

喷嘴形状对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2$ 粒子扁平化及其涂层性能的影响*

文 魁^{1,2}, 刘 敏^{1,2}, 余志明¹, 邓春明², 张梦婷^{1,2}

(1.中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2.广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院) 新材料研究所, 广州 510650)

摘 要: 采用 SprayWatch 在线监测系统测量了 F6 大气等离子喷枪在不同喷嘴条件下产生的等离子射流中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2$ 粒子的温度和速度。利用 201 不锈钢和 Q235 钢作为基体, 分别用来收集粒子和制备涂层的基体。分析了不同喷嘴对飞行粒子温度和速度的影响, 并通过扫描电镜(SEM)对扁平粒子的铺展程度和涂层显微组织进行了分析, 并对比了涂层的结合强度、显微硬度和磨损失重量的差异。结果表明: 在相同的测量位置, 圆柱形喷嘴喷出粒子的速度比 Laval 喷嘴条件下的高出一倍, 但是温度比 Laval 喷嘴条件下略低。圆柱形喷嘴获得的扁平粒子比 Laval 喷嘴获得的扁平粒子铺展程度要大; 圆柱形喷嘴获得的涂层的孔隙率及磨损失重量比 Laval 喷嘴制备的小, 其涂层的结合强度、显微硬度均高于 Laval 喷嘴制备的涂层。

关键词: 大气等离子喷涂; 扁平粒子; 圆柱形喷嘴; Laval 喷嘴; 结合强度; 显微硬度

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

Influence of the Type of Nozzle on Particles Flattening and Coatings Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2$

WEN Kui^{1,2}, LIU Min^{1,2}, YU Zhi-ming¹, DENG Chun-ming², ZHANG Meng-ting^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2. Institute of New Materials, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650)

Abstract: The on line thermal spray system, SprayWatch 3i, was used to measure the velocity and temperature of in flight particles in the plasma jet which was generated by F6 atmospheric plasma spraying gun that equipped with cylindrical nozzle and Laval nozzle. 201 stainless steel substrates and Q235 steel substrates were used to collect particles and prepare coatings. The influence of the type of nozzle on the in flight particles was analysed, the flattening degree of splat and the microstructure of coatings were analysed by SEM. The microstructure, bond strength, microhardness and loss of weight were also studied. The results show that the velocity of in-flight particles using cylindrical nozzle is two times higher than that using Laval nozzle, but the particles temperature is a little lower under the same spraying distance conditions. The flattening degree of splats which were obtained by cylindrical nozzle is larger than those prepared by Laval nozzle. The pore density and loss of weight of coatings which deposited by cylindrical nozzle is lower than those using Laval nozzle. The bond strength and microhardness of coatings which prepared by cylindrical nozzle are higher than the latter.

Key words: atmospheric plasma spraying; splat; cylindrical nozzle; Laval nozzle; bond strength; microhardness

收稿日期: 2012-03-08; 修回日期: 2010-07-03; 基金项目: *广东省产学研项目 (项目编号: 2010A090200017)

作者简介: 文魁(1985—), 男(汉), 湖南攸县人, 硕士生; 研究方向: 大气等离子喷涂

网络出版日期:

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120710.1042.001.html>

引文格式: 文魁, 刘敏, 余志明, 等. 喷嘴形状对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2$ 粒子扁平化及其涂层性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): p.

0 引言

大气等离子喷涂过程涉及非常复杂的等离子电弧的传热与流动、粉末粒子与等离子射流之间以及熔融粒子与基体之间的相互作用,这使得涂层质量对喷枪类型、喷距大小以及其他喷涂工艺参数非常敏感。电弧脉动是传统单阴、阳极等离子喷枪产生等离子电弧的典型特征,而阳极喷嘴的内部几何型面不仅决定了阳极弧根的运动范围,而且对等离子射流的温度场和速度场的分布也产生了至关重要的影响^[1-4]。

