

大气等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的性能

邓春明, 周克崧, 刘 敏, 邓畅光, 朱晖朝

(广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘 要: 分别采用大气等离子喷涂 APS 和带延长 Laval 喷嘴的大气等离子喷涂制备了 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层, 对涂层的相组成、显微结构、结合强度、显微硬度等进行了评价, 并和常规大气等离子喷涂氧化铝涂层的性能进行了对比, 根据粒子在焰流中的特征对涂层性能差异进行了讨论。结果表明, 两种 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层均以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主, 其中还含有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和微晶或非晶。带 Laval 喷嘴 APS 所制备涂层的孔隙率、显微硬度和结合强度均明显劣于普通 APS 涂层, 但前者涂层的沉积率达到 70 %, 明显高于后者, 大大降低了涂层的生成成本。粒子特征分析表明, 延长的 Laval 喷嘴降低了粒子在等离子焰流中的速度, 延长了粒子在焰流中的停留时间, 从而使涂层的结合强度和致密度降低, 而使涂层沉积率有明显升高。

关键词: 大气等离子喷涂; 延长 Laval 喷嘴; Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)01-0019-05

Properties of Air Plasma Sprayed Al_2O_3 -3 % TiO_2 Coatings

DENG Chun-ming, ZHOU Ke-song, LIU Min, DENG Chang-guang, ZHU Hui-chao

(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: Al_2O_3 -3 % TiO_2 coatings were prepared by conventional air plasma spray (APS) and air plasma spray with extended Laval nozzle in this paper. The phase composition, microstructure, adhesive strength and micro-hardness for the two techniques were characterized respectively by comparing with those of conventional APS Al_2O_3 coating. The significant difference between two Al_2O_3 -3 % TiO_2 coatings was investigated according to in-flight characteristic in plasma plume. The results showed that both of Al_2O_3 -3 % TiO_2 coatings were mainly composed of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and a small fraction of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and fine crystal or noncrystal were also found in the coatings. APS with extended nozzle sprayed coatings exhibited worse properties in porosity, microhardness and adhesive strength than conventional APS, but the deposition efficiency for the former was obviously higher than the latter, which reached 70 % and greatly lowered the cost of coating production. Particle characteristic revealed that extension of nozzle decreased the in-flight velocity and prolonged the duration in plasma plume, which resulted in the decrease of adhesive strength and density and the increase of deposition efficiency.

Key words: air plasma spray; extended Laval nozzle; Al_2O_3 -3 % TiO_2 coating

0 引 言

喷涂氧化铝基涂层由于其优异的化学稳定性、绝缘性而广泛作为耐磨、耐蚀和耐高电压击穿涂层^[1~2]。目前常用的涂层制备工艺是大气等离子喷涂。然而, 该工艺制备氧化铝基涂层的沉积率较低, 而且粉末送粉量少, 涂层的生产效率比较低。其主要原因是粉末粒子偏离等离子焰流中心或者在焰流中心

因粒子运动速度快, 粉末由于来不及熔化, 不能完全铺展, 沉积效果不好。因此, 在尽可能使粉末粒子进入焰流中心的前提下, 适当降低焰流速度, 使粒子的运动速度降低, 延长粉末在焰流中的停留时间, 促进粒子达到熔融。

为达到这种效果, 在常规大气等离子喷枪的基础上, 在焰流出口加一段延长的喇叭喷嘴^[3]。根据气流在 Laval 管中的原理, 随着出口直径的增大, 焰流速度降低。诚然, 粉末粒子运动速度的降低必

收稿日期: 2009-05-28; 修回日期: 2009-11-08

作者简介: 邓春明(1976—), 男(汉), 江西黎川人, 工程师, 博士。

然会使涂层质量有所降低,但由于等离子焰流变宽,粉末在焰流中的运动速度降低,因此可实现大流量送粉,从而大大提高涂层的生产效率和粉末的沉积率;而且涂层中存在孔隙可以满足实际中某些特定要求,如孔隙高可以使润滑剂渗透到材料中,有助于润滑作用。图1为根据上述思想所设计的等离子喷枪示意图,即在喷嘴的基础上加长 Laval 管,从而可以获得较高沉积率的氧化铝基涂层。

