

具有高介电常数特性涂层的选取与性能分析

杨博, 李杰, 李鹤

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075)

摘要: 目的 为了克服现有铁氟龙涂层介电常数低、使用寿命短等缺点, 寻求并制备具有高介电常数且兼有耐磨、耐腐蚀、硬度高、绝缘能力强、化学稳定性好、抗高温氧化能力强等特性的涂层, 从而提高探针灵敏度系数及机械性能, 提高测量精度, 延长使用寿命。方法 通过对现有各类涂层的对比, 选取 Al_2O_3 -3% TiO_2 、 Al_2O_3 -13% TiO_2 和 Al_2O_3 -20% TiO_2 三种常规粒径的陶瓷粉末进行试验测试。分别评价涂层的绝缘性后, 优选一种涂层进行喷涂试验、介电常数测试、腐蚀性测试及拉伸测试, 并与铁氟龙涂层进行对比。结果 Al_2O_3 -13% TiO_2 和 Al_2O_3 -20% TiO_2 两种粉末涂层与基体之间的电阻值分别为 0.57 M Ω 和 0.42 M Ω , Al_2O_3 -3% TiO_2 陶瓷涂层的绝缘性良好。 Al_2O_3 -3% TiO_2 粉末的粒径范围为 15~45 μm , 粒度分布较分散, 涂层的相对介电常数高达 290, 是铁氟龙涂层的 132 倍, 并且涂层表面较均匀, 但存在少量孔隙。经过腐蚀性测试, 铁氟龙涂层试样的质量损失为 23.4 mg, Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层试样的质量损失极少, 仅为 0.40 mg。拉伸测试时, 当载荷为 52 kN 时, Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层被拉长 20 mm 时, 试样涂层才出现裂缝, 而铁氟龙涂层被拉伸 7 mm 时就完全剥落。结论 Al_2O_3 -3% TiO_2 陶瓷涂层绝缘性良好, 介电常数是铁氟龙涂层的 132 倍, 粒度的分散性分布能使喷涂效果更佳, 涂层与基体的剪切结合强度高, 耐蚀性较强, 实验结果表明能够完全替代现有的铁氟龙涂层。

关键词: 介电常数; 涂层; 氧化铝; 氧化钛; 喷涂; 腐蚀

中图分类号: TG174.442; TL214+.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)08-0040-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.007

Selection and Performance for Coating with High Dielectric Constant

YANG Bo, LI Jie, LI He

(Shaanxi Yanchang Petroleum Company Institute, Xi'an 710075, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to overcome the low dielectric constant and short life of existing teflon coating, this work aims to seek and prepare coating with high dielectric constant and features like high wear resistance, good corrosion resistance, high hardness, strong insulating ability, good chemical stability and high temperature oxidation resistance and thus to improve the sensitivity coefficient and mechanical performance of probe, increase measurement precision and extend service life. **Methods** Ceramic powder like Al_2O_3 -3% TiO_2 , Al_2O_3 -13% TiO_2 and Al_2O_3 -20% TiO_2 with three conventional particle sizes were selected and tested after being compared with the existing various types of coating. Their insulativity was evaluated respectively. Then

收稿日期: 2016-04-20; 修订日期: 2016-05-13

Received: 2016-04-20; Revised: 2016-05-13

基金项目: 陕西延长石油(集团)有限责任公司项目(ycsy2015ky-B-20)

Fund: Supported by the Shaanxi Yanchang Petroleum Group Co., Ltd, Project(ycsy2015ky-B-20)

作者简介: 杨博(1990—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究油气田地面工程。

Biography: YANG Bo (1990—), Male, Master, Engineer, Research focus: oil-gas field surface engineering.

