



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

热障涂层新材料 和新结构

曹学强 著



科学出版社



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

热障涂层新材料和新结构

曹学强 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

热障涂层利用陶瓷的隔热和抗腐蚀的特点来保护基底材料,在航空、航天、舰船、武器、电力和交通等方面都有重要的应用价值。随着科技的发展,热障涂层的应用越来越广泛,发挥了不可替代的作用,已经成为现代国防尖端技术领域中最重要技术之一。本书介绍了经典热障涂层材料 YSZ 的性质,从材料化学的角度对热障涂层材料的设计提出新的思想,重点介绍了热障涂层新材料、新结构、制备方法和应用方面的最新研究成果,基本反映了国内外在热障涂层材料和结构方面的科学前沿和热点。

本书内容新颖,深度适中,适合于从事热防护、无机涂层、材料保护和稀土材料研究工作的工程技术人员,以及大专院校的大学生、研究生和教师阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

热障涂层新材料和新结构 / 曹学强著. —北京:科学出版社,2016.1
(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-046077-6

I. ①热… II. ①曹… III. 陶瓷-涂层-研究 IV. ①TQ174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 251895 号

责任编辑:杨 震 刘 冉 / 责任校对:张小霞

责任印制:肖 兴 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年1月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年1月第一次印刷 印张:41 1/2 插页:1

字数:830 000

定价:160.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

千 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周 廉	施尔畏
徐 坚	高瑞平	屠海令	韩雅芳
黎懋明	戴国强	魏炳波	

本书由

中国航天科工集团第三研究院第三十一研究所

高超声速冲压发动机技术重点实验室

国防科学技术大学空天科学与高超声速技术创新基地

武汉理工大学“15551 人才工程”

资助出版。

序

热障涂层利用陶瓷的隔热和抗腐蚀的特点来保护基底材料,在航空、航天、舰船、武器、电力和交通等方面都有重要的应用价值。自 20 世纪 70 年代以来,YSZ 热障涂层已成功应用于航空发动机叶片、燃烧室和其他高温部件的热防护。长期使用温度低于 1473 K 的 YSZ,已经不能满足高推重比航空发动机的需求。热障涂层材料是各国航空航天方面的重点发展方向之一。目前科学家正努力研究能在更高温度下使用的热障涂层。热障涂层材料的选择有严格的要求,即高熔点且在室温和使用温度区间没有相变,热导率低,耐腐蚀,与高温合金有相近的热膨胀系数,与金属基底有较强的结合,涂层微孔结构的烧结速度低。因此,适合于作高温热障涂层的材料非常有限。国际上正致力于研究和发展的几种主要热障涂层材料包括 YSZ、 $R_2(Zr/Ce)_2O_7$ 、 $RMgAl_{11}O_{19}$ (R =稀土)以及这些材料组成的复合材料。曹学强研究团队利用材料化学和稀土化学方面的综合优势,集中研究热障涂层新材料和新结构,获得了许多有重要意义的结果。

曹学强博士,1994 年在中国科学院长春应用化学研究所获无机化学理学博士学位,2004 年在德国鲁尔-波鸿大学(Ruhr Univ. -Bochum)获机械制造专业工学博士学位;2002~2015 年在中国科学院长春应用化学研究所工作,二级研究员,国家杰出青年科学基金和中国科学院“百人计划”获得者;长春市十大科技英才;吉林省省直机关优秀共产党员;2013 年迄今在武汉理工大学工作,首席教授;出版著作《热障涂层材料》;在专业核心期刊如 *Adv. Mater.*, *J. Am. Ceram. Soc.* 和 *J. Eur. Ceram. Soc.* 等发表科研论文 200 余篇,其中 5 篇论文的 SCI 被引次数处于国际热障涂层研究领域所有论文的前 1%;获吉林省科学技术奖一等奖 2 项和国防科技进步奖二等奖 1 项。

曹学强博士结合近十年来对热障涂层的研究,完成了《热障涂层新材料和新结

构》一书。该书介绍了经典热障涂层材料 YSZ 的性质,从材料化学的角度对热障涂层材料的设计提出新的思想,重点介绍了热障涂层新材料、新结构、制备方法和应用方面的最新研究成果,基本反映了国内外在热障涂层材料和结构方面的科学前沿和热点,具有重要的学术价值。相信该著作会得到广大材料科技工作者的欢迎。

祝愿曹学强博士再接再厉,取得更多的研究成果!



中国工程院院士
广州有色金属研究院教授
2015年10月15日于广州

前 言

热障涂层材料的选择有严格的要求:高熔点,在室温和使用温度区间没有相变,热导率低,耐腐蚀,与基底材料有相近的热膨胀系数,与基底材料结合强度大,涂层微孔结构的烧结速度低。适合于作高温热障涂层的材料非常有限。氧化钇稳定化的氧化锆(YSZ)具有很多优良的特性,如高韧性、高强度、抗热冲击、热膨胀系数大、抗腐蚀、稳定性好和价格便宜等,被喻为“陶瓷钢”,是现代陶瓷大厦的基石,在很多高技术领域都有重要的应用价值。YSZ也是经典的热障涂层材料,在燃气轮机方面已经大量使用。但是,YSZ在1443 K以上容易发生相变,已经不能满足未来发展的需要。现在科学家正努力研究能在更高温度下使用、替代YSZ的热障涂层新材料。

