

环境压强对低压等离子喷涂熔滴沉积行为及涂层性能的影响

杨 焜¹, 刘 敏¹, 邓畅光¹, 邝子奇¹, 曾 威¹, 福本昌宏²

(1. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广东 510650;

2. 日本国立丰桥技术科学大学 机械构造系统工学系, 日本 丰桥 441-8580)

摘 要: 为了解环境压强对热喷涂熔滴沉积行为及涂层性能的影响机理, 采用低压等离子喷涂装置在不同压强下向不锈钢 SUS304 基体上喷涂 Ni 粉末, 在基体上收集一定数量的熔滴沉积物及涂层。采用光学显微镜、扫描电镜与聚焦离子束技术等对单个熔滴沉积物的形态进行观察分析, 对不同压强下制备的涂层的微观组织、氧含量及结合强度等进行表征。对不同压强下基体表面吸附质的脱附/吸附、熔滴与基体间润湿能力、热传导及界面处的初期凝固等因素对熔滴在基体表面沉积行为的影响进行探讨。结果表明: 单个熔滴的沉积形态由常压下的溅射状沉积到低压下的规则盘状沉积; 不同压强下均可得到致密涂层, 且涂层的结合强度随环境压强降低而逐渐增加, 其变化趋势与单个熔滴沉积物形貌随压强变化趋势相吻合, 可见熔滴的沉积行为对涂层的性能有着重要的影响。

关键词: 热喷涂; 环境压强; 扁平沉积物; 涂层

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

Effect of ambient pressure on splat formation process and coating properties in low pressure plasma spraying

YANG Kun¹, LIU Min¹, DENG Chang-guang¹, KUANG Zi-qi¹, ZENG Wei¹, FUKUMOTO Masahiro²

(1. Department of New Materials, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

2. Department of Mechanical and Structural System Engineering,

Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan)

Abstract: Aiming at clarifying the effect of ambient pressure on splat flattening behavior and coating performances in thermal spraying, Ni powders were thermally sprayed onto SUS304 substrates using low pressure plasma spraying (LPPS) at different ambient pressures. Individual splats and coatings were collected on the substrates under designated conditions. The splat characterizations were evaluated by optical microscopy, scanning electron microscopy and focused ion beam, respectively. The microstructure, oxygen content and adhesion strength of the coatings fabricated under atmospheric and reduced pressures were also characterized. The influencing factors, including adsorption/desorption of adsorbed gas condensation on substrate surface, wetting of substrate by molten droplet, heat transfer from molten droplet to substrate and the initial solidification at splat-substrate interface varied with ambient pressure on the splat formation process of thermal sprayed particles were systematically investigated. The results show that the shapes of the individual splat change transitionally from splash type to disk-shaped ones with the decrease of ambient pressure. Dense coatings can be achieved in low pressure plasma spraying. In particular, the coating adhesion strength increases gradually with the decrease of ambient pressure, which agrees well with the changing tendency of splat shape varying with ambient pressure. Therefore, the flattening behavior of the individual splat in thermal spraying process plays a very important role in the coating fabrication process.

Key words: thermal spraying; ambient pressure; splat; coating

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51301046); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB625100); 广州有色金属研究院博士科研启动基金资助项目(2012B003)

收稿日期: 2013-04-28; **修订日期:** 2013-11-16

通信作者: 杨 焜, 工程师, 博士; 电话: 020-61086656; E-mail: yangkun20021357@hotmail.com

随着工业的持续发展和科技的快速进步, 要求越来越多的机械设备能在高参数(高温、高压、高速度和高度自动化)和恶劣的工况条件(如严重的磨损和腐蚀)下长期稳定的运行。由于材料的损坏和失效大多是从表面破损开始, 因此, 表面技术作为一种通过对材料的表面进行改性或者涂覆一层其他功能的材料来实现对基体材料的保护手段应运而生。热喷涂技术作为一种典型的表面技术, 已在国民经济诸多领域得到广泛应用^[1-2]。

在热喷涂过程中, 单个熔滴作为涂层的基本构成要素, 其在基体表面的沉积行为对涂层的性能有着重要影响。因此, 关于单个熔滴与基体碰撞之后在基体表面的沉积行为研究不可或缺。通过对单个熔滴沉积行为及对涂层性能影响机理的研究, 可对涂层性能进行预测并优化热喷涂过程, 以加快研发进度并有效降低研发成本。因此, 关于单个热喷涂熔滴在基材表面沉积过程的研究, 不仅具有重大的学术意义, 对实际生产也有着重要的指导意义。

数十年来, 已有很多学者对于热喷涂单个熔滴在基体表面沉积行为这一基本过程进行了大量的研究。然而, 由于所用热喷涂粉末的直径通常在几十到几百个微米范围内, 而熔滴在基体表面的沉积过程又短至数十微秒, 很难利用现有技术手段对熔滴与基体表面碰撞、铺展及凝固过程进行可视化的观察。同时, 该过程涉及到材料科学、传热学、流体力学等诸多领域, 各种影响因素交互作用使得该过程极为复杂, 很多未知因素仍尚未探明。以往的研究通过最终沉积物形态观测和数值模拟等手段对如基体预热^[3-4]、激光处理^[4-5]、基体粗糙度^[6-7]、喷涂参数^[8]、喷涂粉末与基体物理性能^[9]等因素对熔滴沉积行为的影响进行了深入的探讨。同时, 自由下落实验因其熔滴拥有与热喷涂熔滴相近的 Reynolds 系数和 Peclet 系数而被广泛用于模拟真实热喷涂过程, 通过高速摄像技术以及界面处温度测量等手段也可对单个熔滴的沉积行为进行模拟研究^[10-13], 以了解熔滴铺展过程及界面处的温度分布。

