

## 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基高温封严涂层的结构与性能研究

黄伟<sup>1,2</sup>, 张覃轶<sup>1,2</sup>, 肖巍<sup>1,2</sup>, 马涛<sup>1,2</sup>, 王涛<sup>1,2</sup>, 王立川<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]** 研制了 3 种不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量(质量分数分别为 5%, 10%, 15%)的纳米  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  基高温可磨耗封严涂层粉末材料, 采用大气等离子喷涂(APS)工艺, 制备了 3 种涂层材料的双层结构封严涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量逐层递增的多层结构封严涂层。对涂层材料的沉积效率, 涂层的微观结构、硬度和结合强度等进行了测试与分析。结果表明: 封严涂层材料的沉积效率随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而升高; 由于熔融条件的不同, 涂层内  $\text{ZrO}_2$  的形态不唯一; 封严涂层的硬度和结合强度与厚度和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量有紧密的关系; 与双层结构封严涂层相比, 多层结构封严涂层的综合性能良好, 基本可以满足封严涂层对厚度、硬度和结合强度的要求。

**[关键词]** 封严涂层;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 结构; 性能

**[中图分类号]** TG174.442

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0029-04

## Study on Structure and Property of Nano $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Based Seal Coating

HUANG Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Qin-yi<sup>1,2</sup>, XIAO Wei<sup>1,2</sup>, MA Tao<sup>1,2</sup>,

WANG Tao<sup>1,2</sup>, WANG Li-chuan<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]** Three kinds of nano zirconia-alumina material based seal coating with different content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%, 10%, 15%) were developed. And the three kinds of nano zirconia-alumina based seal coating were prepared by air plasma spraying (APS) process. The deposition efficiency of the material, the microstructures of the seal coating, the hardness and the bond strength were analyzed. The experimental results show that the deposition efficiency of the seal coating material increases along with the growth of the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the conformation of  $\text{ZrO}_2$  in seal coating has three kinds of types because of the fusing condition difference, the hardness and the bond strength of seal coating are related to the thickness and the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and sandwich construction seal coating has the best overall performance.

**[Key words]** seal coating;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; structure; property

近年来,随着航空航天工业的迅猛发展,对涡轮发动机也提出了更高的要求,涡轮发动机用可磨耗封严涂层的使用温度已高达  $1\,000\sim 1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>,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,而以  $\text{ZrO}_2$  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。此前,研制了一种纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定的  $\text{ZrO}_2$ (Y-PSZ)基高温封严涂层,涂层的硬度、结合强度、高温稳定性和抗热震性等性能初步满足了要求<sup>[4-5]</sup>,但粉末的沉积效率低、硬度和结合强度随涂层厚度的增加下降过快,难于制备厚度较大( $>2\text{ mm}$ )的封严涂层。针对这一问题,笔者研

制了 3 种不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量的纳米  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  基封严涂层粉末材料,采用 APS 工艺制备了厚度  $>2.5\text{ mm}$  的双层及多层结构封严涂层,并分析了涂层的微观结构和性能。

## 1 实验

### 1.1 喷涂原料与涂层制备

实验所用喷涂材料为 1、2 和 3 号封严涂层材料,其成分及原料粒度见表 1,其中高聚物为高分子聚合物。用喷雾干燥法将原料团聚制成球形颗粒,筛取  $45\sim 150\text{ }\mu\text{m}$  的团聚颗粒作等离子喷涂用的封严涂层材

料。

表 1 封严涂层材料的成分及原料粒度

Tab.1 Component and particle size of seal coating materials

成分	粒度	质量分数/%		
		1 号	2 号	3 号
Y-PSZ	20~60 nm	83~90	78~85	73~80
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15~30 nm	5	10	15
h-BN	0.25~2 $\mu\text{m}$	1~4	1~4	1~4
高聚物	6~10 $\mu\text{m}$	4~8	4~8	4~8

基体试样为 304 不锈钢,经表面喷砂粗化后,先在其上喷涂 0.1 mm 厚的粘结底层,粘结底层材料为 Ni-CrAlY 金属粉末。然后采用大气等离子喷涂工艺 (APS)在其上制备可磨耗封严涂层。1,2 和 3 号双层结构封严涂层及多层结构封严涂层的结构示意图见图 1 和图 2。