粉末粒子的飞行轨迹、加热和加速程度不仅受到等离子射流脉动的影响,而且也与等离子射流高温核心区大小、温度和速度梯度分布有关^[5-6]。目前,各种热喷涂在线监测系统(如 SprayWatch、DPV2000)用于测量飞行粒子的温度和速度^[7-8]。经等离子射流加热与加速的熔融飞行粒子在撞击基体之后,将在极短的时间内发生铺展、凝固冷却形成扁平粒子。扁平粒子的铺展程度、几何形状以及冷却速度除了与飞行粒子的状态有关,而且还受基体的表面粗糙度、温度等因素影响^[9-11]。涂层的形成可以看做是单个扁平粒子不断堆叠的过程,因此涂层的性能主要取决于扁平粒子的显微结构、扁平粒子相互之间以及扁平粒子与基体之间的结合状况^[12]。

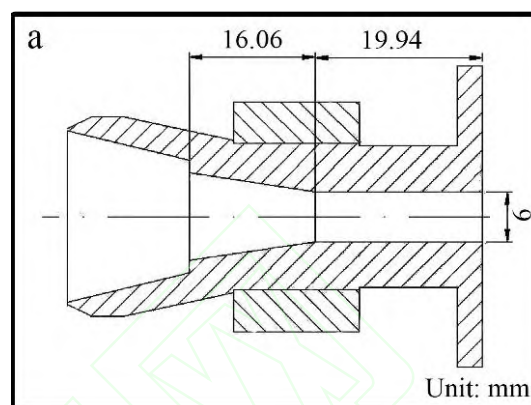
文中对比分析了圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子的温度和速度,探讨了两种喷嘴在 100、110 和 120 mm 3 个喷距位置处扁平粒子的铺展程度以及涂层的显微结构、结合强度、显微硬度以及磨损失重量的差异。

1 试验

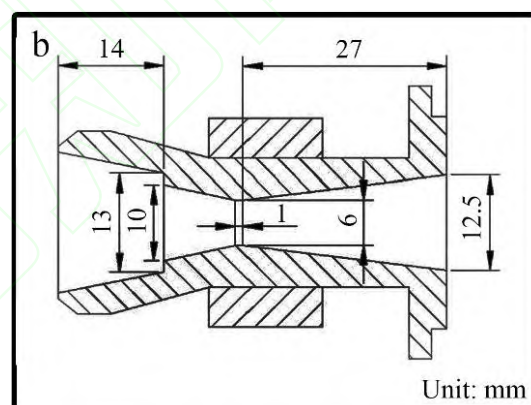
1.1 试验设备及材料

试验中选择的喷涂设备为德国 GTV 公司生产的 MF-P1000 大气等离子喷涂系统,该系统配有 F6 喷枪,并且装配有两种不同内部几何型面的喷嘴,即圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴,如图 1 所示。Q235 钢和抛光 201 不锈钢分别作为制备涂层和收集粒子的基体材料,磨损试样和结合强度试样基体尺寸分别为 60 mm×40

mm×3 mm 和 Φ 25.4 mm×7 mm。Al 包 Ni 复合粉末(粒径范围 45~109 μm , 熔点 Al: 660 $^{\circ}\text{C}$; Ni: 1 450 $^{\circ}\text{C}$)作为制备基体与陶瓷涂层之间的过渡层材料, Al_2O_3 -3 TiO_2 (粒径范围 22.5~45 μm , 熔点 Al_2O_3 : 2 040 $^{\circ}\text{C}$; TiO_2 : 1 840 $^{\circ}\text{C}$)粉末用于制备陶瓷涂层和收集粒子的材料。



a. Cylindrical nozzle



b. Laval nozzle

图 1 喷嘴示意图

Fig. 1 Schematic of the nozzles

1.2 制备方法及工艺参数

收集粒子时,配备圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴的 F6 等离子喷枪分别选择 II 类和 III 类工艺参数,机械手控制喷枪以相对基体 1 m/s 的速度扫过抛光 201 不锈钢表面。在制备涂层的过程中, Q235 钢基体首先经喷砂表面预处理,然后再统一由配备圆柱形喷嘴的 F6 等离子喷枪在 I 类工艺条件下制备 Al 包 Ni 过渡层,最后采用圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴分别在 II 类和 III 类工艺参数条件下制备陶瓷涂层。详细的喷涂工艺参数如表 1 所示。

