

解决方案简讯

适用于独特高性能功能表面应用的ChamPro LPPS混合技术

SF-0014.2 – 2021年12月



现在所面临的状况

我们完善的LPPS™（低压等离子喷涂）工艺应用于工业喷涂领域已经几十年，可用于在关键部件上制备优质功能涂层，适用于飞机和工业燃气涡轮发动机、医疗以及涂层质量和特征特别关键的其它特殊应用。使用LPPS工艺制备的涂层杂质含量低，密度高，并且在某些情况下，结构接近铸造状态。尽管可制备更厚的涂层，LPPS工艺所制备涂层的典型涂层厚度为20 μm (0.0008 in) ~200 μm (0.008 in)。典型真空室压力范围为50 – 200 mbar。

欧瑞康美科解决方案

初次实现热喷涂涂层独特的结构和特点，将热喷涂扩展至之前不可能实现的领域。欧瑞康美科开发了三种全新的真空室等离子喷涂技术，统称LPPS混合技术，每种技术均具有独特的工艺特点，可制备具有独特性质和微观结构的涂层。这

解决方案描述和认证

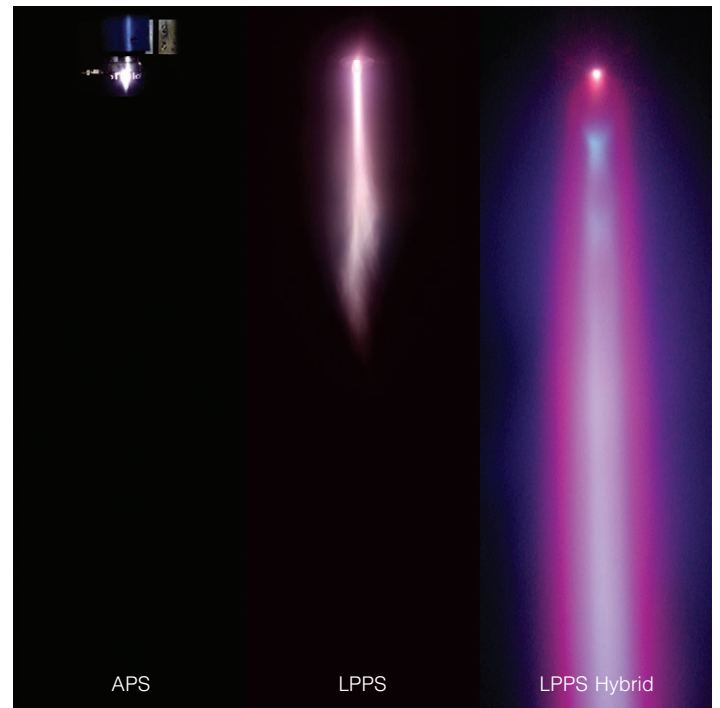
LPPS混合技术概述

LPPS混合技术是欧瑞康美科ChamPro™工艺的扩展。LPPS混合系统基于我们久经考验、高度可靠的LPPS工艺，具有独特的功能，可改善LPPS混合技术的先进工艺特点：

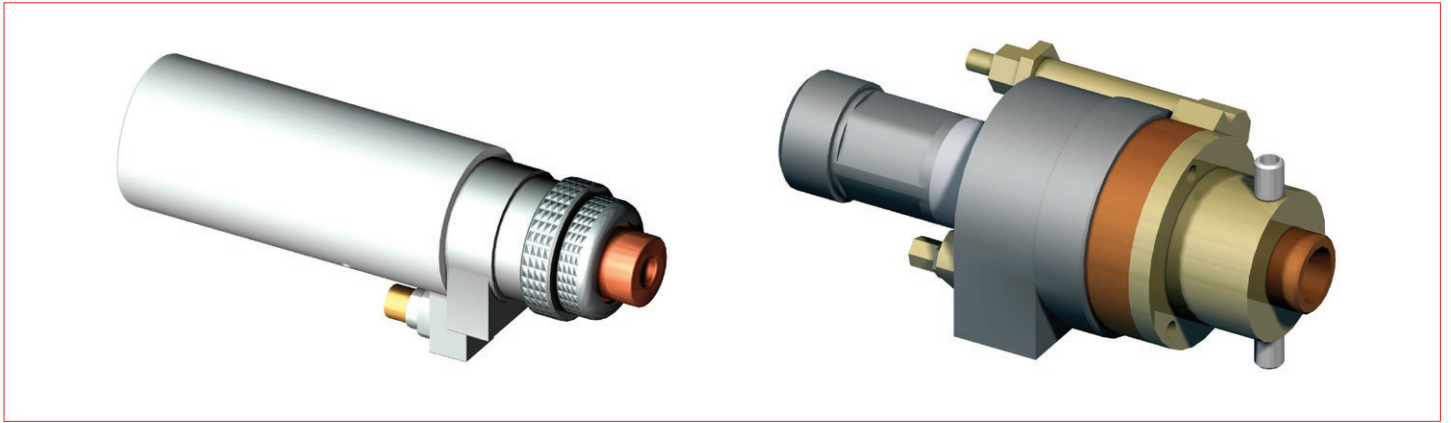
- 真空室压力极低，比标准LPPS低50 – 100倍
- 等离子射流长度达2 m (6.6 ft)
- 等离子射流直径200 – 400 mm (8 – 16 in)
- 等离子射流输出高达180 kW
- 可使用粉末原料以及液态或气态先驱体原料，取决于所选择的LPPS混合技术
- 操作条件特别灵活
- 可进行大面积制备均匀一致的涂层

使用LPPS工艺的所有优良特征，拓展了热喷涂工业的两个应用领域，即：全范围覆盖薄涂层和隐蔽表面涂层的制备能力。使用气相沉积工艺（PVD和CVD）可制备特别薄的涂层，这些工艺有一些（即：CVD）可以涂覆隐蔽区域。有很多特别成功运用这些工艺的应用，对于一些应用而言，行业正在寻找一些涂层厚度范围，是介于使用传统薄膜工艺和热喷涂工艺制备的涂层厚度之间。