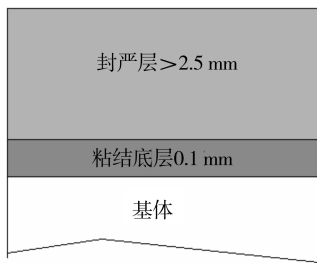


图 1 双层结构封严涂层

Fig.1 Structure of double-layer seal coating

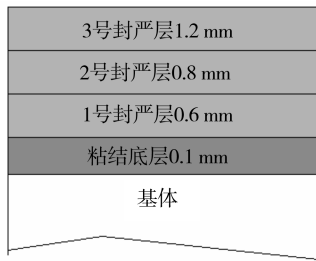


图 2 多层结构封严涂层

Fig.2 Structure of multi-layer seal coating

## 1.2 结构与性能测试

涂层的截面形貌通过日立 S-4800 扫描电镜观察,涂层的厚度通过成都量具厂生产的千分尺测定,涂层的表面洛氏硬度通过 TIME 公司的 TH310 表面洛氏硬度计测定,涂层的结合强度通过长春试验机厂生产的 WE-100A 型液压万能试验机测定。

涂层材料的沉积效率<sup>[6-7]</sup>通过称量法测定。用 140 mm×100 mm×5 mm 的不锈钢板做基体,封严层的厚度喷涂至 1.0 mm,测量喷枪在基体上的停留时间,计算送粉总量  $m_p$ ,测量基体喷涂前后的质量,计算沉积涂层的质量  $m_c$ ,则沉积效率  $\eta$  的计算公式为:

$$\eta = m_c / m_p \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层材料的沉积效率

1,2 和 3 号涂层材料的沉积效率见表 2。从表 2 可见,沉积效率随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而提高,质量分数为 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 1 号材料沉积效率最低,仅为 20.3%,而质量分数为 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 3 号材料沉积效率高达 48.1%,是 1 号材料的两倍多。分析认为,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔点(2 050  $^{\circ}\text{C}$ )较低、导热性好,易于被等离子焰流加热而熔融,熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  起液相粘结的作用,能粘附难熔的  $\text{ZrO}_2$  颗粒(熔点 2 710  $^{\circ}\text{C}$ )和 h-BN(熔点 3 000  $^{\circ}\text{C}$ ),减少它们的飞溅,因此提高了涂层材料的沉积效率。

表 2 涂层材料的沉积效率

Tab.2 Deposition efficiency of coating materials

材料	1 号	2 号	3 号
沉积效率/%	20.3	33.8	48.1

### 2.2 涂层的微观结构特征

文中封严涂层以  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  构成耐高温基相,主要作用是保证涂层的强度和高温使用性能。h-BN 作固体润滑剂,能在叶片刮削涂层时润滑减磨、减少粘着磨损,提高可磨耗性。高聚物作造孔材料,控制涂层的孔隙率,调节可磨耗性与抗冲蚀性,并改善抗热震性能。

图 3、图 4 和图 5 分别为 1 号、2 号和 3 号涂层截面背散射 SEM 形貌。经检测分析知图 3—5 中白色区域为  $\text{ZrO}_2$ ,浅灰色区域为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,深灰色区域为 h-BN,黑色区域为气孔。由图 3—5 可见,基相  $\text{ZrO}_2$  由于熔点较高、导热性差,在等离子焰流中的熔融状况不同,形成的结构也不同。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  易于被等离子焰流加热而熔融,在涂层中以片层状结构存在。h-BN 被基相  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  牢固包覆,这使得 h-BN 具有较好的润

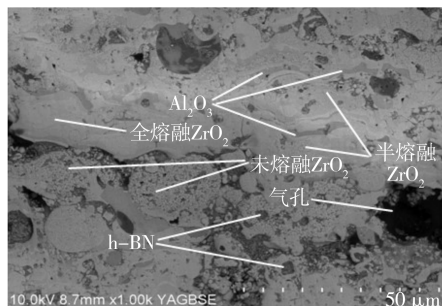


图 3 1 号涂层截面背散射 SEM 形貌

Fig.3 Cross-section backscattered SEM micrograph of 1# seal coating

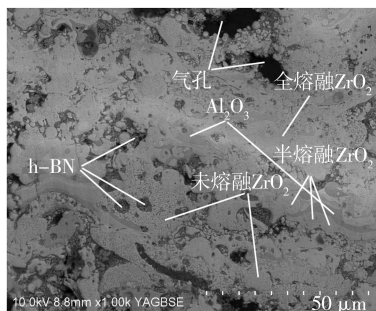


图 4 2 号涂层截面背散射 SEM 形貌  
Fig. 4 Cross-section backscattered SEM micrograph of 2<sup>#</sup> seal coating

