

热喷涂技术研究现状及发展趋势

李天雷¹, 李春福¹, 姜放², 马占国¹

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500)

2. 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘 要: 综述了热喷涂技术的研究现状和在石油天然气装备上的应用, 指出传统热喷涂技术在应用上存在问题, 提出纳米技术的引入对涂层产生的影响。重点介绍了纳米陶瓷涂层及纳米结构粉体材料制备的研究情况, 并对发展前景进行了展望。

关键词: 热喷涂; 石油天然气装备; 纳米陶瓷涂层; 纳米结构粉体

文章编号: 1006-5093(2007)02-0025-03

文献标识码: A

表面工程的概念是 1983 年由英国教授 T. Bell 首先提出的, 经过二十多年的迅猛发展, 表面工程已成为先进制造技术的重要组成部分, 是 21 世纪工业发展的关键技术之一^[1], 也是石油天然气装备制造应用中的关键技术之一。

在石油天然气装备领域, 很多设备的零部件运行都会有磨损、腐蚀、高温氧化等这些影响设备寿命的不利因素, 而作为表面工程中的一项重要技术热喷涂技术是一种表面强化和表面改性技术, 可使基本表面具有耐磨、耐蚀、耐高温氧化、电绝缘、隔热、防辐射、减磨和密封等性能, 另外热喷涂技术还用于缺损部件的修复、高温耐磨等部件的预保护、功能涂层的制备等, 可使工件获得所需要的尺寸和性能^[2]。

1 热喷涂技术的发展情况

1.1 热喷涂技术的发展

热喷涂是通过火焰、电弧或等离子体等热源将某种线状或粉末状的材料加热至熔化或半熔化状态, 通过气流吹动使其雾化, 并高速喷射到经过预处理的基体表面, 以形成喷涂层的表面加工技术。热喷涂技术的产生和应用已有近百年^[3], 最早的热喷涂技术始于 1882 年, 德国人用一种简单的装置将熔

融态金属喷射成粉体。真正热喷涂技术则产生于 1910 年, 在瑞士被 V. SCHÖOP 博士研究出来, 他发明了固定式坩埚熔融喷射装置。20 世纪后期, 热喷涂技术的基础研究越来越受到重视, 主要集中于喷涂过程中的粒子状态及其影响因素的研究。在其应用研究中, 涂层与基体的结合技术是一个热点。进入 21 世纪, 纳米技术的研究为热喷涂一个研究的热点, 其引入为改善涂层的性能开拓了新途径^[4]。

1.2 热喷涂技术在石油化工领域的应用

在石油行业, 油田的一些钻井设备零部件、提升设备零部件、泵、球阀、管接头、各种管道等等需要耐腐蚀、耐磨零部件可考虑用热喷涂技术, 延长其使用寿命。在已有研究中, 抽油光杆的内涂层技术已有所突破, 并在塔里木油田得到了推广应用。这项技术主要解决的原油对抽油杆的腐蚀问题在抽油光杆内壁实施涂层也是喷涂技术的一项突破。对于在钻井工具的磨损问题, 从对接箍进行热喷涂 Ni-Cr-Si 合金可以使接箍的使用寿命提高 5~8 倍, 还有对钻头进行喷涂或者激光熔敷 WC/Co 合金, 提高钻头的硬度和耐磨强度, 使钻头使用效率得到大幅度提高; 广泛用于稠油开采中的螺杆泵, 因结垢和磨损严重, 检泵周期很短造成螺杆泵不能正常工作, 采用纳米掺杂 $Al_2O_3 + TiO_2$ 等离子喷涂, 在油田开采试验中

收稿日期: 2006-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372054)

作者简介: 李天雷(1980-), 男, 河南周口人, 西南石油大学在读硕士研究生, 主要研究纳米材料在热喷涂的应用。电话: (028)86014533

应用,并取得良好效果;炼油厂的催化设备,处于腐蚀严重的环境中,对装置进行等离子喷涂硬质合金粉末,延长设备的使用寿命;在海上钻井平台上,海水中浸泡的钢结构进行铝合金的热喷涂和封闭处理,很好地解决了海水对平台的腐蚀问题^[5-9]。

热喷涂技术于 20 世纪 40 年代末期开始引入中国,80 年代开始在全国大力推广应用。特别是近二十年来,我国的热喷涂业有了较大的进步和发展,现已基本形成热喷涂设备和材料的生产体系,产品门类已较齐全。主要的应用领域有航空、航天、钢铁、石化、钢结构防腐、机械、轻工。但在石油行业的应用与发达国家相比,从研究的深入程度、到石油工业装备的普及上还存在一定的差距^[7]。

