[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1070131A

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105630.3

[51] Int.Cl[5]

B05B 7/22

[43] 公开日 1993年3月24日

[22]申请日 92.7.9

[30]优先权

[32]91.7.9 [33]US [31]727,511

[71]申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 Z·茹雷克基 小E·A·海多克

J·G·诺恩 R·B·施旺

K·R·伯杰

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

B05D 1/08 B05D 3/00

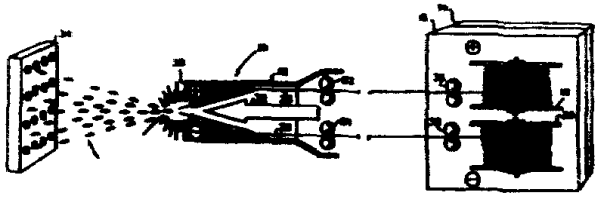
C25D 5/00

说明书页数: 22 附图页数: 2

[54]发明名称 氮化钛耐磨涂层及其喷涂方法

[57]摘要

遭到磨损和腐蚀的表面可通过涂覆一种复合涂层而增加其使用寿命。本发明的涂覆方法是通过电弧热喷涂方法进行的，在电弧喷涂枪中使用至少一根钛进给线(可任选预氮化的)，第二根线为一种不同的金属、金属合金、陶瓷或金属间化合物和氮气。



权　利　要　求　书

1. 一种提高基质耐腐蚀和耐机械磨损能力的方法，包括下列步骤:

使所述基质暴露于一支电弧热喷涂枪的喷出流中，在所述喷涂枪中使用两根导线，一根是钛，另一根选自包括铁金属、铁金属合金、除钛外的非铁金属、非铁金属合金、陶瓷、金属间化合物、芯焊线以及它们的组合物，并以氮气为雾化／推进气，从而由第二导线形成的嵌入基体的氮化钛颗粒涂层产生在所述基质上。

2. 按照权利要求 1 的方法，　其中所述涂层的厚度为至少0.001 英寸。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中操作电弧热喷涂枪产生的含有Ti 颗粒的涂层，其钛对氮的比率为 1 至2 之间。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中所述电弧热喷涂枪的操作电流为 100～400 安。

5. 按照权利要求 1 的方法，其中从电弧热喷涂枪到所述基质的距离为可防止所述基质过热的最小间距。

6. 按照权利要求 4 的方法，其中所述间距为 3～8 英寸。

7. 按照权利要求 1 的方法，其中所述钛线在氮气中退火，将该钛线中的氮含量至少增加到500ppm。

8. 按照权利要求 1 的方法，　其中所述涂层是沉积于所述基质上之后，在氮气氛中进行热处理的。

9. 按照权利要求 1 的方法，其中所述基质选自金属、陶瓷、碳、石墨、塑料和碳／石墨复合材料。

氮化钛耐磨涂层及其喷涂方法

本发明涉及在使用中通常受到机械磨损的工业制品，诸如粉碎机的筛板，和延长这类制品使用寿命的方法。

在世界上的各个工业部门，许多机械装置在其正常的使用过程中，受到由磨蚀、剥蚀和／或腐蚀引起的磨损作用。工业界花费了极大的费用，对在不起化学作用和腐蚀性工作环境下，由于过度磨损而过早报废的元件进行替换。许多元件如果用较硬的耐腐蚀材料制造，其使用寿命可以长一些，但是，这样的做法却经常由于花费过高而受到阻碍，这是因为花费的高低正是成功与失败之间的区别所在。

许多方法都可以用于在工业元件上进行表面硬化或喷镀耐腐蚀和磨损的材料。最老的已知方法是扩散处理、氮化和碳化铁基材料。使用这样技术的缺点是，这样的技术需对元件进行升温。对元件进行升温除去与能量和操作时间相伴随的高花费外，还可能引起元件的尺寸变化和机械性能的损失，使得元件不适于使用，并且／或在表面处理后，还需要一个进一步的热处理工序，以及一个随后进行的清理工序。

电镀，通常用于产生硬的铬或镍镀层。它涉及将欲电镀的元件清理到很高的洁净程度，并需使用有毒的溶液。而这样的溶液当以保证环境安全的方式处理时，需花费很高的费用。

化学和物理的蒸汽喷涂涂层需要很高的投资，很高的加工费用，并且只限于很薄的涂层和小元件。

在可以用于不受元件尺寸和涂层厚度限制、对元件进行喷涂的热喷涂方法中，火焰喷涂经常生成一种带有氧化物杂质的多孔涂层。

等离子喷涂，特别是如果在一个真空或大气室中进行，将会产生

一层致密均匀的涂层，但其费用昂贵，因此在使用上受到了限制。

高速爆涂枪可以在基体上喷涂致密的陶瓷涂层，但这样的设备、喂料粉末和加工过程都是非常昂贵的。

使用惰性气体的电弧喷涂可以产生致密均匀的涂层，这种涂层可以很好地粘结到各种基体材料上。不需高焓火焰的电弧喷涂氮化钛与高热量输出、能够破坏或改变基体材料的等离子和火焰喷涂工艺相比，是一种冷喷涂工艺。并且，它的设备投资、运行费用比等离子高速喷涂方法的一半还少，比化学蒸汽喷涂法的小大约一个数量级。在本发明公开的电弧喷涂氮化钛型涂层的工艺中，欲喷涂表面除了喷砂外，不需作任何特别的准备。

