

文章编号: 1000-324X(2004)03-0623-06

等离子喷涂超细氧化铝-3wt% 氧化钛涂层的电学性能研究

林新华, 周霞明, 黄静琪, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 采用大气等离子喷涂系统, 制备了常规和超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层. 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对涂层相组成和显微结构进行了表征. 测量了涂层直流电阻, 介电常数和介电损耗. 在等离子喷涂过程中, α - Al_2O_3 氧化铝大部分转变为 γ - Al_2O_3 . 氧化钛在常规涂层中主要以非计量的 Ti_2O_3 形式存在; 对于超细涂层, 氧化钛与氧化铝反应形成固溶体. 常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层呈现典型的板条层结构, 而超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层除了具有板条层外, 还含有大量的等轴 α - Al_2O_3 晶粒, 其尺寸在 150~800nm 之间. 在常规涂层中, 组成板条层的柱状 γ - Al_2O_3 晶粒直径约为 700nm; 而对于超细涂层, 其绝大部分 <200nm. 与常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层相比, 超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层具有较高的直流电阻; 但在相同频率下, 超细涂层介电常数和介电损耗都较常规涂层小.

关 键 词: 等离子喷涂; 氧化铝-氧化钛涂层; 超细晶粒; 电学性能

中图分类号: TG 174 **文献标识码:** A

1 引言

近期, 热喷涂超细晶粒涂层引起了人们的浓厚兴趣^[1~5], 与常规涂层相比, 热喷涂超细涂层力学性能和耐磨性能得到很大提高. 高速火焰喷涂的超细 Nickel、Inconel718、316stainless steel 涂层的硬度分别为相应常规涂层的 1.2、1.6 和 1.36 倍^[1]. 祝迎春^[6]等发现真空等离子喷涂超细 WC-Co 涂层的硬度、韧性和耐磨性都有较大的改善. 在特定测试条件下, 其磨损率仅为常规涂层的 1/6, 这与 WC 晶粒尺寸的降低有关^[3].

等离子喷涂氧化铝-氧化钛复合涂层已在耐磨损和抗腐蚀方面获得了广泛的应用^[7~9]. 与氧化铝-13wt% 氧化钛和氧化铝-40wt% 氧化钛涂层相比, 氧化铝-3wt% 氧化钛涂层不仅具有较好的摩擦磨损性能, 而且具有高的电阻和高介电强度, 在介电绝缘方面具有较好的应用前景^[10]. 在前期的研究中^[11], 作者发现等离子喷涂超细氧化铝-3wt% 氧化钛涂层的结合强度、抗裂纹扩展力和耐磨性能都得到了较大提高. 超细氧化铝-3wt% 氧化钛涂层的结合强度和抗裂纹扩展力分别为常规涂层的 1.3 和 1.8 倍; 而磨损率为常规涂层的 30%~60%. 为此, 本文对等离子喷涂超细氧化铝-3wt% 氧化钛涂层的电学性能进行了表征. 作为比较, 对常规氧化铝-3wt% 氧化钛涂层相应电学性能亦作了测试.

收稿日期: 2003-05-08, 收到修改稿日期: 2002-08-21

作者简介: 林新华 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: l_xh201@yahoo.com.cn.

2 试验部分

分别以常规和超细结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 粉末为原料, 采用大气等离子喷涂系统制备常规和超细涂层 (A-2000, Sulzer-Metco AG, Switzerland). 常规粉末为商用的熔融粉碎 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 粉末, 由沈阳砂轮厂提供. 超细结构粉末采用喷雾干燥工艺制备, 以超细尺寸的氧化铝和氧化钛粉末为初始原料, 详细制备工艺过程见文献 [11]. 超细结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$

