

综述·专论

## 粒子扁平现象研究现状及发展

杨焜<sup>1</sup>, 高玲<sup>2</sup>, 福本昌宏<sup>1</sup>, 李雪峰<sup>3</sup>

(1. 日本豊橋技術科学大学接合加工研究室, 日本 豊橋 441-8580; 2. 西北有色金属研究院超导材料研究所, 陕西 西安 710016; 3. 莱芜钢铁集团有限公司技术研发中心(棒材研究所), 山东 莱芜 271104)

**[摘要]** 热喷涂过程中熔滴在与基材撞击后的扁平及固化行为是形成涂层过程中的一个基本现象, 因此, 关于单个粒子扁平化行为的研究不可或缺。从等离子喷涂过程中基材预热温度、喷涂压强环境、材料润湿能力、基材的表面粗糙度、固化能力、脱附吸附能力等因素对粒子扁平化转变的影响, 以及研究过程中自由下落试验和数值模拟方法的应用, 概述了关于粒子扁平现象的研究现状。指出了未来关于粒子扁平化研究的发展趋势在于结合数值模拟和喷涂试验, 以期找出粒子扁平化的控制因素。并解释了基材在较高的预热温度和低压条件下, 盘状沉积为何更容易出现。

**[关键词]** 等离子喷涂; 扁平行为; 溅射; 盘状沉积

**[中图分类号]** TG174.442

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)02-0067-04

## Research Present and Development of Flattening Behavior

YANG Kun<sup>1</sup>, GAO Ling<sup>2</sup>, Fukumoto Masahiro<sup>1</sup>, LI Xue-feng<sup>3</sup>

(1. Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan; 2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China; 3. R&D Center of Laiwu Steel Group, Laiwu 271104, China)

**[Abstract]** As the flattening and solidification behavior of the thermal sprayed particle impinged onto the flat substrate surface can be recognized as a fundamental phenomenon of the coating formation of the plasma spray process, a clarification of the flattening behavior of an individual particle is essential. In order to discuss the present status and development of flattening behavior research, the factors such as pre-heating temperature, spray ambient pressure, wetting ability, roughness of the substrate, solidification, desorption of adsorbates, which influenced the flattening behavior during the plasma spray process were introduced, and also the use of free falling experiment and numerical simulation method during the research work. Then gave a forecast of the development of the flattening behavior research, the numerical simulation model and experiments would be widely used to find the dominate factors during the flattening behavior, and answer the question why and how the disk splat appears on hot substrate and low pressure condition.

**[Key words]** Plasma spray; Flattening behavior; Sputtering; Disk deposition

## 0 引言

等离子喷涂作为一项高效、低成本的实用技术, 已在包括航空航天在内的许多领域获得成功应用<sup>[1]</sup>。所谓等离子喷涂, 是利用等离子火焰的热能将引入的喷涂粉末加热到熔融或半熔融状态, 并在等离子焰的作用下, 高速度地撞击到经过处理的基材表面而形成涂层<sup>[2]</sup>, 其过程可如图 1 所示。评价涂层特征的主要指标包括: 涂层与基体间的结合强度, 涂层的内聚强度、孔隙度、表面粗糙度和涂层残余应力等<sup>[3]</sup>。关于等离子喷涂的研究已有多年的历史, 而利用等离子喷涂所得的产品也已广泛应用

于涡轮发动机气压尖端可磨损涂层、功能梯度涂层、热障涂层、生物活性涂层等众多领域<sup>[3-6]</sup>。

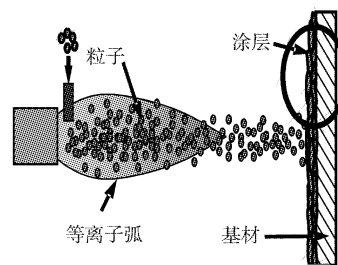


图 1 等离子喷涂过程示意图

Figure 1 Schematic of plasma spray process

在等离子喷涂过程中, 一个非常普遍的现象就是熔滴在基材表面的扁平化现象。研究者发现, 当改变基材的预热温度、喷涂环境的压强以及基材表面的粗糙度等条件时, 部分熔滴在基材表面会呈现盘状沉积, 粒子边缘不再呈锯齿状, 而是显得平