one coating was chosen out for spraying test, permittivity measurement, corrosion test and extension test, and then was compared with teflon coating. **Results** The resistance of Al_2O_3 -13% TiO_2 and Al_2O_3 -20% TiO_2 between the coating and the substrate was respectively 0.57 M Ω and 0.42 M Ω , which indicated that the Al_2O_3 -3% TiO_2 coating had better insulativity. The particle size of Al_2O_3 -3% TiO_2 powder was 15~45 μm , and its particle distribution was dispersed. Its relative dielectric constant was as high as 290, 132 times of teflon coating. The coating surface was relatively uniform, but there was a small amount of porosity. After corrosion test, the mass loss of Al_2O_3 -3% TiO_2 coating sample was only 0.40 mg, far less than teflon coating 23.4 mg. For the extension test, if the load was 52 kN, the Al_2O_3 -3% TiO_2 sample would crack only when the sample was elongated for 20 mm; but the teflon coating peeled off completely when it was elongated for 7 mm. **Conclusion** Compared with teflon coating, Al_2O_3 -3% TiO_2 ceramic coating has better insulativity, higher dielectric constant (132 times of teflon coating), better spraying effect by virtue of its dispersible distribution of particle size, higher bonding strength between coating and substrate and stronger corrosion resistance. The experimental result shows that Al_2O_3 -3% TiO_2 ceramic coating can completely replace the existing teflon coating.

KEY WORDS: dielectric constant; coating; Al_2O_3 ; TiO_2 ; spraying; corrosion

在石油开采过程中, 原油含水率^[1]是一个非常重要的参数。电容式含水率传感器通过测量与探针接触的水膜总长度来反映含水率的大小, 测量结果与原油、水的电学性质无关^[2]。这种传感器能实时监测井口含水率的变化, 能够有效地降低成本, 减少能耗, 以及减少采油工人的劳动强度。但是目前该传感器探针表面的铁氟龙涂层的相对介电常数较小, 导致传感器灵敏度不高, 对于微弱的水膜长度变化, 不能明显地感应出探针的输出信号^[3], 并且不能适应恶劣的环境, 经过长时间原油与水的混合物的冲刷, 涂层表面腐蚀现象严重, 使得测量结果失效^[4]。而目前采用的高介电常数涂层大都应用于电器元件, 这些涂层在机械性能方面表现不佳。因此, 寻找介电常数高, 且耐腐蚀、硬度高、绝缘能力强、化学稳定性好、抗高温氧化能力强的涂层具有重要价值, 对发展井口原油含水量在线测量技术有重要意义^[5-6]。

1 涂层选取及制备方法

1.1 涂层选取

目前最常用的涂层可分为高分子材料涂层、纳米材料涂层及陶瓷材料涂层^[7]。高分子涂层中, 环氧树脂粉末涂层与聚合物薄膜涂层^[8]有着优良的物理机械性能, 最突出的是它们对金属的附着能力强, 孔隙率低^[9], 但这两种涂层的相对介电常数在 3.5~4.5 之间, 只比铁氟龙涂层的介电常数提高了 1。虽然纳米材料的机械性能^[10]较好, 但是相对于陶瓷材料^[11], 其介电常数仍然较小。陶瓷材料不但具有

高硬度、高刚度、高熔点、高化学稳定性等特点, 并且介电常数较高的材料也较多。在陶瓷材料中, 钛酸钡、钛酸铅系列材料的介电常数基本都大于 100, 有些甚至上千上万, 可是它们的机械性能较差, 并且化学性质不稳定, 都不能作为涂层使用, 而是使用在电容器、存储器、变压器等方面^[12-14]。

作为涂层使用的陶瓷材料中, 氧化铝陶瓷粉末的介电常数比较大, 并且具有耐磨、耐腐蚀、硬度高、绝缘能力强、化学稳定性好、抗高温氧化能力强等特点, 但是其喷涂沉积效率低, 脆性大^[15]。而氧化钛陶瓷粉末的韧性好, 与基体结合能力较强, 并且由于二氧化钛的介电常数较高, 因此具有优良的电学性能。国内外不少学者用氧化钛对陶瓷粉末进行改性, 都收到了满意的效果。其中, 当氧化钛质量分数小于 20% 时, 氧化铝/氧化钛复合粉末的耐磨性最佳。并且有文献证明^[16], 在 1000 Hz 下, 粒径为 15~45 μm 的 Al_2O_3 -3% TiO_2 陶瓷粉末 (即常规粉末) 的介电常数为 480, 而粒径为 1~100 nm 的纳米级陶瓷粉末 (即超细粉末) 的介电常数为 100。