三种新型LPPS混合技术，PS-TF（等离子喷涂 – 薄膜）、PS-PVD（等离子喷涂 – 物理气相沉积）和PS-CVD（等离子喷涂 – 化学气相沉积），弥补了传统热喷涂涂层与PVD和CVD等薄膜工艺之间的缺失。



不同环境压力条件下的等离子流：APS（大气等离子喷涂）、50 mbar条件下的标准LPPS和1 mbar条件下的LPPS混合技术。LPPS混合技术等离子焰流比标准LPPS等离子射流长一个数量级并且宽度远远大于标准LPPS等离子流。



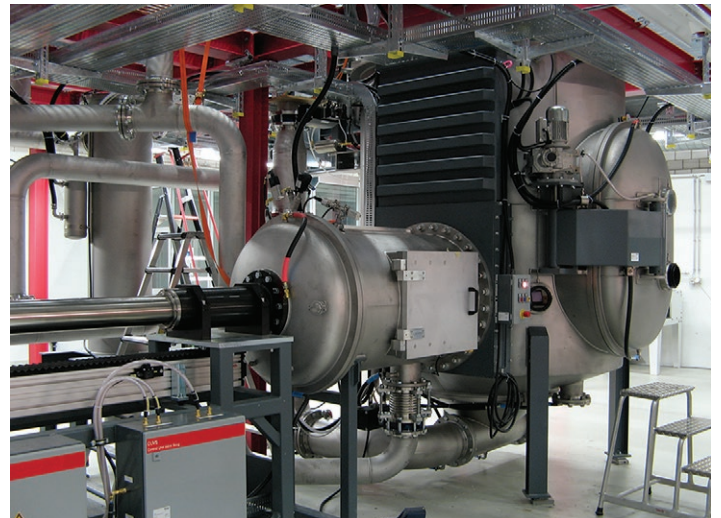
用于ChamPro工艺的传统等离子焰炬，例如：左侧所示的F4-VB，最大功率输出为50 kW。右侧所示扩展的03CP等离子喷枪，用于LPPS混合工艺，功率输出为180 kW。它与LPPS混合工艺的低真空室压力配合使用时，具有独特的涂层能力。

LPPS混合系统特点

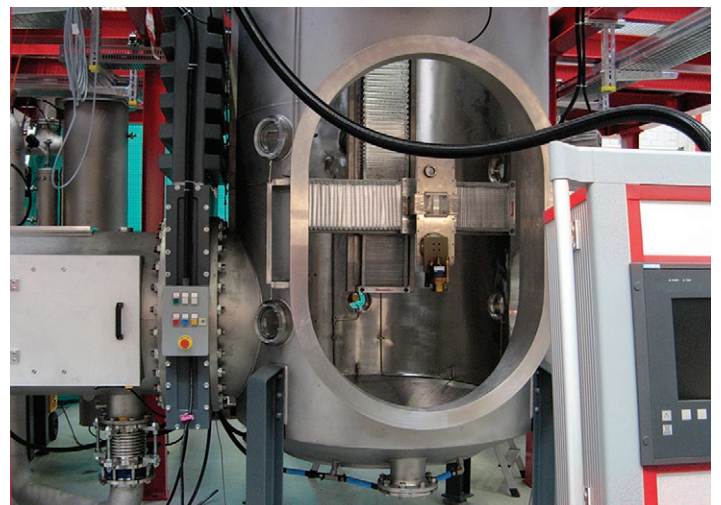
用于LPPS混合技术的系统，具备实现多种应用的极大灵活性：

- 大尺寸竖立真空室大于4000 l (282.5 ft³)。真空室的配置可充足利用大尺寸等离子焰流的长度，允许单程喷涂较大面积。
- 独立的带有机械手的舱室，可与主舱室加载互锁同步运行，它可快速装、卸零件，无需浪费时间重新抽真空。喷枪移动使用4轴垂直喷枪夹持装置实现，更大限度提高涂层应用灵活性。
- 喷涂距离从几厘米 (1–2 in) 到1.3 m (约4.25 ft)，允许进行较宽范围的喷涂。高达180 kW的真空等离子喷枪功率输出，可制备均匀一致的涂层，即便在等离子射流极长的情况下，也能够产生高能等离子流，允许进行气相沉积和隐蔽区域喷涂。
- 系统配置允许喷涂大尺寸部件，涂覆表面积达700 x 700mm (27.6 x 27.6 in)，可轻松喷涂多种不同的部件形状，例如：涡轮机叶片、管道、大尺寸平板等。
- 先进的MultiCoat™系统平台，可控制等离子喷涂和真空室环境，提供精准灵活的参数开发和优异的可靠性。

系统尺寸可以定制，并且可定制附加功能，以达到具体应用要求的更佳效率。一些定制功能包括：多辅助舱组件，预热真空室，定制喷枪和零件操作系统，传感器和监控设备等。



装配有辅助舱的LPPS混合系统用于零件操作和装载同步单元



LPPS 混合技术真空室内视图，显示喷枪行走机构。

多种具有独特涂层特性的工艺



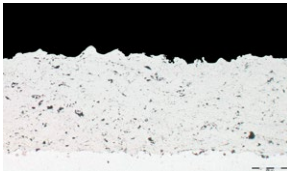
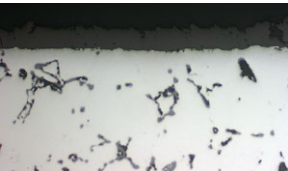
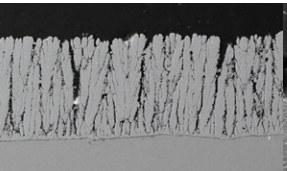
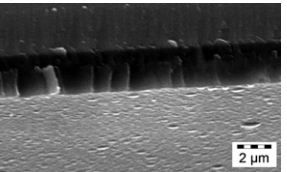
LPPS混合技术填补了PVD、CVD与传统热喷涂技术之间的缺失。

