

## 悬浮液等离子喷涂与常规等离子喷涂纳米结构陶瓷涂层的研究

许艳华, 李强

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

**摘要:** 采用悬浮液等离子喷涂(PS)和常规等离子喷涂(CPS)2种工艺制备纳米结构 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层。利用XRD和SEM分析涂层的物相和微观组织, 同时使用韦伯分布函数对涂层的显微硬度进行了统计分析。研究结果表明: 在试验条件下, SPS制备的纳米结构 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层为粒状结构, 涂层致密且没有观察到显微裂纹。单个层片直径在0.3~4 μm之间, 平均晶粒尺寸51.8 nm。CPS制备的纳米结构 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层由部分熔化区和全熔区组成, 部分熔化区保持纳米结构。2种方法制备的涂层物相均为亚稳四方相。CPS纳米结构涂层的显微硬度韦伯图呈双态分布, 其中全熔区显微硬度较高, 离散性大, 而部分熔化区显微硬度低, 离散性较小。SPS涂层显微硬度离散性比CPS全熔区小, 表明SPS涂层组织更为均匀。

**关键词:** 悬浮液等离子喷涂; 纳米结构; 氧化锆涂层; 显微硬度

中图分类号: TG174; TB321

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)01-0051-06

## Research on Nanostructured Ceramic Coatings by Suspension Plasma Spraying and Conventional Plasma Spraying

XU Yan-hua, LI Qiang

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

**Abstract:** Nanostructured  $ZrO_2/Y_2O_3$  coatings were obtained by suspension plasma spraying (SPS) and conventional plasma spraying (CPS). The phase composition and microstructure of the coatings were characterized with XRD and SEM, respectively. Meanwhile, the microhardness of the nanostructured  $ZrO_2/Y_2O_3$  coatings was also statistically analyzed with weibull distribution function. Research results show that SPS layers exhibit a granular structure under the experimental conditions. The coatings are dense and micro-cracks are not observed. Splat size is in the range of 0.3 to 4 μm. Its average grain size is 51.8 nm. The microstructures of coatings by CPS consisted of melted zones and partially melted zones which keep nanostructured. The phases of the coatings produced by both SPS and CPS are metastable tetragonal phase. The microhardness of coatings produced by CPS present bimodal distribution in their weibull plots. The microhardness of fully melted zones is high with large discreteness while the microhardness of partially melted zones is low with small discreteness. The discreteness of the coatings by SPS is lower than that of the coatings by CPS of fully melted zones, proving the microstructures of coatings by SPS are more homogeneous than that of coatings by CPS.

**Key words:** suspension plasma spraying; nanostructured; zirconia coatings; microhardness

## 0 引言

纳米结构 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层因具有比常规氧化锆涂层更优良的热学性能和力学性能而成为当今热喷涂的研究热点<sup>[1-4]</sup>。等离子喷涂技术是制备纳米氧化锆涂层的有效方法之一。但由于纳米粉末粒子本

收稿日期: 2009-11-12; 修回日期: 2009-12-03

作者简介: 许艳华(1983—), 男(汉), 江西抚州人, 硕士生。

身质量小, 在喷涂过程中输送困难, 不能直接用于热喷涂, 常规等离子喷涂(CPS)都要先将纳米粉末进行喷雾干燥和烧结致密化, 制成流动性好的团聚型微米粉末<sup>[5]</sup>, 然后才能进行喷涂制备纳米结构 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层。这种方法制备纳米结构涂层工艺较为复杂。新近研究结果表明, 可用液态喂料代替粉末喂料, 将液料注入等离子后可直接制备出纳米

结构涂层<sup>[6-12]</sup>。液态喂料可以是前驱体溶胶、前驱体溶液或纳米粒子悬浮液。国内对此也展开了初步探索，但主要是集中于用前驱体溶胶<sup>[13,14]</sup>或前驱体溶液<sup>[15,16]</sup>为喂料，采用液相等离子喷涂(SPPS)方法制备纳米结构涂层。试验以纳米ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末为原料，配置纳米ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水悬浮液，通过悬浮液等离子喷涂(PS)制备了纳米结构ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层，研究了悬浮液等离子喷涂涂层的微观结构、相变规律、显微硬度，并与常规等离子喷涂纳米结构ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层进行了对比。

