

热喷涂科学与技术

The Science and Technology of Thermal Spray Coatings

孙家枢 郝荣亮 钟志勇 等著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

热喷涂科学与技术

孙家枢 郝荣亮 钟志勇 李益明 谭兴海 著

冶金工业出版社

2013

内 容 简 介

本书介绍了热喷涂技术的发展历程,论述了热喷涂科学技术基础,并分章节讨论了电弧喷涂、火焰喷涂、等离子喷涂、热喷涂材料、热喷涂功能材料、固态粒子喷涂(冷喷涂),讨论了其原理、组成、结构、性能、设备、工艺技术、应用与发展。

希望本书对从事热喷涂相关领域工业生产、涂层设计、材料设计、工艺设计、科学研究、教学培训科研人员以及大专院校的教师、学生、研究生有所裨益。

图书在版编目(CIP)数据

热喷涂科学与技术/孙家枢等著. —北京:冶金工业出版社, 2013. 10

ISBN 978-7-5024-6366-3

I. ①热… II. ①孙… III. ①热喷涂—教材
IV. ①TG174. 442

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第245764号

出版人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号, 邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 姜晓辉 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6366-3

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2013年10月第1版, 2013年10月第1次印刷

148mm×210mm; 13.125印张; 389千字; 407页

48.00元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街46号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)



目 录

1 热喷涂技术概述	1
1.1 热喷涂技术的发展	1
1.2 热喷涂材料工艺技术分类	7
1.3 热喷涂科学技术的主要学术会议与刊物	8
参考文献	13
2 热喷涂科学技术基础	15
2.1 喷涂粒子在气流中的加速和加热	15
2.1.1 喷涂粒子在气流中的加速	15
2.1.2 喷涂粒子在气流中的加热	17
2.2 涂层的形成	21
2.2.1 液滴垂直冲击固体表面连接贴片沉积的形成	21
2.2.2 喷涂时的贴片形成过程的时间尺度	22
2.2.3 贴片形貌	22
2.2.4 基体温度对喷涂粒子在基体表面连接贴片和贴片 间的结合（涂层致密度）的影响	23
2.2.5 粉末粒径对热喷涂时喷射粒子贴片形貌的 影响	24
2.2.6 贴片摊敷程度的标识	25
2.2.7 考虑熔化液滴的可压缩性	25
2.2.8 贴片液滴的冷却凝固	26
2.2.9 喷涂粒子的淬火应力	26
2.3 热喷涂涂层与基体的结合机制	27
2.4 热喷涂气体动力学基础	28
2.4.1 局域声速	28
2.4.2 绝热等熵过程	29

2.4.3	滞止态	30
2.4.4	压力波的传播及 Mach 数	31
2.4.5	Laval 喷管	32
2.4.6	与热喷涂相关的流体力学数	35
	参考文献	36
3	电弧喷涂	40
3.1	概述	40
3.2	电弧喷涂技术基础	42
3.2.1	电弧	42
3.2.2	电弧喷涂时金属丝极端部熔滴的脱离与雾化 喷射 - 双丝电弧喷涂模型	47
3.3	电弧喷涂设备	59
3.3.1	电弧喷涂电源系统	60
3.3.2	送丝系统	62
3.3.3	电弧喷涂枪	63
3.3.4	供气系统	66
3.4	工艺参数的调整及其对涂层质量的影响	67
3.4.1	电压 - 电流 - 送丝速度	67
3.4.2	雾化喷射气的种类	69
3.4.3	雾化喷射气的压力与流量	69
3.4.4	喷涂距离	70
3.4.5	喷涂材料对喷涂雾化熔滴粒子温度与速度的 影响	71
3.4.6	基体温度的影响	73
3.5	电弧喷涂技术与设备的新发展	73
3.5.1	高速电弧喷涂	73
3.5.2	大功率电弧喷涂设备	73
3.5.3	水下电弧喷涂	75
3.5.4	不熔化极电弧喷涂	75

