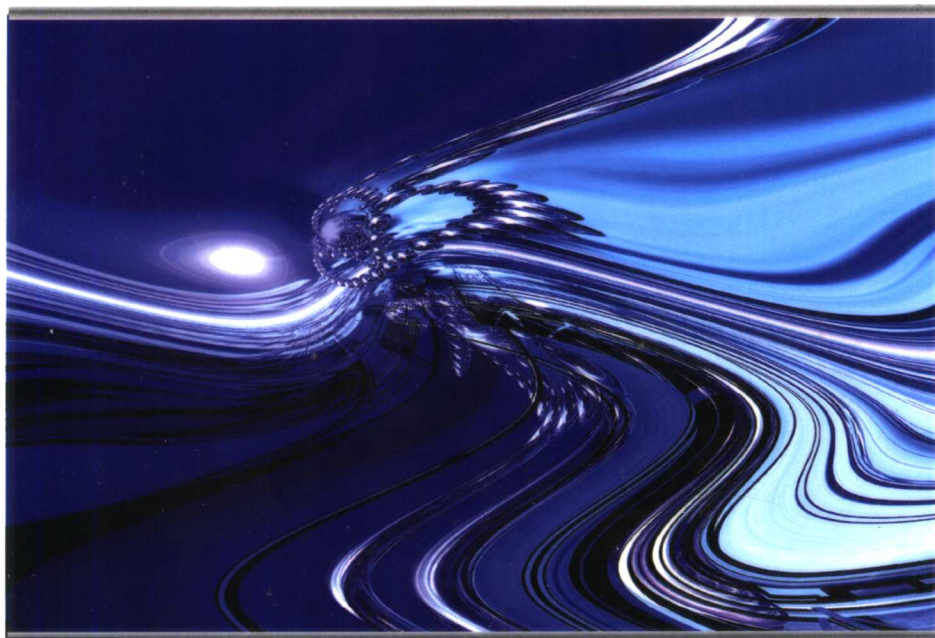


热喷涂材料

Thermal Spray Materials

—— 张 平 主 编 ——



442



国防工业出版社

National Defense Industry Press

热 喷 涂 材 料

张 平 主 编

国 防 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

全书共分6章,第1章热喷涂材料基础,第2章耐磨涂层材料,第3章耐腐蚀涂层材料,第4章功能涂层材料,第5章热喷涂材料的分析与检测,第6章热喷涂材料的应用。

本书可作为有关专业研究生的使用教材,也可供相关专业的高等学校师生、研究人员和工程技术人员参考,对于从事热喷涂技术和热喷涂材料研究的专业人员有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

热喷涂材料 / 张平主编. —北京:国防工业出版社,
2006.1

ISBN 7-118-04242-0

I. 热... II. 张... III. 热喷涂—材料
IV. TG174.442

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 145013 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 23¼ 字数 408 千字

2006 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 43.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)68428422

发行邮购: (010)68414474

发行传真: (010)68411535

发行业务: (010)68472764

序

表面工程是一门涉及机械、物理、化学、材料等学科的交叉、复合和具有显著工程性质的边缘学科。自 20 世纪 80 年代以来,表面工程在世界范围内得到了长足的发展和广泛认知,多种新兴的现代表面工程技术已经广泛应用于国民经济中的各个领域,创造出极大的经济效益。表面工程是现代制造技术的重要组成部分,是维修与再制造的重要手段,具有节能、节材、优质、高效、环保的特性。在建设节约型社会、实现可持续发展的战略进程中,大力研发和推广表面工程技术,具有非常积极和重要的意义。

热喷涂技术是表面工程的关键技术之一,也是维修强化中应用最广泛的方法之一。例如磨损的机械零件经过热喷涂修复后,不仅可以恢复尺寸,而且可以提升性能,使用寿命达到甚至可以超过新品的若干倍。近年来,热喷涂的应用已经从传统的维修业向高新材料和先进制造业延伸。热喷涂技术已成为一些新材料和新产品的标准制造工艺。在某些特殊领域,例如在航空、航天领域制备热障涂层时,热喷涂技术更是占有不可替代的地位。