表 1 大气等离子喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of atmospheric plasma spray process

	Voltage/ V	Current/ A	Flow rate of Ar/ ($10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Flow rate of H_2 / ($10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Flow rate of carrier gas/ ($10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Feed rate/ ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)
I	68~70	600	40	8	5	38.5
II	72~74	630	40	11	5	13.0
III	64~65	690	45	6	5	13.0

1.3 性能表征

芬兰 Oseir 公司生产的 SprayWatch 3i 热喷涂在线监测系统用于测量等离子射流中飞行粒子的温度和速度。扫描电子显微镜 (JSM-5910, SEM) 用来分析扁平粒子形貌以及涂层截面显微组织和涂层孔隙的分布, 显微硬度计 (MH-5D) 用于测量涂层的显微硬度, 加载时间为 15 s, 载荷选择 300 g。根据《ASTM C 633 2001 Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings》标准, 通过电子式万能试验机 (GP- TS2000M) 测量了涂层的结合强度。轮式磨损试验机 (NUS-ISO3) 用于测量涂层的磨损失重量, 实验条件为工作载荷 30 N, 180~600 号的 Al_2O_3 砂纸, 涂层试样往返速度为 40 回/min。

2 结果分析与讨论

2.1 喷涂距离对飞行粒子状态的影响

图 2 和图 3 分别为 SprayWatch 3i 热喷涂在线监测系统在两种喷嘴条件下测量的等离子射流中飞行粒子的速度和温度随喷距变化的曲线图。从图 2 可以看出, 飞行粒子的速度都经历了先增加后减小的变化趋势。圆柱形喷嘴喷枪产生的等离子射流中飞行粒子的速度比 Laval 喷嘴喷枪产生的等离子射流中飞行粒子的速度要大得多。圆柱形喷嘴条件下, 飞行粒子速度在 90 mm 喷距附近达到了最大值, 约为 415 m/s; 而 Laval 喷嘴条件下, 飞行粒子的最大值 200 m/s 出现在 70 mm 喷距附近。从整个变化曲线来看, 在相同喷距位置圆柱形喷嘴条件下飞行粒子的速度大约为 Laval 喷嘴条件下飞行粒子速度的两倍。

图 3 为飞行粒子表面温度随喷距增加而

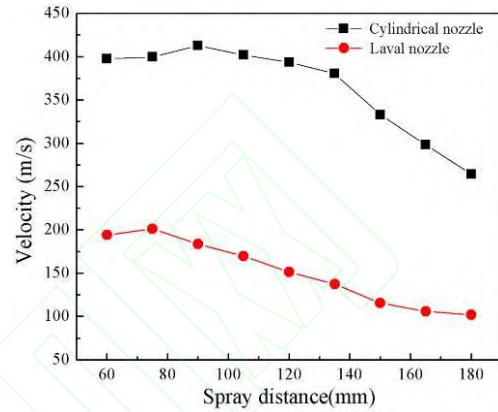


图 2 喷涂距离对飞行粒子速度的影响

Fig. 2 Effect of spray distance on in-flight particles velocity

发生变化的曲线图。由图可知处于 Laval 喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子的表面温度上升的趋势比圆柱形喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子表面温度上升的趋势要大。Laval 喷嘴条件下, 飞行粒子表面温度在 80~100 mm 喷距范围内急剧上升, 之后保持相对平稳; 而圆柱形喷嘴条件下, 飞行粒子表面温度呈现增加的趋势, 而且在 100~120 mm 范围内飞行粒子表面温度要比 Laval 喷嘴条件下低一些。

