离的关系

1—等离子射流中的氩; 2—等离子射流中的氧;

3—空气中的氧; 4—等离子射流中的空气。

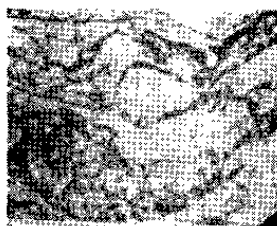


图2 等离子喷涂层(喷钨)的典型层状组织

喷涂层具有典型的层状结构(见图2)。喷涂层中氧和氮的含量可达到千分之几或更多。涂层形成时,其中产生裸露的和隐蔽的孔隙。喷涂层金属的塑性低于原始金属的塑性,不过,总的来说还是可以满足要求的。喷涂层材料的强度比

原始致密材料的强度低五分之一到十分之一。喷涂层材料的相组成, 导热性和导电性等均有所改变。喷涂层的性能, 取决于可以在较宽范围内对其进行调整的喷涂工艺参数。

决定喷涂层材料性能的最重要的因素是^[42]:

- 1) 周围气氛对喷涂材料的作用;
- 2) 一道次喷涂的各粒子之间和各层间边界处, 由于未充分焊合以及由于氧化物、气孔和其夹杂物含量的升高所造成的结合强度下降;
- 3) 由于粒子气体析出和高速结晶, 以及在粒子撞击基体时, 喷涂材料的飞溅所形成的孔隙;
- 4) 由于相变和产生过饱和的和非化学计算的组织所造成的材料结构变化。上述组织中, 常常存在大量由于等高子射流的化学-热力学作用和过热融体剧冷所造成的非晶相;
- 5) 在喷涂层材料全体积中和在每一粒子体积中产生的应力。

用等离子体进行喷涂时, 采用丝材或粉末作为原材料。

喷涂材料在等离子流中加热、熔化、雾化(丝材、棒材), 随后形成粒子流飞向基体。在碰撞和变形过程中, 粒子与基体表面发生相互作用而形成喷涂层。

用等离子体喷涂丝材和棒材时, 能够充分熔化喷涂材料。喷涂导电材料的丝材和棒材时, 可进行补充强化加热, 即按丝材-转移型阳极线路(见图3)对喷涂材料施加电压。

在采用粉末时, 要将粉末送入等离子流中。最常用的方式是将粉末垂直于或以不大的角度对向等离子流送入(见图4)。为了提高粉末的加热效率, 将其送至等离子体-电弧放电弧柱中。采用这种送粉方法时, 需要精确地设计等离子喷枪和严格遵守工作规范^[41, 60]。

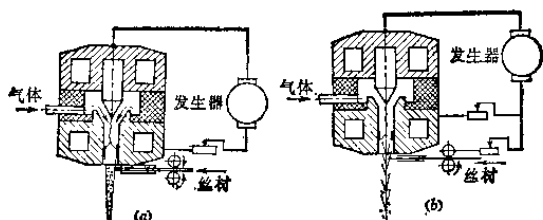


图8 采用丝材、棒材 (a) 和采用丝材-转移型阳极 (b) 进行等离子喷涂的原理图

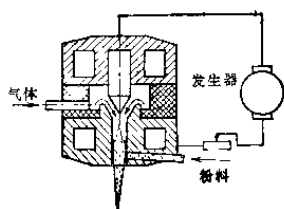


图4 采用粉末进行等离子喷涂的原理图

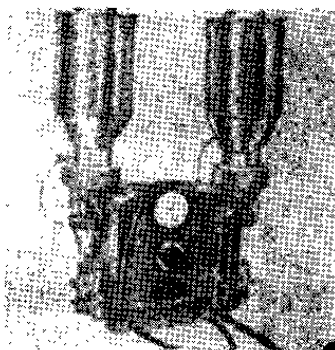


图5 供《麦特科》(Metro) 系列等离子喷枪用的双斗送粉器

当喷枪的电功率为 12~15 千瓦时，将粉末送至放电弧柱，可获得优质氧化铝喷涂层。此时，喷涂效率可达 1.5~2 公斤/小时，而用标准喷枪完成这一过程，所需要的功率要提高 1.5~2 倍才行。

