

热喷涂涂层 金相制样

热喷涂发明于20世纪初，是一种通过对“底基”喷涂锌镀层来达到防蚀效果的技术。五、六十年代末等离子喷枪技术的发展使得大量高熔点材料喷涂投入商业应用，如：陶瓷和耐熔金属用于喷涂材料。今天，除了火焰喷涂与等离子喷涂，热喷涂技术还包括高速喷涂与爆燃喷涂，通过使用大量各种不同的喷射材料以满足其它不同应用需求

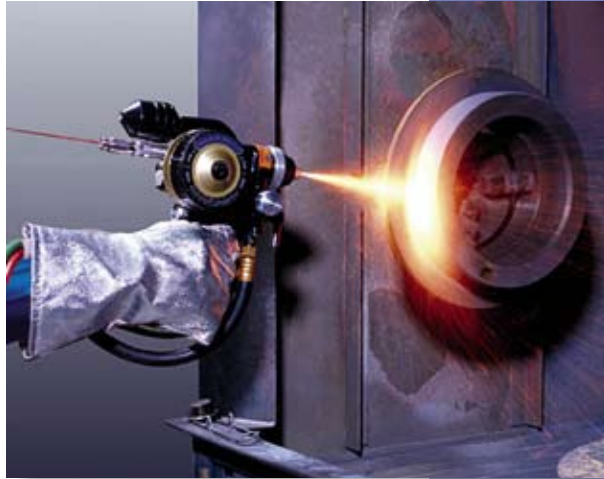
通过对底基喷涂热喷涂涂层，可使零件获得此前没有的特殊的表面质量。零件的整体强度由底基提供，而涂层则使其表面质量得以显著提高，如耐腐、耐磨、耐热等。

因此，热喷涂涂层技术广泛应用于航空航天业和电力生产工业，如喷气发动机、燃气轮机、压缩机、泵零部件的重新磨光等。

某些涂层的性能只能通过热喷涂技术实现，主要喷涂材料为金属、陶瓷、碳化物以及各种金属化合物及混合物等。

热喷涂涂层金相学用途如下：

- 限定、监控和控制喷射环境，用于质量控制
- 失效分析



- 发展新产品

正常的操作程序一般包括喷涂试件，以对待喷零件的工艺过程进行限定与优化。然后，对试件的横截面进行金相制样与检测，以评估涂层厚度、孔隙尺寸与分布、氧化物和裂纹、与基底材料的粘合度、界面杂质含量、未熔颗粒含量等。