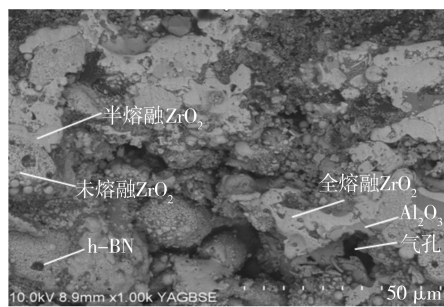


图 5 3 号涂层截面背散射 SEM 形貌  
Fig. 5 Cross-section backscattered SEM micrograph of 3<sup>#</sup> seal coating

滑减摩的作用。高聚物造孔材料和大气等离子喷涂的固有特点在涂层中形成黑色的气孔,有较大的气孔,也有较小的微孔,使得涂层的硬度大幅降低<sup>[8]</sup>。

由图 3—5 的明暗程度可见,随着基相中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加,3 个图的背散射图像中深色区域的比例逐渐增大。分析认为,随着低熔点的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量的增多,易熔融的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  必将粘附更多高熔点的 h-BN,从而使 h-BN 较多地沉积在涂层中。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 h-BN 的增加,使得背散射图像中深色区域增多。气孔的大小和多少决定了涂层的致密度。3 个图背散射图像中都有较大的气孔和较小的微孔。关于气孔的形成和空隙率的表示有待后续实验研究。

分析认为, $\text{ZrO}_2$  颗粒的熔融状态有以下 3 种:一部分颗粒可能处于等离子弧焰流的高温区,被完全熔化;一部分颗粒可能处于焰流中温区,表面被熔化,其内部处于未熔化状态,图 6 中可以明显地观察到这种有未熔核的半熔融颗粒;还有一部分颗粒可能处于等离子焰流边缘,基本未被熔化。全熔融  $\text{ZrO}_2$  和半熔融  $\text{ZrO}_2$  的熔融部分大都形成片层状结构,片层结构实质上是柱状晶<sup>[9-10]</sup>;未熔融  $\text{ZrO}_2$  及半熔融  $\text{ZrO}_2$  的未熔核形成团簇颗粒堆积的结构, $\text{ZrO}_2$  微粒仍保持在纳米级,堆积的微粒并没有紧密嵌合,其间还弥散分布着微细孔洞。相对于片层状结构,团簇颗粒的内聚强度较低<sup>[10]</sup>。由图 4 可见,涂层内嵌入有大量的团簇颗

粒,这使涂层的强度降低,有利于提高可磨耗性。

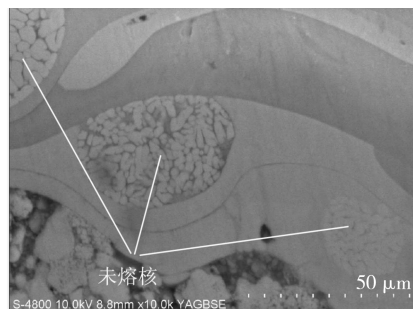


图 6 2 号涂层截面背散射 SEM 形貌(高倍放大)  
Fig. 6 Cross-section backscattered SEM micrograph of 2<sup>#</sup> seal coating

### 2.3 涂层的硬度与结合强度

图 7 为涂层内不同位置的硬度,厚度以粘结底层表面为零点计算。由图 7 可见,涂层内部性能并不是均一的。双层结构涂层内硬度变化的总趋势是离粘结底层越远其值越低; $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量越高,同厚度处其值也越高。分析认为,当在基体上喷涂第一层涂层时,全熔融和半熔融的颗粒容易沉积,而此时基体表面的粗糙度相对较小,未熔融颗粒的嵌合不牢固,大部分飞溅出去,很少能沉积下来。当第一层沉积后表面粗糙度变大,在第二层喷涂时,未熔融颗粒的沉积量就较多,而未熔融颗粒的表面微观不平度明显较全熔融和半熔融颗粒的大,因此导致涂层的表面粗糙度进一步增大。这样随着喷涂的进行,涂层的表面粗糙度越来越大,随之沉积的未熔融颗粒越来越多,导致涂层越来越疏松,硬度越来越低。而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量越高,在同厚度位置越致密,硬度也越高。

