

Al₂O₃ 含量对等离子喷涂 TiO₂-Al₂O₃ 陶瓷涂层组织性能的影响

马 然, 贺定勇, 蒋建敏

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用大气等离子喷涂方法制备 TiO₂-Al₂O₃ 陶瓷涂层, 利用 SEM 和 XRD 分析了涂层的显微组织和相结构, 并研究了涂层的电阻率随温度变化的规律。研究表明: TiO₂-Al₂O₃ 陶瓷涂层主要由金红石型 TiO₂、锐钛矿型 TiO₂、Magneli 相、 α -Al₂O₃ 及 γ -Al₂O₃ 组成。涂层的显微硬度和电阻率随 Al₂O₃ 含量的增加而增加, 在通电升温条件下涂层的电阻率随温度升高而降低。

关键词: 二氧化钛涂层; 氧化铝; 等离子喷涂; 电阻率

中图分类号: TG174.442; TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)02-0060-04

Influence of Al₂O₃ Content on the Microstructure and Properties of TiO₂-Al₂O₃ Ceramic Coatings by Plasma Spraying

MA Ran, HE Ding-yong, JIANG Jian-min

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: TiO₂-Al₂O₃ ceramic coatings were produced by air plasma spraying system. The microstructure and phase composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrical resistivity of the coatings was measured by electrifying heating device. The results show that the TiO₂-Al₂O₃ ceramic coatings are mainly composed of rutile, anatase, magneli, α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃. The microhardness and electrical resistivity of the coatings increase with the increase of alumina content in the coatings. The electrical resistivity of the coatings decreases with the increase of heating temperature.

Key words: TiO₂ coating; Alumina; plasma spraying; electrical resistivity

0 引 言

陶瓷材料一般具有硬度高、熔点高、热稳定性及化学稳定性好的特点, 用作涂层可以有效地提高基体材料的耐磨损、耐高温、抗高温氧化、耐腐蚀等性能, 但其脆性大, 韧性小, 不能用于重载荷、高应力和冲击负荷等工况。整体陶瓷零件往往经不起高速运转而易断裂。在金属工件表面喷涂陶瓷涂层就把金属的强度和陶瓷的硬度有机地结合起来, 很好地解决了这个问题^[1]。

由于陶瓷材料一般熔点较高, 而等离子弧焰流温度在 5000~15000 K 左右, 可以有效地熔化陶瓷材料而制备出孔隙率较低的涂层, 因而等离子喷涂技术使得陶瓷涂层得到迅速发展, 扩大了陶瓷涂层

的应用范围^[2-4]。

TiO₂ 陶瓷涂层具有非常低的孔隙率, 耐磨性能好, 不易发生化学反应, 涂层韧性好, 容易加工, 可磨削到很高的表面光洁度, 耐大多数酸、盐及溶剂的腐蚀, 是重要的耐腐蚀磨损涂层, 特别适合钛及钛合金、铝及镁合金喷涂高耐磨涂层的性能^[1]。

TiO₂ 可与 Al₂O₃ 复合, 显著提高涂层的致密性和结合强度。目前, Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层主要集中于研究以 Al₂O₃+3~50 % TiO₂ 的陶瓷涂层^[5-9]。但 TiO₂ 含量超过 50 % 后对涂层性能的研究, 尚未见系统地描述。

文中主要对 TiO₂-Al₂O₃ 复合陶瓷涂层的性能进行了研究, 旨在评定 Al₂O₃ 含量对 TiO₂ 陶瓷涂层性能的影响。

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-03

作者简介: 马然(1984—), 男(汉), 北京人, 硕士生。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验用基体材料为 Q235 钢, 尺寸为 55 mm × 25 mm × 5 mm。陶瓷涂层材料选用 Al₂O₃ 和 TiO₂ 粉末, 两种粉末的粒度为 20~40 μm。经 X 射线衍射分析(图 1 所示), 氧化铝以 α-Al₂O₃ 相和少量 γ-Al₂O₃ 相存在, 氧化钛以金红石相和锐钛矿相共存, 以及粉末制备过程中被还原的少量缺氧相 Magneli (Ti_nO_{2n-1}, 2<n<5)。图 2 为原始粉末的 SEM 形貌。试验涂层成分设计如表 1 所示。

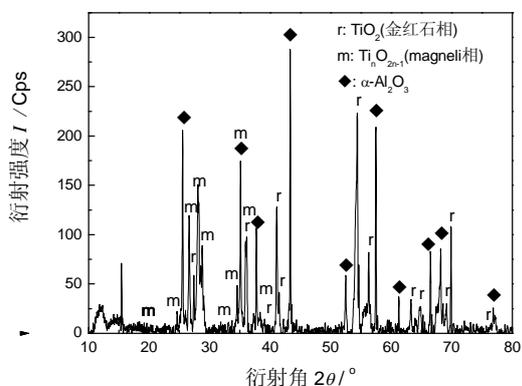


图 1 TiO₂-30% Al₂O₃ 粉末 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of TiO₂-30% Al₂O₃ powders

