

前驱体溶液等离子喷涂参数对涂层形貌的影响 及沉积行为机理研究

王瑞^{a,b}, 叶福兴^{a,b,c}, 段佳昊^{a,c}

(天津大学 a.材料科学与工程学院 b.先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室
c.天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘要: **目的** 对不同喷涂工艺参数下涂层的相结构、显微形貌进行研究, 确定优化的喷涂工艺参数, 讨论分析涂层的沉积行为机理。 **方法** 采用前驱体溶液等离子喷涂 (SPPS) 的方法制备纳米 Yb_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YbSZ) 涂层。在传统等离子喷涂的基础上, 增加液料雾化装置, 雾化喷嘴将溶液雾化后直接注入到等离子弧中, 通过控制喷涂距离及喷涂功率, 研究了涂层相结构、结晶度、晶粒尺寸以及显微形貌的变化趋势, 并且结合显微形貌讨论了沉积机理。 **结果** 涂层呈现团聚大颗粒、纳米级粒子、大小均匀的孔隙三种显微形貌, 大颗粒之间呈堆积形态。当喷涂功率为 30 kW 时, 涂层呈现 m- ZrO_2 , 平均晶粒尺寸达 669 nm。随着喷涂距离、喷涂功率的增加, 样品中检测到单一的 t- ZrO_2 相, 而且纳米尺寸颗粒的数量大大增加, 孔径变小。随着喷涂距离由 60 mm 增加到 100 mm, 平均晶粒尺寸先由 429 nm 减小到 177 nm, 随后又增加到 319 nm。 **结论** 喷涂参数影响晶粒的结晶度、晶粒尺寸以及涂层的显微形貌, 低功率下得到的涂层存在糊状未结晶组织。增大喷涂功率, 可以有效增大结晶度和晶粒尺寸; 随着喷涂距离的增大, 晶粒尺寸先减小后增大。雾化液滴在等离子火焰中一般要经历浓缩、饱和、固化、析晶形核长大、粒子重熔扁平化的历程, 喷涂功率越高, 经历温区越高, 液滴演变就越充分, 通过优化工艺参数可以得到不同结构性能的功能涂层。

关键词: 前驱体溶液等离子喷涂; YbSZ; 等离子焰流; 喷涂参数; 显微形貌; 沉积行为

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0055-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.008

Influence of Solution Precursor Plasma Spraying Parameters on Coating Morphology and Mechanism of Coating Deposition Behavior

WANG Rui^{a,b}, YE Fu-xing^{a,b,c}, DUAN Jia-hao^{a,c}

(a.School of Materials Science and Engineering, b.Key Lab of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, c. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the optimal spraying process parameters and analyze the mechanism of coatings deposition behavior by studying phase structure and microstructure of the coatings with different spraying process parameters. Nano- Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 (YbSZ) coating was prepared by solution precursor plasma spraying (SPPS). On the basis of tradi-

收稿日期: 2018-10-18; 修订日期: 2018-12-12

Received: 2018-10-18; Revised: 2018-12-12

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB1105804)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China (2018YFB1105804)

作者简介: 王瑞 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Rui (1994—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 叶福兴 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: yefx@tju.edu.cn

Corresponding author: YE Fu-xing (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: yefx@tju.edu.cn

tional plasma spraying, liquid atomizing device was added. The atomizing nozzle injected solution into plasma flame. The coating phase structure, crystallinity, grain size and microstructure were studied by controlling the spraying distance and spraying power, and the deposition mechanism was discussed in combination with microscopic morphology. The coating exhibited three microscopic morphologies: agglomerated large particles, nano-sized particles and uniform pores, and the large particles were stacked. When the spray power was 30 kW, the coating exhibited m-ZrO₂ and the average grain size reached 669 nm. As the spraying distance and the spraying power increased, a single t-ZrO₂ phase was detected in the sample, and the number of nano-sized particles greatly increased, and the pore diameter became small. As the spray distance increased from 60 mm to 100 mm, the average grain size was first reduced from 429 nm to 177 nm and then increased to 319 nm. The spraying parameters affect the crystallinity, grain size, and microscopic morphology of the coatings, and the coatings obtained at low power has a paste-like uncrystallized structure. Increasing the spraying power can effectively increase the crystallinity and grain size. As the spraying distance increases, the grain size decreases first and then increases. The atomized droplets in plasma flame generally undergo the process of concentration, saturation, solidification, nucleation and growth, particle melting and flattening. The higher the spraying power and the temperature zone are, the more complete the droplet evolution is. By optimizing the process parameters, functional coatings with different structural properties can be obtained.

