

# 等离子喷涂过程中纳米氧化钛的结构变化研究\*

祝迎春 黄民辉 常程康 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文阐述了等离子喷涂过程中氧化钛纳米粉的相变特征和显微结构的变化特征. 利用 XRD 和 TEM 分析方法分别对氧化钛纳米微粒进行晶体结构和显微结构研究, 并对其晶胞参数进行了计算. 结果表明, 该条件下等离子喷涂的氧化钛微粒属于三斜晶系, 其粒径分布大约在 10~100nm 的范围. 作为对比, 同时进行了氧化钛纳米粉体在烧结过程中相变及微结构变化的研究.

**关 键 词** 等离子喷涂, 氧化钛纳米粉体, 显微结构

**分 类 号** O 539, TF 123

## 1 引言

纳米材料是当今最先进的材料之一, 它具有比传统材料更为优异的物理化学性能而受到科学工作者的广泛重视<sup>[1]</sup>. 从 80 年代初至今人们对纳米粉体的制备、结构与性能已经进行了广泛和深入的研究, 许多纳米粉体的制备已经实现工业化生产. 近年来, 随着纳米材料应用研究的深入进行, 纳米块体和涂层的研究在逐年增多. 尽管纳米块体具有优异的物理化学特性<sup>[2]</sup>, 由于其烧结过程很难控制, 使其应用受到限制; 而纳米涂层的制备过程较易实施, 为纳米材料的应用开辟了道路. 纳米涂层的制备方法主要有化学气相沉积<sup>[3]</sup>、物理气相沉积<sup>[4]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>. 纳米涂层的获得主要通过两种机制: 在非晶薄膜晶化过程中控制纳米结构的形成; 在薄膜的成核成长过程中控制纳米结构的形成. 然而, 利用纳米粉体和等离子喷涂技术制备纳米涂层的研究还是一个新课题<sup>[6]</sup>.

本文研究氧化钛纳米粉体在等离子喷涂过程中的晶化和微结构变化情况, 并和烧结过程中结构的变化相比较, 为等离子喷涂方法制备纳米涂层提供依据.

## 2 实验方法

利用醇盐水解制备氧化钛纳米粉体<sup>[7]</sup>, 粉体为球形和椭球形团聚体, 团聚体粒径为 50~100nm, 具有无定型结构. 利用真空等离子喷涂设备在 27.5kW 的功率下将氧化钛纳米粉体喷涂到不锈钢基底上, 喷涂次数为 20 次. 作为比较, 将氧化钛纳米粉体分别在 300 和 400°C 烧结 2h 和 1h. 将不同条件下处理的氧化钛粉体进行 XRD 和 TEM 分析.

\* 1998-03-24 收到初稿, 1998-04-22 收到修改稿

上海硅酸盐研究所所长基金资助课题

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 分析

图 1 是不同条件下处理的氧化钛纳米粉的 XRD 图. 氧化钛纳米粉体在不同条件下处理后呈现出不同的结晶状态. 钛酸丁酯水解得到的粉体为无定型结构, 无明显 XRD 衍射峰 (图 1a). 该粉体在 300°C 烧结后表现出锐钛矿结构的衍射峰 (图 1b), 在 400°C 下烧结其锐钛矿结构的衍射峰更为明显 (图 1c), 随着烧结温度的升高, 将出现金红石相 [7].

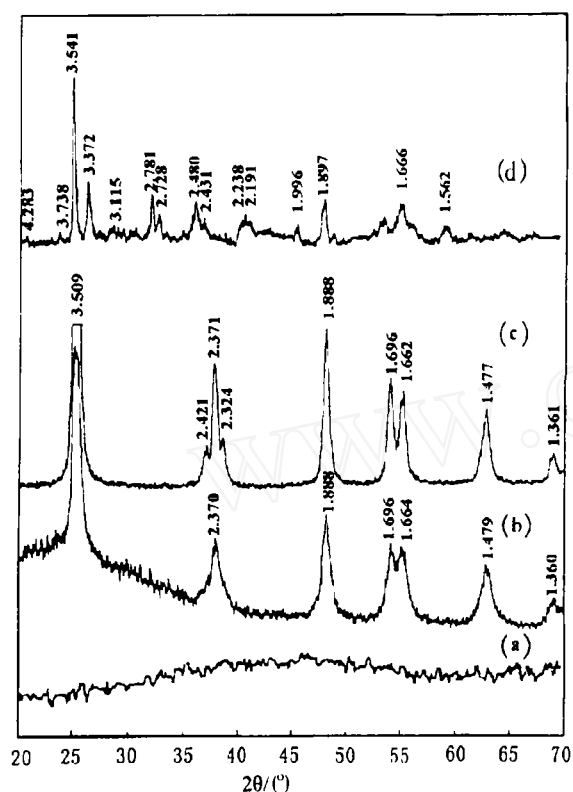


图 1 不同条件下处理后氧化钛纳米粉体的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD pattern of nano titanium oxide powders treated with different condition's