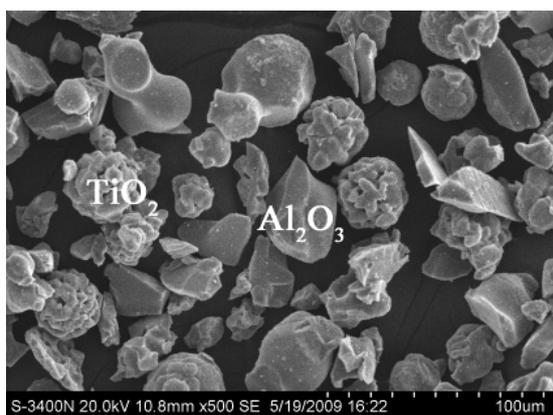


图 2 TiO₂-30% Al₂O₃ 粉末形貌
Fig.2 SEM micrograph of TiO₂-30% Al₂O₃ powders

表 1 陶瓷涂层成分设计 (%)

Table 1 The composition of the ceramic coatings (%)

试样编号	TA5	TA10	TA20	TA30	TA40	TA50
TiO ₂ 含量	95	90	80	70	60	50
Al ₂ O ₃ 含量	5	10	20	30	40	50

1.2 涂层制备

涂层制备前, 先将基体表面用棕刚玉进行喷砂处理, 后置于丙酮中进行超声波清洗, 去除表面的氧化膜和油污。然后采用 Metco 9M 大气等离子喷涂系统在试样表面喷涂厚度约 120~150 μm 的 Al₂O₃ 过渡层。随后按表 1 配制的试验粉末用等离子喷涂系统喷涂到过渡层之上, 涂层厚度为 180~200 μm, 等离子喷涂工艺参数见表 2。

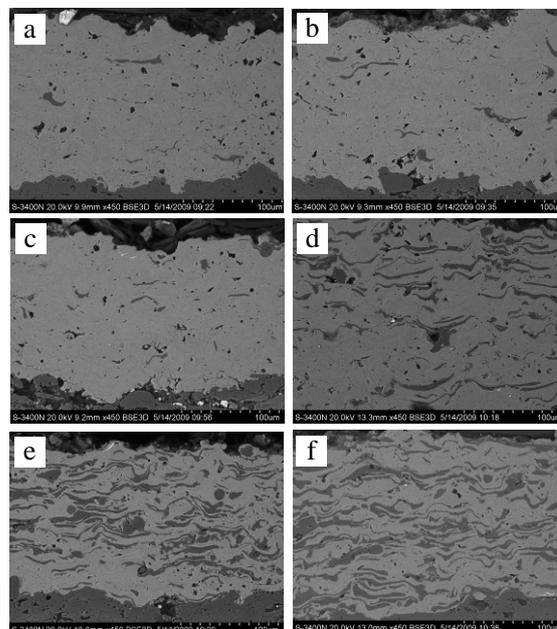
表 2 等离子喷涂工艺参数

Table 2 Plasma spraying parameters of the ceramic coatings

电流 /A	电压 /V	氩气流量 /(L/min)	氢气流量 /(L/min)	喷涂距离 /mm	送粉率 /(g/min)
550	65	40	6	100	40~45

1.3 试验方法

用装配 EDS 附件的 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜(SEM)观察分析涂层的显微组织。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成, 衍射条件为 CuK_{α1} 靶, 35 kV 和 35 mA。用 HXD-1000 型数字式显微硬度计测定涂层的显微硬度, 载荷 100 g, 硬度测 10 个点, 取其算术平均值。



(a) TA5 涂层 (b) TA10 涂层 (c) TA20 涂层 (d) TA30 涂层
(e) TA40 涂层 (f) TA50 涂层

图 3 TA5~TA50 陶瓷涂层的截面形貌

Fig.3 SEM micrographs of the cross-section of as sprayed coatings

2. 结果与讨论

2.1 涂层的显微结构

TiO₂+Al₂O₃复合陶瓷涂层的组织形貌如图3所示,呈层片状结构,为熔融或半熔融状态的Al₂O₃+TiO₂熔融颗粒撞击基材表面或撞击已形成的涂层表面铺展成薄片状后,瞬间凝固形成的。所以,涂层中不可避免的存在一定的孔隙。

