

热喷涂镍粉在 SUS304 及 A6063 基体上的沉积行为^{*}

杨 焜¹, 邓畅光¹, 刘 敏¹, 福本昌宏²

(1. 广州有色金属研究院, 广州 510650; 2. 日本国立丰桥技术科学大学, 日本 丰桥 441-8580)

摘 要: 为阐明基体材料对单个颗粒沉积行为的影响, 采用大气等离子喷涂技术将镍粉喷涂到镜面研磨后的不锈钢 SUS304 及铝合金 A6063 基体上, 并通过扫描电子显微镜及聚焦离子束等技术观察在基体上收集的沉积物正面及截面形貌。结果表明: Ni 在 SUS304 基体上呈明显的溅射沉积, 单个沉积物的中心部位与周围溅射物相分离, 沉积物底部及内部均可见明显气孔, 溅射可能是由基体表面的吸附质在熔滴在基体表面铺展过程中脱附所导致。同时, Ni 粉在 A6063 基体上呈现花朵状溅射, 中心部位有明显的分层现象, 这可能与基体材料的热导率、熔点以及基体表面吸附质的脱附等因素密切相关。

关键词: 热喷涂; 基体材料; SUS304; A6063; 沉积物形貌

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)06-0018-06

Deposition Behavior of Thermal Sprayed Ni Particles Deposited on SUS304 and A6063 Substrates

YANG Kun¹, DENG Chang-guang¹, LIU Min¹, FUKUMOTO Masahiro²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou, 510650; 2. Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan)

Abstract: To clarify the effect of substrate materials on the deposition behavior of single particles, Ni particles were sprayed onto mirrored stainless steel SUS304 and aluminum alloy A6063 by atmospheric plasma spraying, and the top surface and cross section morphologies of the splats were observed by scanning electron microscope and focused ion beam, respectively. According to the observations, the splats collected on the SUS304 substrate exhibited as splash-like shape with a center splat surrounded by a ring of fragments, and pores can be found inside the splat and at splat-substrate interface, the splashing may be induced by the desorption of adsorbed gas condensation on the substrate surface during the splat flattening process. The splats collected on the A6063 substrate have typical splash feature with a flower-shaped central solidified core, and multi-layer structures can be found, which may have a close relation with the substrate melting point, thermal conductivity, and the desorption of adsorbed gas condensation on the substrate surface.

Key words: thermal spraying; substrate materials; SUS304; A6063; splat morphologies

0 引 言

热喷涂作为一项典型的表面强化技术,已在国民经济的诸多领域获得了广泛的应用^[1-4]。在热喷涂过程中,涂层是由喷涂粉末颗粒的熔滴逐渐堆垛而成的。作为涂层的基本组成单位,单个熔融颗粒在基体表面的铺展及凝固行为对涂层的

性能有着非常重要的影响。通过对单个颗粒沉积行为的研究和调控,可对涂层性能进行预测进而优化热喷涂过程。

然而,喷涂粉末的直径通常在几十到几百个微米范围内,而熔融颗粒在基体表面铺展及凝固过程又极其短暂,同时涉及到材料科学、传热

收稿日期: 2013-05-25; 修回日期: 2013-09-20; 基金项目: * 国家自然科学基金(51301046)

作者简介: 杨焜(1984-), 男(土家), 湖北利川人, 工程师, 博士; 研究方向: 热喷涂颗粒扁平行为及涂层应用

网络出版日期: 2013-11-07 14:55; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1455.002.html>

引文格式: 杨焜, 邓畅光, 刘敏, 等. 热喷涂镍粉在 SUS304 及 A6063 基体上的沉积行为 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 18-23.

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。数十年来,很多学者对基材预热^[5]、激光预处理^[6]、基材粗糙度^[7]、喷涂参数^[8]、喷涂环境压强^[9]、熔滴与基体间接触及热传导^[10]等因素对颗粒沉积行为的影响进行了深入研究。然而,仍有大量的科学问题尚未解明。

文中利用大气等离子喷涂技术将 Ni 粉喷涂到不锈钢 SUS304 及铝合金 A6063 基体上,并对收集到的单个沉积物形态进行观察,探讨这两种基体材料对单个颗粒沉积行为的影响。

