



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970176 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 200880122000. 1

(22) 申请日 2008. 12. 16

(30) 优先权数据

0760149 2007. 12. 20 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2008/052321 2008. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/081026 FR 2009. 07. 02

(73) 专利权人 法商圣高拜欧洲实验及研究中心

地址 法国柯毕沃市

(72) 发明人 A-L · 博多内

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 杨生平 钟锦舜

(51) Int. Cl.

B24C 1/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1108228 A , 1995. 09. 13,

JP 特开 2003-285270 A , 2003. 10. 07,

JP 特开 2007-245248 A , 2007. 09. 27,

JP 特开 2007-253282 A , 2007. 10. 04,

JP 特开平 6-335865 A , 1994. 12. 06,

US 2924533 A , 1960. 02. 09,

US 4106947 A , 1978. 08. 15,

审查员 于德华

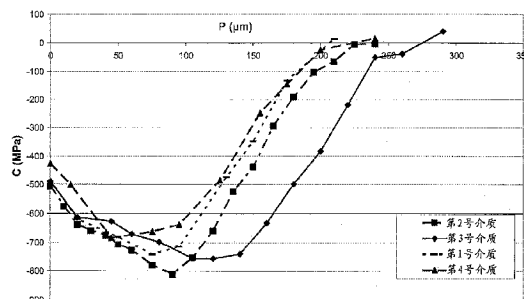
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

喷砂颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种由陶瓷材料构成的喷砂颗粒,所述颗粒的表观相对密度高于 4.0 但低于 5.0 并包含以根据氧化物的重量百分数计超过 5% 的氧化硅。



1. 由陶瓷材料构成的喷砂颗粒,具有高于4.0但低于5.0的表观相对密度,并包含以根据氧化物的重量百分数计超过5%的氧化硅以及超过1%的氧化铝。
2. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的表观相对密度高于4.3。
3. 根据权利要求2所述的颗粒,所述颗粒的表观相对密度高于4.5。
4. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的表观相对密度低于4.9。
5. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒呈珠粒形式。
6. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒包含超过10%的氧化硅。
7. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒通过熔合获得。
8. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒通过烧结获得。
9. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的硬度高于700HV_{0.5}。
10. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的硬度高于800HV_{0.5}。
11. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的硬度在900HV_{0.5}到1100HV_{0.5}范围内。
12. 根据权利要求1所述的颗粒,所述颗粒的粒径小于2mm。
13. 根据权利要求12所述的颗粒,所述颗粒的粒径小于1mm。
14. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含超过30%但低于90%的氧化锆(ZrO₂)。
15. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含超过60%但低于80%的氧化锆(ZrO₂)。
16. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含超过5%但低于60%的氧化硅。
17. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含超过10%但低于30%的氧化硅。
18. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含低于20%的氧化硅。
19. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含低于10%的氧化铝(Al₂O₃)。
20. 根据权利要求1所述的颗粒,以根据氧化物的重量百分数计,包含超过4%但低于7%的氧化铝(Al₂O₃)。
21. 根据权利要求1所述的颗粒,其中,氧化锆、氧化硅和氧化铝一起占所述颗粒的组成超过90%。
22. 根据权利要求21所述的颗粒,其中,氧化锆、氧化硅和氧化铝一起占所述颗粒的组成超过95%。
23. 一种喷砂方法,包括向部件的表面上投射颗粒的操作,其中,所述颗粒为根据权利要求1-22中任一项所述的颗粒。
24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述颗粒以超过40m/s的速度被投射。
25. 根据权利要求24所述的方法,其中,所述颗粒以超过55m/s的速度被投射。
26. 根据权利要求23所述的方法,包括投射非所述颗粒的介质的步骤。
27. 根据权利要求23所述的方法,不包括投射金属珠粒的步骤。
28. 根据权利要求23所述的方法,不包括投射非所述颗粒的介质的步骤。

-
29. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,被处理的表面为金属表面。
 30. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,被处理的表面为汽车部件的表面。

喷砂颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种特别是用于金属表面（如钢表面）处理的喷砂方法和可用于所述方法的颗粒。

[0002] 喷砂是对要处理的部件高速投射颗粒（通常为珠粒）。所述颗粒由硬度与要达到的目的相适应的材料产生。通常使用钢珠粒或陶瓷珠粒。

[0003] 可为清洁而进行喷砂，以例如除锈（除垢），或者对部件表面进行压缩预加应力（喷丸硬化）。所述预加应力可通过表面硬化（加工硬化）改善经处理部件的性质。举例来说，其能够改善疲劳强度或耐腐蚀性。喷丸硬化因此在传统上用于例如改善高度受力部件如汽车部件（特别是齿轮、传动轴、弹簧、扭矩杆、连接杆、曲轴等）的使用特性。