新涂层技术

三种LPPS混合技术为：

- **PS-TF** (等离子 - 薄膜) : PS-TF可使用传统热喷涂方法, 但以高速度和高热量制备较薄的致密层。
- **PS-PVD** (等离子喷涂 - 物理气相沉积) : PS-PVD工艺可制备较厚的柱状结构YSZ涂层 (100 - 300 μm), 使用高热焰喷枪气化特定类型的原料。
- **PS-CVD** (等离子喷涂 - 化学气相沉积) : PS-CVD工艺使用改良的传统热喷涂部件, 在0.5 mbar条件下使用液态或气态前驱体作为原料以较高沉积速率制备类似CVD的涂层 (< 1 - 10 μm)。

LPPS技术

	VPS / LPPS	PS-TF	PS-PVD	PS-CVD
真空室压力	50 mbar	1 mbar	1 mbar	0.5 mbar
原料	金属粉末	金属和陶瓷粉末	陶瓷粉末	液态和气态前驱体
沉积物状态	液态	液态	气态	气态
涂层示例				
	MCrAlY	LSM	YSZ	SiOx

LPPS技术比较： ■ 标准； ■ 混合

PS-TF (等离子-薄膜) 工艺描述

更接近标准LPPS的LPPS混合技术为PS-TF，两者均使用粉末原料，并像传统热喷涂一样将液态状态材料喷涂在基体上。所不同的是，PS-TF利用LPPS混合等离子射流的大尺寸和高速度优点，熔化并加速粉末喷射。可在较大面积上快速制备厚度为10–60 μm (0.0004–0.0024 in)、较薄的致密金属或陶瓷涂层。

较大的喷射束可使熔融液滴在基体上铺展较宽面积；因此几次喷涂行程即可实现全部遮盖，并且可减少涂层内部应力和基体上的局部热通量。

PS-TF涂层比使用标准热喷涂工艺制备的涂层薄，比使用PVD或CVD制备的涂层厚。所制备的涂层呈现出孔隙率低，并且孔径较小，孔与孔之间不互连。

PS-TF应用

PS-TF工艺特别适合需要较薄、致密金属或陶瓷层的应用。由于内部涂层应力通常较低，孔隙率较小并且不互连，PSTF可用于制备气密层的应用，如离子输送膜。

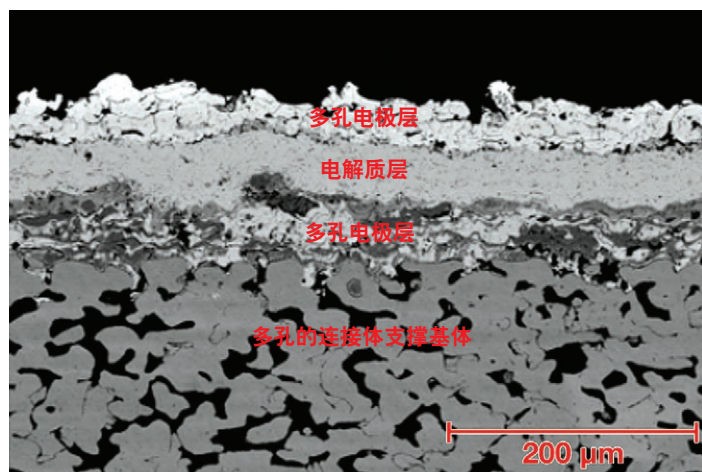
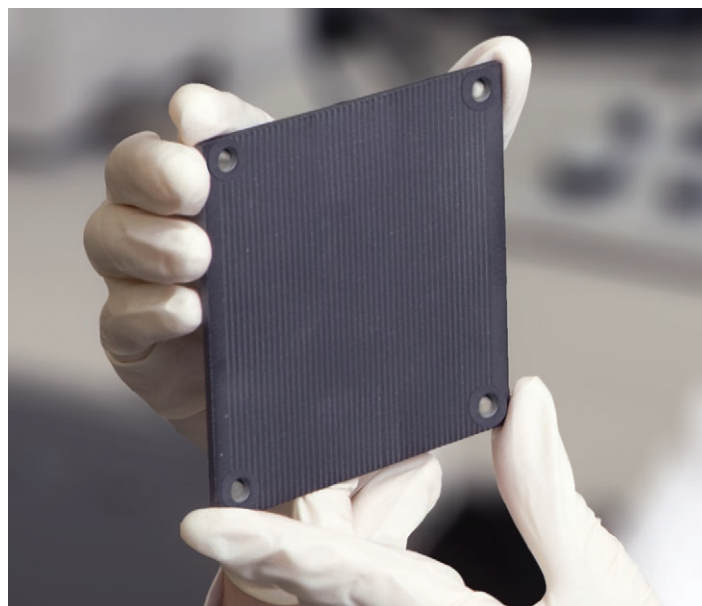
用于固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的PS-TF涂层

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 将多个陶瓷薄层堆叠在一起 – 阳极层、电解质层和阴极层 – 形成单个电池。几百个这样的电池串联起来形成一个‘SOFC堆栈’。连接体支持独立的电池，并能够使燃料到达阳极，氧化剂到达阴极。

陶瓷层的结构、纯度、质量和均匀性对于电池的整体性能和效率而言至关重要。阳极和阴极为多孔导电层，分别氧化燃料或还原氧化剂，电解质层为离子输送层，应为气密层。这一层必须特别致密，并且无互连孔隙，以防止气体泄漏于阳极和阴极之间。同时，这一层越薄，燃料电池的效率就越高。

