

低压等离子喷涂氧化铝涂层的特性

邓春明, 周克崧, 刘敏, 邓畅光, 宋进兵, 郑志刚

(广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘要: 以细小的氧化铝为热喷涂粉末, 采用低压等离子喷涂制备了沉积率高于 50%, 孔隙率低于 2% 的氧化铝涂层. 研究了不同工艺下低压等离子喷涂氧化铝涂层的沉积率、相组成和显微结构, 并对低压等离子功率和真空室压力工艺参数对涂层的影响进行了分析. 研究表明, 所制备的涂层以 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 相并存; 随着功率和压力提高, 涂层的孔隙率有明显的降低, 但压力达到 23.7kPa 时功率影响较小. 此外, 还对等离子焰流中的粒子温度和速度进行了计算. 结果表明, 在 23.7kPa 压力下保证粒子充分熔融的前提下使粒子具有较高的运动速度.

关键词: 低压等离子喷涂; 氧化铝涂层; 特性

中图分类号: TB742

文献标识码: A

Characteristics of Low Pressure Plasma Sprayed Alumina Coating

DENG Chun-Ming, ZHOU Ke-Song, LIU Min, DENG Chang-Guang,

SONG Jin-Bing, ZHENG Zhi-Gang

(Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: LPPS (Low Pressure Plasma Spray) alumina coatings with deposition efficiency higher than 50% and porosity lower than 2% were elaborated using fine alumina powder as feedstock. Characteristics of alumina coatings prepared with different LPPS parameters, including deposition efficiency, phase composition and microstructure, were investigated. The effects of plasma power and chamber pressure on the LPPS alumina coatings were also studied. The results demonstrate that LPPS alumina coating consists of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 phase. The porosity is evidently decreased with the increase of power and chamber pressure, but plasma power has insignificant influence on the porosity when the chamber pressure is as high as 23.7kPa. The particle temperature and velocity in plasma plume are obtained on the basis of empirical formula, which reveals that particles with high velocity in plasma plume are completely molten when the pressure is 23.7kPa.

Key words: low pressure plasma spray; alumina coating; characteristics

氧化铝涂层在工业中已经得到广泛的应用, 主要作为绝缘、热障、耐磨或者抗腐蚀面层^[1,2]. 常规氧化铝涂层的制备方法主要包括 PVD、CVD 和等离子喷涂^[3-6]. PVD、CVD 氧化铝涂层致密, 涂层性能优良, 但是涂层厚度很薄, 一般在 10 μm 以下, 而且涂层的沉积效率低. 目前常用的氧化铝涂层制备工艺是大气等离子喷涂 (APS, Air Plasma Spray). APS 可在大面积基体上快速沉积氧化铝涂层, 但是该涂层的孔隙率为 6% ~ 10%, 特别是涂层中存在通孔, 大大降低了涂层的性能, 严重影响了其应用. 因此需采取其他工艺获得性能优良的涂层, 以扩展氧化铝涂层的应用.

低压等离子喷涂 (LPPS, Low Pressure Plasma

Spray) 是在 APS 的基础上发展起来的, 具有粒子速度高, 涂层不易受污染等特点, 特别适合喷涂金属或金属合金涂层^[7,8], 所制备的涂层具有结合强度高, 孔隙率低等特点. 根据 LPPS 的特点, 该工艺可用来制备性能优良的氧化物涂层. 在喷涂过程中, 高速粒子对获得致密的涂层起主要作用, 但前提是粒子达到熔融状态. 为此, 须确保粒子在火焰中停留时间足够长, 以使粒子达到熔融. 低压等离子喷涂中粒子在焰流中的速度可以达到 300m/s 以上^[7], 而如果粒子运动速度太快, 氧化物陶瓷没有熔融, 则涂层性能较差. 因此涂层的致密性取决于粉末的运动速度和熔融状态二者的平衡.

本工作对 LPPS 工艺制备氧化铝涂层进行研究. 采用细小的氧化铝颗粒作为热喷涂粉末, 研究等离子真空室压力和等离子功率工艺参数对涂层的影响, 以期获得致密的氧化铝涂层.

