

等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13 TiO_2 陶瓷涂层研究

田宗军, 王东生, 沈理达, 刘志东, 黄因慧

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘 要: 以常规和纳米团聚体 Al_2O_3 -13 TiO_2 ($\omega/\%$, 下同) 复合陶瓷粉末为原料, 采用等离子喷涂工艺在 TiAl 合金表面制备常规和纳米结构陶瓷涂层。用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)仪分析粉末和涂层形貌、微观结构及相组成, 同时对纳米结构涂层的微观组织形成机制进行了讨论。结果表明: 常规复合陶瓷涂层呈典型的等离子喷涂层状堆积特征; 纳米结构复合陶瓷涂层由部分熔化区以及与常规等离子喷涂类似的片层状完全熔化区组成。根据组织结构的不同, 部分熔化区又分为亚微米 Al_2O_3 粒子镶嵌在 TiO_2 基质相的三维网状或骨骼状结构的液相烧结区和经过一定长大但仍保持在纳米尺度的残留纳米粒子的固相烧结区, 不同的部分熔化组织源于复合陶瓷粉末中 Al_2O_3 与 TiO_2 之间的熔点差异。由于等离子喷涂过程中涂层沉积时的快速凝固作用, 不管是常规还是纳米涂层都以亚稳相 γ - Al_2O_3 为主。

关键词: 等离子喷涂; 纳米团聚体粉末; Al_2O_3 -13 TiO_2 纳米陶瓷涂层; 微观组织

中图法分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1740-05

陶瓷材料具有硬度高、耐磨、耐腐蚀、抗高温和绝缘性好等优点, 在电子、化工、冶金、汽车、机械和航空航天等领域有着广阔的应用前景。但是, 陶瓷材料脆性较大、耐疲劳性能差、对应力和裂纹敏感, 且难以加工, 使其应用受到了限制。金属表面陶瓷涂层技术能有机地将基体金属材料的强韧性、易加工性、导电导热性等和表面陶瓷涂层材料的耐高温、高耐磨、高耐蚀等特点结合起来, 发挥两类材料的综合优势, 同时满足对结构性能和环境性能或特种功能的需要, 获得相当理想的复合材料。因此, 施加表面防护陶瓷涂层是改善金属基体性能以及拓宽陶瓷材料应用范围的一条有效途径^[1]。

与 PVD、CVD、堆焊、火焰喷涂等表面涂层技术相比, 等离子喷涂具有沉积速度快、生产效率高、适用范围广等优势, 解决了难熔材料和陶瓷材料的喷涂问题, 是目前国内外最常用的金属表面陶瓷涂层技术之一^[2,3]。纳米材料由于其结构的特殊性, 具有一般材料难以获得的优异性能, 为等离子喷涂陶瓷涂层性能的提高提供了有利的条件。等离子喷涂纳米结构涂层已成为当前国内外研究的热点^[4~12]。近年来的研究表明, 与传统涂层相比, 等离子喷涂纳米结构涂层在强度、韧性、抗蚀、耐磨、热障、抗热疲劳等方面有显著改善, 且部分涂层可以同时具有上述多种性能。众

多学者把纳米陶瓷涂层性能的提高归因于涂层中获得的完全熔化区和部分熔化区的特殊两相结构。

本实验采用等离子喷涂方法在 TiAl 合金表面制备了常规和纳米结构 Al_2O_3 -13 TiO_2 复合陶瓷涂层, 用 SEM 和 XRD 对粉末和涂层形貌、微观结构和相组成进行研究和表征, 并讨论了纳米陶瓷涂层微观组织的形成机制。

1 实 验

试验用基体材料为钢铁研究总院高温材料研究所熔炼的 γ -TiAl 基合金(TAC-2), 其名义化学成分为 Ti-46.5Al-2.5V-1Cr (at%)。过渡层为北京矿冶研究总院金属材料所生产的粒度为 43~104 μm 、由 Y_2O_3 弥散的 NiCoCrAl 超合金粉末(KF-113A)。过渡层的采用主要是为了减小陶瓷涂层与基体金属之间较大的物理性能差异, 以松弛应力, 避免涂层开裂, 同时也增强了涂层材料与基体的结合力。普通陶瓷材料为沈阳荣华生产的粒度为 15~45 μm 普通商用 Al_2O_3 -13 TiO_2 复合陶瓷粉末(以下简称为 AT13); 纳米团聚体粉末是美国 Inframat 公司采用喷雾干燥法制备的牌号为 Nanox S2613P 粉末, 其名义成分为 Al_2O_3 -13 TiO_2 (以下简称为 n-AT13), 团聚体尺寸分布范围为 10~50 μm , 其原始纳米粒子为 30~80 nm, 相应的粉末形貌见图 1。