KEY WORDS: precursor solution plasma spraying; YbSZ; plasma flame; spraying parameters; morphology; deposition behavior

热障涂层(TBCs)是一种基底保护材料,主要利用陶瓷的隔热和抗腐蚀特点,在很多方面都有重要的应用价值。由于热障涂层的使用环境特殊,因此需要具有以下几个特点:高熔点,热导率低,在室温和使用温度区间没有相变,与基底材料的热膨胀系数相近,耐腐蚀,与基底材料有良好的结合性等。

纳米氧化锆具有很多优点,如化学稳定性好、热传导系数小、硬度高等,而且其涂层的导热系数低,抗高温氧化性、耐腐蚀性及抗热震性能好^[1]。目前,应用最广泛的TBCs陶瓷材料是Y₂O₃部分稳定的ZrO₂(8YSZ),但8YSZ不能在超过1200℃的温度下长期使用,否则会发生相变,导致体积膨胀,同时也会发生烧结,使涂层的应变耐受性降低,从而导致涂层早期失效^[2-3]。为了满足不断提高的涡轮进口温度的需要,相继开发了一系列TBCs材料,如RE₂Zr₂O₇(Gd、Eu、Sm、Nd和La)^[4-8]、Y₃Al_xFe_{5-x}O₁₂^[9]、LaPO₄^[10]、LaMgAl₁₁O₁₉^[11]、La₂Ce₂O₇^[12-13]、Yb₂O₃-ZrO₂^[14]和Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃^[15]。其中,Yb₂O₃稳定ZrO₂具有较高熔点及较好的高温相稳定性,使得该材料成为一种很具前景的TBCs陶瓷材料。

目前,为了获得纳米结构的热障涂层,人们通常采用以下两种方法:电子束物理气相沉积(EB-PVD)和等离子喷涂技术。EB-PVD制得的纳米结构热障涂层具有柱状生长的特殊结构,与基体结合良好,但隔热性能较差,且成本较高。传统的大气等离子喷涂为保证沉积率必须要进行冗长的造粒过程^[16],形成粒径为10~100 μm或更粗的粉末作为喷涂原料,且晶粒具有长大的趋势,很难获得纳米晶粒结构。

在这项工作中,通过前驱体溶液等离子喷涂(SPPS)制备纳米尺寸的Yb₂O₃稳定的ZrO₂(YbSZ)涂层。本方法是在传统等离子喷涂的基础上,增加

外送料与雾化装置,雾化喷嘴将溶液雾化后直接注入到等离子弧中,经过浓缩、烧结、致密化等一系列过程,形成纳米结构涂层。该过程时间极短,避免了晶粒长大,而且还能获得孔隙均匀分布的涂层,制造工艺简单,成本较低,适合大规模应用。本文对不同喷涂工艺参数下涂层的相结构、显微形貌及沉积行为机理等进行了研究,确定了优化的喷涂工艺参数。

1 实验方法

1.1 实验材料及前驱体溶液的制备

取一定量的氧化镱(Yb₂O₃)放入烧杯,加入过量的浓硝酸,并加入少量去离子水,继续加热搅拌,加热温度为100~120℃,直到获得清澈透明的硝酸镱盐溶液(Yb(NO₃)₃)。取一定量的五水硝酸锆(Zr(NO₃)₄·5H₂O, AR, 麦克林)加入去离子水,加热搅拌一段时间至完全溶解。然后将两种盐溶液混合在一起,其化学计量比为Yb/Zr=0.7/99.3。通过计算,将一定量的去离子水加入到混合溶液中,配制得到浓度为0.8 mol/L的前驱体溶液。