1 试验材料与方法

颗粒收集试验所用粉末为平均直径 62 μm 的 Ni 粉,其形貌如图 1 所示。所用基体为不锈钢 SUS304 及铝合金 A6063,其化学成分分别如表 1 和表 2 所示。喷涂前,基体均经砂纸打磨后再用 0.3 μm 的 Al_2O_3 作抛光处理。

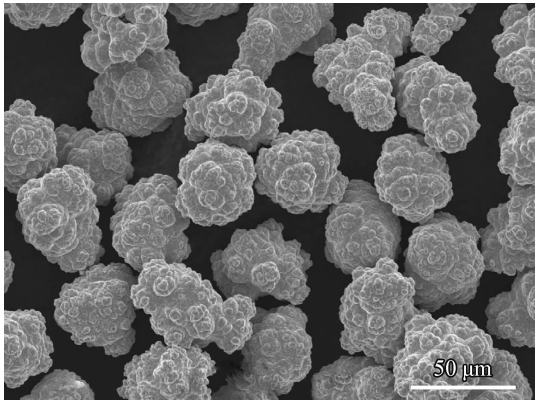


图 1 Ni 粉显微形貌
Fig. 1 Morphology of the Ni powder

利用大气等离子设备 (Atmospheric plasma spraying: APS, SG-100 喷枪) 制备沉积物,喷涂参数见表 3。试验中,将经过镜面研磨的基体置于喷枪前工装上,前面放置一带有直径为 3 cm 小孔的挡板,以防止等离子火焰的热量导致基体温度的快速升高。待等离子射流稳定后,低送粉量条件下快速转动连着挡板的手柄,以保证一定数量的熔滴通过挡板上的小孔并沉积到基体之上。

单个沉积物的正面形貌利用扫描电镜 (JSM-6390TY JEOL, Co., Ltd., Tokyo, Japan) 进行观察。单个沉积物与基材的接触状况及截面形态利用聚焦离子束 (Focused ion beam: FIB, Quanta 3D 200i, Netherlands) 切割后进行观察。

表 1 不锈钢 SUS304 化学成分 (质量分数/%)
Table 1 Composition of SUS304 substrate ($w/\%$)

Element	C	Si	Mn	P
Content	< 0.08	< 1.0	< 2.0	< 0.045
Element	S	Ni	Cr	Fe
Content	< 0.03	8.0-10.5	18.0-20.0	Bal.

表 2 铝合金 A6063 化学成分 (质量分数/%)
Table 2 Composition of A6063 substrate ($w/\%$)

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg
Content	0.2-0.6	< 0.35	< 0.1	< 0.1	0.45-0.90
Element	Cr	Zn	Ti	Al	
Content	< 0.1	< 0.1	< 0.1	Bal.	

表 3 喷涂参数
Table 3 Spraying parameters

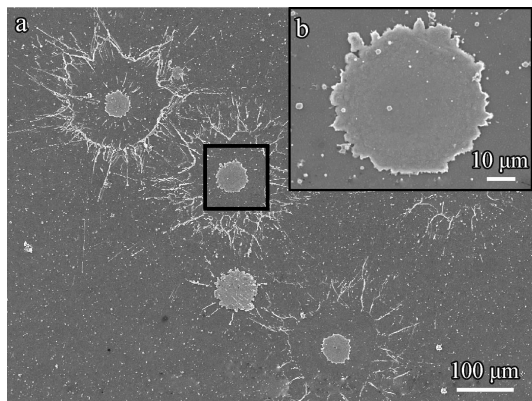
Distance/mm	Current/A	Voltage/V	Ar flow rate/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	H_2 flow rate/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Ar flow rate/ ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Feeding rate/ ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)
150	800	36	50	12	4	6