## 1 试验

### 1.1 喷涂原料及涂层制备

常规粉末喷涂选用纳米团聚ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(YSZ)粉末，粒径范围44~74 μm。喷涂悬浮液浆料由实验室自制：选用纳米ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(YSZ)粉，平均粒径35 nm，采用去离子水作为母液，调节溶液pH值，加入适量的分散剂聚丙烯酸进行液料配置。配置后的悬浮液中YSZ粉末的固相含量为20%，悬浮液粘度4.86 mPa·s。基体材料为Q235，试样尺寸60 mm×30 mm×5 mm。金属粘结层为Ni/Al。

液料供给系统采用实验室自制装置，如图1所示。采用机械压力法输送液料，配置好的液料储存在密封不锈钢容器中，通过电磁阀控制液料供给的通断，利用压力阀来调节液料输送速度。悬浮液浆料输送参数：送料压力0.3 MPa、喷嘴直径Φ0.3 mm、入射角度60°。采用APS-2000等离子喷涂设备(主气Ar，次气H<sub>2</sub>，喷枪型号为PQ-1S)制备涂层。基体喷涂面经磨削加工以去除表面氧化物或杂质，再用丙酮超声清洗后进行喷砂处理，此后喷涂不足0.1 mm厚的Ni/Al粉末作过渡层。悬浮液等离子喷涂工艺参

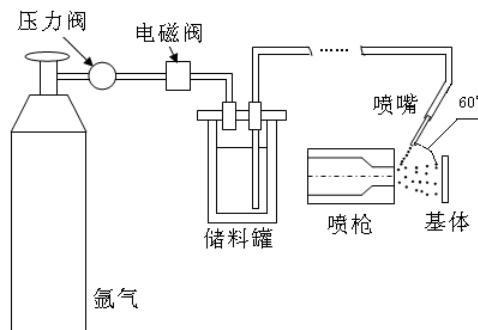


图 1 悬浮液等离子喷涂液料供给系统示意图

Fig.1 Liquid feedstock delivery system of suspension plasma spraying

数：电压65 V、电流550 A、主气流量45 L/min、喷涂距离40~60 mm。纳米团聚粉末等离子喷涂工艺参数：电压63 V、电流540 A、主气流量45 L/min、喷涂距离100~120 mm。

### 1.2 纳米氧化锆涂层的表征

采用PhilipsXL30ESEM型扫描电镜观察涂层表面和横截面的组织形貌。涂层和粉末的物相组成用日本理学D/max UltimaⅢ型X射线衍射仪分析检测，CuKα辐射，X射线管电压和电流分别为40 kV和30 mA。利用X射线衍射数据结合MDI Jade7.0软件进行平均晶粒度计算。在DHV-1000显微硬度仪上测量YSZ涂层截面的显微硬度，使用压头载荷为200 g，加载时间15 s。由于等离子喷涂涂层的不均匀性，测量涂层显微硬度时，在涂层中随意测量22个点，去掉一个最大值和一个最小值，使用双参数韦伯分布对数据进行统计分析。双参数的韦伯方程<sup>[17]</sup>如下式所示：

$$\ln \left\{ \ln \left[ \frac{1}{1 - F(x)} \right] \right\} = m \left[ \ln(x) - \ln(x_0) \right] \quad (1)$$

$$F(x) = \frac{i}{n+1} \quad (2)$$

上两式中： $i$ 是显微硬度数据按升序排列的序数， $n$ 是样本的总数。 $F(x)$ 是概率的累积密度函数， $x$ 是测量值，文中指显微硬度值， $m$ 是韦伯模数(或称形状参数)，它反映了数据分布的分散性， $x_0$ 是特征值(或称尺度参数)，表示63.2%的数据分布在该值之下。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的组织结构

图2为采用悬浮液和纳米团聚粉末等离子喷涂纳米结构YSZ涂层的表面形貌照片。从图2可以看出，在微观上，二者的共同点是涂层表面凹凸不平，呈现不同大小的类似“饼状”形态。涂层中存在一定量的孔隙。进一步比较可以发现，与纳米团聚粉末喷涂相比，悬浮液等离子喷涂涂层表面更加光滑。涂层表面没有观察到显微裂纹，层片直径较小，层片与层片之间搭接更好，涂层组织更为均匀致密。因此，为改善涂层的表面质量，采用悬浮液等离子喷涂是有利的。由图2(a)中还可以看出，悬浮液等离子喷涂涂层层片呈现典型的粒状结构<sup>[6]</sup>，主要为粒子完全熔化铺展形成的层片，单个层片直径在0.3~4 μm之间。同时，涂层中还可以观察到少量的

