[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 4/12
B05B 7/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196816.0

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156597C

[22] 申请日 1997.6.27 [21] 申请号 97196816.0
[30] 优先权
[32] 1996. 6.28 [33] ZA [31] 96/5518
[32] 1996. 6.28 [33] ZA [31] 96/5519
[86] 国际申请 PCT/GB1997/001723 1997.6.27
[87] 国际公布 WO1998/000574 英 1998.1.8
[85] 进入国家阶段日期 1999.1.27
[71] 专利权人 迈托斯普瑞国际公司
地址 南非因达斯佐亚
[72] 发明人 M·W·塞茨
审查员 张群锋

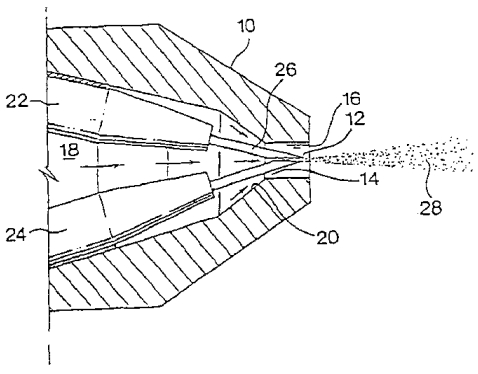
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 热喷涂方法及设备

[57] 摘要

本发明提供了一种金属热喷涂方法，该方法涉及通过在氮气存在下雾化钛丝而制备含氮化钛的涂层。本发明的设备包括一个含有管形颈部的喷嘴，并且喷嘴内含有能把喷涂材料金属丝导向颈部内一个交点的喷涂材料导丝管。电流流过金属丝从而在颈部内产生电弧，压缩富氮气体流过颈部从而喷射出用来涂敷一个基体的雾化熔粒。在该方法的一个变型中，喷涂材料金属丝之一由能改善涂层韧性的粘结金属组成。



ISSN1008-4274

1. 一种在基体上制备涂层的方法，该方法包括以下步骤:

--把至少两根喷涂材料电极（26），其中至少一根是钛丝的形式，向喷嘴（10）颈部（12）内的一个交点送进;

--在交点处的喷涂材料电极之间产生电弧;

--把富氮气体供给到喷嘴的颈部从而从颈部喷射细微雾化颗粒（28）;

--把雾化颗粒喷涂到一个基体上以便在基体上形成含氮化钛的涂层;

该方法的特征在于供给气体的压力足以在颈部（12）内形成气体扼流，并且在通过电弧快速加热后从喷嘴喷射含细微雾化颗粒的超音速气流。

2. 根据权利要求1的方法，其中富氮气体是空气，并且该涂层另外含有钛的氧化物和碳化物。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中该涂层另外含有钛金属。

4. 根据权利要求3的方法，其中该涂层含有2%～5%的钛金属。

5. 根据权利要求1的方法，其中所说的至少两根喷涂材料电极中的一根电极由选择的具有作为涂层内氮化钛的粘结相的适宜性能的一种金属组成。

6. 根据权利要求5的方法，其中所述金属是镍。

7. 根据权利要求1的方法，该方法包括对涂层涂敷一层密封剂的保护层的步骤。

8. 根据权利要求7的方法，其中密封剂保护层由酚醛树脂组成。

9. 根据权利要求7或8的方法，其中密封剂在其涂敷过程中浸渍到涂层内的微裂纹中。

10. 一种热喷涂设备，包括:

---一个喷嘴（10），它具有含入口（14）和出口（16）的颈部（12）和沿颈部轴向的一条气流通路，以便压缩气体能供给到入口;

