

大气和低压等离子喷涂氧化铝涂层

Air Plasma and Low Pressure Plasma Sprayed

Alumina Coatings

邓畅光, 邓春明, 刘 敏, 朱晖朝, 周克崧

(广州有色金属研究院 材料表面所, 广州 510651)

DENG Chang-guang, DENG Chun-ming, LIU Min, ZHU Hui-chao,

ZHOU Ke-song (Institute of Material Surface Engineering Technology,

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

摘要: 根据大气 (APS) 和低压等离子喷涂 (LPPS) 的特点, 采用两种不同的高纯氧化铝粉末制备了高纯氧化铝涂层。分别采用 XRD 和 SEM 对两种涂层的相和结构进行了研究, 对涂层的显微硬度和断裂韧性进行了评价, 并对涂层制备工艺和性能的关系进行了分析。结果表明: 低压等离子喷涂制备的高纯氧化铝涂层韧性和致密性明显优于常压喷涂氧化铝涂层。

关键词: 大气等离子喷涂 (APS); 低压等离子喷涂 (LPPS); 氧化铝涂层

中图分类号: TB742 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0048-04

Abstract: Alumina coatings were prepared by Air Plasma Spray (APS) and Low Pressure Plasma Spray (LPPS) process using two pure alumina powders as feedstock respectively. The phases and microstructures for both coatings were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the fracture toughness and microhardness for both coatings was also investigated. The relationship between properties and coating process were analyzed. The results showed that the fracture toughness and density of the LPPS alumina coating excelled than that of APS pure alumina coating.

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

等离子喷涂是以非转移的等离子弧为热源, 喷涂材料以粉末的形式送入焰流中心而获得涂层的一种方法^[1]。等离子体热源温度可高达 10000K, 在材料不解或直接升华的前提下可以熔融任何一种材料, 因此等离子喷涂得到最广泛的应用。氧化物陶瓷具有熔点高的特点, 采用等离子喷涂制备氧化物涂层是非常适合的, 目前已经取得了较大的成功, 广泛作为耐磨、耐蚀和绝缘涂层。这些涂层主要包括氧化铝、氧化铬、氧化锆、氧化铝-氧化钛等陶瓷涂层^[2~4]。然而, 普通等离子喷涂的陶瓷涂层致密度低, 一般在 10% 左右, 需进行封孔处理以提高其性能, 但封孔不能根本提高涂层的性能, 需采用其他工艺以获得质量优良的氧化物涂层^[5]。

低压等离子喷涂 (Low Pressure Plasma Spray, LPPS) 是在大气等离子喷涂 (Air Plasma Spray, APS) 的基础上发展起来的, 由于是在低压氩气惰性气体保护下, 该工艺具有粒子速度高, 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^[1]。LPPS 的

工艺特点决定了采用该工艺可以获得结合强度高、致密的涂层。近来人们提出了采用 LPPS 制备高致密氧化物陶瓷涂层, 以适应环境恶劣条件下对高质量陶瓷涂层的需求^[6]。

氧化铝涂层在电子、半导体行业中有着广泛的应用^[7~9]。如在半导体器件中作为耐 CF_4 , SF_6 , O_2 , Cl_2 等离子溅射的防护层和作为绝缘涂层。前者对涂层的致密度有较高的要求, 因为如果涂层致密度不高, 则在等离子溅射下形成的灰尘有可能沉积在半导体上, 从而使整个半导体成为废品。一般认为, 要求所获得氧化铝涂层的孔隙率在 2% 以下才不会对半导体的产品质量产生明显的影响。后者虽然通过提高厚度增加其耐压性能, 但涂层中的孔隙容易吸附环境中的湿气, 使耐压性能大幅度降低。因此获得高致密度的氧化铝涂层对拓宽其应用有非常重要意义的。

