

文章编号: 1000-324X(2002)04-0882-05

等离子喷涂氧化锆纳米涂层显微结构研究

陈 煌, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 利用大气等离子喷涂 (APS) 技术, 在不锈钢基体上制备了氧化锆纳米结构涂层. 运用 XRD、SEM 与 TEM 等分析手段对喷涂用粉末原料和涂层的显微结构、物相组成进行了观察和确定. 实验结果表明, 纳米氧化锆粉末经喷雾造粒后的颗粒粒径主要分布在 $15\sim 40\mu\text{m}$ 之间, 流动性好, 适合于等离子喷涂用. 等离子喷涂氧化锆纳米涂层颗粒分布在 $60\sim 120\text{nm}$ 之间, 晶粒发育良好. 涂层物相由四方和立方相氧化锆所组成. 氧化锆纳米涂层的气孔率约为 7%, 结合强度为 45MPa.

关 键 词: 喷雾造粒; 等离子喷涂; 纳米结构; 氧化锆涂层

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 纳米结构涂层制备引起了人们的兴趣. 由于晶粒尺寸效应和大量晶界的存在, 纳米涂层具有比传统涂层更优良的性能^[1]. 许多方法都可用于纳米结构涂层的制备, 如热喷涂技术、电子束物理气相沉积、化学气相沉积、磁控溅射等, 其中热喷涂技术是制备纳米涂层的有效方法之一. S. Eidelman^[1] 等用 HVOF 制备了 WC-Co 纳米涂层. Zhu^[2] 等报道了真空等离子喷涂 (VPS) TiO_2 纳米涂层的电学性能. Leon^[3] 等用大气等离子喷涂 (APS) 技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 纳米涂层, 涂层具有优良的抗磨损性能.

氧化锆涂层作为热障、抗高温、耐腐蚀和抗磨损涂层已被广泛使用. 据报道, 氧化锆纳米涂层比传统氧化锆涂层具有低的热导率、高的热膨胀系数, 其机械性能也得到提高^[4~6]. 因此, 氧化锆纳米涂层将具有更为广阔的应用前景. 国外少有报道等离子喷涂制备氧化锆纳米涂层, 国内还未见有相关研究报道.

制约热喷涂纳米涂层发展的障碍是纳米粉末不能直接用于热喷涂. 因为纳米粒子本身质量太小, 比表面积又大, 在喷涂过程中造成粉末输送困难, 另外, 因为冲量小, 使得纳米粒子无法在基材上沉积形成致密涂层. 本研究选用喷雾造粒技术, 将纳米颗粒重组为微米级颗粒, 以适合于等离子喷涂用. 涂层的显微结构和涂层的性能密切相关, 利用 SEM、TEM 和 XRD 技术对涂层的显微结构和物相组成进行了观察和确定. 此外, 还对涂层的气孔率以及它与基材间的结合强度作了测定.

2 实验

2.1 等离子喷涂用粉末制备

收稿日期: 2001-06-17, 收到修改稿日期: 2001-07-10

作者简介: 陈 煌 (1974-), 男, 博士研究生.

实验选用商用 3mol% 氧化钇部分稳定的纳米氧化锆粉末作为原料, 透射电镜分析表明其一次粒径为 70~110nm. 经喷雾造粒制成的粉末颗粒呈球形或椭圆形 (见图 1). 实验表明喷雾造粒后的 ZrO_2 粉末颗粒流动性好, 适合于等离子喷涂用. 图 2 为光透沉降法测出的原料粉末粒度分布图, 由图可见喷雾造粒后的粉末颗粒尺寸主要分布在 15~40 μm 之间.

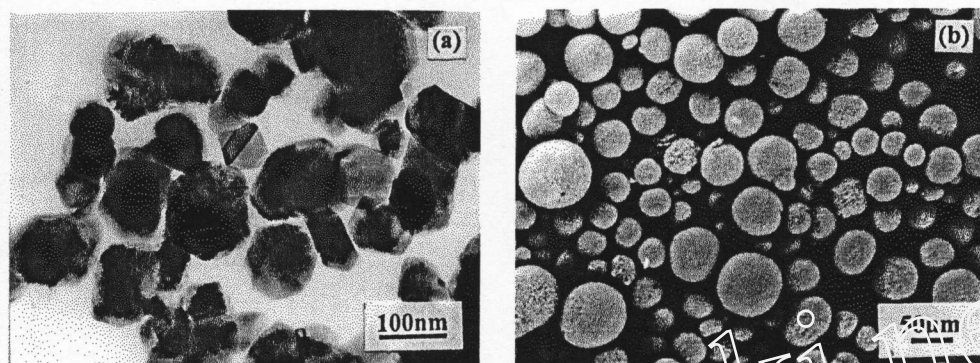


图 1 纳米氧化锆粉末 TEM 像 (a) 和喷雾造粒颗粒 SEM 形貌像 (b)