3.5.5	内孔电弧喷涂	75
3.6	电弧喷涂技术的应用	76
3.6.1	防腐涂层	76
3.6.2	耐磨涂层	77
3.6.3	防滑涂层	77
3.6.4	其他功能涂层	77
	参考文献	78
4	火焰喷涂	82
4.1	火焰喷涂使用的燃料与燃烧	82
4.2	常规燃气-氧气火焰喷涂	86
4.2.1	线材火焰喷涂	88
4.2.2	棒材火焰喷涂	90
4.2.3	粉末火焰喷涂	90
4.2.4	自熔合金粉末火焰喷熔	92
4.3	高速氧-燃料火焰喷涂	94
4.3.1	HVOF 喷涂设备系统	96
4.3.2	HVOF 喷涂枪炬	97
4.3.3	温喷涂(两阶段 HVOF)枪炬 (Warm Spray (Two-Stage HVOF))	104
4.3.4	线材 HVOF 喷涂	106
4.3.5	内孔 HVOF 喷涂枪	106
4.3.6	HVOF 喷涂过程机制	106
4.3.7	按燃料分类 HVOF 喷涂枪的结构特点、送粉位置 及其参数与效率的比较	116
4.3.8	HVOF 喷涂的应用	118
4.4	爆炸喷涂	122
4.4.1	爆炸喷涂设备	123
4.4.2	爆炸喷涂工艺原理	127
4.4.3	爆炸喷涂涂层性能	128

4.4.4 爆炸喷涂的应用	133
参考文献	135
5 等离子喷涂	141
5.1 概述	141
5.1.1 直流电弧等离子喷涂	141
5.1.2 射频感应耦合等离子喷涂 (Inductively coupled R. F. Plasma Spray)	144
5.2 非转移弧直流等离子枪炬及等离子焰流的形成	145
5.2.1 等离子枪炬各组成部分及其功能	146
5.2.2 等离子焰流的形成	158
5.3 等离子焰流的特性	159
5.3.1 等离子枪炬内等离子焰流的物理特性	159
5.3.2 湍流等离子	163
5.3.3 直流电弧等离子喷涂所需使用的气体	166
5.4 直流电弧等离子喷涂设备与工艺	171
5.4.1 电源	172
5.4.2 控制系统	172
5.4.3 等离子喷涂枪炬	173
5.4.4 高热焰等离子喷涂系统	175
5.4.5 等离子喷涂工艺参数的选择	177
5.5 大气下直流电弧等离子喷涂枪炬的改进	180
5.5.1 多电极等离子喷涂枪	181
5.5.2 串联等离子枪	185
5.5.3 大功率内孔等离子喷涂枪	186
5.5.4 气体隧道等离子喷涂	186
5.6 层流等离子	188
5.6.1 概述	188
5.6.2 层流等离子流的特性	189
5.6.3 层流等离子流的应用	192

5.7 真空等离子喷涂和低压等离子喷涂	193
5.7.1 概述	193
5.7.2 低压仓内等离子焰流的物理学特性	194
5.7.3 低压仓内喷涂用等离子枪炬的喷嘴	196
5.7.4 低压仓内的等离子喷涂对涂层性能的影响	197
5.7.5 低压仓内的等离子技术应用的拓展	198
5.8 微束等离子喷涂	199
5.9 电磁加速等离子喷涂	200
5.9.1 概述	200
5.9.2 电磁等离子动力电弧束流发生器的结构及 原理	201
5.9.3 电磁加速等离子喷涂的应用	203
5.10 液稳等离子	204
5.10.1 液稳等离子弧枪炬的结构及其工作原理	204
5.10.2 液稳等离子弧枪内电弧稳定燃烧时电参数与 蒸汽质量流速率的关系及其对等离子焰流 特性的影响	205
5.10.3 气-液复合稳定等离子喷涂枪炬	208
5.11 感应耦合等离子	209
5.11.1 概述	209
5.11.2 感应耦合等离子体发生器系统及等离子炬 结构	210
5.11.3 感应耦合等离子发生器的工作原理、工作气体 及焰流的特性	211
5.11.4 超声速喷嘴对感应耦合等离子束流特性的 影响	213
5.11.5 感应耦合等离子设备系统	215
5.11.6 感应耦合离子的应用	216
5.12 微波等离子	218
5.13 等离子转移弧表面熔覆	219