收稿日期: 2008-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59975046); 江苏省自然科学基金重点招标项目(BK2004005)

作者简介: 田宗军, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 南京航空航天大学精密与微细制造技术重点实验室, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84982520, E-mail: tianzj@nuaa.edu.cn

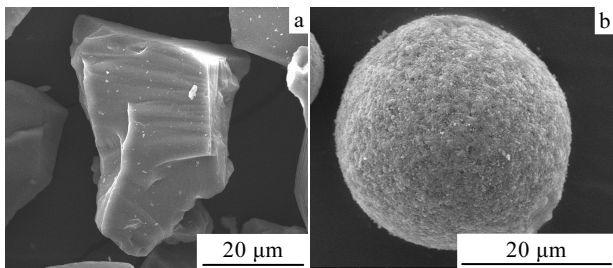


图 1 陶瓷原料粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of conventional powder(a) and nanostructured agglomerated powder(b)

采用等离子喷涂制备 KF-113A 过渡层及 AT13/n-AT13 陶瓷层，喷涂设备为美国普莱克斯公司生产的 3710 型等离子喷涂系统，等离子喷涂工艺参数见表 1。喷涂前试样经打磨、除油、喷砂等预处理。采用 JSM-7100F 型(JEOL)场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察粉末和涂层形貌；用 XRD 来进行粉末和涂层相分析，衍射实验在日本理学 D/max2500 型 X 射线衍射仪上进行。

2 结果及分析

2.1 常规 AT13 涂层显微组织

等离子喷涂 AT13 涂层横截面形貌如图 2 所示。在图 2a 中从左至右依次为 AT13 复合陶瓷层、KF-113A 过渡层和 TiAl 合金基体。AT13 陶瓷涂层呈明显的层状堆积特征，这主要由等离子喷涂工艺特点决定的，片层之间为小面积粘合，有许多孔隙存在，致密性不高。同时可以看出，AT13 陶瓷层与 KF-113A 过渡层，以及 KF-113A 过渡层与基体形成了良好的机械结合界面。图 2b 为陶瓷组织进一步放大图，其片层状组织特征更加清晰，涂层呈明显深浅相间的层状结构。对图 2b 中浅色层状 A 区和深色层状 B 区进行能谱分析，结果表明：浅色组织为富 TiO₂ 区，深色组织为富 Al₂O₃ 区，且富 TiO₂ 区与富 Al₂O₃ 区之间存在成分相互扩散^[13]。

表 1 等离子喷涂参数

Table 1 Plasma spraying parameters

Process parameters	KF-113A	AT13	n-AT13
Current/A	710	850	870
Voltage/V	42	42	42
Primary gas, Ar/PSI	65	45	45
Secondary gas, He/PSI	115	140	140
Carrier gas, Ar/PSI	45	45	45
Powder feed rate/ r·min ⁻¹	2	3	3
Spray distance/mm	110	110	110
Traverse speed/mm·s ⁻¹	100	100	100
Coating thickness/μm	~100	~350	~350

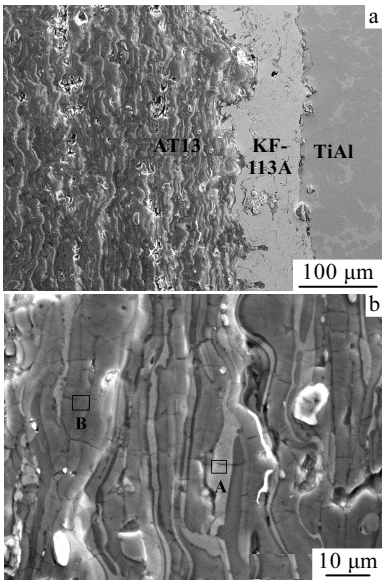


图 2 等离子喷涂 AT13 涂层横截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphology of plasma-sprayed AT13 coating: (a) low magnification and (b) high magnification

