

文章编号: 1000-324X(2003)04-0911-06

## 纳米 $\text{ZrO}_2$ 等离子涂层的结构, 性能和工艺特点

陈 煌, 周霞明, 黄民辉, 陶顺衍, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用大气等离子喷涂技术 (APS), 制备了常规氧化锆和纳米结构氧化锆两种涂层. 利用扫描电镜 (SEM) 对涂层的显微结构进行了观察. 对两种涂层的沉积效率、表面粗糙度和显微硬度作了对比研究. 结果表明, 粉末原料的显微结构、粒度、形态、喷涂工艺参数 (喷涂功率和距离) 对涂层的显微结构有较大的影响. 等离子喷涂造粒纳米氧化锆粉制备的涂层沉积效率高而稳定, 其显微结构与喷涂功率和距离密切相关. 与常规氧化锆涂层相比, 纳米结构氧化锆涂层具有较高的显微硬度和较低的表面粗糙度.

**关 键 词:** 等离子喷涂; 氧化锆涂层; 喷涂工艺; 显微结构

**中图分类号:** TG 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

当涂层晶粒尺寸达到纳米级时, 涂层材料的力学、电学、热学、抗摩擦磨损和抗腐蚀等性能将得到不同程度的提高<sup>[1~3]</sup>. 常规氧化锆涂层是目前工业上应用较为广泛的陶瓷涂层材料<sup>[4]</sup>. 纳米结构氧化锆涂层因具有比常规氧化锆涂层更优良的热学和力学等性能而成为当今热喷涂界的研究热点<sup>[2,5,6]</sup>. 热喷涂技术是经济而有效的纳米结构涂层制备方法<sup>[2,3,5]</sup>, 它的快速加热 / 冷却工艺过程有助于涂层形成纳米结构.

喷涂工艺参数对氧化锆涂层显微结构有重要的影响<sup>[4]</sup>. 本文利用扫描电镜 (SEM) 对大气等离子喷涂技术制备的纳米结构氧化锆涂层的显微结构进行观察. 分析了喷涂工艺参数对涂层显微结构的影响. 并对纳米结构氧化锆涂层和传统氧化锆涂层的沉积效率、表面粗糙度和显微硬度进行了对比研究.

### 2 实验

#### 2.1 喷涂原料

实验选用商用氧化钇 (3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 部分稳定的纳米氧化锆粉末为喷涂原料, 其一次粒径为 70~110nm. 为了提高纳米粉末的流动性, 喷涂前采用喷雾造粒技术将纳米氧化锆粉末制成球形的粉末颗粒 (见图 1a). 统计分析表明, 喷雾造粒后粉末颗粒尺寸主要分布在 15~40 $\mu\text{m}$  之间<sup>[7]</sup>. 常规氧化锆粉末为经锻烧和压碎工艺制成的微米级商用粉末, 其形状不规则. 颗粒尺寸分布在 60~100 $\mu\text{m}$  之间 (见图 1b).

收稿日期: 2002-06-26, 收到修改稿日期: 2002-08-02

作者简介: 陈 煌 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: jx\_chuang@yahoo.com

