

# 基于 YSZ 液料的液流/雾化等离子熔射射流形态及微观组织研究

Jet Morphology and Microstructure of Liquid Stream/  
Atomization Plasma Spraying Based on YSZ Suspension

符友恒<sup>1</sup>, 张海鸥<sup>2</sup>, 芮道满<sup>2</sup>, 王桂兰<sup>1</sup>

(1 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2 华中科技大学 数字制造装备与技术国家重点实验室, 武汉 430074)

FU You-heng<sup>1</sup>, ZHANG Hai-ou<sup>2</sup>, RUI Dao-man<sup>2</sup>, WANG Gui-lan<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2 State Key Lab of Digital Manufacturing Equipment & Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**摘要:** 采用 8% (摩尔分数)YSZ 粉末( $d_{50}=700\text{ nm}$ )配置熔射悬浮液料,比较了送料气压、熔射功率对液流和雾化等离子射流形态特征的影响。利用 SEM 对制备涂层的微观组织进行表征,结果表明:雾化较液流液料输送方式制备涂层组织结构更致密,两种液料输送方式下熔射距离的增加均导致部分熔融粒子增多,其有助于形成孔隙结构。基于雾化送料制备了厚度为  $30\mu\text{m}$ ,孔隙率为 1.5% 的精细结构 YSZ 涂层,可用于固体氧化物燃料电池的电解质层。

**关键词:** 液流;雾化;液料等离子熔射;精细结构

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.03.003

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)03-0012-06

**Abstract:** 8% (mole fraction) YSZ powder ( $d_{50}=700\text{ nm}$ ) was used for suspension. A comparative study was conducted on the influence of different injection pressure and plasma power on the plasma jet morphologic characteristic with liquid stream/atomization injection. The microstructures of prepared coating was characterized by SEM method. The results show that more compact layers are obtained with atomization injection compared with liquid stream injection. As the spraying distance increases, more semi-melted particles are observed for both injection methods, which are beneficial for forming pore structure. Finely structured YSZ layers with  $30\mu\text{m}$  thickness and 1.5% porosity are fabricated by atomization injection, which can be used as electrolyte layer of solid oxide fuel cell.

**Key words:** liquid stream; atomization; suspension plasma spraying; fine structure

等离子熔射技术常用于热障涂层、生物涂层和耐磨、耐腐蚀涂层的制备,具有成形涂层质量可控、材料适应性广等特点<sup>[1]</sup>。传统大气等离子熔射采用气体携带粉末的送料方式,输送粉末的粒度在  $10\sim 100\mu\text{m}$ ,对于亚微米或纳米粒度的粉末难以直接采用此送料方式<sup>[2,3]</sup>。液料等离子熔射是 20 世纪 90 年代产生的技术,它采用亚微米或纳米尺度的粉末为熔射材料,通过物理和化学分散手段将粉末均匀分散在溶剂中配置成有一定固体含量的悬浮液料,然后将液料以液流或雾化方式注入等离子射流中制备涂层<sup>[4-7]</sup>。

由于液料等离子熔射在制备精细或纳米结构涂层方面的优势,近年来一直是国内外研究的热点。夏卫

生等<sup>[8]</sup>和许艳华等<sup>[9]</sup>比较了大气与液料等离子熔射制备 YSZ 涂层的微观组织特点。Rampon 等<sup>[10]</sup>研究了液料的特性对雾化液滴尺寸分布的影响, Fauchais 等<sup>[11]</sup>和 Pawlowski 等<sup>[12]</sup>研究了液料在等离子射流中的物理、化学过程及涂层成形的机理, Waldbillig 等<sup>[13]</sup>采用液料等离子熔射制备了厚度约为  $60\mu\text{m}$  精细结构的 YSZ 涂层用于固体氧化物燃料电池的电解质,但不同液料输送方式及工艺参数对等离子射流形态特征及成形组织影响的报道仍不全面,需要进行深入的表征。为此,本工作分析了两种液料输送方式下的送料气压和熔射功率对射流形态的影响,研究不同液料输送方式及熔射距离下制备涂层的微观组织,为依据应