一方面, 基体温度作为影响单个熔滴物沉积行为及涂层性能的重要因素之一已得到广泛的关注。研究发现, 在未经预热基体上捕获的沉积物通常呈典型的溅射状形态; 而当基体温度增加时, 热喷涂熔滴在基体上呈现规则的盘状沉积, 且盘状沉积物的比例随温度的上升而逐渐增大^[3-4, 14]。当只改变基体温度时, 碰撞前飞行熔滴温度、速度并未发生改变, 因此, 基体表面的变化及与熔滴间的相互作用主导了沉积过程。同时, 在基体上所得涂层的结合强度与单个沉积物形

态随基体温度变化的趋势吻合很好^[8, 15], 说明单个熔滴在基体表面的沉积行为对涂层性能有着重要的影响。

另一方面, 环境压强亦是影响喷涂过程的重要因素。低压等离子喷涂(Low pressure plasma spraying, LPPS)在原有大气等离子喷涂设备上添加一套真空系统, 使喷涂在含有少量惰性气体的低真空环境下进行。该方法作为一种可降低喷涂过程中熔滴氧化、加快粒子在等离子焰流中飞行速度以制备致密涂层的沉积技术, 近年来已在实际工业生产中得到日益广泛的应用。通过这种喷涂方法, 可得到具有更高结合强度及其他优良性能的致密涂层^[16]。已有很多学者开始关注喷涂腔内压强对单个熔滴沉积行为的影响^[17-18]。然而, 由于受实验条件所限, 过往的研究要么集中于单个熔滴的沉积机理研究, 要么偏向于工业产品应用开发, 而关于喷涂腔内处于低压条件时熔滴沉积行为及对涂层性能的影响机理的尚无系统研究。

为提高低压等离子喷涂的涂层质量、拓宽其应用范围, 本文作者通过对最终熔滴沉积物形态的观察分析, 讨论环境压强对单个熔滴沉积行为的影响; 同时, 通过对不同压强条件下涂层性能的检测分析, 探讨熔滴沉积行为对涂层性能的影响机理, 通过对热喷涂熔滴沉积行为的调控以达到优化热喷涂过程的目的, 为预测涂层性能奠定理论基础。

1 实验

采用低压等离子喷涂(LPPS)在不同压强下进行单个熔滴沉积物收集及涂层制备, 粉末为镍粉, 所用基体为不锈钢 SUS304。喷涂过程中, 低压等离子喷涂设备的真空室压力分别控制在 6.7、13.3、26.7、40、53.3、66.7 kPa 和大气压(101.3 kPa)。不同压强下调整基体的位置, 以保证等离子射流尖端与基体间距离基本一致, 而其他喷涂参数保持不变。

单个熔滴沉积物收集试验中, 所用粉末为日本高纯度化学研究所生产, 颗粒形态如图 1(a)所示, 粉末直径在 62 μm 左右; 不锈钢基体经砂纸打磨后再用 0.3 μm 的 Al_2O_3 进行抛光处理。喷涂实验在日本国立丰桥技术科学大学拥有的低压等离子喷涂装置完成(SG-100 等离子喷枪, Praxair Surface Technologies, USA), 喷涂参数如表 1 所列。将经研磨的基体置于 LPPS 内, 在靠近基体位置放置一带有直径为 3 cm 小孔的挡板, 且小孔位置避开基体, 以降低喷涂过程中等离子射流热量对基体表面的影响。在低送粉量条件

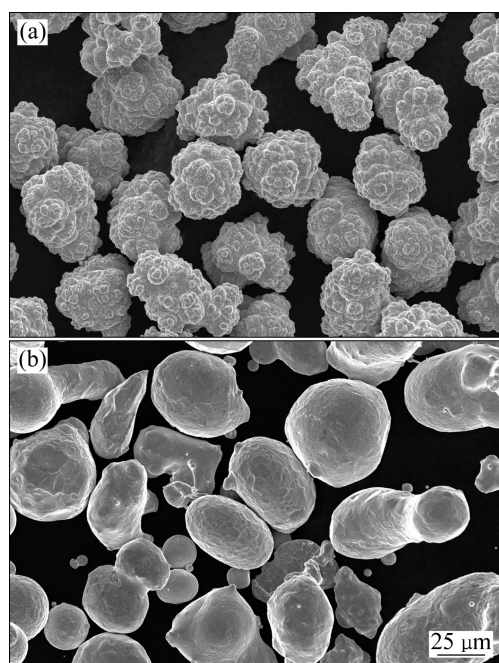


图1 喷涂用Ni粉形貌

Fig. 1 Morphologies of Ni powders for spraying: (a) For splat collection; (b) For coating fabrication

下,当等离子射流稳定后,摇动与挡板相连的手柄使等离子射流中心、挡板上小孔及基体中心处于同一水平线上,一定数量的熔融粉末通过挡板上小孔沉积到基体表面。

在基体表面捕获的沉积物正面形貌利用光学显微镜(OM)及扫描电镜(SEM)进行观察。然后,用导电胶布覆盖于收集了一定数量沉积物的基体上,并用力挤压后缓慢地揭开导电胶布,用扫描电镜对导电胶布上收集到的沉积物的底面形态进行观察。单个沉积物与基体的接触状况及截面形态利用聚焦离子束(FIB)进行观察。

涂层制备试验中,所用Ni粉为成都大光热喷涂材

表1 Ni涂层的LPPS喷涂参数

Table 1 Spraying parameters of Ni coating deposited by LPPS

Parameter	Value
Ambient pressure/kPa	6.7–101.3
Current/A	800
Voltage/V	36
Flux of Ar/(L·min ⁻¹)	50
Flux of H ₂ /(L·min ⁻¹)	12
Flux of carrier gas (Ar)/(L·min ⁻¹)	4
Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	6

料有限公司生产,形貌如图1(b)所示,粉末直径在25~38 μm之间;不锈钢SUS304基体经过超声除油后,用CS-600D型喷砂机对样品表面进行喷砂处理。喷砂材料为46号刚玉砂,喷砂压力为0.2~0.3 MPa,喷砂机的喷嘴轴向方向与样品表面保持60°~80°的夹角。喷涂由广州有色金属研究院自行研制的低压等离子喷涂设备完成(F4等离子喷枪,Advanced materials technology GmbH, Switzerland)。低于大气压的各试验均在Ar保护气氛中进行,先将工作室抽真空到4.1 kPa,然后向工作室充入Ar至设计压强,再进行喷涂;而大气压条件下制备涂层时无保护气体。低压等离子喷涂采用反向转移弧对基体表面进行电清理预处理,可去除工件表面的氧化膜及其他污染物。