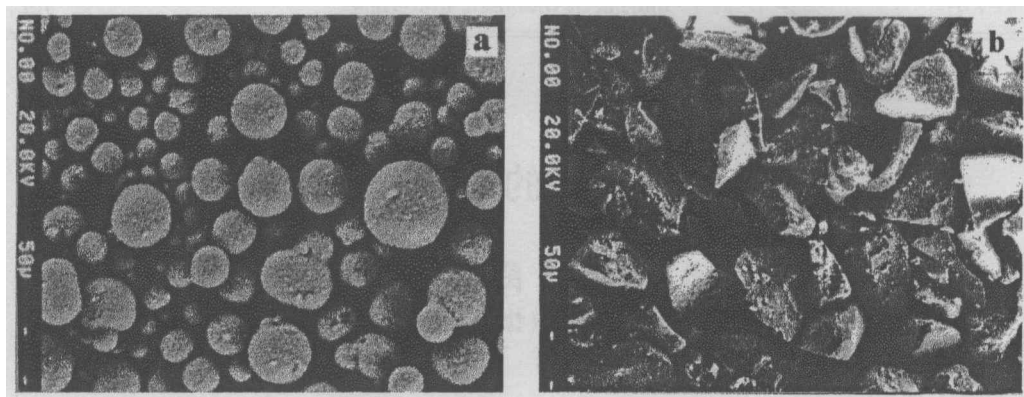


图 1 纳米氧化锆粉末喷雾造粒后颗粒 SEM 形貌像 (a) 和常规粉末 SEM 形貌 (b)

Fig. 1 SEM micrographs of nano-zirconia powders after spray-dried (a) and conventional micro-zirconia powders (b)

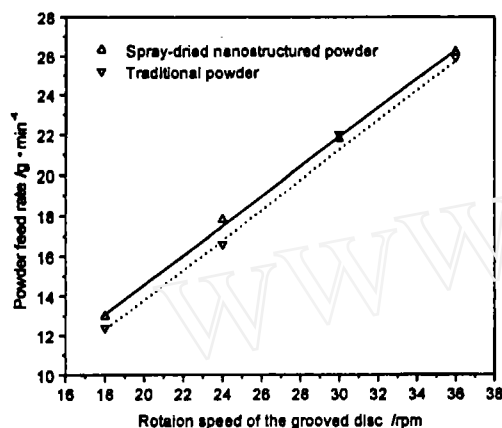


图 2  $\text{ZrO}_2$  粉末送粉率与转盘转速的关系

Fig. 2 Dependence of the feed rate of  $\text{ZrO}_2$  powders on the rotation speed of the grooved disc

图 2 为两种氧化锆原料粉末的送粉率与送粉器转盘转速的关系曲线. 从此曲线可以看出, 经造粒工艺制备的纳米氧化锆造粒粉末具有较高的送粉速率, 这和它的球状形貌相关. 常规氧化锆粉末虽具有较大的颗粒尺寸, 但因形状不规则, 流动性较差, 所以送粉率相对较低.

## 2.2 氧化锆涂层制备

采用 Sulzer Metco(AG) 公司生产的 A-2000 大气等离子喷涂设备, 在不同的工艺条件下制备纳米结构氧化锆涂层, 喷涂工艺参数列于表 1. TEM 分析表明, 用喷雾造粒纳米氧化锆粉末作喷涂原料, 经大气等离子喷涂方法制备的氧化锆涂层具有纳米晶结构, 氧化锆晶粒分布在 60~120nm 之间<sup>[7]</sup>. 为了对比研究, 采用与喷涂纳米结构氧化锆涂层相同的喷涂工艺参数制备了常规氧化锆涂层.

表 1 大气等离子喷涂  $\text{ZrO}_2$  纳米结构涂层工艺参数

Table 1 Spray parameters for the nanostructured  $\text{ZrO}_2$  coating

Parameters	N1	N2	N3	N4	N5	N6
Plasma gas Ar/slp	42	42	42	42	42	42
Plasma gas $\text{H}_2$ /slpm	8	10	12	14	12	12
Spraying distance/mm	120	120	120	120	100	140
Current/A	530	560	620	650	620	620
Power/kW	35.6	39.0	45.6	48.9	45.6	45.6

## 2.3 显微结构和性能分析

用 EPMA-8705QH<sub>2</sub> (Shimadzu, Tokyo, Japan) 型电子探针附带的扫描显微镜对原料粉末的形貌和氧化锆涂层的显微结构进行了观察. 选用 HX-1000 型显微硬度计 (Shanghai, China) 测试涂层断面的显微硬度. 测试条件为载荷: 1.96N, 加载时间: 15s. 样品的显微硬度为 15 个测量值的算术平均值. 涂层表面粗糙度用 HOMMEL WERKE (Wave, Germany) T 8000 型表面粗糙度仪测量. 测量速度和测距分别为 0.5mm/s 和 4.8mm.