5. 13. 1	概述	219
5. 13. 2	等离子转移弧熔覆设备	220
5. 13. 3	等离子转移弧熔覆的分类与应用	221
	参考文献	221
6	热喷涂材料	232
6. 1	热喷涂工艺对材料的一般要求	232
6. 2	热喷涂材料分类	233
6. 3	热喷涂用线材与棒材	233
6. 3. 1	金属线材与棒材	233
6. 3. 2	火焰喷涂用棒材	242
6. 4	热喷涂用粉末材料	242
6. 4. 1	热喷涂用粉末的主要特征指标及其测试方法	243
6. 4. 2	热喷涂用纯金属粉末	251
6. 4. 3	自黏结合金粉和自黏结合打底过渡层合金粉	254
6. 4. 4	自熔合金粉末	260
6. 4. 5	热喷涂用高合金钢粉末和一些铁基合金粉	273
6. 4. 6	热喷涂用 Ni - 基合金粉	276
6. 4. 7	用于热喷涂的铜基合金粉	280
6. 4. 8	用于热喷涂的铝基合金粉	281
6. 4. 9	用于热喷涂的钴基合金粉	281
6. 4. 10	用于热喷涂的碳化物金属陶瓷粉	283
6. 4. 11	硼化物及硼化物金属陶瓷	292
6. 4. 12	金属硅化物及硅化物合金	293
6. 4. 13	金属氮化物及氮化物金属陶瓷	294
6. 4. 14	其他热喷涂用金属陶瓷	295
6. 4. 15	玻璃粉末	296
6. 4. 16	喷涂用氧化物陶瓷	296
6. 4. 17	间隙控制可磨密封涂层材料	313
6. 4. 18	准晶合金	316

参考文献	318
7 热喷涂功能涂层材料、工艺、特性与应用	326
7.1 热喷涂塑料涂层	326
7.1.1 聚醚醚酮	327
7.1.2 塑料与金属或陶瓷粉末复合涂层	328
7.2 热障涂层	329
7.2.1 概述	329
7.2.2 结合打底层	330
7.2.3 热障涂层系统的陶瓷面层	333
7.2.4 热障涂层系统在高温长时工作的组织结构与性能变化	334
7.2.5 热障涂层的介质氧化	334
7.2.6 热障涂层系统的热生长氧化物 (TGO) 问题	335
7.2.7 致密纵向微裂纹 (DVC) 法	336
7.2.8 热障涂层的介质腐蚀	336
7.2.9 热障涂层系统的技术进步	337
7.3 生物医学功能涂层	342
7.3.1 羟基磷灰石生物活性涂层	342
7.3.2 有元素取代和掺杂的 HA 的涂层	344
7.3.3 Nano - 结构的影响	345
7.3.4 TiO ₂ 涂层	345
7.3.5 悬浮液等离子喷涂制备 HA 涂层	345
7.3.6 HVOF 喷涂生物功能涂层	346
7.3.7 氧化锆及其改性涂层	346
7.3.8 C/C 复合材料基体上等离子喷涂 HA 涂层	347
7.3.9 在医用聚合物基体表面喷涂 HA 涂层	347
7.4 热喷涂技术用于制作固体氧化物燃料电池及其所需相关材料	348
7.4.1 固体氧化物燃料电池的结构与工作原理	350

7.4.2	用热喷涂材料工艺技术制作固体氧化物燃料电池的历史	350
7.4.3	用热喷涂技术制作固体氧化物燃料电池使用的材料与工艺	350
	参考文献	356
8	固态粒子喷涂——冷喷涂	365
8.1	概述	365
8.2	喷射固体粒子对基体表面的冲击、冷喷涂的临界速度与涂层形成机理	367
8.2.1	喷射固体粒子冲击基体表面时的几种情况	367
8.2.2	冷喷涂时喷射粒子在喷射过程中和冲击基体表面时的物理化学反应变化过程	369
8.2.3	冷喷涂时的临界速度及其与材料特性的关系	373
8.2.4	冷喷涂机理：涂层的形成和沉积效率	375
8.2.5	冷喷涂弛豫（诱导）时间：基体表面被喷涂粒子的冲击活化	379
8.3	工艺参数的影响	379
8.3.1	工艺气体的影响	379
8.3.2	工件移动速度的影响	381
8.3.3	粉末粒径对冷喷涂临界速度的影响	382
8.4	冷喷涂设备	383
8.4.1	冷喷涂设备的组成	383
8.4.2	冷喷涂枪的喷嘴	383
8.4.3	高压冷喷涂和低压冷喷涂	385
8.4.4	冷喷涂设备系统	387
8.4.5	脉冲冷气动力喷涂	387
8.5	冷喷涂应用	388
8.5.1	用冷喷涂制作金属基复合材料（MMC）涂层	389