不同压强下所得涂层的正面及截面形态通过扫描电镜(SEM)进行观察。对不同压强下所得涂层的结合强度和氧含量等性能均进行测量和分析。涂层结合强度测试采用国际通用的美国ASTM—C633标准,在一个对偶试样的端面喷涂上涂层后,用E-7胶作为粘结剂将涂层面和另一个对偶试样的端面对准粘结固化,然后将粘结处的外溢粘结剂及基体外圆喷涂粒子磨去。在100℃下固化3 h,冷却至室温后在JDL-50KN型万能电子式拉力机上测量涂层的结合强度。每组试样的结合强度均重复测量4次,取其平均值。涂层氧含量采用TC600氧氮测定仪,测试原始粉末及不同压强下所制备涂层的氧含量。其工作原理为加入石墨使其与氧发生反应生成碳氧化物气体,测量碳氧化物气体含量,即可换算得到涂层的含氧量。

2 结果与讨论

2.1 压强对熔滴沉积行为的影响

2.1.1 沉积物正面形貌

图2所示为光学显微镜所见的在不同环境压强下收集到的沉积物形貌。由图2可见,常压下基体上所收集的沉积物基本都呈典型的溅射状沉积,溅射物围绕中心残留物射散开来(见图2(a))。随着环境压强的降低,沉积物存在明显的由溅射状向盘状转化的趋势,其溅射物仍与中心沉积物相连(见图2(b))。当环境压强低至6.7 kPa时,相同喷涂时间内在基体表面收集到的沉积物数量比较高压强时的明显减少,但在基体表面收集到的沉积物呈规则的盘状沉积,其边缘几乎无溅射物存在(见图2(c))。

为了解压强对沉积物形态的影响,对不同压强下所收集的沉积物形貌按盘状沉积和溅射沉积进行统

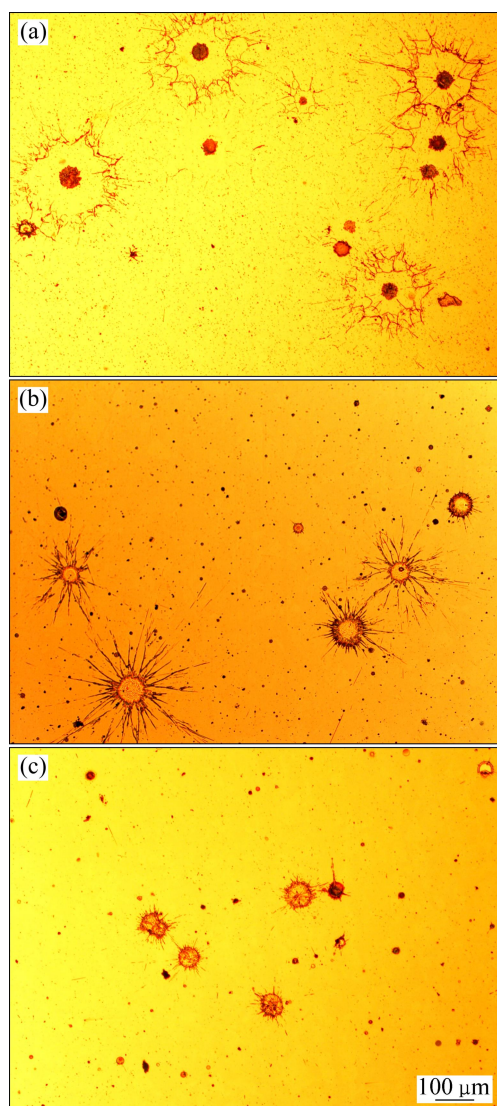


图 2 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基体上颗粒沉积物形貌
Fig. 2 Splat morphologies of Ni deposited onto SUS304 substrate at different ambient pressures: (a) 101.3 kPa; (b) 40 kPa; (c) 6.7 kPa

计。即使在低压条件下,沉积物的边缘也不是绝对光滑,而是存在或长或短的突出物。为便于统计,本研究中,当沉积物中心残留部周围的溅射物面积小于沉积物总面积的 50% 时,该沉积物亦被认为是盘状沉积。根据此规则,图 3 所示为不同压强下盘状沉积物的比例。由图 3 可见,环境压强为大气压时,盘状沉积的比例只有 5% 左右,只有极少数沉积物呈盘状;随着压强的逐渐降低,盘状沉积物的比例也逐渐升高;当环境压强为 6.7 kPa 时,盘状沉积物的比例已达到接近 90%。

为了更深入地了解不同压强下的沉积物形貌,采用扫描电镜观察沉积物的正面形貌。如图 4 所示,常

压下热喷涂熔滴在基体表面基本都呈溅射状沉积(见图 4(a))。如箭头 1 所示,中心有部分圆盘状残留物且相对整个沉积物所占面积很小,边缘呈锯齿状;周围可见明显的环状溅射物呈蛛网状分布且与中心残留部分相分离(如箭头 2 所示)。当压强降低至 40 kPa 时,仍可见溅射现象的发生(见图 4(b))。如箭头 3 所示,中心部残留物面积明显增大,但溅射物呈放射状,与中心部连接(如箭头 4 所示),溅射部分亦相互分离。随着喷涂环境压强的进一步降低,沉积物逐渐转化为规则的盘状(见图 4(c))。如箭头 5 所示,中心部占据了相当大的比例,且沉积物边缘只有极少数细长的溅射物(如箭头 6 所示)。