本实验选用氧化铝/氧化钛复合陶瓷粉末作为涂层材料, 选择 Al_2O_3 -3% TiO_2 、 Al_2O_3 -13% TiO_2 和 Al_2O_3 -20% TiO_2 三种常规粒径的陶瓷粉末进行实验测试。

1.2 制备方法

1.2.1 粒度分布

粉末的粒径直接影响其物理、化学性能, 粒径不同, 其介电常数也会有所不同, 例如纳米级的 Al_2O_3 -3% TiO_2 介电常数要比常规类的小很多。另外,

涂层的致密性、耐磨性、耐蚀性、结合强度、抗高温氧化性等,也会受到粉末粒径的影响。因此本实验首先采用 STP2000 马尔文 Spraytec 粒度仪对选择的粉末进行粒度测定。图 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷粉末粒度的分布图。

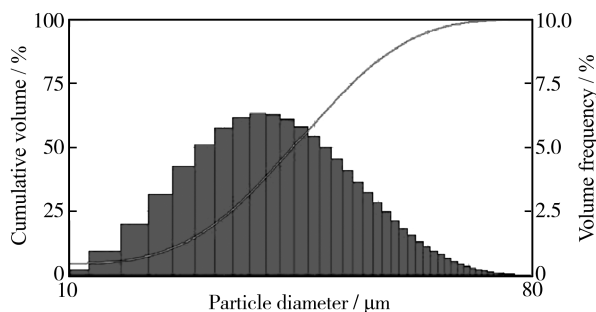


图 1 粉末粒度分布直方图

Fig.1 Distribution histogram of powder particle size

1.2.2 喷涂工艺

常规热喷涂工艺中,等离子喷涂具有其他工艺无可比拟的优势。而新型喷涂工艺又使得涂层的性能得到进一步提升,是常规等离子喷涂无法达到的^[17]。实验采用超音速等离子喷涂技术。该技术具有射注速度高、气氛可控、弧柱温度高、工艺简便等优点,可获得致密、结合性能好及气孔率低的陶瓷涂层^[18]。采用 HEPJ-超音速等离子喷涂控制系统,喷涂厚度为 100 μm,喷涂长度为 10 cm。实验喷涂过程:除油去污→保护(不喷涂的基体)→喷砂粗化→基体预热→喷涂。

结果表明,在同一喷涂参数下, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20\%TiO}_2$ 涂层表现出不同的导电性,涂层与基体之间的电阻值分别为 0.57 MΩ 和 0.42 MΩ,而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 涂层基体之间的电阻值无穷大。因此采用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 粉末涂层试样继续进行后续的实验。

图 2 为 VHX-600 数码显微镜下粒径 15~45 μm 的常规 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 复合陶瓷粉末在喷涂前后的外貌特征。由图 2a 可以看出,黑色颗粒为氧化钛粉末,颗粒形状不是球形,而是形状不规则的多边体,这样更有利于喷射的粉末在高温熔化时颗粒之间的结合,形成的涂层更加致密,否则,由于球形颗粒之间的接触面积较小,形成的涂层孔隙率会较高,同时球形颗粒与基体的接触面积也会大幅减小,导致涂层的结合强度较差^[19-20]。由图 2b 可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 粉末涂层主要是由无数小颗粒在高温下发生塑性变形或者熔化,最终结合而成致密的

涂层。可以看出,涂层表面并不光滑,这会增加涂层的摩擦系数,导致磨损严重,减少涂层的寿命^[21]。涂层表面较均匀但存在少量孔隙,这与喷涂工艺参数的控制有关,正确的参数选取能使孔隙率小于 1%。表面不均匀的地方可能是由于涂层表面附有未熔化的颗粒所致。