随着SOFC市场需求的急剧增长，能够可靠、经济地制造数量不断增加的单个电池的生产方法成为重中之重。

使用LPPS混合技术在连接体上制备YSZ电解质层和致密LSM (镧锶锰) 扩散阻挡层，可有效防止连接体的贫铬现象，从而满足严苛的技术要求，并为高成本效益的批量生产提供商业利益。



上图：带LSM涂层的SOFC连接体。下图：热喷涂SOFC多层体系剖面图。PSTF制备的电解质层在多孔电极层之间形成气密的离子输送膜。

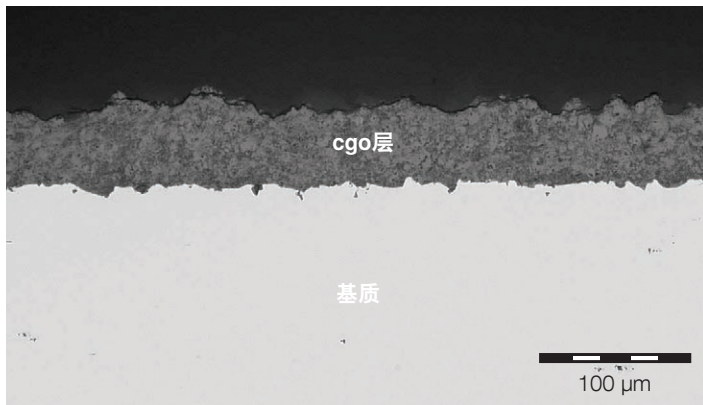
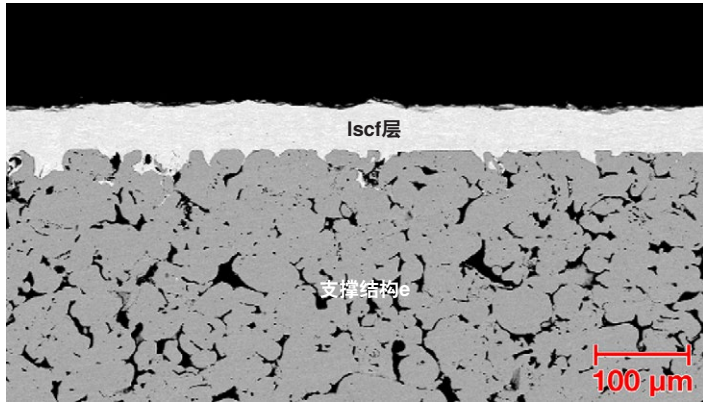
选择性离子输送膜 (ITM)

选择性离子输送膜 (ITM)

尽管燃料电池很有前景，但矿物燃料在发电方面的使用仍普遍存在。为减少温室气体排放，燃料在富氧环境而非空气中燃烧。所得到的燃烧产物（二氧化碳和水）可以回收，用于驱动其它发电设备或进行分离。但是，氧气制备是一项相当高能耗的产业。

事实证明，氧气选择性ITMs是一项更高效、能源密集性小的氧气制备方法。使用PS-TF制备氧化物LSCF (LaSrCoFeO) 层正显示出优越的应用潜力。经证实，较薄的气密层可高效输送氧气。并且，PS-TF可快速将这种气密层喷涂于较大面积上，提升了生产的经济效益。

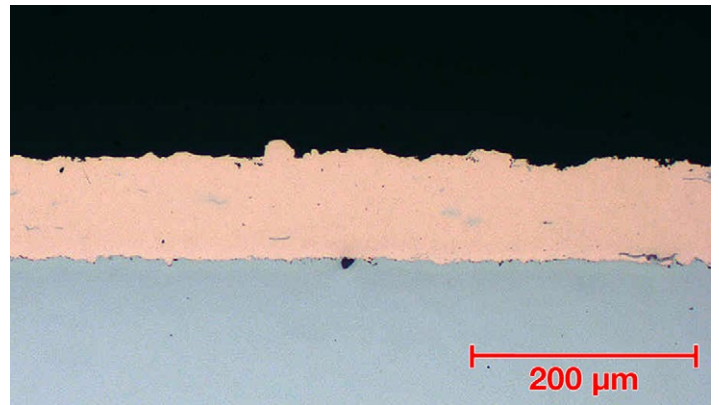
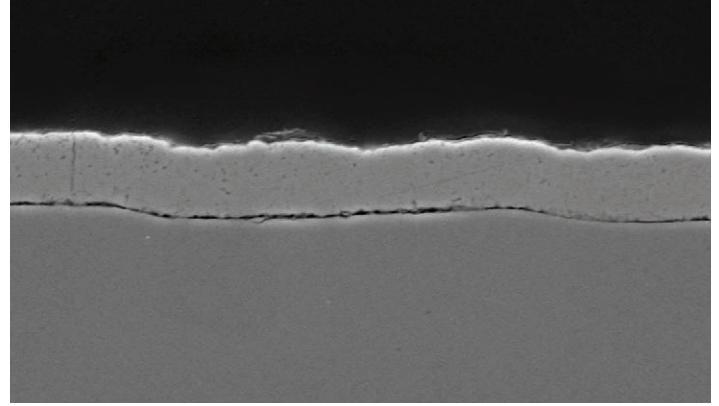
事实证明，使用PS-TF制备的LSM (LaSrMnO) 和CGO (CeGdO) 还可成功用于离子输送膜应用。



ITMITM应用的PS-TF涂层显微照片 上图：多孔金属基体上的LSCF涂层，40 μm (0.0016 in) 厚。下图：CGO涂层，60 μm (0.0024 in) 厚。在两个案例中，涂层均为气密性涂层，并且厚度均匀一致。

