

大气等离子喷涂莫来石粉末及制备涂层的结构表征*

安宇龙^{1,2}, 陈建敏¹, 周惠娣¹, 魏家俊³

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049; 3. 甘肃紫鑫矿业煤化工有限公司, 兰州 730000)

摘要: 喷雾造粒制备莫来石粉末, 采用大气等离子设备对造粒粉末进行等离子球化和涂层制备。利用激光粒度分布仪对粉末粒度分布进行测试; 扫描电镜和 X 射线衍射仪分别表征了粉末和涂层的相组成和微观形貌。结果表明: 喷雾造粒和等离子球化后的莫来石粉末粒径为正态分布; 造粒的莫来石粉末主要由晶态莫来石和 SiO_2 相组成; 等离子球化后, 粉末中出现玻璃态非晶相; 等离子球化过程中, 较小粒径粉末表面基本上完全熔融, 较大粒径粉末的表面为部分熔融; 同时, 制备的莫来石涂层具有良好的微观形貌和较高的显微硬度; 涂层经热处理后, 非晶相转变为晶态莫来石, 并且有部分石英相析出。

关键词: 大气等离子喷涂; 莫来石; 喷雾干燥; 等离子球化; 莫来石涂层; 非晶

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)05-0049-05

Characterization of the Microstructure of Atmosphere Plasma-sprayed Mullite Powders and Coatings

AN Yu-long^{1,2}, CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹, WEI Jia-jun³

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000 2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049 3. Gansu Zixin Mining Industry and Coal Chemistry Industry Company Ltd., Lanzhou 730000)

Abstract: The spray-dried and plasma spheroidization mullite powders were prepared. The particle size distributions for these powders were analyzed by using a laser diffraction analyzer. The mullite coating was prepared by atmospheric plasma spraying. Microstructure and phase composition of the powders and as-sprayed coatings were investigated by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It has been found that the spray-dried and plasma spheroidization mullite powders were normalized size distribution; the spray-dried mullite powders included SiO_2 and crystal mullite phase, however, the amorphous glass phase were appeared in plasma spheroidization mullite powders. The result also showed that the surface of smaller particles of plasma spheroidized mullite powders were melted fully, but the bigger particles of those powders were partial melted. The as-sprayed mullite coatings have good morphology and high microhardness. The amorphous phase in the as-sprayed mullite coating was changed to crystalline mullite, and partly cristobalite was precipitated after heat treatment.

Key words: atmospheric plasma spraying (APS); mullite; spray-dried; plasma spheroidization; mullite coatings; amorphous

0 引言

自然界中, 天然莫来石(Mullite)的含量十分少, 最早于1924年在苏格兰马尔岛(island of mull)发现, 因此而得名^[1]; 莫来石作为一种铝硅酸盐矿物, 组成为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 是一种重要的陶瓷材料, 它

是制备陶瓷、瓷器、耐火材料和粘土空心制品等的主要成分; 除了作为一种传统陶瓷材料外, 莫来石和其复合材料还具有很多其它的优异特性: 如耐火度高、抗热震性好、抗化学侵蚀、抗蠕变、荷重软化温度高、电绝缘性强、体积稳定性好等性质, 因而作为先进结构和功能陶瓷, 在航空、航天、电力、冶金、光学等高科技领域中具有广泛的应用^[2-4]。

由于天然的莫来石自然界中存在很少, 大量的

收稿日期: 2010-05-04; 修回日期: 2010-06-22

基金项目: *国家973计划资助项目(2007CB607601)

作者简介: 安宇龙(1978—), 男(汉), 河南浚池人, 助研, 博士。

莫来石粉末采用人工合成的方法制备,包括:固相转变; Al_2O_3 和 SiO_2 反应烧结;溶胶凝胶法;蓝晶石、硅线石、红柱石的高温转变等等^[5-7]。人工合成的莫来石主要用于制备莫来石纤维材料,莫来石基复合材料和莫来石涂层等;其中莫来石涂层的制备,大多采用化学气相沉积(CVD)、等离子喷涂(Plasma-sprayed, PS)或火焰喷涂(Flame-sprayed, FS)技术。莫来石涂层主要作为环境障碍涂层(Environmental Barrier Coatings, EBCs)和热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)用于保护在高温条件下服役的陶瓷($\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$)和金属基体^[8-10]。

