

## 纳米 Y-PSZ 基高温封严涂层微观结构的研究

肖巍<sup>1,2</sup>, 闵捷<sup>1,2</sup>, 孟令娟<sup>1,2</sup>, 张琦<sup>1,2</sup>, 叶菲<sup>2</sup>, 叶卫平<sup>2</sup>, 程旭东<sup>1,2</sup>

(1. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学, 武汉 430070)

**[摘要]** 采用大气等离子喷涂(APS)工艺制备了纳米氧化钇部分稳定的氧化锆(Y-PSZ)基高温封严涂层,对涂层的元素分布、孔隙率及孔隙分布等微观结构特征进行了研究,探讨了高分子聚合物(高聚物)的造孔机理。结果表明:涂层的成分均匀,纳米 Y-PSZ 对 h-BN 具有良好的包覆效果,在高聚物烧蚀后的涂层中留下均匀分布的孔隙,涂层的孔隙率可达 33.0%。

**[关键词]** 封严涂层; 微观结构; Y-PSZ

**[中图分类号]** TG174.442

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)03-0037-03

## Study on Microstructure of Nano Y-PSZ Based Seal Coating

XIAO Wei<sup>1,2</sup>, MIN Jie<sup>1,2</sup>, MENG Ling-juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi<sup>1,2</sup>, YE Fei<sup>2</sup>, YE Wei-ping<sup>2</sup>, CHENG Xu-dong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**[Abstract]** The nano yttria partially stabilized zirconia (Y-PSZ) based seal coating was prepared by air plasma spraying (APS) process. The microstructures including element distribution and porosity of seal coating were analyzed. In particular, the pore-forming mechanism of polymer was studied. Experimental results reveal that the composition of coating distributes evenly, the h-BN is fine embodied by nano Y-PSZ, uniformly distributed pores are left after polymer burn out, and the porosity can be up to 33.0%.

**[Key words]** seal coating; microstructure; Y-PSZ

随着涡轮发动机工作温度的提高,涡轮发动机用封严涂层的使用温度已高达 1 000~1 350 °C<sup>[1]</sup>,而以金属或合金材料为基相的中低温封严涂层在此温度下已软化失效,因此以 ZrO<sub>2</sub> 为基相的高温封严涂层已成为国外封严涂层研究的热点<sup>[2-3]</sup>,有的已实现商品化。国内关于高温封严涂层的研究报道较少,其微观结构的研究更是鲜有报道,而封严涂层的可磨耗性、抗冲蚀性、抗热震性和高温稳定性等均与微观结构有密切的关系<sup>[4-5]</sup>。笔者所在项目组前期研制了一种纳米 Y-PSZ 基高温封严涂层,并研究了其孔隙率、硬度、抗热震性能、结合强度等宏观性能<sup>[6-7]</sup>,但还未对涂层的微观结构进行深入研究。因此,文中研究了纳米 Y-PSZ 基高温封严涂层的元素分布、孔隙状态等微观结构特征,并探讨了高聚物的造孔机理。

## 1 涂层的制备与测试方法

以粒径 20~60 nm 的纳米 Y-PSZ 为基相材料,添

加一定量的微米级六方氮化硼(h-BN)、微米级高聚物分别作为润滑剂和造孔材料,制成粒径 30~80 μm 的纳米 Y-PSZ 基团聚复合粉末作封严层材料。粘结底层材料为 NiCoCrAlY 金属粉末。

基体经喷砂粗化后,先喷涂 150~200 μm 厚的粘结底层,再喷涂厚度大于 2 mm 的封严层。粘结底层和封严层均采用 APS 工艺进行喷涂,工艺参数见表 1。

表 1 APS 工艺参数

Tab.1 Parameters of APS process

工艺参数	电流 /A	电压 /V	主气(Ar+ 副气(H <sub>2</sub> ) N <sub>2</sub> )流量		送粉量/ (g·min <sup>-1</sup> )	喷距 /mm
			/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )		
粘结底层	450	70	2.3		40	130
封严层	500	80	2.1	0.2	21	85