本工作分别采用 APS 和 LPPS 工艺制备高纯氧化铝涂层, 对两种制备工艺获得涂层的相、结构等特性进行对比研究, 并对工艺-性能之间的关系进行分析。

1 实验方法和表征

1.1 粉末

喷涂粉末的粒子尺寸是一个关键的因素,作者前期的研究工作表明,采用传统的 APS 氧化铝粉末(5~40 μm),即使当等离子功率达到 55kW 时,粉末很难充

分熔融,不能有效地在基体上沉积涂层。APS 是采用传统尖锐棱角氧化铝粉,粉末尺寸为 5~40 μm ,其制备工艺为烧结破碎。LPPS 用氧化铝粉末的粒径范围为 10~20 μm ,远小于大气等离子喷涂用粉。采用水解-热解法得到高纯氧化铝,该粉末呈球状。两种粉末的纯度均大于 99.9%,其结构如图 1 所示。

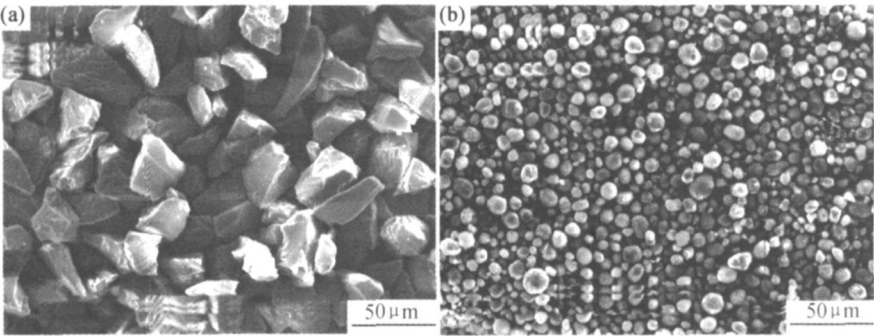


图 1 氧化铝粉末形貌图 (a) 大气等离子喷涂粉末; (b) 低压等离子喷涂粉末
Fig. 1 Morphology for alumina powder (a) APS alumina powder; (b) LPPS alumina powder

1.2 样品制备

以尺寸为 100mm \times 100mm \times 10mm 的普通碳钢作为基体。将基体超声除油后采用 120 $^\circ$ 白刚玉砂进行表面粗化处理,以待后续喷涂。本实验采用的 LPPS 大型设备,装备有双送粉器,喷枪采用德国 GTV 公司生产的 F4 枪。首先将喷涂真空室压力抽至 0.13kPa 以下,然后充入纯氩气达到喷涂所需要的压力。涂层的沉积条件为:真空室压力为 26.3kPa;等离子功率 50kW。为了防止涂层因存在较大的残余应力而产生裂纹或发生剥落,本工作采用水冷装置降低基体的温度,同时采用粘结层过渡,以降低涂层中的应力,同时增加与基体的结合强度。APS 氧化铝涂层的制备采用美国的 7MB 等离子喷涂枪和 GE-1 喷嘴,等离子功率为 42kW。

1.3 涂层表征

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。采用 Leica DM IM R 自带的图象分析软件测试涂层的孔隙率,其中显微照片为扫描电镜下得到。采用 VDMH-5 型显微硬度计测量两种氧化铝涂层的显微硬度,载荷为 2.94N,停留时间为 15s;采用压痕法测量涂层的断裂韧性,载荷分别为 0.245, 0.49, 0.98, 2.94, 4.9N 和 9.8N,停留时间为 15s。

2 结果与讨论

2.1 相分析

氧化铝有十几种晶型,常见的有 α , γ , θ , η 和 δ 等相,而其中只有 α 相为稳定相,其他都为亚稳相。 α - Al_2O_3 具有较高的硬度和介电性能,在高温下具有非常好的稳定性^[10]。等离子喷涂氧化铝涂层中以 α 和 γ - Al_2O_3 为主。图 2 为 APS 和 LPPS 氧化铝粉末和涂层的 XRD 图谱。由图 2 可知,两种粉末均为 α - Al_2O_3