用功能需求制备精细的多孔隙或致密结构涂层提供技术基础。

## 1 实验研究

### 1.1 悬浮液料的配置

熔射材料为 8% (摩尔分数) YSZ 粉末 ( $d_{50} = 700\text{nm}$ )。分散介质为蒸馏水,分散剂为聚丙烯酸 (PAA)。悬浮液的配置过程为:首先,按悬浮液中 YSZ 质量分数为 20% 称取粉末并与分散介质混合;其次,量取占 YSZ 质量分数为 0.39% 的 PAA 加入混合液中,使用氨水调节混合液的 pH 为 10;最后使用球磨机球磨分散 2h。

### 1.2 实验条件及方法

等离子熔射系统电源为 GP-80 型,喷枪安装在 motoman UP20 型六自由度机器人末端。液料输送系统如图 1,液料输送喷嘴孔径为  $300\mu\text{m}$ ,容器罐 1 中装有悬浮液料,容器罐 2 中装有洁净水,用于熔射完成后对管路的清洗。流量调节阀 1 用于液流/雾化输送方式的切换,其开启提供雾化气实现液料的雾化输送,关闭实现液料的液流输送。流量调节阀 2 用于调节送料气流量以改变液料输送的流量和速度。

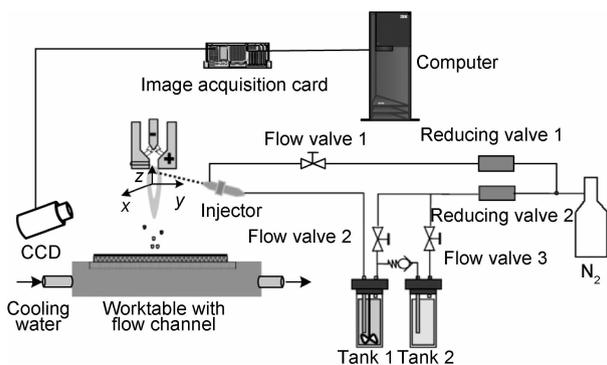


图 1 液料等离子熔射送料及图像采集系统原理图

Fig. 1 Sketch of suspension injection and image collection system for suspension plasma spraying

等离子射流形态由 CCD 视觉系统采集,系统包括工业计算机、图像采集卡、CCD 摄像机和窄带复合滤光镜。CCD 摄像机镜头朝向等离子射流轴线与液料射流轴线所在平面法线方向,采集的图像数据经采集卡传输至计算机。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 熔射功率对不同液料注射射流形态的影响

如图 2~4 所示,研究了无液料、液流和雾化方式液料注射时熔射功率从 20kW 增大到 35kW 时的等离子射流形态。无液料注射时等离子射流高温区呈对称倒锥状,随着等离子熔射功率的提高,等离子射流长度增长,最大宽度呈微小变化。如图 3 所示,液流方式液料注射后产生了温度下降区 A<sub>1</sub> 和粒子飞行区 A<sub>2</sub>,液料注射点下方沿射流方向亮度变暗 (A<sub>1</sub> 区域),说明液料的注射导致该区域温度降低并使等离子射流高温区呈非轴对称倒锥状,但高温区形态的变化对粒子飞行轨迹干扰较小,由粒子飞行区 A<sub>2</sub> 形态可知粒子主要沿等离子射流方向运动。雾化方式液料注射后对等离子射流产生较大扰动,等离子射流由狭长形变为椭球形。

利用 Image J 软件以相同阈值提取等离子射流高温区域轮廓并分别测量其水平与垂直方向像素最大距离。如图 2(a),等离子射流形态特征值  $\lambda$  以垂直最大距离  $L$  与水平  $W$  最大距离的比值表征。对图 2~4 各工艺条件的射流均取 5 幅图像,计算其平均特征值并拟合得曲线图 5。

在有和无液料注射时,等离子射流特征值  $\lambda$  均随功率提高而增大,由于功率提高使等离子射流具有更大的动能和热能,从而狭长度增加,因此,  $\lambda$  值可反映等离子射流的能量及刚度。液流液料注射的  $\lambda$  值曲线位于无液料注射的下方,主要由于注射液滴的蒸发带走部分等离子射流能量导致其温度下降。Xu 等<sup>[14]</sup>的