### 3 实验结果和讨论

#### 3.1 喷涂参数对沉积效率的影响

热喷涂涂层沉积效率是热喷涂层的重要性能之一, 通常采用称重法测定. 涂层沉积效率是指沉积在基材表面上的涂层重量与喷涂所耗用原料粉末的质量之比. 可用下列关系式表示:

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

其中:  $\eta$  为涂层的沉积效率;  $m_c$  为沉积到基材上涂层的质量;  $m_p$  为喷涂所耗用原料粉末的质量. 实验考察了影响氧化锆涂层沉积效率最为主要的两个喷涂工艺参数, 即喷涂功率和喷涂距离. 喷涂功率通过辅助气体 ( $\text{H}_2$ ) 的通入量和电流大小来调节.

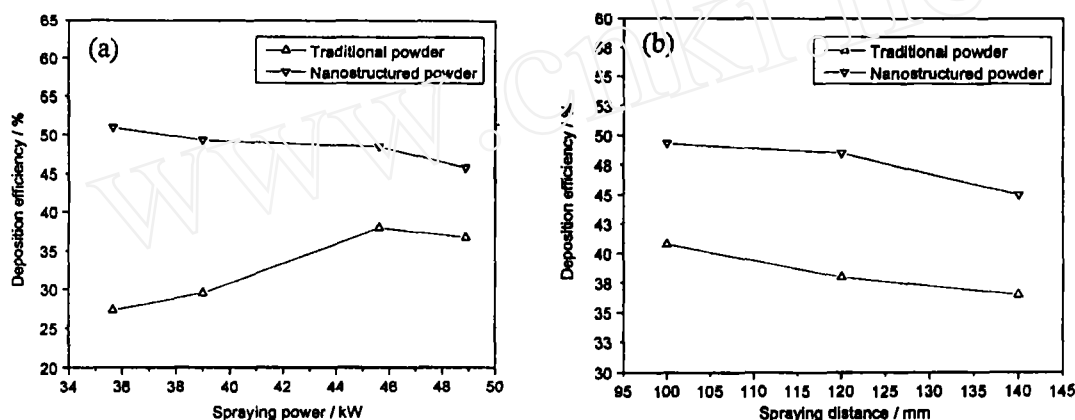


图 3 喷涂功率 (a) 和喷涂距离 (b) 对氧化锆涂层沉积效率的影响

Fig. 3 Influence of spraying power (a) and distance (b) on the deposition efficiency of  $\text{ZrO}_2$  coatings

图 3 为喷涂功率和喷涂距离对两种结构氧化锆涂层沉积效率的影响曲线图. 实验发现纳米结构氧化锆涂层的沉积效率比常规氧化锆涂层的沉积效率高, 而且较为稳定. 喷涂过程中, 固定其它喷涂参数不变, 采用不同的喷涂功率制备纳米结构氧化锆涂层的沉积效率随喷涂功率的增大而减小, 这和常规氧化锆涂层的沉积效率随喷涂功率的增大而增大的趋势明显不同 (如图 3(a)). 这也许与纳米粉活性高, 在高温等离子火焰中易熔化有关. 在低功率下, 纳米氧化锆粉末已较好地熔化, 其沉积效率高达 51.0%. 随着功率的增大, 虽然粉末的熔化同样很好, 但其蒸发的比例相应加大, 所以沉积效率反而有所降低. 对常规氧化锆粉末而言, 低功率条件下不足以使粉料完全熔化. 喷涂过程中, 大量未熔化的粉末颗粒难以沉积在基体或已喷涂涂层的表面, 因而沉积效率较低. 实验测得, 当喷涂功率为 35.6kW 时, 常规氧化锆沉积效率仅为 27.3%. 随着喷涂功率的增大, 粉末熔化状况得到改善, 涂层沉积效率也得到提高. 在 45.6kW 时, 常规氧化锆涂层沉积效率达到最高值 (38.0%).