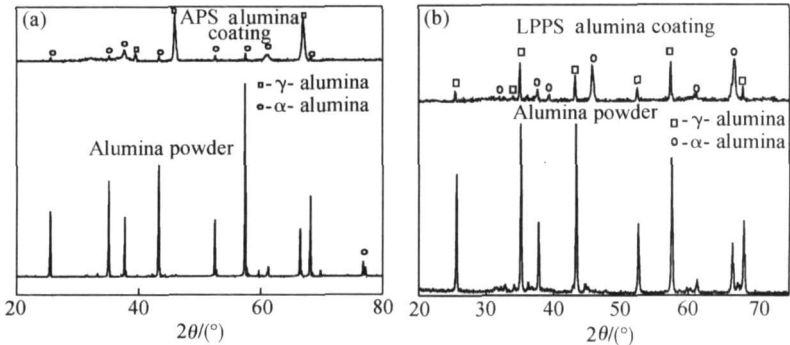


图 2 氧化铝粉末和涂层的 X 衍射图谱 (a) APS; (b) LPPS
Fig. 2 XRD patterns for alumina powders and coatings (a) APS; (b) LPPS

单相,但经不同工艺喷涂后涂层的相含量有明显的不同。经 APS 后, XRD 中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰非常强, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较弱, 这表明涂层中除含少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外主要是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主。而 LPPS 氧化铝涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相均有较强衍射峰, 在涂层中是主要成分。涂层中的相组成与粒子在等离子焰流中的热历史有关。在大气等离子喷涂中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末熔融、急冷后主要形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (除了部分夹杂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 未熔颗粒), 因此 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量也可以用来反映粉末的熔融状态。而在低压等离子喷涂中, 由于是在封闭真空中, 冷却性能较差, 虽然本实验采用了水冷进行冷却, 但由于氧化铝涂层具有较强的隔热性能, 在基体表面连续喷涂多遍后, 涂层仍可以保持非常高的温度(>

500℃)。因此在高温下, 氧化铝粒子的冷却速率降低, 从而形成了与大气等离子喷涂不同的相含量。

2.2 结构分析

图 3 为 APS 和 LPPS 氧化铝涂层的剖面 and 断面 SEM 图。由图 3 可知, APS 氧化铝涂层在较低倍数下可以观察到非常多、大小在十几微米左右的孔隙, 层状结构明显, 层间疏松, 结合性能差; 高倍下可以观察到层间出现明显裂纹。而 LPPS 氧化铝涂层整体非常致密, 在低倍下观察不到明显的层状结构, 高倍下在涂层中出现一定的层状结构, 但层间结合紧密, 结合性能非常好。采用 Leica DMIMR 的图像分析软件测试 APS 和 LPPS 氧化铝涂层的孔隙率分别为 9.2% 和 1.5%。

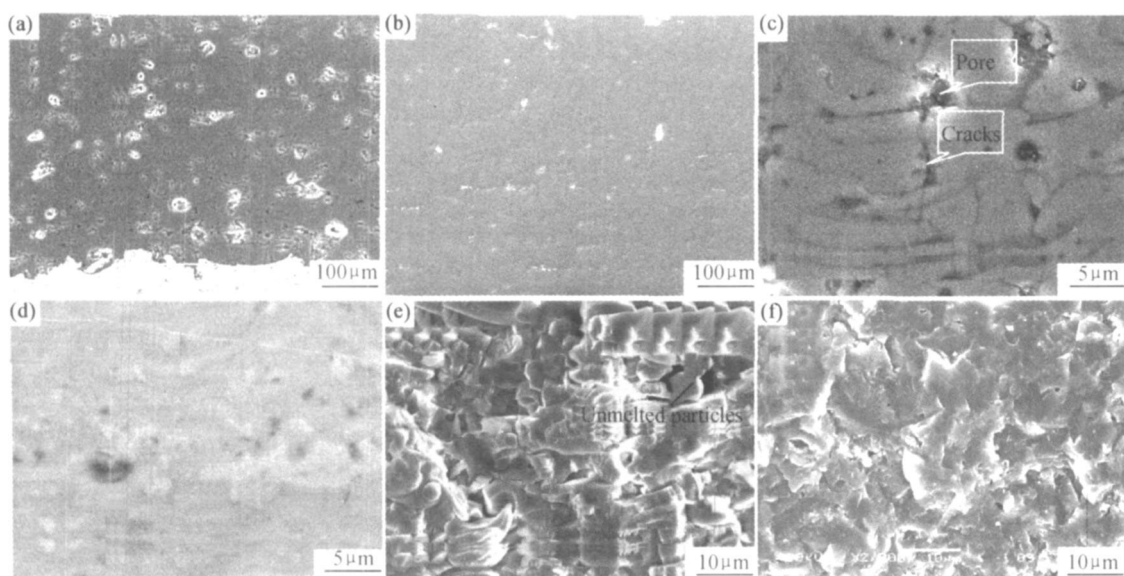


图 3 氧化铝涂层的剖面 and 断面的 SEM 图 (a), (c) APS 氧化铝涂层的剖面图; (e) APS 氧化铝涂层的断面图; (b), (d) LPPS 氧化铝涂层的剖面图; (f) LPPS 氧化铝涂层的断面图