图 3 为普通 AT13 粉末原料和等离子喷涂 AT13 涂层的 XRD 图谱。从图谱中可以观察到 AT13 粉末主要以稳态 α -Al₂O₃ 和 Al₂TiO₅ 固溶体的形式存在，同时有少量的亚稳相 γ -Al₂O₃；等离子喷涂 AT13 陶瓷涂层主

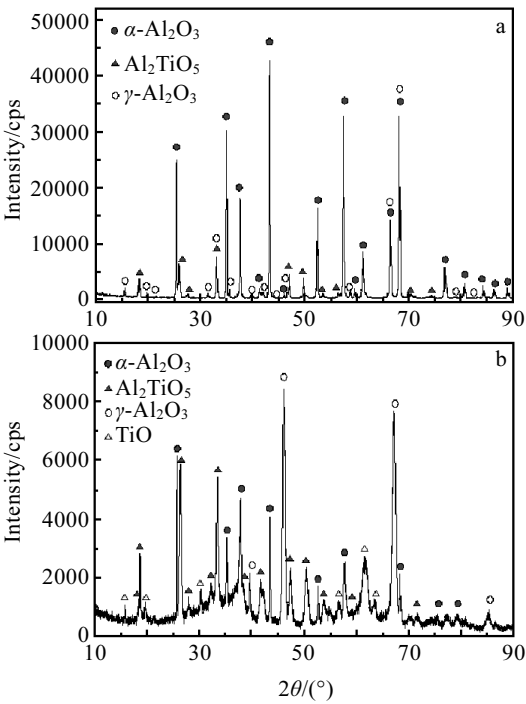


图 3 AT13 粉末原料和等离子喷涂 AT13 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-received AT13 powder(a) and plasma-sprayed AT13 coating(b)

要是由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 Al_2TiO_5 组成, 另外有少量的由 TiO_2 在等离子焰流中发生还原失氧生成的 TiO , 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在涂层中含量较高, 与原始粉末相比, 等离子喷涂使部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这主要是由于在等离子喷涂过程中, 涂层冷却速度可高达 $10^6\sim 10^8\text{ }^\circ\text{C/s}$, 是一种典型的快速凝固过程, 从而在涂层中易形成亚稳相。由于在等离子喷涂中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较低的临界形核自由能, 易于形核, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的形核率则较小, 所以涂层中以亚稳相的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主^[14]。

2.2 纳米 n-AT13 涂层显微组织

图 4 为等离子喷涂 n-AT13 涂层横截面组织形貌。从左至右依次为 n-AT13 复合陶瓷层、KF-113A 过渡层和 TiAl 合金基体。从图中可以看出, 喷涂后的纳米陶瓷涂层由纳米颗粒完全熔化区和部分熔化区两部分组成, 这与很多学者在等离子喷涂纳米结构涂层中观察到的两相结构是一致的^[6~10]。

图 5 为图 4 中陶瓷涂层的结构。从图 5a 可见完全熔化区呈等离子喷涂态的典型片层状结构, 这与常规等离子喷涂获得的组织结构基本相同。对部分熔化区进行仔细观察, 发现其中有两种不同的组织结构, 除了有文献[11,12]中观察到的由三维网状或骨骼状结构的液态烧结区组成的部分熔化区, 还有由液态烧结区包裹的残留纳米粒子的固态烧结区组成的部分熔化区, 如图 5b、5c 所示。

图 6 为相应的液相烧结区和固相烧结区的高倍形貌。从图 6a 可以看出, 在液相烧结区的纳米粒子已明显长大, 而且相邻粒子粘连在一起; 图 6b 为相应的腐蚀后组织形貌, 可以清晰的看到液相烧结区呈三维网状或骨骼状结构, 三维网状结构由几百纳米的亚微米粒子和厚度为几十纳米的薄壁网状基质构成, 根据文献[6]可知亚微米粒子富 Al_2O_3 , 而网状薄壁则富 TiO_2 ; 在固相烧结区则由残留纳米颗粒组成, 与原始纳米团聚体粉末中 30~80 nm 纳米粒子相比, 固相烧结区纳米粒子几乎没有长大, 由于经历了等离子喷涂过程的高温作用, 致密性有显著增加, 但仍有一些孔隙。