Fig. 1 TEM image of nanostructured zirconia powders (a) and SEM micrograph of spray-dried YSZ powders (b)

2.2 氧化锆纳米涂层制备

采用 Sulzer Metco(AG) 公司生产的 A-2000 大气等离子喷涂设备, 制备氧化锆纳米涂层, 喷涂工艺参数如表 1 所示. 实验选用不锈钢作为基材, 中间不加过渡层, 涂层直接喷涂在不锈钢基材表面. 喷涂前, 用丙酮对不锈钢基材进行常规超声清洗及喷砂处理, 以增加基体表面粗糙度, 提高涂层与金属基体间的结合强度.

2.3 结构分析

喷涂用粉末原料和所制备涂层的显微结构与物相组成分别用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 观察和确定; 采用图像处理程序, 由扫描电镜图像分析计算得到涂层断面的气孔率; 按照 ASTM C-633-79 标准测定涂层与基材间的结合强度.

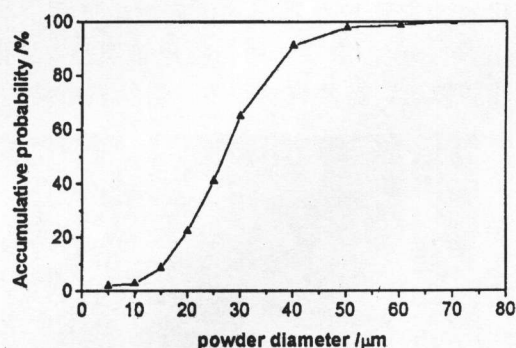


图 2 喷雾造粒粉末的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of the spray-dried starting powders

表 1 大气等离子喷涂 ZrO_2 纳米涂层的工艺参数

Table 1 Spray parameters for nanostructured ZrO_2 coating

Plasma gas Ar	35slpm	Spray distance	120mm
Plasma gas H_2	12slpm	Current	600A
Carrier gas Ar	3.0slpm	Voltage	69V
Powder feed rate	15g/min	Coating thickness	200 μm

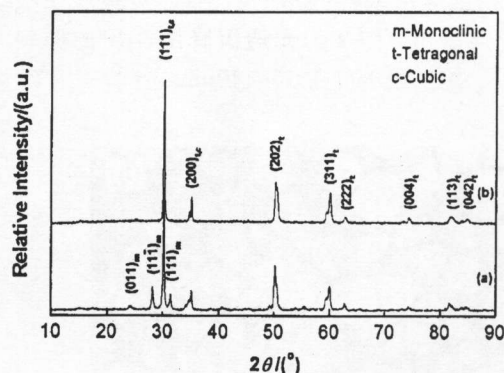


图 3 粉末原料 (a) 和 ZrO_2 涂层 (b) 的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of starting powders (a) and ZrO_2 coating (b)

3.2 涂层的显微结构

图 4 为氧化锆涂层表面形貌和断面金相照片. 从中可以看出, 粉末颗粒熔化比较完全, 熔化的粉末颗粒在碰到基体后产生形变, 平铺性好, 表现为较光滑的涂层表面形貌, 见图 4(a). 图 4(b) 为涂层断面扫描电镜照片. 氧化锆纳米涂层和不锈钢基体间结合良好, 涂层结构比较致密, 显微裂纹较少, 层状显微结构不明显.

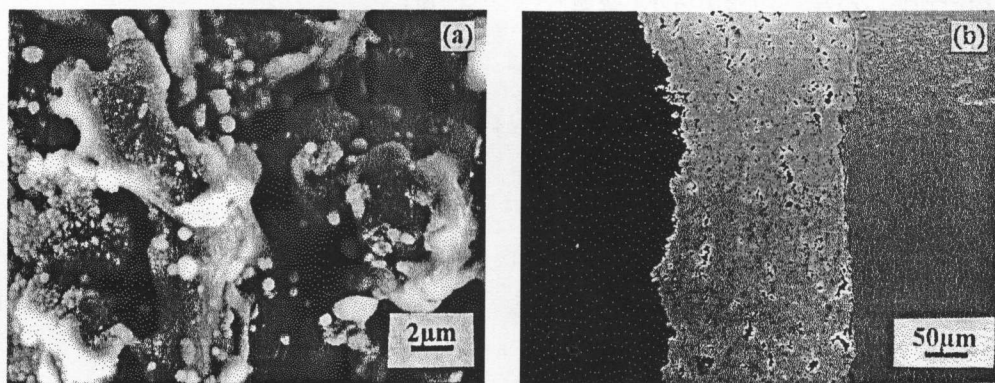


图 4 涂层表面形貌 (a) 和断面金相照片 (b)