8.5.2 金属-金属复合材料涂层	390
8.5.3 制作纳米晶结构涂层	390
8.5.4 在金属基体上喷涂陶瓷涂层	391
8.5.5 内孔喷涂	391
8.5.6 在电子工业领域的应用	391
8.5.7 生物医学材料涂层	392
参考文献	393
术语索引	399
后 记	406

1 热喷涂技术概述

热喷涂，按国家标准 GB/T 18719—2002（符合国际标准 ISO 14917: 1999 Thermal spraying — Terminology, classification, Projection thermique — Terminologie, classification）对这一术语的定义是：“在喷涂枪内或外将喷涂材料加热到塑性或熔化状态，然后喷射于经预处理的基体表面上，基体保持未熔状态，形成涂层的方法”。

1.1 热喷涂技术的发展

早在一个世纪前的 1909 年，瑞士 Zurich 附近 Hongg 的青年发明家 Max Ulrich Schoop 实验了输送两根金属丝产生电弧，实现锌金属喷涂，装置见图 1-1。1911 年 1 月 26 日，Max Ulrich Schoop 注册了有关改进金属涂层的方法的专利（United Kingdom Patent 5762）。1911 年 9 月 23 日，Max Ulrich Schoop 又申请了有关在表面沉积金属和金属化合物的改进工艺的专利，1912 年 9 月 23 日获得批准（United Kingdom Patent 21, 066 A. D. 1911）。该专利涉及以高压高速气流喷射固态金属和金属氧化物粒子在无孔的表面（表面没有黏结剂）形成涂层的方法。一系列论著认为这是涉及热喷涂技术早期的几项专利。

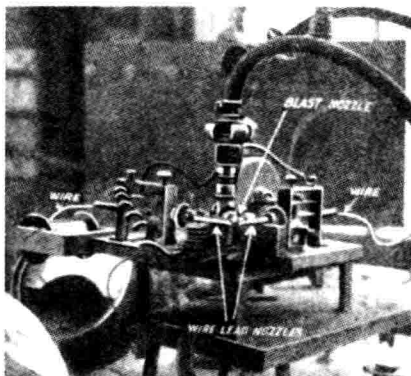


图 1-1 Max Ulrich Schoop 的第一台实验电操作金属喷涂装置（1914 年）^[3]

1913年,《The Ironmonger》相继刊发了“用 Schoop 喷涂工艺镀锌”和“Schoop 喷涂工艺”两篇文章。

1913年,瑞士的 I. E. Morf 申请了有关可熔融物质沉积涂层工艺与应用的专利 (U. K. Patent No. 25123 A. D., 1913)。专利涉及一种喷涂枪 (见图 1-2), 氢气和氧气通过各自管路以一定的比例输送到喷嘴部位燃烧形成高温火焰, 将通过滚轮输送的可熔融物质 (包括金属、玻璃等) 线材或棒材端头熔化、雾化, 喷射到基体表面形成涂层的工艺方法。这是线材火焰喷涂的早期发明与应用。

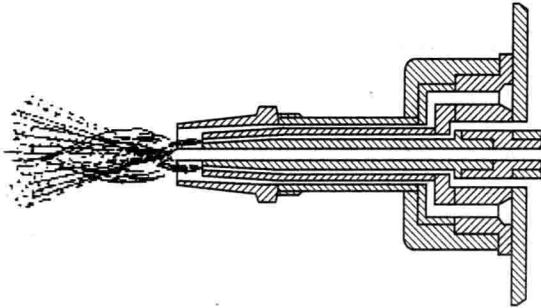


图 1-2 I. E. Morf 发明的火焰喷涂装置示意图

1914年6月8日,德国 (Kingdom of Prussia) 工程师 Georg Stolle 申请了有关制作金属涂层的设备的专利,1918年4月获批准 (U. S. Patent 1 262 134)。涉及熔融金属被注入到仓喷射形成涂层的装置和一种以两碳极间形成的电弧熔化送进的金属棒或丝雾化喷射沉积形成涂层。