背景技术

[0004] 由 Saint-Gobain ZirPro 出售的 **ZIRSHOT®** 珠粒为氧化锆 - 氧化硅珠粒，相对密度为 3.76，广泛用于喷丸硬化。

[0005] EP 578 453 也描述了用于喷丸硬化的烧结锆珠粒。

发明内容

[0006] 投射陶瓷珠粒无法总能够在足够的厚度上产生预应力。为此，本发明的喷砂方法可包括投射金属珠粒的第一步和随后投射陶瓷珠粒的第二步。通过喷砂处理的部件的表面层的厚度因此得以增加。

[0007] 本发明的一个目的是提供一种可有效地在被处理部件的表面层中产生高表面残余应力的喷砂方法。

[0008] 本发明提出了一种喷砂方法，该方法包括将颗粒投射到部件的表面上的操作，所述方法的不平常之处在于所述颗粒的表观相对密度高于 4.0 或甚至高于 4.3 或甚至高于 4.5 但低于 5.0 或甚至低于 4.9。

[0009] 令人惊讶的是，这从下面的详细描述可知，此密度范围意味着可获得不寻常的性能。

[0010] 所述方法还可包括如下任选特征中的一者或多者：

[0011] - 所述颗粒为珠粒；

[0012] - 所述颗粒为陶瓷颗粒；

[0013] - 所述颗粒为通过熔合获得的颗粒；

[0014] - 所述颗粒的硬度高于 700HV_{0.5}、优选高于 800HV_{0.5}、或甚至高于 900HV_{0.5}，和 / 或低于 1100HV_{0.5}、或甚至低于 975HV_{0.5}，所述硬度优选在 900HV_{0.5} 到 1100HV_{0.5} 范围内；

[0015] - 以根据氧化物的重量百分数计，所述颗粒包含超过 30% 的氧化锆 (ZrO₂) 或甚至超过 40%、50%、60% 或 70% 的氧化锆和 / 或低于 90% 或甚至低于 80% 的氧化锆 (ZrO₂)；

[0016] - 以根据氧化物的重量百分数计，所述颗粒包含超过 5 重量% 的氧化硅 (SiO₂) 或甚至超过 10% 或超过 13% 的氧化硅和 / 或低于 60% 或甚至低于 50%、30% 或 20% 的氧化

硅；

[0017] - 以根据氧化物的重量百分数计，所述颗粒包含超过 1% 或甚至超过 1.5%、2.0%、4% 或 4.5% 的氧化铝 (Al_2O_3) 和 / 或低于 10% 或甚至低于 7% 或低于 5% 的氧化铝；

[0018] - 氧化锆、氧化硅和氧化铝一起优选构成颗粒组合物的超过 80% 或甚至超过 90% 或甚至超过 95% 或基本 100%；

[0019] - 以根据氧化物的重量百分数计， Fe_2O_3 的最大量为 0.5%；其他可能的氧化物的实例有 MgO 、 CaO 和 Na_2O ；优选所述颗粒不含铁，特别是既不以氧化物形式也不以金属形式存在的铁；

[0020] - 颗粒粒径小于 2 毫米 (mm)，优选小于 1mm；

[0021] - 被处理表面为金属表面，例如钢；

[0022] - 被处理表面为汽车部件的表面。被处理的部件可选自链轮、传动轴、弹簧、扭矩杆、连接杆和曲轴；

[0023] - 颗粒以超过 40 米每秒 (m/s)、优选超过 48m/s 或甚至超过 50m/s 或甚至超过 55m/s 的速度被投射；

[0024] - 在一个实施方案中，仅投射如上所述并可能具有上述任选特征中的一者或多者的颗粒；

[0025] - 在一个实施方案中，所述方法仅包括单一投射操作，即在投射所述颗粒后不进行后续的投射操作。换句话说，所述方法不包括投射除上述颗粒外的介质的步骤；

[0026] - 在另一实施方案中，所述方法还包括投射除上述颗粒外的介质的步骤。特别地，所述方法可包括至少两个投射操作，所述两个操作中的第一操作构成根据本发明的喷砂方法，所述两个操作中的第二操作先于或晚于所述第一操作进行，不构成根据本发明的喷砂方法；