热喷涂分为热喷涂设备、工艺和材料等几部分。以往,以论述热喷涂设备、工艺和应用为主线的书籍较多,而专门系统介绍热喷涂材料的著作较少。随着热喷涂技术应用领域的不断发展,各种新型热喷涂材料将成为 21 世纪热喷涂技术发展的决定因素之一。近十年来,纳米技术和纳米材料突飞猛进的发展,也极大地促进了纳米热喷涂材料的进步。纳米结构的热喷涂材料和涂层在功能和力学性能方面将会比传统微米尺寸材料有本质的不同和极大的发展潜力。因此,编写一部以热喷涂材料为主线的著作,既可满足从事热喷涂工作工程技术人员需要,也符合 21 世纪热喷涂技术的发展趋势。

本书按热喷涂材料的使用工况将全书内容分为耐磨材料、耐腐蚀材料、热障材料和其他功能材料等章节展开论述。每章的内容从材料在该工况下的失效分析入手,系统论述了相关的各种热喷涂材料在该工况下的设计思想、工艺选择和使用性能,并介绍了国内外相关热喷涂材料的研究进展情况,典型产品

的生产和性能测试等。最后归纳出热喷涂材料、涂层设计和相应工艺方法选择的原则和思路,并给出了通过正确选择材料解决实际问题的一些成功范例。

本书主编张平教授有丰富的教学经验和较高的学术造诣,长期从事表面工程领域的科研工作,承担了多项国家和军队级重点项目,多次获得国家和省部级科技进步奖,享受国务院颁发的政府特殊津贴。本书总结了装甲兵工程学院 30 年来积累的关于热喷涂材料的研究结果和实验数据,同时也参考了国内外同行的研究成果和相关文献资料,以热喷涂材料为主线进行论述,在立意、选材、学科交叉、内容编写方法上作了有益的探索。本书的出版,不仅满足了培养研究生的需要,同时也为国内热喷涂界提供了一本实用性较强的热喷涂材料案头参考书。

中国工程院院士

中国工程机械学会副理事长

中国设备管理学会副会长

装备再制造技术国防科技重点实验室主任

张平

前 言

热喷涂技术是将熔融或半熔融状态的喷涂材料,通过高速气流使其雾化并喷射在零件表面上,形成喷涂层的一种表面加工方法,它能够赋予表面耐磨、耐蚀、耐高温以及其他的特殊性能。热喷涂技术是表面工程中的核心技术之一,它具有优质、高效、节能、节材、环保的优势,在国民经济中得到了越来越广泛的应用。

热喷涂材料是热喷涂技术的重要组成部分。纵观热喷涂的发展历史,热喷涂材料总是与热喷涂设备和工艺相互促进、共同发展的。随着制造业、维修业对零件表面性能要求的不断提高,越来越多的新型材料被应用到热喷涂领域中来。时至今日,以粉材、线材和棒材等形式出现在市场上的包括纯金属、合金、高分子、陶瓷材料等几大门类的热喷涂材料在表面强化、防腐、隔热、装饰以及其他领域大显身手。而热喷涂工艺本身更是纳米材料的重要制备方法和应用方向。因此,系统总结和论述热喷涂材料的应用场合、失效形式、研究进展以及工艺方法的选择原则,具有重要的学术价值。

本书力图从热喷涂涂层最基本的几个应用方向,即耐磨损、耐腐蚀和功能性应用入手,将热喷涂材料分为耐磨材料、耐腐蚀材料、功能材料等三大类展开论述。从热喷涂材料的角度对热喷涂技术在我军现代化武器装备维修中的应用进行论述,内容主要涉及零部件工况和失效分析、热喷涂材料和工艺方法的选择及其比较、国内外相关热喷涂材料研究进展及生产情况、典型材料介绍等,最后总结出热喷涂材料及其工艺方法选择的原则,并列举选择材料解决实际问题较成功的范例。

本书共分6章,由张平担任主编,第1章由王海军编写,第2章由张平编写,第3章由原津平编写,第4章由韩志海编写,第五章由张平编写,第6章由谢凤宽编写。全书由张平、蔡志海、杜军统稿,由张平审稿。本书在编写过程中受到总装备部研究生精品教材计划的支持,得到装甲兵工程学院研究生处的关心和帮助,熊万全、李树学、马琳、周世魁等研究生参与了文献的收集整理工