**[收稿日期]** 2007-10-18

**[作者简介]** 杨焜(1984-), 男, 土家族, 湖北利川人, 豊橋技術科学大学修士在读, 研究方向为等离子喷涂过程中粒子的扁平及固化行为。

滑,此现象即为粒子的扁平化。可以说,熔滴在基材表面的扁平化是喷涂过程中粒子沉积的一个普遍现象,进而会影响到涂层的各项性能<sup>[7-9]</sup>。在实际研究中观察到的转变现象可如图2所示。这一现象已得到了广大热喷涂研究者和喷涂产品生产厂家的重视。

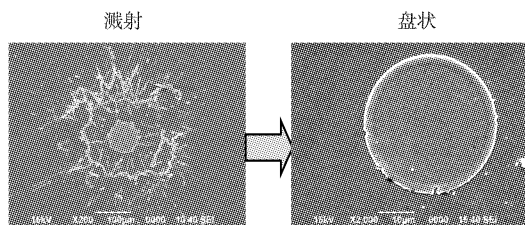


图2 转变过程示意图

Figure 2 Schematic of splash to disk splat process

## 1 研究现状

等离子喷涂过程中出现的熔滴扁平化是一个极其复杂的过程,受到多种因素的影响制约。数值模拟<sup>[1,10-12]</sup>、自由液滴下落实验<sup>[13-14]</sup>、减压条件下的喷涂(LPPS)<sup>[15]</sup>以及其它各种常规实验手段现已广泛应用于研究之中。其扁平化过程如图3所示,通常可分为熔滴与基材碰撞、扁平化、凝固这3个阶段。研究发现,当基材温度上升时,熔滴扁平化程度显著增加。同样,利用LPPS研究发现,当喷涂压强下降时,其扁平化程度亦增加。已有研究者将当盘状沉积比例达到50%时的温度定义为转变温度,同样的方法可以定义转变压强<sup>[7-9]</sup>。

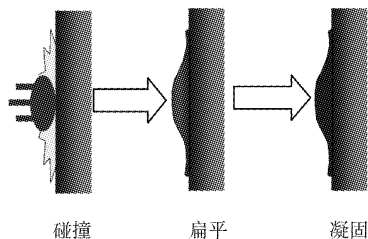


图3 扁平化过程示意图

Figure 3 Schematic of flattening behavior process

由于在实际的等离子喷涂过程中,单个熔滴的扁平化转变过程受到多种因素的制约,现有的研究手段往往不能准确地进行观察和测量。因此,已有研究者利用熔滴自由下落试验来模拟等离子喷涂过程中单个熔滴在基材上的沉积过程,并取得了较好的结果。实验表明,在基材温度较高时,从熔滴开始与基材接触到凝固这一过程中,在其界面处具有较高的固化速率,而熔滴内部固化速率则相对较低。利用高速摄像技术可观察到,基材未经预热过程时熔滴在其表面铺展更快,而铺展速率越快,其凝固的形状也就越复杂,其沉积形态即为溅射<sup>[14,16]</sup>,此为扁平化转变的重要影响因素之一。

另一个不容忽视的影响因素是,熔滴的扁平化过程与所使用的基材和喷涂粒子的材料有着密切的联系,不同材料之间的扁平转变温度迥然不同。究其原因,熔滴的表面张力、初始固化速率、基材的热传导率、润湿能力等在其中发挥着重要作用<sup>[17]</sup>。在同一种基材上喷涂不同的粒子发现,不同的粒子在基材表面

的熔融状况及沉积形态区别明显,从而导致基材与涂层的结合强度的差异。这表明,粒子的物理性能在决定基材与粒子的热接触方向上发挥着重要作用,从而影响到粒子在基材表面的扁平化行为<sup>[18]</sup>。

