

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20230310001

大气物理气相沉积行为对层流等离子喷涂 Mo 涂层结构影响^{*}

张惠宇 刘森辉 邓世杰 李长久 李成新
(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

摘要: 通过提高基体温度或粒子温度可以突破大气等离子喷涂涂层结合率一般不超过 1/3 的瓶颈,然而目前粒子温度难以通过提高功率等方式进一步提高。基于大气层流等离子喷涂的相关研究证明了层流等离子射流具有射流长度长、速度低、能量密度高等特点,能够有效通过提高粒子在等离子射流的滞留时间从而实现对粒子的充分加热。为了研究层流等离子喷涂高熔点 Mo 涂层的结构演变规律与关键影响因素,并推导出金属与陶瓷涂层的一般沉积行为,使用扫描电子显微镜对三种喷涂参数下制备的 Mo 涂层的结构进行了表征与分析。结果表明,喷涂过程中,在等离子射流以及高温粒子对基体的原位加热作用下,Mo 的氧化物蒸气能够在等离子射流扫掠中与扫掠后附着、沉积在涂层表面,从而影响后续 Mo 粒子的沉积而改变涂层的微观结构。涂层的结构主要与 Mo 粒子的蒸发和基体温度有关。粒子蒸发越剧烈,基体温度越高,涂层越趋向于呈现出多孔岛状凸起结构;粒子蒸发越弱,涂层越趋向于呈现出层状结构,有利于实现低氧化、高致密金属涂层的制备,拓宽等离子喷涂的应用。综合以上研究结果,揭示层流等离子射流中的粒子大量蒸发现象与气相沉积过程,为其作为一种大气环境物理气相沉积的实施方式奠定了基础。

关键词: 等离子喷涂; 物理气相沉积; 沉积机理; 涂层结构

中图分类号: TG156; TB114

Effects of Physical Vapor Deposition on the Microstructure of Atmospheric Laminar Plasma-sprayed Mo Coatings

ZHANG Huiyu LIU Senhui DENG Shijie LI Changjiu LI Chengxin
(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Relevant studies based on atmospheric plasma spraying have proven that laminar plasma jets have the characteristics of a high length, low velocity, and high energy density, which can effectively heat particles by prolonging their dwell time in the plasma jet. Previous studies have shown that increasing the particle temperature can effectively improve the interlayer bonding rate. During laminar plasma spraying, the particle and substrate temperatures can be smoothly improved by prolonging the particle dwell time and heating the substrate in situ. However, the coating still exhibits a low bonding rate and contains numerous pores. Therefore, studying the deposition mechanism of laminar plasma-sprayed coatings is critical. In this study, the deposition mechanism of a laminar plasma-sprayed Mo coating with a high melting point is analyzed, and the general deposition behaviors of metal and ceramic coatings are deduced by analogy. Further, the structures of the Mo coatings under three spraying parameters are characterized and analyzed using scanning electron microscopy. The main variables of the three spraying parameters are the spray, distance, and powder feeding rates. The tests reveal that coatings with different structures are obtained under the three spray parameters. When the spray distance is short and powder feeding rate is low, numerous protrusions arise on the surface of the coating and several pores are observed inside

^{*} 国家自然科学基金(91860114)和国家重点研发计划(2021YFB4001400)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (91860114) and National Key Research and Development Program of China (2021YFB4001400).

20230310 收到初稿, 20230919 收到修改稿

the coating. When the spray distance is short and powder feeding rate is high, the surface of the coating is flat and the internal bonding is good. When the spray distance is short and powder feeding rate is low, the surface of the coating is flat; however, numerous unbound interfaces appears inside the coating. During the spraying process, the substrate temperature can reach up to 650 °C, thus indicating that the spray distance controls the degree of in-situ heating of the substrate by the plasma jet (substrate temperature and vapor phase content in plasma jet). The presence of numerous fluffy structures on the coating surface and inside the coating indicates that the powder feeding rate controls the average heat input of the particles (temperature and evaporation of the particles). Therefore, during the spraying process, the evaporation of molybdenum oxide from the surface of the particles leads to a large composition of the gas phase in the plasma jet. Under the in situ heating effect of the plasma jet and high-temperature particles on the substrate, the molybdenum oxide vapor can adhere to and deposit on the coating surface during or after the plasma jet sweeps the substrate, thus affecting the subsequent deposition of the molybdenum particles and changing the microstructure of the coatings. The structure of the coating is related primarily to the evaporation of the molybdenum particles; a higher substrate temperature and stronger evaporation is more likely to result in the coating exhibiting a porous island structure, whereas a weaker particle evaporation is more likely to result in the coating exhibiting a layered structure. Therefore, to obtain a dense metal coating with a low oxidation by laminar plasma spraying, low powder feeding rate and short spray distance must be ensured. Our results suggest that laminar plasma spraying can yield coatings with a low oxidation content and high density by changing the spraying parameters. Thus, the study demonstrates that laminar plasma spraying has the potential to achieve atmospheric physical vapor deposition in an atmospheric environment.