作,在此一并表示感谢。

本书可作为有关专业研究生的使用教材,也可供相关专业的高等学校师生、研究人员和工程技术人员参考,对于从事热喷涂技术和热喷涂材料研究的专业人员有重要的参考价值。

本书在编写过程中,征求了有关从事热喷涂技术、热喷涂材料研究工作人员的意见和建议,并参阅和引录了许多文献资料,努力使本书成为精品;但由于我们水平有限,本书中的错误和缺点在所难免,我们衷心希望得到读者的指正。

编者

2005年9月

目 录

第 1 章 热喷涂材料基础	1
1.1 热喷涂技术	1
1.1.1 热喷涂技术的产生和发展	1
1.1.2 热喷涂涂层形成的原理	2
1.1.3 热喷涂方法分类	3
1.1.4 热喷涂工艺简介	4
1.2 热喷涂材料概述	15
1.2.1 热喷涂材料的发展	15
1.2.2 热喷涂材料分类和要求	17
1.2.3 热喷涂线材材料种类与特征	19
1.2.4 热喷涂粉末材料种类与特征	21
1.2.5 热喷涂粉末材料制备方法	25
1.3 热喷涂纳米结构粉末	29
1.3.1 纳米粉体材料的制备技术	29
1.3.2 热喷涂纳米结构颗粒喂料的制备方法	35
1.4 热喷涂材料的展望	36
第 2 章 耐磨涂层材料	39
2.1 材料摩擦与磨损的基本理论	39
2.1.1 摩擦与磨损的基本概念	39
2.1.2 磨粒磨损	41
2.1.3 粘着磨损	44
2.1.4 腐蚀磨损	48
2.1.5 冲蚀磨损和冲击磨损	50
2.1.6 微动磨损	50
2.1.7 气蚀磨损	51
2.2 耐磨涂层材料	52

2.2.1	金属及其合金耐磨材料	52
2.2.2	自熔剂合金耐磨材料	55
2.2.3	陶瓷及其复合耐磨材料	58
2.3	耐磨涂层的摩擦学行为	84
2.3.1	抗粘着磨损涂层	84
2.3.2	抗磨粒磨损涂层	99
2.3.3	抗微动磨损涂层	104
2.3.4	抗疲劳磨损涂层	107
2.3.5	抗气蚀、冲蚀磨损涂层	108
2.3.6	抗撞击磨损涂层	111
2.4	涂层磨损试验	115
2.4.1	磨粒磨损试验	115
2.4.2	滑动摩擦磨损试验	117
2.4.3	滚—滑动摩擦磨损试验	117
2.4.4	吹砂冲蚀试验	118
2.5	耐磨涂层设计	119
2.5.1	耐粘着磨损涂层	119
2.5.2	耐磨粒磨损涂层	120
2.5.3	耐表面疲劳磨损涂层	122
2.5.4	耐冲蚀涂层	123
第3章	耐腐蚀涂层材料	126
3.1	环境作用下金属的腐蚀	126
3.1.1	大气腐蚀	126
3.1.2	海水腐蚀	127
3.1.3	土壤腐蚀	127
3.1.4	工业介质腐蚀	128
3.1.5	高温腐蚀	130
3.2	耐腐蚀涂层材料	131
3.2.1	锌及锌合金涂层	131
3.2.2	铝及铝合金涂层	135
3.2.3	不锈钢涂层	138
3.2.4	镍基合金涂层	138
3.2.5	陶瓷涂层	140