对于一个在使用中通常受到磨蚀、剥蚀和／或腐蚀作用的元件，为了延长其磨损寿命，可以通过电弧热喷涂工艺，用氮气作为推进（雾化）气体、用钛金属线作为进料材料，在该元件上喷涂一层氮化钛涂层。并且，由一条已预氮化处理过的钛线所产生的涂层在硬度和耐磨方面都超过如果使用未预氮化处理的钛线对基体进行喷涂而得到的涂层。

本发明包括使用两种不同的金属线材进行氮气电弧喷涂所得到的涂层，但这两种金属线材中至少有一种是钛金属线。在第二种线是选自铁金属、钛除外的非铁金属、非铁金属合金、陶瓷、金属间化合物、诸如芯线的特殊焊线以及它们的组合物的一切情况下，钛线不一定要预氮化。在钛线不是预氮化的情况下，这有利于退火或加热处理原沉积的涂层在氮气中冷却以增加涂层中的Ti_xN相。

涂于基质上的复合涂层包括金属、陶瓷、碳、石墨、塑料和碳／石墨复合物，以上说的只作为说明。

图 1 示意地表示了一个用于实施本发明工艺、对受磨损作用的元件进行喷涂的典型的电弧喷涂装置。

图 2 是一幅金相照片，表示钛线在处理前的金相结构。

图 3 是一幅金相照片，表示钛线在预氮化处理后的金相结构。

对于一个在使用中通常受到机械磨损作用的元件，增加其使用寿命，可以为制造者和使用者节省相当大的费用。例如，在对诸如橡胶、塑料等这类材料进行粉碎，用于再转变成化合物的过程中，如果将冲击粉碎机（例如锤式粉碎机）中用于筛分物料的筛板的使用寿令延长一倍，将会得到重大的效益。

增加工业元件耐磨能力的一种方法是，在元件受磨损的表面喷涂一层氮化钛涂层。已经发现，如果电弧喷涂工艺用于喷涂这样的涂层，并且用高纯度的氮气代替空气作为推进气体，那么，钛线熔融后，钛便在电弧喷涂装置和将要喷涂上一层氮化钛涂层的基体之间氮化，同时只受到微弱的氧化作用。这种电弧喷涂工艺可以在没有气氛室或加热炉或随后氮化涂层的情况下使用。如果钛线在放入电弧喷涂装置之前受到氮化处理，可以得到一个具有特殊效果的涂层。

氮气作为推进(雾化)气体，在电弧热喷涂过程在飞行中与脱离钛给料线尖端的钛熔滴反应，生成氮化钛化合物。当熔融的钛滴落到正在涂覆的元件表面时固化，形成一层硬的氮化钛基涂层，从而防止元件磨损和腐蚀。

利用氮气作为一种推进气体，进行氮化钛涂层的电弧喷涂与通过等离子体、高速燃烧喷涂技术以及化学蒸汽沉淀、物理蒸汽沉淀技术进行的喷涂相比，成本低廉。此外，氮化钛和氧化钛 许多比钛金属更稠密，例如与通常用于硬化表面技术中使用的铬、镍、磷相比，是无毒

的，因此，这样的涂层适合在食品,化妆品加工设备中使用。另外，电弧喷涂只需花费数分钟，而非其它工艺的数小时，不产生有毒的副产品，并且这种工艺只需很少的投资。

正如图1所示的那样，电弧喷涂装置10包括一个电弧枪12、一个恒压电源14、一个控制台16和一个由金属线卷筒18和20分别标示的金属线进给装置。电弧喷涂枪12包括两套进给辊22、24，以分别使金属线26、28进给穿过电弧喷涂枪12，到达喷嘴端30，在此，由于不同极性的电流（例如，如图所示），在金属线26和28之间产生一个电弧。当金属线由于电弧的作用熔融时，压缩氮气在枪12上按照箭头32所示的方向进入电弧区。氮气在到达喷嘴30处时，引起熔融的金属碎裂而进入成雾滴流中。压缩的氮气除了使熔融的金属雾化外，还支承电弧，推进雾化了的金属（喷涂流）移向一个基体34，诸如一个一般锤式粉碎机的筛板34。雾化的钛在随氮气气流飞行的过程中，与氮气反应，生成一种氮化钛化合物。

基体34可以垂直或水平地设置，并且，基体34或者是电弧枪12可以摆动，以便在电极的全部长度上喷涂一层均匀的涂层。

金属线进料器18和20也可以包括一对辊子36、38，以帮助金属线从卷筒进给到枪12中。在枪12中的进给辊子对金属线的进给可以是推或拉或二者相结合，以使金属线移动并穿过电弧枪12。

研究发现，虽然使用钛线和氮气通过电弧热喷涂工艺在基体上喷涂一层普通的氮化钛涂层可以得到增加了耐磨性的涂层，但如果对所使用的钛线进行预处理，以增加其氮的含量，那么所得到的涂层更硬，进一步增加了元件的使用寿命。

对钛线进行预处理是因为已经发现，N_2 喷涂的 $T1_xN$ 涂层既

缺乏氮元素（N）又易于飞行氧化。此外还有两个原因：（1）制造厂所提供的Ti线穿过电弧喷枪管的进给是有困难的，而在Ti线上的氮化层能够减小Ti线的进给摩擦阻力；（2）电弧喷涂的Ti_xN在喷涂之后的氮气退火也许并非总能进行，因为某些基体对升温比较敏感，并且／或在Ti_xN涂层和基体的热膨胀率之间可能存在过大的不匹配，而这样的不匹配会损坏涂层，例如在St．钢基上的Ti_xN涂层就是这样。