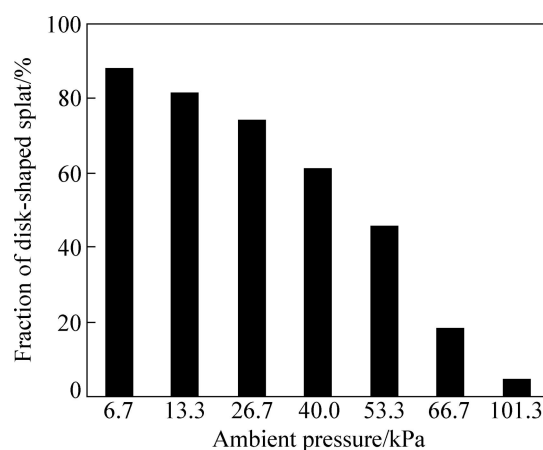


图 3 不同压强下盘状沉积物比例

Fig. 3 Dependence of fraction of disk-shaped splat on ambient pressure

2.1.2 沉积物底面形貌

不同压强下沉积物的底面形貌如图 5 所示。所得沉积物底面边缘部分均可见大量孔洞的存在。这些孔洞的形成应是在熔滴与基体碰撞过程中,基体表面吸附质在碰撞区域温度上升后脱附气体逃逸的通道以及熔滴在碰撞前其几何形状未能成为完全规则的球形而导致与基体碰撞后铺展不均衡等因素综合作用的结果。特别地,不同压强条件下所得沉积物底面中心部形貌差异显著。常压下,整个沉积物底部均可见大量的气孔存在(见图 5(a1)和(a2)),且气孔直径较大。当压强降低至 40 kPa 时(见图 5(b1)和(b2)),部分区域仍可见气孔的存在,但其数量减少、尺寸亦明显变小。当压强降低至 6.7 kPa 时(见图 5(c1)和(c2)),中心部凝固组织均匀而致密,几乎未发现气孔的存在。

研究表明,在基体表面会附着一层以化学键为主化学吸附层,并在该层之上以范德华力附着多层物理吸附层^[19]。发生吸附的同时会有一定的脱附发生,并

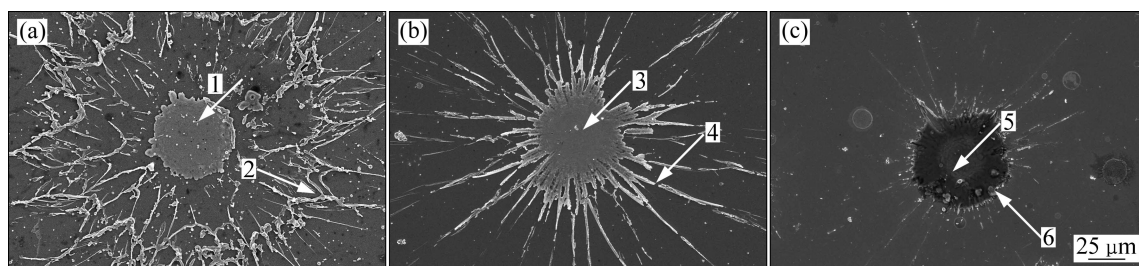


图 4 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基体上的颗粒沉积物的正面形貌

Fig. 4 Top surface morphologies of Ni powders thermally sprayed onto SUS304 substrate at different ambient pressures: (a) 101.3 kPa; (b) 40 kPa; (c) 6.7 kPa

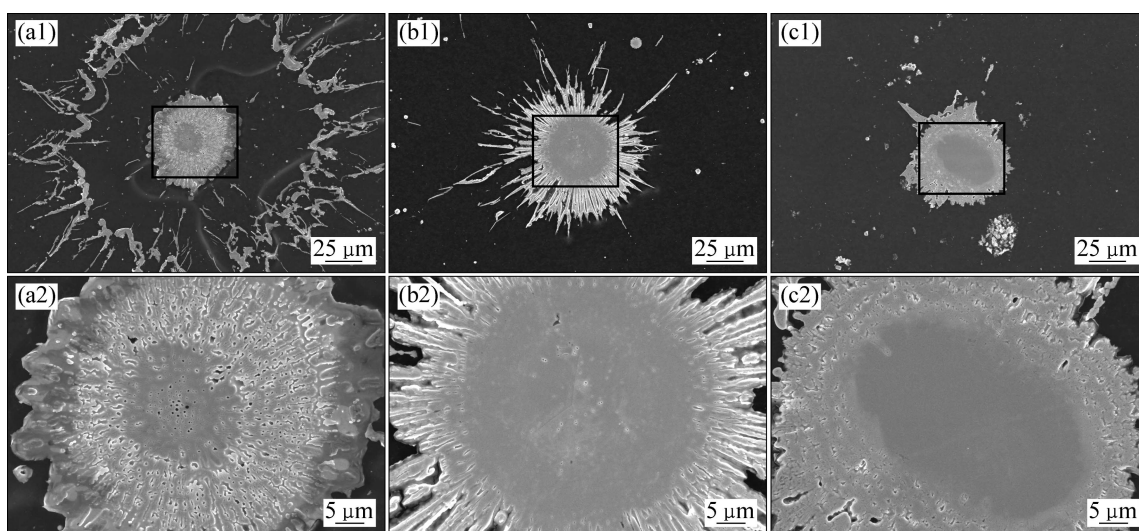


图 5 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基体上的熔滴沉积物的底面形貌

Fig. 5 Bottom surface morphologies of Ni powders thermally sprayed onto SUS304 substrate at different ambient pressures: (a1), (a2) 101.3 kPa; (b1), (b2) 40 kPa; (c1), (c2) 6.7 kPa