在等离子喷涂纳米团聚体粉末中, 在涂层中保留一定比例的纳米粒子是其基本目标, 同时为保证涂层的粘结强度需要使纳米团聚体粉末有适当的熔化程度^[15], 这与常规等离子喷涂希望获得完全熔化的粉末有一定区别。

对 n-AT13 复合陶瓷粉末, 在等离子喷涂过程中, 由于粉末周围等离子射流加热作用, 粉末整体温度越来越高, 由于陶瓷材料本身的热传导系数较低, 加上纳米团聚体粉末内部较高的孔隙率使粉末热传导系数更低, 表面的热量不易向粉末内部传递, 因此在粉末径向有较高的温度梯度。假设粉末在沉积时其中心温度为 T_c , 则根据中心温度的高低可把粉末熔化状态分为 3 种情况。当 $T_c \geq 2045\text{ }^\circ\text{C}$ (Al_2O_3 熔点) 时, 则整个粉末完全熔化, 沉积时形成图 5a 所示完全熔化区; 当 T_c 在 $1840\text{ }^\circ\text{C}$ (TiO_2 熔点) 到 $2045\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, 则在温度高于 $2045\text{ }^\circ\text{C}$ 的区域发生完全熔化, 在其内部区域达到了 TiO_2 熔点而低于 Al_2O_3 熔点, 因此 TiO_2 熔化成基质相, 对 Al_2O_3 纳米粒子, 由于温度较高, 经历了液相(高温)烧结, 在烧结过程中, 以表面能降低为驱动, 物质通过不同扩散途径向粒子间颈部和气孔部位填充, 使颈部渐渐长大, 细小的纳米粒子相互键联, 晶粒长大, 孔隙和晶界渐趋减少, 致密度增加, 形成了图 6a、6b 所示的亚微米 Al_2O_3 粒子镶嵌在 TiO_2 基

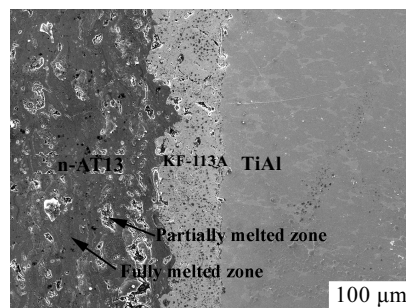


图 4 等离子喷涂 n-AT13 涂层横截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphology of plasma-sprayed n-AT13 coating