基材选用20 mm×20 mm的石墨材料,用无水乙醇对基体表面进行清洗,并用砂纸粗磨处理,以增加基体表面的粗糙度,之后进行常规超声清洗。在液相喷涂前,通过等离子体焰流预热基板表面,通过测温仪测量基板温度,使基板的预热温度保持在200℃以上,其目的是改善YbSZ陶瓷涂层与石墨基体的结合强度,从而获得稳定的纳米晶结构涂层。

1.2 纳米涂层的制备

本实验采用APS-2000型大气等离子喷涂设备,

外加自制的液料雾化装置,构成前驱体溶液等离子喷涂系统,通过压缩空气将前驱体溶液充分雾化成尽可能小的均匀小液滴,喷涂示意图见图 1,喷涂工艺参数如表 1 所示。

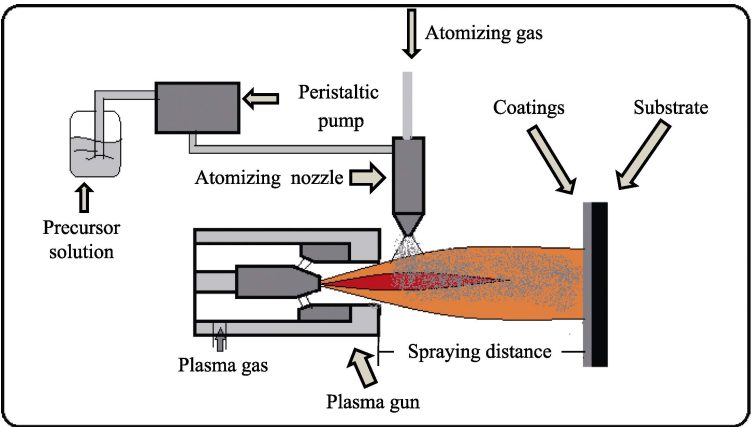


图 1 前驱体溶液等离子喷涂示意图
Fig.1 Schematic diagram of solution precursor plasma spraying

表 1 前驱体溶液等离子喷涂实验参数
Tab.1 Experimental parameters of solution precursor plasma spraying

No.	Arc current/A	Arc voltage/V	Spraying distance/mm	Ar/(L·min ⁻¹)	Liquid flow rate/(mL·min ⁻¹)	N ₂ /(L·min ⁻¹)	Spraying pass
1	600	60	60	40	24	5	12
2	600	60	80	40	24	5	12
3	600	60	100	40	24	5	12
4	600	50	80	40	24	5	12
5	600	70	80	40	24	5	12

1.3 涂层的表征

用扫描电子显微镜 (TF-SEM, SU1510, Japan) 分析了不同参数下涂层的表面形貌。用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Germany) 分析了各参数下所得涂层的相成分。用谢乐 (Scherrer) 公式 (式 1) 计算了涂层中氧化锆晶粒的尺寸大小。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [17] \quad (1)$$

式中: k 为形状常数, 通常取 0.89; λ 为 K_{α} 射线的波长, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$; β 为衍射峰的加宽, $\beta=\sqrt{B^2-b^2}$, 其中 B 为半高宽 FWHM, b 为仪器宽度; θ 为与产生衍射峰对应的衍射角。

2 结果与讨论

2.1 喷涂参数对涂层晶型相结构的影响

图 2 是通过在不同喷涂距离和喷涂功率下前驱体溶液等离子喷涂所得 YbSZ 涂层的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出, 涂层中只存在单斜相和四方相。除了 30 kW、80 mm 喷涂参数的样品, 其他所有样品中仅检测到由于(101)、(110)、(112)、(103)和(202)反射 (JCPDS 卡 88-1007) 引起的单个 t-ZrO₂ 相。当喷涂