3.2.6	塑料涂层	141
3.3	耐腐蚀涂层的腐蚀行为	144
3.3.1	阳极性防护涂层	144
3.3.2	阴极性防护涂层	149
3.3.3	高温防护涂层	152
3.4	耐腐蚀涂层的设计	155
3.4.1	了解腐蚀环境和因素	155
3.4.2	涂层材料选择	156
3.4.3	涂层体系设计	156
3.4.4	工艺选择原则	159
3.4.5	经济性因素	160
3.5	涂层腐蚀试验方法及结果评定	160
3.5.1	腐蚀试验方法	160
3.5.2	试验结果评定	164
第4章	功能涂层材料	168
4.1	功能涂层材料的发展概况	168
4.1.1	功能材料的基本概念	168
4.1.2	功能涂层材料的涵义与特点	170
4.1.3	热喷涂功能涂层材料的特点	171
4.2	热障涂层	177
4.2.1	热障涂层的基本概念	177
4.2.2	热障涂层常用材料与特点	178
4.2.3	热障涂层的设计与主要制备方法	185
4.2.4	梯度功能热障涂层	195
4.2.5	梯度功能热障涂层的制备与工艺特点	198
4.2.6	热障涂层的性能评价与研究发展方向	200
4.2.7	几种主要的商业热障涂层材料简介	205
4.3	极具发展前途的几类新型功能涂层	207
4.3.1	非晶态和金属间化合物涂层	207
4.3.2	精细敏感陶瓷涂层	217
4.3.3	辐射、反射和屏蔽涂层	221
4.3.4	新能源涂层材料	225
4.3.5	生物医学涂层	230

第5章 热喷涂材料的分析与检测	238
5.1 概述	238
5.1.1 喷涂材料的特点和要求	238
5.1.2 测定涂层性能的目的	239
5.1.3 涂层性能的分类	239
5.2 热喷涂材料表面分析技术	240
5.2.1 喷涂粉末及涂层的成分分析	240
5.2.2 喷涂粉末及涂层的相结构分析	246
5.2.3 喷涂粉末及涂层的显微组织分析	250
5.2.4 喷涂粉末及涂层的表面形貌分析	256
5.3 热喷涂材料的性能测试	261
5.3.1 喷涂粉末粒度测试	262
5.3.2 热喷涂粉末流动性能测试	274
5.3.3 喷涂粉末松装密度测量方法	276
5.3.4 喷涂粉末压缩性能测量方法	279
5.4 涂层的力学性能测试	280
5.4.1 涂层硬度的测定	280
5.4.2 涂层结合强度的测定	285
5.4.3 涂层自身的结合强度——粘聚强度	291
5.4.4 涂层的疲劳强度测试	293
5.5 涂层的物理性能分析	294
5.5.1 涂层外观检查	294
5.5.2 涂层厚度测量	300
5.5.3 涂层密度的测定	306
5.5.4 涂层孔隙率的测定	307
5.5.5 涂层应力的测定	311
第6章 热喷涂材料的应用	317
6.1 概述	317
6.1.1 热喷涂技术在腐蚀领域中的应用	317
6.1.2 热喷涂技术在汽车工业领域中的应用	322
6.1.3 热喷涂技术在冶金工业领域中的开发与应用	324
6.1.4 热喷涂技术在能源工业领域中的应用	327
6.1.5 热喷涂技术在航空工业领域中的应用	330

6.1.6	热喷涂技术在造纸机械领域上的应用	332
6.1.7	在其他领域的应用	334
6.2	热喷涂技术应用实例	334
6.2.1	耐磨涂层的应用实例	334
6.2.2	耐蚀涂层的应用实例	345
6.2.3	热障涂层的应用实例	357

第1章 热喷涂材料基础

工程结构零部件表面日益苛刻的耐腐蚀、耐磨、抗氧化、耐高温、热障等性能要求,推动了热喷涂技术和热喷涂材料的迅速发展。热喷涂材料被誉为热喷涂技术的粮食,新材料和新制备材料手段的发展,丰富了热喷涂材料的种类,提高了热喷涂材料的性能,使热喷涂技术有了更为广阔的施展空间,同时也给热喷涂工艺和设备提出了新的要求,促进了热喷涂工艺和设备的发展。热喷涂工艺和设备的发展对热喷涂材料的工艺性提出了更高的要求,反过来也刺激着热喷涂材料的发展。