在恒定的环境压强及温度条件下达到动态的平衡。BET 理论表明^[20], 除化学吸附层之外的其他层由于缺乏真正的化学键作用, 伴随着环境压强的降低或温度的升高, 基体表面的物理吸附质会发生脱附。因此, 当改变环境压强时, 基体表面吸附质的脱附/吸附是热喷涂熔滴与基体碰撞前基体表面唯一可能产生的变化。当热喷涂在大气压条件下进行时, 熔滴与基体的撞击区域会因为由熔融颗粒带来的热量而导致该区域温度瞬间迅速上升, 其表面的吸附质会迅速脱附。熔融颗粒持续传来的热量而导致温度的持续快速升高, 脱附气体会在熔滴与基体界面处及熔滴内部急剧膨胀, 并最终在沉积物底部及内部形成气孔。因为在碰撞过程中, 碰撞中心区域的碰撞压力更大^[21], 熔滴与基体的物理接触更好, 因而温度上升也更快, 所以单个沉积物底部由吸附所导致的气孔主要聚集在中心区域。随着环境压强的降低, 颗粒飞行速度会随之上

升^[22-23], 熔滴与基体的初始碰撞压力亦会随之增大。然而, 碰撞前基体表面的吸附质发生脱附, 导致底部的气孔数量随着压强的降低逐渐减少。简言之, 基体表面吸附质随环境压强改变导致的脱附/吸附是影响气孔分布的主要因素。

2.1.3 沉积物截面形貌

不同压强下沉积物的截面形貌如图 6 所示。常压下所得沉积物中心部与基体界面处以及沉积物内部可见大量气孔; 随着压强的降低, 气孔数量逐渐减少。在沉积物边缘处可见细长状空隙, 此应为熔滴铺展过程中卷入气体所形成的环状气垫及边缘部分溅射而出后留下的空隙所致。同时, 在靠近上表面处可见大量规则的柱状晶垂直于界面生长, 而在沉积物与基体接触的界面处可见大量的细小晶粒, 并主要集中在沉积物边缘。此细小晶粒层可视为在熔滴扁平化过程中形成的初期凝固层。究其原因, 熔滴与基体碰撞后的一

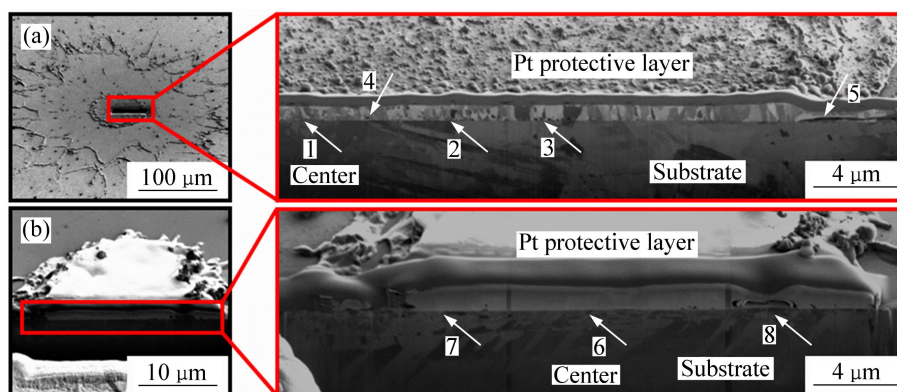


图 6 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基材上的截面沉积形貌

Fig. 6 Cross-section morphologies of Ni powders thermally sprayed onto SUS304 substrate at different ambient pressures: (a) 101.3 kPa; (b) 6.7 kPa

瞬间, 界面处温度可近似为基体初始温度(基体未经预热, 可视为室温)与熔滴温度的平均值, 其值应远低于熔滴的熔点, 这就导致了过冷度的存在并诱发初期凝固的发生, 从而影响到熔滴在与基体界面处的黏性变化, 进而影响到沉积物的最终形态。

常压下, 熔滴与基体碰撞初期, 由于熔滴热量导致基体表面的吸附质发生脱附, 并在基体与熔滴界面间形成气团, 加之随后大量气孔的生成等都会降低沉积物与基体的物理接触, 导致熔滴与基体间的热传递不顺畅。因此, 熔滴的黏性由于其热量耗散速率较低而上升较慢, 因此, 容易形成溅射。

在低压条件下, 基体表面的吸附质在熔滴与基体碰撞前已发生脱附, 高温高速的熔滴与基体碰撞后可与基体直接接触; 同时, 沉积物底面生成气孔较少, 因而沉积物与基体间的物理接触会显著改善, 熔滴与基体间的润湿也更加良好。因此, 在熔滴与基体的碰撞及之后在基体表面的铺展及凝固过程中, 热量从熔滴到基体的传递更为顺畅, 熔滴的黏性由于其热量迅速耗散而快速上升, 故阻止了溅射的发生, 从而促进了盘状沉积物的生成^[24]。

2.2 压强对涂层性能的影响

2.2.1 涂层形貌

利用低压等离子喷涂技术在与颗粒收集试验相近的压强条件下制备涂层。图 7 所示为不同压强下 Ni 在不锈钢 SUS304 基体上制备的涂层的正面形貌。由图 7 可见, 不同压强下所得涂层表面均可见孔洞存在, 常压及 53.3 kPa 时所得涂层表面更光滑且单个颗粒熔化情况较为良好; 而 6.7 kPa 时所得涂层表面相对粗糙, 且可见部分未熔颗粒存在。低压下, 尽管等离子

射流的长度更长, 飞行颗粒在等离子射流中飞行速度更快^[22-23], 但是, 由于等离子射流能量密度降低及飞行时间的缩短, 飞行熔滴温度反而较常压下的降低。因此, 低压条件下反而可见更多未熔颗粒。

图 8 所示为不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基体上涂层的截面形貌。由图 8 可知, 涂层呈显著的层状结构且与基体界面分明。常压下所得涂层(见图 8(a1)和(a2))截面上可观察到气孔, 特别地, 涂层内部各层间可见明显的界面。常压条件下喷涂在非保护气氛下进行, 因此单个颗粒在飞行过程中表面被氧化, 与熔滴与基体或已沉积涂层碰撞后并在其表面铺展, 熔滴表面氧化层即形成各层间界面。53.3 kPa 下所得涂层(见图 8(b1)和(b2))相对致密, 且层间无明显氧化物存在。随着压强的进一步降低, 6.7 kPa 下所得涂层(见图 8(c1)和(c2))层间无明显氧化物存在, 涂层的厚度明显小于较高压强下所得涂层的厚度, 这与在 6.7 kPa 时所收集的单个沉积物数量明显少于常压条件下的相吻合。由于在低压下增加了喷枪与基体间的距离, 故喷涂相同遍数时, 低压下所制备的涂层厚度更薄。