文中采用甘肃漳县高纯天然红柱石粉末为原料,对其高温煅烧使之莫来石化后,采用喷雾干燥技术对莫来石化的粉末造粒,制备适合大气等离子喷涂的热喷涂莫来石粉末,研究了粉末喷射在水中的熔融特点,即对粉末进行等离子球化,表征了喷雾造粒和等离子球化后粉末的粒径分布、相组成和微观形貌;采用大气等离子喷涂造粒粉末制备莫来石涂层,对涂层的相关性能及涂层热处理前后的相组成进行了研究。

该研究为红柱石煅烧后制备莫来石喷涂粉末,并采用热喷涂方法制备莫来石涂层提供了实验方法和理论依据,而且该方法较其它方法具有工艺简单,成本低廉等特点。

1 试验

1.1 喷雾干燥制备莫来石热喷涂粉末

甘肃紫鑫矿业煤化工有限公司提供的天然红柱石矿物为原料,机械破碎后,得到粒度约 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子,然后对其进行高温煅烧使之莫来石化。莫来石化后的粉末放入氧化铝球磨罐中,并加入蒸馏水和有机黏合剂,然后将球磨罐置于球磨机上,球磨96 h后得到喷雾干燥的浆料。

YC-015型喷雾干燥机对浆料进行造粒,具体工作参数为:进风温度: $280\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,出风温度: $130\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$;浆料喂料量: 45 mL/min ;压缩空气工作压力: 0.24 MPa 。喷雾干燥后,在集料瓶中收集造粒后的莫来石粉末。

1.2 莫来石粉末的等离子球化和涂层制备

莫来石粉末的等离子球化过程为:将造粒的莫来石粉末用大气等离子喷涂设备(APS-2000 A)喷涂,粉末通过等离子焰后喷射到水中,收集水中的

粉末;收集后的粉末放入 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱2 h将水分蒸干,最终得到等离子球化后的莫来石粉末。

莫来石涂层在1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体上喷涂制备,喷涂前,为了保证涂层与底材的良好结合,金属底材进行喷砂处理。等离子球化和涂层制备的工艺参数相同,见表1。

表1 大气等离子喷涂参数
Table 1 Plasma spray parameters

电压/ V	电流/ A	Ar流/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	N_2 流量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	喷涂距离/ mm	喷涂 角度
50	450	40	8	110	90°

1.3 粉末与涂层的表征方法

Malvern 2000型激光粒度分布仪进行粉末粒度分布测试;JSM-5600LV扫描电镜(SEM)对粉末及涂层形貌进行表征,电镜加速电压为 20 keV ;OLYCIA m3 图像分析软件测试涂层孔隙率;Philips X'Pert MPD X射线衍射仪(XRD)分析粉末的相组成,衍射角度为 $20^\circ\sim 80^\circ$;MH-5-VM型显微硬度仪测定涂层表面的显微硬度,载荷 300 g ,保持 5 s 。

2 结果与讨论

2.1 莫来石粉末的粒径分布及其相组成

图1是喷雾造粒和等离子球化后莫来石粉末的粒径分布图;喷雾造粒粉末的粒径范围为 $1\sim 70\text{ }\mu\text{m}$,其平均粒径($d_{0.5}$)约为 $20\text{ }\mu\text{m}$;等离子球化后粉末的粒径范围为 $2\sim 101\text{ }\mu\text{m}$,平均粒径($d_{0.5}$)约为 $23\text{ }\mu\text{m}$ 。喷雾造粒的粉未经等离子喷射后,部分粒径较小的粉末不可避免的漂浮在等离子焰流上,而不能得到很好的加热熔融;而且部分小粒径粉末会被焰流吹散,而不能进入等离子焰心中;同时有些粉末由于其表面充分熔融而粘接在一起,造成粒度分析时出现大粒径粉末;因此,等离子球化后的粉末粒径分布范围扩大,同时大粒径粉末的体积百分含量增加。分析粉末粒径分布测试数据,喷雾干燥粉末的最大粒径分布范围为 $19.95\sim 22.91\text{ }\mu\text{m}$,其体积百分含量约为 7.34% ;而等离子球化后,粉末最大粒径分布范围为 $22.54\sim 25.67\text{ }\mu\text{m}$,对应的体积百分含量为 8.02% 。