Fig. 4 SEM micrographs of surface (a) and cross-sectional area (b) of ZrO_2 coating obtained

气孔率测量是用图像分析技术在抛光后的涂层横截面上进行. 它是将涂层的扫描电镜 (SEM) 图像输入计算机, 在选定的灰度水平下, 转变成黑白二进制图像, 然后用 ASIA 高级图像分析程序分析计算各个气孔的面积, 扫描图像的放大倍数选用 1000 倍^[9]. 图 5 为氧化锆涂层扫描电镜照片及二值化图像. 结果表明, 所制备的氧化锆涂层气孔率约为 7%. 涂层中存在较大气孔 ($> 10\mu\text{m}$), 呈不规则的长条状, 数量较多, 约占总气孔率的 45%, 且分布不均. 涂层中小气孔 ($< 1\mu\text{m}$) 呈近圆形, 分布比较均匀, 占 55% 左右.

图 6 为所制备氧化锆涂层透射电镜照片. 通过 TEM 观察, 发现所制备的氧化锆涂层由

3 实验结果和讨论

3.1 物相组成

图 3 为喷涂用粉末和氧化锆纳米涂层的 X 射线衍射图谱. 由图 3 可知, 粉末原料的主要物相为四方和立方相. 此外, 原料中还含有单斜相. 根据 X 射线衍射图谱中峰的强度计算^[7], 粉末原料中的单斜相含量约为 27.3%. 涂层 XRD 图谱中未见明显单斜相氧化锆的衍射峰存在, 涂层物相为四方和立方相的混合相. 这表明经等离子喷涂后, 粉末原料中的单斜相转变成了四方和立方相. 这是由等离子喷涂的高温 ($> 10000^\circ\text{C}$) 和高冷却速率 ($10^6 \sim 10^7 \text{K/s}$) 两大特点所致, 涂层物相为高温相的氧化锆有助于延长涂层使用寿命^[1,8].

两种尺寸的晶粒组成. 一种是粒径为 60~80nm 的小尺寸晶粒, 晶粒发育不完整, 晶界不很清晰, 如图 6(a) 所示. 涂层主要是由尺寸分布在 70~120nm 之间, 晶界清晰, 晶粒发育良好的大晶粒所组成, 见图 6(b). 与图 1(a) 相比较, 可见涂层晶界明显比粉末原料晶界清晰, 这表明纳米氧化锆原料熔化较好. 等离子喷涂是一个快速的工艺过程, 粉末原料在等离子火焰中停留的时间 $<10^{-3}s$, 而且冷却速率又极大, 在较短的时间内, 纳米晶粒来不及长大, 因此可在涂层中形成纳米晶^[1,2].

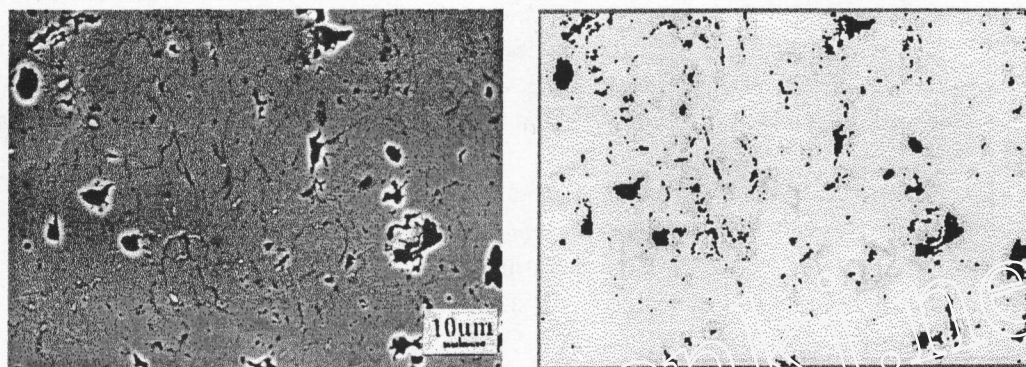


图 5 ZrO₂ 涂层抛光断面 SEM 照片及二值化图像

Fig. 5 SEM micrographs of cross-sectional area of nano-zirconia coating obtained and its binary image