对钛线进行预处理的试验包括选择钛线的退火条件、测试使用退火的钛线的喷涂能力和测定用退火的钛线所喷涂的涂层。下述的表1表明钛线的退火条件选择的过程，表中表明第三号退火试验是最佳的、可用的。在N_2气氛中退火并且最初为“硬”和“软”状态的钛线横截面上的不同的显微硬度（例如269比150维氏硬度）表明，在氮气气氛中退火可以在高于1000℃的温度下进行。表2表明，由于我们1000℃的N_2气氛中退火，使得钛线中吸收了8倍的〔N〕。

表　1

用于选择N_2退火条件的试验

J和W带式加热炉，在加热区处理25～29分钟，干燥室气体

试验编号	条　件	目　的	结　果
#1	N_2—10%H_2在（@）1000℃	用H_2削弱钛线上的氧化钛薄膜，使N_2加速扩散进钛线	硬的和软的钛线全部变脆，钛线已不可能变形
#2	N_2—纯在800℃	防止所观测的钛线脆化	两种（H／S）*钛线的颜色和机械性能都没有改变
#3	N_2—纯在1000℃	增加Ti的氮化活性，但放弃H_2活化Ti线的表面	两种（H／S）钛线都呈黄色（TiN色），在钛线上有一层薄而均匀、光滑的氮化物

*H／S，即“硬”和“软”Ti线，是两种不同型号、全部试验都使用的、由制造厂提供的进给材料，二者都是纯钛，其不同的硬度是由于钛线制造厂拔丝工艺结束时的退火温度不同产生的。

表　2

在制造厂提供的和受N_2处理过的Ti（软）线中的氮含量

J和W带式加热炉，在加热区处理25～29分钟，N_2—纯在1000℃

制造厂提供的	N_2处理过的
91wppm	790wppm

最初的喷涂能力试验表明，尽管在氮化处理的钛线上有一层黄色氮化退火后（氮化处理）表层，但这样的钛线仍然可以象未氮化处理的（制造厂提供的）钛线一样熔融、雾化和喷涂。另外，使用连续用氮气氛退火的“软”金属线进行的试验表明，这种黄色氮化退火后的表层实际上使钛线平滑地进入电弧枪，这在喷涂过程中极大地改善了电弧的稳定性。

使用N_2气氛退火的钛线喷涂的Ti_xN涂层可以与先前使用未N_2气氛退火的钛线而得到的和／或喷涂后N_2气氛退火而得到的涂层相比。这种新涂层的外表、表面粗糙度、自粘结能力、对基体的附着能力（弯曲试验）都和过去喷涂的涂层的情况一样。然而，努氏显微硬度的测量结果揭示了这两种涂层之间的巨大差别。在“硬”钛线的情况下，使用N_2气氛退火的钛线所喷涂的涂层，其硬度和通过喷涂基本纯的钛、并随后通过喷涂后N_2气氛中退火所得的涂层的一样。而这两种涂层的硬度都比使用未氮化处理的钛线在没有喷涂后N_2气氛退火的情况下所得到的涂层的高得多。使用N_2气氛退火的“软”钛线所得到的Ti_xN涂层的硬度与不锈钢和碳钢基体的相比，是最高的。该涂层比不锈钢硬6．3倍，比碳钢硬9倍。

已发现钛线在N_2气氛下进行预处理，增加了Ti_xN涂层的氮

含量，改善了氮化的化学配比（降低了X），因此改善了Ti_xN涂层的硬度。尽管如此，增加氮含量并不会减小Ti_xN涂层的自粘结能力。

这种新涂层的显微硬度至少相似于喷涂后退火处理的涂层，这就使得喷涂后的元件没有必要再进行退火处理。反过来说，钛线在N_2气氛下的预处理和喷涂后涂层N_2气氛的退火处理可以作为涂层硬度控制的两种独立的方式。另外，这种金属钛线的预处理降低了钛线在电弧枪管中的摩擦阻力，改善了电弧的稳定性。

对于钛线，在纯度等级上没有任何的特殊要求或规格，即对于Fe、V等没有专门的要求，任何工业纯度、即非合金的钛线都可以使用。一般来说，工业纯度的钛线应该有不超过100ppm的氮（按重量计）。另外，对于钛的任何物理条件，例如，软、硬或半硬，都是可以接受的。

图2是一种典型钛线在预氮化处理前的金相照片。

对钛线的预氮化处理应该给出下述特征：

（a）在处理过的钛线上生成一层金色的TiN膜，

（b）使氮的含量增高，例如高于500ppm（重量百分率），

（c）处理后的钛线芯部应当保持金属状态，以便保持钛线的柔韧性，这种柔韧性是从卷筒处供给电弧枪钛线所要求的。因此，这就意味着在钛线中，氮含量的上限是20%（按重量百分比）。