Keywords: plasma spraying; physical vapor deposition; deposition mechanism; coating structures

0 前言

等离子喷涂是表面加工的一种典型方式,是通过将粉末或丝材送入到高速高温的等离子体射流中加热至熔化或半熔化状态进行加速,使熔融或半熔颗粒以一定的速度撞击基体或涂层,逐渐累加形成涂层的技术。目前,等离子喷涂已经广泛运用在航空航天、轮船运输、公共交通和造纸印刷等行业^[1-4]。

传统大气等离子喷涂涂层具有典型的层状结构,且扁平粒子之间界面存在有限结合^[5-7]。相关研究表明,提高沉积温度能够有效提高界面结合率,从而实现粒子的外延生长,使层间结合率达到100%^[8-11]。沉积(界面)温度为粒子撞击时粒子与基体之间的界面温度,由粒子温度与基体温度共同决定。因此,为提高层间界面结合率,可以通过提高基体温度和粒子温度来实现^[12-13]。

目前,商用大气等离子喷枪内部,电弧弧根在喷枪内部的周期性运动以及等离子射流的高速流动导致在喷嘴处会不可避免地产生强烈的湍流以及大量空气卷吸(Air entrainment)。这种现象导致等离子射流有效长度较短,一般不超过200 mm,且射流的温度与速度梯度较大。在一定范围内,提高等离子电弧的功率能够在一定程度上提高等离子射流温

度,实现对粒子的进一步加热,通过提高粒子温度而提高层间结合率^[14-15]。但是在此过程中,等离子射流的长度并没有显著增加,而射流的湍流强度与速度显著增加。因此,粉末粒子在等离子射流中的滞留时间有限,温度上升幅度有限。当超过一定范围难以进一步提升。因此,使用传统大气等离子喷涂(45~80 kW)时,通常通过提高基体温度的方式来提高层间结合率^[8-11]。然而,此方法对于大型零部件并不适用。因此,开发能够提高粒子温度而实现高结合率涂层一次成型的方法,依然是目前需要解决的难题。

近年来,通过优化等离子喷枪内部结构,调整工艺参数,可以获得流动更加稳定的层流等离子射流。层流等离子射流的长度更长,温度与速度梯度更低,可以延长粉末粒子在等离子射流中的滞留时间,从而对其进行更加充分地加热。理论上,层流等离子射流中的粒子温度可以达到比熔点更高(>300 °C),甚至接近沸点的水平,从而实现通过调控粒子温度调控涂层的层间结合率。

然而,层流等离子射流的流动虽然稳定,但是容易受到送粉载气的干扰,从而发生转捩,由层流的流动状态变为湍流的流动状态。因此,在早期的研究中,层流等离子射流一般作为一种新型集中高能束热源对零部件进行表面淬火处理,而非应用于热喷涂工艺。近年来,层流等离子喷枪结构不断改

进的同时, 针对其用于热喷涂的技术问题也在被不断攻克, 如对于送粉问题, 目前可以通过旋风送粉、电磁振动送粉^[16]以及机械传动重力送粉^[17-19]等方式得以解决。

基于上述送粉方式, 层流等离子喷涂金属涂层与陶瓷涂层的相关研究逐渐深入。以往研究中, 粒子温度分布结果表明, 使用层流等离子喷涂的方式确实能够进一步提高粒子温度, 并且通过扫描电子显微镜对涂层观察, 能够发现大量跨越粒子间界面生长的柱状晶结构。然而伴随着局部的高结合率, 大量的多孔岛状凸起结构开始出现在表面^[20-22]。此现象表明层流等离子喷涂虽然通过提高粒子温度在一定程度上增加了结合率, 但是这种岛状凸起均匀地分布在涂层中, 降低了涂层的整体结合率与致密度, 并没有实际达到提高粒子温度而提高涂层结合率的目标。

为了能够通过提高粒子温度而提高涂层层间结合率, 制备高致密低氧化金属涂层, 须要掌握岛状凸起的形成机理与抑制其生长的有效调控方法。因此, 本文通过研究层流等离子喷涂过程中的大气物理气相沉积过程规律及其对 Mo 涂层显微结构的影响, 探讨层流等离子喷涂涂层的结构演变规律, 为通过提高粒子温度制备高致密涂层奠定理论基础与技术指导。

1 试验准备

1.1 试验方法与材料

试验中使用层流等离子喷涂系统, 主要由层流等离子喷枪及其配套电源系统 (ZH-30, 成都真火科技有限公司, 成都, 中国)、冷却水循环系统、用于固定并移动喷枪的工业机器人 (FANUC 有限公司, 日本) 组成。喷涂使用的粉末为形状不规则的烧结商用高密度 Mo 粉末 (140/325 目, MA9900, Höganäs 中国, Mo $\geq$ 99.5%), 平均直径为 77 μm , 累计粒度分布数达到 10% 时所对应的直径 (d_{10}) 为 52 μm , 累计粒度分布数达到 90% 时所对应的直径 (d_{90}) 为 112 μm 。基体为 304 不锈钢圆片 ($\phi 25.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)。在喷涂前, 对基体进行喷砂处理去除表面氧化膜并预热至 150 $^{\circ}\text{C}$ (由便携式红外测温枪测得), 以减少表面吸附的油污与水的干扰, 提高粒子铺展性, 减少粒子飞溅行为。喷涂过程中使用红外热成像仪 (Thermal vision, FLIR, 美国) 对涂层表面温度进行监控, 试样置于由循环水冷却的试样台

上进行冷却, 以减小基体过热导致的沉积后的氧化, 喷涂参数如表 1 所示。涂层温度测量前, 通过使用热电偶测量预制备的 Mo 涂层的温度, 对红外热成像仪的发射率参数进行修正。喷涂过程中仅针对已经成形的 Mo 涂层表面进行测量。

表 1 层流等离子喷涂 Mo 涂层的喷涂参数

Table 1 Spray parameters of the laminar plasma spraying process for Mo coatings deposition