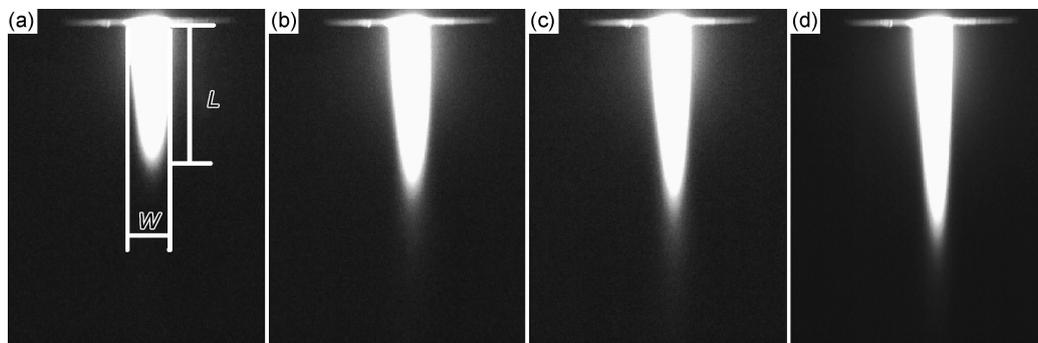


图 2 无液料注射时不同熔射功率下的射流形态 (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

Fig. 2 Plasma jet morphology without suspension injection at different plasma powers (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

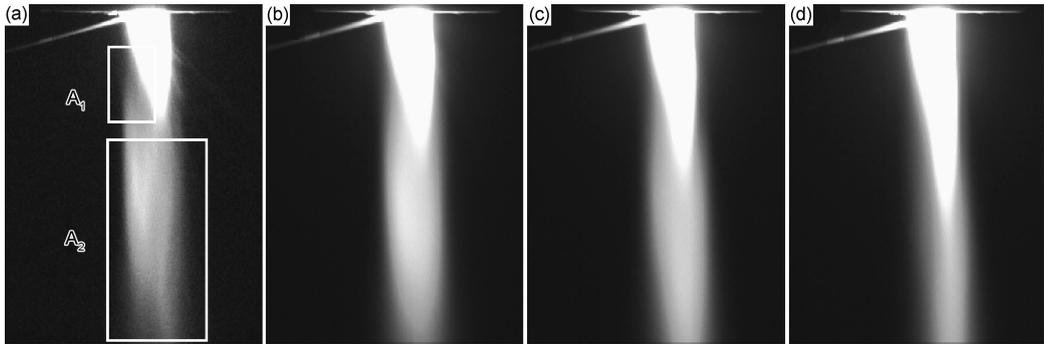


图3 液流液料注射时不同熔射功率下的射流形态 (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

Fig. 3 Liquid stream injected plasma jet morphology at different plasma powers (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

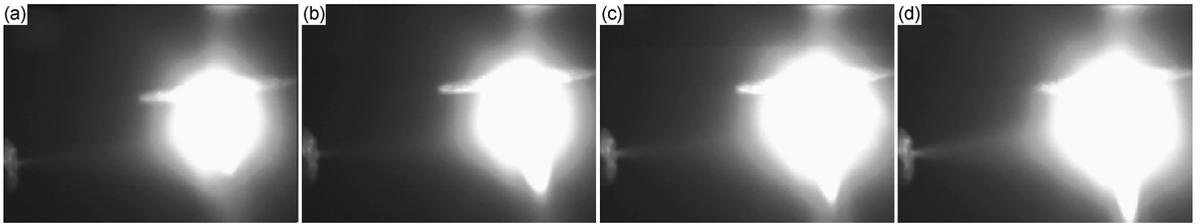


图4 雾化液料注射时不同熔射功率下的射流形态 (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

Fig. 4 Atomization suspension injected plasma jet morphology at different plasma powers (a)20kW;(b)25kW;(c)30kW;(d)35kW

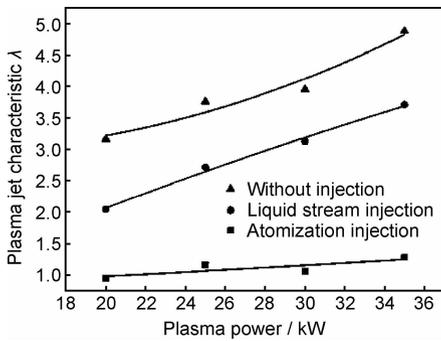


图5 不同液料输送方式下等离子射流特征

Fig. 5 Plasma jet morphologic characteristic with different suspension injection method