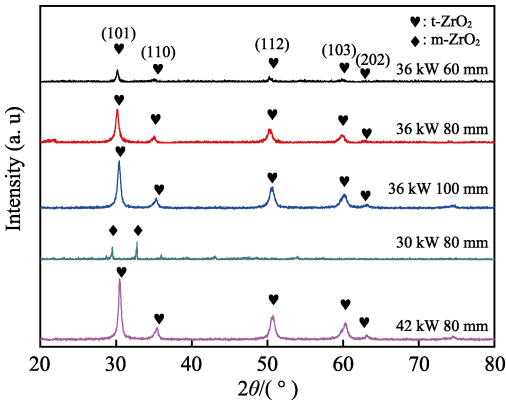


图 2 不同喷涂参数涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of coatings with different spraying parameters

功率为 30 kW 且喷涂距离为 80 mm 时, 检测到 m-ZrO₂, 且峰形较低, 说明涂层中存在大量的不定形晶体结构。从喷涂距离来看, 喷涂距离越大, 峰形越尖锐, 说明粒子在等离子焰流中飞行时间长, 使得液滴充分反应, 从而析出固相并烧结, 涂层结晶度提高。当喷涂距离一定时, 随着喷涂功率的增加, 涂层结晶度更好。由此可见, 喷涂工艺参数的变化在一定程度上影响涂层的晶型结构。根据谢乐公式计算晶粒尺寸, 不同喷涂参数下所得涂层的 XRD 图谱中, 各主峰的半高宽以及平均晶粒尺寸的计算结果如表 2 所

表 2 XRD 图谱中各主峰半高宽 (FEHM) 与平均晶粒尺寸
Tab.2 FEHM of the main peaks in the XRD and the average grain size

No.	$2\theta/^{\circ}$	FWHM	D/nm	No.	$2\theta/^{\circ}$	FWHM	D/nm	No.	$2\theta/^{\circ}$	FWHM	D/nm					
1	30.3	0.171	429	3	30.3	0.323	319	5	30.4	0.404	165					
	35.3	0.470			35.2	0.531			35.4	0.571						
	50.5	0.622			50.3	0.343			50.6	0.695						
	60.2	0.785			60.2	0.488			60.3	0.814						
	62.9	0.637			62.8	0.518			63.0	0.273						
2	30.4	0.354	177	4	29.53	0.154	669									
	35.3	0.612			32.8	0.040										
	50.5	0.630														
	60.1	0.808														
	63.0	0.538														

示。从表 2 中的计算数据对比发现: 随着喷涂距离的增大, 晶粒尺寸先减小后增大, 平均晶粒尺寸在喷涂距离为 80 mm 时达到最小, 为 177 nm; 当喷涂功率为 30 kW 时, 平均晶粒尺寸约为 669 nm; 随着喷涂功率的增大, 晶粒尺寸急剧减小, 喷涂功率为 42 kW