采用表 1 中的封严层喷涂工艺,在未经喷砂粗化的基体上直接喷涂厚度大于 2 mm 的封严层,剥离后作为孔隙率测试的试样。采用真空渗水法测试涂层的孔隙率,具体步骤为:1)测量试样在空气中的干燥质量

$m_1$ ; 2) 将试样放进真空罐, 罐内抽真空至表示值 0.09 MPa, 保持 5 min, 再向罐内注入水浸没试样, 抽真空至表示值 0.09 MPa, 保持 5 min, 随后将真空罐敞口于常压下静置 30 min, 取出试样, 立即用密度天平测量其在水中的质量  $m_2$ ; 3) 取出试样, 用吸水饱和的脱脂棉快速擦拭掉试样表面多余的水分, 测量试样吸水饱和后的质量  $m_3$ 。涂层孔隙率可根据式(1)计算:

$$P = (m_3 - m_1) / (m_3 - m_2) \quad (1)$$

采用日立 S-4800 扫描电镜观察涂层表面、截面及断面形貌, 并对涂层内的 Zr, B, C 等元素进行面扫描分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的元素分布

制备的封严涂层厚度至少为 2 mm, 由于涂层在实际工作过程中要逐渐被叶片刮削掉, 因此要求涂层尽可能具有均质结构, 内部各处性能尽可能一致, 以保证叶片在各处的刮削工况相差不大, 刮削力平稳。文中封严涂层材料由纳米 Y-PSZ、微米级 h-BN 和高聚物 3 种性质差别很大的原料组成, 为保证涂层内部性能的均一, 首先要求 h-BN 及由高聚物制造的气孔在  $ZrO_2$  基相中的分布是均匀的。

图 1 为封严层表面的元素面扫描分析。其中, 图 1a 为元素扫描区域的形貌; 图 1b 和图 1c 分别为 Zr 和 B 元素的面扫描分析, 分别代表涂层中  $ZrO_2$ 、h-BN 的分布情况; 图 1d 为 C 元素面扫描分析, 因 C 元素是高聚物烧蚀的残留物, 所以 C 元素的分布实际上反映了高聚物烧蚀形成的气孔的分布情况。

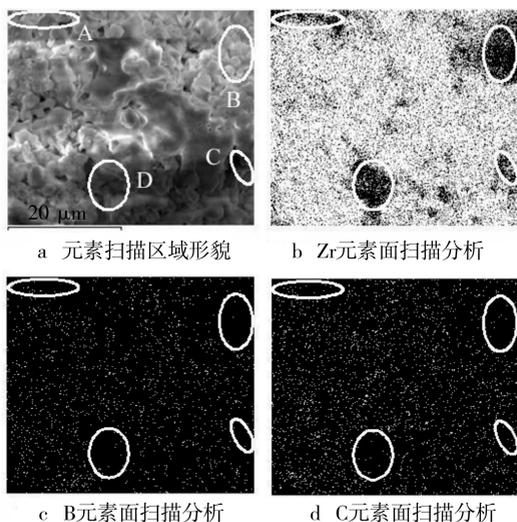


图 1 封严层表面元素面扫描分析

Fig. 1 Face distribution of elements of surface of seal coating

图 1a 中 A, B, C, D 4 个微区是涂层内的气孔或相对低凹处, 因此元素面扫描图谱显示这 4 个微区内

Zr, B, C 元素的分布均较少, 表现为图 1b、图 1c、图 1d 中相对应的 4 个微区较其它区域暗。由这 4 个微区之外的其它区域的元素分布情况可见, 涂层中 h-BN 和高聚物烧蚀形成的气孔在  $ZrO_2$  基相中的分布较为均匀, 表明涂层的成分均匀分散, 纳米 Y-PSZ 对 h-BN 的包覆效果较为理想, 并且高聚物烧蚀后在涂层内留下了均匀分布的气孔。

### 2.2 涂层的气孔及其对涂层性能的影响

图 2 是涂层截面的 SEM 图, 可见涂层内气孔分布均匀, 大部分尺寸在  $10 \mu\text{m}$  以下。图 3 是涂层断面的 SEM 图, 可见涂层没有明显的层片状结构, 主要由  $ZrO_2$  微粒嵌合构成, 嵌合的微粒与其间弥散分布的细微孔洞构成了一种特殊的蜂窝结构。