研究表明用于熔射材料输送的气体流量增大将带走等离子射流更多能量,同时将压缩等离子射流长度及干扰其稳定性。雾化液料注射时在送料、雾化气体的冷却及液滴蒸发作用下带走等离子射流更多能量,导致其 $\lambda$ 值曲线位于最下方。

## 2.2 送料气压对射流形态的影响

实验研究了液流/雾化送料在不同送料气压下的等离子射流形态,主要参数如表1。

表1 液流/雾化液料输送参数

Table 1 Parameters of liquid stream/atomization injection

Injection method	Plasma power/kW	Plasma gas (Ar/N <sub>2</sub> )/(L · min <sup>-1</sup> )	Atomization pressure/MPa	Injection pressure/MPa
Liquid stream	30	16.7/6.8	0.1	0.2,0.3,0.4
Atomization			0.2	0.2,0.3,0.4

图6(a)~(c)为液流液料输送方式,在送料气压0.2MPa时,液料的动量不够,难以完全送入等离子射流的中心,部分液料在注射侧边缘雾化;在气压0.4MPa时部分液滴因动量过大而“穿透”等离子射流。送料气压过大或过小将产生未进入等离子射流高温区的液料,这将降低液料的利用率,液滴落到基体上,可使涂层的局部骤冷导致裂纹或剥落;在气压0.3MPa时,液料完全进入等离子射流高温区,实现了液料的理想输送,可使液料充分加热熔融。

在图6(d)~(f)为雾化液料输送方式,喷嘴出口处雾化的液料呈锥状,随着送料气压增大,液料的雾化锥角增大,过大锥角将使液料喷射范围超过等离子射流高温区域,同时部分液滴因动量过大而“穿透”等离子射流,如图6(f)。由图2(a)~(c)知等离子射流高温区呈倒锥状,为了保证雾化液料完全进入等离子射流高温区建立了如图7的几何约束模型,等离子射流高温区和雾化液料简化为锥角为 $\theta_1$ 和 $\theta_2$ 的圆锥,等离子射流高温区长度为 $L$ ,参数 $\theta_1$ , $\theta_2$ 及 $L$ 可由射流形态分析得到。雾化喷嘴与等离子喷枪的径向和轴向距离分别为 $a_1$ 和 $a_2$ ,雾化送料参数应满足以下约束表达式:

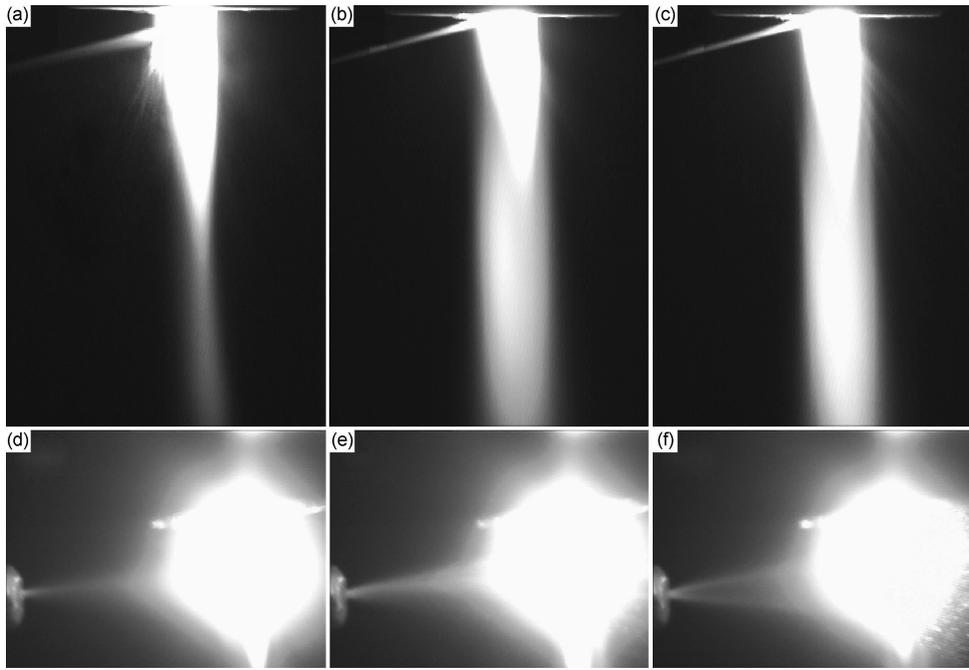


图 6 不同送料/雾化气压下的液流和雾化等离子射流形态

(a)0.1/0.2MPa; (b)0.1/0.3MPa; (c)0.1/0.4MPa; (d)0.2/0.2MPa; (e)0.2/0.3MPa; (f)0.2/0.4MPa