金属PS-TF涂层

使用PS-TF制备的金属涂层孔隙率较小或无孔。事实上，涂层特点接近铸造状态。这类涂层可用于各种腐蚀或电气应用。并且，PS-TF可快速制备涂层。例如：几秒内即可在1 m² (10.8 ft²) 面积上制备10–15 μm (0.0004–0.0006 in)厚的锌或锌合金防腐涂层。



金属PS-TF涂层。上图：沉积于金属板上的致密光滑10 μm (0.0004 in) 锌合金。下图：致密的100 μm (0.004 in) 铜涂层。

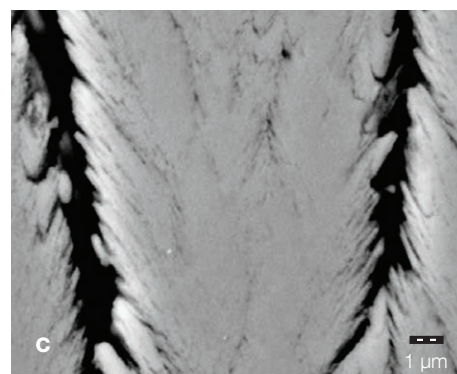
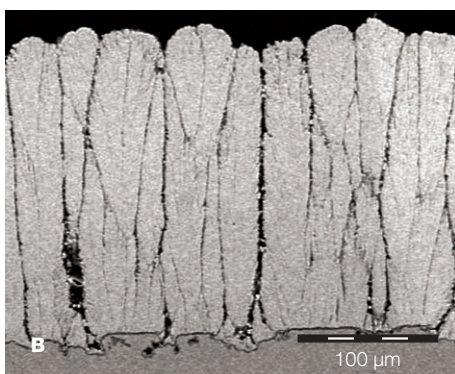
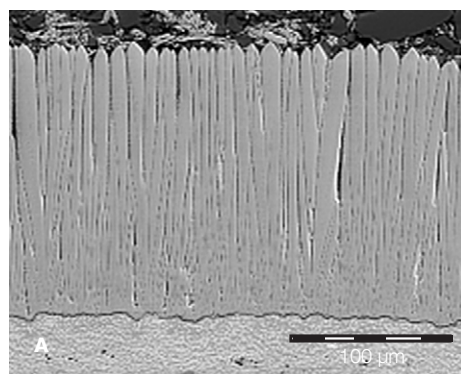
LPPS 混合技术 PS-TF特点总结

- LPPS 混合工艺的高动能和大尺寸等离子射流能够制备致密的薄涂层。
- 在大尺寸薄基体上的涂层厚度均匀一致。
- 涂层内应力极小。
- 基体热通量低，防止基体变形。
- 可特别快速地制备高度完整的薄涂层，喷涂一个零件通常只需几秒或几分钟。
- 金属和陶瓷涂层均可制备。
- 所制备涂层纯度高。
- 所需粉末原料容易买到（通常要求颗粒尺寸较细），许多粉末原料欧瑞康美科可提供。
- 可在多孔金属和陶瓷基体上制备特别薄的，具有优异性能并全部覆盖的电解质层或其它ITM层。
- 可制备气密性电解质层或ITM层，提高效率。

PS-PVD（等离子喷涂 - 物理气相沉积）工艺描述

另一种LPPS 混合工艺为PS-PVD。它使用在真空室压力1 mbar条件下运行的高能等离子喷枪。高能与低工作压力相结合，使PS-PVD既可熔化粉末原料，作为液态状态沉积，又可使原料气化，以凝固固态沉积。因此，PS-PVD工艺填补了传统物理气相沉积（PVD）技术与标准热喷涂工艺之间的缺失。

可使原料气化以制备涂层的能力产生了一种新型独特的涂层微观结构。这种涂层的性能优于热喷涂和电子束 - 物理气相沉积（EBPVD）涂层。与EB-PVD相比，PS-PVD工艺将气化涂层材料供入超音速等离子焰流，并借助其高流量气流沉积到基体上。由于等离子射流的强制气流，可使用PSPVD在多翼涡轮叶片等形状复杂零件上制备柱状热障涂层。甚至是隐蔽区域以及不在喷涂范围内的区域，均可均匀涂覆。



柱状结构氧化钇稳定热障涂层的SEM显微图片 A) 典型的EB-PVD涂层（提供者：U. Schulz, DLR, Inst. of Materials Research, Cologne, Germany） B) MCrAlY粘合层上的气相沉积PS-PVD涂层，厚度150 μm（0.0059 in） C) B图中所示柱状结构的放大图。

PS-PVD应用

热障涂层（TBC）解决方案

传统热喷涂TBC涂层具有良好的热传导性，并且被应用广泛。但是，因极端工作温度和重复热循环而产生的涂层内应力使涂层的耐用性受到限制。

使用EB-PVD制备的TBC涂层具有特殊的柱状结构，在较高温度和应力状态下更耐抗应变。

传统PVD工艺的缺点是投资高，沉积速率低。因此，该技术主要用于薄膜的大批量生产，或者在飞机或工业燃气涡轮发动机用热端涡轮叶片等高价值关键部件上制备较厚的TBC涂层。

但是，传统PVD是一项可视范围工艺。只有位于喷涂路径范围内的表面可以被涂覆。因此，具有复杂形状的部件以及隐蔽区域很难被均匀涂覆。

柱状结构的形成：高能PS-PVD涂层工艺相结合，可使注入的YSZ（氧化钇稳定氧化锆）涂层材料气化，以制备出与使用EB-PVD涂层工艺制备的涂层相似的柱状TBC涂层结构。