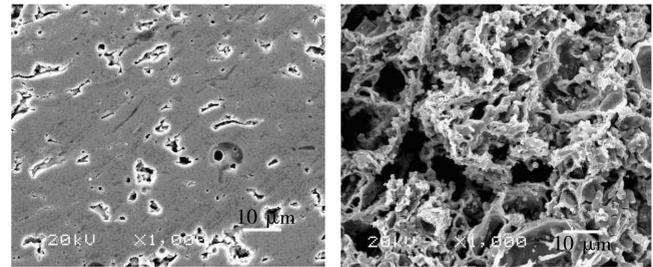


图 2 涂层截面 SEM

Fig. 2 SEM image of the cross-section of coating

图 3 涂层断面 SEM

Fig. 3 SEM image of the section of coating

渗水法测得涂层的孔隙率为 33.0%, 而用金相法分析图 2 的孔隙率, 结果不大于 5%, 远小于渗水法的测试结果。这是因为这种具有特殊蜂窝结构的涂层机械强度低, 且气孔尺寸主要为几微米, 甚至达到纳米级, 在抛光制备截面的过程中易被堵塞, 所以在 SEM 图像中显示不出来, 仅有尺寸较大不易被堵塞的气孔才能显示出来。可见, 金相法并不适用于测试该涂层的孔隙率。渗水法则考虑了这些微孔的影响, 其测试结果更为可靠。此外, 渗水法与金相法测得的孔隙率差异表明涂层内含有大量的微细气孔。

可磨耗性、抗冲蚀性及抗热震性是封严涂层关键的 3 项性能指标, 而涂层的气孔及孔隙率对 3 项指标均有重要的影响。一般孔隙率越高, 涂层的硬度、结合强度越低, 可磨耗性越好; 但过多的孔隙又会造成涂层的内聚力极弱, 没有足够的强度抵抗高温高速气流及夹带颗粒的冲蚀, 即导致涂层的抗冲蚀性降低。因此, 封严涂层的孔隙率要适中, 以保证涂层具有优良的综合性能。前期研究表明, 纳米 Y-PSZ 基封严涂层的孔隙率在 30% 左右时, 具有适宜的硬度及结合强度<sup>[6]</sup>, 文中制备的封严涂层孔隙率为 33.0%, 保证了涂层兼具良好的可磨耗性和抗冲蚀性。

文中封严涂层的孔隙率与微米  $ZrO_2$  基封严涂层

的孔隙率相当<sup>[2,8]</sup>,但气孔的尺寸更小、分布更均匀,细密的气孔和软质 h-BN 对涂层进行了细微分割,可以使叶片的刮削产物尽可能微细,从而提高涂层的可磨耗性。由图 2—3 可见,涂层内大部分的气孔接近球形,平滑而没有尖锐的棱角,这种细密、形态好的气孔能够很好地缓释涂层的内应力,使涂层在经历温度变化的过程中不易产生裂纹源,即使有裂纹源出现也能有效阻止裂纹的扩展,因此涂层具有良好的抗热震性<sup>[7,9-10]</sup>。

### 2.3 高聚物的造孔机理

气孔对封严涂层的性能有着重要的影响,必须采取有效方法控制孔隙数量、尺寸和分布,尽可能在涂层内制造出密布的微孔,而对高聚物在喷涂过程中的燃烧行为及造孔机理的探讨有助于制备具有最佳孔隙结构的封严涂层。

图 4 为 APS 过程中高聚物的变化示意图,图中将团聚型颗粒中的纳米  $ZrO_2$  和 h-BN 看作一个整体,高聚物均匀分散在其中。根据高聚物在喷涂过程中的燃烧行为,将其制造的气孔分为 2 类:粉末进入等离子焰流受热,一部分高聚物在颗粒飞行过程中就发生燃烧,在原来位置留下气孔,这些气孔随颗粒沉积到涂层中,称为第 1 类气孔;因为粉末在等离子焰流中飞行时间极短,另一部分高聚物没有完全燃烧,最后沉积在涂层中,沉积的高聚物再经后续的加热处理燃烧掉,在原来位置留下相当于自身大小的气孔,称为第 2 类气孔。图 5 是未经后续加热处理的涂层表面 SEM 图像,图中箭头所指的网状物是未完全燃烧的高聚物,这部分高聚物再经加热燃烧掉后,在原位置留下第 2 类气孔。