2 纳米热喷涂陶瓷涂层的研究现状

2.1 纳米技术与纳米粒子

自 1984 年德国科学家 Gleiter 提出了纳米晶体材料的概念,并采用惰性气体凝结和超高真空条件下原位加压的技术制备了纳米晶体以来,世界各国材料科学家竞相开展对这种新材料的研究工作。纳米材料是指晶粒尺寸至少在一维方向上小于 100 nm 的材料。由于极细的晶粒,以及大量处于晶界和晶粒内缺陷的中心原子具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等,纳米晶体材料与同组成的微米晶体材料相比,在催化、光学、磁性、力学等方面具有许多奇异的性能,因而成为材料科学研究的热点^[8]。

发挥纳米材料的优异性能,为人类所用,是当前纳米材料研究急待解决的问题。制备纳米涂层是一个将纳米材料应用于工程实际的重要途径。而在众多的纳米涂层的制备方法中,最有可能在短时间内产生市场效益的是热喷涂技术。随着高新热喷涂技术(压缩气体助燃超音速火焰喷涂 HVOE 超音速电弧喷涂 HVAS 真空等离子喷涂、爆炸喷涂等)的不断涌现,将这些高新热喷涂技术应用于纳米涂层组装上,从而推动纳米技术在表面工程中的应用,这已经成为目前纳米表面工程的重要研究内容。热喷涂技术的加工特性为在加工过程中保持纳米粉末的纳米结构提供了极大的可能性,因热喷涂过程中,喂料升温极快,受热时间极短,粒子与基体冷表面发生猛烈碰撞后,受基体冷却作用的影响,原子的扩散和两相粒子的形成与生长都同时受到限制^[9]。从国外

的文献^[10-12]报道来看,热喷涂技术制备纳米涂层是目前公认的最具发展前途的方法,是将纳米技术应用于工程实际的最捷办法。

2.2 热喷涂纳米陶瓷涂层研究现状

纳米结构陶瓷涂层是目前纳米结构涂层中研究最多的^[13]。陶瓷材料由于具有高硬度、优异的耐磨性、耐腐蚀性以及其它许多特殊性能,能满足许多恶劣环境下工作的使用要求,但传统的陶瓷材料也有其致命的弱点,即韧性较差,在受冲击载荷的情况下容易产生裂纹、断裂现象,因而在很多场合制约了陶瓷材料的使用。随着纳米科技的发展,具有纳米结构的陶瓷材料与传统材料相比,其韧性显著增加,其机械性能也得到了改善。

近年来,科学家们提出了添加纳米颗粒使常规陶瓷综合性能得以改善的基本思想,使陶瓷的脆性明显改善,强度和韧性大幅度提高。热喷涂技术是制备纳米结构陶瓷工艺的有效手段之一。Gell M^[14]等采用等离子喷涂设备,制备出了 $Al_2O_3 + TiO_2$ 纳米结构涂层,并与成分相同的 Metco 130 商用普通粉末制备的涂层性能进行了对比。涂层分析结果表明,纳米结构涂层由完全融化的部分和未熔化部分组成。其中 $\gamma-Al_2O_3$ 晶粒尺寸为 20~70 nm。杆凸试验、弯曲试验以及裂纹生长抗力试验结果表明,纳米结构涂层的韧性较传统涂层大大提高。此外,与普通涂层相比,纳米结构涂层的耐冲蚀磨损性能提高了 3 倍。陈煌^[15]等应用空气等离子喷涂技术,制备了纳米结构氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)涂层。其试验分析表明,涂层中氧化锆晶粒的尺寸呈现“双峰”分布。一部分晶粒较小(60~80 nm),另一部分晶粒较大(70~120 nm),后者是涂层中的主要结构。涂层的结合强度高于传统材料涂层,达 45 MPa。Shay Daniel D^[16]等人采用等离子喷涂技术制备了 $nSiO_2 + TiO_2$ 纳米结构涂层。与不掺杂纳米氧化硅的氧化钛涂层相比,纳米结构涂层的显微硬度提高约 10%,孔隙率降低。Gobeman D^[17]等应用 Inframat 公司生产的纳米结构部分稳定氧化锆喂料 $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ (质量分数),采用等离子喷涂工艺制备了纳米结构涂层。他们采用了不同的喷涂工艺参数,并研究了表面粗糙度与力学性能的关系。结果表明,涂层表面越光滑,显微硬度就越高,弹性模量就越高。

2.3 纳米结构粉体的制备方法

要想在喷涂过程中获得含有纳米结构的涂层结

构,必须保证原始喷涂粉体中含有纳米结构,并且在喷涂过程中不发生完全长大。但是单纯纳米级颗粒质量太小、冲量不足,在喷涂过程中不能被运动着的焰流所携带,即使进入焰流,也会有相当部分的纳米粉体被焰流吹走,另外在喷涂的过程中容易发生烧结,因此单纯的纳米材料是不能用来直接喷涂的。这就要求有适合的造粒技术,将纳米级材料团聚成适合喷涂的微米级粉体,这也是制备含有纳米结构涂层的首要条件。