[0027] - 所述方法不包括投射金属珠粒的步骤；

[0028] 本发明还提供了在根据本发明的投射方法中使用的上述颗粒。特别地，本发明提供了喷砂颗粒，所述颗粒特别是呈珠粒形式，其表观相对密度高于 4.0 或甚至高于 4.3 或高于 4.5 但低于 5.0 或甚至低于 4.9。所述颗粒可特别是由陶瓷材料构成和 / 或通过熔合获得。其硬度可高于 $700\text{HV}_{0.5}$ 或高于 $800\text{HV}_{0.5}$ 或甚至在 $900\text{HV}_{0.5}$ 到 $1100\text{HV}_{0.5}$ 范围内。此外，其粒径可小于 2mm 或甚至小于 1mm。

[0029] 在一个实施方案中，以根据氧化物的重量百分数计，所述颗粒包含：

[0030] - 超过 30% 或甚至超过 70% 和 / 或低于 90% 的氧化锆 (ZrO_2)；和 / 或

[0031] - 超过 5% 但低于 60% 或甚至低于 20% 的氧化硅；和 / 或

[0032] - 超过 1% 或甚至超过 4% 但低于 10% 或甚至低于 7% 的氧化铝 (Al_2O_3)。

附图说明

[0033] 通过下面的详细描述及对附图的研究，本发明的其他特征和优点将变得更容易理解。在附图中，图 1 为曲线图，针对各种介质示出了残余应力 (“C”) 随距离以所述介质喷砂后的部件表面的深度 (“P”) 的变化。

[0034] 定义

[0035] 术语“珠粒”指球形颗粒，即其最小直径与其最大直径之间的比率为 0.75 或更高，

而与获得所述球形的方式无关。在本发明的一个实施方案中,珠粒的球形度为 0.8 或更高,优选为 0.9 或更高。

[0036] 术语“熔合产物”或“通过熔合获得的产物”指通过冷却熔体、利用凝固获得的产物。“熔体”为必须包容在容器内以保持其形状的物质。熔体可含固体部分,但固体部分的量不足以使所述物质具有任何结构。

[0037] 术语一组粒子的“中值粒径”(通常以 D50 表示)指将所述组的粒子分成为质量相等的第一群体和第二群体,所述第一和第二群体仅包含粒径分别大于或小于所述中值粒径的粒子。

[0038] 术语颗粒的“粒径”为其最大尺寸 d_M 与其最小尺寸 d_m 的平均值: $(d_M + d_m) / 2$ 。

[0039] 术语“氧化锆”指氧化锆 ZrO_2 。氧化锆源中总是以低于 2% 的量天然地存在具有类似性质且不可与 ZrO_2 以化学方式分离的少量 HfO_2 。

[0040] 术语“氧化硅”指二氧化硅 SiO_2 。

[0041] 术语“氧化铝”指氧化铝 Al_2O_3 。

[0042] 除非有另外说明,否则用来表征组合物的百分数总是指根据氧化物的重量百分数。

具体实施方式

[0043] 喷砂是一种已周知的技术;可以以该技术的所有变型采用该技术来实施本发明的方法,条件是被投射颗粒的相对密度在 4.0 到 5.0 范围内。

[0044] 颗粒的性质也不构成限制。但在一个优选的实施方案中,被投射颗粒为通过熔合获得的陶瓷珠粒,其相对密度优选在 4.3-4.9 范围内,更优选在 4.5-4.9 范围内。

[0045] 为产生所述珠粒,可进行包括如下步骤的方法:

[0046] a) 准备始料,所述始料包含待产生的珠粒的组分和 / 或所述组分的前体;

[0047] b) 熔化所述始料以形成熔体;

[0048] c) 投射所述熔体以形成熔体的射流并将所述射流分散成小滴;

[0049] d) 冷却所述小滴以形成珠粒;

[0050] e) 任选地,特别是通过研磨减小粒度和 / 或选择粒度。

[0051] 在步骤 a) 中,混合粉状组分和 / 或前体以构成基本均匀的混合物。

[0052] 根据本发明,本领域技术人员会调节始料的组成以在步骤 d) 结束时获得具有所需组成的珠粒。在产生陶瓷珠粒的情况下,珠粒的化学分析通常与始料的基本相同。此外,必要时,例如为考虑到挥发性氧化物的存在或考虑到在还原条件下进行熔化时 SiO_2 的损失,本领域技术人员清楚如何因此调节始料的组成。

[0053] 在步骤 b) 中,始料被熔化,熔化优选在电弧炉中进行。电熔合意味着可以高产率产生大量产物。但可想到使用任何已知的炉,例如感应炉、太阳炉或等离子体炉,只要其可熔化所述始料,优选完全熔化所述始料。条件可以是氧化的或还原的。