XRD表征了两种粉末的相组成,喷雾造粒的莫来石粉末中含有 SiO_2 和晶态莫来石相(见图2), SiO_2 的存在,是原始的红柱石粉末莫来化后,粉末中含

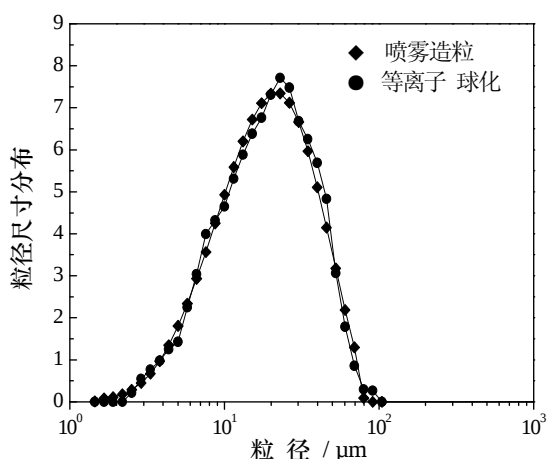


图1 喷雾干燥和等离子球化莫来石粉末的粒径分布
Fig.1 Particle size distributions for spray-dried and plasma spheroidized mullite powders

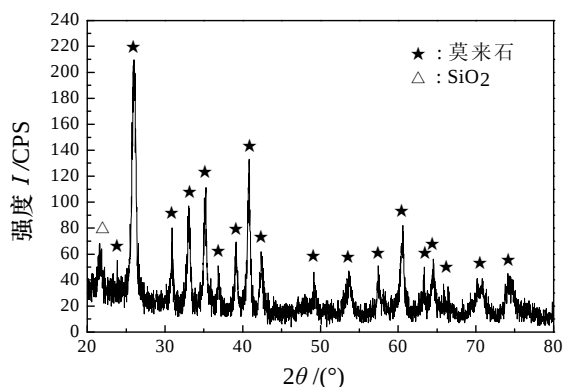


图2 喷雾造粒莫来石粉末的XRD
Fig.2 XRD pattern of spray-dried powders

有过量的石英; 图谱中莫来石相的衍射峰强度较高, 并且没有红柱石衍射峰, 说明红柱石粉末已经完全莫来化, 转变为莫来石和石英。

图3是等离子球化后粉末的XRD, 可以看出喷雾干燥的粉末经过等离子焰流喷射到水中后, 粉末出现了非晶相, 2θ 在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间出现了具有非晶

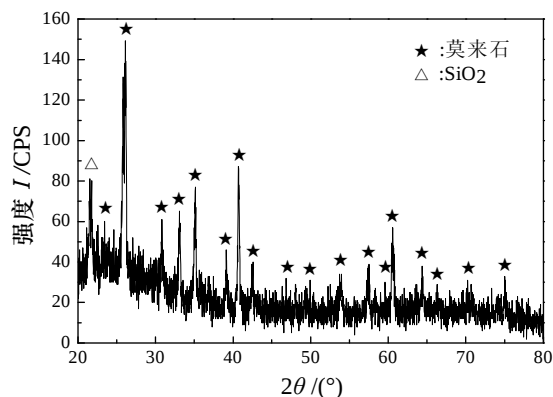


图3 等离子球化莫来石粉末的XRD
Fig.3 XRD pattern of plasma spheroidized powders

特征的漫散射峰, 而且图谱中的弥散特征也较为明显; 同时非晶的出现, 使得莫来石晶体衍射峰的强度相对于喷雾造粒粉末的强度明显减弱。

2.2 莫来石粉末的微观形貌

图4是喷雾造粒和等离子球化后莫来石粉末的形貌。造粒的莫来石粉末均为球形, 保证了粉末喷涂时具有良好的流动性。图4(b)是等离子球化后粉末的形貌, 粉末经等离子体加速、加热后, 原始的造粒粉末团聚体并未出现分解, 而且与原始粉末颗粒表面相比, 球化后粉末表面更为光滑平整, 说明粉末在等离子体加热过程中, 粒径适当的造粒粉末表面全部熔化, 如图4(b)中的A粒子; 部分粒径较大的粉末, 其表面表现为部分熔融, 而粉体内部则是未熔融状态的造粒时团聚包覆的莫来石微粉(见图4(b)中的B粒子)。

造粒粉末在等离子焰流中, 颗粒的表面熔化程度不但与喷涂参数有关, 还与粉末的粒径大小有关。当喷涂功率不变, 粉末颗粒尺寸越小, 其表面熔化层的比例越大; 在试验条件下, 粒径小于约 $30\mu\text{m}$ 的造粒莫来石粉末的表面几乎完全熔化。因此, 粉末