1 试验方法和表征

1.1 样品制备

采用尺寸为 100mm × 100mm × 10mm 的普通碳钢作为基体. 将基体超声除油后采用 120#刚玉砂进行表面粗化处理. 不同于传统 APS 用具有尖锐棱角的破碎氧化铝粉末, 本试验中氧化铝粉末为球状, 粒径范围为 10 ~ 20μm, 其结构如图 1 所示. 采用带有双送粉器的大型设备 LPPS 进行试样喷涂, 其中喷枪采用德国 GTV 公司的 F4 枪. 用泵将真空室压力抽至 0.13kPa 以下, 然后充入氩气达到所需要的压力.

涂层的沉积条件为: 真空室压力为 7.9 ~ 23.7kPa; 等离子功率 35 ~ 60kW, 喷涂 50 遍, 详细的喷涂工艺如表 1 所示. 采用 MCrAlY 为粘结层, 厚度为 70μm.

1.2 表征

采用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪对粉末和涂层的相组成进行分析; 采用 JEOL-SM5910 扫描电子显微镜对涂层的剖面 and 断面进行显微观察. 孔隙率测试方法为: 在涂层剖面用上述扫描电子显微镜于 1000 倍下选择 5 个区域进行拍照, 将获得的照片采用 Leica DMIMR 自带的图像分析软件分别测试涂层的孔隙率, 对结果取平均值即为涂层的孔隙率.

2 结果与讨论

2.1 沉积率

图 2 为不同 LPPS 工艺下氧化铝涂层的最大厚度和 P3、P6 及 P9 涂层的厚度分布. 由图可知, 随着功率

和真空室压力的提高, 涂层的厚度也增大. 真空室压力的变化会导致等离子弧长和弧斑直径发生变化, 因而喷涂所采用的喷距也不同. 由于喷距不同, 仅根据涂层的最大厚度也不能反映涂层的沉积率. 图 2(b) 中 52kW 下三种涂层的厚度呈高斯分布, 但是不同压力下涂层的分布范围不同, 如 P9 涂层分布在 25mm 左右, 而 P3 涂层的范围大于 30mm, 这也反映了不同压力下等离子束的温度集中情况.

根据称重法测量 P9 涂层的沉积率为 58.2%. 假定涂层的孔隙率相同, 则利用涂层的厚度分布曲线可以得到不同工艺下涂层的沉积率, 结果如表 2 所示. 由表可知, 在较低的真空室压力(7.9kPa)下, 等离子

表 1 低压等离子喷涂氧化铝涂层工艺参数

Table 1 Parameters for LPPS alumina coating

Parameter	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Pressure/kPa		7.9			15.8				23.7
Spray distance/m		0.26			0.20				0.17
Spray time/s		50			50				50
Power/kW	42	47	52	42	47	52	42	47	52