Fig. 3 SEM images for cross section and fracture surface of alumina coatings

(a), (c) cross section of APS alumina coating; (e) fracture surface of APS alumina coating;
(b), (d) cross-section of LPPS alumina coating; (f) fracture surface of LPPS alumina coating

涂层的断口表面也可以发现 APS 氧化铝涂层呈现明显的层状结构, 层厚度约为 6~8μm 左右, 该值即为每遍沉积的涂层厚度, 层间还存在明显的裂纹。此外, 在涂层中发现夹杂着未熔颗粒, 这些区域是粒子结合的薄弱环节, 周边存在许多孔洞。而在低倍数 SEM 下 LPPS 氧化铝涂层中观察不到有层状结构, 粒子之间结合紧密, 涂层整体非常均匀, 除存在个别孔隙外, 涂层非常致密。

与大气等离子喷涂相比, 低压等离子喷涂焰流中的粒子具有更高的速度。一般来说, 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, 粒

子具有较高的速度。以 MgCrAlY 为例^[1], 当压力为 10kPa 时, 焰流速度为 2000m/s, 可使 30μm 的 MgCrAlY 粒子速度超过 300m/s, 因此可以获得致密度达到理论密度的 99% 以上, 而采用大气等离子喷涂制备的涂层致密度只能达到理论值的 90%~95%。然而, 并不是压力越低涂层性能越好。高的粒子运动速度表明粒子在焰流中心停留时间短, 使氧化铝得不到充分熔融。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速度。本课题组已经对不同真空室压力下氧化铝涂层性能进行了研究, 结果表明, 当真空室压力

达到本实验的 26.3 kPa 时, 氧化铝涂层的沉积效率超过 50%, 致密度达到 1.5%。

2.3 性能表征

2.3.1 显微硬度

两种氧化铝涂层的显微硬度如图 4 所示。LPPS 氧化铝涂层的显微硬度达到 900 以上, 而 APS 氧化铝涂层则仅为 800。涂层的显微硬度大小与其致密度有关, 图 4 也说明了 LPPS 氧化铝涂层呈现较高的致密度。

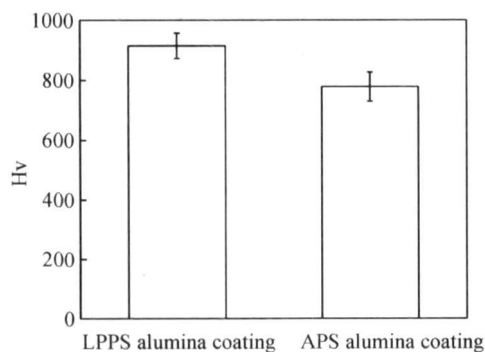


图 4 APS 和 LPPS 氧化铝涂层的显微硬度

Fig. 4 Microhardness for APS and LPPS alumina coatings

2.3.2 断裂韧性

采用压痕法评价涂层的断裂韧性, 即在载荷下根据压痕尖端裂纹的长度计算涂层的断裂韧性。图 5 为不同载荷下涂层的压痕照片。对于 APS 氧化铝涂层, 当载荷为 0.49 N 时涂层中已经出现了裂纹(见图 5a 中箭头), 但是裂纹不是在压痕尖端, 而是在载荷作用下涂层整体坍塌, 这也说明了涂层致密度低。对于 LPPS 氧化铝涂层, 当载荷低于 9.8 N 时, 涂层中均没有裂纹; 而当载荷达到 9.8 N 时, 在压痕尖端才开始出现裂纹。在与基体平行和垂直方向均出现裂纹, 如图 5b 中箭头所示。LPPS 氧化铝涂层的压痕裂纹与通常的热喷涂涂层的压痕不同, 而与烧结氧化铝材料的压痕裂纹相似, 这表明 LPPS 氧化铝涂层呈现一定的宏观均匀性, 而不是传统热喷涂涂层的层状结构, 这与前面涂层结构分析的结论一致。