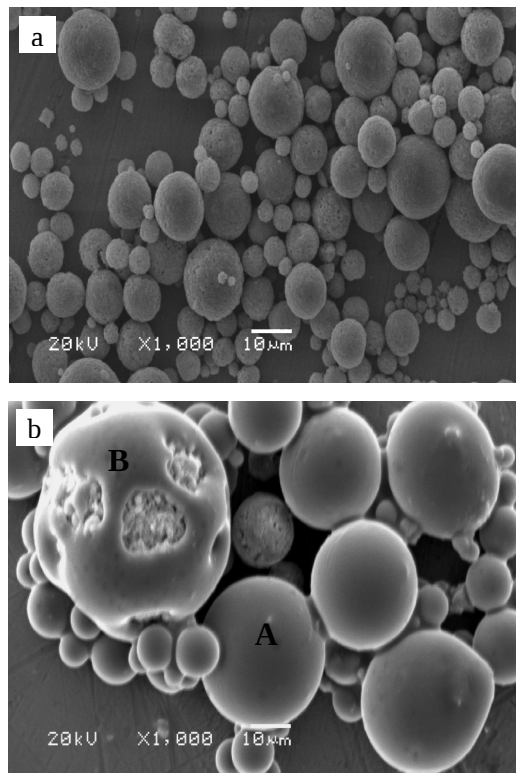


图4 莫来石粉末形貌 (a) 喷雾干燥 (b) 等离子球化
Fig.4 Micrographs of the mullite powders (a) spray-dried (b) plasma spheroidized

粒径尺寸是影响涂层微观组织的重要因素。该结论,与王文权报道的等离子喷涂纳米陶瓷粉末($\text{ZrO}_2-8\% \text{Y}_2\text{O}_3$)经等离子喷射入水后粉末的熔融情况类似^[11]。

图 5 是莫来石粉末截面的 SEM 形貌。图 5(a)是喷雾造粒莫来石粉末的截面,可以看出造粒粉末为空心球形,粉体内部包覆着大量的莫来石微粉,而且被包覆的微粉之间粘接不是十分致密,这是由喷雾造粒工艺的特点决定的,即制备的粉体较疏松^[12]。

等离子球化后微米级空心粉末的外壁熔融充分,而内部的粒子仍处于未熔化或半熔化状态(见图 5(b));这主要归因于莫来石团聚体粉末颗粒是由成千上万个球磨后形成的亚微米级粒子松散团聚而成,导致粉末的导热率明显降低^[11],使得包覆在内部的粉末粒子来不及熔融;而且,粉末喷射到水中,由于水的比热较大,使得进入到水中的粉体在瞬间激冷,较高的降温速率使得粉末快速冷却,也是造成粉体内部呈现未熔化或半熔化状态的因素。

2.3 莫来石涂层的微观组织

大气等离子喷涂制备的莫来石涂层截面形貌

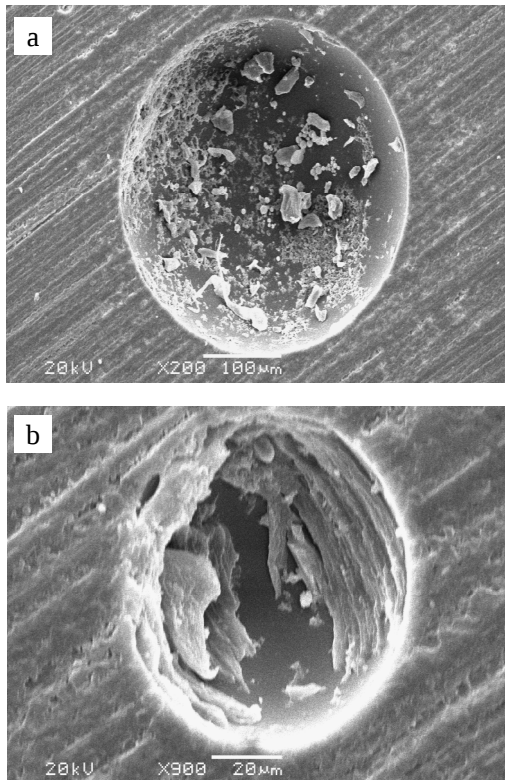


图 5 莫来石粉末截面 SEM 形貌 (a) 喷雾造粒 (b) 等离子球化

Fig.5 Cross-section morphologies of mullite powders (a) spray-dried (b) plasma spheroidized