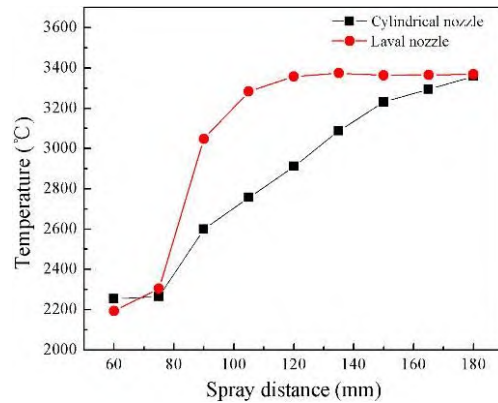


图 3 喷涂距离对飞行粒子温度的影响

Fig. 3 Effect of spray distance on in-flight particles temperature

F6 大气等离子喷枪在两种喷嘴条件下工作时的功率约为 45 KW,但是圆柱形喷嘴条件下的粒子速度要比 Laval 喷嘴条件下的粒子速度大很多,这种差异是由喷嘴内部的几何型面引起的。从图 1 可以看出,圆柱形喷嘴通道部分的尺寸为 6 mm,而 Laval 喷嘴通道是由喉径 6 mm 逐渐扩展到 12.5 mm。因此造成二者速度差异的原因主要有两个,一是圆柱形喷嘴通道部分对等离子电弧的压缩效应要比 Laval 喷嘴的大,提高了电弧的能量密度,使工作气体的离化率升高,因此提高了等离子射流的速度;二是 Laval 喷嘴产生的等离子射流在扩张段存在径向速度分量,降低了等离子射流的轴向速度。在 100 mm 到 120 mm 喷距之间,处于圆柱形喷嘴条件下的飞行粒子的表面温度要比 Laval 喷嘴条件下的小很多。这是因为圆柱形喷嘴喷出的粒子速度约为 Laval 喷嘴条件下的两倍,所以飞行粒子在等离子射流中停留的时间相对 Laval 喷嘴条件下要短,也就是说等离子射流对飞行粒子的加热时间要比 Laval 喷嘴条件下要长。

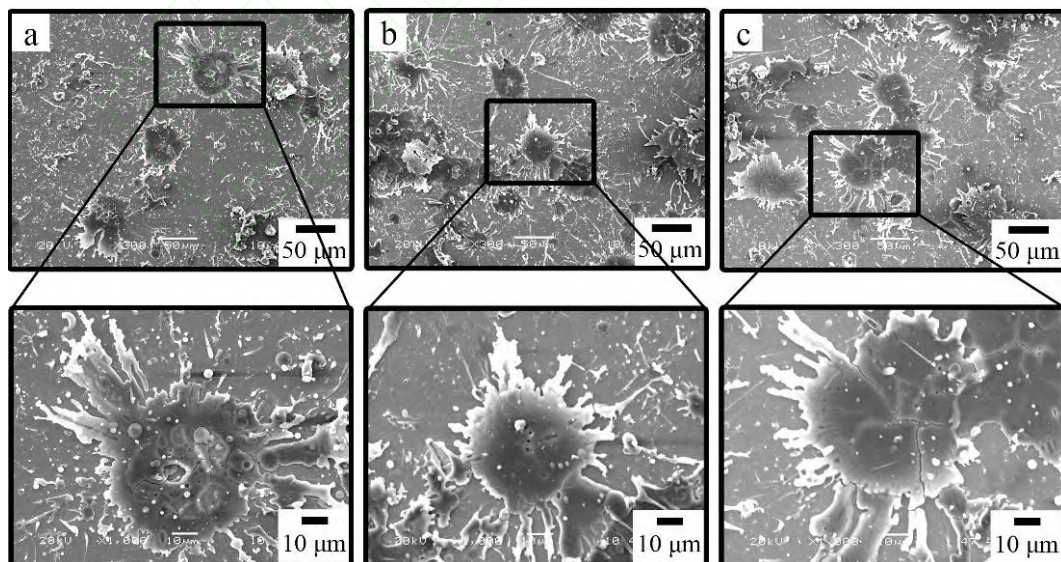
2.2 粒子收集

大气等离子喷涂过程中粉末粒子先后经过等离子射流的加热和加速、碰撞、变形扁平化以及冷却凝固等过程。单个粒子扁平化后完

全凝固所需要的时间与相邻两个粒子相继碰撞基体所需要的平均时间相比要小的多,因此可以认为每个粒子均碰撞在固态的涂层表面,在形成涂层过程中相互独立^[13]。虽然粒子在抛光不锈钢基体上沉积的环境与真实的涂层形成过程中粒子沉积的环境有所差异,但是通过粒子收集试验可以获得扁平粒子铺展程度和粒子熔化程度等信息。