Fig. 6 Plasma jet morphology of liquid stream and atomization injection at different atomization /injection pressure

(a)0.1/0.2MPa; (b)0.1/0.3MPa; (c)0.1/0.4MPa; (d)0.2/0.2MPa; (e)0.2/0.3MPa; (f)0.2/0.4MPa

$$a_1 \tan \frac{\theta_2}{2} \leq \min(r_2, a_2) \quad (1)$$

$$r_2 = (L - a_2) \sin \frac{\theta_1}{2} \quad (2)$$

由(1),(2)式得:

$$\theta_2 \leq 2 \arctan \left\{ \frac{\min \left[ (L - a_2) \sin \frac{\theta_1}{2}, a_2 \right]}{a_1} \right\} \quad (3)$$

由于送料气压与  $\theta_2$  关联,因此,表达式(3)为结合等离子射流形态和喷嘴安装位置选择送料气压提供依据。例如,当熔射功率 30kW,喷嘴安装位置  $a_1 = 15\text{mm}$ ,  $a_2 = 10\text{mm}$  时,对射流形态分析知  $L = 25\text{mm}$ ,  $\theta_1 = 18.2^\circ$ ,代入(3)式计算得液料雾化锥角  $\theta_2$  需小于  $9.0^\circ$ ,送料气压选择 0.2MPa。

### 2.3 液料输送方式对涂层质量的影响

由 2.2 节研究得到的合适的液料输送条件,研究了不同熔射距离下的液流、雾化液料输送方式对 YSZ 涂层的成形质量的影响,采用单晶硅片为基体,表面打毛处理,熔射主要工艺参数如表 2。

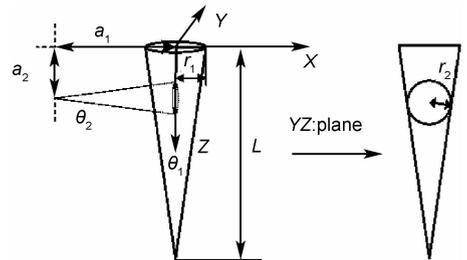


图 7 雾化液料注射方式的几何约束模型

Fig. 7 Geometric constraint model for atomization injection

采用 Sirion 200 型场发射扫描电镜对制备涂层的截面形貌进行分析。图 8(a-1),(a-2)分别为熔射距离 50mm 时液流和雾化方式制备涂层的 SEM 照片,两者均呈精细致密的结构,未出现贯穿孔。图 8 的 A 区域和 C 区域均有柱状晶组织析出,说明在该熔射功率下液流和雾化方式下液料携带的粉末均经历了充分熔融并在沉积基体后产生了再结晶过程。柱状晶生长方向沿层片体厚度方向,章桥新等<sup>[15]</sup>和朱海云等<sup>[16]</sup>认为在靠近基体或下表面粒子一侧过冷度比较大,促

表 2 液流/雾化液料等离子熔射制备 YSZ 涂层工艺参数

Table 2 Parameters of liquid stream/atomization suspension plasma spraying YSZ coatings

Injection method	Plasma power/kW	Plasma gas(Ar/N <sub>2</sub> )/ (L · min <sup>-1</sup> )	Torch speed/(mm · s <sup>-1</sup> )	Spraying distance/mm	Injection/Atomization pressure/MPa
Liquid stream	30	16.7/6.8	350	50,60	0.3/0.1
Atomization					0.2/0.2