2.2.2 涂层的氧含量

采用低压等离子喷涂的目的在于通过充入保护性气体和降低喷涂环境压强的方式, 来控制飞行熔滴及涂层的氧化。为了解喷涂环境压强对涂层氧化的影响, 测量了喷涂用粉末及不同压强下制备涂层的含氧量。由测试结果可得, 原始粉末氧含量(质量分数)为 0.056%。如图 9 所示, 当喷涂在保护性气氛中进行时, 氧含量较低, 不同压强下均在 0.1% 左右波动, 略高于原始粉末的氧含量, 并不随压强的增加而显著增加。这主要是因为喷涂前喷涂腔内压强都被抽至低压, 之后充入保护性气体 Ar 来调节喷涂腔内压强, 因此,

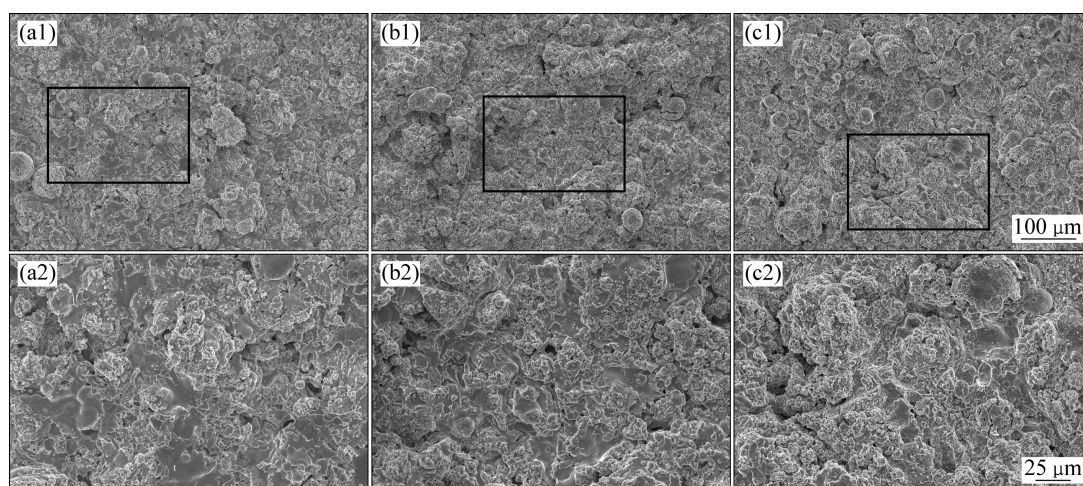


图 7 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基材上涂层的正面形貌

Fig. 7 Top surface morphologies of Ni coatings deposited on SUS304 substrate at different ambient pressures: (a1), (a2) 101.3 kPa; (b1), (b2) 53.3 kPa; (c1), (c2) 6.7 kPa

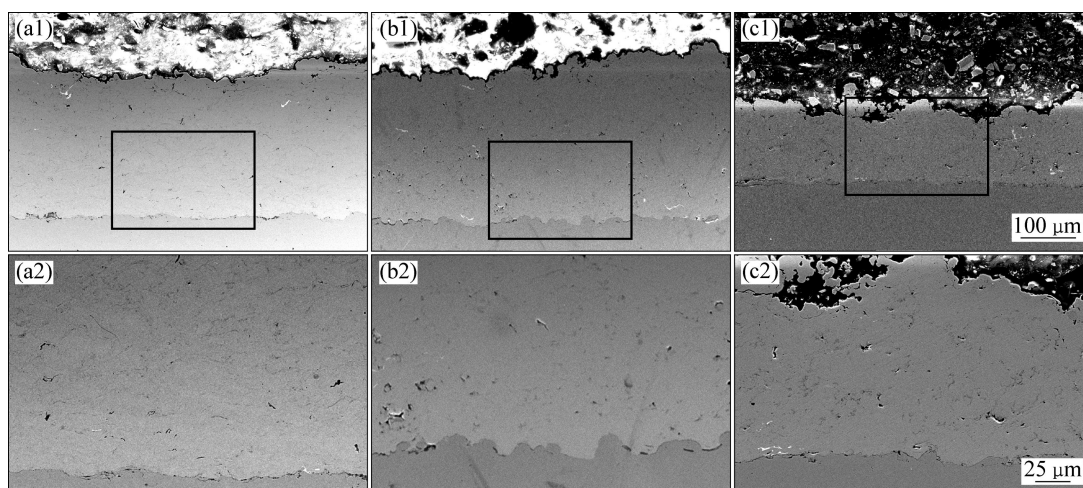


图 8 不同压强下 Ni 在不锈钢 304 基材上涂层的截面形貌

Fig. 8 Cross-section morphologies of Ni coatings deposited on SUS304 substrate at different ambient pressures: (a1), (a2) 101.3 kPa; (b1), (b2) 53.3 kPa; (c1), (c2) 6.7 kPa

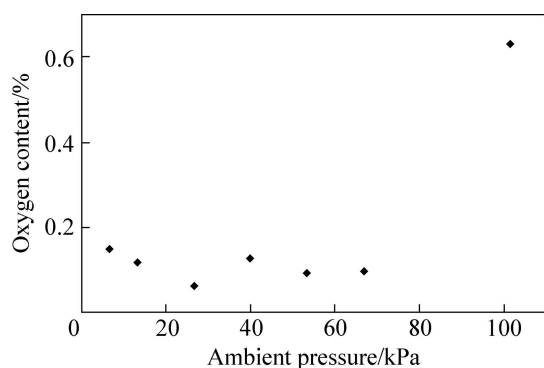


图 9 不同压强下 SUS304 基体上 Ni 涂层氧含量(质量分数)

Fig. 9 Oxygen content (mass fraction) of Ni coatings deposited on SUS304 substrate at different ambient pressures