2 结果与讨论

2.1 Ni 在 SUS304 基体上的沉积行为

图 2 为 Ni 粉在 SUS304 基体上收集到沉积物的形貌。可见基体表面存在大量相互独立的单个沉积物,这些沉积物均呈现明显的溅射状特征。

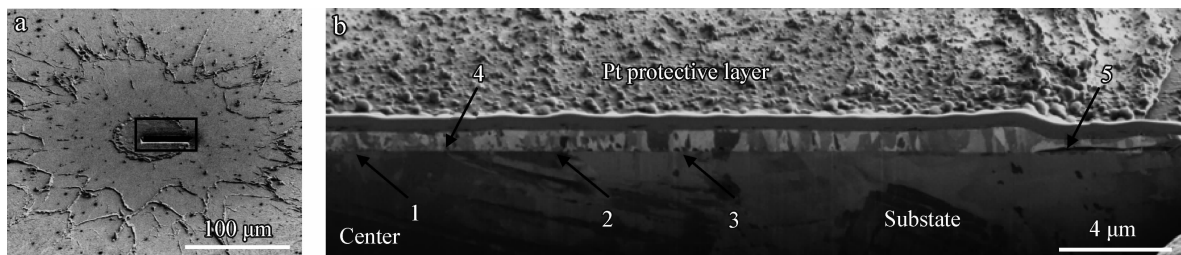
中心有部分圆盘状残留物,且相对整个沉积物所占面积很小。周围可见明显的环状溅射物,且溅射环与中心部位相互隔离。对典型的溅射沉积物进行放大,可见中心残余物的表面光滑,无明显的气孔存在,但其边缘呈锯齿状,应为熔滴撞击基体后发生溅射留下的痕迹。



(a) Top surface (b) Enlargement of marked area in (a)

图 2 Ni 在 SUS304 基体上的颗粒沉积物表面形态

Fig. 2 Top surface morphologies of Ni splats deposited on SUS304 substrate



(a) Cross section (b) Enlargement of marked area in (a)

图 3 Ni 在不锈钢 304 基体上的颗粒沉积物截面形态

Fig. 3 Cross section morphologies of Ni splat deposited on SUS304 substrate

键作用附着一层化学吸附层,并在该层之上以范德华力附着多层物理吸附层^[11-12],发生吸附的同时会有一定的脱附发生,并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^[13],除化学吸附层之外的其它层由于缺乏真正的化学键作用,伴随着环境的降低或温度的升高,物理吸附质会迅速发生脱附。热喷涂过程中,单个颗粒与基体撞击瞬间,初始碰撞区域会因为由高速飞来的熔融颗粒带来的热量导致该区域温度瞬间上升,其表面的吸附质会迅速脱附^[14]。同时,熔融颗粒持续传来的热量会导致温度的快速增加,部分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^[15],脱附气体难以冲破上面的液态或固态沉积物逃逸而出;同时中心部的温度上升也更快,所以单个沉积物底部由吸附质脱附所导致的气孔主要聚集在中心区域。

箭头 4 所示为沉积物内部的气孔。由于熔滴与基体碰撞及铺展过程中,碰撞中心区域的温度快

为深入探讨 Ni 在 SUS304 基体上的沉积行为,对单个典型溅射沉积物中心部残留物的截面形态也进行了观察。如图 3 所示,沉积物与基体的界面很明显,中心部结合良好,而边缘部没有很好的结合。在靠近上表面处,可见大量规则的柱状晶结构垂直于沉积物-基体界面生长,此方向即为熔滴凝固过程中热量传递的方向。而在靠近沉积物与基体接触的界面处可见一层很薄的细小晶粒。熔滴与基体发生碰撞瞬间,界面处的初始温度应低于熔滴的熔点,从而导致了过冷度的存在,进而诱发初期凝固的发生,导致了该细晶层的形成。

如箭头 1、2 和 3 所示,沉积物-基体界面处可见大量孔洞的存在,且主要集中在沉积物底面的中心部位。已有研究表明,在基体表面会以化学

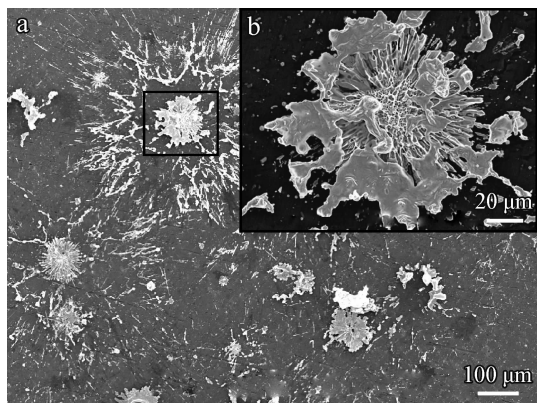
速上升导致表面吸附质产生所附所聚集的气体急剧膨胀,大部分气体在底面即形成气孔以及随熔滴与基体界面边缘处逃逸外,也有部分高压气体进入熔滴内部并随着熔滴的快速凝固而在沉积物内部形成气孔。