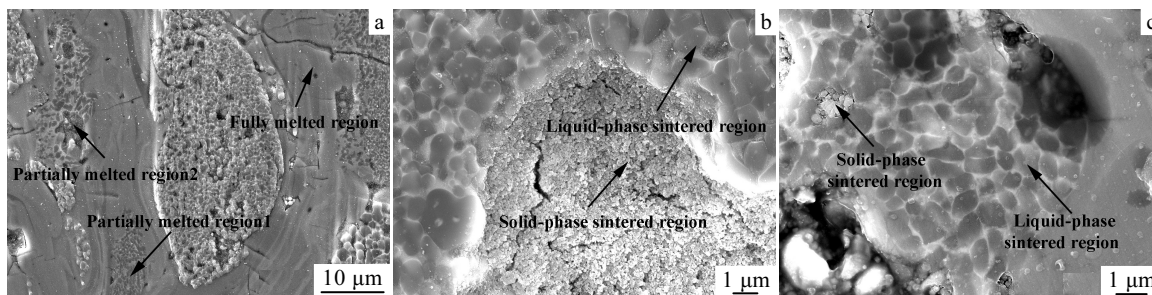


图 5 等离子喷涂 n-AT13 陶瓷层结构图

Fig.5 Structure of plasma-sprayed n-AT13 ceramic coating

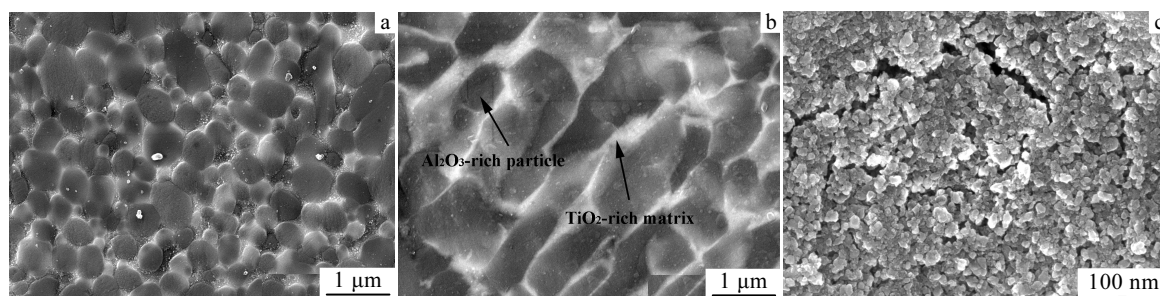


图 6 部分熔化区组织形貌

Fig.6 SEM morphologies of partially melted region: liquid-phase sintered region before(a) and after etching(b), and solid-phase sintered region(c)

质相的三维网状或骨骼状结构的液相烧结区; 当 $T_c < 1840^\circ\text{C}$ 时, 则温度高于 2045°C 的区域发生完全熔化, 温度介于 1840 到 2045°C 之间的区域发生液相烧结, 温度低于 1840°C 的区域则发生固相烧结, 在等离子焰流中发生晶界吞并长大的驱动力在较低的温度和极短的时间内不足以使固相烧结区的纳米粒子长大^[16], 因此在此区域获得了经过一定长大但仍保持在纳米尺度的纳米粒子, 如图 6c 所示。此时整个部分熔化区就由三维网状或骨骼状结构的液相烧结区包裹着残留纳米粒子的固相烧结区组成, 如图 5b、5c 所示。

图 7 为 n-AT13 粉末和等离子喷涂 n-AT13 涂层的 XRD 图谱。由于在纳米团聚体粉末制备过程中中先进

行 250°C 左右的低温烧结和 1000°C 左右的高温烧结, 因此 n-AT13 粉末相比常规 AT13 粉末复杂的多, 不仅有六方 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、四方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而且有斜方 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 另外还有金红石型氧化钛和在高温烧结中发生还原失氧生成的 $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ 固溶体。经过等离子喷涂后, 与常规 AT13 涂层一样, 一部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为亚稳 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 同时 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 全部消失, 也转变为了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 另外金红石型氧化钛转变为板钛矿型氧化钛。

3 结 论

1) 以常规和纳米团聚体 Al_2O_3 -13 TiO_2 复合陶瓷粉末为材料, 采用等离子喷涂技术, 在 TiAl 表面可以制备出常规和纳米结构复合陶瓷涂层。

2) 常规复合陶瓷涂层呈典型的等离子喷涂层状堆积特征; 纳米结构复合陶瓷涂层由部分熔化区以及

与常规等离子喷涂类似的片层状的完全熔化区组成。
3) 纳米结构复合陶瓷涂层中的完全熔化区(片层状组织)、液相烧结区(三维网状结构)及固相烧结区(残留纳米粒子)分别是由等离子喷涂过程中纳米团聚体粉末中温度高于 2045°C 、介于 1840 到 2045°C 之间以及低于 1840°C 区域沉积获得的, 纳米结构复合陶瓷涂层中不同的部分熔化组织根源于复合陶瓷粉末中 Al_2O_3 与 TiO_2 熔点的差异。

4) 由于等离子喷涂过程中涂层沉积时的快速凝固作用, 不管是常规还是纳米涂层都以亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主。