Parameter	Value
Current / A	160
Voltage / V	158
Gas flow rate / ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	14
Mixture ratio ($\text{N}_2 : \text{Ar}$)	7 : 3
Vertical traverse speed / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	400
Horizontal pitch distance / mm	4
Spray distance / mm	100 (A, B), 250 (C)
Powder feed rate / ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	10.58 (A, C), 21.41 (B)

喷涂过程示意图如图 1 所示。主要变量为喷涂距离与送粉量。根据主要变量, 分别对三种不同参数条件下制备的涂层进行编号, 如表 1 所示, 涂层 A: 送粉量 10.58 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷涂距离为 100 mm; 涂层 B: 送粉量 21.41 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷涂距离为 100 mm; 涂层 C: 送粉量 10.58 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$, 喷涂距离增加至 250 mm。

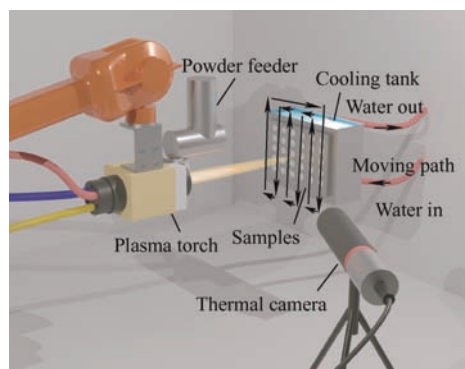


图 1 层流等离子喷涂过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laminar plasma spraying process

1.2 结构表征

对三种不同喷涂参数下制备的涂层试样, 通过切割、镶嵌、抛磨制备用于截面组织观察的金相试样。通过机械弯折得到涂层断裂试样, 用于观察涂层的结构。使用扫描电子显微镜 (MIRA 3 LMH, TESCAN) 分析涂层的表面形貌以及断面结构。此外, 使用 X 射线衍射仪 (XRD, X' Pert PRO, PANalytical, 荷兰) 分析粉末与涂层的晶体结构,

以判断涂层的氧化程度。

2 结果

2.1 涂层晶体结构

先前研究中使用的层流等离子喷涂功率一般为 19.8 kW, 工作气流量约为 $9.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 当使用较高功率 (25.5 kW) 与气流量 ($14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 时, 等离子射流速度增加, 流动的雷诺数增加, 从而影响射流维持层流的能力。因此, 本层流等离子体射流的长度约为 400 mm, 约为低气流量 ($9.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 工作条件下的 65%^[23]。在射流末端可看到明显的羽状尾流区域, 说明高温高亮区可延伸至射流末端, 直至层流流动转换为湍流流动^[24]。在此工作条件下, Mo 粒子送入到等离子射流中后, 层流等离子射流流动状态会受到 Mo 粒子的扰动, 同时也会被吸收部分热量。因此, 射流提前转换为湍流, 层流长度减至约 250 mm。为保证粒子均能够获得充足的加热, 所采用的最大喷涂距离为 250 mm。

喷涂过程中, 在未发生湍流转捩时, 射流的状态相同。通过能量守恒定律可知, 无论是射流先加热粉末粒子再通过粉末粒子加热基体, 还是等离子射流直接加热基体, 总能量不变, 因此基体温度变化不大。同时, 当送粉量增加时, 粉末粒子吸收热量, 导致等离子射流温度随之下降, 对粉末粒子的加热程度也会下降。因此, 当喷涂距离相同而送粉流量不同时, 表面温度几乎相同, 并没有明显变化。本文仅针对送粉量相同时的基体表面温度变化进行了实时监测。

图 2 为在两种喷涂距离进行喷涂过程中, 层流等离子射流扫掠基体时的温度变化。当等离子射流扫过检测点时, 由于高温粒子和等离子射流的共同加热作用, 基体局部温度迅速升高。图中竖直的虚线 (点划线) 为层流等离子体刚好掠过检测点的时刻 (对应时间轴时间: 2 s)。在喷涂距离为 100 mm 时, 由于等离子射流以及粒子对基体加热效果强烈, 为了防止产生严重的氧化现象, 因此, 在喷涂过程中每进行一次循环之后等待基体温度降至 250 °C 后, 再进入第二次循环。每一次循环中等离子射流扫掠基体时, 由于近处的粒子表面温度更高^[25], 同时伴随等离子射流对基体的加热, 基体局部温度可达到 600 °C, 并在循环结束前保持在 350 °C 左右。而当喷涂距离为 250 mm 时, 由于等离子射流已经发生转捩, 大量的空气卷吸降低了射流对基体的加

热作用, 仅通过粒子的加热并不能够使基体温度大幅上升。因此, 在射流扫掠时, 基体局部温度不超过 250 °C, 而在整个喷涂过程中, 基体的温度均保持在 150 °C 左右。

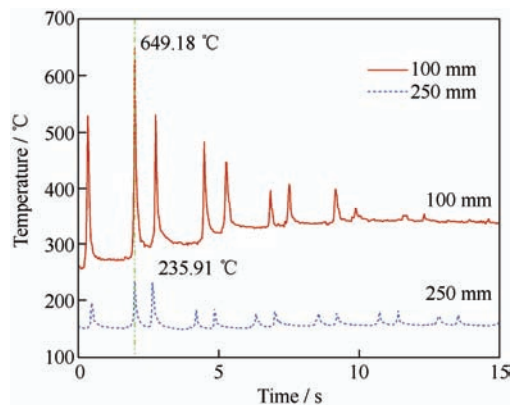


图 2 喷涂过程中层流等离子扫掠基体上定点的温度变化

Fig. 2 Temperature of a typical point on the substrate when the laminar plasma jet swept during the spraying process