小的球形小颗粒，它们可能是未熔化的原始纳米颗粒，也可能是粒子熔化后又重新凝固形成的球形晶粒。未熔化颗粒形成的原因是由于液料供给速度小或溶剂蒸发后形成的固相颗粒质量小，颗粒没有进入等离子射流的中心高温区。这可以通过增大送料压力来调节。重新凝固形成的球形晶粒原因可能是颗粒进入了等离子射流中心区域，但喷涂距离过长，熔化的粒子在后续飞行中撞击基体前又重新冷却凝固。试验发现，悬浮液等离子喷涂中基体冷却是一个关键的问题。由于悬浮液等离子喷涂距离较

短，冷却不够很容易引起基体过热而烧毁。

图3和图4分别为采用悬浮液和常规纳米团聚粉末等离子喷涂YSZ涂层的截面形貌。由前面讨论可知，悬浮液等离子喷涂涂层主要是粒状结构小层片的叠加而成，从图3(a)也可以看出，悬浮液等离子喷涂陶瓷涂层组织比较均匀致密且在涂层中没有观察到显微裂纹。而常规纳米团聚粉末等离子喷涂涂层中存在两种完全不同的组织。常规纳米团聚粉末等离子喷涂涂层的截面SEM照片存在2种衬度，见图4(a)，亮色为部分熔化区(A区)，暗色为

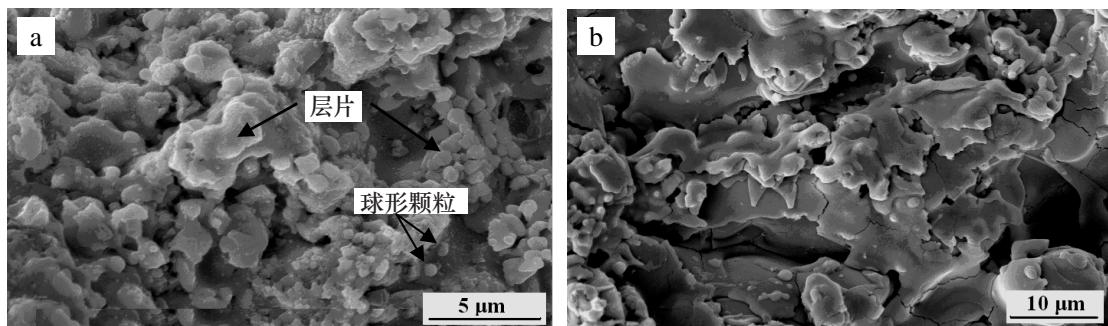


图2 不同工艺制备纳米结构YSZ涂层的表面形貌SEM照片 (a) 悬浮液等离子喷涂 (b) 常规等离子喷涂  
Fig.2 SEM micrographs of surface of nanostructured YSZ coating produced by different process: (a) SPS (b) CPS

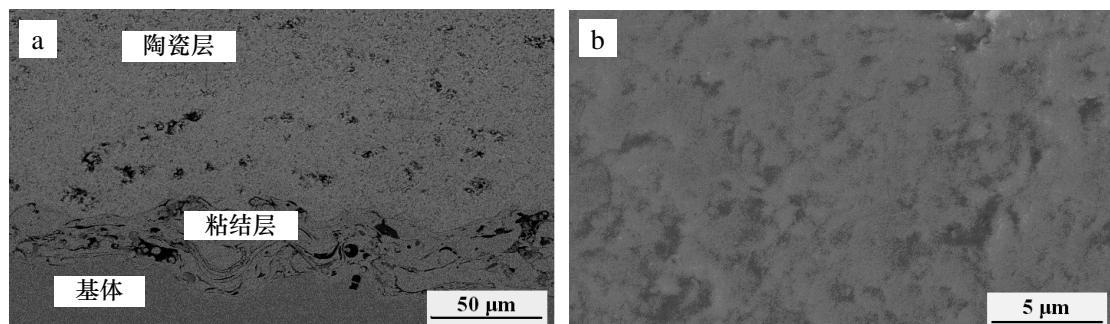


图3 悬浮液等离子喷涂纳米结构YSZ涂层的截面形貌SEM照片 (a) 低倍 (b) 陶瓷层高倍

Fig.3 SEM micrographs of cross section of nanostructured YSZ coating produced by SPS