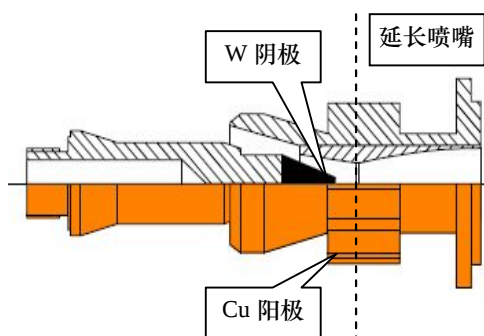


图1 带延长 Laval 喷嘴大气等离子喷涂喷枪示意图
Fig.1 Schematic diagram for APS with extended Laval

文中采用 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 为粉末,分别采用常规大气等离子喷涂和带延长 Laval 喷嘴的大气等离子喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 涂层,对涂层的基本性能进行表征,并和常规大气等离子喷涂氧化铝涂层的性能进行对比。

1 试验方法与表征

以 45 钢为基体,尺寸为 $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,除油、喷砂后以待喷涂。采用 316 L 粉作为粘结层,粉末粒径为 $15 \sim 45 \mu\text{m}$,粘结层厚度为 $100 \mu\text{m}$;面层采用 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 粉末作为热喷涂粉末材料,粒径为 $22.5 \sim 45 \mu\text{m}$ 。分别采用 F6 等离子喷枪和带延长 Laval 喷嘴的 F6 喷枪制备 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 涂层,两种涂层的总厚度为 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ 。采用芬兰 Osier 公司的 SprayWatch 3i 设备测量粒子在喷距位置时等离子焰流中的温度和速度。表1为两种涂层的制备工艺。由表可知,带 Laval 喷嘴喷枪在喷涂过程中比普通等离子功率高,而送粉量为后者的两倍。

采用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪对粉末和涂层的相组成进行分析;采用带 EDS 的 JL-SM5910 扫描电镜对涂层的显微结构进行表征。采用 Leica DMIMR 自带的图像分析软件测试涂层的孔隙率,其中涂层的图像为扫描电镜 1 000 倍下得到。采用

VDMH-5 型显微硬度计测试涂层的显微硬度,其中载荷为 3 N,加载停留时间为 15 s。按照 ASTM C633 标准测试上述涂层的结合强度,采用上海合成树脂厂生产的结构胶作为粘结材料。采用称重法测量涂层的沉积率。即在 $\Phi 100 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ 辊上连续喷涂一定时间,记录喷枪在辊上停留时间 t ;称量喷涂前后辊的重量变化 Δw ,沉积率的表达式为:

$$\eta = \Delta w / (t \times f)$$

其中 f 为送粉量。

表1 APS 和带 Laval APS 喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 涂层的工艺
Table 1 Parameters for APS and APS with extended Laval nozzle $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ coatings

参数	Ar 流量 /(L/min)	H ₂ 流量 /(L/min)	功率 /kW	喷距 /mm	送粉量 /(g/min)
APS	45	6	40	100	2×15
Laval APS	45	5	50	120	2×30

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成

粉末和涂层的 XRD 图谱如图2所示。从图中可知, $\text{Al}_2\text{O}_3-3\% \text{TiO}_2$ 粉末的主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由于 TiO_2 的含量较低,图谱中没有观察到与其相关的衍射峰。经等离子喷涂后,涂层呈现于粉末完全不同的相组成。两种涂层均以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为主晶相,其中还含有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在大气等离子喷涂中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末熔融、急冷后主要形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (除了部分夹杂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未熔颗粒),因此其含量也可以用来反映粉末的熔融状态^[4]。此外,在图谱中出现了一些具有微晶或非晶特征的宽化衍射峰。这是