对三种涂层表面进行 XRD 分析的检测结果如图 3 所示。从三种涂层的 XRD 图谱均能够观察到 Mo 的四个特征峰。相比于低功率条件下制备的涂层^[25], 使用较高功率与较高气流量制备的涂层并没有展示出明显的 MoO_2 特征峰。仅在 250 mm 喷涂距离下制备的涂层 C 上可以观察到不明显的 MoO_2 特征峰。

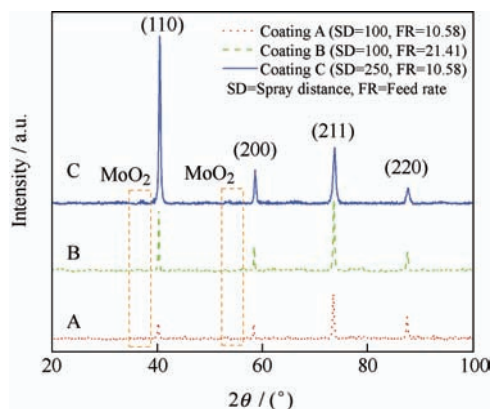


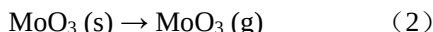
图 3 层流等离子喷涂 Mo 涂层表面 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of the laminar plasma sprayed Mo coatings

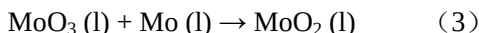
在本次喷涂过程中, 理想状态下, 影响相结构的主要变量有两个, 分别是基体温度和粒子温度。对于 Mo 而言, 一般氧化温度在 600 °C 以上, Mo 与氧气反应生成 MoO_3 。



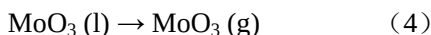
当温度达到 700 °C 时, MoO₃ 开始挥发。在 900 °C 时, 其饱和蒸气压约为 0.013 Pa, 且随着温度升高而变大。



在 800 °C 以上会与 Mo 反应被还原成 MoO₂。在实际喷涂过程中, 认为 MoO₃ 的还原反应仅在液相时进行。



当温度达到 1 155 °C 时, MoO₃ 开始剧烈沸腾。



因此, 在粒子撞击基体完成沉积的瞬间, 涂层表面温度超过 600 °C, 依然可能会发生氧化。但是由于温度不超过 700 °C, 表面氧化生成的 MoO₃ 会保留在粒子表面与涂层界面之间, 不会大尺度向内扩散, 与 Mo 反应生成 MoO₂。XRD 对于瞬时温度高于 650 °C 的涂层 A 与 B 的检测并没有发现明显的 MoO₃ 特征峰, 说明沉积后氧化在本次试验中并不剧烈。同时, 在长距离喷涂的涂层 B 中, Mo 粒子的飞行距离更远, 在射流后半段, 空气卷吸与氧气含量更高的情况下, 也未发现 MoO₃ 的特征峰, 在一定程度上说明了 MoO₃ 由于其易挥发与低沸点的特点, 在喷涂过程中产生了自净化效应。

在喷涂过程中, 表面生成的 MoO₃ 会自行挥发, 因此, 在涂层中未发现大量 MoO₃ 相的存在。然而在粒子飞行过程中, 熔融粒子内部存在希尔涡流。在涡流的作用下, 新鲜的 Mo 液会从粒子内部向外流动, 与表面生成还未来得及挥发的 MoO₃ 在高温下进行反应, 生成 MoO₂, 并在希尔涡流的作用下进入熔融粒子内部, 在沉积后得以保存。理论上, 这种对流过程进行得越剧烈, 持续的时间越长, 消耗的 Mo 越多, 生成的 MoO₂ 越多。因此, 涂层 A 比涂层 C 的 MoO₂ 晶相含量更小, 观察不到特征峰。

喷涂功率为 19.8 kW、工作气体流量为 9.5 L · min⁻¹、送粉流量为 10.58 g · min⁻¹、喷涂距离 250 mm 条件下制备的涂层^[25], 与涂层 C 的喷涂条件相似, 仅对功率与工作气流量进行了改变。虽然均能够观察到其 MoO₂ 的特征峰, 但是低功率低气流量制备的涂层特征峰更强烈, 在一定程度上说明了降低粒子在射流中的滞留时间, 可以有效减少 MoO₂ 的生成。

2.2 Mo 涂层结构演变

图 4 为涂层 A、B、C 的表面形貌、断裂面形貌与截面显微组织结构。图 4a 展示了喷涂态涂层 A 的表面形态, 可以观察到涂层表面上分布着大量岛

状凸起, 这种凸起与层流等离子喷涂 Ni60 涂层^[20]、低功率层流等离子喷涂 Mo 涂层^[25-26]以及层流等离子喷涂 YSZ 涂层^[17]的表面凸起均略有不同, 这种结构在低倍率下观察类似于物理气相沉积产生的花椰菜状结构^[27]。在图 4b 所示的断裂面中, 可以观察到涂层内部有大量绒毛状结构。这种结构一般被认为是气相沉积形成的。在层流等离子喷涂过程中, 当喷涂距离被控制在 100 mm 时, 因长层流等离子射流在涂层表面上的原位加热效果较为强烈, 喷涂过程中基体表面温度较高。层流等离子射流内部存在 Mo 的氧化物蒸气, 在射流扫掠时, 可能存在一定程度的气相沉积行为。同时在射流扫掠之后, 基体表面区域残留的 Mo 氧化物蒸气相与团簇会吸附在表面, 也会形成绒毛状结构。在下次射流扫掠时, 若射流力度不足以吹散绒毛状结构, 则这种结构会在涂层成型之后夹杂在涂层内部。图 4c 所示的抛光断面中可以明显地观察到涂层表面上的岛状凸起为多孔结构。在岛状凸起之间的区域较为致密, 为层状结构。