不同压强下单位体积内的氧含量是恒定的, 单个颗粒飞行过程中的氧化程度也就相差无几。因此, 保护性气氛下不同压强条件喷涂的涂层氧含量差异不大。当喷涂在大气环境中进行时, 氧含量急剧增加, 高于 0.6%。可见, 保护性气体可有效防止飞行熔滴的氧化, 从而降低涂层的氧含量。

2.2.3 涂层的结合强度

结合强度为涂层的最基本性能, 如果涂层不能附着在基体上, 就不能对基体形成有效保护以达到使用效果。本文作者测量了不同压强条件下所制备涂层与基体的结合强度。如图 10 所示, 大气压条件下所制备涂层与基体间结合强度仅在 15 MPa 左右; 随着压强

的逐步降低, 涂层与基体间结合强度亦慢慢增加; 当环境压强低至 6.7 kPa 时, 涂层与基体间结合强度达到 55 MPa。简言之, 涂层的结合强度随环境压强的降低而逐步升高, 与盘状沉积物比例随压强变化的规律吻合良好。在涂层制备的初始阶段, 热喷涂熔滴直接与基体碰撞, 此阶段熔滴的沉积行为是决定涂层与基体间结合性能的重要因素, 前期沉积的涂层又可被视为后期涂层沉积时的基体。大气条件下, 单个熔滴沉积物呈溅射状, 涂层的结合强度低; 随着压强的降低, 盘状沉积物比例增加, 而涂层的结合强度随着增加。

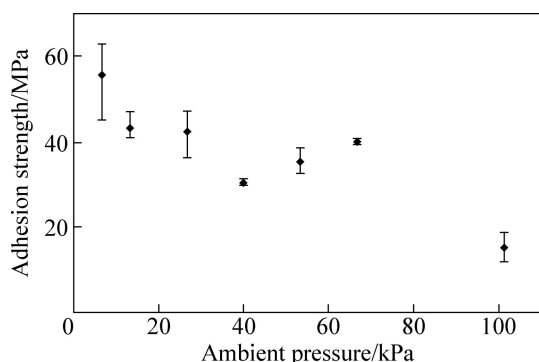


图 10 不同压强下涂层的结合强度

Fig. 10 Dependence of adhesion strength of coating on ambient pressure

一般而言, 热喷涂涂层与基体间通常以 3 种形式结合: 化学结合、物理结合及机械结合^[25-26]。当涂层与基体界面发生化学反应时结合方式即为化学结合; 物理结合是指分子间以微弱的范德华力相互作用为主的结合方式, 因为范德华力相对于化学键相互作用更为薄弱, 故以此种方式结合很容易破坏; 当基体经喷砂及其他方式粗化处理后, 熔滴颗粒与基体碰撞后以机械咬合的方式紧密结合在一起, 即为机械结合, 这也是绝大部分涂层与基体间的结合方式^[26]。由于在基

体表面沉积的单个沉积物为涂层的基本组成单位, 如果大量单个沉积物与基体结合良好, 则涂层与基体间的结合强度必然很高。反之, 如果大量单个沉积物与基体间结合状况不佳, 则涂层与基体间的结合必然较弱。换言之, 往往不是涂层与基体的结合机理发生改变, 而是不同条件下单个熔滴沉积物与基体结合方式的累积影响到最终涂层与基体间的结合强度。

图 11 所示为不同压强下熔滴沉积行为对涂层结合强度影响。由图 11 可见, 在热喷涂过程中, 碰撞前飞行熔滴飞行方向垂直于基体。动能作用下熔滴与基体碰撞时中心碰撞部位在垂直于基体方向有一个动态的冲击压力, 此压力可加强熔滴与基体间的机械咬合。低压下, 熔滴飞行的速度更快^[22-23], 熔滴对基体的动态冲击压力必然更大($p_2 > p_1$), 因此, 低压下单个熔滴沉积物中心部位与基体的机械结合比大气压下单个熔滴沉积物相同部位与基体的结合更紧密。与此同时, 随着压强的升高, 单个热喷涂熔滴在基体表面发生溅射, 溅射物往往平行于基体表面方向或者呈一定角度飞出。因此, 溅射出的这部分沉积物缺乏垂直于基体方向的动态冲击压力, 故不能很好地与基体形成咬合效应。而在低压下, 由于没有溅射的发生, 规则的盘状沉积物在基体表面铺展过程中, 中心及边缘部分均存在一个垂直于基体的动态冲击压力分量, 此处的结合亦远优于溅射沉积物。

另一方面, 由单个沉积物底面形貌分析可见, 常压下所得溅射物底面存在大量的气孔, 而低压下盘状沉积物底面组织均匀而致密, 且气孔数量很少, 故单位面积内盘状沉积物与基体的有效结合面积明显更大。同时, 由单个沉积物截面形貌可见, 大气压下沉积物由于铺展过程中熔滴与基体间存在一气垫, 故溅射发生时, 沉积物边缘会形成明显的翘起, 也不能与基体形成有效接触; 低压下盘状沉积物则翘起不明显, 与基体接触良好。

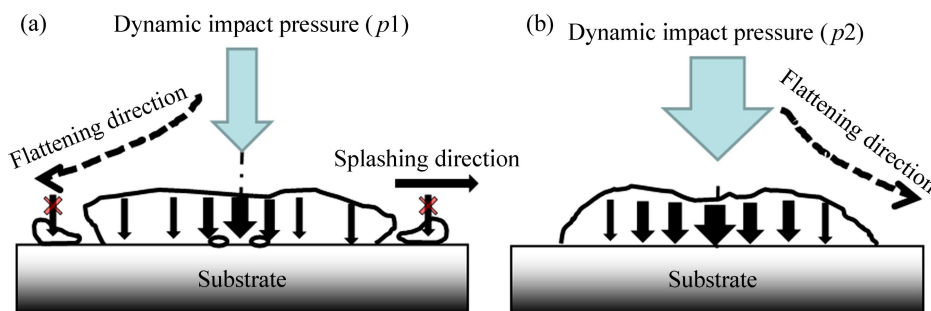


图 11 不同压强下熔滴沉积物与基体结合示意图

Fig. 11 Schematic diagrams of splat adhesive with substrate at various ambient pressures: (a) Atmospheric pressure; (b) Reduced pressure