时, 纳米粒子的尺寸达到最小, 为 165 nm。

2.2 喷涂参数对涂层形貌的影响

图 3 为不同喷涂参数下得到的涂层的 SEM 图。从图 3 中可以看出, 涂层呈簇状生长, 由一个个

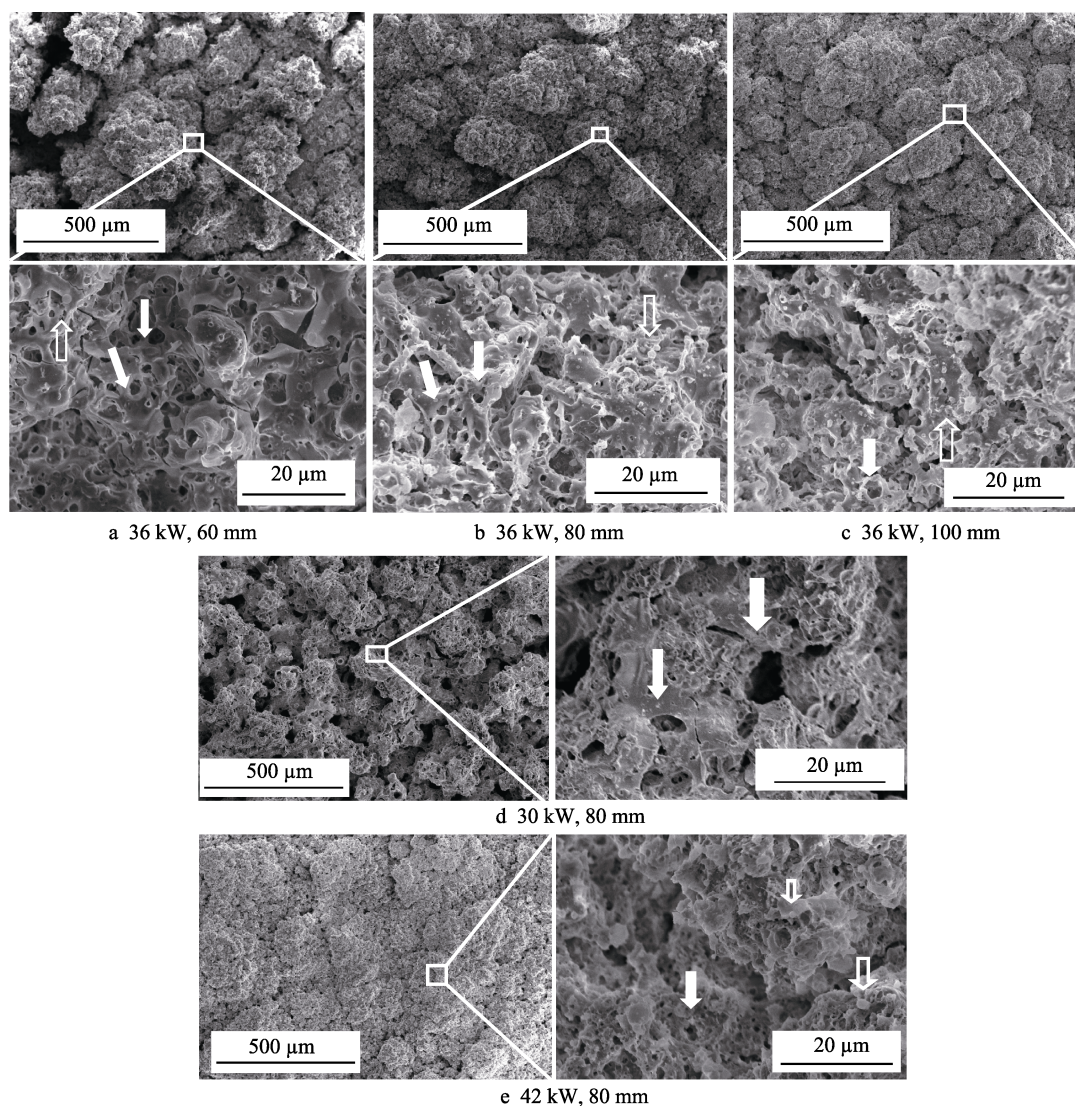


图 3 不同喷涂参数下得到的涂层的微观形貌

Fig.3 Micromorphology of coatings obtained under different spraying parameters

大的团聚颗粒堆叠而成, 孔隙(如图中白色实心箭头所示)大小及数量随参数不同有一定变化, 涂层中夹杂大量的纳米级颗粒(如图中白色空心箭头所示)。图 3a、b、c 展现了在喷涂功率一定的情况下, 喷涂距离对涂层形貌的影响。从低放大倍数的图片来看, 涂层均为直径 200~400 μm 的大团聚颗粒的簇状生长形貌, 呈现花椰菜形状。但随着喷涂距离的变大, 雾化液滴在等离子火焰中的飞行时间延长, 大团聚颗粒之间的缝隙变小, 挤压更紧实。从高放大倍数的图像来看, 涂层具有层片状及骨骼状结构, 纳米级粒子数量随喷涂距离的增大而增多。图 3b、d、e 展示了在喷涂距离保持 80 mm 不变的情况下, 涂层形貌随喷