等离子喷涂重金属时的生产效率，丝材可达10公斤/小时，粉末可达5公斤/小时。喷涂效率取决于喷涂材料的物理-化学特性、等离子生成气体的种类、喷枪功率等。

等离子喷涂设备包括等离子喷枪（粉末型或丝材型）、电源、操纵台、气-粉混合物进给装置（送粉器）、馈线、软管等。

对于施行等离子喷涂的零件，应预先做好表面准备。应清除掉零件表面的机械污染。用浸以丙酮、汽油和其它溶剂的破布擦掉水和油，然后再用氧化铝、铸铁砂或钢砂对零件进行喷砂处理。表面准备完毕至开始喷涂的时间间隔应尽可能短，不要超过一个小时，因为清理干净的表面很快就会失去活性。周围空气中的水分、灰尘等会落到表面上，从而可使喷涂层与基体的结合强度下降。进行喷涂的表面，通常是与等离子射流相垂直的。为了获得均匀的喷涂层，喷枪必须对零件做相对运动或者相反。

喷涂层的最小厚度，取决于喷涂材料粒子的大小。当进行等离子喷涂时，最好采用40~100微米的粒状粉末。如果采用5~20微米的粒状粉末（粉末应处于良好的松散状态），则可获得最小厚度为15~20微米的喷涂层。喷涂层厚度的上限，实际上是不存在的。然而，应当指出，随着喷涂层厚度的增加，其中的内应力也随之增大，并使喷涂层较易于从基体上脱落。喷涂时，采取一些特别措施（如冷却涂层、基体等），在平面上可得到1~2毫米厚的涂层，在旋转物体上涂层则可达20~30毫米厚。

当用粉末进行等离子喷涂时，涂层的成分可以沿厚度和长度进行调整。为此，需用双料斗送粉（见图5）。在喷涂过程中改变料斗的送粉速度就可以改变粉末混合物的组分。

如前所述，等离子喷涂提供了获得各种材料涂层的可能性，诸如金属、合金、氧化物、碳化物等。特别重要的是还可获得上述材料混合物的涂层。等离子喷涂能制成用其他方法难于制备的复合材料涂层，例如，石墨-金属、陶瓷-金属，可以制备多层和增强涂层等。

喷涂两种或数种材料混合物的方法越来越引起研究工作者的注意^[7, 82, 67]。由混喷金属或合金制成的涂层称为假合金涂层，由氧化物（陶瓷）与金属混喷制成的涂层称为金属陶瓷涂层。采用这些混合物极大地提高了镀层的工作性能——耐热性、冲击韧性、耐蚀性、耐磨性等。最近确立了制备等离子喷涂用的复合粉末的工艺方案，即粉末中包括数种材料的方案。通常，此种材料的粒子是由基料核及核外的第二组分包覆层组成的。包覆层可以用化学沉积法和真空蒸发法制成。

喷涂层的质量与大量可变因素（极据不同作者的资料这种因素可达60个）有关，如喷枪的结构、等离子发生气体的种类和流量、功率消耗、物化特性、喷涂材料的粒度、进料速度、喷枪至零件表面的距离、保护气氛的成分、零件表面的准备方法、涂层成型过程中的温度规范等。因此，通常根据喷涂材料以及零件的材料和形状，针对每一具体情况，在气体热喷涂理论一般原理的指导下，通过实验选择最佳喷涂规范。

在选择规范时，也要考虑到技术经济指标。用输入等离子喷枪功率的利用效率（粉末或丝材所获得的功率与喷枪电弧功率之比）、喷涂材料的利用系数和喷涂速度来评价方法的经济性。标准喷枪的等离子射流能量有效利用率为1~5%，在以氩作为等离子发生气体时稍高，用放电弧柱加热