喷涂距离是影响涂层沉积效率的另一重要工艺参数. 喷涂距离减小, 粉末颗粒撞击基材的速率变大, 熔化的颗粒冷却较少, 涂层的沉积效率较高. 反之, 则涂层沉积效率降低. 两种结构氧化锆涂层的沉积效率随喷涂距离的增大而减小, 如图 3(b) 所示. 在不同的喷涂距离条件下, 纳米结构氧化锆涂层比常规氧化锆涂层的沉积效率高 10% 左右.

### 3.2 喷涂参数对涂层显微结构的影响

喷涂参数不仅影响涂层的沉积效率, 而且对涂层的显微结构也有明显影响. 图 4、5 分别为不同喷涂功率和喷涂距离条件制备的纳米结构氧化锆涂层金相照片. 从图 4 中可以看出, 不同喷涂功率制备的涂层显微结构明显不同. 涂层气孔率随喷涂功率的增大而减小. 喷涂功率较小时, 涂层结构疏松、气孔率较大、且气孔大而分布不均匀 (如图 4, 样品 N1). 喷涂功率过大时, 如样品 N4, 涂层结构虽然致密, 但易产生明显的微裂纹. 这主要是由于在较大功率下, 涂层受热冲击所致. 只有在适宜的喷涂功率时, 涂层样品的显微结构致密, 气孔小而均匀, 详见样品 N3.

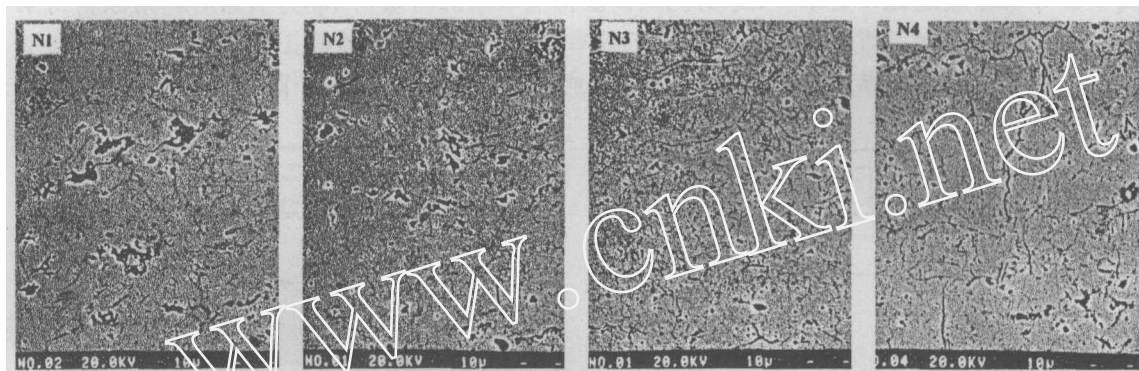


图 4 不同喷涂功率条件下制备的氧化锆涂层金相照片

Fig. 4 SEM micrographs of nanostructured  $\text{ZrO}_2$  deposited under different powers

等离子喷涂是利用高温等离子火焰将粉末材料加热至熔融状态, 并通过气流雾化高速喷射到零件表面, 经冷却后形成涂层. 融化粉料撞击基材的速率与喷涂距离之间存在一定的依赖关系, 并密切影响涂层显微结构<sup>[4]</sup>. 喷涂距离为 100mm 时, 涂层受等离子射流的烘烤, 涂层易产生明显的显微裂纹 (如图 5, 样品 N5). 相反, 喷涂距离较大时 (140mm), 熔化粉