箭头 5 处可见中心残留物边缘有明显的翘起。如前所述,熔滴与基体碰撞过程中基体表面吸附质在碰撞区域温度瞬间急剧上升,部分气体会在沉积物底面及内部形成气孔。而碰撞过程中边缘部分的压力远低于中心部,因此大部分气体会沿着熔滴与基体接触部边缘逸出,逸出的气体会在熔滴与基体间形成一“气垫”,进而影响到沉积物边缘与基材的结合;与此同时,熔滴飞行及铺展过程中会卷入一定量的气体聚集在碰撞边缘处;另一方面,熔滴在碰撞前其几何形状可能会因为飞行时间太短及温度不够等因素,未能在表面张力的作用下成为完全规则的球形而导致与基材碰撞及铺展不够均衡。在以上诸多因素的影响下,中心残留物的边缘处不能与基体紧密的接触。

简言之,熔融的 Ni 滴与 SUS304 基体碰撞初期,由于熔滴热量导致的基材表面吸附质的瞬间脱附会导致中心部大量气孔的生成;同时,熔滴与基体界面因为越来越多气体的聚集而形成气团,熔滴内部气体的急剧膨胀,当脱附气体内部压强增加到一定程度,即有可能冲破上面的液态熔滴,从而促进溅射的发生。与此同时,诸多因素影响导致沉积物与基材的物理接触不够充分,导致了熔滴与基体间的热传递不够顺畅,因此,熔滴的粘性由于其热量耗散速率较低而上升较慢,故而容易形成溅射。

2.2 Ni 在 A6063 基体上的沉积行为

图 4 为扫描电镜所观察到的 Ni 粉在 A6063 基体上的沉积物形貌。由图可见,在基体表面捕获的大量单个沉积物基本都呈现溅射状特征,相较于 Ni 在 SUS304 基体上的沉积物,在 A6063 基体上所得沉积物中心残留部位所占整体沉积物面积的比例更大,周围溅射物仍与中心残留物相隔离,但该溅射环显得更粗大。



(a) Top Surface (b) Enlargement of marked area in (a)

图 4 Ni 在铝合金 A6063 基体上的颗粒沉积物正面形貌
Fig. 4 Top morphologies of Ni splats deposited on A6063 substrate

从单个典型溅射沉积物的中心部位的放大图可见花朵状形态,中心残留物表面粗糙,上表面有部分剥离,可见飞溅而出的痕迹;溅射由中心向四周进行,并在中央剥离部位靠近基体处见到大量的气孔;边缘部十分不规则,有较长的与中心部连接的指状物。换言之,该熔滴与基体碰撞后,不光熔滴外端发生溅射生成周围溅射环,中心残留物亦发生溅射并形成多层状结构。