由于 APS 氧化铝涂层在压痕端部没有裂纹, 只是涂层整体塌陷, 不能采用压痕法得到涂层的断裂韧性。LPPS 氧化铝涂层均匀, 可以通过 Evans 和 Wilshaw(简称为 EW) 公式得到, 其表达式如下式所示^[11]:

$$K_{IC} = 0.079 \frac{P}{a^{3/2}} \log \frac{4.5a}{c} \quad (1)$$

式中: P 为载荷 (mN); a 为压痕半对角线均值 (μm); c 为从压痕中心到裂纹末端的距离 (μm)。

根据式(1)计算得到 LPPS 氧化铝涂层的断裂韧性

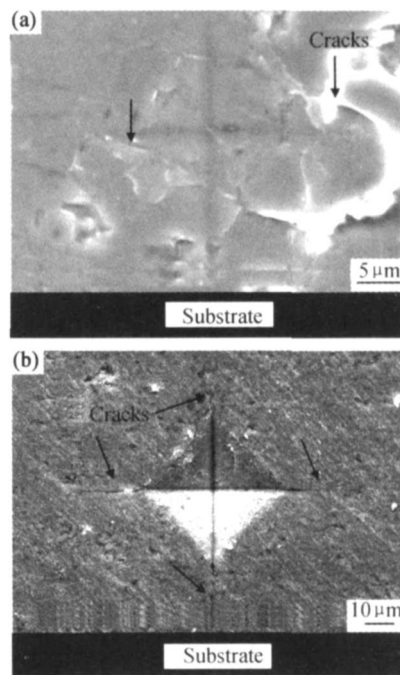


图 5 APS 和 LPPS 氧化铝涂层的压痕

(a) APS 氧化铝涂层, 载荷为 0.49 N;

(b) LPPS 氧化铝涂层, 载荷为 9.8 N

Fig. 5 Indentations of APS and LPPS alumina coatings

(a) APS alumina coating indented at load of 0.49 N;

(b) LPPS alumina coating indented at load of 9.8 N

度为 $1.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 其值比烧结氧化铝陶瓷的断裂韧性低 ($3.59 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[12]。

3 结论

(1) 采用不同的粉末, 用大气等离子和低压等离子喷涂制备了高纯氧化铝涂层。涂层的相分析表明: 在大气等离子喷涂中是以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主, 其中包含少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而低压等离子喷涂是 α 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均为主要晶相。涂层中的相含量与粒子的热历史有关。

(2) 大气等离子喷涂氧化铝涂层呈明显的层状结构, 涂层比较疏松, 其孔隙率将近 10%, 显微硬度低于 800; 而低压等离子喷涂氧化铝涂层致密, 层状结构不明显, 孔隙率低于 2%, 其显微硬度达到 900 以上。低压等离子喷涂中氧化铝粒子具有较高的运动速度是获得致密涂层的主要原因。

(3) 大气等离子喷涂氧化铝涂层在 0.49 N 载荷下涂层即整体塌陷; 而低压等离子喷涂氧化铝涂层在载荷达到 9.8 N 时涂层才出现开裂, 其开裂情况与烧结材料类似, 计算得到涂层的断裂韧性为 $1.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

(下转第 56 页)

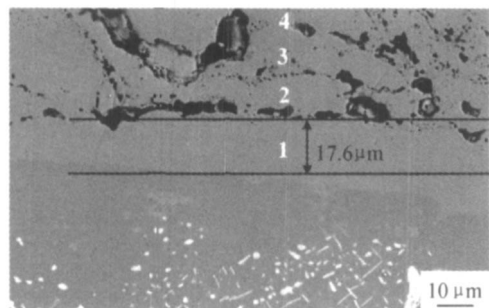


图 6 标记位置与扩散层/涂层界面的距离

Fig. 6 The interval between signing place and diffusing layer/coating

3 结论

(1) 在 IC6SX 合金上涂覆 NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 梯度涂层, 使 IC6 合金的抗氧化性能得到明显的改善。