如图3所示，预处理过的（退火处理过的）钛线的金相结构从表面到芯部应当显现出与从表面到芯部的硬度（维氏硬度）级别相应的粗圆颗粒的生长。

根据本发明的一个方面，主要由氮化钛构成的均匀耐磨、耐腐蚀的

涂层可以喷涂在各种基体材料上。这样的涂层是使用直径为0．062或0．030英寸并按上述方式进行预处理的钛线以及用氮气作为推进（雾化）气体，通过电弧喷涂工艺进行喷涂的。在此，氮气取代高洁净的空气作为推进气体可以使钛进一步氮化并减少氧化作用。在本发明中，两卷钛线以一恒定的速度分别喂入电弧喷枪12，在电弧喷枪12中，这两卷钛线之间在势差为28～48伏特、电流为100～400安培的条件下放出电弧。另外，其中一卷钛线可以和另一种用于与Ti_xN合金或假合金构成涂层的喷涂材料一起喂入电弧喷枪。所说的另一种喷涂材料可以包括硬的Fe、Cr、Ni、Mo、和W合金及化合物，以及软的、起粘结作用的非铁金属及合金。由同时使用钛线和非钛线所生成的涂层虽然硬度较低，但有很高的抗冲击性。在本发明中，所要求的喷涂条件仍保持不变，喂入喷嘴的氮气气流的表压为30～130磅／吋^2，熔融的线尖端和熔滴与氮气反应，在基体34上形成氮化钛涂层；基体和喷涂枪之间的距离为3～8英寸；基体在喷涂之前进行喷砂处理，以便增加涂层和基体之间的机械粘结强度；涂层本身的厚度可以为0．001英寸至数英寸。

本发明的另一个方面涉及用于各种基质或物品的磨损如腐蚀防护的Ti N基陶瓷或金属基体复合涂层。在按照本发明制备复合涂层程中，为获得纯粹Ti_xN涂层而进行的金属线预氮化和／或原沉积涂层氮化可加以采用，但不一定要如此。原沉积涂层中Ti_xN成分的存在，使得同在金属、陶瓷、塑料和碳／石墨上沉积相比，有改善的耐磨损和腐蚀的涂层。

为证实本发明复合涂层的有效性，进行了许多实验。

金属线的组合和用于沉积涂层的操作参数以及原沉积涂层的描述列于表3中。

表 3　用于实施例 1～5 中所提供涂层的材料和电弧喷涂条件

号	进给材料		涂层材料描述	沉积涂层的预期组成	雾化气体
	负导线	正导线			
1	哈斯特合金 B-2 导线	同负导线	金属合金	Ni-28Mo-2Fe-1Co-1Cr-1Mn%(重量)	N_2
2	预氮化钛线	哈斯特合金 B-2 导线	金属基体复合材料	50%(摩尔) Ti_xN 和50%(摩尔) 哈斯特合金B-2	N_2
3	预氧化钛线	同负导线	陶瓷	$Ti_{1.7}N$	N_2
4	预氮化钛线	同负导线	陶瓷	$Ti_{1.7}N$ + 氧化物	空气
5	钛线（未预氮化)	同负导线	陶瓷或金属陶瓷	Ti_xN, 其中X<1.7	N_2
6	Amtech公司芯线: 304不锈钢鞘和含Fe-50Cr-8B-3Si 的合合粉	同负导线	无定形或微晶的金属合金	Fe-30Cr-1.5Si-2B(%重量) + 氧化物	N_2
7	Amtech公司芯线: 304不锈钢鞘和含Fe-50Cr-8B-3Si 的合合金粉	同负导线	无定形或微晶的金属合金	Fe-30Cr-1.5Si-2B(%重量) + 氧化物	空气
8	钛线（预氮化)	同6 号中所使用的芯线	金属基体复合材料	50%(摩尔) Ti_xN 和50%(摩尔) 实施例6 的金属合金	N_2

表 3(续)

号	进给材料 负导线	进给材料 正导线	涂层材料描述	沉积涂层的预期组成	雾化气体
9	钛线(预氮化)	同6号中取使用的芯线	金属基体复合材料	50%(摩尔)Ti_xN和50%(摩尔)实例6的金属合金+氧化物	空气
10	Miller Thermal公司的铁铝铬合金线: Fe—22Cr-4Al(%重量)	同负导线	铁素和/或马氏体不锈钢	Fe-22Cr-4Al(%重量)	N_2
11	预氮化钛线	Miller Thermal公司的铁铝铬合金线: Fe—22Cr-4Al(%重量)	金属基体复合材料	50%(摩尔)Ti_xN和50%(摩尔)铁铝铬不锈钢	N_2
12	Alcan, Inc.公事的Al-10%(体积)Al_2O_3复合导线	同负导线	金属基体复合材料	Al-10%(体积)Al_2O_3	空气
13	同上	同上	同上	同上	N_2
14	预氮化钛线	Al-10%(体积)Al_2O_3复合导线, Alcan, Int.公司	金属基体复合材料	50%(摩尔)Ti_xN, 45%(摩尔)Al和5%(摩尔)Al_2O_3	N_2

表 3(续)

号	进给材料 负导线	进给材料 正导线	涂层材料描述	沉积涂层的预期组成	雾化气体
15	预氮化钛线	Al-10%(体积) Al_2O_3 复合导线, Alcan, Int. 公司	金属基体复合材料	50%(摩尔) Ti_xN, 45%(摩尔) Al 和 5%(摩尔) Al_2O_3 + 氧化物	空气
16	钛线(未预氮化)	Al-10%(体积) Al_2O_3 复合导线, Alcan, Int. 公司	金属基体复合材料	50%(摩尔) Ti_xN, 45%(摩尔) Al 和 5%(摩尔) Al_2O_3	N_2

表 3(续)