1.1 热喷涂技术

1.1.1 热喷涂技术的产生和发展

自1910年瑞士的M.U.Schoop博士完成最初的金属熔液喷涂装置以来,热喷涂技术已有近百年的历史。最初,热喷涂主要用于喷涂装饰涂层,主要方式是采用氧-乙炔火焰喷涂铝线和锌线。20世纪30年代—40年代,随着火焰、电弧线材喷涂设备的完善和火焰粉末喷枪的出现,热喷涂的应用领域从最初的装饰涂层发展到用钢丝修复机械零件,以及喷铝或锌作为钢铁结构的防腐蚀涂层。50年代,爆燃喷涂技术及等离子喷涂技术的开发成功,使热喷涂技术在航空航天等领域获得了重视和广泛应用。同时,自熔剂合金粉末的研制成功使通过涂层重熔工艺消除涂层中的气孔、与基体实现冶金结合成为可能,进一步扩大了热喷涂技术的应用领域。80年代初期开发成功的超声速火焰喷涂技术制备WC-Co硬质合金涂层的质量与爆燃喷涂相当,在90年代初期得到广泛应用。其次,功率高达200kW的高能等离子喷涂技术、超声速等离子喷涂技术及轴向送粉式等离子喷涂技术的出现,为在各个工业领域进一步有效地利用热喷涂技术提供了有力的手段。

随着先进制造业和高新材料的发展,现代工业要求涂层更加致密、强度(内聚强度和结合强度)更高、可靠性更好,而涂层的致密性和结合强度很大程度上依赖于喷射熔滴的速度。因此,近年来提高热喷涂射流和粒子的速度已成为当前国际热喷涂技术发展的新趋势,相继出现了爆燃喷涂、超声速火焰喷涂、高速电弧喷涂及超声速等离子喷涂等技术,这些技术的共同特点是显著提高了喷涂粒子的速度,使涂层的孔隙率、结合强度都得到明显改善。

自热喷涂技术进入实际应用以来,新的工艺方法以及新型结构喷枪的开发都对热喷涂技术的发展起到了巨大的推动作用。20 世纪 80 年代以来,热喷涂技术的新概念、新技术不断涌现,与此同时,关于热喷涂技术的基础研究也越来越受到重视。

1.1.2 热喷涂涂层形成的原理

如图 1-1 所示,热喷涂是将喷涂材料(粉末、线材或棒材)送入由喷枪口喷射出的高温、高速火焰或等离子体射流中,使喷涂材料迅速受热,以熔融或半熔融形态高速喷射到经预处理的基体材料表面,熔融粒子撞击基体时能量转换、变形、铺展、流散和润湿,并以约 10^6K/s 的速度极快的冷却、凝固,堆垛形成涂层的表面处理方法。

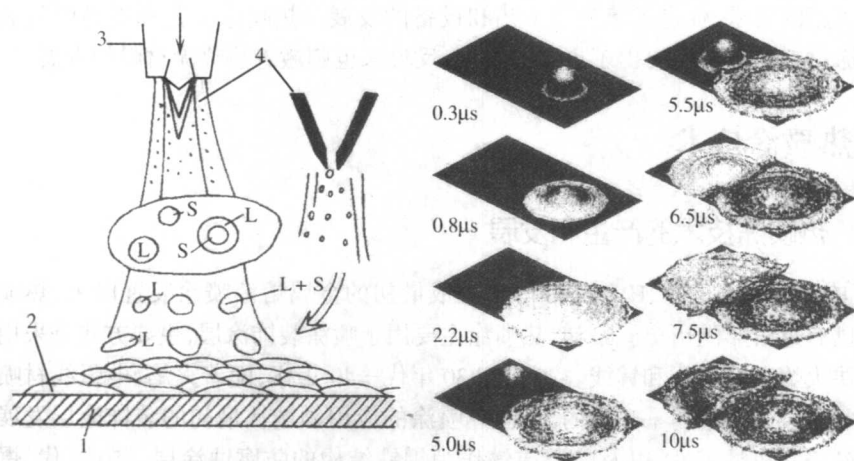


图 1-1 热喷涂涂层形成原理

一般只要具有熔融状态,能形成熔融态粒子或准熔融态粒子的材料,均可以通过热喷涂形成涂层。

当高温熔融粒子以高速撞击基体表面时,将发生液体的横向流动,导致粒子扁平化,与此同时经快速冷却、凝固粘附在基体表面。整体涂层由大量粒子逐次堆垛而形成。涂层的性能与涂层材料本身性质密切相关。选择合适的材料,可以获得具有优越的耐磨损、耐腐蚀、耐热、绝热、耐辐射等性能的保护涂层,也可获得使材料表面具有导电、绝缘、特殊光学、磁学、电学等性能的功能涂层。