(a) As-prepared; (b) Heated at 300°C; (c) Heated at 400°C; (d) Plasma sprayed

经过等离子喷涂的氧化钛纳米粉体表现出和烧结过程完全不同的物相结构 (图 1d). 该物相既不是锐钛矿, 也不是金红石结构. 根据衍射角度进行的晶体结构计算表明 [8], 该物相为三斜晶系, 其晶格参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为 5.544、7.141、24.188Å,  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别为 98.42°、119.90°、108.62°, 晶胞体积为 730.22Å<sup>3</sup>, 其晶面间距、衍射峰相对强度和晶面指数如表 1 所示. 经过等离子喷涂的氧化钛纳米粉体之所以表现出特殊的物相结构和等离子火焰的温度、气氛有关. 等离子火焰温度高达 15000°C [9], 同时, 等离子火焰含有还原性气体 H<sub>2</sub>, 这些因素导致尺寸为几十纳米氧化钛粉体在等离子体内发生部分气化和还原, 氧化钛纳米粉体脱氧, 从而形成低价态氧化钛. 低价态氧化钛的存在已被 XPS 光电子能谱分析所证实. 该三斜晶系的氧化钛结构和文献 [10] 报道的 Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub> 的结构相类似.

#### 3.2 TEM 分析

图 2 为烧结处理后氧化钛纳米粉体的 TEM 形貌图. 于 300°C 烧结 2h 的氧化钛粉体其平均粒径为 10nm, 于 400°C 烧结 1h 的粉体其平均粒径为 20nm, 由此可见温度升高纳米颗粒迅速长大. 图

2 同时表明这两种样品的粒径分布范围比较狭窄, 颗粒均匀生长. 图 3 为等离子喷涂后氧化钛纳米粉体 TEM 形貌图. 经过等离子喷涂的纳米粉体其结构比较复杂, 粒径分布范围较大. 从图 2(a) 可见, 经等离子喷涂的纳米微粒其粒径大约在 10~100nm 的范围; 然而图 3(b) 揭示了其另外一种显微结构: 即在纳米微粒内部存在超细微结构, 该超细微结构的尺寸只

表 1 等离子喷涂后氧化钛纳米粉体的晶面间距、衍射强度、和晶面指数  
Table 1 *d*-values, diffracted intensity and index of plasma sprayed nano titanium oxide powders

<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>1</sub>	<i>hkl</i>
4.283	10	100	2.480	27	$\bar{1}\bar{2}6, \bar{2}22$
3.738	10	101	2.431	17	008
3.541	100	$\bar{1}\bar{1}5$	2.238	16	$\bar{1}32$
3.372	41	$\bar{1}20$	2.191	17	$\bar{2}\bar{1}5$
3.115	14	$\bar{1}\bar{1}7$	1.996	13	0 $\bar{3}8$
2.781	33	007	1.897	27	$\bar{1}\bar{1}8$
2.728	19	$\bar{2}13$	1.666	25	$\bar{2}\bar{2}3$

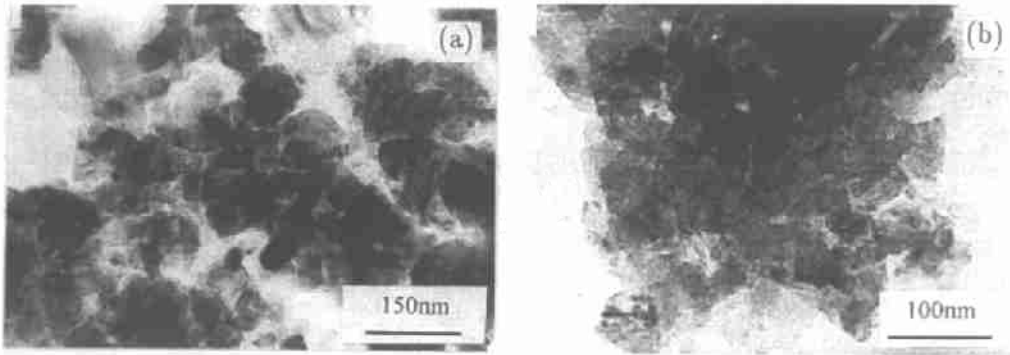


图 2 热处理后氧化钛纳米粉体的 TEM 形貌图  
Fig. 2 TEM photographs of nano titanium oxide powders heated at (a) 300°C, (b) 400°C