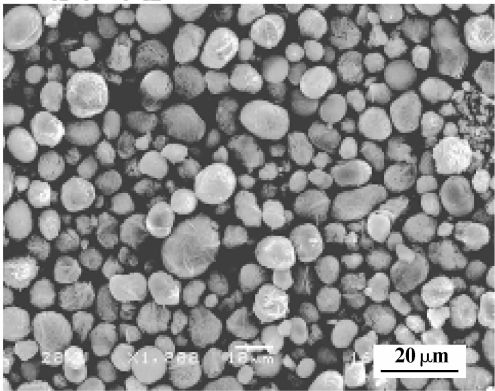


图 1 氧化铝粉末形貌图像
Fig. 1 Morphology of alumina powder

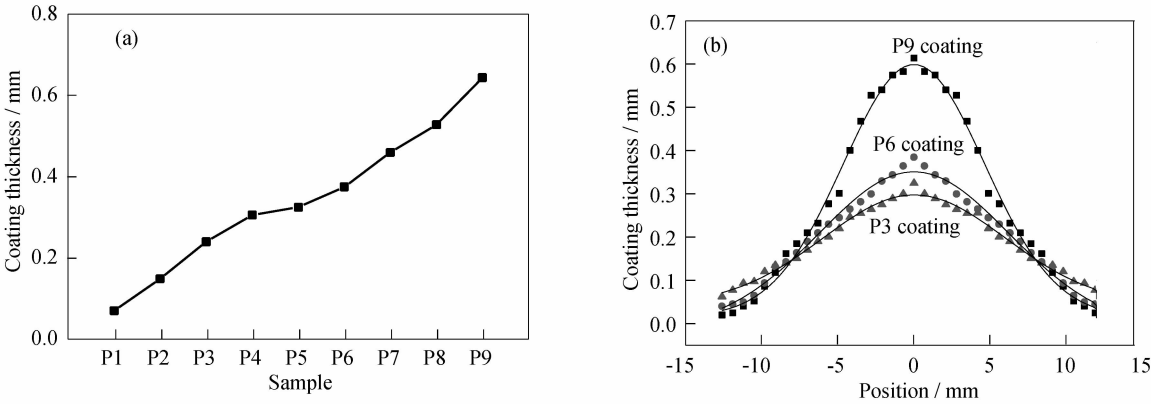


图 2 LPPS 氧化铝涂层的厚度(a)和 P3、P6 及 P9 涂层的厚度分布(b)

Fig. 2 Maximum coating thickness of alumina coatings (a) and coating thickness distributions of P3, P6 and P9 alumina coatings

表 2 不同工艺下涂层的沉积率
Table 2 Deposition efficiency of alumina coatings prepared with different parameters

Coating	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Efficiency	—	12.3%	33.3%	40.5%	43.7%	48.9%	51.1%	53.0%	58.2%

功率对涂层的沉积率影响显著;而当真空室压力达到 15.8kPa 时,功率对涂层的沉积率影响不大.

2.2 相分析

图 3 为粉末和喷涂后涂层的 XRD 图谱. 由图可知,粉末主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,喷涂后 P3 和 P9 涂层均以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与氧化铝熔融后快速冷却后形成的亚稳相有关. 研究表明^[9-11],在大气等离子喷涂中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末经熔融、急冷后形成亚稳 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,因此 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量可以用来反映粉末的熔融状态. 然而,在低压等离子喷涂中,由于是在封闭容器中,涂层的冷却性能较差,连续喷涂 50 遍后,涂层中仍保持非常高的温度($>500^\circ\text{C}$). 因此在高温下,氧化铝粒子的冷却速率降低,从而形成了与 APS 不同的相组成.

2.3 显微分析

图 4 为几种涂层的剖面显微 SEM 照片. 由图可知,P1 涂层结构疏松,并且涂层呈明显的非晶态,这是由于基体采用水冷,近基体涂层因快速冷却而形成非晶氧化铝. P2 涂层的孔隙率比较高,与 APS 氧化铝涂层接近. P5 涂层比 P2 涂层的致密度有一定提高;而 P6、P8 和 P9 涂层致密度更高. 采用 Leica DMIRM 自带的图像分析软件测试涂层的孔隙率,结果如表 3 所示. 当压力达到 23.7kPa 时,在不同功率下均可以得到沉积率较高、致密的氧化铝涂层,涂层的孔隙率 $<3\%$,远低于传统 APS 氧化铝涂层(一般为 $6\% \sim 10\%$ 左右).

P9 中还观察到存在均匀分布的垂直裂纹. 裂纹的形成与涂层中的残余应力有关. 氧化铝涂层与基体的膨胀系数相差比较大,而且增加涂层厚度,残余应力越大. 涂层中的垂直裂纹对释放涂层中的应力有明

显的作用,具有优良的抗热震性能.

图 5 为 P9 涂层的剖面和断口形貌. 剖面形貌表明,涂层在高倍下呈现明显的层状结构,但是层间结合非常紧密,观察不到层间存在裂纹,在涂层中还存在细小的垂直于基体的裂纹. 此外,在高倍下除观察到明显个别细小孔隙外,涂层整体非常致密. 断口形貌中观察不到明显的层状结构,但可以看到有一些非常细小的孔隙.

低压等离子喷涂的影响工艺众多,主要包括 Ar/ H_2 流量、等离子功率、送粉量和压力等^[12,13],下面主要分析等离子功率和压力对氧化铝涂层的影响.