号	气体回压(磅英寸^2)	喷咀类型和喷涂枪类型*	电流(安)	闭路电压(伏)	喷涂枪间距(英寸)	其它喷涂条件*	所喷涂层厚度(英寸)
1	85±10	3/8″内径±1/8″内径	150±30	40±5	5.0±0.5	喷涂枪在该部件上的移动速度:300英寸/分钟	>0.020
2	85±10	同上	150±30	40±5	5.0±0.5	同上	同上
3	95±10	同上	180±30	36±5	6.0±0.5	同上	同上
4	95±10	同上	180±30	36±5	6.0±0.5	同上	同上
5	95±10	同上	180±30	36±5	6.0±0.5	同上	同上
6	60±10	同上	180±30	36±5	5.0±0.5	同上	同上

表 3(续)

号	气体回压(磅英寸^2)	喷咀类型和喷枪类型*	电流(安)	闭路电压(伏)	喷涂枪间距(英寸)	其它喷涂条件*	所喷涂层厚度(英寸)
7	60±10	同上	180±30	36±5	5.0±0.5	同上	同上
8	85±10	同上	150±30	86±5	5.0±0.5	同上	同上
9	85±10	同上	150±30	86±5	5.0±0.5	同上	同上
10	60±10	同上	180±30	31±5	5.0±0.5	同上	同上
11	85±10	同上	150±30	36±5	6.0±0.5	同上	同上
12	80±10	同上	180±20	36±5	5.0±0.5	同上	同上
13	80±10	同上	180±20	36±5	5.0±0.5	同上	同上
14	80±10	同上	180±20	36±5	5.0±0.5	同上	同上
15	80±10	同上	180±20	36±5	5.0±0.5	同上	同上
16	80±10	同上	180±20	36±5	5.0±0.5	同上	同上

* 8830型电弧喷涂枪是由TAFA公司(Bow, N.H.)制造的。

注：在所有提供的实施例中，进给导线直径均为1/16英寸。其它负和或正导线直径也可以使用。哈斯特合金系指哈斯特耐蚀镍基合金。铁铝铬合金系指铁铝铬耐蚀耐热合金。

以下以实施例和表的形式列举的是这些实验的结果。

实施例 1

在一个连续化学蒸气沉积(CVD) 生产工艺中，经历着高磨损速率和频繁的生产停顿，其中由Haynes国际公司供应的整体哈斯特合金C-22制作的辊筒在高温（30～ 250℃) 下容易同时受到SiO_2粉末磨损和HCl 腐蚀。

按照本发明产生了一种复合涂层，并沉积于这些辊筒上，从而解决了这个磨损一腐蚀问题。涂层选择分两步进行。首先，测试各种耐HCl腐蚀的材料的硬度，结果列于表 3中。显而易见，用预氮化钛线产生的Ti_xN涂层是最硬的，其次是含有哈斯特合金B-2 和Ti_xN（预氮化导线）成分的复合涂层。后者是按照本发明通过哈斯特合金B-2 和预氮化钛线的同时N_2—电弧喷涂产生的。

在第二步中，进行耐腐蚀性能筛选，结果列于表 4中。发现哈斯特合金B-2 涂层是最耐腐蚀的，复合涂层哈斯特合金B-2/Ti_xN（预氮化导线）其次， 而用作对照的一种高铬耐腐蚀不锈钢则比其逊色一个数量级。这一结果表明，B-2 含量越离，腐蚀速率越低。

综合来看，表 4和 5中所列举的结果表明，哈斯特合金B-2/Ti_xN（预氮化导线）涂层提供了硬度、耐磨损性能和耐HCl 腐蚀性能（没有测试未氮化的Ti_xN/B-2）的最佳平衡。现场试验和生产运行证实了，与未涂覆的C-22辊筒或纯粹B-2 涂层相比，上述涂层具有预期的优越性。

表 4

在加工面上的硬度（表面的）*

涂　　层	硬度*
哈斯特合金B-2 电弧喷涂涂层	28
用预氮化钛线电弧喷涂的哈斯特合金B-2/Ti_xN复合涂层	55
用预氮化钛线电弧喷涂的Ti_xN陶瓷涂层	60
用未预氮化钛线电弧喷涂的Ti_xN陶瓷涂层	53
哈斯特合金C-22辊筒，锻造的，无涂层的	24

* 洛氏(ROCKWELL)30N 级硬度计(SCALE)

表 5

在含有2%HCl 的超声搅拌水槽中5.5 小时腐蚀试验期间的重量损失

涂 层 材 料	重量损失(%)
哈斯特合金B-2 电弧喷涂涂层	0.04%
用预氮化钛线电弧喷涂的哈斯特合金B-2/Ti_xN复合涂层	0.36%
Fe-30%Cr-Si-B 钢电弧喷涂的对照涂层	3.50%

实施例 2

通过在碳钢基质上电弧喷涂制备一套样品，用干-砂/橡胶轮ASTM G65-Practice D步骤，在原喷涂（未磨损）状况下测试三体磨蚀耐受能力。表 6列出了涂层、磨蚀体积损失以及它们的表面硬度。

表 6

电弧喷涂涂层* 耐磨蚀性能和硬度

ASTM G65-Practice D,10磅负荷

进给导线（极性）	喷涂气体	体积损失（厘米^3）	表面硬度**
钛线，未预氮化	N_2	0.2134	52.4
钛线，预氮化	N_2	0.1901	54.4
Fe-22Cr-4Al 钢线	N_2	0.0570	19.8
预氮化钛线（负）	N_2	0.0354	44.0