--至少安装有第一导丝管和第二导丝管（22，24），以便通过入口把各自的喷涂材料电极（26）向颈部内的一个交点送进；

---一个与这些喷涂材料电极相连从而在颈部在这些喷涂材料电极之间产生电弧的电源；

---一个向颈部供给空气的压缩空气源，其特征在于供给气体的压力足以在颈部内形成气体扼流，并且在使用时通过电弧快速加热后从喷嘴喷射含细微雾化颗粒的超音速气流。

11. 根据权利要求10的热喷涂设备，其中所供给的压缩空气的压力足以在颈部内形成压力约200kPa的扼流压力。

12. 根据权利要求10或11的热喷涂设备，其中该电源产生的电弧电流在180A～200A范围内。

13. 根据权利要求10的热喷涂设备，其中该颈部由包围两根喷涂材料电极的交点的一个管形孔组成。

14. 根据权利要求13的热喷涂设备，其中颈部的直径沿其长度方向恒定。

15. 根据权利要求13或14的热喷涂设备，其中颈部的长度大约等于其直径。

16. 根据权利要求10的热喷涂设备，其中所述交点在沿颈部长度方向的中点和颈部外端之间。

17. 根据权利要求10的热喷涂设备，其中该喷嘴在颈部内侧具有一个腔，该腔内壁的平均内径比颈部内径大几倍，并且该腔向颈部里端成锥度收缩。

18. 根据权利要求17的热喷涂设备，其中该腔的内壁以约45°的角度与颈部里端相连。

热喷涂方法及设备

本发明涉及一种用于在基体上制备硬质涂层的热喷涂方法以及在基体上制备金属涂层或者金属陶瓷涂层所用的热喷涂设备。

工业上利用金属电弧喷涂通过在喷涂材料电极之间产生电弧以在基体上制备涂层。熔融喷涂材料被一种雾化气流分散成为细微的熔粒。这些熔粒被该气流喷射到要涂敷的基体上。熔粒的细度尤其取决于雾化气流的速度。

本发明的目的在于提供一种用于制备具有所需性能的硬质涂层的热喷涂方法，并提供所用的热喷涂设备。

根据本发明的第一个方面，在基体上制备涂层的方法包括下列步骤:

--供给一种含钛喷涂材料;

--在氮气存在下雾化该喷涂材料; 以及

--把雾化材料喷涂到基体上以便在基体上形成含氮化钛的涂层。

该涂层可另外含有钛的氧化物和碳化物。

喷涂材料优选地通过在至少两根喷涂材料电极之间产生电弧而雾化。

优选地，喷涂材料电极的至少一根是钛丝，该钛丝向喷涂材料电极之间产生电弧处的交点送进。

该交点优选地位于一个喷嘴的颈部，该方法的步骤包括向喷嘴颈部供给压缩富氮气体以促进从该处喷射雾化颗粒。

供给到喷嘴颈部的气体压力优选地足以在颈部形成气体扼流。

气体典型地为空气。

至少一根喷涂材料电极可以是一种金属丝，该金属丝由精心选择的具有作为碳化钛的粘结相的适宜性能的一种金属例如镍组成。

更具体地，本发明提供一种在基体上制备涂层的方法，该方法包括

以下步骤:

--把至少两根喷涂材料电极（26），其中至少一根是钛丝的形式，向喷嘴（10）颈部（12）内的一个交点送进;

--在交点处的喷涂材料电极之间产生电弧;

--把富氮气体供给到喷嘴的颈部从而从颈部喷射细微雾化颗粒（28）;

--把雾化颗粒喷涂到一个基体上以便在基体上形成含氮化钛的涂层;

该方法的特征在于供给气体的压力足以在颈部（12）内形成气体扼流，并且在通过电弧快速加热后从喷嘴喷射含细微雾化颗粒的超音速气流。

根据本发明的第二个方面，提供了一种包含下述部分的热喷涂设备:

---一个喷嘴，它具有含出口和入口的颈部;

--至少安装有第一导丝管和第二导丝管以便通过入口把各自的喷涂材料金属丝向颈部的一个交点送进，从而当这些金属丝连接电源时能在颈部金属丝之间产生电弧，生成熔粒从出口喷射。

该颈部可由基本包围两根喷涂材料金属丝的交点的一个管形孔组成。

颈部的直径优选地沿其长度方向基本恒定。

颈部的长度优选地大约等于其直径。

优选地，该交点在沿颈部长度方向的中点附近的某点和颈部外端之间。

该喷嘴优选地限定了一条沿颈部轴向的气流通路，从而压缩气体可供给到喷涂材料金属丝之间的入口以便促进从出口喷射熔粒。

该喷嘴在颈部里侧可具有一个腔，该腔内壁的平均内径比颈部内径大几倍，并且该腔向颈部里端成锥度收缩。

该腔的内壁优选地以约45°的角度与颈部里端相连。

更具体地，本发明提供一种热喷涂设备，包括:

---一个喷嘴（10），它具有含入口（14）和出口（16）的颈部（12）和沿颈部轴向的一条气流通路，以便压缩气体能供给到入口；

--至少安装有第一导丝管和第二导丝管（22，24），以便通过入口把各自的喷涂材料电极（26）向颈部内的一个交点送进；

---一个与这些喷涂材料电极相连从而在颈部在这些喷涂材料电极之间产生电弧的电源；

---一个向颈部供给空气的压缩空气源，其特征在于供给气体的压力足以在颈部内形成气体扼流，并且在使用时通过电弧快速加热后从喷嘴喷射含细微雾化颗粒的超音速气流。

附图说明：

图1是根据本发明的一个喷枪前部的分解示意图；

图2是喷枪喷嘴的断面侧视图；

图3a是根据现有技术电弧喷枪制备的涂层的照片；

图3b是根据本发明设备制备的涂层照片。

在根据本发明的方法中，利用一个高速热喷涂喷枪在氮气存在下雾化含钛喷涂材料以得到含氮化钛的颗粒，这些颗粒然后喷射到要涂敷的基体上。

根据本发明的设备是这种喷枪的一个组成部分，该设备把两根或者两根以上的喷涂材料金属丝穿过适宜的导丝管向一个交点送进。一个适宜的高电流流过金属丝，在交点处产生电弧。一个空气气流雾化该喷涂材料，然后该雾化喷涂材料喷射到基体上。

在这种类型的传统喷枪中，该喷涂材料金属丝穿过喷嘴送进，从而造成它们的交点在喷嘴端部以外。喷嘴喷射的雾化空气气流把熔粒射向气流内的基体。

在本发明中，喷涂材料金属丝的交点在喷嘴颈部之内而不是在喷嘴外面。在颈部内部产生电弧具有在喷嘴内产生超音速气流的效果，否则达不到这种效果。这种超高流速可造成喷涂材料熔粒的超细雾化以及当颗粒喷向基体时颗粒速度极高。

参见图1和图2，根据本发明的高速喷枪包含一个具有颈部12的喷嘴10，颈部12的形状是具有入口14和出口16的管形孔。在原型设备中，颈部的长度和直径约等于8mm，并且颈部的直径沿其长度方向恒定。喷嘴内部有一个腔18，该腔的平均内径比颈部12的内径大好几倍并且形状一般为平截头锥体。在毗连颈部12入口14的该腔端部处，该腔的内壁20向内侧更陡地倾斜并且以约45°的角度与颈部内端相连。

喷嘴内部有一对喷涂材料导丝管22和24，它们互相斜向对方并被安装紧靠在腔18的内表面。

丝状喷涂材料26（在本发明的基本方法中为钛丝）通过一个送丝装置（未画出）纵向送进穿过导丝管22和24，从而该两根金属丝向喷嘴颈部12轴线上的、位于沿颈部长度方向的中点附近某点和颈部外端之间的一个交点汇集。所选的颈部尺寸应能使该两根喷涂材料金属丝之间产生的电弧基本位于颈部12之内。

图1中，喷涂材料导丝管之间的夹角约为30°，但更大的角度例如60°可使喷涂材料金属丝之间有令人满意的更小的有效交点。

在操作中，压缩空气（或者另一种富氮气体）压入喷枪的头部内，调整空气压力和流量以便使颈部12内的气流是音速气流（即扼流）或者很接近于扼流。电流流过喷涂材料金属丝以便在金属丝之间产生电弧，从而使穿过喷嘴颈部的空气或气体被电弧基本上瞬间加热到4000～5000°C。气体的这种快速加热可以把气体加速到很高的速度，从而从出口16以细射流28的形式喷射空气和喷涂材料熔粒。