2.3.1 等离子功率

较高的等离子功率是确保粉末粒子熔融的前提. 提高等离子功率可增加弧的功率密度,从而促进粉末粒子的熔融;但对粒子的运动速度没有明显的影响. 在较低压力下,由于粒子的运动速度较快,增加等离子弧功率可以有效地提高涂层的沉积率,涂层的致密度也有明显的提高. 然而,当真空室的压力较高时,粉末在等离子弧中因加热时间变长而充分熔融,则提高等离子功率对涂层质量没有显著的影响.

2.3.2 真空室压力

真空室压力对涂层质量的影响比较复杂. 压力越低,则焰流速度越高,焰流长,焰流中的粉末粒子经持续加速后具有较高的速度. 以 MCrAlY 粒子为例,当压力为 10kPa 时,焰流速度为 2000m/s,可使 30 μm 的 MCrAlY 粒子速度超过 300m/s,因此可以获得致密度达到 99% 左右理论密度的涂层,而且涂层与基体的结合强度达到 70MPa^[7]. 然而,并不是压力越低涂层性能越好. 高的粒子运动速度使其在焰流中心停留时间短,达不到充分熔融. 因此获得致密的涂层取决于粒子速度和粒子的熔融状态,即在确保粉末粒子熔融的前提下尽可能使粒子具有高的运动速度.

同时,真空室压力对喷嘴和喷涂横向步进量也有重大影响,这主要是由于不同的真空室压力下,等离子弧具有不同的弧长和弧斑直径. 一般来说,真空室压力越低,则等离子弧越长,弧斑直径越大,因而弧温度更均匀. 如在常压下等离子弧仅为 100mm 左右,弧斑直径为 12~30mm;压力降到 $4 \times 10^3\text{Pa}$ 时,等离子焰可以达到 300mm;而当压力降到几帕时,则弧长达到 2500mm,弧斑直径为 200~400mm^[14].

低压下等离子喷涂依赖于焰流中粒子的温度和

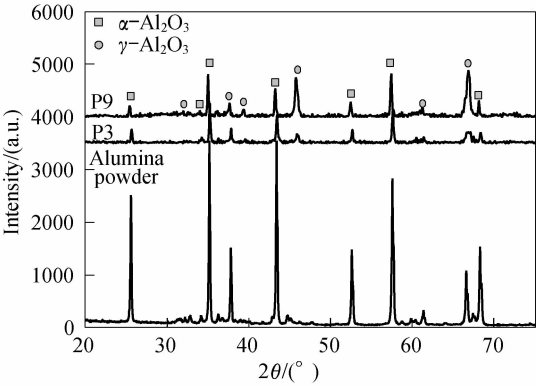


图 3 氧化铝粉末和涂层的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of alumina powder and coatings

表 3 不同工艺下涂层的孔隙率
Table 3 Porosity of alumina coatings prepared with different parameters

Coating	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Porosity	—	10.8%	8.6%	5.5%	5.2%	3.3%	3.0%	2.0%	1.5%