研究和实际生产过程中均发现,适当地预热基体,可显著提高盘状沉积的比例,涂层性能也将得以明显改善。当基材无预热时,喷涂粒子已有少量圆盘状沉积,并伴随边缘堆积和溅射现象。而当预热温度逐渐上升,圆盘状沉积比例将进一步增大,熔滴扁平化也更为明显,而龟裂和溅射现象却显著减少<sup>[19-21]</sup>,与此同时,涂层的性能显著改善。利用扫描电镜(SEM)等手段观测凝固后的扁平熔滴底部显示,当基材预热温度逐渐增加时,其形态有由多孔状向密集状转变的趋势,这一现象表明基材表面的吸附物质会对粒子的扁平化转变形成影响<sup>[22]</sup>。而在相同预热条件下,基材导热率越高,熔滴的扁平化程度却越低<sup>[20]</sup>。

也有研究者认为,预热过程所导致的表面物理变化是引起熔滴扁平化的重要原因。基材预热后,在喷涂过程中熔滴与基材之间能有更好的物理性接触,从而更好地进行热交换,进而影响到熔滴在基材表面的沉积状态<sup>[18]</sup>。利用原子力显微镜(AFM)观察显示,基材表面粗糙度随预热过程的增加而增加<sup>[17]</sup>,而溅射的发生与基材表面粗糙度又有着密切的联系,故此影响到熔滴的沉积状态。但是,预热后基材表面的化学组分并未发生明显变化,而其粗糙度却发生了明显改变,特别是表面形态发生了纳米级尺度的变化。因此,基材预热会导致基材表面物理性能的改变、氧化现象的产生以及粗糙度变化,而引起润湿能力的改善,这是导致熔滴扁平化发生的重要原因<sup>[7,23]</sup>。而粗糙的基材表面可阻碍熔滴扁平化,从而促进熔滴溅射的发生。可以说,溅射沉积形态的形成是熔滴表面张力、熔滴与基材接触热阻的不同综合作用的结果。同时,粒子的动能及初始熔融状态也是影响熔滴在基材表面沉积形态的重要影响因素<sup>[10]</sup>。

当基材预热温度高于前面所定义的转变温度时,基材与熔滴界面之间的润湿性增强。熔滴与基材接触碰撞后,在基材表面凝固并容易形成盘状沉积,熔滴的动能转化为粘性能,而由于粘性能的存在,熔滴在基材表面的铺展速度逐渐降低并最终扁平化并凝固形成盘状沉积。与此同时,当基材的表面粗糙度( $R_a$ )<sup>[7]</sup>在纳米尺度时,基材表面的歪度 $S_k$ <sup>[7,14,23]</sup>也会发生改变。从而,熔滴与基材表面冲突碰撞后,其扁平化时间和冷却速率都会发生变化,进而影响到其凝固形态,观察发现其沉积形态多呈盘状。静态润湿实验亦表明,当表面粗糙度处于纳米尺度时,可增加熔滴与基材的接触角,从而减少界面上的热阻<sup>[14]</sup>。一般而言,基材表面平均粗糙度增大时,会增加熔融状态的熔滴在基材表面的不稳定性,同时导致熔滴的铺展率( $\zeta = \frac{D}{d}$ )减小<sup>[11]</sup>。而当基材预热温度低于转变温度时,熔滴与基材接触并碰撞后,只有熔滴的中心部位快速固化,而未固化部分迅速流动,从而形成溅射<sup>[24]</sup>。

在低温条件下的喷涂过程中,基材的凝聚吸附作用是影响熔融粒子在基材表面沉积形态的重要因素。有研究者利用低压等离子喷涂技术(LPPS),将基材置于真空或低压环境中,并在喷涂之前预热不同的时间。基材表面的熔滴沉积状况显示,当预热时间增加,扁平状沉积物有明显的由散乱状向连续状转变