在喷涂涂层 B 时, 喷涂距离依然为 100 mm。根据能量守恒定律, 达到基体表面的热量是不变的, 射流与粒子依然能够共同有效地加热基体。图 4d~4f 展示了涂层 B 的结构。图 4d 所示的涂层表面形貌中, 凸起数量明显减少且尺寸变小。从图 4e 所示的断裂面中可以观察到明显的层状结构, 无气相沉积的绒毛状结构。此结构说明提高送粉量、降低粒子的平均热输入, 能够减少绒毛状结构。图 4f 为涂层的抛光断面结构, 扁平粒子之间存在二维未结合界面, 但是数量低于使用低功率参数下, 在长喷涂距离制备的 Mo 涂层^[25]。此外, 涂层内部的孔隙多为球形孔隙并具有一定的周期性聚集倾向。

图 4g~4i 所示为涂层 C 的表面形貌与截面显微结构。图 4g 中能够观察到涂层表面的凸起结构几乎消失, 仅存在一些球形粒子。涂层表面不能观察明显的绒毛状气相沉积结构, 说明增加喷涂距离也可以减少等离子射流对基体的加热效应, 降低基体温度, 减少表面绒毛状结构的生成。图 4h 所展示的涂层断裂面形貌与图 4e 所示相似, 均能够看出边界明显的扁平粒子, 无明显绒毛状结构, 再次证明了在喷涂距离较远、基体温度较低时, 绒毛状结构并不会直接作为涂层的组成部分, 且对涂层的液相沉积过程影响较小。相比于近距离喷涂得到的涂层 B, 涂层 C 的跨晶界生长现象变少。图 4i 为涂层 C 的抛光断面结构, 层状结构明显, 可以观察到未结合界面与球形孔隙。