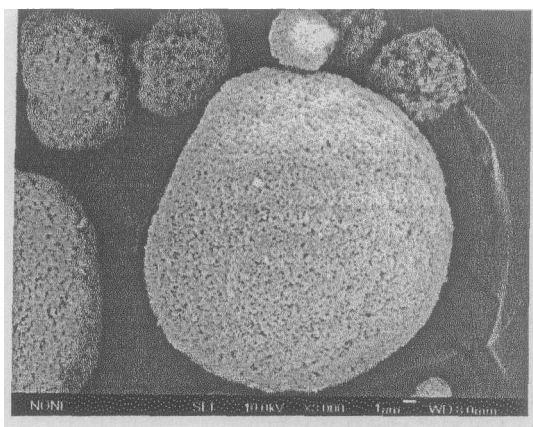


图 1 超细结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrograph of nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ powders

粉末呈现出多孔的球形, 如图 1 所示. 基材采用铝合金. 喷涂完成后, 再将涂层与基材分离, 加工成尺寸 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 3.4\text{mm}$ 的方块, 用于电学测试.

涂层电阻率在 HP4329A 型测阻仪上进行. 用 HP4284A 型阻抗分析仪测量涂层介电常数和介电损耗, 测试频率为 $1\text{kHz}\sim 1\text{MHz}$. 根据测试要求, 测试前涂层样品先溅射上合适的 Pt 电极. 上述测试环境都为室温, 大气条件下.

用 EPMA-8705QH2 (Shimadzu, Japan) 扫描电镜和 JEM-200CX (JEOL, Japan) 透射电镜分析涂层显微结构. 涂层气孔率通过对抛光断面照片分析和点计算法确定. 排水法测定涂层体积密度.

3 试验结果和讨论

3.1 涂层显微结构

图 2 为常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 粉末以及相应涂层的 XRD 图谱. 在常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 粉末中都观察到了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰. 在常规粉末中, 氧化钛以非化学计量比的形式存在, 主要是 Ti_3O_5 ; 而在超细结构粉末中, 氧化钛的晶型为金红石. 通过等离子喷涂处理, 常规和超细粉末中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大部分都转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这是由于在等离子喷涂过程中高的冷却速率下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与熔体之间由于具有低的界面能而优先成核 [12,13]. 经受等离子喷涂过程中的高温, 常规粉末中 Ti_3O_5 进一步脱氧生成 Ti_2O_3 . 对于超细涂层来说, XRD 图谱未见氧化钛相衍射峰. 超细晶粒尺寸小, 超细氧化铝与氧化钛颗粒之间接触面积大, 这有利于两者在等离子喷涂过程中发生反应, 生成固溶体 ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$) [14,15], 导致氧化钛衍射峰消失.

图 3 给出了等离子喷涂常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层抛光断面的背散射 SEM 照片. 从图 3 可以看出, 常规 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层中的富钛区 (白色) 和富铝区 (灰色) 彼此分离, 层状结构明显. 而 Ti 元素在超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层呈现均匀分布. 根据图象分析法, 可计算出常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层的气孔率都在 8% 左右. 另外, 常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层的体积密度分别为 $3.44\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $3.42\text{g}/\text{cm}^3$. 这亦证实了常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{wt}\%\text{TiO}_2$ 涂层的气孔率近似相等.