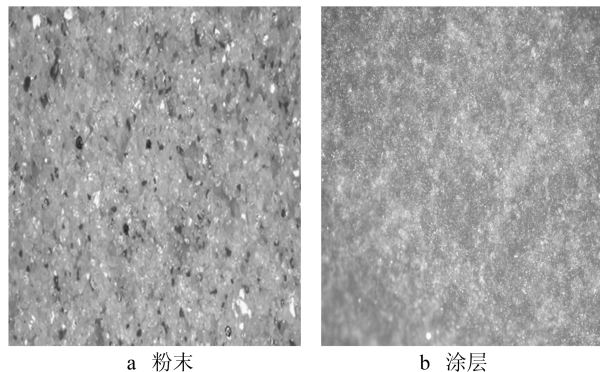


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 粉末及涂层外貌特征 (200×)

Fig.2 Appearance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ powder and coating (200×) a) powder, b) coating

2 性能测试及分析

2.1 介电常数

涂层相对介电常数的大小直接关系着灵敏度系数,灵敏度系数的定义如式(1)所示。可以看出,涂层的相对介电常数越大,传感器的灵敏度系数 k 越大,传感器的响应速度就越快,即使是微弱的含水率变化信号也能感应出来。

$$k = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0}{\ln(d_2/d_1)} \quad (1)$$

式中: ϵ_r 为涂层介电常数; ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; d_2 为涂有涂层的探针直径; d_1 为没有涂层的探针直径。

对涂层的相对介电常数进行测试,该测量装置主要由 3 部分构成——电容测量仪、导电铁丝以及烧杯。试样直立于装有水的烧杯中,测量仪一端接在含有涂层的不锈钢探针上,另一端通过一根导电铁丝接入水中,那么测量仪两端的电容值即是浸没于水中的涂层所具有的电容值的总和,然后利用公式(2)计算出涂层的介电常数。

$$C = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 l}{\ln(r_2/r_1)} \quad (2)$$

为了减小随机误差,得到准确的数据,实验采用不同的水面高度进行测量,对得出的 7 个值取平

均值, 如表 1 所示。算得该 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层的相对介电常数 $\epsilon_r \approx 290$, 是铁氟龙的相对介电常数 (2.2) 的 132 倍。即在喷涂厚度不变的情况下, 使用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层作电介质, 传感器的灵敏度系数是现在的 132 倍。

表 1 涂层相对介电常数计算结果

Table 1 Calculation results of relative dielectric constant

高度/mm	电容/nF	ϵ_r
8	8.4431	282.9
24	25.997	290.4
36	39.526	294.3
46	50.662	295.3
60	65.287	291.7
69	74.158	288.1
78	83.334	286.4

2.2 腐蚀性对比

采用盐水浸泡试验 (也称全浸腐蚀试验) 来衡量和对比涂层的抗腐蚀性能。先用丙酮清洗 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 和铁氟龙涂层试样, 然后用 3.65% (质量分数) 的氯化钠水溶液腐蚀 200 h, 最后用称量法计算出腐蚀前后的质量损失。称重仪型号为 BS124S, 最大量程为 120 g, 精度为 0.0001 g。腐蚀前后各称量三次, 取平均值, 以减小误差。

表 2 试样腐蚀结果对比

Table 2 Corrosion results of samples

测量次数	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层试样的质量/g		铁氟龙涂层试样的质量/g	
	腐蚀前	腐蚀后	腐蚀前	腐蚀后
1	15.8146	15.8142	17.2368	17.2134
2	15.8147	15.8144	17.2367	17.2131
3	15.8147	15.8142	17.2367	17.2133

由表 2 可以看出, 腐蚀 200 h 后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 试样质量损失为 0.40 mg, 铁氟龙涂层试样质量损失为 23.4 mg。可以看出, 相比于铁氟龙涂层, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层的耐腐蚀性很强, 腐蚀前后试样失重极少, 基本不受腐蚀影响。

2.3 拉伸测试

采用 Instron 1195 型电拉伸试验机对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层试样及铁氟龙涂层试样进行拉伸测试, 拉伸速度为 2.0 mm/min。其中试样 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$