电弧金属喷涂涂层，显示灰色的氧化物和未熔化的圆形颗粒

金相制样的困难之处

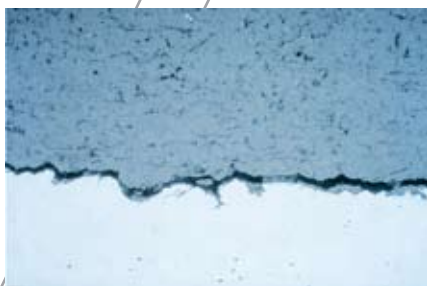
切割：因夹持试件，和使用粗糙的切割砂轮，而导致涂层裂纹产生；底基剥离

镶嵌：镶嵌树脂渗透不足

研磨与抛光：由于软性材料的拖尾效应和脆性材料的剥离，很难确定并评估真实的孔隙分布

解决方案：

- 精确切割
- 使用环氧树脂进行真空浸渍
- 标准化、可重复性操作的热喷涂制样方法



等离子喷涂涂层与底基间的裂纹。裂纹由切割产生。

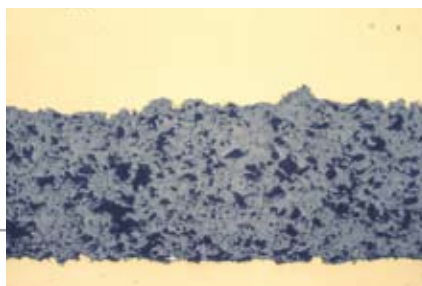


图1：陶瓷喷涂涂层，抛光不充分

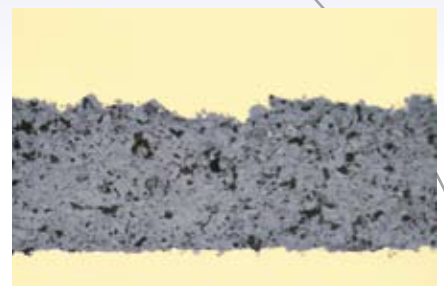
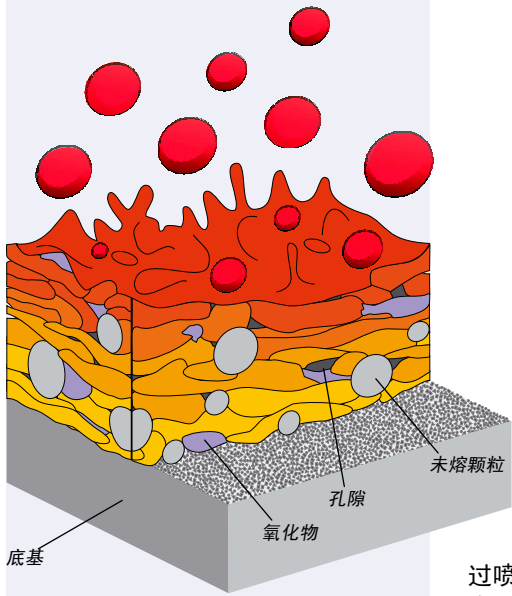


图2：与图1相同的涂层，正确抛光。

热喷涂涂层技术与应用



在喷涂过程中，涂层材料、金属丝或粉末在喷枪高温热源下熔化，并由火焰或等离子流加速，向底基喷射。熔化或半熔化的颗粒流向底基撞击，从而形成涂层。当颗粒与工件碰撞时，它们在工件表面上机械锁止、变形、并快速冷却。单个颗粒的结合主要是通过机械互锁来实现的，在某些情况下，则通过金相融合或扩散来实现。颗粒速度愈高，结合性能愈好，涂层密度愈大。为了与底基良好粘合，有必要在喷涂前进行喷砂、全面清除油渍与清洗处理，以使表面粗糙。

不同的喷涂技术，其热源温度与颗粒速度都不同，在特定应用场合下，这些因素与经济因素需同时考虑。下面简单介绍几种主要的喷涂技术，及其涂层的最为典型的应用场合。

火焰喷涂：是实现热喷涂涂层的最古老的方法。涂层材料可以是金属丝或粉末，然后注入到氧燃料气体火焰中。熔化的雾状颗粒通过喷枪喷嘴以定向流方式进行喷射。因为颗粒速度相对较低，氧气接触较大，因此，涂层中的氧化物含量也相对较高（图3），粘合性能与密度等级为中等水平（可通过后序的熔融处理提高密度）。火焰喷涂涂层可用于机械构件与零件的防腐蚀和/或防磨损，磨损轴的表面构建与修复等。一般用于小零件及微小结构的涂层喷涂。

电弧喷涂：通过使用涂层材料制成的两个连续自耗丝状电极之间放出的电弧热，熔化金属丝。金属丝与压缩空气喷嘴相交。当来自电弧的热量熔化金属丝时，压缩空气将涂层材料熔滴吹在底基上。极高的电弧温度与颗粒速度使得涂层的粘合力与密度优于火焰喷涂涂层。但是，由于压缩空气的使用，使电弧喷涂涂层的氧化物百分比含量更高（图4）。

电弧喷涂的优越性在于其高熔敷率，适用于大面积与大体积喷涂应用场合，如：大构件喷涂，如桥与近海工程构件的防腐锌或铝涂层；工程零部件的改造；电子元件外壳的铜或铝的导电涂层喷涂。

涂层形成原理图：

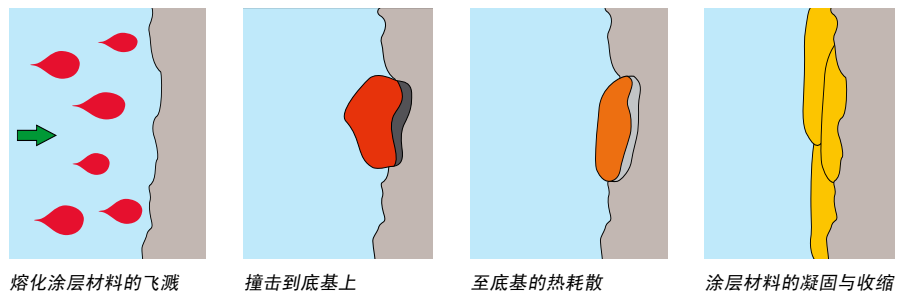
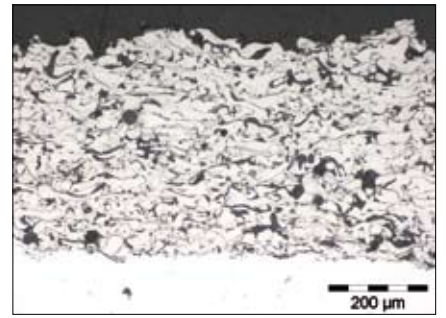