图 5 为利用聚焦离子束对在 A6063 基体上沉积的 Ni 颗粒的截面图。由图可见中央部晶粒分布

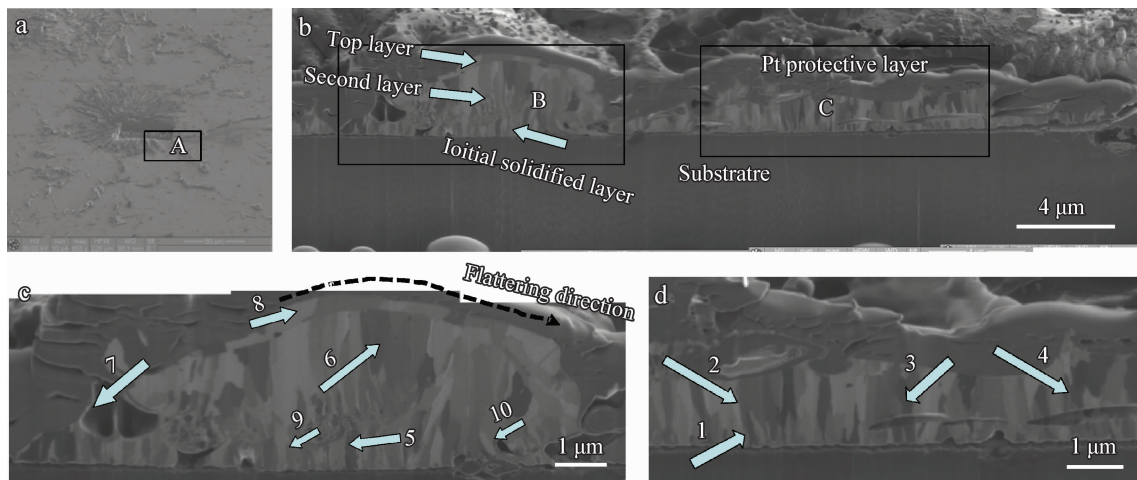
呈典型的多层状结构。第一层为靠近熔滴与基体界面处由碰撞初期温度急剧下降而迅速凝固所产生的细晶层(见箭头 1 和 5),该层晶粒细小且比 SUS304 基体上沉积物的细晶层分布更广更均匀。究其原因,可能在于 A6063 的热传导率($237 \text{ W/m} \cdot \text{K}$)远高于 SUS304 基体($30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$),当熔滴与基体碰撞后,热量从熔滴向 A6063 基体表面及内部的传递更顺畅;另一方面,由沉积物形貌可知在 A6063 基体上溅射速度更快更剧烈,较短时间内沉积物覆盖的区域更广。因此,熔滴与 A6063 基体界面处温度下降更迅速,从而形成更明显的细晶层。该层在熔滴在基体表面铺展初期即快速形成,熔滴在靠近基体界面处的粘性迅速增加,反而会阻碍熔滴在水平方向的铺展,可能会诱导溅射的发生。在该细晶层上,可见晶粒粗大的柱状晶层(见箭头 2 和 6),该层垂直于基体生长,其方向平行于热喷涂颗粒凝固过程中热量从熔滴向基体传递的方向。在中央部残余物明显较少(见箭头 7),而在该区域右侧可见一平行于铺展方向的晶粒层(见箭头 8),该层与柱状晶层分界明显,应为在碰撞后由中心溅射而出的溅射物沉积到该部位后冷却并凝固所形成。由于热传递仍由熔滴向基体进行,所以该层生成方向垂直于基材;但是平行于基材铺展,故呈扁平状,而非典型柱状晶层的垂直于热传递方向的细长型。

由沉积物横截面可见,在沉积物与基体界面处及沉积物内部均可见气孔的存在。在边缘部可见平行于熔滴铺展方向的扁长形孔洞(见箭头 3 和 4)。在铺展过程中,碰撞中心区域的基体由于急剧受热,其表面的吸附质会发生脱附并向熔滴铺展方向逃逸,由于溅射速度相较在基体表面平稳铺展的速度更快,因而溅射物迅速冷却凝固,熔滴内尚未完全逸出的气体被包裹在熔滴内部而形成细长状的孔洞。在沉积物与基体的界面处也可见气孔的存在(见箭头 9 和 10),该气孔的生成也应归因于基体表面的吸附质在熔滴铺展过程中的脱附,但其气孔的数量明显少于 Ni 在 SUS304 基体上沉积物与基体界面处的气孔。因此, Ni 在 A6063 基体上的溅射不仅是由熔滴在靠近基体界面处粘性迅速增加和基体表面吸附质的脱附所导致,还可能其它原因。

基体材料 A6063 的熔点为 $655 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,远低于喷涂粉末 Ni 的熔点 $1455 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此,热喷涂过

程中,当熔滴碰撞基体瞬间,熔滴与基体界面处的初始温度可简单视为熔滴熔点与室温的平均值,约为 740 ℃,已明显高于 A6063 基体的熔点,且碰撞中心区域内基体温度会随着从熔滴内部源源不断传递的热量而明显升高,故基体在该

区域上表面会有部分熔化,当该区域的熔化达到一定深度后会改变熔滴的铺展方向,熔滴流向的显著变化也可能会促进溅射的发生^[16-17]。这是与 Ni 熔滴在高熔点基材 SUS304 上截然不同的现象。



(a) Cross section (b) Enlargement of area A in (a) (c) Enlargement of area B in (b) (d) Enlargement of area C in (b)

图 5 Ni 在 A6063 基体上的颗粒沉积物截面形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of Ni splat deposited on A6063 substrate