图 4 和图 5 分别为圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴在 100、110 和 120 mm 喷距处粒子在不锈钢基体上铺展形成扁平粒子的 SEM 图。从图中可以明显看出,圆柱形喷嘴条件下扁平粒子的铺展程度要比 Laval 喷嘴条件下获得的扁平粒子铺展程度大,而且图 4 中扁平粒子边缘都存在一定的溅射物。

铺展程度大小的差异与飞行粒子的速度有关,在 100、110 和 120 mm 喷距位置,圆柱形喷嘴条件下飞行粒子的速度都在 400 m/s 左右,而 Laval 喷嘴条件下飞行粒子的速度都处于 200 m/s 以下。粒子的飞行速度越大,粒子拥有的动能就越大,在撞击基体或涂层后粒子能够进行更充分的铺展扁平化过程,因此圆柱形喷嘴条件下获得的扁平粒子铺展程度较 Laval 条件下更大。在 3 个喷距位置,Laval 喷嘴条件下的飞行粒子表面温度要比圆柱形



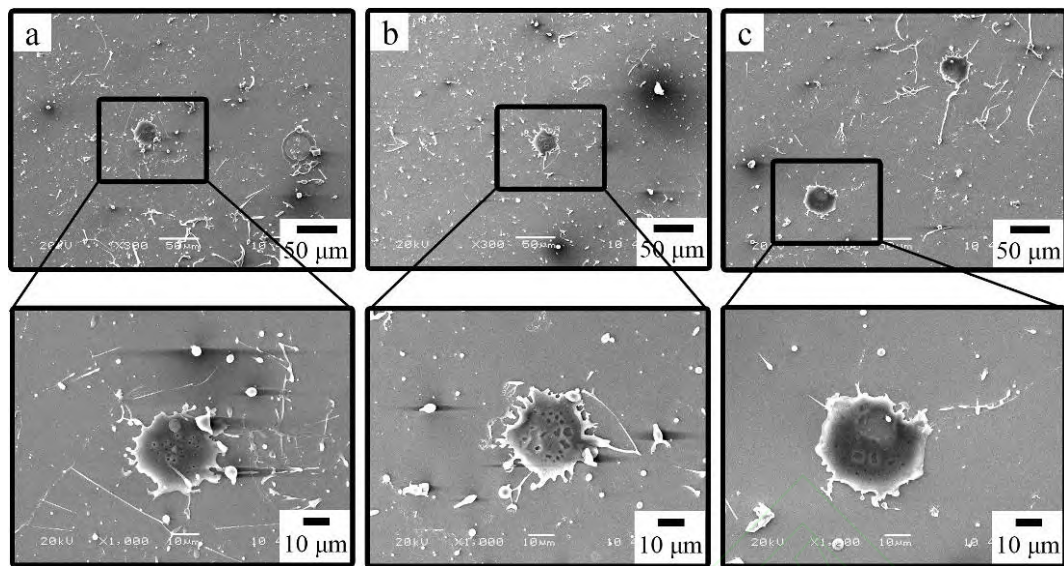
a1 Enlarge photo of a

b1 Enlarge photo of b

c1 Enlarge photo of c

图 4 不同喷距位置扁平粒子的 SEM 图 (圆柱形喷嘴)

Fig.4 SEM images of splats at different spray distance (Cylindrical nozzle)



a₁ Enlarge photo of a

b₁ Enlarge photo of b

c₁ Enlarge photo of c

图 5 不同喷距位置扁平粒子 SEM 图 (Laval 喷嘴)

Fig.5 SEM images of splats at different spray distances (Laval nozzle)