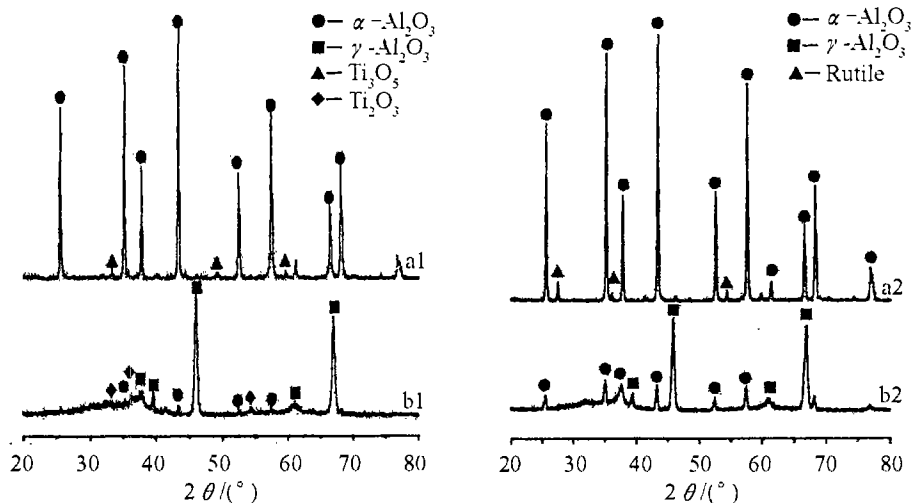


图 2 常规和超细结构 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 粉末以及相应等离子喷涂涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Al_2O_3 -3wt% TiO_2 powders and corresponding coatings

(a1) Conventional powder; (a2) Nanostructured powder; (b1) Conventional coating; (b2) Nanostructured coating

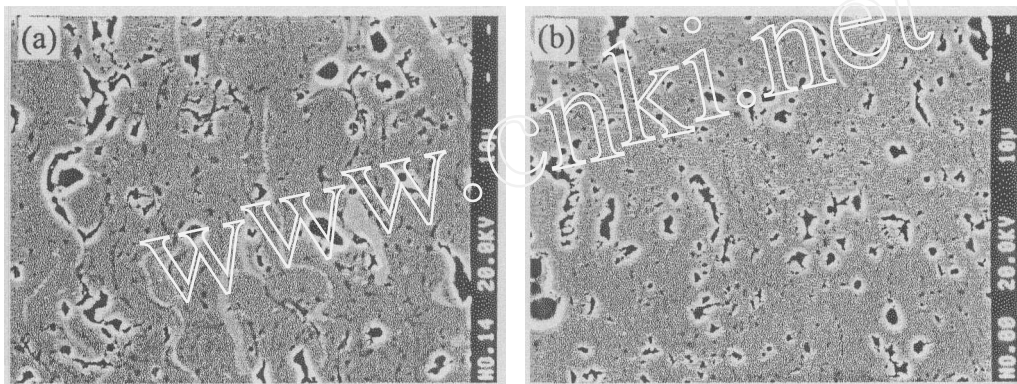


图 3 等离子喷涂常规 (a) 和超细 (b) Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层抛光断面的背散射 SEM 照片

Fig. 3 Back-scattered SEM micrographs of the conventional (a) and nanostructured (b)

Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coatings

图 4 为等离子喷涂常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层典型的 TEM 照片. 可以看出, 常规氧化铝-3wt% 氧化钛涂层由板条层构成. 在板条层内观察到大量的柱状晶粒, 其直径约为 700nm. 电子衍射分析显示 (SAD), 柱状晶粒为 γ - Al_2O_3 . 熔融粉末撞击到基材或已沉积的涂层上, 铺展、固化形成板条层. 在固化过程中, γ - Al_2O_3 在界面上优先成核, 沿着热流方向取向生长, 形成柱状晶粒^[12]. 在超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层中, 板条层亦由柱状 γ - Al_2O_3 晶粒组成, 但在与板条层相邻的区域还观察到了大量的等轴晶粒, 如图 5(a) 所示. SAD 分析显示等轴晶粒为 α - Al_2O_3 , 其尺寸在 150~800nm 之间. 文献 [11] 已详细讨论了超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层中这种复合结构的形成机制. 对于超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层, 在平行于基材表面方向上, 可以观察到另外一种等轴晶粒, 如图 5(b) 所示. 与图 5(a) 中的等轴晶粒相比, 其尺寸较小, 绝大多数在 200nm 以下, 同时晶粒之间的界面也较清晰. SAD 分析结果显示, 这种小尺寸的等轴晶粒为 γ - Al_2O_3 , 从而可以推断这种结构来源于组成板条层柱状 γ - Al_2O_3 晶粒

的断面. 与此同时, 超细涂层中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒中可检测到少量的 Ti(见图 5(c)), 这进一步证实了在等离子喷涂过程中, 氧化钛与氧化铝发生了固熔.