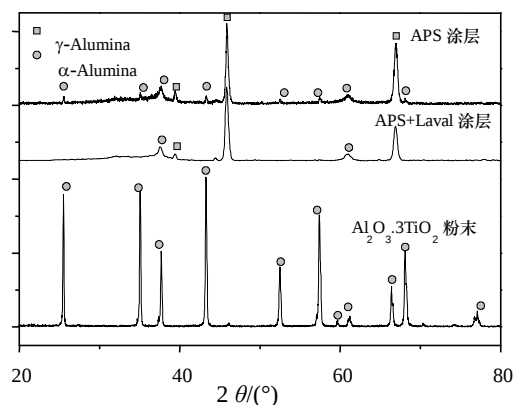


图2 粉末和涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns for powder and as sprayed coatings

由于等离子体温度高, 等离子焰流对粒子加热充分, 冷却速度快(陶瓷粒子: $10^4 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}^{[5]}$), 相变主要以非扩散型 Ms 转变机制为主, 形成了部分细小的微晶或非晶。上述情况和普通大气等离子喷涂氧化铝涂层的相组成基本一致。

2.2 涂层的显微结构分析

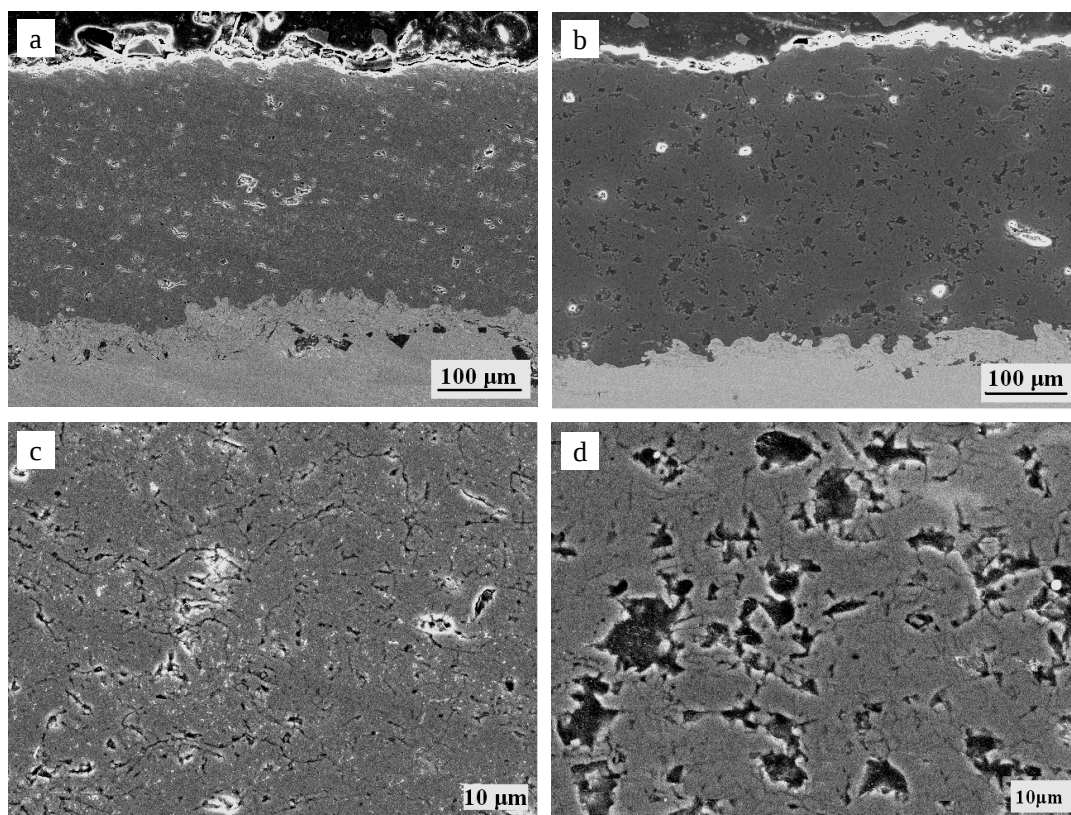
图3为两种涂层的剖面 SEM 图。由图中可知, 普通大气等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层整体比较致密, 除存在个别十几 μm 的大孔外, 大部分孔隙比较小(μm 级); 而带 Laval 喷嘴所制备的 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层中存在较大孔隙, 孔径一般在 10 μm 以上。两种涂层都呈明显的层状结构, 可以观察到明显的层间间隙, 特别对于带 Laval 喷嘴 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层, 在层内还发现明显的垂直裂纹。采用 LeiCa DMIMR 仪器的测试软件测量两种涂层的孔隙率, 普通大气等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层为 3.5 %; 而带 Laval 喷嘴 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层则高达 12.8 %。普通大气等离子喷涂 Al_2O_3 涂层的孔隙率一般在 6 %~10 % 左右, 介于所制备的两种涂层之间。