喷嘴条件下的要高,温度越高的粒子在基体上铺展越均匀,而且获得的扁平粒子的指状物也较少^[14]。

2.3 涂层组织形貌

图 6 和图 7 分别为圆柱形喷嘴和 Laval 喷嘴在 100、110 和 120 mm 3 个喷距位置制备涂层的横截面 SEM 图。从图 6 和图 7 可以看出,同种喷嘴在 3 个喷距位置制备的涂层显微组织和孔隙率没有明显的差别。圆柱形喷嘴制备的涂层比较致密均匀,孔隙的大小约为 1 μm 左右。而 Laval 喷嘴制备涂层的显微组织形貌与圆柱形喷嘴条件下的组织形貌有很大的差异,涂层中含有大量的孔隙,甚至在 a 图中存在约 10 μm 的孔隙,而且涂层中可以看到明显的层状结构。

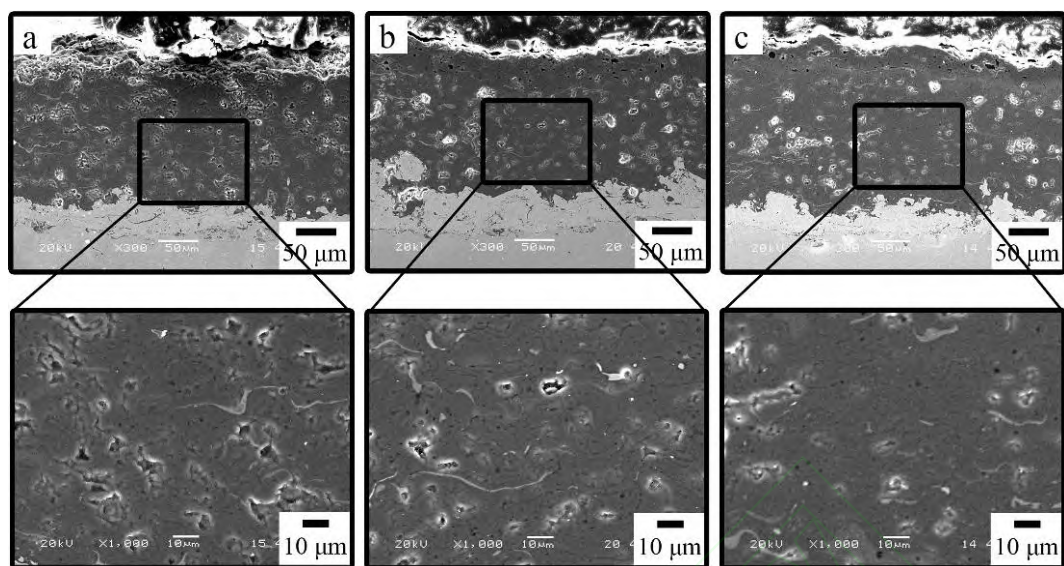
这种差异主要是由于圆柱形喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子速度是 Laval 喷嘴条件下的两倍,飞行粒子在撞击涂层时具有更大的动能,对已沉积涂层的夯实作用要比 Laval 喷嘴条件下更加显著。

2.4 涂层性能分析

试验中对配备两种喷嘴的 F6 大气等离子喷枪制备涂层的结合强度、显微硬度和磨损失重量进行了对比分析。从表 2 可以看出,在相

同的喷距位置圆柱形喷嘴制备涂层的结合强度和显微硬度要比 Laval 喷嘴条件下的要高,如在 110 mm 喷距位置圆柱形喷嘴制备涂层的结合强度和显微硬度分别为 38.82 MPa 和 653.6 Hv,而 Laval 喷嘴条件下的结合强度和显微硬度分别为 31.5 MPa 和 443.6 Hv。圆柱形喷嘴制备涂层的磨损失重量比 Laval 喷嘴条件下的要小,在 110 mm 喷距处,圆柱形喷嘴制备涂层的磨损失重量为 48.3 mg,而 Laval 喷嘴条件下涂层的失重量为 68.8 mg。