涂层中灰色组织由能谱分析可证实为TiO₂,灰色组织间灰黑色层片组织为Al₂O₃。从图中可以看出,随着Al₂O₃含量的增多,Al₂O₃的分布更加均匀。

2.2 涂层的相结构

图4为大气等离子喷涂TiO₂与Al₂O₃不同配比的陶瓷加热涂层X射线衍射图谱,由X射线衍射图谱可知,TiO₂+Al₂O₃陶瓷涂层主要由金红石型TiO₂、锐钛矿型TiO₂、Magneli相(Ti_nO_{2n-1})、α-Al₂O₃及γ-Al₂O₃组成。从图中可以看出,在TiO₂与Al₂O₃不同配比的陶瓷加热涂层中,TA5、TA10、TA20涂层中有锐钛矿型TiO₂相存在,而在TiO₂含量较低的TA30、TA40、TA50涂层中并没有锐钛矿型

TiO₂相的存在。由于锐钛矿型TiO₂加热到610℃左右时发生锐钛矿型向金红石型的转变,有时这一转变可能持续到1000℃,而且这个转变在固态情况下为不可逆过程^[7]。说明在喷涂过程中TiO₂含量较多时,涂层中可能会含有未熔化的粒子存在,随着Al₂O₃含量的增多,由于TiO₂的熔点比Al₂O₃低,所以TiO₂的熔化会更充分,可以完全的由锐钛矿型转变成金红石型。

同时,从图中可以看出,涂层中有大量的亚稳态γ-Al₂O₃存在,由于γ-Al₂O₃与熔体的界面能小于α-Al₂O₃,因此首先在熔融的Al₂O₃内形成γ-Al₂O₃,由于冷却速度不同,所发生的相变也不同。对于尺寸较小的Al₂O₃熔滴,由于冷却速度较快,使得γ-Al₂O₃一直保存到室温;而对于尺寸较大的熔滴,冷却速度相对较慢,将转变为α-Al₂O₃相。

2.3 涂层的显微硬度

表3为TiO₂-Al₂O₃涂层显微硬度测试结果。由表3可知,随着Al₂O₃含量的增加,涂层的显微硬度也随之增加。由于TiO₂的熔点(1845℃)较Al₂O₃的熔点(2015℃)低,在喷涂过程中TiO₂粉末的熔化程度比Al₂O₃大。虽然随着Al₂O₃含量的增多,涂层中未熔化的粒子会增多,涂层的致密性会降低,但是由于TiO₂的硬度远低于Al₂O₃,涂层的显微硬度还是随Al₂O₃含量的增加而增加。

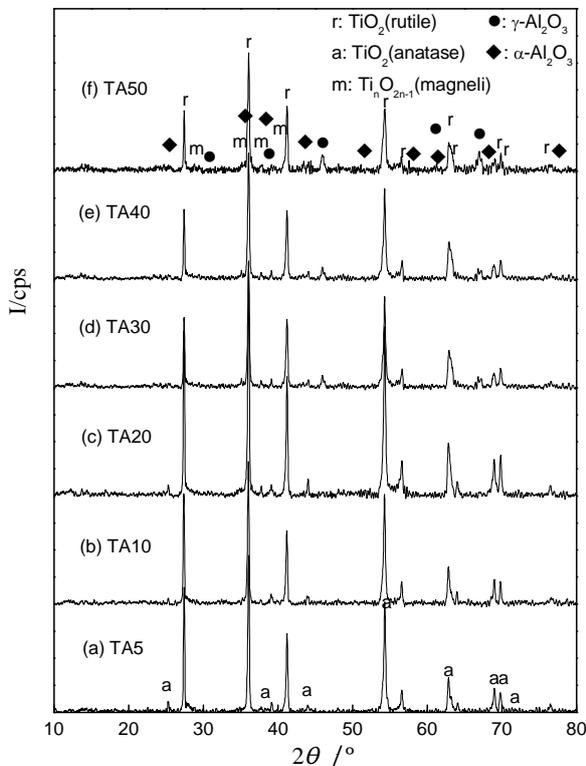


图4 TiO₂与Al₂O₃不同配比的陶瓷涂层X射线衍射图谱
Fig.4 XRD patterns of TiO₂-Al₂O₃ as sprayed coatings

表3 涂层显微硬度测试结果(HV_{0.1})
Table 3 Microhardness of the coatings (HV_{0.1})

TA5	TA10	TA20	TA30	TA40	TA50
823.1	823.4	836.6	848.2	924.5	926.8

2.4 涂层的导电性

由于TiO₂在等离子喷涂的高温射流中的还原作用,TiO₂涂层具有半导体特性。TiO₂-Al₂O₃复合粉末中,当TiO₂含量超过20%时,TiO₂-Al₂O₃涂层就显示出半导体性质^[1]。