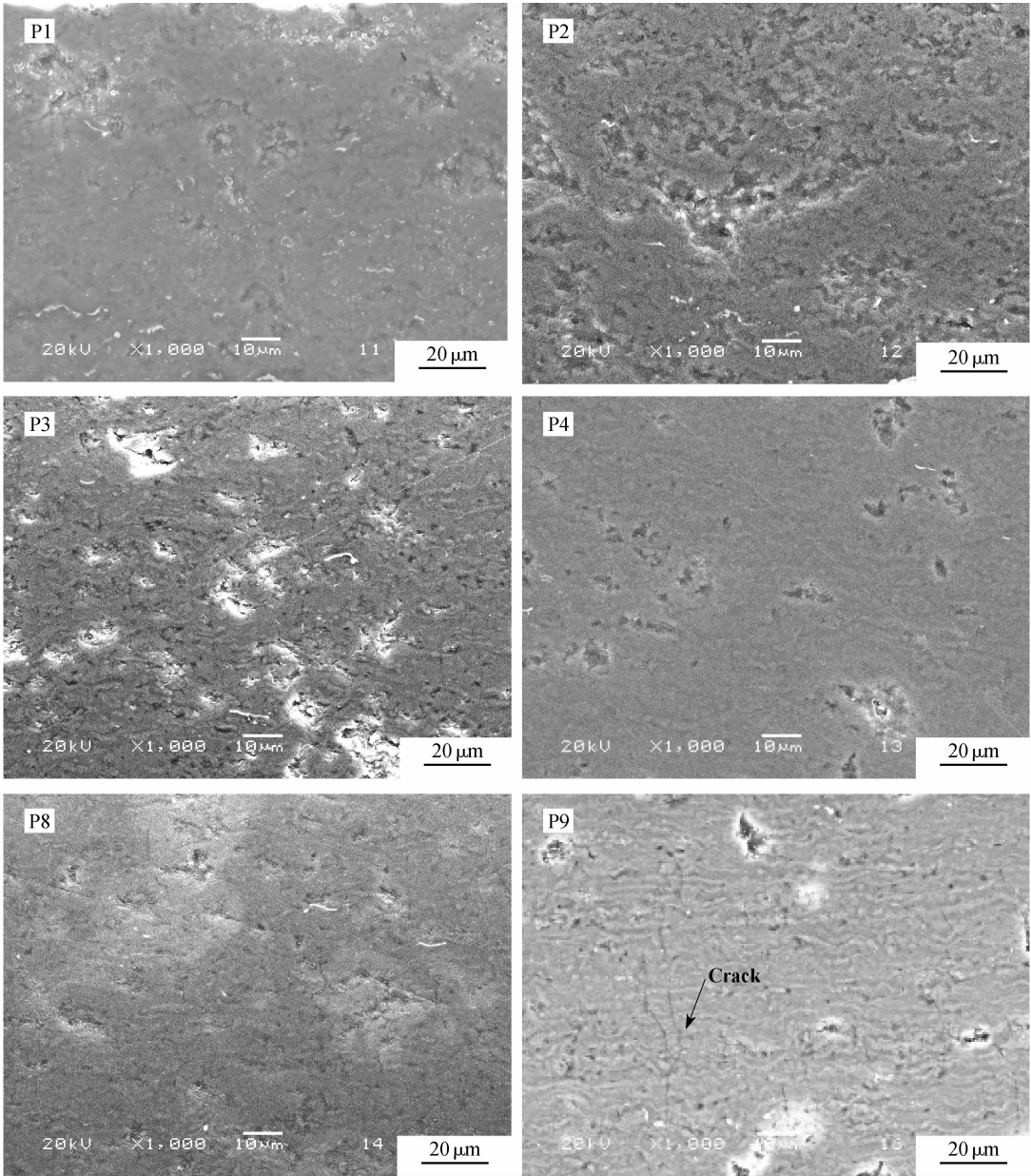


图 4 不同工艺下氧化铝涂层的剖面 SEM 照片
Fig. 4 SEM images for cross-sectional alumina coatings prepared with different parameters

速度. Zahir 等^[15]对 LPPS 中 YSZ 粒子的温度和速度进行了深入地研究,并获得了不同压力下粒子温度和速度的经验公式. 氧化铝与 YSZ 的物理性能非常接近,采用该公式对不同真空室压力下氧化铝粒子的温度和运动速度进行计算,根据粒子的速度和喷距可以得到粒子在焰流中的停留时间,结果如表 4 所示.

由表可知,随着压力的升高,等离子焰流中的粒子温度升高,粒子速度降低,而粒子在焰流中的停留时间基本相近. 氧化铝的熔点为 2050℃,表中计算得

到的粒子温度均超过其熔点,但是粉末粒子整体熔融

表 4 不同压力下的粒子温度和速度以及在焰流中的停留时间
Table 4 In-flight particle temperature, velocity and residence time under different pressures

Chamber pressure/kPa	7.9	15.8	23.7
Particle temperature/℃	2490	2593	2657
Particle velocity/(m·s ⁻¹)	414	337	293
Residence time in plasma/ms	0.62	0.59	0.58