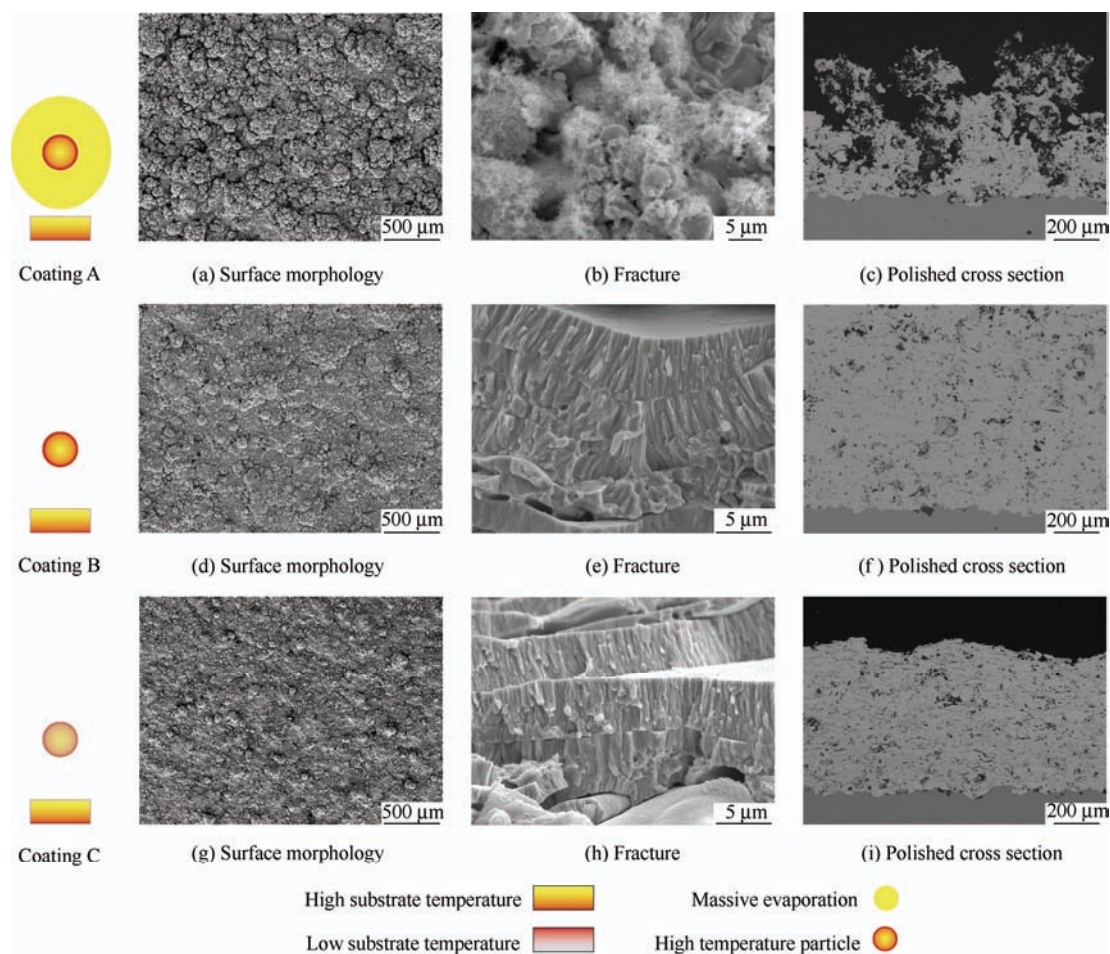


图4 层流等离子喷涂 Mo 涂层显微结构

Fig. 4 Microstructure of laminar plasma sprayed Mo coatings

3 讨论

图 5 为涂层表面凸起的显微结构, 结合图 4c 能够推测出凸起为未良好铺展的扁平粒子以及一些小粒子共同形成。如图 5a 所示, 小粒子聚集在凸起的外围。结合图 4c 可以推测, 凸起的结构为小粒子与扁平粒子共同组成, 小粒子主要聚集在涂层表面, 液相沉积形成的扁平粒子在涂层内部。这些小粒子比原始粉末粒径更小并且呈球形, 有别于原始的不规则烧结粉末, 同时它们主要聚集在凸起周围。因此, 可以推测小粒子可能由粒子飞溅产生, 在横向飞行时受到了阻挡而聚集在凸起周围^[20]。

图 5b 为涂层断裂面上观察到的对应凸起结构, 可以发现凸起实际为倒锥形结构。该结构从涂层的中间逐渐生长变大, 最终在表面上形成凸起。结合上述特征以及小粒子的产生原因, 可以推测涂层的结构主要与飞溅有关。飞溅产生的主要影响因素为粒子和基体的状态: ① 飞行粒子的温度与蒸发量; ② 基体温度与表面吸附。其中, 粒子的蒸发量与基

体温度共同决定了在喷涂过程中存在的大气物理气相沉积现象, 在一定程度上影响基体的表面吸附。

在短距离 (100 mm) 的层流等离子喷涂过程中, 在几轮喷涂循环的预热后, 基体会被等离子射流原位加热并保持在较高温度 (瞬时大于 600 °C, 平均大于 350 °C)。Mo 熔点超过 2 600 °C, 即使是与 MoO₂ 组成的共晶相的熔点依然高于 2 200 °C。如前文所描述, Mo 粒子加热至 600 °C 便有可能与氧气发生反应, 在表面生成 MoO₃。当温度超过 700 °C 时, MoO₃ 会熔化、挥发, 并在 800 °C 时与内部的 Mo 发生氧化还原反应生成 MoO₂。当温度进一步上升至 1 155 °C 时, 粉末粒子内部不断发生还原反应的同时, 表面因剧烈氧化生成的 MoO₃ 开始沸腾并不断蒸发, 在射流中提供 MoO₃ 蒸气, 并在高温基体表面上沉积形成绒毛状结构^[27]。这与在涂层 A 断裂处观察到的大量绒毛状结构一致 (图 4c)。这种绒毛状结构的存在加剧了沉积过程中撞击液滴的飞溅, 并导致了涂层中的未结合界面增加。

相比于低功率喷涂的 Mo 涂层, 更高的功率下, 粒子的温度更高, 撞击速度更快。在高动能的驱动

力以及高温下低黏度阻力的条件下, 熔融 Mo 粒子产生飞溅的倾向更高。在表面绒毛状结构与气体吸附的影响下, 飞溅会产生平行于涂层表面飞行的小粒子, 而非单纯地向外延伸形包覆凸起。这些小粒子逐渐聚集, 即使被扁平粒子完全包裹, 也能够形成凸起, 成为多孔岛状凸起的“种子”。在后续喷涂过程中, 气相沉积过程继续进行, 并在“种子”上生长出绒毛状结构, 形成微米-纳米超疏水结构^[28]。在具有这种结构的凸起的“种子”上, 撞击基体的熔融 Mo 粒子不能很好地进行铺展, 形成正反馈, 使飞溅过程重复发生, 难以形成层状结构。因此, 一般情况下, 这种超疏水的“种子”结构生成后, 撞击基体的粒子不会将其完全覆盖, 导致“种子”不断长大, 最终成为岛状凸起结构。

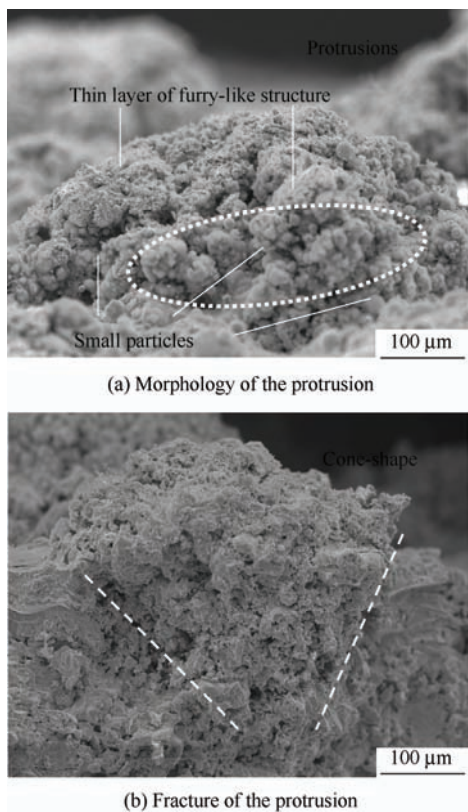


图 5 Mo 涂层表面凸起微结构

Fig. 5 Microstructure of the protrusions on Mo coatings

在未形成“种子”的区域, 虽然粒子依然会产生不同程度的飞溅, 但熔融粒子依然可以铺展并形成层状结构, 其发生飞溅后产生的小粒子将平行于涂层表面飞行, 并在撞击“种子”和凸起后停止, 不会大量留在层状沉积区域。因此, 在岛状凸起之间依然可以保持层状结构。