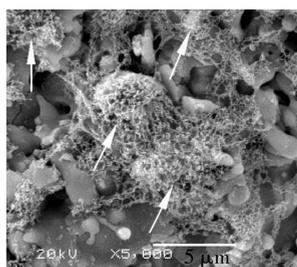
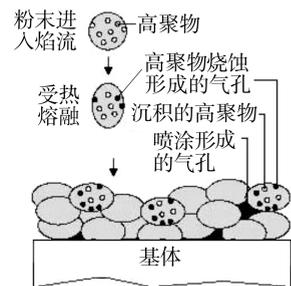


图 4 APS 过程中高聚物的变化  
Fig. 4 Change of polymer during APS

图 5 涂层表面 SEM  
Fig. 5 SEM image of the surface of coating

由于熔融颗粒撞击涂层时要发生一定量的形变,因此在颗粒飞行过程中高聚物燃烧形成的气孔,其中的一部分会因颗粒的撞击变形而消失,不能够完全保留在涂层中;而第 2 类气孔是高聚物先沉积在涂层内再烧蚀掉形成的,因此气孔的数量、形态都与沉积的高聚物相当。显然,形成的第 2 类气孔越多,越能发挥高聚物的造孔作用,因此在团聚型粉末设计及喷涂工艺

的选择上要考虑能够使较多的高聚物最终沉积在涂层内,而只有一小部分在喷涂过程中燃烧掉。同时,如何提高孔隙分布的均匀性、控制孔隙的大小及形态等,以使孔隙分布最优化,也是需要进一步研究的内容。

### 3 结论

1) 制备的涂层成分分布均匀, h-BN 被包覆的效果良好,且高聚物制造的气孔也是均匀分布的。

2) 涂层的孔隙率达 33.0%,气孔多接近球形且绝大部分是微细气孔,对提高封严涂层的抗热震性及可磨耗性极为有利。

3) 高聚物烧蚀后可以在涂层中形成密布的微孔,具有良好的造孔效果。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Schmid R K, Rangaswamy S. Abradable Seal Coatings from Ambient to 1 350 °C[C]// Proceedings of the 1995 International Thermal Spray Conference. Kobe, 1995: 1 023—1 026. (余不详)
- [2] Sporer D, Dorfman M, Xie L, et al. Processing and Properties of Advanced Ceramic Abradable Coatings[C]// Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference. Beijing, 2007: 495—500. (余不详)
- [3] Wilson S, Sporer D, Dorfman M R. Technology Advances in Compressor and Turbine Abradables[C]// Proceedings of the 2008 International Thermal Spray Conference. Maastricht, 2008: 342—347. (余不详)
- [4] Faraoun H I, Grosdidier T, Seichepine J L, et al. Improvement of Thermally Sprayed Abradable Coating by Microstructure Control[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 2 303—2 312.
- [5] 戴赫, 张佳萍, 汪礼敏, 等. 新型高温隔热可磨耗封严涂层研究及展望[J]. 材料导报, 2008, (7): 18—21.
- [6] 高忠宝, 程旭东, 王鸣, 等. 纳米 Y-PSZ 基材料高温封严涂层的研制[J]. 航空材料学报, 2008, (4): 56—59.
- [7] 程旭东, 高忠宝, 李其连, 等. 高温封严涂层材料的基本性能研究与评价[J]. 表面技术, 2008, 37(4): 21—22.
- [8] Dieter Sporer, Arno Refke, Marian Dratwinski, et al. New High-temperature Seal System for Increased Efficiency of Gas Turbines[J]. Sealing Technology, 2008, (10): 9—11.
- [9] 李振军, 张红松, 魏媛, 等. 等离子喷涂纳米  $ZrO_2$  功能梯度热障涂层的孔隙结构[J]. 机械工程材料, 2009, (4): 85—88.
- [10] 梁波, 丁传贤. 氧化锆纳米等离子涂层的结构与热震性能研究[J]. 无机材料学报, 2006, (1): 3—4.