3.2 涂层介电性能

等离子喷涂常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层的直流电阻分别为 2×10^9 和 $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. 与常规 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层相比, 增加了一个数量级. 对离子电导来说, 离子两次碰撞之间的平均自由程约为原子间的数量级, 而对于电子电导, 其平均自由程通常 $< 100 \sim 150 \text{ \AA}$ ^[16], 从图 4、5 可以看出, 晶粒尺寸对等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层直流电阻影响不大. Ramachandran 等^[10]报道, 与等离子喷涂氧化铝涂层相比, 等离子喷涂氧化铝-氧化钛的电阻一般较低; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt\%TiO}_2$ 涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40wt\%TiO}_2$ 涂层都已呈现导电特性. 等离子 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层电

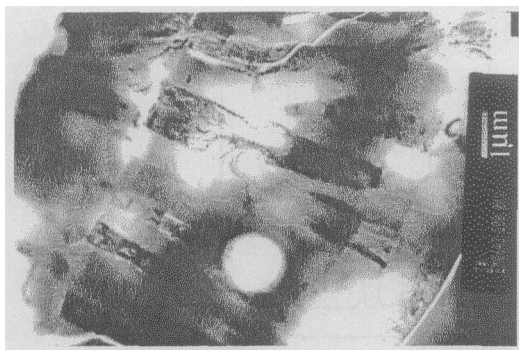


图 4 等离子喷涂常规 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层典型的 TEM 照片

Fig. 4 TEM micrograph of the conventional $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ coating

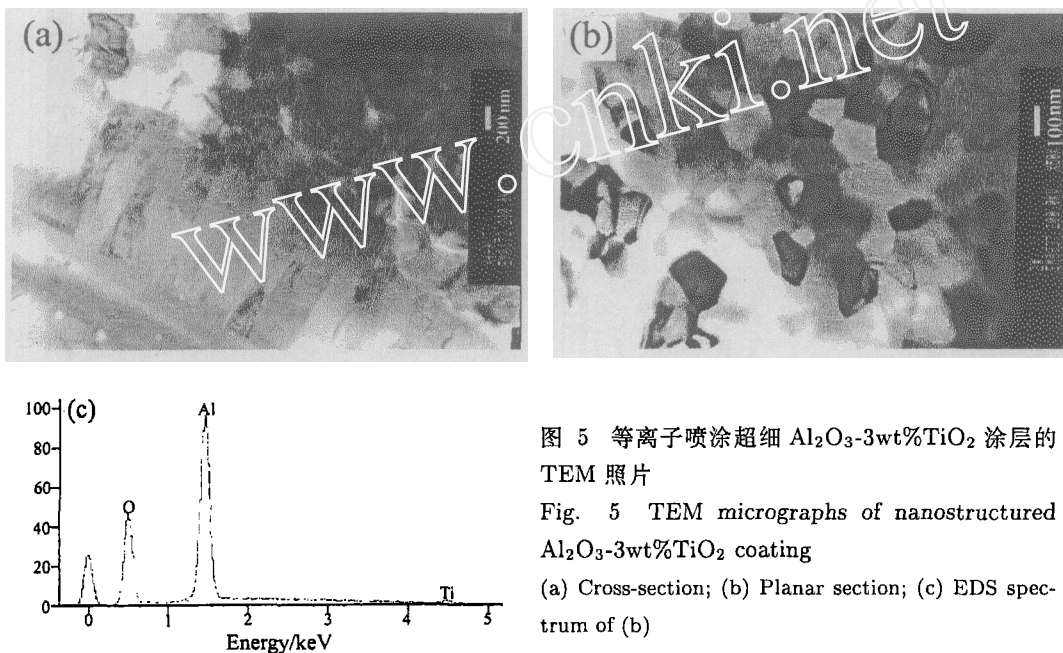


图 5 等离子喷涂超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ coating

(a) Cross-section; (b) Planar section; (c) EDS spectrum of (b)

阻降低与非计量化学比氧化钛形成和氧缺陷的存在有关^[10]. 从上述 XRD 分析得知, 在常规 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层中, 氧化钛主要以非计量化学比氧化钛形式存在 (Ti_2O_3). 而超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层中的氧化钛与氧化铝反应形成固溶体. 因此, 超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层具有较高的直流电阻与其晶相组成有关.