图3：火焰喷涂
涂层：Ni5Al



使用铝对铸铁同步器锁止环进行火焰喷涂，以增加其耐磨性能

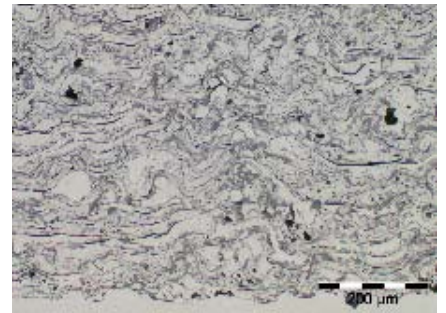


图4：电弧金属丝喷涂的金属涂层FeCrSi与Mn

爆燃喷涂：少量碳化物粉末、燃料气体与氧气导入密闭管中，并燃爆。爆炸时，粉末速度达到几倍声速，并以极高动能喷射到工件上。该涂层具有极好的密度、完整性、以及与底基的粘合力。因其工艺操作条件的局限性，该方法仅限于碳化物涂层喷涂，主要应用于航空航天工业的防磨损涂层。

热喷涂涂层制样的困难之处

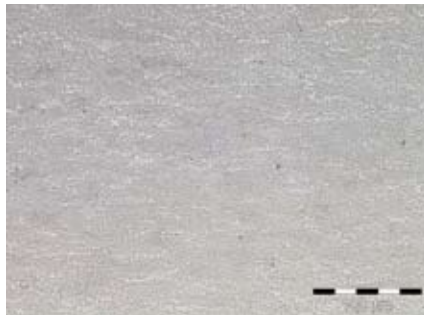


图5: WC/12Co的HVOF涂层

高速氧气燃料燃烧喷涂 (HVOF): 燃料气体与氧气注入小室中, 在其内燃烧, 产生超音速火焰, 通过喷嘴增加其速度。然后, 在此气流中注入涂层材料粉末, 当高速颗粒撞击底基时, 形成非常致密坚固的涂层 (图5)。撞击底基时, 即使颗粒未完全熔融, 颗粒的极高动能亦可确保机械粘附作用力足够强大。这就使得该方法极适宜于碳化物涂层的喷涂。典型应用场合是空气发动机涡轮零部件与阀门的碳化钨涂层, 以及抗氧化作用的镍-铬涂层。



带有APS绝热涂层的燃烧室, 粘合涂层NiCrAlY, 顶部涂层ZrO₂ + Y₂O₃

等离子喷涂: 热喷涂涂层中最常用的方法, 分为空气等离子喷涂 (APS) 或惰性气保护喷涂。在阴极与喷枪的环列喷嘴之间形成电弧。然后, 沿着电极的高流速气体混合物用电弧进行电离, 并形成离子。该离子流从喷嘴射出, 涂层材料粉末从喷嘴射入等离子流中。通过等离子流的热量与速度, 颗粒得以熔化并加速, 从而喷射到底基上, 形成涂层。等离子喷涂涂层与火焰喷涂涂层相比, 其结构更加致密 (与图3、6比较)。



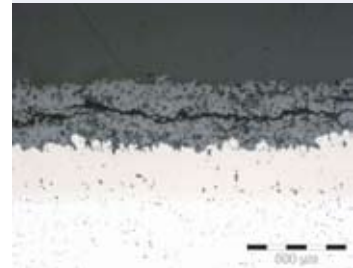
图6: 带有NiCr粘合层的APS涂层, 及氧化钛顶部涂层

等离子喷涂的优越性在于: 可以喷涂高熔点的材料, 如陶瓷或难熔金属等。等离子喷涂是优质涂层的一种通用喷涂方法, 其应用范围很广, 包括牵引表面涂层, 涡轮燃烧室、叶片的热屏蔽涂层, 医用种植体的生物相容羟基磷灰石涂层, 以及印辊的陶瓷涂层。