(a) low magnitude (b) ceramic coating in high magnification

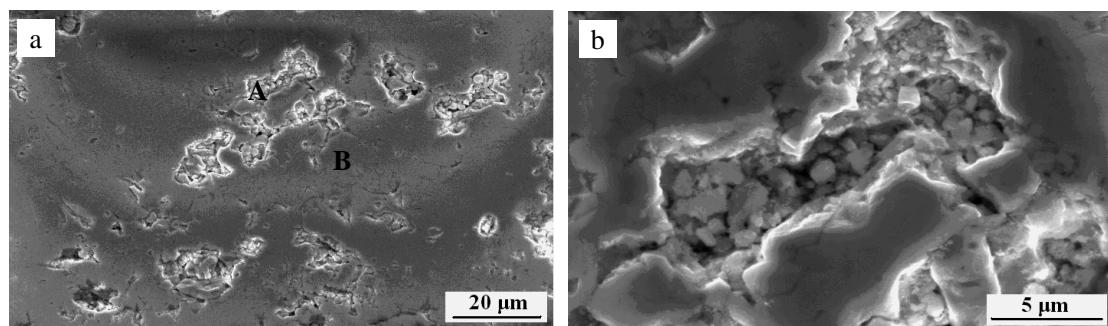


图4 常规等离子喷涂纳米结构YSZ涂层的截面形貌SEM照片 (a) 低倍 (b) A区细节

Fig.4 SEM micrographs of cross section of nanostructured YSZ coating produced by APS

(a) low magnification (b) details of A area in (a)

完全熔化区(B区)。由纳米陶瓷团聚体粉末颗粒在等离子射流的熔化特点研究结果可知,团聚粉末在射流中加热过程中,团聚体粉末表面被熔化,其内部纳米粒子处于未熔化或部分熔化状态。这是因为纳米团聚体粉末是由成千上万个小的纳米粒子松散连接构成,从而导致热导率下降。假如把熔化的部分看作基体,则部分熔化或未熔化的陶瓷晶粒相当于第二相镶嵌在基体上。图4(b)为部分熔化区A区的高倍电子显微照片。涂层完全熔化区组织致密、气孔率较小,但晶粒严重长大,形成非纳米结构涂层组织,而部分熔化区由于团聚粉末内部纳米粒子未熔化或部分熔化而保留在涂层中,组织比较疏松、气孔率较大,但保持纳米结构涂层组织。

## 2.2 粉末和涂层的物相

图5为悬浮液等离子喷涂和纳米团聚粉末等离子喷涂的原始粉末和涂层的XRD谱。根据JCPDS标准数据资料,标定表明两种粉末中YSZ都主要以四方相(t)存在,同时含有少量的单斜相(m)。涂层的XRD图谱在28.175°和31.468°没有出现衍射峰,表明涂层中不含有单斜相。涂层XRD图谱与标准PDF卡片30-1468非常吻合,说明涂层物相为非平衡四方相,即t'-ZrO<sub>2</sub>。在等离子火焰中,粉末经受高温加热而熔化,在随后的快速冷却过程,由于Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的稳定作用,t→m相变被抑制,因而导致涂层中单斜相(m-ZrO<sub>2</sub>)的消失。