PS-PVD工艺的优点是，它能够以特别高的沉积速率制备这种柱状TBC涂层，并且可以制备具有非直视表面的复杂形状。这两方面均可节省成本和加工时间。

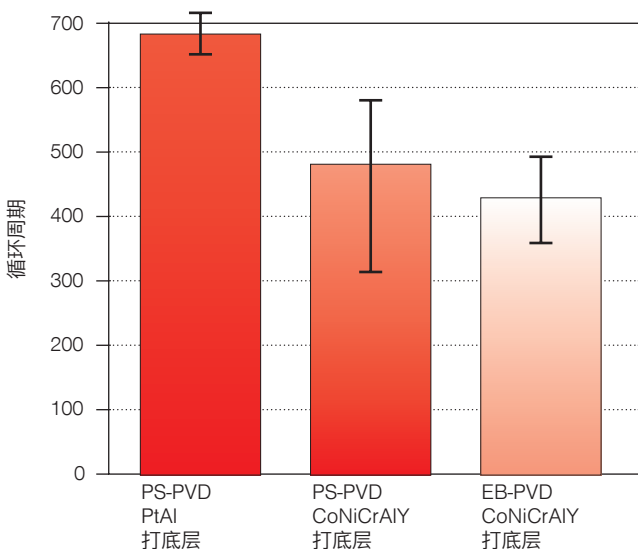
测试结果比较：在实验室测试中，将优化的PS-PVD工艺制备的柱状结构TBC涂层与EB-PVD制备的涂层进行比较。

PS-PVD涂层在炉子循环测试中具有出色的耐久性，在某些情况下超过了EB-PVD涂层。

热传导性测试也表明，PS-PVD涂层具有特别低且稳定的热导率 $0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ($0.462 \text{ BTUIT}\cdot\text{ft/hr}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F}$)。

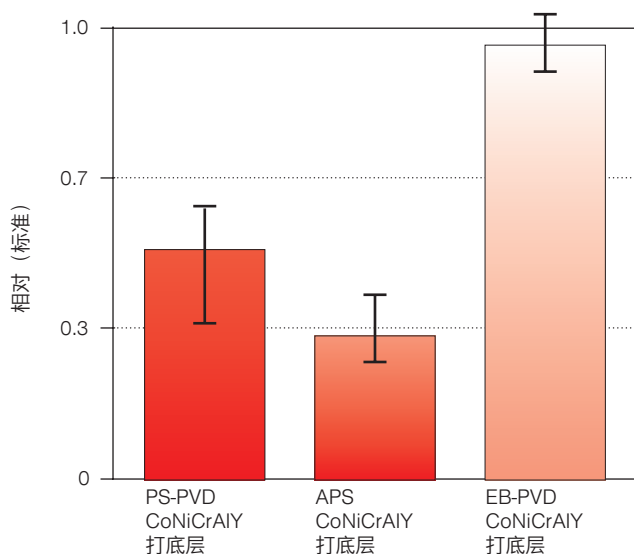
但PS-PVD涂层的抗腐蚀性则远远小于使用EB-PVD制备的涂层，但高于大气等离子喷涂（APS）制备孔隙率为15%的陶瓷面层即TBC涂层的抗腐蚀性。

总体而言，测试结果相当有利，表明PS-PVD涂层能够提供出色的服役结果，并且可减少涂层应用成本。



炉子循环测试

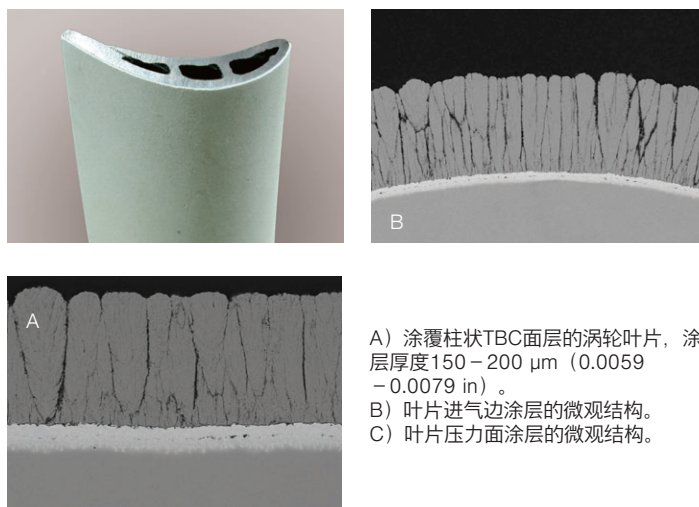
在从室温到 $1135 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2075 \text{ }^\circ\text{F}$) 的大气环境中。
 加热时间 = 6 min, 保持时间 = 50 min, 冷却时间 = 4 min。
 周期循环每24小时中断一次，于室温条件下保持4 h。