切割: 夹紧镀有喷涂涂层的工件进行切割, 可能导致脆性涂层裂纹产生, 或压缩柔软涂层。

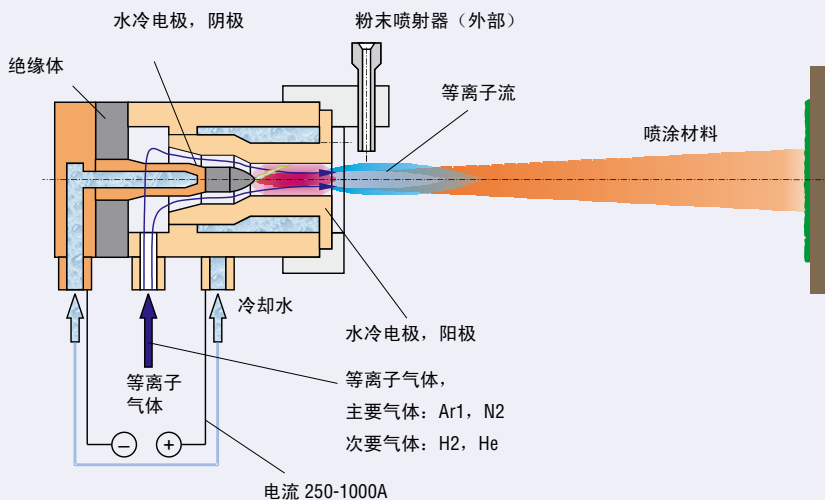
镶嵌: 使用高收缩率的冷镶嵌树脂可能对与底基粘合不牢的涂层造成损伤, 因为有收缩间隙, 树脂不能支持涂层, 这样, 在研磨与抛光过程中, 就可能引起涂层剥落。

研磨与抛光: 边缘磨圆可能导致抛光不平整, 并随即引起对涂层密度的曲解 (图7)。涂层与底基之间的凹凸不平可能产生阴影, 导致曲解 (图8)。



切割形成的裂纹

如何评估金相制备喷涂涂层的真实孔隙度仍然是令人争论的议题, 如同金相研磨与抛光一样, 如不能正确进行, 将导致形成非涂层结构的矫作物。例如: 对于金属或金属/陶瓷涂层, 在研磨过程中, 软金属可能涂污孔隙; 如不能完全抛光, 可能掩盖真实的孔隙 (请参见图a-c)。与之相比, 陶瓷涂层则具有脆性, 颗粒在研磨过程中可能脱离表面。如不能完全抛光, 这些脱离颗粒就可能引起涂层具有高孔隙度的错觉。



等离子喷枪示意图

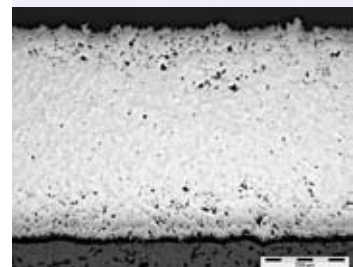


图7: 抛光不正确, 在涂层中央显示较少的孔隙

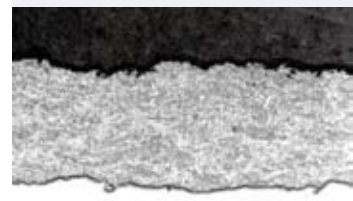
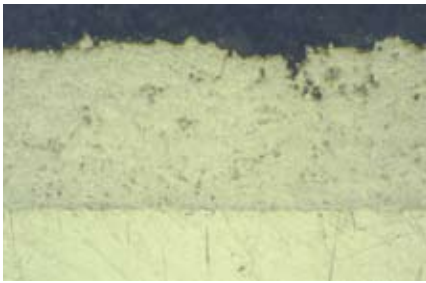
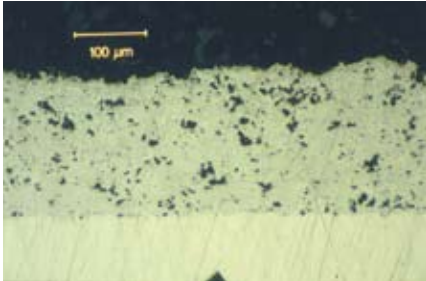