为进一步探讨不同Al₂O₃含量的TiO₂基涂层随温度变化的导电特性,对涂层进行了通电加热试验。将不同配比的TiO₂-Al₂O₃涂层用铜线引出电极,其间加恒压,使涂层均匀升温。

图5为TiO₂-Al₂O₃涂层电阻率随温度变化的曲线。随着温度的升高,涂层的电阻率呈指数下降。

涂层的导电性归因于TiO₂的失氧^[10]。从图中可以看出,TA50涂层的电阻率最高,随着Al₂O₃含量的减少,涂层的电阻率下降。这是因为Al₂O₃是很好的绝缘材料,随着Al₂O₃含量的增多,Al₂O₃限制了涂层中TiO₂的失氧。而在等离子喷涂过程中,TiO₂被还原,形成缺氧相Magneli(Ti_nO_{2n-1}, 2<n<5),是导致TiO₂具有半导体特性的原因。由于形成Magneli相,导致TiO₂中产生氧空位,形成结构缺陷。这种缺陷大多数形成于高温熔融阶段,随着快速的冷却,被保留在涂层中。当通电加热时,这些缺陷对于导电起着主要作用。随着温度的升高,一些氧离子从TiO₂中逃至气相,形成氧空位,随着氧缺陷增加,产生越来越多的氧空位,导带中的电子浓度增加,从而降低TiO₂-Al₂O₃涂层的电阻率。

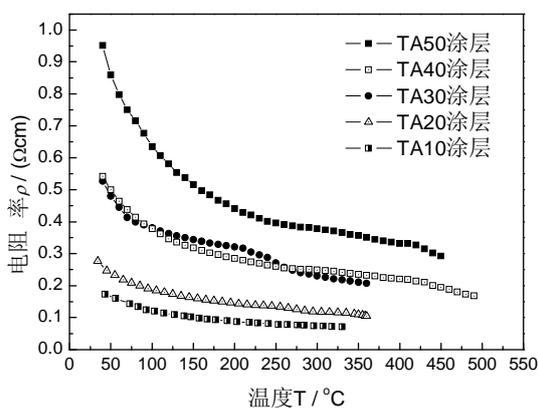


图5 TiO₂-Al₂O₃涂层电阻率随温度变化曲线

Fig.5 Electrical resistivity with the heating temperature of TiO₂-Al₂O₃ coatings

3 结论

(1) 采用大气等离子喷涂设备制备TiO₂-Al₂O₃陶瓷涂层,主要由金红石型TiO₂、锐钛矿型TiO₂、Magneli相、α-Al₂O₃及γ-Al₂O₃组成。

(2) TiO₂-Al₂O₃陶瓷涂层的显微硬度和电阻率随Al₂O₃含量的增加而增加。

(3) TiO₂-Al₂O₃陶瓷涂层电阻率随温度升高而呈指数下降。

参考文献:

- [1] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-32, 146-147, 101-102.
- [2] Wang Y, Jiang S, Wang M, et al. Abrasive wear

characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings [J]. Wear, 2000, 237: 176-185.

- [3] Fervel V, Normand B, Coddet C. Tribological behaviour of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coating [J]. Wear, 1999, 230: 70-77.
- [4] Normand B, Fervel V, Coddet C, et al. Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coating: role and control of microstructure [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 123: 278-287.
- [5] Yang Y Z, Liu Z G, Liu Z Y, et al. Interfacial phenomena in the plasma spraying Al₂O₃+13% TiO₂ ceramic coating [J]. Thin Solid Films. 2001, 388: 208-212.
- [6] Znamirowskia Z, Pawlowskib L, Cichy T, et al. Low macroscopic field electron emission from surface of plasma sprayed and laser engraved TiO₂, Al₂O₃+13TiO₂ and Al₂O₃+40TiO₂ coatings [J]. Surface and Coatings Technology. 2004, 187: 37-46.
- [7] Tomaszeka R, Pawlowskia L, Zdanowski J, et al. Microstructural transformations of TiO₂, Al₂O₃+13TiO₂ and Al₂O₃+40TiO₂ at plasma spraying and laser engraving [J]. Surface and Coatings Technology. 2004, 185: 137-149.
- [8] Guessasma S, Bounazef M, Nardin P, et al. Wear behavior of alumina-titania coatings: analysis of process and parameters [J]. Ceramics International. 2006, 32: 13-19.
- [9] Yilmaz R, Kurt A O, Demir A, et al. Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating [J]. Journal of the European Ceramic Society. 2007, 27: 1319-1323.
- [10] Ramachandran K, Selvarajan V, Ananthapadmanabhan P V, et al. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coating [J]. Thin Solid Films 1998, 315: 144-152.

作者地址: 北京市朝阳区平乐园100号 100124

Tel: (010) 6739 2168

E-mail: maran@emails.bjut.edu.cn