使形成细小的等轴晶胚。由于粒子与空气接触部分具有更大的过冷度,结晶潜热释放远小于热量散失,结晶前沿形成较大的负温度梯度,促使晶胚朝着外向的方向迅速长大形成柱状晶。A区域的层片体间的机械结合存在间隙,约束了柱状晶沿该方向的长大,柱状晶沿生长方向尺寸为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 。图8(a-1)涂层中存在的微裂纹和孔洞较图8(a-2)中增多,孔洞呈椭圆形,最大孔径约为 $1.5\mu\text{m}$ ,裂纹没有明显的方向性。图8(b-1),(b-2)分别为熔射距离60mm时液流和雾化方式制备涂层的SEM照片,与熔射距离为50mm时对应液

料输送方式下制备涂层相比,其组织结构更疏松,具有更多微小孔隙,涂层中呈球形的部分熔融颗粒增多,如图8中的B和D区域。部分熔融颗粒产生是由于熔射距离的增加使微小熔融粒子凝固产生的。利用图像分析法分析图8(a-1),(b-1),(a-2)和(b-2)的孔隙率分别为3.4%,8.7%,1.5%和4.2%,上述结果表明液料等离子熔射距离对组织孔隙影响明显,相同送料方式下,随着熔射距离增加,部分熔融粒子增多有助于形成孔隙结构。在相同熔射距离下,雾化较液流液料输送方式制备的涂层组织更致密。

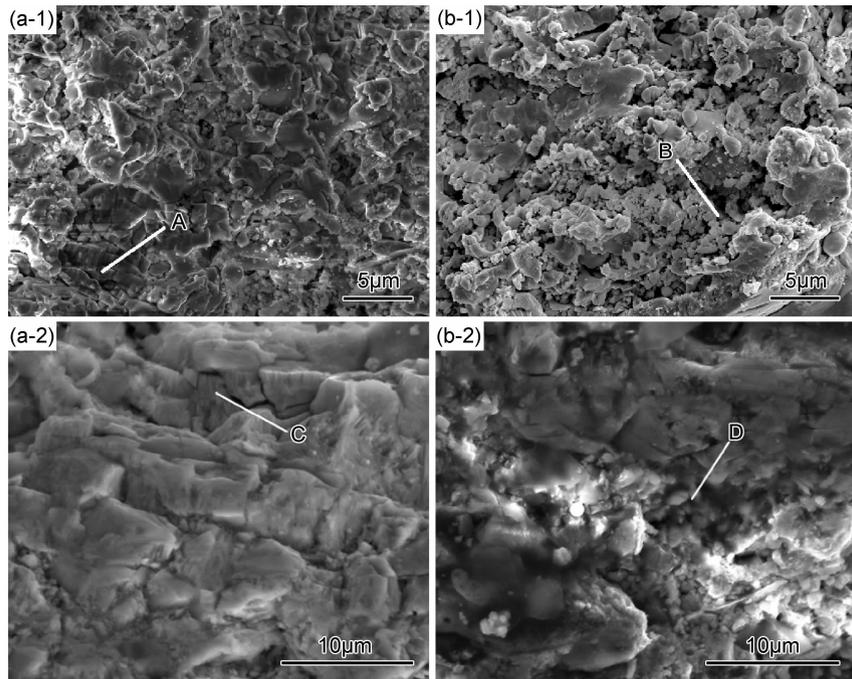


图8 液流(1)和雾化(2)送料在不同熔射距离制备涂层截面的照片 (a)50mm;(b)60mm

Fig. 8 Cross-section micrographs of liquid stream(1) and atomization(2) suspension plasma sprayed coatings in different spraying distance (a)50mm;(b)60mm

### 3 结论

(1)随着熔射功率从20kW增加到35kW,有和无液料注射的射流特征值均增加。液流方式液料注射使等离子射流注射侧局部温度下降,等离子射流形态由对称倒锥形转变为非对称倒锥形,但未对粒子运动产生明显干扰,等离子射流尾部形态表明粒子主要沿轴向运动。

(2)液流方式时送料气压过低和过高分别产生液料在等离子射流边缘雾化和液料穿透等离子射流现象,由此产生的未经加热粒子将不利于致密涂层的形成。雾化方式时的送料气压增大,液料雾化锥角增大导致部分液料无法进入等离子射流高温区,建立的雾化液料输送几何模型为结合等离子射流形态和雾化喷嘴安装位置选择送料气压提供依据。