图8: 显微切片抛光WC/Co喷涂涂层在树脂/涂层界面显示黑线, 可能引起曲解

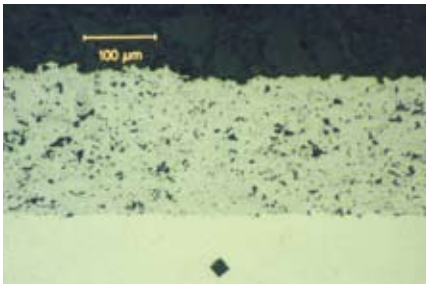
镍火焰喷涂涂层，含有
15%石墨



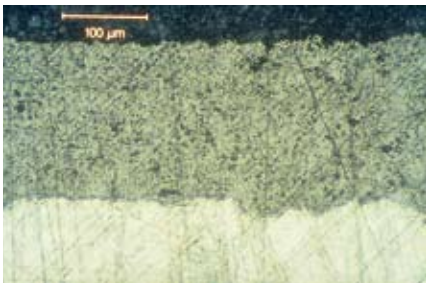
a) 精磨后的金属喷涂涂层



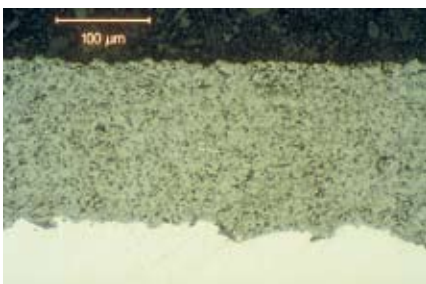
b) 与a) 相同的涂层，3μm抛光



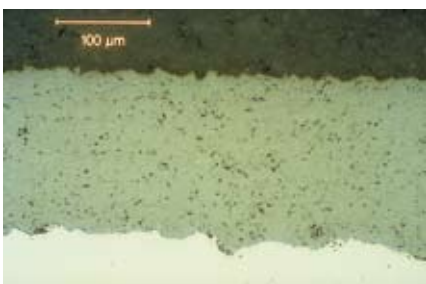
c) 与b) 相同的涂层，终抛光后



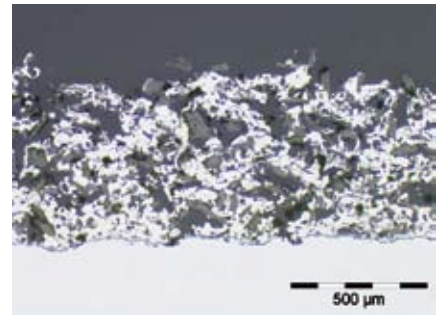
d) 精磨后的陶瓷喷涂涂层



e) 与d) 相同的涂层，3μm抛光



f) 与e) 相同的涂层，终抛光后



热喷涂涂层制样建议

由于有多种不同的喷涂材料，有时，不同喷涂材料还以不同寻常的方式混合使用，因此，了解如何使用正确的喷涂与底基材料就显得非常重要。这样，就可以很容易地预测材料在机械磨损的环境下如何工作。同时，因为不同的喷涂工艺可能导致不同的涂层密度与结构，这也有助于了解应用于特定试件的喷涂方法，从而预测孔隙度与氧化物含量期望值。

切割：根据底基材料（通常是金属），选择切割砂轮。因为刚硬的切割砂轮可能曳出涂层的脆性颗粒，建议最好使用带有松软粘合剂（软），而不是致密粘合剂（硬）的砂轮。当切割带有陶瓷涂层的零件时，这一点尤为重要。因为，即使涂层为陶瓷材料，它只是整个横截面区域的一个很小的组成部分，所以，不必使用金刚石切割砂轮进行切割。通常，可使用软性氧化铝砂轮进行切割。如陶瓷涂层非常厚且致密，可选择使用树脂粘合金刚石切割砂轮。

夹具与试件之间的聚苯乙烯泡沫塑料薄片有助于保护脆性和极软的涂层不受损伤。

当切割工件而不是试件（如用于失效分析的试件）时，确保将工件以如下方式夹入切割机器将非常重要，即：切割砂轮的切割方向是从涂层到底基，而不是从底基到涂层。因为涂层粘合剂主要是以机械方式粘合，由于砂轮的拉拽作用，可能从底基中剥离下来。