涂层, 试样 2 为铁氟龙涂层。拉伸结果如图 3 所示。

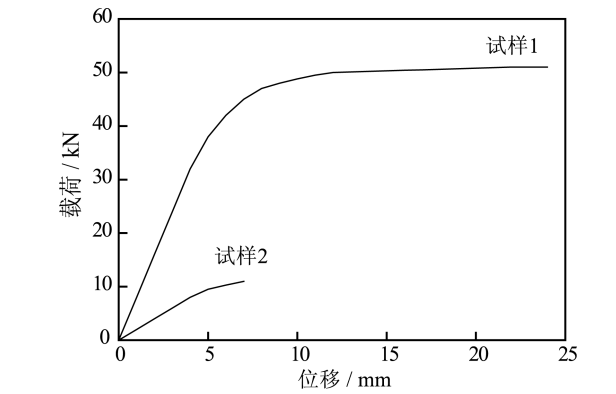


图 3 试样拉伸载荷
Fig.3 Tensile load of samples

试样 1 在被拉伸 6 mm 以前, 发生的是弹性变形, 从 6 mm 开始发生塑性变形, 此时的载荷为 42.4 kN。从试样被拉伸 6~20 mm 期间, 根据试件在被拉伸时总体积保持不变, 可以计算出, 此时试样的直径减少了 0.4 mm, 试样除了被拉长, 涂层没有出现任何裂缝或者脱落现象, 试样被拉长期间, 涂层与基体之间主要受剪切力的影响。由此可以看出, 涂层不但与基体有着很强的剪切结合强度, 并且涂层与涂层本身之间的结合力也很强。当载荷加到 52 kN, 试样被拉伸 20 mm 时, 试样出现第一个裂缝, 但并没有脱落, 而是与基体结合在一块, 说明涂层与基体的结合强度大于涂层之间的结合力。从试样被拉伸 20~24 mm 期间, 涂层之间的裂缝逐渐变多, 直到试样断裂, 涂层没有发生整体套筒式的剥落, 这证明了涂层与基体之间有很强的剪切结合强度。试样 2 在被拉伸 4 mm 前是弹性变形, 此时载荷为 8 kN, 从 4 mm 开始发生塑性变形, 到 7 mm 时涂层已完全剥落, 证明铁氟龙涂层与基体之间的剪切结合强度远低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层。

3 结论

- 1) 相比于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\%\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{TiO}_2$ 两种常规陶瓷粉末涂层, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 具有更好的绝缘性能, 介电常数高达 290, 适合作电介质。
- 2) 采用 15~45 μm 粒径的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 复合粉末进行超音速等离子喷涂, 能获得与基体牢牢结合、剪切强度高的涂层。
- 3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{TiO}_2$ 涂层的耐腐蚀性极佳, 各种性能都优于现有的铁氟龙涂层, 实验结果表明能够