以Fe-22Cr-4Al 为第二导线（正）

* 所喷涂的粗涂层表面

**洛氏(ROCKWELL)30N 级硬度计SCALE

这些结果表明，在干— 砂／橡胶— 轮磨蚀试验和面硬度测量的情况下，Ti_xN涂层的脆性影响其性能，预氮化只给出微弱的改善，需在涂层中掺入另一种金属粘合剂。当选择Fe-22Cr-4Al 不锈钢涂层作为硬Ti_xN颗粒的胶或基体时，耐磨蚀性能有显著改善，尽管复合涂层的表面硬度比预氮化或未预氮化Ti_xN涂层的表面硬度低。在对先用一种氧化铝轮磨过的涂层样品进行ASTM G65-Practice A 测试时，观察到其它金属粘合剂的类似影响（见表7）。

表 7

电弧喷涂涂层* 的耐磨蚀性能和

硬度ASTM G65-Practice A,30磅负荷

进给导线（极性）	喷涂气体	体积损失（厘米^3）	表面硬度**
钛线，未预氮化	N_2	0.4054-0.4423	53.4±3.4
钛线，预氮化	N_2	0.2346-0.2559	59.6±4.0
钛线，预氮化	空气	0.5402-0.5917	53.0±3.7
AMTECH公司芯线	N_2	0.1318-0.1440	71.8±1.8
AMTECH公司芯线（正）和钛线（负），预氮化	N_2	0.0555-0.0674	63.8±3.6
AMTECH公司芯线	空气	0.1490-0.1628	70.6±1.1
AMTECH公司芯线（正）和钛线（负），预氮化	空气	0.0641-0.0700	64.8±5.7
Alcan 公司Al-10% Al_2O_3线	N_2	0.5689-0.6400	在量程以下（在HR 30T刻度上为6.4）
Alcan 公司Al-10% Al_2O_3线（正）和钛线（负），预氮化	N_2	0.2043-0.2806	14.5±2.5
Alcan 公司Al-10% Al_2O_3线	空气	0.5800-0.6796	在量程以下（在HR 30T刻度上为1.8）
Alcan 公司Al-10% Al_2O_3线（正）和钛线（负），预氮化	空气	0.2438-0.2653	14.0±3.4

* 氧化铝轮磨过的涂层表面

**洛氏(ROCKWELL)30N 级硬度计(SCALE)

在耐磨损试验的下一步，一台冲击式Al_2O_3颗粒喷射侵蚀试验装置设置如下：

－喷咀直径	0.046 厘米
－喷射间距	1.52厘米
－冲击角	22.5°
－N_2载气源压力	221 $\times 10^3$ 帕（表压）
－测试温度	室温
－侵蚀介质	50微d 带尖角的Al_2O_3颗粒
－侵蚀介质流率	1.6 克／分钟
－侵蚀速率量度	侵蚀穴深度，微米／分钟

侵蚀试验是对与以前相同的涂层并使用相同的状态即原喷涂的和粗糙的（未磨过的）表面进行的。表 1列出侵蚀速率结果。

表 1

使用下列进给导线的N_2－电弧喷涂涂层的侵蚀速率：侵蚀速度用微米／分钟表示

钛线未预氮化	钛线预氮化的	钢线(Fc-22Cr-4Al)	预氮化钛线和Fc-22Cr-4Al第二导线
>132.1	>132.1	13.0	10.7

侵蚀试验结果类似于磨蚀试验结果，这与一种更具延性的金属粘合剂对硬而脆的Ti_xN涂层颗粒的作用有关。由于侵蚀喷射试验对涂层脆性较灵敏而对它的硬度不太灵敏，所以，预氮化和未预氮化的钛线涂层之间的差别变得可忽略不计，而且只有当钛线与第二金属线一起同时用N_2喷涂时，本发明的价值才是清楚的。

实施例 3

广泛使用的，碳钢部件电流腐蚀防护的电弧喷涂铝涂层，困扰于当接触到移动的颗粒、浆料、高速水体等时呈现快速磨损的趋势。通过产

生复合涂层可以达到改善的铝涂层耐磨损能力，所述涂层包含一种含有硬而惰性的陶瓷颗粒的、能防护电流腐蚀而软的铝金属基体。

对含Al-10%（体积）Al_2O_3涂层进行了试验，但所形成的复合涂层虽然优于纯铝，却仍然比其用以涂覆的碳钢基质还软。使用按照本发明的N_2—电弧喷涂技术，通过把Ti_xN颗粒掺入$Al-Al_2O_3$复合涂层中，解决了硬度涂覆问题，如表9中列出的数据所示。

表 9

在80磅／英寸^2 表压，200安熔融速率和6英寸喷涂枪间距喷涂的电流腐蚀防护涂层的硬度

涂层材料	喷涂气体	表面硬度*
$Al-10\%Al_2O_3$	空气	43.0
$Al-10\%Al_2O_3$	N_2	45.6
$Al-10\%Al_2O_3$ 线与预氮化钛线一起	N_2	77.2
碳钢板，硬条件对照样品	N/A	75.0

洛氏(ROCKWELL)15T 级硬度计(SCALE)