特别是，对于易碎或薄的涂层，需首先通过使用冷镶嵌环氧树脂进行真空浸渍，然后，切割微型截面，并重新镶嵌以进行研磨抛光。这样，就可确保在切割过程中，对涂层的支撑作用最大。

在终抛光后出现涂层裂纹，可能是由于切割而引起，也可能不是。建议对试件进行重新研磨与抛光。如果裂纹是由于切割而引起，通常将会消失。如果涂层本身就有裂纹，将会重新出现，或者裂纹在涂层的其它地方浮出水面。

镶嵌：建议使用环氧树脂（EpoFix, CaldoFix）进行冷镶嵌，因为在热压缩镶嵌过程中，喷涂涂层很容易受损（图9、10）。

一般而言，对于全部涂层，都建议使用环氧树脂进行真空浸渍。浸渍深度随着孔隙度与孔间内连程度的不同而不同。多孔涂层相较于致密涂层更容易浸渍，小于10%孔隙度的涂层不能成功浸渍。从涂层的结构元素来看，很难分辨充满了透明或半透明镶嵌树脂的孔隙，因此，在冷镶嵌树脂中掺入荧光染料



（Epodye）可改善这一状况。从显微镜长的蓝色过滤器和短的橙色过滤器观察，荧光染料将把那些通过浸渍充满树脂的孔隙染成

黄色。

不幸的是，该方法对于陶瓷涂层来说，并不总是有效，因为陶瓷是半透明的，整个涂层都会发荧光。



图9: 陶瓷喷涂涂层在热压缩镶嵌过程中受损



图10: 与图9相同的涂层, 冷镶嵌

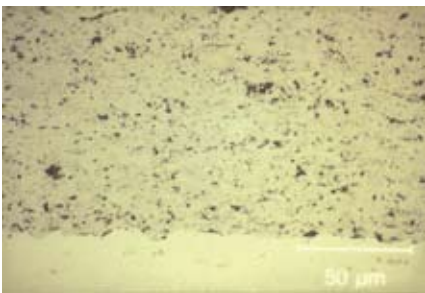


图11: 明亮视野下的WC/Co等离子喷涂涂层

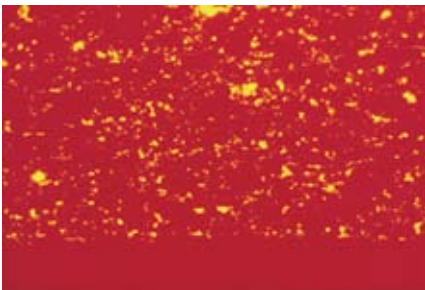


图12: 荧光下与图11相同的涂层

研磨与抛光: 作为一般原则, 粗磨开始时, 须使用尽可能精细的金刚砂纸以避免由于脆性涂层颗粒裂碎形成人为孔隙。对于非常致密的厚陶瓷涂层, 因为用金刚石(如: 使用MD-Piano 220)可更高效地粗磨, 所以是一个例外。对于需要进行总体检查的大体积的试样或大零件, 建议用石子进行粗磨, 因为这样更快。不管采用何种方法, 一定要始终注意: 第一步制样过程的目的是除去切割时可能出现的任何裂纹, 且在粗磨过程中不引起新的损伤。

为了保持平整度, 并确保高速去屑速度, 建议使用复合材料精磨盘上的金刚石进行精磨。对于陶瓷涂层, 建议使用MD-Allegro精磨盘, 对于金属涂层, 建议使用MD-Largo精磨盘。使用丝布(MD-Dur或MD-Dac)进行完全抛光, 可保持试样的平整度, 并确保去除沾污金属。

可使用1 μ m的金刚石或硅胶(OP-U)在软布上进行金属涂层精抛光。不建议使用硅胶悬浮液OP-S对金属喷涂涂层进行抛光, 因为这样会形成很多表面凹凸。但是, 因为OP-S可形成结构的鲜明对比, 所以适宜于陶瓷涂层的终抛光。

在确立制样方法的试验阶段, 硅胶研磨与金刚石研磨都要进行尝试, 以决定哪种方法是最为适宜的粗磨方法。对于精磨阶段, 同样如此, 在某些情况下, 使用1 μ m的金刚石要比硅胶更好。