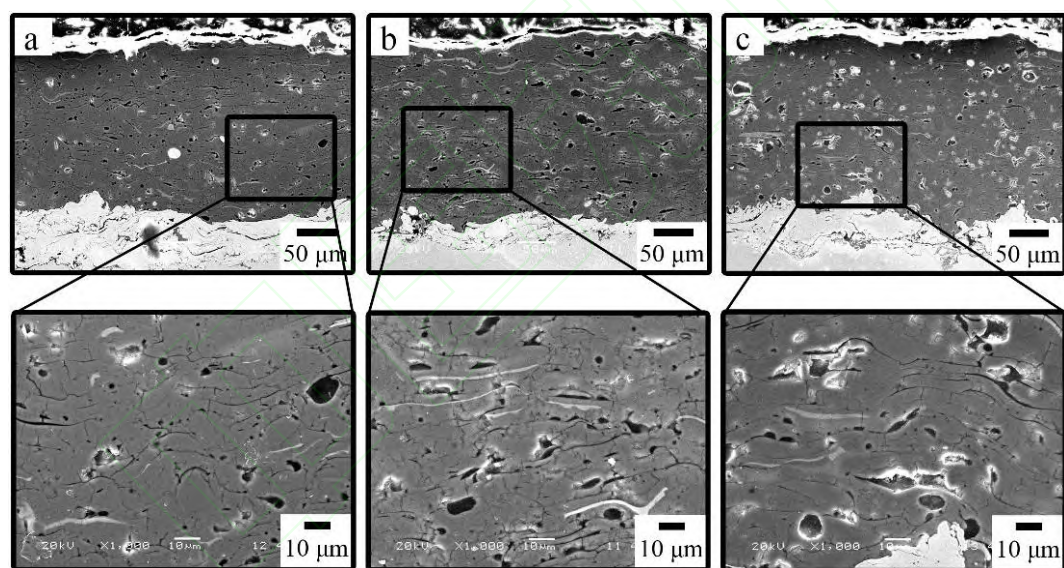
如图 3 喷涂距离对飞行粒子温度的影响可以看出,在 100~120 mm 喷距范围内,Laval 喷嘴条件下飞行粒子的表面温度要比圆柱形喷嘴喷出的粒子表面温度高。但是从图 4 和图 5 可以看出,圆柱形喷嘴条件下大部分飞行粒子都已经达到了完全融化状态,因此两种喷嘴制备涂层的性能差异受飞行粒子速度的影响要比温度的影响大。从图 2 可知,在制备涂层的喷距范围内,圆柱形喷嘴喷出的粒子飞行速度约为 400 m/s,而 Laval 喷嘴条件下飞行粒子的速度在 200 m/s 以下,因此圆柱形喷嘴喷出的粒子比 Laval 喷嘴条件下的粒子在撞击基体或涂层时具有更大的动能,对已沉积涂层的夯实作用更明显,扁平粒子与基体之间以及扁



a₁ Enlarge photo of a b₁ Enlarge photo of b c₁ Enlarge photo of c

图 6 不同喷距位置涂层截面 SEM 图（圆柱形喷嘴）

Fig.6 SEM images of cross-section coating at different spray distance (Cylindrical nozzle)



a₁ Enlarge photo of a b₁ Enlarge photo of b c₁ Enlarge photo of c

图 7 不同喷距位置涂层截面 SEM 图（Laval 喷嘴）

Fig7 SEM images of cross-section coating at different spray distance(Laval nozzle)

平粒子相互之间的结合更牢靠，从而提高了涂层的结合强度。从图 5 和图 6 可以看出，圆柱形喷嘴条件下制备的涂层比 Laval 喷嘴条件下制备的更致密均匀，由于圆柱形喷嘴制备涂层的孔隙率较低，因此涂层的显微硬度比 Laval 喷嘴条件下高。Laval 喷嘴制备的涂层中可以看到明显的层状结构，这将在磨损过程中因扁平粒子之间结合不够紧密而脱落。