1914年11月4日, I. E. Morf 注册了有关改进应用涂层工艺或可熔物质沉积工艺的专利 (UK 25132)。R. K. Morcom 的论文“Metal Spraying”发表在 J. Inst. of Metals 21^[2] (1914) 116 ~ 124。此后的 1915 ~ 1920 年,火焰喷涂逐步得到工业应用。

1915年3月30日, Max Ulrich Schoop 申请的有关喷涂熔融金属和其他可熔材料的装置的专利获得批准。

1922年1月13日, Max Ulrich Schoop 又申请了有关制作玻璃、石英、金属涂层的装置的专利,1927年2月批准 (U. S. Patent 1 617

166)。该专利涉及氢气和氧气火焰喷涂上述材料粉末的装置（包括枪炬、供气、压力送粉系统等）。

1921年，以电弧加热金属至熔化、压缩空气喷吹金属液滴沉积到基体形成涂层的电弧喷涂设备实现商业化生产。在随后的20世纪20~40年代的热喷涂技术，主要是氧-乙炔火焰喷涂和电弧喷涂，作为金属结构的耐腐蚀防护涂层制作和机械零件修复的工艺技术应用于各工业领域。其间，热喷涂材料和热喷涂设备也都得到了相应的发展。这可以被认为是热喷涂技术发展的第一阶段。

在这一阶段，毕业于美国加州理工的 Rea Axline 于1933年在美国的新泽西州创建了只有5名雇员（其中包括来自加州理工的 George Lufkin 和 Herb Ingham）的 Metallizing Engineering Company，应用并发展了 Schoop 的工艺，以线材喷涂设备从事机械零部件的防腐蚀和简单的喷涂修复。后改名为 METCO INCORPORATED。1938年开发了有较高喷涂率的 Type - E Gun 线材喷涂枪，可喷涂线径为 3.2mm 的线材。还研发了 Metcoloy[®] 1 和 Metcoloy[®] 2 两种不锈钢喷涂线材。后来，METCO 公司成为在热喷涂领域有重要影响的企业。

到了20世纪50年代，随着科学技术、特别是航空航天技术的发展，对耐热材料及其涂层的需求急速增长，促进了热喷涂技术的发展。1952年，美国的 R. M. Poorman, H. B. Sargent, H. Lamprey 提出爆炸喷涂 (D-Gun)，并申请专利。当时，申报专利的名称是“利用爆炸波喷涂和其他目的的方法和装置”，于1955年8月取得美国专利。当时，该项专利属于美国联合碳化物公司（当时的名称是 Union Carbide and Carbon Corporation）。在此基础上，美国联合碳化物公司的 Linde Division—涂层服务开发出 D-GunTM 喷枪与涂层，用 D-GunTM 喷涂系统制备的碳化物金属陶瓷涂层成功地应用于航空工业和核工业。后该项技术归属于 Praxair 表面技术公司 (Praxair S. T. Inc.)。应当指出的是，苏联的科学家也开发了多种爆炸喷涂设备与相应的工艺技术与涂层。

最初提出等离子喷涂的要追溯到1939年，Reinecke 介绍了将粉末送入等离子弧中加热并被等离子弧束流携带加速喷射到基体表面形成涂层的工艺。1957年1月，G. M. Giannini, A. C. Ducati 等人的“等

离子束的设备与方法”的专利被接受 (US 2922869); 1958 年 11 月, M. L. Thorpe 的“等离子焰流发生器”的专利被接受 (US 2960594)。等离子喷涂的出现, 促进了陶瓷涂层和一系列功能涂层的发展。到了 20 世纪 70 年代开发了真空仓中的等离子喷涂 (VPS, Muechlberger, 1973), 以及低压仓中的等离子喷涂 (LPPS), 使一系列高性能功能涂层的喷涂成为可能。从 20 世纪 60 年代等离子喷涂即在航空航天工业得到应用, 并成为制作航空发动机热障涂层的主要工艺。