3 结 论

(1) 喷涂参数及粉末材料保持不变时,热喷涂 Ni 颗粒在 SUS304 和 A6063 基体上均发生较明显的溅射。在 SUS304 基体上所得沉积物表面光滑,而在 A6063 基体上收集到的沉积物中心呈花朵状且有明显分层现象。

(2) 通过对沉积物形态的研究表明,在 SUS304 基体上沉积物溅射主要是由于基体表面吸附质在熔滴与基体碰撞后铺展过程中脱附所致;而在 A6063 基体上,熔滴的溅射主要是由于颗粒-基体界面处温度在熔滴铺展初期急剧降低引发的粘性上升阻碍了铺展的顺利进行,基体表面吸附质的脱附,以及低熔点基体在熔滴的铺展过程中局部区域的熔化等综合作用所致。

(3) 单个颗粒作为涂层的基本组成单位,通过对颗粒沉积行为的研究及调控,可为实现涂层性能预测和热喷涂过程优化奠定理论基础。单个颗粒沉积行为对涂层性能的影响及机理还有待进一步研究。

参考文献

[1] 徐滨士,李长久,刘世参,等. 表面工程与热喷涂技术及其

发展[J]. 中国表面工程, 1998, 1(1): 3-9.

[2] 赵力东, Erich L, 李新. 热喷涂技术的新发展[J]. 中国表面工程, 2002, 15(3): 5-8.

[3] 张伟, 郭永明, 陈永雄. 热喷涂技术在产品再制造领域的应用及发展趋势[J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 1-10.

[4] Fukumoto M, Hwang S Y, Li C J, et al. The current status of thermal spraying in Asia[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 5-13.

[5] 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(3/4): 1373-82.

[6] Costil S, Liao H, Gammoudi, et al. Influence of surface laser cleaning combined with substrate preheating on the splat morphology[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(1): 31-38.

[7] Shinoda K, Yamada A, Kambara M, et al. 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, et al. 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] Morks M F, Tsunekawa Y, Okumiya M, et al. Splat microstructure of plasma sprayed cast iron with different chamber pressures[J]. Journal of Thermal Spray Technol-

ogy, 2003, 12(2): 282-289.

[10] McDonald A, Moreau C, Chandra S. Thermal contact resistance between plasma-sprayed particles and flat surfaces [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(9/10): 1737-49.

[11] Li C J, Li J L. Evaporated-gas-induced splashing model for splat formation during plasma spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 184(1): 13-23.

[12] Henrich V E, Cox P A. The surface science of metal oxides [M]. New York, Cambridge University Press, 1994.

[13] 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.

[14] Jiang X, Wan Y, Herman H, et al. Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray [J]. Thin Solid Films, 2001, 385(1/2): 132-141.

[15] 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(2): 229-238.

[16] Li C J, Li C X, Yang G J, et al. Examination of substrate surface melting-induced splashing during splat formation in plasma spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 717-724.

[17] Tran A T T, Brossard S, Hyland M M, et al. Evidence of substrate melting of NiCr particles on stainless steel substrate by experimental observation and simulations [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2009, 29(6): 475-495.

作者地址: 广州市天河区长兴路 363 号
广州有色金属研究院
Tel: (020) 6108 6656
E-mail: yangkun20021357@hotmail.com

510650

• 本刊讯 •

《中国表面工程》关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714—2005,并参考 CAJ-CDB/T1-1998 技术规范,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称且首字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在 3 名以上只列前 3 名,后加“等”;题名后应标注文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ① 期刊:[序号] 作者. 文名[J]. 刊名, 出版年, 卷(期):起止页码.
- ② 论文集:[序号] 作者. 题名[C]. 编者. 文集名, 出版地:出版者, 出版年, 起止页码.
- ③ 学位论文:[序号] 作者. 题名[D]. 保存地:学位授予单位, 年份.
- ④ 专著:[序号] 著者名. 书名[M]. 版本. 出版地:出版者, 出版年.
- ⑤ 报告:[序号] 作者名. 报告题名[R]. 出版地:出版者, 出版年.
- ⑥ 标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号—发布年. 标准名称[S].
- ⑦ 专利:[序号] 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国名:专利号. 年一月一日(批准日期).
- ⑧ 报纸:[序号] 作者. 题名[N]. 报纸名, 年一月一日(版次).
- ⑨ 电子文献:[序号] 作者名. 题名[J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]). 电子文献出处或可获得的地址, 发表或更新日期.