的趋势。这表明,凝聚吸附作用和快速扩散是熔滴在基材表面不稳定铺展的重要原因之一<sup>[25]</sup>。

另一个重要并已引起广大研究者关注的影响因素为喷涂过程中的环境压强。研究发现,粒子的转变压强与其转变温度具有极其相似的变化趋势。这表明,基材的温度和喷涂环境压强在对扁平化转变方面具有相似的影响机制,同时基材对熔融粒子的润湿能力也是扁平化转变的一个重要影响因素<sup>[7-8,24]</sup>。然而,关于低压条件下粒子的扁平化行为尚有很多问题亟需解决。

有研究者通过数值模拟的方式对离子的扁平化过程进行了较为详细的研究,发现初始碰撞压力与熔滴的密度及碰撞速度的平方成正比,而熔滴的扁平率随熔滴密度和碰撞速度的增大而增大。换言之,具有高密度、高速度的熔滴最终形成的扁平沉积物直径较大而厚度很薄。与此同时,初始碰撞压力主要集中在熔滴与基材初始接触点到熔滴直径2.5倍这一区域。在该区域以外,碰撞压力值很小,这是造成扁平粒子与基体表面接触不完善的直接原因<sup>[1,12]</sup>。

当然,在等离子喷涂过程中,基材的热膨胀率、喷涂距离、送粉速率以及喷涂功率等喷涂参数<sup>[8,24,26]</sup>,喷涂粒子的大小、氧化作用<sup>[24]</sup>、熔滴表面的氧化物形成自由能<sup>[27]</sup>等因素对扁平化转变也有影响,也有研究者对此作了大量的研究,不再多叙。

## 2 熔滴扁平化研究的发展趋势

现有理论表明,等离子喷涂过程中,即便在低温下熔滴也具有足够的驱动力 $K$ 产生溅射<sup>[8-9,26]</sup>。然而在实际喷涂过程中,扁平现象却普遍存在。因此,未来研究的关键点,不在于为何溅射现象会发生于未经过预热的基材上,而在于如何解释当基材具有较高的温度时,扁平现象为何依然会发生<sup>[8-9]</sup>,同时这也是关于熔滴扁平化现象研究的难点所在。

已有研究者发现,转变温度及转变压强的变化规律与元素周期律有着密切的关系<sup>[8-9]</sup>,但具体的影响机制还有待进一步研究。为此,未来研究的方向之一在于分析润湿能力、固化能力、吸附及脱附作用、喷涂材料的热力学性能(如吉布斯自由能等)对扁平化过程的影响,结合元素周期律,以期找到扁平行为如何发生的根本原因,并在实际生产中更好地控制喷涂过程,得到性能更佳的涂层。

另一方面,粒子的扁平化过程是一个极其短暂的过程,从开始碰撞到完全冷却凝固的整个过程也只有短短的几微秒到几十微秒<sup>[19,28]</sup>。目前的研究过程中,高速摄像机<sup>[13,16,29]</sup>已可用于观察熔滴在跟基材撞击之前的飞行过程以及在基材表面的扁平化及凝固过程,但仍有其局限性。因此,好的数值模拟模型仍然会在未来的扁平化研究过程中占据重要地位。

数年来,研究者已在改变基材预热温度对扁平化的影响方面作出了大量的工作,但对于在改变压强,特别是在低压条件下熔滴的扁平化行为,仍有大量的问题亟需解决。研究发现,当喷涂环境压强降低时,熔滴呈扁平沉积形态的比例显著增加;在接近真空条件下喷涂,尽管其盘状沉积的比例很高,但表面会覆着一层未经熔化的喷涂材料颗粒及杂质层,因而导致涂层出现明显的分层现象,进而影响涂层的整体性能。而在常压下喷涂,尽管基材表面仍保持光洁,但其较低的盘状沉积比例以及较低的