(2) 1100℃氧化后, 氧化涂层表面形成了致密的内外两层氧化膜, 外层主要由氧化物 NiAl_2O_4 及少量的 Cr_2O_3 组成; 内层主要由氧化物 Al_2O_3 组成。

(3) NiCoCrAlYSi/NiCoCrAlY 梯度涂层有效控制了 IC6SX 基体中元素 Mo 的扩散, 阻止了 Mo 元素

形成氧化物, 极大提高了 IC6SX 合金的抗氧化性能。

参考文献

- [1] 韩雅芳, 纪燕玲, 廖鸿. Ni_3Al 基合金 IC6 的 NiCrAlY (Si) 包覆型涂层研究[J]. 材料工程, 2000, (5): 3-6.
- [2] XIAO Cheng-bo, HAN Ya-fang, LI Shu-su, et al. Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of a directionally solidified Ni_3Al base alloy IC6A [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(4): 656-658.
- [3] 宋尽霞, 李树索, 肖程波, 等. IC6 合金 NiCoCrAlY 涂层在制造过程中的修复研究[J]. 材料工程, 2002, (7): 20-23.
- [4] 李树索, 肖程波, 宋尽霞, 等. 适用于 Ni_3Al 基合金 IC6 的 NiCoCrAlY 涂层研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 11(4): 364-366.
- [5] 苏喜孔, 李树索, 韩雅芳, 等. Ni_3Al 基合金 IC6 的防护涂层研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 5-9.
- [6] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
- [7] 李美桂. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [8] HB5258-2000, 钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法[S].

收稿日期: 2007-11-12; 修订日期: 2008-01-12

作者简介: 刘旭(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事梯度涂层对 Ni_3Al 基单晶高温合金 IC6SX 组织与性能研究. 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095). E-mail: liuxu_19831105@163.com

(上接第 51 页)

参考文献

- [1] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 翟长生, 巫瑞智, 王海军, 等. HEPJet 等离子喷涂 Al_2O_3 性能试验研究[J]. 材料工程, 2004, (12): 47-50, 55.
- [3] GIOVANNI BOLELLI, VALERIA CANNILLO, LUCA LUSVARGHI, et al. Wear behavior of thermally sprayed ceramic oxide coatings[J]. Wear, 2006, 261(11-12): 1298-1315.
- [4] 张昱, 武颖娜, 梁勇, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 与 ZrO_2 复合热障涂层的高温性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(9): 756-760.
- [5] CHARLES W M. Electrical breakdown of thermal spray alumina ceramic applied to AlSiC baseplates used in power module packaging[D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [6] OUYANG J H, SASAKI S. Tribological characteristics of low-pressure plasma-sprayed Al_2O_3 coating from room temperature to 800℃[J]. Tribology International, 2005, 38(1): 49-57.
- [7] GORDON. Substrate coating and semiconductor processing method of improving uniformity of liquid deposition[P]. USA Patent: 6,555,276, 2003-04-29.

- [8] KITAMURA J, IBE H, MIZUNO H, et al. Erosion properties of plasma sprayed ceramic coatings against process plasma in semiconductor production equipment [A]. Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions [C]. Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 2007.
- [9] EDDY BASS, ROBERT WRIGHT. Modeling semiconductor factories for equipment and cycle time reduction opportunity[EB/OL]. http://www.future-fab.com/content/PDF/f24_current_issue.pdf, 2008-01.
- [10] 刘勇, 陈晓银. 氧化铝热稳定性的研究进展[J]. 化学通报, 2001, (2): 65-70.
- [11] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids. Pt. 1. observations, analysis and implications [J]. Acta Metall, 1976, 24(10): 939-956.
- [12] 李喜坤, 修稚萌, 孙旭东, 等. 常压烧结制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$ 复合陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11): 1069-1074.

收稿日期: 2007-11-09; 修订日期: 2008-01-22

作者简介: 邓畅光(1970—), 男, 硕士, 高级工程师, 从事表面工程方面的研究工作, 联系地址: 广州市天河区长兴路 363 号广州有色金属研究院材料表面所(510651). E-mail: dcg@163.com