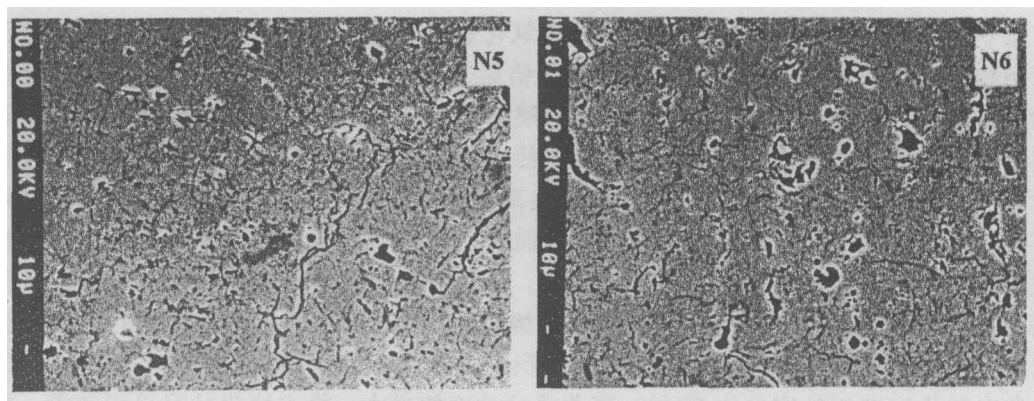


图 5 不同喷涂距离条件下制备的氧化锆涂层金相照片

Fig. 5 SEM micrographs of nanostructured  $\text{ZrO}_2$  deposited under different distances

未受环境冷却与飞行速度减缓的双重作用, 形成的涂层结构疏松、气孔率较大、气孔分布不均匀 (如图 5, 样品 N6). 喷涂纳米结构氧化锆涂层时, 喷涂距离以 120mm 为宜.

将涂层沉积效率和显微结构实验结果综合分析可以看出, 对喷涂纳米结构氧化锆涂层而言, 参数 N3 为较佳喷涂条件. 它既能保证涂层具有较高的沉积效率, 又使涂层具有致密而均匀的显微结构.

### 3.3 粗糙度

图 6 为等离子喷涂常规氧化锆涂层和纳米结构氧化锆涂层的表面粗糙度图谱. 测试结果表明, 纳米结构氧化锆涂层的表面粗糙度 ( $R_a$ ) 为  $5.92\mu\text{m}$ , 同样喷涂条件下制备的常规氧化锆涂层的表面粗糙度 ( $R_a$ ) 为  $7.24\mu\text{m}$ . 这表明, 纳米结构氧化锆涂层表面具有较小的表面粗糙度, 这也许与所用原料粉末的尺寸相关. 由于造粒纳米粉的粒度小, 在等离子火焰中熔化较好. 撞击基材或已沉积的涂层表面时扁平化程度高.

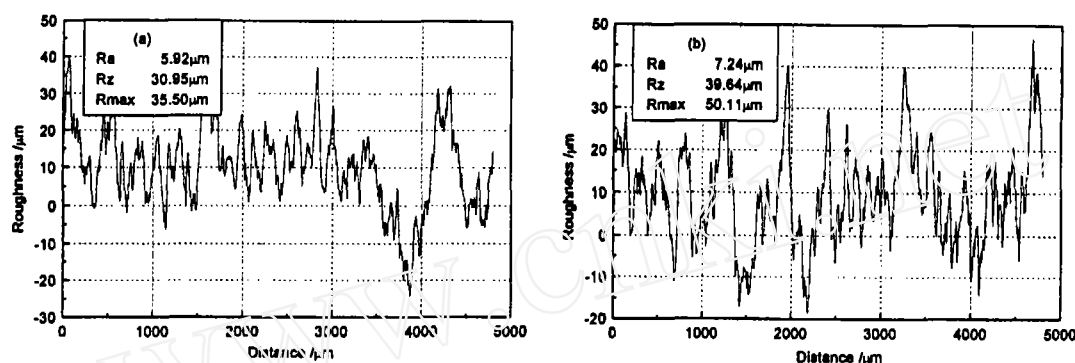


图 6 纳米结构氧化锆涂层 (a) 和常规氧化锆涂层 (b) 的表面粗糙度图谱

Fig. 6 Roughness patterns of nanostructured coating (a) and conventional  $\text{ZrO}_2$  coating (b)