图 6、7 分别给出了等离子喷涂常规和超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层介电常数与测试频率的典型关系曲线. 图 6 表明, 低频下, 超细 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3wt\%TiO}_2$ 涂层的介电常数较常规涂层有明显的降低. 随着频率的增加, 常规和超细涂层的介电常数都逐渐降低, 但常规涂层的下

降速率较大. 在频率为 1MHz 时, 常规和超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层的介电常数几乎没有差别. 常规涂层低的电阻率, 表明其含有较高载流子浓度. 载流子浓度的增加可引起离子跃迁取向效应和空间电荷效应增加. 但离子跃迁极化和空间电荷极化都有弛豫时间, 随着频率的增加, 其对介电常数的贡献越来越小. 因此, 常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层在低频下具有较高的介电常数, 并随着频率的增加, 常规和超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层介电常数的差别减小.

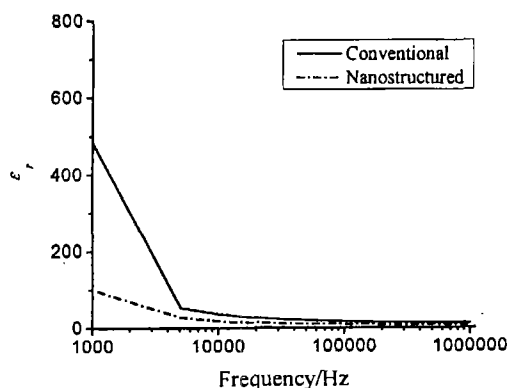


图 6 等离子喷涂氧化铝-3wt% 氧化钛涂层相对介电常数随频率的变化

Fig. 6 Dielectric constant of the as-sprayed Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coatings as a function of frequency

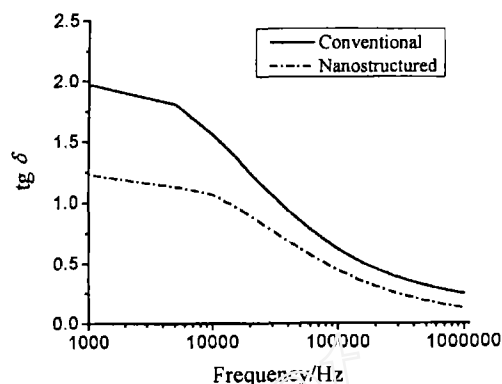


图 7 等离子喷涂氧化铝-3wt% 氧化钛涂层损耗角正切值随频率的变化

Fig. 7 Dielectric loss of the as-sprayed Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coatings as a function of frequency

与介电常数随频率曲线类似, 在相同频率下, 与超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层相比, 常规涂层具有较低的介电损耗 (图 7). 随着频率的增加, 常规和超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层的介电损耗都逐渐下降, 其介电损耗差别亦相应减小. 在低频下氧化铝存在较大的介电损耗与直流漏电流有关, 其特征是随频率的增加而降低^[17,18]. 常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层具有较高的介电损耗亦与其较低电阻率有关.