3 结 论

(1) 两种喷嘴条件下，等离子射流中飞行粒子的速度都呈现先增加后减小的变化趋势。在相同喷距位置，圆柱形喷嘴喷出粒子的速度约为 Laval 喷嘴条件下飞行粒子速度的两倍。Laval 喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子的表面温度上升的速度要比圆柱形喷嘴产生的等离子射流中飞行粒子的表面温度上升的要快。

表 2 不同喷嘴制备涂层的结合强度、显微硬度和磨损失重量

Table 2 Bond strength, Microhardness and Loss of weight of coatings which deposited by different nozzles

Type of nozzle	Cylindrical				Laval	
Spray distance/ mm	100.00	110.00	120.00	100.00	110.00	120.00
Bond strength/ MPa	37.64	38.82	38.97	37.06	31.58	33.22
Microhardness/ Hv	631.00	653.60	661.60	549.50	443.60	631.10
Loss of weight/ mg	51.60	48.30	46.40	69.30	68.80	80.10

(2) 在试验喷涂工艺条件下, 圆柱形喷嘴获得的扁平粒子的铺展程度明显要比 Laval 喷嘴获得的扁平粒子铺展程度大。

(3) 圆柱形喷嘴制备的涂层比 Laval 喷嘴制备的涂层更均匀致密; 涂层的结合强度、显微硬度比采用 Laval 喷嘴制备的涂层略高, 且涂层的磨损失重量也比 Laval 喷嘴制备涂层的小。

参考文献

[1]Schwenk A, Nutsch G, Gruner H. Modified nozzle for the atmospheric plasma spraying [C]. International Thermal Spray Conference 2003: Advancing the Science and Applying the Technology. Orlando, FL, USA: 2003: 573-579.

[2]Schwenk A, Gruner H, Zimmermann S, et al. The influence of inner contour on the plasma torch performance for atmospheric plasma spraying [C]. Proceeding of 16th international symposium on plasma chemistry, Toarmina, Italy, 2003: 519-524.

[3]Nogues E, Vardelle M, Fauchais P, et al. Arc voltage fluctuations: Comparison between two plasma torch types [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(18): 4387-4393.

[4]Schwenk A, Mihm S, Nutsch G, et al. Modified supersonic nozzles for the vacuum plasma spraying [J/OL]. Proceedings of the international thermal spray conference. Basel, Switzerland: ASM International, 2005.

[5]Bisson J F, Gauthier B, Moreau C. Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters [J]. Journal of thermal spray technology, 2003, 12(1): 38-43.

[6]Bisson J F, Moreau C. Effect of direct-current plasma fluctuations on in-flight particle parameters: Part II [J]. Journal of thermal spray technology, 2003, 12(2): 258-264.

[7]Yang H, Li G, Wang L, et al. Influence of improved plasma gun on the particle in-flight properties of temperature and velocity [J/OL]. Proceedings of the international thermal spray conference. Singapor: ASM International, 2010.

[8]Fauchais P, Montavon G, Vardelle M, et al. Developments in direct current plasma spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(5): 1908-1921.

[9]Fukumoto M, Yang K, Tanaka K, et al. 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(1/2): 48-58.

[10]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.

[11]Fukumoto M, Nagai H, Yasui T. Influence of Surface Character Change of Substrate due to Heating on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Particle [J/OL]. Proceedings of the international thermal spray conference. Washington, USA: ASM International, 2006.

[12]Vardelle M, Fauchais P, Vardelle A, et al. Influence of the variation of plasma torch parameters on particle melting and solidification [C]. A United Forum for Scientific and Technological Advances, 1997: 535-542.

[13]徐滨士, 刘世参. 中国材料工程大典第 16 卷, 材料表面工程(上) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[14]Elsebaei A, Heberlein J. Comparison of in-flight particle properties, splat formation, and coating microstructure for regular and nano-YSZ powders [C]. Proceedings of the international thermal spray conference. Beijing, China: ASM International, 2009:

861-865.

作者地址：广东省广州市天河区长兴路 363 510650

广州有色金属研究院 新材料研究所

Tel: (020) 3723 8263

E-mail: lybeyond2011@163.com