### 3.4 显微硬度

涂层的显微硬度在断面金相样品上测试完成. 不同喷涂条件下制备的氧化锆涂层的显微硬度值见表 2. 其中样品 T3 为常规氧化锆涂层, 喷涂条件同样品 N3. 从表中的数值可以看出, 纳米结构氧化锆涂层的显微硬度同其气孔率和显微裂纹等结构相对应. 在 N3 喷涂条件下制备的纳米结构氧化锆涂层具有较低的气孔率和均匀的显微结构, 其显微硬度值高达 8.6 GPa. 涂层中大气孔和显微裂纹的存在将降低涂层的显微硬度. 因此样品 N1, N5 和 N6 的显微硬度值均  $<7.5\text{GPa}$ . 但和常规氧化锆涂层相比, 等离子喷涂纳米结构氧化锆涂层具有高得多的显微硬度, 见表 2. 伴随着氧化锆纳米结构涂层显微硬度的提高, 涂层韧性也将得到改善, 并提高其抗摩擦磨损性能<sup>[8]</sup>.

表 2 不同喷涂条件下制备的氧化锆涂层的显微硬度

Table 2 Vickers microhardness of  $\text{ZrO}_2$  coatings deposited under different parameters

Sample	N1	N2	N3	N4	N5	N6	T3
Microhardness/GPa	6.8	8.3	8.6	7.8	7.3	7.5	5.4

Note: T3 is the conventional micro-zirconia coating, its spraying condition is the same as of N3

## 4 结论

采用大气等离子喷涂 (APS) 技术制备了纳米结构氧化锆涂层. 实验研究表明纳米结构氧化锆涂层的沉积效率比常规氧化锆涂层的沉积效率高, 且比较稳定. 纳米结构氧化锆涂层的沉积效率随着喷涂功率的增大而减小. 两种氧化锆涂层的沉积效率都随喷涂距离的增大而减小. 在适合的喷涂功率和喷涂距离下制备的纳米结构氧化锆涂层具有较低的气孔率和均匀的显微结构, 其相应的显微硬度较高, 表面粗糙度较小.

**致谢** 上海硅酸盐研究所电子探针组的高建华、钱伟君两位老师为本实验试样拍摄了高质量的显微结构照片, 作者在此表示感谢!

## 参考文献

- [1] Gell M. *Nanostruct. Mater.*, 1995, 9: 997-1000.
- [2] Berndt C C. *J. Therm. Spray Technol.*, 2001, 7 (3): 147-181.
- [3] 欧忠文, 刘维民, 徐宾士, 等 (OU Zhong-Wen, et al). 功能材料, 2002, 33 (1): 19-21.
- [4] Kucuk A, Lima R S, Berndt C C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84 (4): 693-700.
- [5] 陈 煌, 林新华, 曾 毅, 等 (CHEN Huang, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, 30 (2): 235-239.
- [6] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 135: 166-172.
- [7] 陈 煌, 丁传贤 (CHEN Huang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, 17 (4): 882-886.
- [8] Ouyang J H, Sasaki S. *Ceram. Intern.*, 2001, 27: 251-260.

## Structure, Property and Processing Characterization of Plasma Sprayed Nanostructured Zirconia Coating

CHEN Huang, ZHOU Xia-Ming, HUANG Min-Hui, TAO Shun-Yan, DING Chuan-Xian  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The nanostructured and conventional  $\text{ZrO}_2$  coatings were deposited by atmospheric plasma spraying technique (APS). The influence of the grain size and shape of feedstock and spraying parameters on the  $\text{ZrO}_2$  coating was examined. The deposition efficiency, roughness and Vickers microhardness of two kinds of  $\text{ZrO}_2$  coatings were measured. The obtained results reveal that the nanostructured  $\text{ZrO}_2$  coating possesses high and stable deposition efficiency, more uniform microstructure, higher Vickers microhardness and lower roughness than that of conventional  $\text{ZrO}_2$  coating.

**Key words** plasma spraying; zirconia coating; spraying parameters; microstructure