一般而言, 如有可能, 对于所有涂层, 都推荐使用标准工艺过程。对于自动制样设备, 可控制制样参数, 从而确保结果一致, 可重复性好。通过保持制样条件恒定, 可以认为: 在大多数情况下, 微观组织结构的突变差异反映的是喷涂工艺过程, 而不是制样过程的差异。

热喷涂涂层标准制样方法:

研磨

步骤	粗磨	细磨
表面	SiC-paper 220#	MD-Largo
悬浮液		DiaPro Allegro/Largo*
润滑剂	水	
转/分	300	150
力[N]	180	180
时间	直至粗磨	5分钟

抛光

步骤	DP 1	DP 2**
表面	MD-Dac	MD-Nap
悬浮液	DiaPro Dac*	DiaPro Nap B*
转/分	150	150
力[N]	180	120
时间	5分钟	1分钟

数据适用于6个直径为30mm的镶嵌试样, 试样在夹具间夹紧。

注释:

* DiaPro金刚石悬浮液可分别用9 μ m、3 μ m、及1 μ m的DP悬浮液替换, 加以蓝色润滑剂。

**该金刚石抛光步骤可用硅胶(对于金属, 使用OP-U; 对于陶瓷, 使用OP-S)抛光30-60秒

上表所列的制样方法已成功应用于大多数常用涂层。数据适用于6个直径为30mm的镶嵌试样, 试样在夹具间夹紧。DiaPro金刚石悬浮液可分别用9 μ m、3 μ m、及1 μ m的DP悬浮液替换, 加以蓝色润滑剂。

浸蚀: 一般而言, 专用材料推荐使用的浸蚀剂亦可用于该材料的喷涂涂层。可以预见, 底基与涂层材料越相似, 浸蚀效果越均匀。在惰性气体保护下喷涂的涂层几乎不含氧化物, 因此, 很难分辨涂层结构。所以, 这些类型的涂层需与化学浸蚀作比较。



热喷涂钛白杯形件

基于超合金的镍与钴真空喷涂涂层，可用与浸蚀底基相同的溶液进行浸蚀，或使用10%电解含水草酸。

含有钼的涂层结构，可用下列浸蚀剂显现：

- 50ml 水
- 50ml 过氧化氢（3%）
- 50ml 氨水

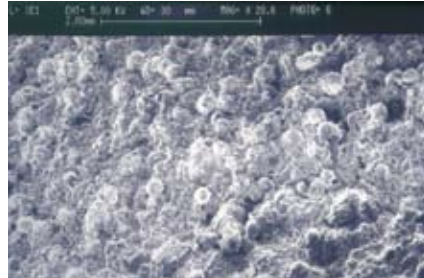
注意：使用化学试剂时，务必始终遵循推荐的安全准则

小结：

热喷涂涂层技术广泛应用于改进工件特殊的表面质量或功能。使用不同的喷涂方法，所得到的涂层的特性也各不相同，涂层的主要目的是增强材料的防腐、耐磨、耐热性能等。喷涂涂层的金相检查包括对孔隙度、氧化物与未熔颗粒含量、以及与底基的粘合性的预测等。因为研磨、抛光工艺过程不正确将影响到真实孔隙度的评估，所以，系统地进行制样，并获得可重复性的结果，这就显得尤为重要。建议使用合适的切割砂轮进行精确切割，以避免在涂层中形成裂纹。使用硫化环氧树脂进行镶嵌。粗磨可能对涂层造成巨大损伤，因此，应尽可能使用精细的粗砂进行粗磨。为避免凹凸不平，建议使用金刚石在刚性盘上精磨，然后用金刚石在丝布上进行完全抛光。

特别注意：在机械磨损的环境下，金属涂层与陶瓷涂层的工作方式完全不同，因此，金刚石抛光的时间应足够长，以显示真实的孔隙度。

制样程序是根据经验向大家推荐的，对于大多数常用的热喷涂涂层，效果极好。但是，需注意：对于某些特殊性质的涂层，抛光时间应进行调整。



钛白杯形件热喷涂表面SEM显微照片

应用知识

热喷涂涂层金相制样

Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier, Struers A/S, Copenhagen, Denmark

Brigitte Duclos, Struers S.A.S., Champigny, France

致谢

感谢瑞士Wohlen的Sulzer Metco AG的热忱合作，并提供材料信息。特别感谢J. Hochstrasser 及 P. Ambühl将其广阔的信息资源与我们一起分享，并允许我们翻印以下图片：第1页中的喷涂工艺照片及大显微照片；第2页中的颗粒运动原理图、及同步器锁止环照片与其它显微照片；第3页中的燃烧室照片及所有显微照片；第4页中的镍火焰喷涂涂层显微照片。感谢美国Zimmer, Inc.的Richard Compton为我们提供第6页的钛白杯形件照片与SEM显微照片。