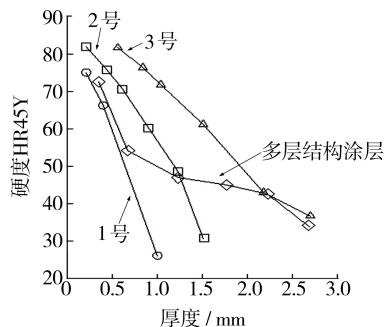


图 7 涂层内不同位置的硬度

Fig. 7 Hardness of different location of coatings

图 8 为不同厚度涂层的结合强度,结合强度测试时拉伸断口均位于封严层内部,而不是封严层与粘结底层的界面处,因此实际上反映的是涂层本身的内聚强度。由图 8 可见,结合强度的变化规律与硬度相似。结合强度随涂层厚度的增加而降低。这是因为随厚度增加,沉积的未熔融颗粒越来越多,涂层越来越疏松,结合强度也越来越低。对于同厚度的涂层, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的

含量越高涂层越致密,其结合强度也越高。

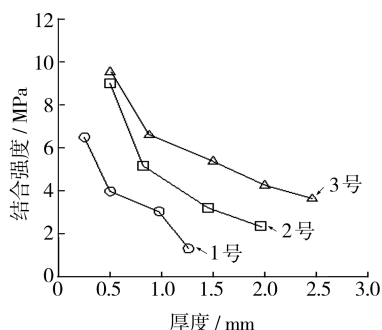


图8 不同厚度涂层的结合强度

Fig. 8 Cohesive strength of coatings with different thickness

可磨耗封严涂层要有适宜的硬度和结合强度<sup>[4-5]</sup>,对于文中的高温封严涂层,厚度要求 2.5 mm 左右,硬度应保持在 30~55HR45Y 之间,结合强度 $\geq 3$  MPa,内部的性能尽可能均一。由图 7 可见,多层结构封严涂层的硬度在 0.6~2.6 mm 内保持在 30~55HR45Y 之间,而 1 号、2 号涂层过于疏松,硬度下降过快,3 号涂层过于致密,硬度下降缓慢。3 号涂层在厚度为 1.5 mm 处硬度仍然高达 60HR45Y。由图 8 可见,3 号及多层结构涂层的结合强度在厚度达 2.5 mm 时仍能保持在 3 MPa 以上。由以上分析可知,多层结构涂层的综合性能最优,基本可以满足封严涂层对厚度、硬度和结合强度的要求。多层结构封严涂层的性能特征可以看作 1,2 和 3 号涂层“叠加作用”的结果。

### 3 结论

1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量越高,封严涂层材料的沉积效率越高,涂层越致密。

2) 涂层中  $\text{ZrO}_2$  有全熔融、半熔融和未熔融 3 种熔融状态,在不同的熔融状态下, $\text{ZrO}_2$  形成片层状和团簇颗粒堆积两种结构形式。涂层内嵌入大量的团簇颗粒,这使涂层的强度降低,有利于提高可磨耗性。

3) 在封严涂层内部性能并不是均一的,对于双层结构涂层,离粘结底层越远,硬度越低; $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量越高,相同厚度处的硬度也越高。结合强度随涂层厚度的增加而降低;对于相同厚度的涂层, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量越高,结合强度也越高。

4) 多层结构封严涂层在离粘结底层 0.6~2.6 mm 的范围内,硬度保持在 30~55HR45Y 之间,结合强度在厚度达 2.5 mm 时仍能保持 3 MPa 以上,综合性能良好,基本可以满足封严涂层对厚度、硬度和结合强度的要求。

### [参 考 文 献]

- [1] Schmid R K, Rangaswamy S. Abradable Seal Coatings from Ambient to 1350 °C [G]//Proceedings of the 1995 International Thermal Spray Conference, Kobe, 1995: 1023-1026.
- [2] Sporer D, Dorfman M, Xie L, et al. Processing and Properties of Advanced Ceramic Abradable Coatings [G] // 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 [G]//Proceedings of the 2008 International Thermal Spray Conference, Maastricht, 2008: 342-347. (余不详)
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 陈煌,周霞明,黄民辉,等. 纳米  $\text{ZrO}_2$  等离子涂层的结构、性能和工艺特点[J]. 无机材料学报, 2003 (4): 913-914.
- [7] 朱晖朝,邓春明,周克崧,等. 不同氧化铝粉末等离子喷涂氧化铝涂层的性能[J]. 材料研究与应用, 2009 (3): 153-154.
- [8] 王文权. 等离子喷涂纳米陶瓷热障涂层组织与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2005.
- [9] 章桥新,王晓辉,张亮. 等离子喷涂纳米  $\text{ZrO}_2\text{-8}\%\text{Y}_2\text{O}_3$  涂层的结构及性能[J]. 材料保护, 2009 (1): 53-54.
- [10] Huang Chen, Yi Zeng, Ding Chuan-xian. Microstructural Characterization of Plasma-sprayed Nanostructured Zirconia Powders and Coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003(23): 491-497.