在形成涂层的过程中,单个熔融粒子为形成涂层的基本单位,其行为基本反映了涂层形成的特点。包括三个基本过程:① 喷涂材料送入热源的过程;② 喷涂材料粒子与热源的相互作用过程,即在热源作用下,喷涂材料被加热、熔化、加速,同时还发生高温高速粒子与环境气氛的作用,尤其对于金属材料,由于通常喷涂在大

气气氛中进行,热源中空气的卷入会导致喷涂粒子与气氛反应,如氧化等;③ 高温高速熔融粒子与基体(或已沉积形成的涂层)的作用,包括熔融粒子与基体的碰撞,与此同时伴随着粒子的横向流动扁平化,急速冷却凝固。整个过程是在数十微秒的短时间内完成的。这些基本过程对所形成涂层的组织结构以及性能影响较大。对于给定的材料,描述高速粒子的参量一般主要包括粒子尺寸、速度与温度。喷枪系统、工艺参数等条件对涂层结构与性能的影响都主要通过这三个参数来实现。

1.1.3 热喷涂方法分类

热喷涂方法一般按热源性质进行分类,并根据热喷涂种类进行命名。常用的热喷涂方法可分为:火焰喷涂、等离子喷涂、电弧喷涂及其他喷涂方法,如图 1-2 所示。表 1-1 是几种常用热喷涂方法的热源温度和可以获得的粒子速度。

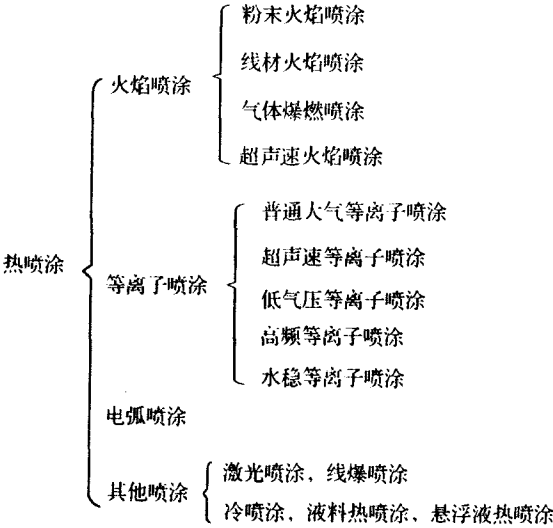


图 1-2 热喷涂方法分类

表 1-1 几种常用热喷涂方法的热源温度和可以获得的粒子速度

喷 涂 方 法	热源温度/℃	粒子速度/(m/s)
粉末火焰喷涂	≈ 3 100	30 ~ 50
线材火焰喷涂	≈ 3 100	100 ~ 200
爆燃喷涂	3 900	500 ~ 700
超声速火焰喷涂	≈ 3 100	300 ~ 600
等离子喷涂	10 000 ~ 15 000	100 ~ 400
超声速等离子喷涂	10 000 ~ 15 000	300 ~ 600
电弧喷涂	5 000 ~ 6 000	100 ~ 300

1.1.4 热喷涂工艺简介

1.1.4.1 火焰喷涂

1. 线材火焰喷涂

线材火焰喷涂是利用氧-燃气(一般为乙炔气)燃烧的热源,将连续、均匀送入火焰中的喷涂线材加热、熔融,再通过高压气体将其雾化成微粒状,直接喷射到预先处理过的工件表面,形成金属、合金或陶瓷层的工艺过程。其基本原理如图1-3所示。

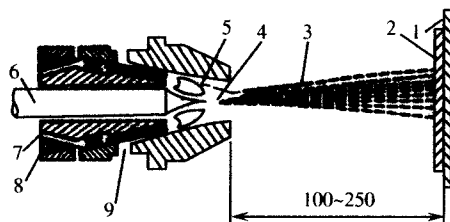


图 1-3 线材火焰喷涂基本原理图

1—基材；2—涂层；3—喷涂束流；4—熔融材料；5—燃烧气体；
6—线材或棒材；7—氧气；8—燃气；9—雾化气。

线材火焰喷涂的材料可以是丝状的各种金属、合金、柔性材料包覆的复合粉末线材。只要喷涂材料的熔点低于火焰温度,则送入喷枪的喷涂材料就能通过加热熔化、雾化、喷射形成喷涂涂层。目前线材火焰喷涂可以喷涂碳钢、不锈钢、镍合金、蒙乃尔合金、镍、铜及其合金、铝、锌及锌铝合金、镉、锡、铅、钼等金属线材及用柔性材料包覆的复合粉末材料等。压制成棒材的陶瓷材料可使用特殊的喷枪进行喷涂。