2.3 涂层沉积率

图4为两种 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层与 Al_2O_3 涂层的沉积率对比。普通等离子喷涂氧化铝涂层的沉积率仅为 40 %; 在粉末中引入 3 % 的 TiO_2 后, 沉积率大大提高到 54 %; 而采用延长 Laval 喷嘴, Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的沉积率可高达 78 %。由于带延长 Laval 喷嘴的等离子喷涂无论在送粉量还是沉积率方面都明显高于传统大气等离子喷涂, 因此涂层的生产效率非常高, 可节约生产时间一半以上。但对工件的线速度要求比较高, 以防止因沉积的单层厚度过厚而导致涂层中存在较大的应力。

2.4 涂层的基本性能

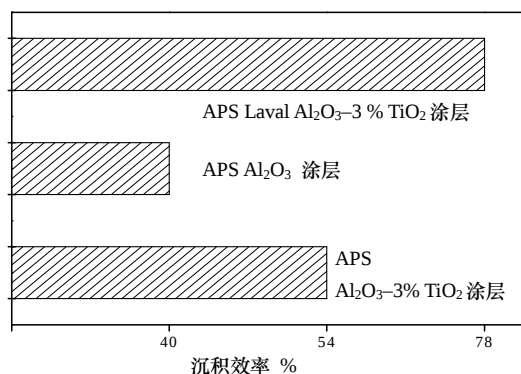
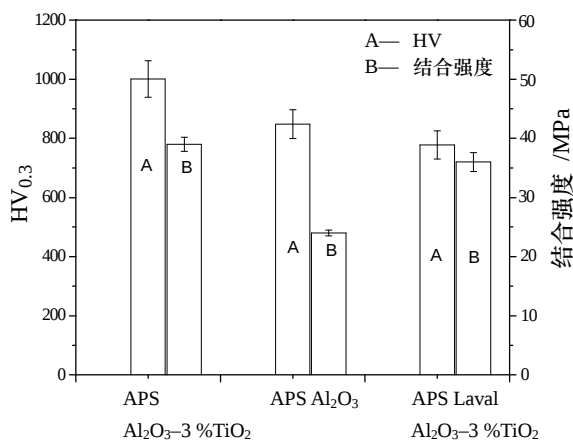
图5为涂层的显微硬度和与基体的结合强度结果。等离子喷涂 Al_2O_3 涂层显微硬度为 850 $\text{HV}_{0.3}$ 左右; 而等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的显微硬度达到 1000 $\text{HV}_{0.3}$, 明显高于前者, 其原因与等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层具有较低的孔隙率有关(孔隙率小于 4 %)。带延长 Laval 喷嘴的等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层因为孔隙率比较高, 涂层硬



a, c 为 APS 涂层; b, d 为带 Laval 喷嘴 APS 涂层

图3 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层剖面 SEM 照片

Fig.3 Cross-sectional SEM images for Al_2O_3 -3 % TiO_2 coatings

图4 Al_2O_3 -3% TiO_2 与 Al_2O_3 涂层的沉积率Fig.4 Deposition efficiency for Al_2O_3 -3% TiO_2 and Al_2O_3 coatings图5 Al_2O_3 -3% TiO_2 与 Al_2O_3 涂层的硬度和结合强度Fig. 5 Micro-hardness and adhesive strength for Al_2O_3 -3% TiO_2 and Al_2O_3 coatings