在该设备的一个原型中，用一个稳压电源向喷涂材料金属丝之间施加35V的电压，所产生的电弧电流在180A～200A范围内。喷涂材料金属丝的送丝速率为3m/min。供给的压缩空气压力为600kPa，在腔18内产生的气压为约400 kPa。对于如上所述所给的颈部形状和尺寸，颈部12内的扼流压力为约200 kPa。

所选择的喷涂材料金属丝的组成应能制备所需物理化学性能的涂层。例如，在基体上制备不锈钢涂层可以使用直径为1.6mm的316不锈钢丝。

由于气流速度极高，颗粒被超细雾化，从而改善了涂层的性能。另外，由于气流速度极高，气流能较好聚焦并且所生成的涂层很致密。

图3a和图3b给出了分别用传统电弧喷枪和本发明的上述设备所制备的涂层之间的差别。现有技术设备所制备的涂层的组织较疏松，而利用本发明设备制备的涂层更精细、气孔更少。

在利用钛作为喷涂材料的情况下，据认为电弧具有电离穿过喷嘴颈部的空气内的氮气（和其它元素）的作用，使氮离子和钛金属熔粒之间发生反应。这导致大量的钛金属与氮发生反应生成氮化钛。另外，预计也生成了氧化钛和碳化钛。由于喷枪所产生的细微雾化作用，相对较大百分比的雾化钛金属与氮发生反应，结果涂层材料内的氮化钛的百分比较高。

现已发现，该方法所制备的涂层含有约2%～5%百分比的初始钛金属，它具有作为氮化钛颗粒粘结相的作用并且提高了涂层的韧性、降低了涂层脆性。试验表明涂层较硬，其维氏硬度Hv约为1100。

上述涂层的典型化学计量式为$Ti_{1.0}N_{0.94}O_{0.08}$，是一种含有少量氧的氮化钛化合物。

为了使根据本发明所制备的涂层在仍保留极硬氮化钛的性能的同时提高其韧性，可以在涂层内加入一种其性能可用作粘结相的金属。通过用所选粘结金属例如镍的金属丝替代一根钛喷涂材料金属丝可以很方便地达到这种目的。从而通过电弧喷涂过程使该粘结金属与沉积的氮化钛相混合，制备出含有例如48%氮化钛、其余是作为氮化钛基质内粘结相的该金属的一种复合材料涂层。这两根喷涂材料金属丝的直径不需完全相同，从而根据特定用途的要求可改变金属粘结相与氮化钛之间的百分比。

根据本发明的方法的一个特殊优点是该方法能制备比现有技术方法厚得多的涂层。可以制备厚度0.5mm以上的涂层。由于氮化钛是化学惰性的，因而本发明方法尤其用于涂敷要经受腐蚀性或侵蚀性环境的基体，例如螺旋桨或涡轮机叶片。另外由于氮化钛的化学惰性和生物相容性，预计本方法可用于涂敷医用植入体。此外本方法制备的涂层具有引

人注意的金黄色。

现已发现，当在高放大倍数下观察时，在涂层或沉积层内的每个喷涂颗粒中出现了大量的极小收缩裂纹（在0.5μm的数量级）。为了改善涂层的耐腐蚀性能，可以在喷涂后对涂层例如通过涂刷涂敷一层保护层例如酚醛树脂保护层。由于氮化钛涂层内微裂纹数量很多并且分散均匀，因而在其上涂敷一薄层保护层尤其有效，从而保护剂有效地浸渍到涂层内部使其密封。这样由于保护剂包含在涂层基质内部，故涂层内的保护剂可避免机械损伤，从而确保它在很长一段时间内有效。