当今在研究应用最多的是喷雾造粒法。喷雾造粒过程是为了达到符合粉料某种要求(如流动性、填充性等)而人为制成团聚体的过程,首先将液料混合均匀,经过喷嘴雾化的液滴在表面张力的作用下形成球形,然后与热空气相遇,液滴中的溶剂迅速蒸发,使液滴成为具有球形外形和很好流动性的细粉体颗粒团聚体。目前,通过液相喷雾造粒技术将纳米粒子团聚体。该方法制备的颗粒具有以下特点:造粒后的粉体形状基本为规则的球形和椭球形,流动性非常好,便于喷涂过程中均匀连续的送粉;通过调节雾化工艺参数,可制备尺度在几微米至几十微米的颗粒^[18~19]。

从目前国内外的情况来看,热喷涂纳米结构涂层技术的研究取得了较大的进展,通过多种方法制备了喷涂材料,采用等离子喷涂、HVOF等工艺,制备了纳米结构陶瓷。分析表明,纳米结构涂层在力学、摩擦学等性能方面均优于传统涂层。随着技术、工艺的不断完善,必将在很多领域取代传统的涂层。但从制备工艺和生产成本上计算,实现纳米涂层的成本很高,很难实现纳米结构涂层的产业化和商业化。

3 前景与展望

作为材料表面工程的一项重点技术,热喷涂是用于制备纳米结构涂层的一种有效方法,和传统的涂层相比,热喷涂纳米结构陶瓷涂层具有优良的性能,如低孔隙率、高结合强度、高硬度、抗氧化性能好、耐腐蚀性好、磨损率低、断裂强度高,在工业领域有着非常诱人的应用前景。纳米陶瓷涂层的制备是一项多科学交叉的技术,要想保持目前纳米陶瓷涂层良好的发展势头,从喷涂用纳米粉的生产到涂层产品设计、制备、表征等都要求多学科的研究者通力合作,这样才能够使纳米陶瓷涂层在工业上大规模

地得以应用。

参考文献:

- [1] 徐滨士,马世宁,朱绍华,等.表面工程与再制造工程的进展[J].中国表面工程,2001,14(1):8-14
- [2] 李国英.表面工程手册[M].北京:机械工业出版社,2004 3-5
- [3] 王震林,韩勇.金属热喷涂技术及其应用[M].北京:纺织工业出版社,1992 1-3
- [4] 陈煌,林新华,曾毅,等.热喷涂纳米陶瓷涂层研究进展[J].硅酸盐学报,2002,30(2):235-239
- [5] 曾晓雁,吴懿平.表面工程学[M].北京:机械工业出版社,2004 93-103
- [6] 中国腐蚀与防护学会.腐蚀与防护全书——热喷涂[M].北京:化学工业出版社,1992 12-20
- [7] 赵文珍.材料表面工程导论[M].西安:西安交通大学出版社,1998 135-150
- [8] 张志焜,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000 1-6
- [9] 李伟,代明江.纳米涂层应用及主要制备方法[J].腐蚀与防护,2003,24(5):197-199
- [10] Kinger W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976 1-16
- [11] Szafran. Effect of Bonding Ceramic Materials The Size of Pores in The Porous Ceramic Materials Collides and Surfaces[J]. Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 179(2-3): 201-208
- [12] Ahmed I, Bergman T L. Thermal Modeling of Plasma Spray Deposition of Nanostructured Ceramics[J]. Thermal Spray Technology, 1999, 8(3): 315-322
- [13] Jordan E H, Gell M, Sohn Y H, et al. Fabrication and Evaluation of Plasma Sprayed Nanostructured Alumina Titania Coatings with Superior Properties[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A301: 80-89
- [14] Gell M, Jordan E H, Sohn Y H, et al. Development and Implementation of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 18: 146-147: 48-54
- [15] 陈煌,周霞明,黄民辉,等.纳米 ZrO_2 等离子涂层的结构、性能和工艺特点[J].无机材料学报,2003,18(4):41-46
- [16] Shaw L, Daniel Stephen, Jiang You Wang, et al. The Dependency of Microstructure and Properties of Nanostructured Coatings on Plasma Spray conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 1-8
- [17] Goheman D, Sohn Y H, Shaw L, et al. Microstructure Development of $Al_2O_3 + 13 \text{ wt} \% \text{ TiO}_2$ Plasma Sprayed Coatings Derived from Nanocrystalline Powders[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 1141-1152
- [18] 丁祥金,张继周,李静建,等.挤出成型用喷雾造粒氧化铝粉料[J].无机材料学报,2001,16(6):1094-1100
- [19] 章登宏,龚树萍,周东祥,等.喷雾造粒因素对粉体颗粒形成的影响[J].中国陶瓷,2000,36(6):7-9