当涂层表面形成的“种子”尺寸小且不具备超疏水结构特征时, 如果熔融粒子足够大, 可以完全覆盖这种“种子”结构, 则这些未能够形成凸起的

“种子”最终会变成聚集的孔隙。在涂层 A 中存在大量孔隙, 这种周期性孔隙不明显, 但是在涂层 B 与涂层 C 中依然能够观察到此类孔隙的存在。

当喷涂距离依然为 100 mm 时, 增加送粉速率, 最终将获得如涂层 B 的结构。理论上, 送入到射流中的粒子增加后, 等离子射流输入到单个粉末粒子的热量得到稀释。因此, 粉末的平均热输入会有所下降, 粒子的升温速率与平均温度下降, 层流等离子射流对于 Mo 粒子的过度加热减少, 导致射流中存在的气相成分减少, 最终涂层表面产生的绒毛状结构减少。通过图 4e 可以发现此方法确实减少了喷涂过程中的绒毛状结构产生。同时也减轻了液滴的飞溅过程, 并抑制了多孔岛状凸起的形成, 涂层整体呈现层状结构。

当喷涂距离增加至 250 mm 时, 沉积的涂层呈现典型的层状结构。在飞行过程中, 粒子表面蒸发产生的大部分蒸气可以扩散到大气中, 同时较低的基体温度也减少了绒毛状结构的形成。

综上, 可以推测通过层流等离子喷涂制备的金属 Mo 涂层结构演变规律如图 6 所示。当基体温度较高时, 可以产生原位加热效应。在这种情况下, 当粒子的热输入较少且蒸发较少时, 涂层表面的绒毛状结构较少, 撞击粒子的飞溅行为倾向减轻, 同时高温使得涂层内部的扁平粒子之间产生扩散, 部分界面消失, 涂层呈现出较为致密的层状结构, 如图 6 中 B 区域所示。在保持基体温度和粒子热输入较高的条件下, 粒子表面会不断氧化生成 MoO_3 。 MoO_3 熔点低于粒子整体温度, 因此会强烈蒸发, 提供大量 MoO_3 蒸气, 并在高温基体表面结合与吸附, 产生的绒毛状结构加剧了沉积过程中的飞溅过程, 导致了在表面上形成大量的多孔岛状突

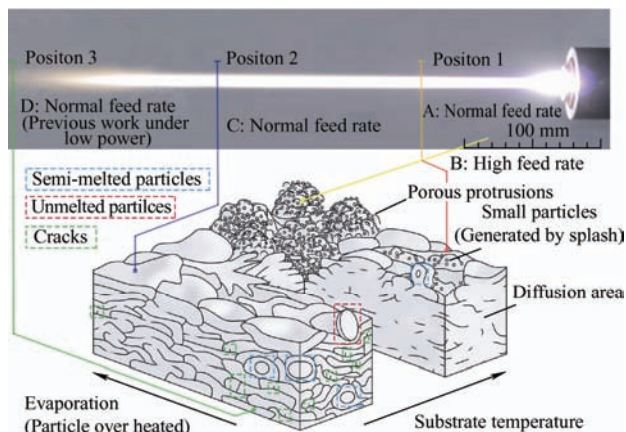


图 6 层流等离子喷涂 Mo 涂层结构演变规律

Fig. 6 Microstructure evolution of laminar plasma sprayed Mo coating

起,如图6中A区域所示。当基体温度较低时,射流中的蒸气在低温基体表面难以有效结合,在喷涂过程中会在射流扫掠时被吹散,留在表面上的绒毛状结构对涂层结构的影响较小,涂层呈现经典的层状结构。当粒子温度高时,涂层更倾向为致密结构,如图6中C区域所示。当粒子温度低时,涂层更倾向于产生更多未结合界面,如图6中D区域所示。

4 结论

通过使用长层流等离子射流在不同喷涂距离以及送粉条件下制备 Mo 涂层,通过研究涂层结构演变,可以得出以下结论:

(1) 长层流等离子射流与高温粒子对于基体能够起到原位加热效果,在 100 mm 处可以瞬间加热基体至 600 °C 以上,并保持平均温度为 350 °C,有利于提高等离子喷涂涂层的结合率。

(2) 使用高功率层流等离子喷涂可以通过缩短喷涂距离、加大送粉量控制粒子热输入的方法,有效降低喷涂粒子在射流中的滞留时间,从而减少粒子表面 MoO_3 与内部 Mo 反应时间,减少 MoO_2 的生成。

(3) 层流等离子喷涂涂层的结构主要取决于粒子的温度、蒸发程度、射流中的气相成分含量、基体的温度与其表面状态。基体温度高,吸附少;粒子温度高,蒸发少。射流中含有的气相成分少时,可以获得结合良好的层状结构涂层,抑制岛状凸起的生成。