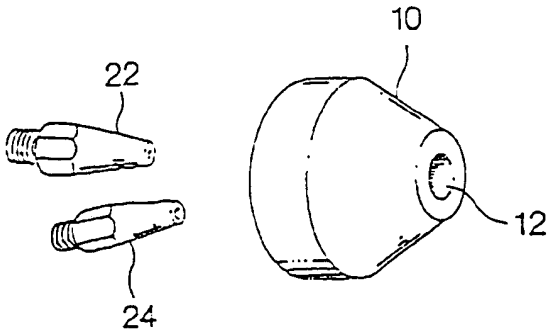


图 1

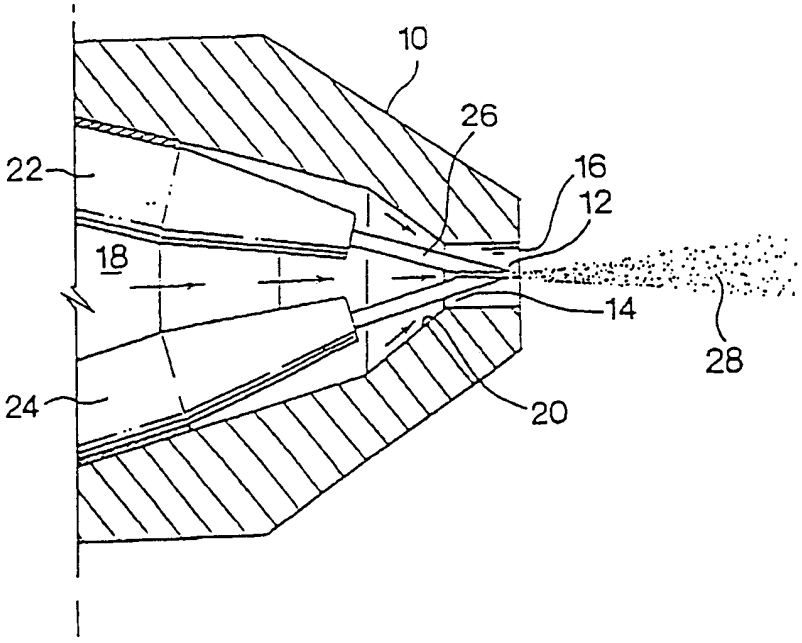


图 2



图 3A

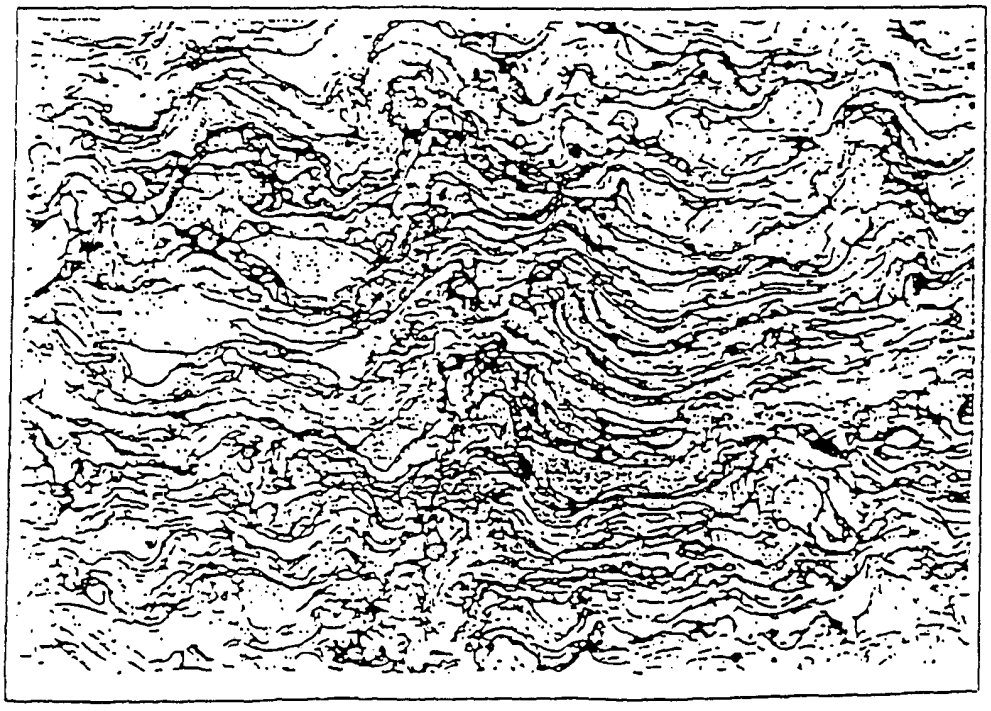


图 3B