线材火焰喷涂目前已在碳素结构钢储罐的长效防护、机械零部件的修复及强化中得到了广泛应用。它是热喷涂技术中历史最久的一种方法。

2. 粉末火焰喷涂

它是利用燃气与助燃气燃烧(爆炸)产生的热量加热粉末态喷涂材料,使其达到熔融或软化状态,借助焰流动能和喷射加速气体,将粉末喷射到经预处理的基体表面,形成连续涂层的工艺过程。

根据燃烧火焰焰流速度及燃烧方式、喷涂材料的种类,其方法分类及特点见表1-2。

表 1-2 粉末火焰喷涂方法

方 法	普通粉末火焰喷涂	普通塑料粉末火焰喷涂	高速火焰喷涂	爆燃喷涂
火焰燃烧方式	喷嘴外燃烧	喷嘴外燃烧	燃烧室内燃烧	枪管内爆燃

(续)

方 法	普通粉末火焰喷涂	普通塑料粉末火焰喷涂	高速火焰喷涂	爆燃喷涂
焰流速度/(m/s)	50 ~ 200	50 ~ 200	1700	2000
火焰温度/℃	2000 ~ 3300	2000 ~ 3300	2800 ~ 3300	5000
使用燃气	乙炔、丙烷、氢气	乙炔、丙烷、液化石油气	丙烷、丙烯、乙炔、煤油	乙炔
特点	设备简单、轻便,操作简便,宜用于现场操作,可以喷涂熔点低于 2800℃ 以下的金属、合金及陶瓷粉末材料	设备简单,易操作,一次可以涂覆较厚的涂层,工件尺寸不受限制。缺点涂层平整性、均匀性较差	涂层致密,结合强度高,具有低温高速特点、非常适合喷涂 WC 材料,但不能喷涂高熔点陶瓷粉末	涂层非常致密,结合强度高,可以喷涂金属、合金、陶瓷等粉末材料,但设备笨重,喷涂时噪声大

1) 普通粉末火焰喷涂

普通粉末火焰喷涂是利用预混助燃气及燃气在喷嘴外燃烧产生的热能来加热粉末材料,依靠焰流的推力,将加热熔融的粉末喷射到预处理表面形成涂层的工艺过程。原理如图 1-4 所示。

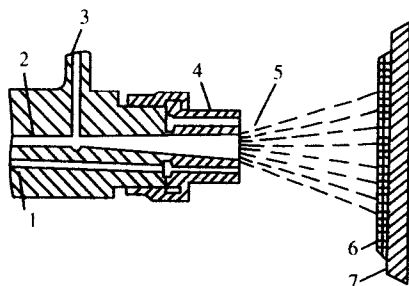


图 1-4 普通粉末火焰喷涂原理示意图

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

2) 塑料粉末火焰喷涂

塑料粉末火焰喷涂与其他热喷涂方法基本相似。但因为塑料(高分子聚合物)熔点(或软化点,分解温度)一般远低于金属或其他无机物。因此塑料粉末通过火焰加热喷涂形成涂层,一般都需对加热过程中的塑料粉末提供保护,图 1-5 和图 1-6 是两种不同位置送粉的塑料粉末火焰喷涂的示意图。外加的气幕通常是环形,使塑料粉末和火焰隔离,减少塑料粉末与高温区火焰的直接接触。避免塑料粉末的燃烧、分解。

塑料粉末火焰喷涂与其他喷涂方法不同之处是在喷涂过程中喷涂层已熔化成致密的涂层,厚度超过 0.3mm 之后,涂层成为无孔隙涂层,对提高钢铁容器的耐蚀性能有很好的效果。