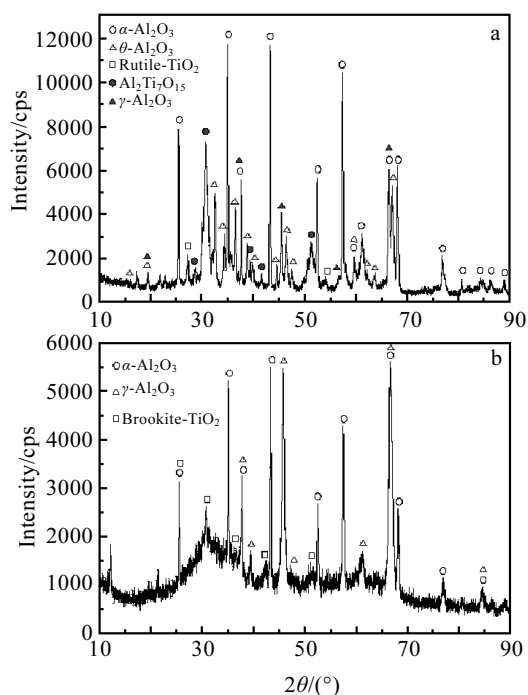


图 7 n-AT13 粉末和等离子喷涂 n-AT13 涂层 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of as-received n-AT13 powder(a) and plasma-sprayed n-AT13 coating(b)

参考文献 References

- [1] Deng Shijun(邓世均). *High-Performance Ceramic Coatings* (高性能陶瓷涂层)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [2] Cheng Hanchi(程汉池), Li Zhuoxin(栗卓新), Li Qilian(李其连) et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学

- 报[J], 2007, 35(8): 1097
- [3] Wang Liuying(汪刘应), Wang Hangong(王汉功), Hua Shao-chun(华绍春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 2061
- [4] Lbrahim A, Lima R S, Berndt C C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(16~17): 7589
- [5] Kim J H, Yang H S, Baik K H *et al.* *Current Applied Physics* [J], 2006, 6(6): 1002
- [6] Zhang J X, He J G, Dong Y C *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 197(1~3): 31
- [7] Zhang J X, He J G, Dong Y C *et al.* *Rare Metals*[J], 2007, 26(4): 391
- [8] Gell M, Jordan E H, Sohn Y H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, (146~147): 48
- [9] Shaw L L, Goberman D, Ren R M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 130(1): 1
- [10] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 313(1~2): 75
- [11] Wang Y, Tian W, Yang Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(18): 7746
- [12] Wang Y, Jiang S, Wang M D *et al.* *Wear*[J], 2000, 237(2): 176
- [13] Yang Yuanzheng(杨元政), Liu Zhengyi(刘正义), Zhuang Yuzhi(庄育智). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2000, 31(4): 390
- [14] Lin X H, Zeng Y, Zhou X M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 357(1~2): 228
- [15] Ahmed I, Bergman T L. *Journal of Fluids Engineering*[J], 2006, 128(2): 394
- [16] Gong Wenbiao(宫文彪), Sun Daqian(孙大千), Sun Xibing(孙喜兵) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2007, 28(4): 125

Study on Nanostructured Al_2O_3 -13 TiO_2 Ceramic Coatings by Plasma-Spraying

Tian Zongjun, Wang Dongsheng, Shen Lida, Liu Zhidong, Huang Yinhui
(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The conventional and nanostructured Al_2O_3 -13 TiO_2 composite ceramic coatings($\omega/\%$, similarly hereinafter) were fabricated by plasma spraying on TiAl alloy surface with conventional and nanostructured agglomerated powders as starting materials. The morphology, microstructure and phase composition of the powder and the coating were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). Meanwhile, the formation mechanism of the coating microstructure was discussed. The results show that the conventional composite ceramic coating presents typical plasma-spraying lamellar accumulation structure. However, the nanostructured ceramic coating consists of not only fully melted regions but also partially melted regions, and the fully melted region has a lamellar-like structure as conventional coating. According to the different microstructure, the partially melted regions can be divided into liquid-phase sintered regions (three-dimensional net or skeleton-like structure: submicron Al_2O_3 particles distributed in the TiO_2 matrix) and solid-phase sintered regions (residual nanoparticles have grown to some extent but still remained nano-scale). The different partially melted regions come from the difference of the melting point between Al_2O_3 and TiO_2 . The main phase, in both the conventional and nanostructured coating, is the metastable phase of γ - Al_2O_3 due to the rapid solidification during the deposition of plasma spraying.

Key words: plasma spraying; nanostructured agglomerated powder; Al_2O_3 -13 TiO_2 nanostructured ceramic coating; microstructure

Biography: Tian Zongjun, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84892520, E-mail: tianzj@nuaa.edu.cn