腐蚀测试

依据GE规范E50TF121进行。

均匀的涂层厚度：简单的喷枪和零件移动可确保目标表面温度分布均匀。加上又长又宽的等离子射流和低真空室工作压力，可确保在较大表面和形状复杂部件上均匀制备涂层。

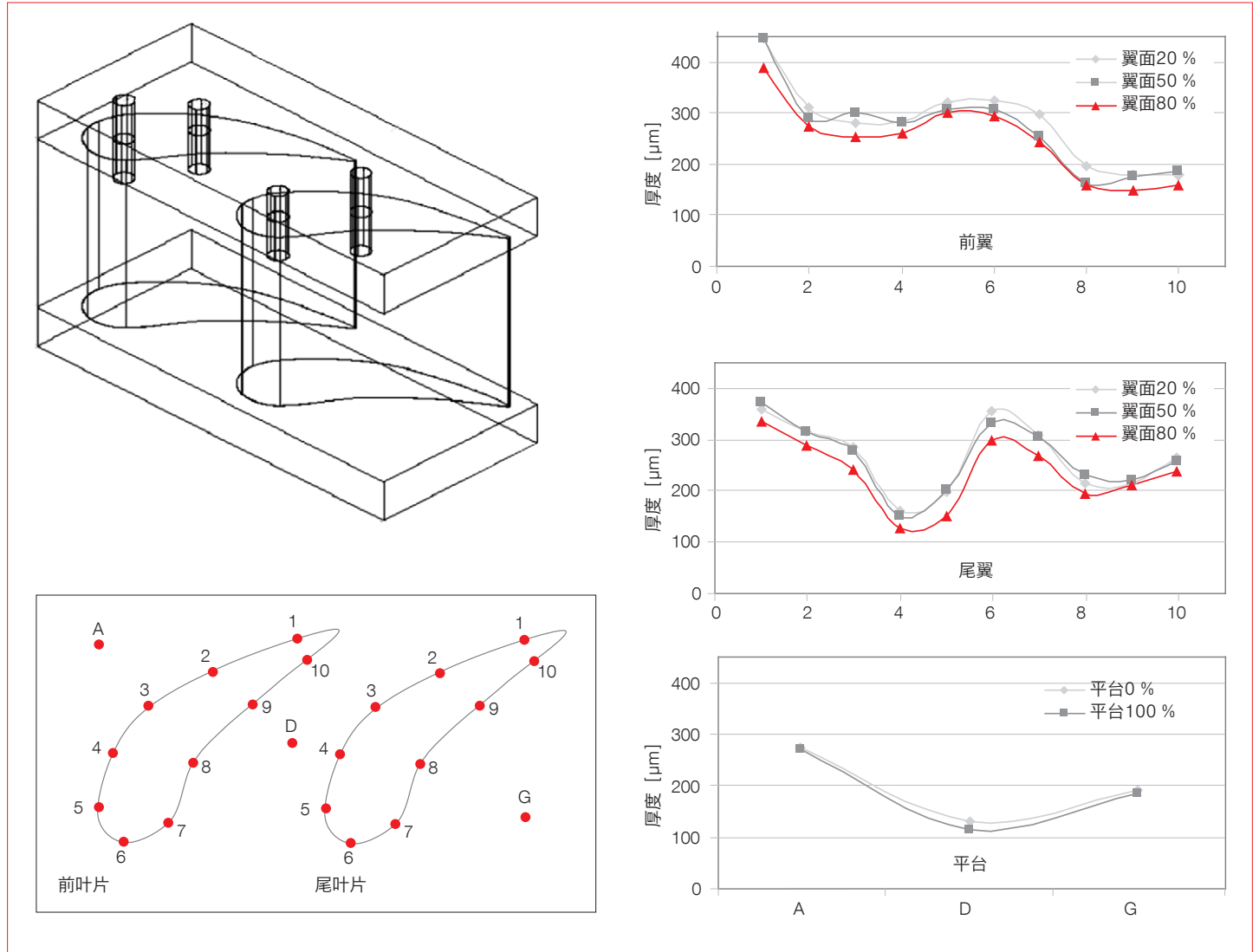


A) 涂覆柱状TBC面层的涡轮叶片，涂层厚度 $150 - 200 \mu\text{m}$ ($0.0059 - 0.0079 \text{ in}$)。
 B) 叶片进气边涂层的微观结构。
 C) 叶片压力面涂层的微观结构。

隐蔽表面上的涂层：

与传统PVD工艺不同，PS-PVD工艺可涂覆不在喷涂源直线范围内的区域。因此，对于许多涂层应用而言，它可以一

次涂覆所有表面，包括隐蔽表面，无需进行耗费时间的零件重定位。



模拟涡轮叶片的PS-PVD涂层，用于厚度测量。左上图：叶片示意图。左下图：叶身（带编号的点）和平台（带字母的点）上的厚度测量点。右图：厚度测量结果图示，显示出涂层厚度一致性。沿前翼和尾翼垂直轴进行了三次测量。测量了下平台（0%）和上平台（100%）厚度。

LPPS 混合技术PS-PVD特点总结

- 低真空室压力条件下运行的高能等离子喷枪，可以液态凝固、气相凝结或两者组合的形式制备涂层。
- 涂层沉积速率远远大于使用EB-PVD可达到的沉积速率，减少了加工时间和涂层成本。
- 资金投入比EB-PVD少。
- 可制备柱状结构的YSZ TBC涂层。
- 所制备的TBC涂层具有比EB-PVC涂层高的热循环耐抗性，出色的隔热性，以及比大气等离子喷涂TBC涂层优异的抗腐蚀性。

- 可制备厚度和结构均匀的涂层，即使在较大平面和复杂形状上。
- 非视线工艺，可一次涂覆隐蔽区域，避免了耗时的零件重定位和多次涂覆。
- 所需粉末原料容易买到（通常要求颗粒尺寸较细），许多粉末原料欧瑞康美科可提供。

PS-CVD (等离子喷涂 – 化学气相沉积) 工艺描述

与较高能量的LPPS混合工艺不同，PS-CVD使用在低功率 (< 10 kW)、低气体流量、低压力条件下运行的等离子喷枪，使用液态或气态前驱体材料从化学反应中产生蒸气，并使蒸气冲击需要涂覆的基体。

使用液态前驱体时，通过等离子喷枪喷射至等离子电弧产生位置的下游。使用气态前驱体时，使用喷枪、气体喷射环或者两者相结合喷射至下游。

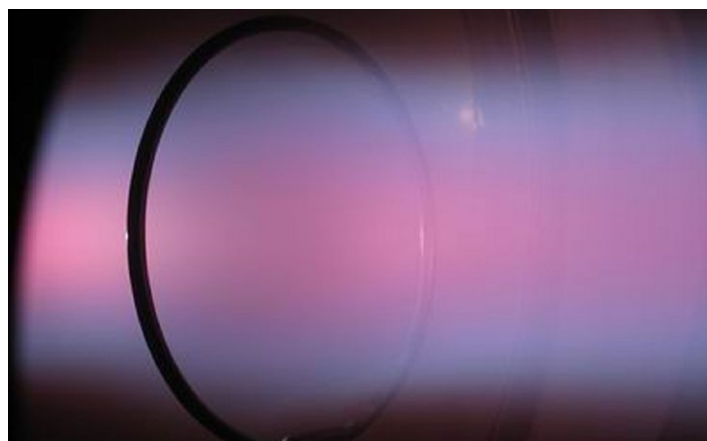
PS-CVD工艺功率低，利用等离子流的高热含量和高电离率产生沉积蒸气，可获得新的独特化学特性。