Ti_xN改性的$Al-Al_2O_3$涂层的电流腐蚀防护是用一个简单的暴露试验检查的，结果列于表10中。

表 10

腐蚀试验样品和条件

样品 1：无涂层碳钢板，锻制状态

样品 2：一面涂铝的碳钢板

样品 3：一面涂$Al-Al_2O_3$复合材料的碳钢板

样品 4：一面涂$Ti_xN-Al-Al_2O_3$ 复合材料的碳钢板

第一暴露步骤：在宾夕法尼亚州特雷克斯勒镇水中浸42天，然后刷掉腐蚀残留物作样品。

第二暴露步骤：在盐水(0.51 克／80毫升) 中浸19天，然后刷掉腐

蚀残留物。

第三暴露步骤：在盐水(1.00 克／40毫升) 中侵23天，然后刷掉腐蚀残留物。

在最后的暴露步骤结束时，检查样品和腐蚀介质。只有在样品 1即无涂层的情况下，盐水才是黑的并含有铁锈悬浮物。这个样品也被彻底腐蚀掉。有涂层的样品在涂覆面上出现浅灰色污点，而在无涂覆面上出现红棕色锈迹。在样品 2和 3的情况下，试验期间无重量损失；然而，无涂层样品损失其原始重量的1.44%，且Ti_xN-Al-Al_2O_3 样品损失0.56%（重量）。总而言之，样品 4的Ti_xN改性的硬复合涂层，即使在静止（即无磨蚀）条件下，电流法保护碳钢基质免于腐蚀的能力略有下降，但也仍然是令人满意的。

实施例 4

前一实施例中所描述的Ti_xN-Al-Al_2O_3涂层在略微不同的条件下用N_2喷涂：降低熔融速率（使用 180安代替200 安），喷涂枪喷咀与涂覆部件之间的设置距离从 6英寸减至 5英寸。产生两个样品：一个采用预氮化钛线和Al-10% Al_2O_3线，另一个采用未预氮化钛线和Al-10% Al_2O_3线。这两个样品的硬度是用表11中提到的一台较高负荷（洛氏(Rockwell) 30N级硬度计(Scale)）表面硬度测试仪测定的。

表 11

用N 电弧喷涂的Ti_xN-Al-Al_2O_3 复合涂层的表面硬度HR30N

涂层材料	硬度范围*
预氮化钛线和Al-10% Al_2O_3	12.2～17.0
未预氮化钛线和Al-10% Al_2O_3线	13.4～18.2
两条Al-10% Al_2O_3线	量程以下

* 洛(ROCKWELL)30N 级硬度计(SCALE)

上述结果表明，在这些新的N 喷涂条件下，使用预氮化钛线不一定能改善复合涂层硬度。更短的设置距离，更高的N 雾化气体与进给导线质量比，以及进给导线之一中Al_2O_3 陶瓷颗粒的预先存在，使得不一定要使钛线预氮化才能得到最佳涂层硬度。

实施例 5

通过使钛进给导线预氮化和／或通过涂层连同其基质一起的N_2气氛后退火，可以增加Ti_xN涂层的硬度。进行了一个实验，其中从预氮化钛线的N_2-电弧喷涂产生的Ti_xN涂层在 250℃的纯N_2气氛下后退火21小时。涂层的硬度增大了，这可用Ti_xN涂层的氮含量进一步增加来解释，如表12中的数据所示。

表 12

后退火Ti_xN涂层的显微硬度，维克斯显微硬度

Ti_xN涂层条件	压头负荷克，15秒	平均值	标准偏差
用已喷涂的预氮化钛线	25	1,142	121
	100	1,220	084
	300	995	202
喷涂后的N_2后退火的	25	1,489	296
	100	1,485	281
	300	1,088	112

喷涂的部件已表明增加了耐磨损和腐蚀性能。具体地说，用以低温研磨橡胶的锤磨机的筛网，在上述条件下涂覆三遍，皮此来沉积一个标称厚度为0.012 英寸的涂层。按照本发明的涂覆的筛网表明使用寿命长达 2～20倍于未涂的覆筛网。把涂覆部件长时间置于海水中进行腐蚀暴露试验，对涂层无明显影响。

形成涂层的钛氮化合物提供了比金属基质更高的耐磨损和腐蚀能力， 当用维克斯方法测定时，可显示涂层的硬度为范围为 860～1500

(VHN) 显微硬度。这比普通钢基质材料硬 5～11倍。

本发明的方法可涂覆于能接受氮化钛胶粘涂料的任何一种材料。这些涂料将能有效地增加耐磨损能力，并可用一种经济的方法放置于基质上。除了锤磨机筛网外，本发明的方法也应用于一种用来研磨金属盐材料的喷气粉磨机。研磨金属盐材料的用户以前所做的尝试已导致这种薄型材料因磨机内表面侵蚀而泛灰。给一台实验室用的磨机涂覆，使盐材料的研磨没有明显污染，因为所产生的白色材料没有泛灰。