选取悬浮液等离子喷涂涂层XRD图谱低角度高强衍射峰(111)峰进行平均晶粒尺寸的计算,Jade计算出原始纳米YSZ粉末的平均晶粒尺寸为38.7 nm。

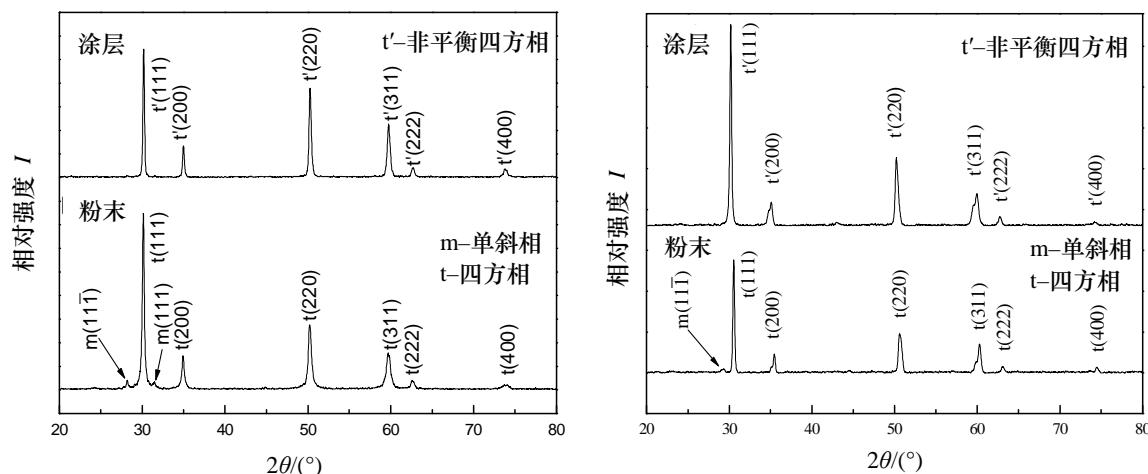


图5 YSZ粉末和涂层的XRD图谱 (a) 悬浮液等离子喷涂 (b) 常规等离子喷涂

Fig.5 XRD patterns of YSZ powders and sprayed coating (a) SPS (b) CPS

悬浮液等离子喷涂后,半峰宽变窄,说明晶体尺寸长大,Jade计算出悬浮液等离子喷涂后涂层的平均晶粒尺寸为51.8 nm。虽然陶瓷涂层的平均晶粒度(51.8 nm)大于原始纳米粉末的平均晶粒度(38.7 nm),但涂层仍保持纳米结构。因此,采用悬浮液等离子喷涂原始纳米粉末制备纳米结构的陶瓷涂层是可行的。

## 2.3 涂层的显微硬度

图6为采用悬浮液和常规纳米团聚粉末等离子喷涂YSZ涂层显微硬度的韦伯分布曲线,其拟合相关度R、特征值x<sub>0</sub>、模数m见表1。从图6可以看出,等离子喷涂涂层的显微硬度分布均具有离散性,服从韦伯分布。悬浮液等离子喷涂纳米结构YSZ涂层显微硬度韦伯图拟合后近似为单条直线,而纳米团聚粉末等离子喷涂纳米结构YSZ涂层显微硬度韦伯图明显呈双态分布特征,拟合后存在两个斜率,即有两个韦伯模数,说明涂层存在两种不同性质的显微硬度。这可以从其微观组织中得到解释。如前所述,悬浮液等离子喷涂涂层主要是粒状结构小层片的叠加而成,而采用纳米团聚粉末喷涂所得纳米结构涂层组织同时存在部分熔区和完全熔化区。从表1中可以看出,在纳米团聚粉末喷涂纳米结构涂层的显微硬度韦伯图中,前段直线斜率较大,韦伯模数高( $m_1=20$ ),而其对应的硬度值较低,后段直线斜率较小,韦伯模数低( $m_2=8.5$ ),其对应的涂显微硬度值都较高。韦伯模数反映了数据的分散性,韦伯模数越大,分散性越小。粉末完全熔化形成涂层后,涂层硬度要高于喷涂粉末,但涂层因存在孔