如图 6(a) 所示,莫来石涂层厚度约为 $300\ \mu\text{m}$,涂层整体较为致密,除存在个别较大的孔隙($\geq 10\ \mu\text{m}$)外,大部分孔隙比较小(μm 级);涂层内没有微观裂纹的出现。图 6(b)是涂层断面的 SEM 形貌,可以清晰的看出,涂层由熔融良好粉末形成的光滑区域和部分熔融粉末及其孔隙组成。

莫来石涂层中孔隙的出现,是在热喷涂过程中由变形粒子的堆叠而形成,特别是较大粒径粉末和在等离子焰流中温度和速度较低粒子在堆叠过程中,由于变形和熔融的不充分——该现象在粉末的等离子球化过程中也很明显,导致部分熔融粒子形成不完全的重叠,从而形成孔隙;而且仅表面熔融的粒子,也是形成孔隙的原因之一。

图 7 是图 6(b)中 A 和 B 区域的 EDS 分析结果, A 区域中 Al_2O_3 的含量为 71.8%, SiO_2 的含量为 28.2%,为典型的 3:2 莫来石结构,即 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; B 区域为涂层中出现的玻璃态富硅化合物,其中 Al_2O_3 的含量为 36.9%, SiO_2 的含量为 63.1%。

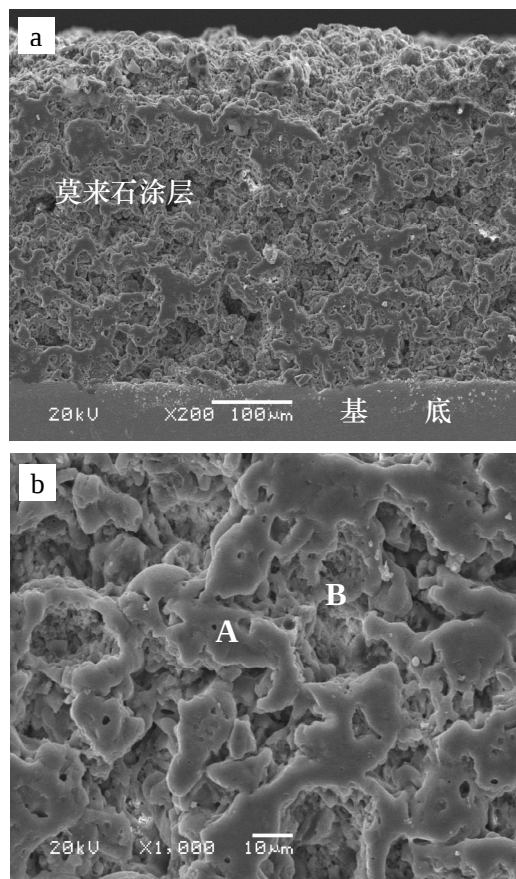


图 6 莫来石涂层的 SEM 形貌 (a) 截面 (b) 断面
Fig.6 SEM micrographs of mullite coating (a) the cross-section (b) the fracture surface

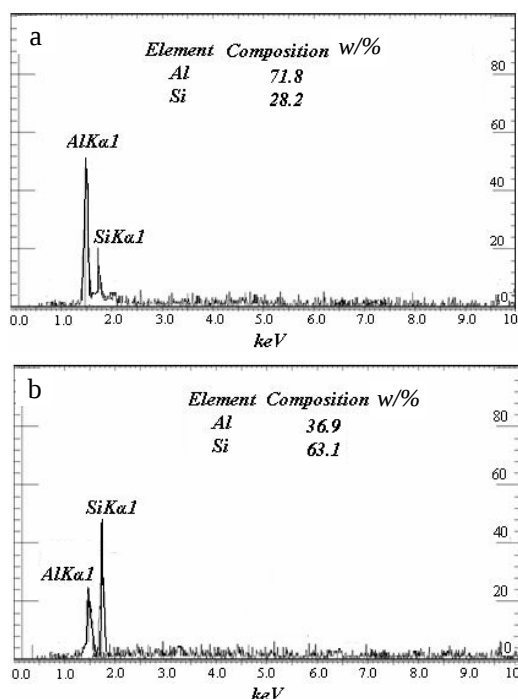


图7 EDS测定的A, B区域化学成分

Fig.7 Chemical composition of (a) region A (b) region B determined by EDS

图8是制备的五组莫来石涂层的孔隙率和显微硬度值, 制备的涂层其孔隙率约为6.5%, 而涂层的硬度达到 $HV_{0.3}=590$, 说明该工艺条件制备的涂层具有良好的微观组织和较高的硬度。