离心式海藻加工机的磨损夹按照本发明进行涂覆，发现其耐用时间长达 2倍于用户已涂覆了碳化钨的部件。

以上已说明了我们的发明，希望得到保护的内容列于所附的权利要求书中。

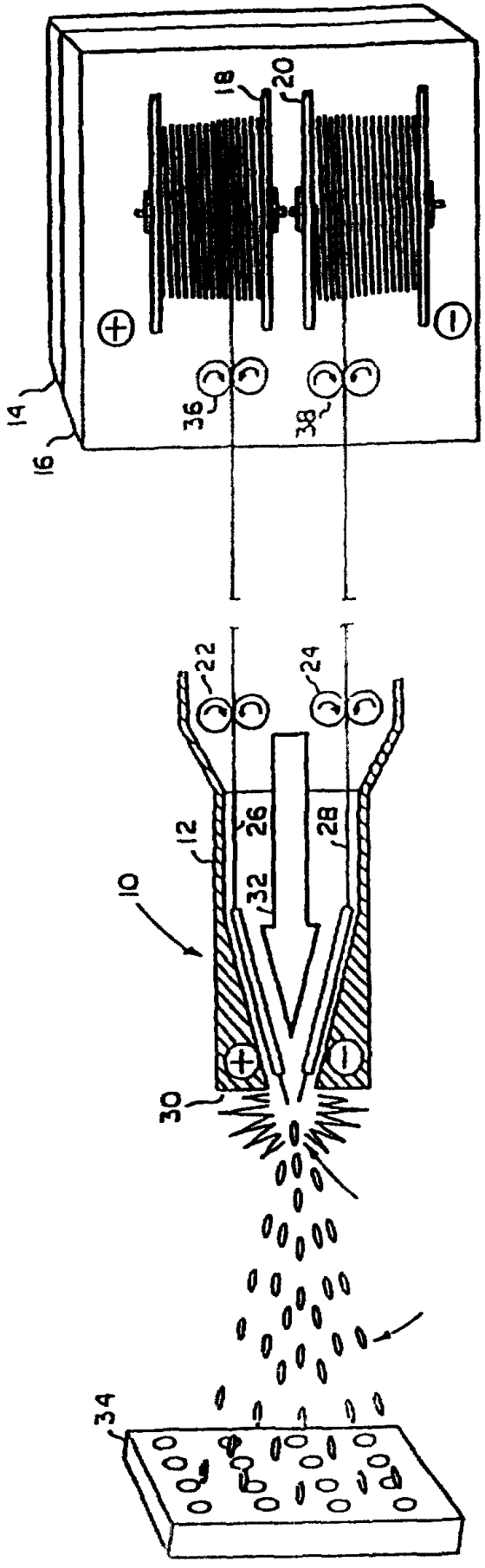


図　1

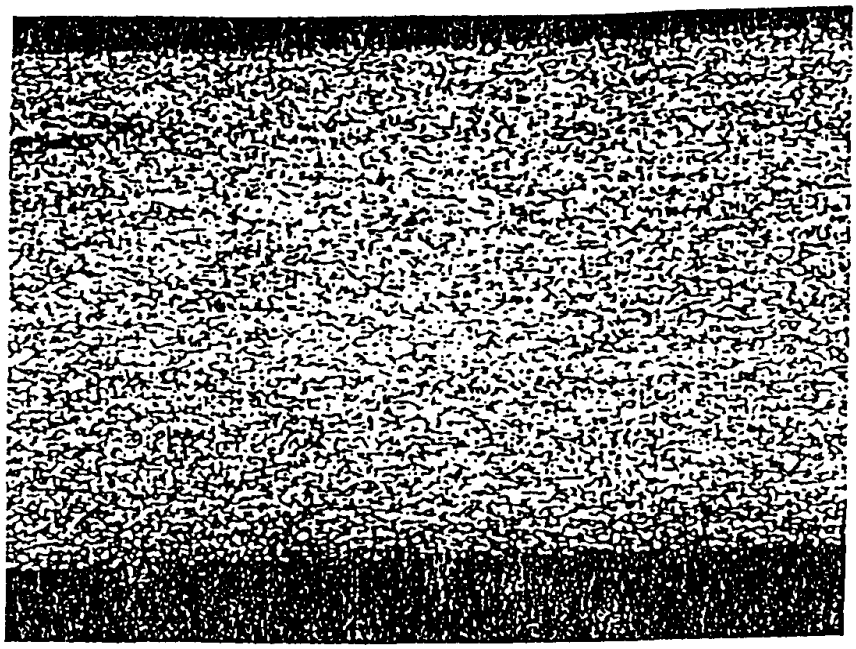


图 2

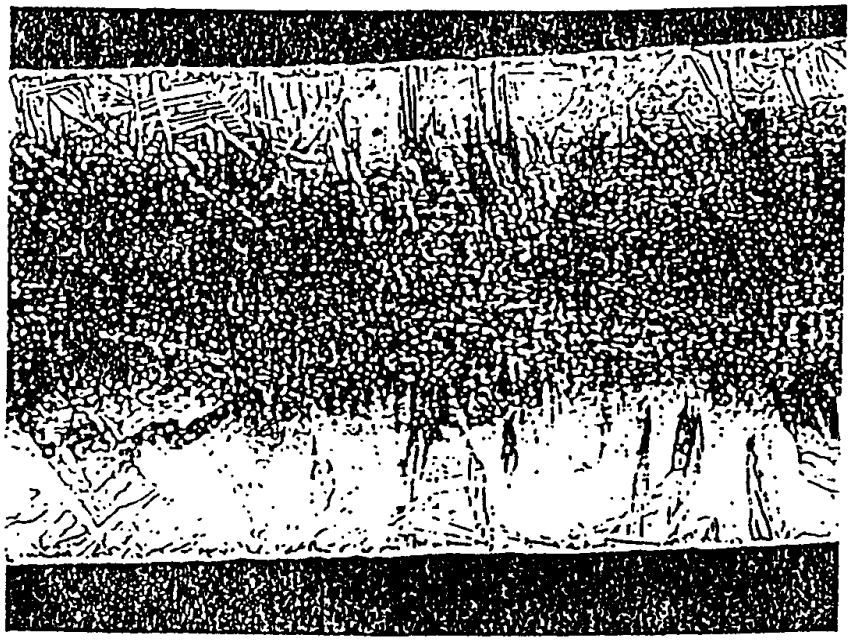


图 3