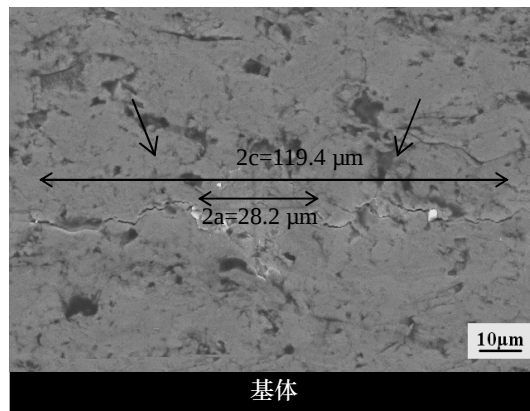
度约为 800 $\text{HV}_{0.3}$ 。而延长 Laval 喷嘴的等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层粘结强度比普通等离子喷涂涂层略低,但两种 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层的结合强度均明显高于 Al_2O_3 涂层。

图6仅为等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层在 3 N 下的压痕,由于涂层呈现明显的层状结构,只在与基体平行的裂纹尖端发现有裂纹(图6中单箭头所示),而在与基体垂直方向没有发现裂纹。根据压痕产生的裂纹,利用 Evans-Wilshaw 公式可获得涂层的断裂韧性,其表达式如下式所示^[6]:

$$K_{IC} = 0.079 \frac{P}{a^{3/2}} \log \frac{4.5a}{c}$$

上式 P 为载荷 (mN); a 为压痕半对角线均值 (μm); c 为从压痕中心到裂纹末端的距离 (μm)。

等离子喷涂 Al_2O_3 涂层和带延长 Laval 喷嘴的

图6 等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层在 3 N 下的压痕Fig.6 Indentation of APS sprayed Al_2O_3 -3% TiO_2 coating at the load of 3 N

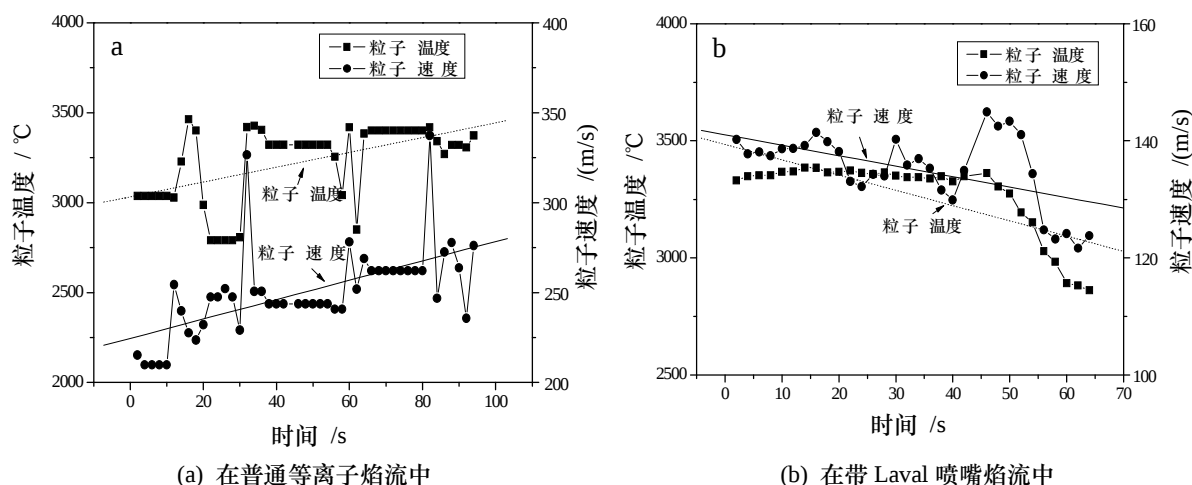
等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层因孔隙较高,在压痕端部没有裂纹,只是涂层整体塌陷,无法采用该法获得涂层的断裂韧性。根据上式计算得到普通等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层的断裂韧性为 $0.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-0.5}$,远低于烧结氧化铝陶瓷的断裂韧性 ($3.59 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-0.5}$)^[7]。