完全替代现有涂层,对提高传感器灵敏度系数有很好的应用效果。

参考文献

- [1] 陈卫民. 油品含水率在线测量系统的研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2008.
CHEN Wei-ming. Oil Moisture Content Online Measurement System Research[D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2008.
- [2] 黄善仿. 网丝电容两相流参数检测及成像研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2006.
HUANG Shan-fang. Mesh Capacitance Two-phase Flow Parameters Detection and Imaging Studies[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2006.
- [3] HUANG Shan-fang, ZHANG Xiu-gang, WANG Dong, et al. Equivalent Water Layer Height (EWLH) Measurement by a Single-wire Capacitance Probe in Gas-Liquid Flows [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2008, 34: 809—818.
- [4] HUANG S F, ZHANG X G, WANG D, et al. Water Holdup Measurement in Kerosene Water Two-phase Flow[J]. Meas Sci Technol, 2010, 18: 3784—3794.
- [5] 梅博, 丁利, 程云辉, 等. 纳米材料在 SPR 生物传感器中的应用进展[J]. 包装工程, 2015, 36(1): 24—28.
MEI Bo, DING Li, CHENG Yun-hui, et al. Progress in Application of Nanoparticles in SPR Biosensor[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(1): 24—28.
- [6] 周征. 传感器原理及检测技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012: 202.
ZHOU Zheng. Sensor Principle and Detection Technology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 202.
- [7] 徐滨士, 朱绍华, 刘世参, 等. 表面工程与维修[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 311—324.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua, LIU Shi-can, et al. Surface Engineering and Maintenance[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2000: 311—324.
- [8] 吴锡. 纳米炭黑/双峰聚乙烯复合防腐材料的性能[J]. 材料保护, 2008(10): 11—15.
WU Xi. The Performance of the Nano Carbon Black/Bimodal Polyethylene Composite Anti-corrosion Materials[J]. Materials Protection, 2008(10): 11—15.
- [9] 周小平, 王小军, 朱理奎. 反应等离子喷涂 Al_2O_3 - TiB_2 -Al 复相涂层的反应机理[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 58—63.
ZHOU Xiao-ping, WANG Xiao-jun, ZHU Li-kui. Reactive Plasma Spraying Al_2O_3 - TiB_2 -Al Reaction Mechanism of Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 58—63.
- [10] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
XU Bin-shi. Nano Surface Engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [11] 周竹发. 纳米材料与陶瓷[J]. 江苏陶瓷, 2014, 35(3): 1—4.
ZHOU Zhu-fa. Nano Materials and Ceramic[J]. Jiangsu Ceramics, 2014, 35(3): 1—4.
- [12] 徐滨士, 欧忠文, 马世宁, 等. 纳米表面工程[J]. 中国机械工程, 2000, 11(6): 15—24.
XU Bin-shi, OU Zhong-wen, MA Shi-ning, et al. Nano Surface Engineering[J]. China Mechanical Engineering, 2000, 11(6): 15—24.
- [13] 姜兆岭. 前景广阔的陶瓷涂层[J]. 山东陶瓷, 1994, 17(3): 18.
JIANG Zhao-ling. The Prospect of the Ceramic Coating[J]. Shandong Ceramics, 1994, 17(3): 18.
- [14] BARROCO D A. Thick Ceramic Coatings Using a Sol-Gel Based Ceramin Composite[J]. Surface and Coatings Technology, 1995(76/77): 113.
- [15] 夏铭, 王泽华, 周泽华, 等. 氮化钛/氧化钛复相陶瓷涂层的干滑动摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 99—104.
XIA Ming, WANG Ze-hua, ZHOU Ze-hua, et al. Titanium Nitride/Titanium Oxide Compound Phase Dry Sliding Friction and Wear Properties of Ceramic Coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44 (11): 99—104.
- [16] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
XU Bin-shi, ZHU Shao-hua. The Theory of Surface Engineering Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001.
- [17] 王刚, 焦孟旺, 李贺. 热喷涂新技术在发动机减摩性能方面的应用和研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 88—93.
WANG Gang, JIAO Meng-wang, LI He. New Technology of Thermal Spraying in Engine Anti-friction Performance Aspects of the Application and Research[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 88—93.
- [18] 贺毅, 马东林, 金玉山. 特征喷涂参数对等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层微观结构及耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 145—150.
HE Yi, MA Dong-lin, JIN Yu-shan. Characteristics of Spraying Parameters on Plasma Spraying TiO_2 Nano Al_2O_3 -13% and the Influence of Coating Microstructure and Wear Resistance[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 145—150.
- [19] CHRASKA P, DUBSKY J B. Study Phase Changes in Plasma Sprayed Deposits[J]. J Thermal Spray Technology, 1992, 1(4): 301—306.
- [20] BORISOV Y, SVIRIDOVA I, VOYNAROVICH S, et al. Investigation of the Microplasma Spraying Process[C]// Proceedings of ITSC 2002. Germany: Essen, 2002: 335—338.
- [21] 林新华. 等离子喷涂纳米结构氧化铝-3%氧化钛涂层的制备及表征[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2013.
LIN Xin-hua. Plasma Spraying Nanostructures Alumina-3% Titanium Oxide Coating Preparation and Characterization[D]. Beijing: Graduate Institute of Chinese Science Academy, 2013.