沉积效率又制约着实际生产应用。因此,利用不同的压强下盘状沉积比例及喷涂效率差异明显这一性质来改变涂层性能,其压强区域应位于接近真空到常压的一定范围之内,从涂层的性能及成本考虑,其压强并不是越低越好,这对研究及实际生产应用具有一定意义。另一个现象是,同为溅射,但低压下的沉积形态和常压下的沉积形态也有着明显的差异,其溅射边缘形态及尺寸差异显著。但是,压强条件究竟是如何影响熔滴在基材表面的扁平化行为,如何得到每种材料的最佳喷涂压强,仍需要作进一步深入的研究。

可以预见的是,掌握了影响扁平化转变的各因素之后,在实际喷涂过程中,可根据所需性能,综合考虑生产成本和现有技术条件限制,达到更好地控制喷涂过程,得到符合工业生产要求的各种涂层的目的。

## [参考文献]

- [1] 李长久,李京龙. 等离子喷涂熔滴扁平过程数值模拟[J]. 航空制造技术, 1999, (5): 57-62
- [2] 王海军. 热喷涂技术问答[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006. 127
- [3] 李德元, 赵文珍, 董晓强, 等. 等离子技术在材料加工中的应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005. 114, 133-138
- [4] 邹莉. 等离子喷涂技术及其应用[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2005, 21(5): 52-55
- [5] 马岳, 段祝平. 表面等离子喷涂材料研究的现状及发展[J]. 表面技术, 1999, 28(4): 1-4
- [6] 段忠清, 王泽华, 林萍华, 等. 等离子喷涂技术发展现状及其应用研究[J]. 滁州职业技术学院学报, 2006, 5(4): 49-51
- [7] Fukumoto M, Ohgitani I, Yasui T. Effect of substrate surface change on flattening behavior of thermal sprayed particles [J]. Materials Transactions, 2004, 45(6): 1 869-1 873
- [8] Fukumoto M, Shiiba M, Kaji H, et al. Three-dimensional transition map of flattening behavior in the thermal spray process [J]. Pure and Applied Chemistry, 2005, 77(2): 429-442
- [9] Fukumoto M, Tanaka Y, Nishioka E. Flattening problem of thermal sprayed particles [J]. Materials Science Forum, 2004, 449-452: 1 309-1 312
- [10] LiLi, Vaidya A, Sampath S, et al. Particle characterization and splat formation of plasma sprayed zirconia [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(1): 97-105
- [11] Ivosevic M, Gupta V, Baldoni J A, et al. Effect of substrate roughness on splatting behavior of HVOF sprayed polymer particles: modeling and experiments [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 725-730
- [12] 李京龙, 李长久. 等离子喷涂熔滴的瞬时碰撞压力研究[J]. 西安交通大学学报, 1999, 33(12): 30-34
- [13] 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 and Coatings Technology, 1999, 120/121: 131-137
- [14] 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 and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1 373-1 382

- [15] Kong Juan, Zhou Chungen, Gong Shengkai, et al. Low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating for Ti-based alloy oxidation protection[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 165(3): 281-285
- [16] Syeda A, Denoirjeana A, Hannoyer B, et al. Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2 317-2 331
- [17] Huang Y, Ohwatari M, Fukumoto M. Flatten behavior of plasma sprayed Ni particles on various substrate materials[J]. 日本金属学会志, 1996, 60(12): 1 215-1 221
- [18] Maria Parco, Zhao Lidong, Jochen Zwick, et al. Investigation of particle flattening behavior and bonding mechanisms of APS sprayed coatings on magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(14): 6 290-6 296
- [19] 马壮, 曹素红, 王富耻, 等. 不锈钢基体温度对 NiCrCoAlY 和 ZrO<sub>2</sub> 涂层颗粒变形的影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(6): 114-119
- [20] 薛唤, 魏振毅, 郑振环, 等. 基底对等离子喷涂 Mo 层片形成的影响[J]. 热加工工艺, 2007, 36(3): 53-56
- [21] Morks M F, Tsunekawa Y, Okumiya M, et al. Splat morphology and microstructure of plasma sprayed cast iron with different preheat substrate temperatures[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(2): 226-232
- [22] Tanaka Yasunori, Nakashima Masaya, Fukumoto Masahiro. Effect of substrate condition on flattening behavior of thermal sprayed ceramic particles[J]. 日本溶接学会论文集, 2002, 20(2): 317-321
- [23] 福本昌宏, 扇谷一慶, 椎葉昌洋, 等. 溶射粒子扁平形態遷移及ぼす基材加熱の影響解明[J]. 日本溶接学会论文集, 2004, 22(3): 398-402
- [24] Fukumoto M, Huang Y. Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(3): 427-432
- [25] Jiang Xiangyang, Wan Yuepeng, Herbert Herman, 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
- [26] Fauchais P, Fukumoto M, Vardelle A, et al. Knowledge concerning splat formation: an invited review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13(3): 337-360
- [27] Sobolev V V, Guilemany J M. Effect of oxidation on droplet flattening and splat-substrate interaction in thermal spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(4): 523-530
- [28] Moreau C, Cielo P, Lamontagne M, et al. Temperature evolution of plasma-sprayed niobium particles impacting on a substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 46(2): 173-187
- [29] 陈丽梅, 李强. 等离子喷涂技术现状及发展[J]. 热处理技术与装备, 2006, 27(1): 1-5