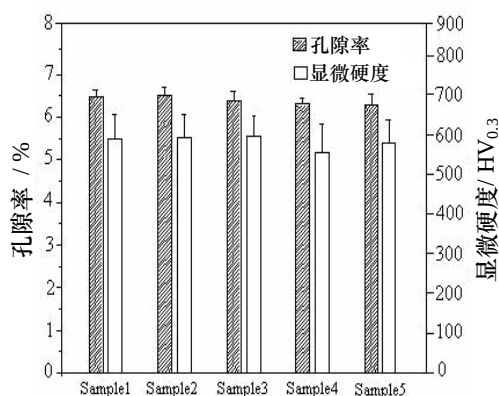


图8 莫来石涂层的孔隙率和显微硬度

Fig.8 Porosity and microhardness of mullite coatings

2.4 热处理后莫来石涂层的相组成

图9是制备的莫来石涂层和其在1000℃下热处理4h后的XRD图谱。大气等离子喷涂莫来石粉末过程中, 由于熔融粉末碰撞到金属基材上沉积时, 导致过高的温度梯度($10^3 \sim 10^4/s$), 使得粉末急速冷却产生非晶组织, 这与粉末的等离子球化过程中出现非晶相(见图3)的原因相同。

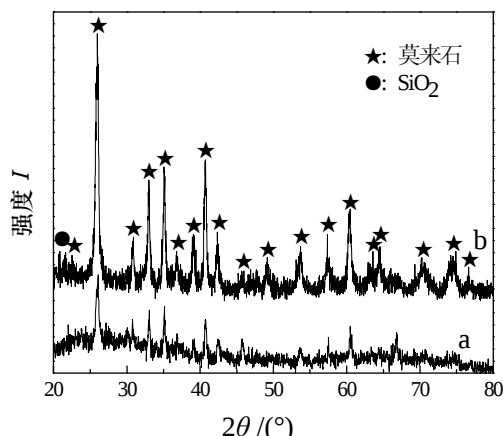


图9 莫来石涂层的XRD (a) 未处理 (b) 处理后

Fig.9 XRD patterns of the mullite coating before treatment (a) and after thermal treatment (b)

图9(a)可以看出, XRD图谱中 2θ 在低角度处($20^\circ \sim 40^\circ$)出现了相对于图谱背景不太明显的宽化漫散射峰, 表明涂层中有非晶存在; 而涂层中的晶态莫来石一方面来自于喷涂过程中, 高温液相析出的莫来石结晶, 还有一部分是等离子喷涂过程中, 粉末中未熔融的残余莫来石微粉颗粒。

制备的莫来石涂层热处理后, 图9(b)表明玻璃态的非晶相基本上转变为晶态莫来石, 且莫来石特征峰的主峰和次峰衍射强度都不同程度的增强, 说明热处理后, 涂层中莫来石的晶体含量得以提高; 同时图谱中没有 $\alpha-Al_2O_3$ 特征峰出现。热处理后, 石英 SiO_2 的特征峰也有所增强, 说明热处理过程中有部分的石英相结晶析出。

3 结论

(1) 喷雾造粒和等离子球化的莫来石粉末粒径为正态分布且形貌为球形; 等离子球化后, 粉末粒径分布范围扩大, 大粒径粉末的体积百分含量增加; 小粒径粉末表面基本上熔融, 而大粒径粉末表面部分熔融。

(2) 喷雾造粒粉末主要由晶态莫来石和 SiO_2 相组成; 而等离子球化后的粉末中, 晶态莫来石的衍射峰强度降低, 粉末中出现玻璃态非晶相。

(3) 大气等离子喷涂制备的莫来石涂层具有良好的微观组织, 其涂层孔隙率约为6.5%, 涂层表面显微硬度达到 $HV_{0.3}=950$ $HV_{0.3}$ 。

(4) 制备的莫来石涂层由晶体莫来石和非晶相组成; 涂层经热处理后, 涂层内的非晶相转变为晶态莫来石, 且莫来石相衍射峰强度明显增强; 同时, 有部分的石英相析出。

(下转第58页)