进入 20 世纪 80 年代, 在美国又开发了高速氧 - 燃料喷涂 (HVOF Spray)。1982 年, 美国 SKS 公司的 James A Browning 研制了第一台 HVOF 系统, 随后 Deloro Stellite 公司将其商品化, 并定名为 Jet Kote[®]。这种燃料和氧气在枪炬燃烧仓内燃烧, 燃烧气流经 Laval 喷嘴喷出的喷涂枪, 燃气射流速度可达 2000m/s, 携带的喷涂粒子速度也可达 600m/s 以上, 甚至 1000m/s, 使热喷涂涂层的结合强度、硬度、致密性和耐磨性都得到改善。特别是用于喷涂 WC/Co 金属陶瓷涂层, 与等离子喷涂层相比, 具有更高的致密度、硬度、结合强度和耐磨性, 得到广泛的认可。各国研究机构和厂商纷纷对超音速火焰喷涂技术进行研究和开发, 到 20 世纪 80 年代末 90 年代初, 先后有多种高速火焰喷涂系统研制成功, 如 Top - Gun、Diamond - Jet、JP - 5000、HP JP - 8000, CDS、GTV HVCW W1000 Gun (用于线材的 HVOF 喷涂) 等多种 HVOF 喷涂系统和 HVAF (High - Velocity Air Fuel) 喷涂系统投入市场。如今, HVOF、HVAF 喷涂已广泛用于金属合金、金属陶瓷、陶瓷涂层的喷涂。近十年来更被用于纳米结构粉体的喷涂, 制作高性能的纳米结构涂层。目前, HVOF、HVAF 喷涂在发达国家已占热喷涂技术市场近 40% 的份额。

20 世纪 80 年代中期, 苏联的理论与应用力学研究所的 P. Alkchimov, A. N. Papyrin, V. P. Dosarev 等发明了冷喷涂, 后来在美国注册了专利 (US Patent 5302414)。他们在冷喷涂的理论与实践上开展了大量的研究工作, 包括: 喷射流的二维气体动力学模型、气体与粒子的热和动量的传递、粒子的冲击和变形理论、涂层显微组织的形成等, 且已有诸多应用。随着苏联的解体, 一些学者来到国外, 这一技术在一些国家得到发展。目前, 已有应用效果良好的设备与工艺

技术在工业生产中得到应用。

20 世纪 50 年代到 80 ~ 90 年代初期, 是热喷涂技术大发展的年代, 各种喷涂技术相继出现并日臻完善, 涂层材料也有了很大的拓展, 是热喷涂技术发展的第二阶段。图 1-3 给出从 1960 ~ 1994 年热喷涂技术领域美国每年公布的专利数, 看到进入 20 世纪 80 年代后, 热喷涂技术领域公布专利数量逐年增加的趋势。

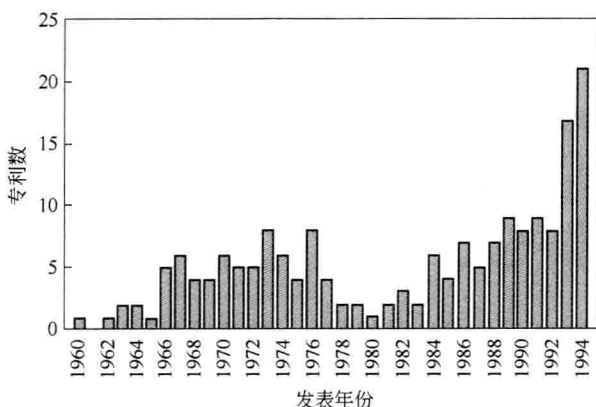


图 1-3 美国从 1960 ~ 1994 年热喷涂技术领域每年公布专利数量^[7]

20 世纪 90 年代至 21 世纪, 高新技术的发展、环境与资源、可持续发展的要求, 进一步促进了热喷涂技术的设备、材料、工艺、过程监测与控制水平的提高和基础研究的深入, 热喷涂工艺的可靠性大大提高。2004 年, 热喷涂的全球市场已达 48 亿欧元 (P. Fauchars et al., Surface coat. Tech. 2006, 201: 1908 ~ 1921)。在中国, 2005 年热喷涂产值达 21 亿元人民币 (2002 年为 12 亿元), 占国民经济 GDP 总值的 0.0056%^[5]。

在热喷涂工艺技术的发展进程中, 减少喷涂过程中喷涂材料粒子的烧蚀与氧化、提高涂层与基体的结合强度, 提高沉积效率, 一直是热喷涂技术发展追求的目标。热喷涂工艺技术发展的总体趋势是, 从较高的温度向较低的温度、较高的速度方向发展。图 1-4 给出了各种热喷涂工艺相应的温度和速度。