涂功率的变化。当喷涂功率为 30 kW 时, 涂层中存在大量大孔隙, 涂层非常疏松。随着喷涂功率的增加, 纳米级粒子的数量大大增加, 且孔隙尺寸变小, 均匀分布的封闭小孔能够使热障涂层的密度减小, 热导率降低, 从而提高涂层的隔热性能与抗热震等性能^[18]。

图 4 为不同放大倍数下纳米颗粒的微观形貌。从图 4 中可以看出, 纳米粒子的尺寸在 100~400 nm 不等, 较大团聚体包含充分熔融的片状结构和烧结后形成的纳米小球。有些纳米小球熔融后打在先沉积的涂层上形成飞溅状, 如图中黑色空心箭头所示; 还有一些未熔的纳米小球, 由于冲击强度较大而发生破裂, 在图中由黑色实心箭头指出。

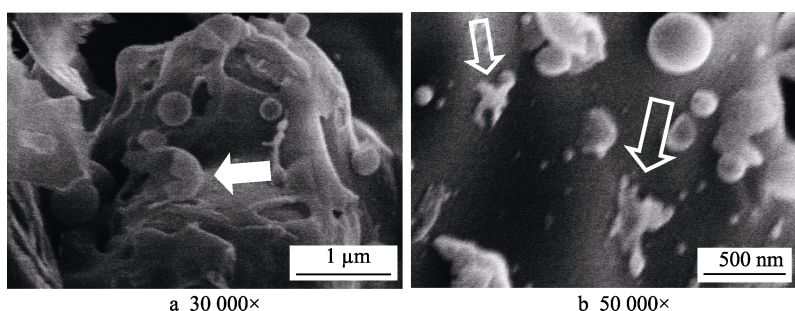


图 4 纳米颗粒在高放大倍数下的形貌

Fig.4 Morphology of nanoparticles at high magnification

2.3 涂层沉积行为机理的讨论

雾化液滴在等离子焰流中飞行时间的长短、焰流温度的高低、飞行速度的大小, 都会使雾化液滴在等离子焰流中经历的变化历程不同, 且到达基体时的状态也不同, 从而影响沉积涂层的效果。

雾化液滴在等离子焰流中的变化历程如图 5 所示, 可知经充分雾化、大小均匀的前驱体液滴进入等离子焰流后, 溶剂迅速蒸发, 从外到内形成一定的浓度梯度, 液滴表层先形核并长大析出, 随后液滴内部溶液也开始发生一系列变化, 直至析出固相, 析出的

固相在高温下发生化学反应, 硝酸盐烧结生成氧化物并析出固体微粒。该过程由于喷涂参数不同, 进行的程度也有所不同。若焰流温度足够高且飞行时间足够长, 固体微粒发生熔化并与基体发生碰撞, 进而扁平化并在基体上铺展, 从而形成涂层。喷涂参数不同, 粒子在整个反应过程中进行的程度不同, 而且粒子在等离子焰流中经历的温区不同, 也会影响液滴到达基体时的状态。等离子焰流分为三个温区, 进入焰流中心的液滴反应更完全。根据谢乐公式计算的晶粒尺寸推断: 随着喷涂距离的增大, 粒子在等离子焰流中的