[0054] 步骤 b) 中,可例如使用法国专利 No. 1 208 577 及其增补专利 No. 75893 和 No. 82310 中描述的电弧熔合法。

[0055] 在步骤 c) 中,熔体被投射以形成射流。

[0056] 在步骤 d) 中,所述射流被分散成小液滴,所述小液滴中的大多数在表面张力的作

用下呈基本为球形。此分散可通过喷吹、特别是用空气和 / 或蒸气喷吹进行,或可使用本领域技术人员熟知的任何其他雾化熔化的材料的方法进行。

[0057] 在步骤 e) 中,小滴被冷却以凝固成固体珠粒的形式。冷却可以由分散引起。可根据所需的结晶度而调整冷却速率。

[0058] 在任选步骤 f) 中,调节珠粒的粒径以获得特定的粉。为此,通过熔合获得的颗粒可经过研磨,然后通过过筛或通过空气中分离进行粒度分选。

[0059] 本发明还提供了用包括上述步骤 a) 到 d) 及任选步骤 e) 的方法产生的珠粒。

[0060] 实施例

[0061] 下面的非限制性实施例是示例性描述本发明的目的而提供的。

[0062] 在这些实施例中,测试了多种喷砂介质。这些各种介质的特性在表 1 中示出。介质 2 对应于基准产品 **ZIRSHOT® Z425**。

[0063] 使用自动的 Accupyc 1330 氦比重计测定表观相对密度。

[0064] 显微硬度用 Vickers Zwick 3212 薄样硬度计测定。获得的值对应于 VickersHV_{0.5} 硬度。

[0065] 化学分析用 X 射线荧光法进行。

[0066] 粒度分析用方眼筛按照 ISO 标准 3310 通过手动过筛进行。

[0067] 受试介质的所有颗粒均为通过熔合获得且粒径在 425–600 μm 范围内的陶瓷珠粒。

[0068] 为进行试验,用文丘里效应枪将各介质投射到 XC65 钢靶上,所述枪设有直径为 80mm 的投射喷嘴,距离该钢靶 150mm 的位置,投射角为 85°,并且速度尽可能高(表 1 中的“最大速度”列)。持续投射到直至获得 125% 的覆盖度(由所投射介质冲击的表面的百分数)。

[0069] 然后使用 Siemens D500 装置通过 X 射线衍射法测定残余应力,该测定从分析晶面的平均变形(其随晶面的取向而变)开始。结果示于图 1 中。

[0070] 表 1

[0071]

介质编号	1	2	3	4
表观相对密度	3.17	3.83	4.66	5.33
显微硬度 HV _{0.5} (kg/mm ²)	785	803	945	984
ZrO ₂	41.5	67.5	73.4	63.0
SiO ₂	43.0	30.4	15.0	7.6
Al ₂ O ₃	8.1	1.3	4.7	5.0
Y ₂ O ₃		0.1	6.2	3.8
CeO ₂				19.7

D50 (μm)	536	509	496	548
最大速度 (m/s)	60	60	60	46

[0072] 可观察到,对于试验介质 1-3,表面残余应力(即在零深度处)基本相等。但它们低于介质 4。

[0073] 还应观察到,当表观相对密度增至表观相对密度为 4.66(介质 3)时,受喷砂作用的表面层的厚度(即表面层延伸的深度)增加。但令人惊讶的是,表观相对密度增到 5 之上(对于介质 4 为 5.33)导致此厚度减小。

[0074] 这些试验还表明,高硬度介质(介质 4)并非系统地产生良好的结果。

[0075] 在残余应力最大的点的深度以同样的方式变化,在表观相对密度处于 4-5 范围内时达到最大深度。

[0076] 还应观察到,对于表观相对密度高于 5 的陶瓷珠粒,可达到的最大速率较低。但令人惊讶的是,该速率的降低并不引起表面残余应力的增大。相比之下,相比表观相对密度较小(特别是在 4-5 范围内)的珠粒,表面残余应力更低。

[0077] 除在表面上和靠近表面生成残余应力外,喷砂的主要作用之一是改变表面质量,特别是改变粗糙度。太高的粗糙度可能导致受喷砂部件过早破裂;因此,控制粗糙度很重要。

[0078] 在下面的特定实施例中,对 92V45 钢试样喷砂两趟:第一趟用钢珠粒或根据本发明的相对密度为 4.6 的陶瓷珠粒(第 5 号介质),然后用常规的 Z210 陶瓷珠粒进行第二趟喷砂,其中,喷砂参数使得可获得基本相同的残余应力水平。