在各种影响的综合作用下, 单个盘状沉积物与基体间的结合比溅射沉积物与基体间的结合更为紧密。当改变环境压强时, 随着喷涂环境压强的降低, 盘状沉积物的比例明显上升, 而单个熔滴作为涂层的基本组成单位, 大量盘状沉积物的累积使涂层与基体间的结合更为紧密。

以上研究表明, 热喷涂过程中单个熔滴的沉积行为对涂层的性能特别是结合强度有着重要的影响。通过对单个熔滴沉积行为的研究, 可优化热喷涂过程及预测涂层性能。

3 结论

1) 常压下, 沉积物形貌呈典型的溅射状; 随着环境压强的降低, 越来越多的沉积物呈盘状沉积。由于基体表面吸附质(主要为水和其他气体分子)随压强降低而发生脱附, 单个沉积物底面气孔数量及孔径随压强降低而减小。由截面形貌可见, 常压下沉积物与基体接触较差, 而低压下沉积物与基体结合良好, 不同的接触状况可影响沉积物铺展过程中的热传导及凝固。因此, 不同压强下单个熔滴的沉积行为受到基体表面吸附质的脱附/吸附、熔滴与基体间润湿能力、热传导及界面处的初期凝固等因素共同影响。

2) 利用低压等离子喷涂设备制备的涂层致密, 在保护性气氛下制备的涂层氧含量保持稳定, 均远低于大气环境中所制备的涂层的氧含量; 而涂层的结合强度随喷涂环境压强的降低显著上升, 与单个熔滴沉积时盘状沉积物比例随压强变化的趋势吻合良好。

3) 单个熔滴作为涂层组成的基本要素, 对涂层性能, 特别是结合强度有着重要的影响。因此, 通过对热喷涂单个熔滴沉积行为的调控, 可为实现有效热喷涂过程优化及涂层性能预测奠定理论基础。

REFERENCES

- [1] BARBEZAT G. Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200: 1990–1993.
- [2] THORPE M L. Thermal spray: Industry in transition[J]. *Advanced Material Proceedings*, 1993, 3: 50–61.
- [3] CEDELLE J, VARDELLE M, FAUCHAIS P. Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 1373–1382.
- [4] FUKUMOTO M, NAGAI H, YASUI T. Influence of surface character change of substrate due to heating on flattening behavior of thermal sprayed particles[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(4): 759–764.
- [5] COSTIL S, LIAO H, GAMMOUDI A, CODDET C. Influence of surface laser cleaning combined with substrate preheating on the splat morphology[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(1): 31–38.
- [6] AMADA S, IMAGAWA K, AOKI S. Splat profile of impinging droplets on rough substrates: Influence of surface roughness[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 154: 27–33.
- [7] SHINODA K, YAMADA A, KAMBARA M, KOJIMA Y, YOSHIDA T. Deformation of alumina droplets on micro-patterned substrates under plasma spraying conditions[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(2): 300–305.
- [8] FUKUMOTO M, YAMAGUCHI T, YAMADA M, YASUI T. Splash splat to disk splat transition behavior in plasma-sprayed metallic materials[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5/6): 905–912.
- [9] VARDELLE M, VARDELLE A, LEGER A C, FAUCHAIS P, GOBIN D. Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, 4: 50–58.
- [10] AZAR R G, YANG Z, CHANDRA S, MOSTAGHIMI J. Impact of molten metal droplets on the tip of a pin projecting from a flat surface[J]. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2005, 26: 334–347.
- [11] FUKUMOTO M, NISHIOKA E, MATSUBARA T. Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 120/121: 131–137.
- [12] PASANDIDEH F M, CHANDRA S, MOSTAGHIMI J. A three-dimensional model of droplet impact and solidification[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(11): 2229–2242.
- [13] AZIZ S D, CHANDRA S. Impact, recoil and splashing of molten metal droplets[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, 43: 2841–2857.
- [14] MOREAU C, GOUGEON P, LAMONTAGNE M. Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, 4: 25–33.
- [15] FUKUMOTO M, SHIIBA M, KAJI H, YASUI T. Three-dimensional transition map of flattening behavior in the thermal spray process[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2005, 77(2): 429–442.
- [16] STEFFENS H D, ERTURK E. Low pressure plasma spraying of titanium[C]//*Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium*. Munich, 1984: 979–986.
- [17] SAMPATH S, HERMAN H. Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition[J].

- Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5: 445–456.
- [18] MORKS M F, TSUNEKAWA Y, OKUMIYA M, SHOEIB M A. Splat microstructure of plasma sprayed cast iron with different chamber pressures[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12: 282–289.
- [19] LI C J, LI J L. Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 184: 13–23.
- [20] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 309–319.
- [21] LI C J, LI J L. Transient contact pressure during flattening of thermal spray droplet and its effect on splat formation[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13: 229–238.
- [22] SODEOKA S, SUZUKI M, INOUE T. Effect of chamber pressure and spray distance on the plasma sprayed alumina deposition[C]//Proceedings of the 2003 International Thermal Spray Conference. Ohio: ASM International, 2003: 597–601.
- [23] BRONET M S, BOULOS M I. Particle velocity measurements in induction plasma spraying[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1989, 9(3): 343–353.
- [24] FUKUMOTO M, YANG K, TANAKA K, USAMI T, YASUI T, YAMADA M. Effect of substrate temperature and ambient pressure on heat transfer at interface between molten droplet and substrate surface[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20: 48–58.
- [25] FAUCHAIS P. Understanding plasma spraying: topical review[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37: R86–R108.
- [26] DORFMAN M. Thermal spray basics[J]. Advanced Materials Process, 2002, 160(7): 47–50.

(编辑 陈卫萍)