(3)液料熔射制备涂层组织存在呈球形的部分熔融颗粒、完全熔融及柱状晶结构,柱状晶沿层片体厚度方向生长,层片体间的机械结合存在间隙,约束了柱状晶沿该方向的长大,柱状晶沿生长方向尺寸为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

(4)雾化较液流液料输送方式制备涂层组织更致密,雾化和液流方式在熔射距离为50mm时成形涂层的孔隙率分别为1.5%和3.4%;在熔射距离为60mm时孔隙率分别为4.2%和8.7%。不同液料输送方式下熔射距离增加均导致涂层中部分熔融粒子增多,其有助于形成孔隙区域。

### 参考文献

[1] 汪刘应,王汉功.多功能微弧等离子喷涂技术与应用[M].北京:

- 科学出版社, 2010.
- WANG Liu-ying, WANG Han-gong. Multi-Function Micro-Plasma Spraying Technology and Application [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [2] VAßEN R, KAßNER H, MAUER G, et al. Suspension plasma spraying: process characteristics and applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1-2): 219-225.
- [3] BACCIOCHINI A, MONTAVON G, ILAVSKY J, et al. Porous architecture of SPS thick YSZ coatings structured at the nanometer scale[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1-2): 198-206.
- [4] FAZILLEAU J, DELBOS C, RAT V, et al. Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: suspension injection and behavior[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26: 371-391.
- [5] TOMASZEK R, PAWLOWSKI L, GENGEMBRE L, et al. Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16): 7432-7440.
- [6] KASSNER H, SIEGERT R, HATHIRAMANI D, et al. Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 115-123.
- [7] RUI D M, ZHANG H O, WANG G L, et al. Fabrication of finely structured silicon-supported SOFC with anode deposited by multi-phase plasma spraying[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212: 2193-2199.
- [8] 夏卫生, 张海鸥, 王桂兰, 等. 固体氧化物燃料电池核心部件的液料等离子熔射制备工艺[J]. 功能材料, 2008, 39(9): 1552-1554.
- XIA Wei-sheng, ZHANG Hai-ou, WANG Gui-lan, et al. Fabrication technology for core parts of solid oxide fuel cell by suspension plasma spraying[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(9): 1552-1554.
- [9] 许艳华, 李强. 悬浮液等离子喷涂与常规等离子喷涂纳米结构陶瓷涂层的研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 51-56.
- XU Yan-hua, LI Qiang. Research on nanostructured ceramic coatings by suspension plasma spraying and conventional plasma spraying[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(1): 51-56.
- [10] RAMPON R, FILIATRE C, BERTRAND G. Suspension plasma spraying of YPSZ coatings: suspension atomization and injection[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 105-114.
- [11] FAUCHAIS P, MONTAVON G. Latest developments in suspension and liquid precursor thermal spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1-2): 226-239.
- [12] PAWLOWSKI L. Suspension and solution thermal spray coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203: 2807-2829.
- [13] WALDBILLIG D, KESLER O. Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 320-329.
- [14] XU J P, FANG J C, LI Z G. Plasma jet imaging by CCD technology in rapid molding manufacturing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129: 250-254.
- [15] 章桥新, 王晓辉, 张亮, 等. 等离子喷涂纳米  $ZrO_2$  8%  $Y_2O_3$  涂层的结构及性能[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 52-55.
- ZHANG Qiao-xin, WANG Xiao-hui, ZHANG Liang. The structure and properties of nanometer  $ZrO_2$  8%  $Y_2O_3$  coating by plasma spraying[J]. Materials Protection, 2009, 42(1): 52-55.
- [16] 朱海云, 孙宏飞, 李业超, 等. 等离子喷涂纳米陶瓷涂层的显微组织及结构分析[J]. 材料保护, 2009, 42(4): 51-53.
- ZHU Hai-yun, SUN Hong-fei, LI Ye-chao. The microstructural and structural analysis of nanostructured ceramic coatings by plasma spraying[J]. Materials Protection, 2009, 42(4): 51-53.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175203)

收稿日期: 2013-04-07; 修订日期: 2014-11-15

通讯作者: 张海鸥(1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新材料加工与模具制造技术, 高能束增材制造的 CAD/CAE/CAM 及装备, 联系地址: 武汉市华中科技大学先进制造大楼(430074), E-mail: zholab@mail.hust.edu.cn