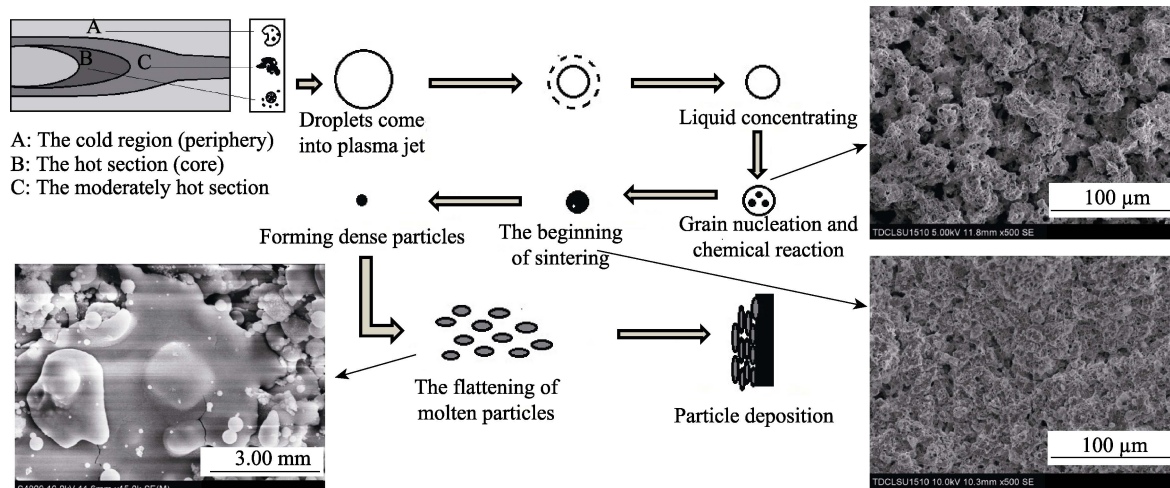


图 5 液滴在等离子焰流中的变化过程

Fig.5 Change of droplet in plasma jet

飞行时间延长,等离子液滴充分反应,形成晶粒尺寸较小的纳米颗粒;当喷涂距离继续增大,粒子飞行时间更长,但粒子动量减小且火焰温度降低,在这个过程中发生晶粒长大,晶粒尺寸变大。根据涂层的微观形貌推断:喷涂功率为 30 kW 时,液滴在等离子焰流中经历到浓缩析出固相阶段,后续的烧结反应不完全,到达基体后,又利用焰流作用进行烧结,反应放出气体的同时伴随体积收缩,因此存在大量的通孔。由于反应不完全, XRD 图谱呈现部分非晶状态,且主要为 $m\text{-ZrO}_2$ 相。当喷涂功率为 42 kW 时,焰流温度较高,因此液滴可以经历在高温焰流中烧结形成氧化物并且形核长大的过程,反应较完整,涂层中存在大量均匀分布的小孔隙,数量较传统的等离子喷涂涂层呈数量级增加。由于喷涂过程中粒子质量较小,获得的动能也小,在与基体接触时,扁平化效果不明显或不具备扁平效应,沉积颗粒之间表现为堆积形态。但在涂层中,部分液滴进入焰流中心,反应充分,最终形成的氧化物发生熔融,与基体接触时能发生扁平化铺展效应。

3 结论

1) 随着喷涂距离 (60~100 mm) 的增大,晶粒尺寸先减小后增大,平均晶粒尺寸在 177~429 nm 之间变化;随着喷涂功率的增大,晶粒尺寸减小。因此在液相等离子喷涂中,为获得晶粒尺寸较小的纳米涂层,需要选择合适的喷涂距离与较高的喷涂功率。在本次研究的三组喷涂距离中,80 mm 是最合适的距离。

2) 喷涂距离越大, XRD 图谱峰形越尖锐、越高,涂层结晶度越高,且为单一的 $t\text{-ZrO}_2$ 相。当喷涂距离一定时,随着喷涂功率的增加,涂层结晶度越来越好。

3) 从涂层微观形貌来看,主要存在三种形态:花椰菜状的大团聚颗粒、纳米级小颗粒和均匀分布的孔隙。随着喷涂距离以及喷涂功率的增加,涂层越来越致密且孔隙尺寸变小,纳米级粒子数量增多。