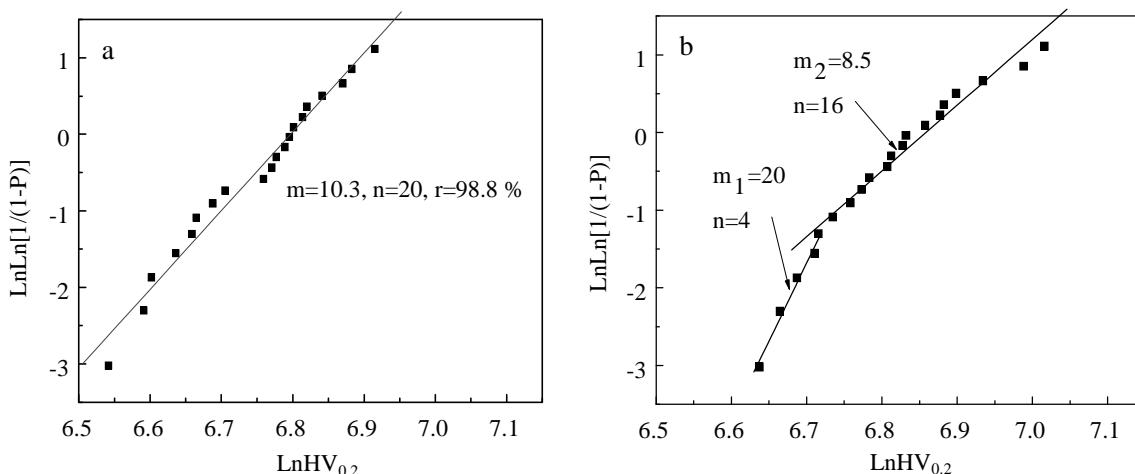


图 6 纳米结构 YSZ 涂层的显微硬度韦伯图 (a) 悬浮液等离子喷涂 (b) 常规等离子喷涂  
Fig.6 Weibull plot of microhardness of nanostructured YSZ coating (a) SPS (b) CPS

表 1 纳米结构 YSZ 涂层显微硬度统计分析结果

Table 1 Statistics analysis results for microhardness of nanostructured YSZ coatings

喷涂工艺	拟合度 $R_1$	模数 $m_1$	韦伯特特征值 $x_1$	拟合度 $R_2$	模数 $m_2$	韦伯特特征值 $x_2$
SPS	0.988	10.3	894			
CPS	0.987	20	883.6	0.982	8.5	952.0

隙、裂纹等缺陷，常常表现出各向异性，涂层显微硬度的均匀性要降低。因此，可以得出，低韦伯模数对应的显微硬度值是硬度计压头加载在涂层完全熔化区得到的，相反，高韦伯模数对应的显微硬度值是硬度计压头加载在涂层部分熔化区得到的。悬浮液等离子喷涂显微硬度韦伯统计拟合图中韦伯模数低  $m=10.3$ ，比常规纳米团聚粉末等离子喷涂中的完全熔化区的韦伯模数  $m_2=8.5$  要大，说明采用悬浮液等离子喷涂涂层的均匀性要比常规纳米团聚粉末喷涂更好，涂层气孔率等缺陷要少。

### 3 结 论

(1) 采用悬浮液等离子喷涂与常规纳米团聚粉末等离子喷涂两种方法均成功制备了纳米结构  $ZrO_2/Y_2O_3$  涂层。悬浮液等离子喷涂工艺避免了喷涂粉末的二次造粒，简化了制备纳米结构涂层的工艺环节。

(2) 悬浮液与纳米团聚粉末等离子喷涂涂层具有明显不同显微结构特征。常规纳米团聚粉末等离子喷涂涂层存在部分熔区和完全熔化区两种组织，部分熔化区保持纳米结构涂层组织。悬浮液等离子喷涂纳米结构涂层为粒状结构，层片直径较小。涂

层组织较致密均匀，涂层中没有观察到微观裂纹。

(3) 悬浮液等离子与常规纳米团聚粉末喷涂纳米结构  $ZrO_2/Y_2O_3$  涂层物相均为非平衡的四方相，不含单斜相，这是由粉末在等离子射流中瞬间加热熔化和快速冷却所致。

(4) 等离子喷涂涂层的显微硬度分布具有离散型，服从韦伯分布。悬浮液等离子喷涂涂层显微硬度韦伯统计拟合后为单一直线。常规团聚粉末等离子喷涂涂层显微硬度韦伯统计拟合为两条直线，验证了涂层组织的双态结构特征。其中，高韦伯模数（低硬度值）区域为涂层部分熔化区域，低韦伯模数（高硬度值）区域为涂层完全熔化区域，且悬浮液等离子喷涂涂层的显微硬度分布更均匀。

### 参考文献：

- [1] 稅毅, 张鹏程, 蒋驰, 等.  $ZrO_2$  纳米粉等离子喷涂层制备研究 [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 15-19.
- [2] 梁波, 丁传贤. 等离子喷涂氧化锆纳米涂层显微结构研究 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 250-256.
- [3] 王全胜, 王富耻, 吴旭, 等. 等离子喷涂纳米氧化锆涂层韧性研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, (s1): 15-18.
- [4] 吕艳红, 吴子健, 唐建新, 等. 纳米YSZ热障涂层隔热行为研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 24-27.
- [5] 陈煌, 周霞明, 黄民辉, 等. 纳米  $ZrO_2$  等离子涂层的结构, 性能和工艺特点 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(4): 911-916.
- [6] Tingaud O, Bacciochini A, Montavon G, et al. Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic

- coatings: process manufacturing mechanisms [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(15): 2157-2161.
- [7] Pawlowski L. Suspension and solution thermal spray coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(19): 2807-2829.
- [8] Oliker V E, Terentev A E, Shvedova L K, et al. Use of aqueous suspensions in plasma spraying of alumina coatings [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2009, 48(1-2): 115-120.
- [9] Fazilleau J, Delbos C, Rat V, et al. Phenomena involved in suspension plasma spraying, part 1: suspension injection and behavior [J]. Plasma Chem Plasma Process, 2006, 26(4): 371-391.
- [10] Delbos C, Fazilleau J, Rat V, et al. Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation [J]. Plasma Chem Plasma Process, 2006, 26(4): 393-414.
- [11] Fauchais P, Rat V, J-F, et al. Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4309-4317.
- [12] Fauchais P, Etchart-Salas R, Rat V, et al. Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols or suspensions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 31-59.
- [13] 陈旭东, 王晋春, 李丹虹, 等. 液相等离子喷涂制备纳米 $ZrO_2/Y_2O_3$ 涂层的研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(6): 1-4.
- [14] 张子军, 程旭东, 李其连, 等. 前驱体溶液对液相等离子喷涂 $ZrO_2$ 纳米涂层结构和形貌的影响 [J]. 材料工程, 2008, (7): 59-63.
- [15] 蒋显亮, Ntin Padture, Maurice Gell, 等. 溶液注入热等离子中直接制备纳米结构热障涂层 [J]. 功能材料, 2004, 35(Z1): 1597-1600.
- [16] 韩峰, 王豫跃, 杨冠军, 等. 电弧功率对液料等离子喷涂 $TiO_2$ 纳米涂层结构的影响 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(3): 36-39.
- [17] Lin C K, Berndt C C. Statistical analysis of microhardness variations in thermal spray coatings [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30 (1): 111-117.
- (上接第 50 页)
- 油添加剂对摩擦副耐磨性的影响研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19 (1): 36-39.
- [20] 张博, 徐滨士, 许一, 等. 微纳米层状硅酸盐矿物润滑材料的摩擦学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2009, 22 (1): 29-32, 36.
- [21] 齐效文, 杨育林, 范兵利. 羟基硅酸镁粉体添加剂含量对金属表面自修复膜生成的影响及机制 [J]. 润滑与密封, 2007, (6): 46-49.
- [22] 齐效文, 杨育林, 薛飞. 接触应力和相对滑动速度对金属表面自修复膜生成的影响及机制 [J]. 润滑与密封, 2007(7):20-25.
- [23] 闫艳红, 肖宏, 杨育林. 金属自修复添加剂浓度对铸铁-铸铁摩擦副摩擦磨损性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(3): 35-39.
- [24] 杨育林, 闫艳红, 张瑞军, 等. 磨损时间对金属磨损自修复的影响及机理分析 [J]. 机械工程学报, 2008, 44(10): 172-176.
- [25] 刘谦, 徐滨士, 许一, 等. 摩擦磨损自修复润滑油添加剂研究进展 [J]. 润滑与密封, 2006(2):150-154.
- [26] 许一, 于鹤龙, 赵阳, 等. 层状硅酸盐自修复材料的摩擦学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(3): 58-61.
- [27] 张博, 徐滨士, 许一, 等. 羟基硅酸镁对球墨铸铁摩擦副耐磨性能的影响及自修复作用 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4):492-496.
- [28] 扬鹤, 金元生. 羟基硅酸镁修复剂对铁基金属磨损表面的修复作用 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(4-II): 268-271.
- [29] Pogodaev L I, Buyanovskii I A, Kryukov E Yu, et al. The mechanism of interaction between natural laminar hydrosilicates and friction surfaces, [J]. Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2009, (38)5: 476-484.

致谢: 本文的试验数据, 部分引自与作者进行合作研究的博士后杨忠学的出站报告和博士生扬鹤的博士论文, 在此谨对他们表示深切的谢意。

作者地址: 北京清华大学 9003 大楼 100084

摩擦学国家重点实验室

Tel: (010)62979546

E-mail: jinys@mail.tsinghua.edu.cn

作者地址: 福建省福州大学材料学院 07 研 350108

Tel: 13075978275

E-mail: xu\_yan\_hua@126.com