2.5 讨论

涂层的结构和性能与粉末粒子在等离子焰流中的物理化学行为有密切关系。图7为粒子在两种喷枪焰流中的温度和运动速度。经对获得的粒子温度速度进行处理,在普通等离子枪焰流中,粒子温度在 3000~3500 $^{\circ}\text{C}$,速度在 210~280 m/s 之间;而带 Laval 喷嘴的等离子枪中粒子温度在 3200~3550 $^{\circ}\text{C}$,速度在 120~140 m/s 之间。正如前面所阐述的,在带 Laval 喷嘴焰流中,粒子温度较普通等离子喷涂高,但粒子速度较低。在确保粉末充分熔融的前提下,粒子较高的运动速度有助于获得更致密和结合强度较高的涂层。因此普通等离子喷涂获得的 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层致密度和结合强度明显高于带 Laval 喷嘴 APS 涂层。而带 Laval 喷嘴等离子喷涂由于产生更大的焰流,可以以较大的送粉量进行喷涂,而且粒子运动速度慢,粒子受热充分,涂层的沉积率非常高。较大的送粉量和很高的沉积率可以大大提高涂层的生产效率和降低生产成本。

3 结论

(1) 涂层的相分析表明,两种 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层均 γ - Al_2O_3 为主,其中还含有少量的 α - Al_2O_3

图 7 Al_2O_3 -3 % TiO_2 粒子在等离子焰流中的温度和速度Fig. 7 In-flight temperature and velocity for Al_2O_3 -3 % TiO_2 particle in plasma plume

和微晶或非晶。普通等离子喷涂 Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的孔隙率为 3.5 %, 孔径一般低于 10 μm ; 而带 Laval 喷嘴所制备涂层的孔隙率达到 12.8 %, 孔径一般大于 10 μm 。

(2) 普通 APS Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的显微硬度和结合强度均明显高于带 Laval 喷嘴 APS Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层, 但后者粉末沉积率达到 70 % 以上。普通 APS Al_2O_3 -3 % TiO_2 涂层的性能和沉积率均明显高于普通 APS Al_2O_3 涂层。

(3) 粒子在等离子焰流中的温度和速度特征表明, Al_2O_3 -3 % TiO_2 粒子在带 Laval 喷嘴的等离子焰流温度较高, 但粒子速度低, 从而使涂层的结合强度和致密度较低, 但在大送粉量下涂层具有非常高的沉积率, 因而可大大提高涂层的生产效率和降低生产成本。

参考文献:

- [1] 卢国辉. 爆炸喷涂 Al_2O_3 陶瓷梯度涂层的组织与性能 [J]. 材料工程, 2000, (4): 30-33.
- [2] 翟长生, 巫瑞智, 王海军, 等. HEPJet 等离子喷涂 Al_2O_3 性能试验研究 [J]. 材料工程, 2004, (12): 47-50-55.
- [3] Schwenk A, Gruner H, Zimmermann S, et al. Improved nozzle design of de-Laval-type nozzles for the atmospheric plasma spraying [C]. Proceedings of ITSC, Osaka, Japan 2004.(CD)
- [4] 冯拉俊, 曹凯博, 雷阿利. 等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的工艺研究 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(6): 45-48.

- [5] Vardelle M, Vardelle A, Leger A C, et al. Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying process [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 4(1): 50-58.
- [6] Evans A G, Wilshaw T R. Quasi-Static solid particle damage in brittle solids. Pt. 1. observations, analysis and implications [J]. Acta Metallica, 1976, 24(10): 939-956.
- [7] 李喜坤, 修稚萌, 孙旭东, 等. 常压烧结制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$ 复合陶瓷材料 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1069-1074.

作者地址: 广州有色金属研究院材料表面所 510651

Tel: (020) 3723 9022

E-mail: denghans@126.com

(上接第 18 页)

Al films prepared by spray pyrolysis [J]. Thin Solid Films, 1991, 198: 67-74.

- [10] Natsume Y, Sakata H. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating [J]. Thin Solid Films, 200, 372: 30-36.

- [11] 赵方红, 庄大明, 张弓, 等. 功率密度对中频磁控溅射制备的氧化锌铟薄膜性能的影响 [J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(3): 222-224.

注: 第八届全国表面工程学术会议论文

作者地址: 北京市海淀区清华大学机械系 100084

清华大学西主楼3区501

Tel: (010) 6278 9338

E-mail: 546jiang@163.com