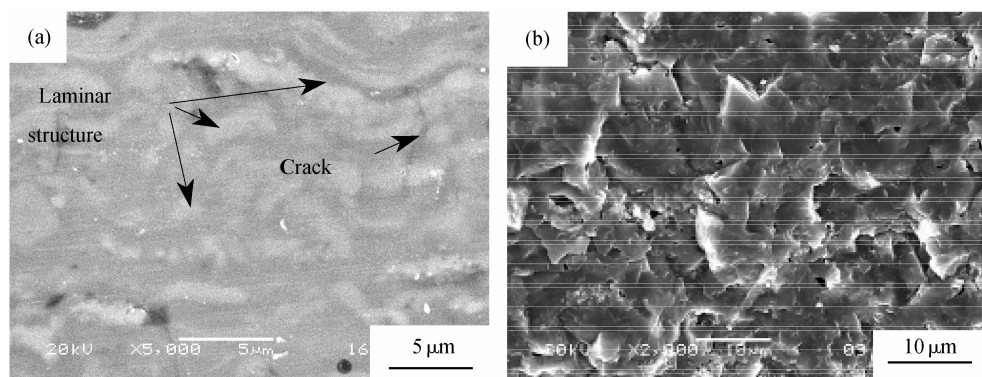


图5 P9涂层在高倍下剖面(a)和断口形貌(b)的SEM照片

Fig. 5 Morphologies of cross-sectional (a) and fractured (b) P9 coating

还取决于熔化时间. 根据涂层的沉积结果, 在7.9kPa压力下氧化铝粒子在焰流中的停留时间0.62ms不能确保其充分熔融; 而在23.7kPa下0.58ms的停留时间氧化铝粒子可充分熔融.

3 结论

1) 以细小氧化铝作为热喷涂粉末, 采用LPPS工艺可制备沉积率达50%以上, 涂层孔隙率低于2%的氧化铝涂层. 相分析表明, 涂层中以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并存, 其相对含量与工艺参数和粒子的热历史有关.

2) 涂层的显微结构分析表明, 随着功率和压力提高, 涂层的致密度有明显的提高, 孔隙率最小可达1.5%, 但压力较高时, 等离子功率对涂层的致密度影响不大. P9涂层因为厚度大而存在较大的应力, 在涂层中存在垂直的微观裂纹.

3) 功率对提高氧化铝涂层性能没有显著影响, 对提高焰流的能量密度有利; 真空室压力对涂层性能影响复杂. 对粒子温度和速度进行了计算, 结果表明, 在23.7kPa压力下保证粒子充分熔融的前提下使粒子具有较高的运动速度.

参考文献:

[1] Schneider J M, Sproul W D, Voevodn A A, et al. *Journal of Vacu-*

um Science Technology, 1997, **15A** (3): 1084-1088.

[2] Yan D R, He J N, Wu J J, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **89** (123): 191-195.

[3] Cremer R, Witthaut M, Neuschütz D, et al. *Surface and Coating Technology*, 1999, **120-121**: 213-218.

[4] Zhu S, Wang F, Lou H, et al. *Surface and Coating Technology*, 1995, **71** (1): 9-15.

[5] 张昱, 武颖娜, 梁勇, 等. 稀有金属材料与工程, 2003, **32** (9): 756-760.

[6] Wang H L, Lin C H, Hona M. *Thin Solid Films*, 1997, **310** (1-2): 260-264.

[7] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 143.

[8] Mobarra R, Jafaria A H, Karaminezhah M. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201** (6): 2202-2207.

[9] Gualtieri M L, Prudenziati M, Gualtieri A F. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201** (6): 2984-2989.

[10] Wang M, Shaw L L. *Surface and Coating Technology*, 2007, **202** (1): 34-44.

[11] Shaw L L, Gobermana D, Rena, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **30** (1): 1-8.

[12] Young E J, Mateeva E, Moore J J. *Thin Solid Films*, 2000, **377-378** (1): 788-792.

[13] Hiroshi Takigawa, Mitsuji Hirata, Masamichi Koga. *Surface and Coatings Technology*, 1989, **39-40** (1): 127-134.

[14] Refke A, Barbezat G, Dorier J, et al. ITSC 2003; International Thermal Spray Conference 2003; Advancing the Science and Applying the Technology; Orlando; USA; 5-8 May, 2003: 581-588.

[15] Zahir S, Guessasma, Gougeon P, et al. *Aerospace Science and Technology*, 2005, **9** (3): 203-209.