4) 前驱体雾化液滴在等离子火焰中飞行的时间以及喷涂参数,都会使雾化液滴在等离子火焰中经历浓缩、饱和、固化,析晶形核长大的变化历程不同。功率越高,液滴在等离子焰流中的反应越充分;粒子经历的温区越高,扁平化越明显。

参考文献:

- [1] 梁波, 陈煌. 氧化锆涂层 (薄膜) 的应用与研究[J]. 硅酸盐通报, 2003(6): 63-68.
LIANG Bo, CHEN Huang. Preparation of silicon nitride slips by tape casting[J]. Bulletin of silicate, 2003(6): 63-68.
- [2] VASSEN R, STUKE A, STOVER D. Recent developments in the field of thermal barrier coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2009(18): 181-189.
- [3] 朱晨, 于建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 13-19.
ZHU Chen, YU Jian-hai, GUO Ya-fei, et al. Problems of aircraft engine thermal barrier coating and its developing direction[J]. Surface technology, 2016, 45(1): 13-19.
- [4] HUANG Zhong, LI Fu-liang, JIAO Cheng-peng, et al. Molten salt synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ultrafine powders[J]. Ceramics international, 2016, 42(5): 6221-6227.
- [5] XU Zhen-hua, HE Li-min, MU Ren-de, et al. Preparation and characterization of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating with the addition of Y_2O_3 by EB-PVD[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 492: 701-705.
- [6] WANG Chun-jie, WANG Yue, CHENG Yong-liang, et al. Effect of surfactants on the structure and crystal growth behavior of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystalline [J]. Power technology, 2012, 225: 130-135.
- [7] WANG Chun-jie, WANG Yue, CHENG Yong-liang, et al. Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Gd}$) ceramics with pyrochlore structure[J]. Journal of materials science, 2012, 47(10): 4392-4399.
- [8] 郭双全, 冯云彪, 何勇, 等. 未来航空发动机热障涂层材料及制备技术[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 119-122.
GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, HE Yong, et al. Materials and fabrication technique of thermal barrier coatings for future aeroengines[J]. Surface technology, 2012, 41(5): 119-122.
- [9] INYUSHKIN A V, TALDENKOV A N. Low-temperature thermal conductivity of terbium-gallium in garnets[J]. Journal of experimental and theoretical physics, 2010, 111(5): 760-769.
- [10] SUDRE O, CHEUNG J, MARSHALL D, et al. Thermal insulation coatings of $\text{LaPO}_4\text{[C]}$ // Proceedings of the 25th annual international conference on composites, advance ceramics, materials, and structures: B: ceramic engineering and science proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2001: 367.
- [11] GADOW R, LISCHKA M. Aluminate-novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and processed development[J]. Surface coating technology, 2002(151/152): 392.
- [12] MA Wen, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin, et al. The thermal cycling behavior of lanthanum-cerium oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD[J]. Surface & coatings technology, 2006, 200: 5113.
- [13] 郭双全, 冯云彪, 付俊波, 等. 高性能纳米氧化锆热障涂层性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 14-17.
GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, FU Jun-bo, et al. Study on properties of high performance nanostructural zirconia thermal barrier coating[J]. Surface technology, 2012, 41(6): 14-17.
- [14] MA Wen, MACK D E, VABEN Robert, et al. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 2630.
- [15] JARLIGO M E, MACK D E, VASSEN R, et al. Application of plasma sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings[J]. Thermal spray technology, 2009, 18: 187.
- [16] ERDAL C. P repairation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powders by chemical synthesis for plasma spray coatings[J]. Journal of materials processing technology, 2002, 128: 205-209.
- [17] 王英华. X 光衍射技术基础[M]. 北京: 原子能出版社, 1993.
WANG Ying-hua. The foundation of X-ray diffraction technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1993.
- [18] JIANG X L, JORDAN E, SHAW L, et al. Deformation behavior of nanostructured ceramic coatings deposited by thermal plasma spray[J]. Journal of material's science and technology, 2004, 20(4): 479.