根据蒸气的化学组成，可制备厚度0.3 – 10 μm (12 – 400 μin)的全覆盖涂层。沉积速率远远高于传统CVD工艺，使其成为一种高成本效益的亚微米致密薄涂层应用方法。

PS- CVD应用

PS-CVD的更主要应用之一为氧化硅 (SiO_x) 膜的涂覆。无孔 SiO_x 薄膜因其化学惰性、光学透明性、电绝缘性以及与其晶体硅基体的兼容性而受到重视。因此，在微电子学和光电子学领域应用广泛。

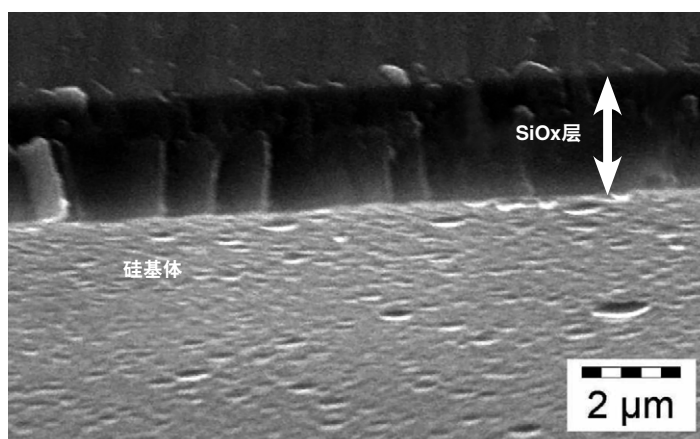
PS-CVD可使用富氧等离子流中的六甲基二硅氧烷 (HMDSO或 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$)，在直径达500 mm (19.7 in) 的硅片或金属部件上制备这种薄膜。制备这种涂层的喷涂速率高达35 nm/s (1.38 $\mu\text{in/s}$)，沉积效率约为50 %。



PS-CVD工艺具有高热焓值和高电离率的大尺寸扩散等离子流。注意使用气相前驱体的喷射环。

事实证明，使用PS-CVD工艺制备的约2 μm (80 μin) SiO_x 薄膜封装的钢和锌试样在标准盐雾测试中经过3000小时未出现腐蚀。这种涂层本质疏水，适用于需要在较大面积上快速沉积的太阳能板。

PS-CVD膜的其它应用包括对银、铝或铜等纯金属涂覆薄膜。还可以制备金属氧化物薄膜。例如：可制备对电气绝缘的 Al_2O_3 薄膜或 ZnO 透明导电氧化物 (TCO) 膜。PS-CVD工艺的低能量允许在涂层工艺过程中对基体进行温度管理，从而提高了在玻璃、晶片或薄金属箔上涂覆均匀薄膜的效率。



SiO_x 膜，约2.5 μm (100 μin) 厚，使用PS-CVD涂覆于硅基体上。

LPPS Hybrid PS-CVD特点总结

- 使用低气体流量、低真空室工作压力条件下运行的低功率 (< 10 kW) 等离子喷枪。
- 使用液态或气态前驱体，与其它原料元素或化合物发生化学反应沉积化学物质。
- 等离子流具有高热焓值和高电离率，促使化学反应进行。
- 可制备涂层厚度0.3 – 10 μm (12 – 400 μin) 的均匀全覆盖膜。
- 可涂覆玻璃或金属箔等温度敏感基体。
- 可涂覆直径高达500 mm (19.7 in) 的零件。
- 应用速率比传统CVD工艺快，并且沉积效率高。

LPSS Hybrid客户利益

实用

- 一系列多种工艺（PS-TF、PS-PVD和PS-CVD），每种均具有独特的灵活操作特点，适合多种涂层应用。
- 填补了传统热喷涂工艺与标准薄膜工艺之间的缺失。
- 可将LPSS Hybrid技术组合使用，以制备新型涂层。
- 一些使用LPSS Hybrid工艺制备的涂层性能远远高于使用对应薄膜工艺制备的涂层。
- 欧瑞康美科为开发或原型工作提供合同式涂层服务，并可以与我们的LPSS Hybrid专家取得联系。

环保

- 使用先进的在线传感器技术，有助于进行涂层开发，并确保将等离子环境控制在严格的工艺范围内。
- 带全套过滤包的真空室工艺，确保环境卫生与安全。
- 高安全性的系统部件。

高效

- 基于我们的ChamPro LPSS设计，久经考验的技术特别可靠，并且可获得欧瑞康美科的全力支持。
- MultiCoat系统平台以出色的精度和可重复性控制等离子工艺和真空室环境。
- 可对系统进行配置，以更大限度提高具体涂层应用的生产效率。

经济

- 与使用PVD、CVD等薄膜工艺相比，能够以更低成本更快制备涂层。
- 初始资金投入低于对应的薄膜涂层设备。
- 可用于进行大批量生产。
- 欧瑞康美科通常以具有竞争力的价格提供粉末原料的涂层应用。

在为您的应用涂覆独特热喷涂涂层方面，如需获取有关LPSS Hybrid技术优点的更多信息，请联系欧瑞康美科。

本信息如有变更，恕不另行通知。

SF-0014.2 – LPPS Hybrid™工艺和应用
© 2021 欧瑞康美科

oerlikon
metco

www.oerlikon.com/metco
info.metco@oerlikon.com