参考书目

热喷涂整形外科设备金相制样, Richard C. Compton, Zimmer, Inc., USA, Structure 28, 1995
Struers 等离子喷涂涂层会议总结报告, Copenhagen, May 25th to 27th, 1988
普通热喷涂涂层金相制样工艺过程, S. D. Glancy, Structure 29, 1996
静电生产中大型燃气轮机高温气体零部件的现代多层喷涂系统的金相特征, A. Neidel, S. Riesenbeck, T. Ulrich, J. Völker, Chunming Yao, Siemens Power Generation, Berlin, Structure 2/2004



司特尔（上海）国际贸易有限公司
上海市南京西路580号南证大厦
2705室, 200041
电话 +86 (21) 5228 8811
传真 +86 (21) 5228 8821
struers.cn@struers.dk

Struers A/S

Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup, Denmark
Phone +45 44 600 800
Fax +45 44 600 801
struers@struers.dk

CHINA

Struers (Shanghai) Ltd.
Room 2705, Nanzheng Bldg.
580 Nanjing Road (W)
CN - Shanghai 200041
Phone +86 (21) 5228 8811
Fax +86 (21) 5228 8821
struers.cn@struers.dk

FRANCE

Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

DEUTSCHLAND

Struers GmbH
Karl-Arnold-Strasse 13 B
D-47877 Willich
Telefon +49(02154) 486-0
Telefax +49(02154) 486-222
verkauf.struers@struers.de

THE NETHERLANDS

Struers GmbH Nederland
Electraweg 5
NL-3144 CB Maassluis
Tel. +31 (0) 10 599 72 09
Fax +31 (0) 10 599 72 01
glen.van.vugt@struers.de

ÖSTERREICH

Struers GmbH
Zweigniederlassung Österreich
Ginzkeyplatz 10
A-5020 Salzburg
Telefon +43 662 625 711
Telefax +43 662 625 711 78
stefan.lintschinger@struers.de

BELGIQUE

Struers S.A.S.
370, rue du Marché Rollay
F- 94507 Champigny
sur Marne Cedex
Téléphone +33 1 5509 1430
Télécopie +33 1 5509 1449
struers@struers.fr

SCHWEIZ

Struers GmbH
Zweigniederlassung Schweiz
Weissenbrunnstrasse 41
CH-8903 Birmensdorf
Telefon +41 17 77 63 07
Telefax +41 17 77 63 09
rudolf.weber@struers.de

UNITED KINGDOM

Struers Ltd.
Erskine Ferry Road,
Old Kilpatrick
Glasgow, G60 5EU
Phone +44 1389 877 222
Fax +44 1389 877 600
info@struers.co.uk

CZECH REPUBLIC

Struers GmbH
Ocelářská 799
CZ-190 00 Praha 9
Tel. +420 2 84 818 227
Fax +420 2 660 32 278
david.cernicky@struers.de

USA and CANADA

Struers Inc.
24766 Detroit Road
Westlake, OH 44145-1598
Phone +1 440 871 0071
Fax +1 440 871 8188
info@struers.com

POLAND

Struers Sp. z o.o.
Oddział w Polsce
ul. Lirowa 27
PL-02-387 Warszawa
Tel. +48 22 824 52 80
Fax +48 22 882 06 43
grzegorz.uszynski@struers.de

JAPAN

Marumoto Struers K.K.
Takara 3rd Building
18-6, Higashi Ueno 1-chome
Taito-ku, Tokyo 110-0015,
Phone +81 3 5688 2914
Fax +81 3 5688 2927
struers@struers.co.jp

HUNGARY

Struers GmbH
Magyarországi fióktelep
Puskás Tivadar u. 4
H-2040 Budaörs
Phone +36 (23) 428-742
Fax +36 (23) 428-741
zoftan.kiss@struers.de

SINGAPORE

Struers A/S
10 Eunos Road 8,
#12-06 North Lobby
Singapore Post Centre
Singapore 408600
Phone +65 6299 2268
Fax +65 6299 2661
struers.sg@struers.dk