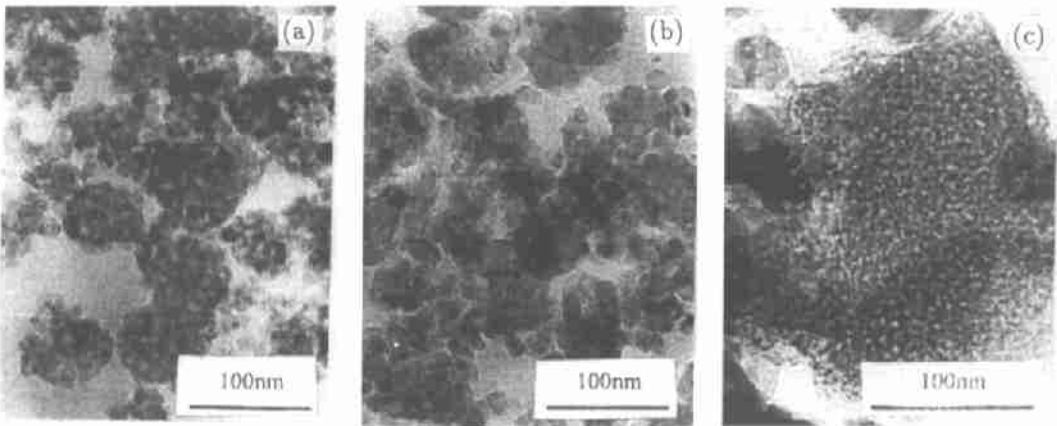


图 3 等离子喷涂后氧化钛纳米微粒的 TEM 形貌图  
Fig. 3 TEM photographs of plasma sprayed nano titanium oxide powders

有几个纳米，这可能说明等离子喷涂过程中在某些具有一定尺寸的纳米颗粒内部形成了新

的晶核, 由于等离子喷涂是一个瞬间过程, 粉体在等离子体内的停留时间极短, 这些晶核来不及长大从而形成由超细微颗粒构成的显微结构. 图 3(c) 展示的是粒径为几个纳米的超细微颗粒构成的团聚体, 和图 3(b) 所示的结构相似, 从而进一步表明等离子喷涂过程中形成了新的晶核并成长为超细微结构.

## 4 结论

在等离子喷涂过程中纳米粉体的相变和显微结构的变化不同于常规烧结过程. 在常规烧结过程中, 氧化钛纳米粉体由无定型转化为锐钛矿结构和金红石结构, 其颗粒尺寸均匀生长. 在等离子喷涂过程中则转化成为一种三斜晶系物相, 其晶格参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为 5.544、7.141、24.188 Å,  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别为 98.42°、119.90°、108.62°. TEM 分析表明等离子喷涂的氧化钛纳米颗粒粒径分布范围较宽, 同时在纳米颗粒内部发现超细微结构.

## 参 考 文 献

- 1 严东生 (YAN Dong-Sheng). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, 10 (1): 1-6
- 2 Kim B K, Ha G H, Lee G G, *et al.* *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 233-236
- 3 Jiong-Ping L, Jenqdaw W, Rishi R. *Thin Solid Films*, 1991, 204: L13-L17
- 4 Pearson D H, Edelstein A S. *Nanostructured Materials*, 1994, 4: 883-892
- 5 Bell J M, Barczynska J, Evans L A, *et al.* *SPIE*, 1994, 225: 324-331
- 6 Tellkamp V L, Lau M L, Fabel A, *et al.* *Nanostructured materials*, 1997, 9: 489-492
- 7 黄军华, 高濂, 陈锦元等 (HUANG Jun-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, 11 (1): 51-57
- 8 Worner P-E. *Arkiv Kemi*, 1969, 31: 513-517
- 9 Herbert H. 科学, 1989, 1: 25-29
- 10 Anderson, Johnbery. *Arkiv Kemi*, 1964, 26: 413-418

## Investigation on Structural Transform of Nano Titania Powders During Plasma Spraying Process

ZHU Ying-Chun HUANG Min-Hui CHANG Cheng-Kang DING Chuan-Xian  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

The characteristics of phase transformation and microstructure of nano titanium oxide powders during plasma spraying were discussed. XRD and TEM methods were used to determine the crystal structure and microstructure of the plasma sprayed nano titanium oxide powders. Moreover, the nano titanium oxide powders were also sintered in a furnace and characterized with XRD and TEM. The results show that plasma sprayed titanium oxide powders belong to the triclinic system, whose particle size ranges from several nanometers to one hundred nanometers.

**Key words** plasma spraying, nano titanium oxide powder, microstructure