## · 新书讯 ·

### 电子电镀技术

刘仁志 编著

简单地说,电子电镀就是用于电子产品制造的电镀过程,它是电子产品制造加工的重要环节,在很大程度上体现了电子制造业的技术水平。

这是目前唯一一本集中介绍电子电镀的专著。作者一方面对电子电镀的应用概况、常用工艺、故障排除、环境保护等知识和技能进行了全面介绍,融入作者自己在电子电镀开发和工艺实践中的经验,给从事技术开发和操作的读者以大量的工艺技巧和丰富的专业信息;另一方面,作者对电子电镀领域前沿性的研发现状和发展趋势,进行了积极的展望,相信相关院校的研究人员可以从这里得到启发和提示。

(书号-122-01474-0, 16开, 48元)

### 电镀后处理

王尚义 编著

电镀后处理是对镀成的电镀层进行清洗、着色、染色、封闭、防护以及镀后溶液的回收等后续工作的过程,是电镀工艺的重要环节,对镀层的质量和工作效率有重要影响,但是往往不受重视。

这本书结合作者的实践经验,对电镀后处理的基本方法、各种镀层的后处理技术原理和要点进行了介绍,包括常见的镀铬、镀镍、镀铜、镀锌以及金属氧化处理层、磷化层等镀层。

本书是对从事电镀工艺设计与操作的技术人员非常有用的参考书。

(书号 01748-2, 大 32 开 16 元)

### 近期出版的部分电镀专业图书

00929-6 镀铜

20 元

00009-5 电镀材料和设备手册	58 元
00507-6 电镀层去除技术	16 元
00122-1 电镀工人技术问答	20 元
01078-0 电镀故障分析与处理问答	26 元
01011-7 电镀故障精解	48 元
9854-9 电镀挂具	29 元
9325-4 电镀生产管理 8 讲	25 元
9827-3 电镀实践 900 例	39 元
9755-9 电镀实用技术 500 问	25 元
9254-7 电镀技术丛书——镀镍工艺基础	20 元
00922-7 电镀技术丛书——镀镍合金	38 元
9521-0 电镀技术丛书——光亮镀镍	30 元
9327-8 复合电镀技术	48 元
00689 钢带热镀锌技术问答	32 元
01113-8 铝合金表面氧化处理问答	20 元
9324-7 纳米电镀	58 元
01046-9 彩色电镀技术	27 元
9027-7 实用电镀添加剂	48 元
01107-7 电镀配合物——理论与应用	96 元
01404-7 镀铬涂层技术	18 元
01474-0 电子电镀技术	48 元
01348-4 简明电镀手册	48 元

化学工业出版社 网上书店: www.cip.com.cn

地址:北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)

购书咨询:010-64518888, 64518800

如要出版新著,请与编辑(段志兵)联系。

电话:010-64519271 Email: dzb@cip.com.cn