参 考 文 献

- [1] 陈学定, 韩文政. 表面涂层技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994.
CHEN Xueding, HAN Wenzheng. Surface and coatings technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1994. (in Chinese)
- [2] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
DAI Dahuang, ZHOU Kesong, YUAN Zhenhai. Modern materials surface technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. (in Chinese)
- [3] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
DENG Shijun. High-performance ceramics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [4] FAUCHAIS P L, HEBERLEIN J V R, BOULOS M I. Thermal spray fundamentals[M]. Berlin: Springer, 2021.
- [5] MCPHERSON R. On the formation of thermally sprayed alumina coatings[J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(12): 3141-3149.
- [6] LI C J, WANG W Z. Quantitative characterization of lamellar microstructure of plasma-sprayed ceramic coatings through visualization of void distribution[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 386(1): 10-19.
- [7] OHMORI A, LI C J. Quantitative characterization of the structure of plasma-sprayed Al_2O_3 coating by using copper electroplating[J]. Thin Solid Films, 1991, 201(2): 241-252.
- [8] 姚树伟. 等离子喷涂陶瓷涂层层间界面结合与组织结构调控机制研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2017.
YAO Shuwei. Study on the mechanisms for controlling the interlamellar bonding and microstructure of plasma-sprayed ceramic coatings[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2017. (in Chinese)
- [9] YAO S W, LI C J, YANG G J, et al. Influence of microstructure on the mechanical integrity of plasma-sprayed TiO_2 splat[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 4979-4989.
- [10] YAO S W, LI C J, TIAN J J, et al. Conditions and mechanisms for the bonding of a molten ceramic droplet to a substrate after high-speed impact[J]. Acta Materialia, 2016, 119: 9-25.
- [11] YAO S W, TIAN J J, LI C J, et al. Understanding the formation of limited interlamellar bonding in plasma sprayed ceramic coatings based on the concept of intrinsic bonding temperature[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(8): 1617-1630.
- [12] XING Y Z, LI C J, LI C X, et al. Influence of through-lamella grain growth on ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia as an electrolyte in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 176(1): 31-38.
- [13] XING Y Z, LI C J, ZHANG Q, et al. Influence of microstructure on the ionic conductivity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia deposits[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(12): 3931-3936.
- [14] LI C J, OHMORI A. Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(3): 365-374.
- [15] LI C J, YANG G J, LI C X. Development of particle interface bonding in thermal spray coatings: A review[J].

- Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(2): 192-206.
- [16] 张东辉, 郝勇超. 层流等离子喷涂设备及工艺初步研究[J]. 机械工人: 热加工, 2006, 55(1): 64-65, 69.
- ZHANG Donghui, HAO Yongchao. Studies of the laminar plasma spray process[J]. Mechanic: Hot Working, 2006, 55(1): 64- 65, 69. (in Chinese)
- [17] LIU S H, JI G, LI C J, et al. Novel long laminar plasma sprayed hybrid structure thermal barrier coatings for high-temperature anti-sintering and volcanic ash corrosion resistance[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 79(4): 141-146.
- [18] LIU S H, LI C X, LI L, et al. Development of long laminar plasma jet on thermal spraying process: microstructures of zirconia coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 241-249.
- [19] LIU S H, LI C X, ZHANG H Y, et al. A novel structure of YSZ coatings by atmospheric laminar plasma spraying technology[J]. Scripta Materialia, 2018, 153: 73-76.
- [20] ZHANG H Y, LI C X, LIU S H, et al. Splash involved deposition behavior and erosion mechanism of long laminar plasma sprayed NiCrBSi coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395(1): 125939.
- [21] LIU S H, ZHANG H Y, WANG Y P, et al. Microstructural evolution of alumina coatings by a novel long laminar plasma spraying method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 363: 210-220.
- [22] LIU S H, TRELLES J P, LI C J, et al. Numerical analysis of the plasma-induced self-shadowing effect of impinging particles and phase transformation in a novel long laminar plasma jet[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(37): 375202.
- [23] LIU S H, ZHANG S L, LI C X, et al. Generation of long laminar plasma jets: experimental and numerical analyses[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019, 39(2): 377-394.
- [24] ZHANG H, MAUER G, LIU S, et al. Modeling of the effect of carrier gas injection on the laminarity of the plasma jet generated by a cascaded spray gun[J]. Coatings, 2022, 12(10): 1416.
- [25] ZHANG H Y, LIU S H, LI C J, et al. Deposition and oxidation behavior of atmospheric laminar plasma sprayed Mo coatings from 200 mm to 400 mm under 20 kW: numerical and experimental analyses[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 400: 126245.
- [26] 李成新, 刘森辉, 张惠宇, 等. 新型大气长层流等离子体喷涂方法 and 研究进展[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 1-19.
- LI Chengxin, LIU Senhui, ZHANG Huiyu, et al. An introduction and progress of a novel atmospheric laminar plasma spray method[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 1-19. (in Chinese)
- [27] HE W, MAUER G, SOHN Y J, et al. Investigation on growth mechanisms of columnar structured YSZ coatings in plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(10): 3129-3138.
- [28] LI J, LI C X, YANG G J, et al. Effect of vapor deposition in shrouded plasma spraying on morphology and wettability of the metallic Ni20Cr coating surface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 430-440.

作者简介: 张惠宇, 男, 1994 年出生, 博士。主要研究方向为等离子喷涂技术、功能涂层。

E-mail: zhanghuiyu@xjtu.edu.cn

李成新 (通信作者), 男, 1974 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为热喷涂技术、超高速激光熔覆、功能涂层、固体氧化物燃料电池等。

E-mail: licx@mail.xjtu.edu.cn