[0079] 钢珠粒的特性:

[0080] - 相对密度:7.7;

[0081] - 微观硬度:470HV_{0.5};

[0082] - 化学分析:

[0083] -Fe:补足至 100%;

[0084] -C:0.85%-1.2%;

[0085] -Mn:0.6%-1.2%;

[0086] -Si:0.4-1.5%

[0087] -Ph $\leq$ 0.05%

[0088] -S $\leq$ 0.05%

[0089] -d50 = 1000 μm ;

[0090] - 估计的速度为 45m/s。

[0091] 陶瓷珠粒(第 5 号介质)的特性:

[0092] - 与第 3 号介质的特性相同,不同的是:

[0093] -d50 = 900 μm ;

[0094] - 估计的速度为 48m/s。

[0095] Z210 珠粒(Zirshot Z210)的特性:与第 2 号介质的特性相同,不同的是 d50 = 255 μm 。

[0096] 表 2

[0097]

	表面残余应力 (Mpa)	产生的厚度 (μm)	Ra (μm)
第一趟, 钢	-414	275	5.6
第一趟, 第 5 号介质	-552	300	4.0
第二趟, 钢 +Z210	-707	220	5.2
第二趟, 第 5 号介质 +Z210	-700	280	3.6

[0098] 表 2 表明使用本发明的珠粒将显著改善表面质量, 特别是减小平均粗糙度 Ra。

[0099] 此表还表明根据本发明的、包括投射除本发明的颗粒外的介质的步骤的喷砂方法的优势。

[0100] 明显可以看出, 本发明因此提供了一种可在被处理部件的表面和表面层中有效地产生高残余应力的喷砂方法。

[0101] 很明显, 本发明不限于所描述的实施方式和实施例, 这些实施方式和实施例作为非限制性的示例性实施例提供。

[0102] 特别地, 所述珠粒可为组成或粒度与上述不同的烧结珠粒。

[0103] 所述喷砂方法还可在清洁应用中进行。

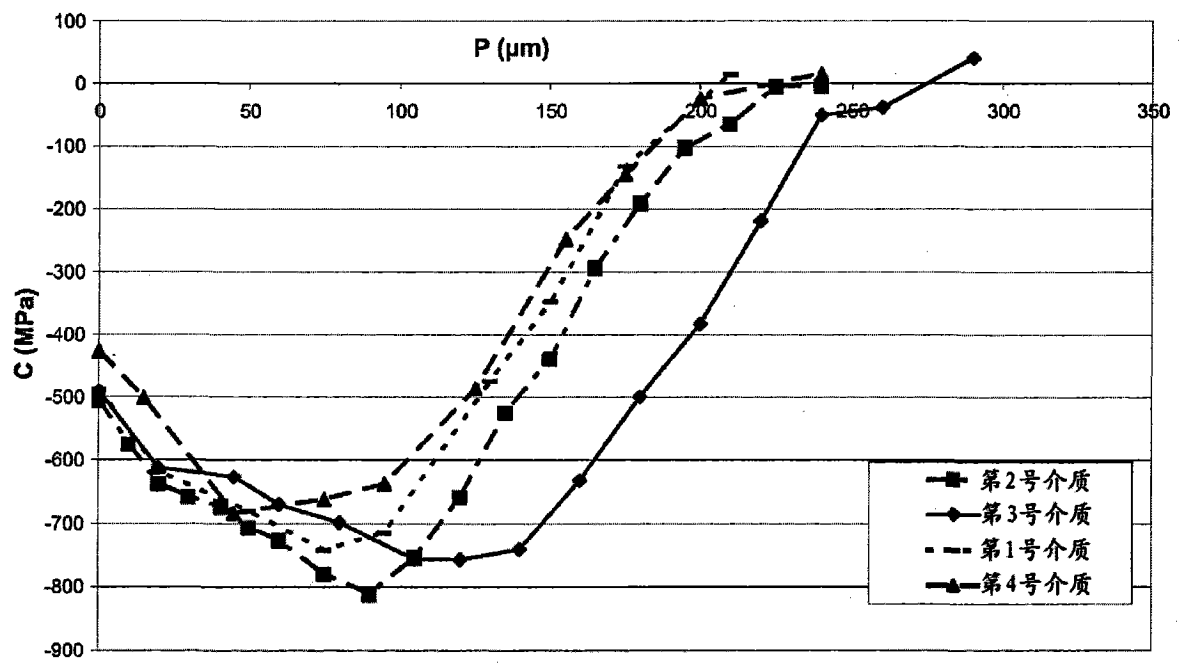


图 1