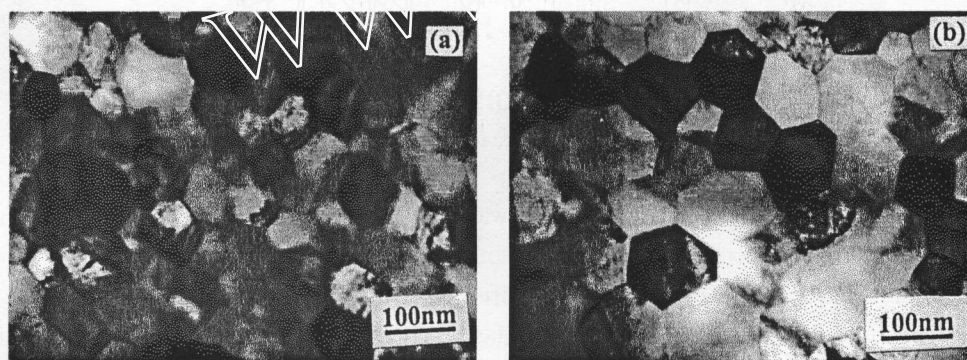


图 6 ZrO₂ 涂层 TEM 像

Fig. 6 TEM morphology of nanostructured ZrO₂ coating obtained

3.3 结合强度

将氧化锆粉末喷涂在表面经喷砂预处理的 $\phi=25.4\text{mm}$ 的普通不锈钢圆柱体的底面, 涂层厚度约为 $380\mu\text{m}$, 然后将制备的试样与另一无涂层的普通不锈钢圆柱体 (同样先经喷砂预处理) 用胶 (其抗拉强度 $>70\text{MPa}$) 粘结在一起, 再在力学测试仪上进行抗拉实验. 实验所得的结合强度值为同一喷涂条件下制备的五个试样结合强度数值的平均值.

测得等离子喷涂纳米氧化锆涂层同普通不锈钢基体材料间的平均结合强度为 45MPa , 所有样品断裂都发生在涂层同普通不锈钢基体的界面处. 这表明涂层本身的结合强度超过了涂层与基体界面的结合强度.

4 结论

采用大气等离子喷涂 (APS) 技术, 成功地制备了氧化锆纳米涂层. 涂层物相由四方和立方氧化锆组成, 涂层中未发现单斜相氧化锆存在. 这是由于在等离子喷涂过程中, 氧化

锆颗粒受瞬时加热熔化和骤冷所致. 制备的氧化锆涂层颗粒粒度分布在 60~120nm 之间, 晶粒发育良好, 晶界清晰. 氧化锆纳米涂层结构致密, 具有约 7% 的气孔率, 涂层和不锈钢基体间的结合强度为 45MPa.

参考文献

- [1] Berndt C, Larernia E J. *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7** (3): 411-440.
- [2] Zhu Y, Huang M, Huang J, *et al.* *J. Therm. Spray Technol.*, 1999, **8** (2): 219-222.
- [3] Shaw Leon L, Goberman Daniel, Ren Ruiming, *et al.* *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **130**: 1-8.
- [4] Karthikeyan J, Berndt C C, Tikkanen J, *et al.* *Materials Science and Engineering*, 1997, **A238**: 275-286.
- [5] Gell Maurice. *Nanostructured Materials*, 1995, **9**: 997-1000.
- [6] Gell Maurice. *Materials Science and Engineering*, 1995, **A204**: 246-251.
- [7] Masaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**: 638-640.
- [8] Mcpherson R. *Thin Solid Film*, 1981, **81**: 297-310.
- [9] 李剑锋. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 1999.

Microstructure of Nanostructured Zirconia Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying

CHEN Huang, DING Chuan-Xian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A nanostructured zirconia coating was fabricated successfully by atmospheric plasma spraying (APS). The microstructure and phase composition of the coating were characterized with SEM, TEM and XRD, respectively. The granulated powders with sizes in the range of 15 to 40 μ m have excellent flowability and are suitable for plasma spraying process. The grain size of the as-sprayed zirconia coating has a distribution range from 60 to 120nm, and the grain boundary is clear. The as-sprayed nanostructured ZrO₂ coatings are composed of tetragonal and cubic phases of zirconia, and their porosity and tensile strength are about 7% and 45MPa respectively.

Key words spray drying; plasma spraying; nanostructured; Zirconia