4 结论

在常规和超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层中, 氧化铝主要以 γ - Al_2O_3 形式存在, 同时含有少量的 α - Al_2O_3 . 在常规涂层中, 氧化钛以非计量化学比 (Ti_2O_3) 的形式存在; 对于超细涂层, 检测不到氧化钛晶相的衍射峰. 常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层呈现典型的板条层结构, 而超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层除了具有板条层外, 还含有大量的等轴 α - Al_2O_3 晶粒, 其尺寸在 150~800nm 之间. 在常规涂层中, 组成板条层的柱状 γ - Al_2O_3 晶粒直径约为 700nm; 而对于超细涂层, 其绝大部分 <200nm. 与常规 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层相比, 超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层具有较高的直流电阻. 随着频率的增加, 常规和超细涂层的介电常数和介电损耗都减小, 但在相同频率下, 超细涂层具有较低的介电常数和介电损耗, 尤其在低频率下. 这说明超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 涂层具有更好的介电绝缘性能.

参考文献

- [1] Lau M L, Jiang H G, Lavernia E J. *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7**: 436.
- [2] Tellkamp V, Lau M L, Fabel A, Lavernia E J. *Nanostruct. Mater.*, 1997, **9**: 489-492.
- [3] Zhu Y, Yukimura K, Ding C, Zhang P. *Thin Solid Films*, 2001, **388**: 277-282.
- [4] He J, Schoenung J M. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **157**: 72-79.
- [5] 陈 煌, 丁传贤 (CHENG Huang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (4): 882-886.
- [6] 祝迎春. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 1999.
- [7] 程旭东, 邓世均, 李志宏. 材料保护, 1999, **32** (4): 31-34.
- [8] Niemi K, Vuoristo P, Mäntylä T. *J. Therm. Spray. Technol.*, 1994, **3**: 199-203.
- [9] Kim H-J, Lee C-H, Kweon Y-G. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **139**: 75-80.
- [10] Ramachandran K, Selvarajan V, Ananthapadmanabhan P V, *et al.* *Thin Solid Films*, 1998, **315**: 144-152.
- [11] Lin X, Zeng Y, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **24** (4): 627-634.
- [12] Chráska P, Dubsy J, *et al.* *J. Therm. Spray. Technol.*, 1992, **1**: 301-306.
- [13] McPherson, R. *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**: 3141-3149.
- [14] Kear, B H, Kalman, Z, *et al.* *J. Therm. Spray Technol.*, 2000, **9**: 483-487.
- [15] Goberman, D, Sohn, *et al.* *Acta. Mater.*, 2002, **50**: 1141-1152.
- [16] W. D. 金格瑞, 等著, 清华无机金属材料教研组译. 陶瓷导论, 1982. 911.
- [17] 赵登涛, 狄国庆, 朱 炎. 材料科学与工程, 2000, **18** (3): 80-83.
- [18] 恽正中, 等. 半导体及薄膜物理. 北京: 国防工业出版社, 1981. 253.

Electrical Properties of Nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 Coating Deposited by Plasma Spraying

LIN Xin-Hua, ZHOU Xia-Ming, HUANG Jing-Qi, DING Chuan-Xian

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

Abstract: Conventional and nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coatings were deposited by plasma spraying with conventional and nanostructured powders, respectively. The phase compositions and microstructure of the as-spraying coatings were characterized by XRD, SEM and TEM. The electrical resistivity, dielectric constant and dielectric loss of coatings were measured. In both conventional and nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coatings, alumina mainly existed in the form of γ - Al_2O_3 with some α - Al_2O_3 . Non-stoichiometric Ti_2O_3 was found in the conventional coating; while in the nanostructured coating, titania reacted with alumina to form solid solution. The conventional Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coating exhibited a typical splat microstructure. For the nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coating, many equiaxed α - Al_2O_3 grains besides splat lamellae were also observed. The size of equiaxed α - Al_2O_3 grains was about 150~800nm. Compared to the conventional Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coating, electrical resistivity of the nanostructured Al_2O_3 -3wt% TiO_2 coating increased. But the nanostructured coating exhibited lower dielectric constant and dielectric loss.

Key words plasma spraying; Al_2O_3 - TiO_2 coating; nanostructure; electrical properties