我们利用材料化学和稀土化学方面的综合优势,集中研究热障涂层材料的选材规律、合成及其基本热、力学性质,获得了许多有重要意义并被国际同行认可的成果。这些成果经过整理和归纳,于2007年在科学出版社出版了第一本有关热障涂层材料的专著《热障涂层材料》。该书出版后,得到了国内同行的良好评价,成为同行的专业参考书。

近十年来,我国热障涂层技术发展迅速,热障涂层的应用从航空发动机扩展到航天、舰船和武器装备等领域,从事相关研究的人员也激增。我们开展了热障涂层新材料和新结构的研究,发明了一系列稀土复合氧化物热障涂层材料和双陶瓷层结构热障涂层,显著提高了热障涂层的使用温度和寿命,这也是未来发展使用温度更高、寿命更长的热障涂层最有效的方法之一。在《热障涂层材料》的基础上,总结近十年的研究成果,出版了本书。

热障涂层是一个复杂的体系,涉及面广,包括化学、力学、热学、机械、数学和工程等方面的知识。本书的内容仅讨论热障涂层材料的化学问题,而且很多现象还

有待深入研究。书中存在疏漏及不妥之处,敬请广大同行批评指正!

本书的内容是作者研究成果的总结。主要工作得到了国家杰出青年科学基金、中国航天科工集团第三研究院第三十一研究所高超声速冲压发动机技术重点实验室、国防科学技术大学空天科学与高超声速技术创新基地和武汉理工大学“15551 人才工程”的资助。我的研究生代辉、李佳艳、钟兴华、许振华、陈小龙、张彦飞、黄文质、古立建、范习之、赵宇、惠宇、赵素梅、张江峰、刘扬佳和曾水冰,为本书中的科研成果作出了重要贡献。在作者的学术生涯中,得到了广州有色金属研究院周克崧院士、中国兵器工业集团第二〇三研究所的王兴治院士和北京航空航天大学徐慧彬院士的支持和鼓励。作者借此机会对他们表示衷心感谢!



2015 年 10 月 15 日于武汉市马房山

目 录

序	
前言	
第 1 章 热障涂层概述	1
1.1 燃气轮机的工作原理及其构造材料	1
1.1.1 燃气轮机的工作原理	1
1.1.2 燃气轮机的构造材料	5
1.2 镍基高温合金	7
1.2.1 镍基高温合金的组成和结构	7
1.2.2 镍基高温合金的热膨胀性质	11
1.2.3 镍基高温合金的抗氧化性	13
1.3 热障涂层原理	20
1.3.1 无机涂层	20
1.3.2 热障涂层	22
1.3.3 热障涂层模型	25
1.3.4 热障涂层的失效机理	28
1.3.5 热障涂层的热、力学性质	29
1.3.6 热障涂层热循环寿命的评价	42
1.4 热障涂层的制备方法	44
1.4.1 热喷涂	44
1.4.2 等离子喷涂	45
1.4.3 电子束-物理气相沉积	54
1.4.4 PS 和 EB-PVD 涂层性能的比较	60
1.4.5 热障涂层的其他制备方法	62
1.5 稀土元素的特性	64
1.5.1 稀土元素在军事上的应用	64
1.5.2 稀土元素的电子结构	65
1.5.3 稀土氧化物	67
1.6 热障涂层材料	71
1.6.1 YSZ	74
1.6.2 莫来石	75

1.6.3	Al_2O_3	75
1.6.4	$\text{CeO}_2 + \text{YSZ}$	76
1.6.5	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	76
1.6.6	硅酸盐	77
1.6.7	稀土氧化物	77
1.6.8	金属-玻璃复合材料	77
1.6.9	石榴石	77
1.6.10	钙钛矿	78
1.6.11	六铝酸盐	78
1.6.12	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$	79
1.6.13	$\text{RPO}_4 (\text{R}=\text{La}, \text{Ce})$	79
1.6.14	其他材料	79
1.6.15	热障涂层材料的发展趋势	80
	参考文献	81
第2章	热障涂层材料的合成	93
2.1	概述	93
2.1.1	粉末性质的表征	93
2.1.2	粉末的制备方法	94
2.2	陶瓷粉末的制备	95
2.2.1	固相合成	95
2.2.2	纳米粉末	102
2.3	陶瓷粉末的加工技术	117
2.4	陶瓷粉末的喷雾造粒	123
2.4.1	喷雾干燥原理	123
2.4.2	喷雾干燥过程	124
2.5	陶瓷靶材的加工技术	151
2.5.1	靶材的基本要求	151
2.5.2	靶材的制备过程	153
	参考文献	156
第3章	氧化锆基热障涂层材料	161
3.1	氧化锆的晶体结构和相变	161
3.1.1	氧化锆的晶体结构	161
3.1.2	氧化锆相变的影响因素	164
3.2	氧化锆增韧陶瓷	183
3.2.1	氧化锆的增韧原理	183

3.2.2	氧化锆增韧陶瓷	186
3.3	氧化锆的重要应用	189
3.3.1	氧化锆高强高韧结构材料	190
3.3.2	氧化锆固体电解质	192
3.3.3	氧化锆生物陶瓷	197
3.3.4	氧化锆的其他应用	200
3.4	氧化锆基热障涂层材料	201
3.4.1	等离子喷涂法制备氧化锆基热障涂层	201
3.4.2	电子束-物理气相沉积法制备氧化锆基热障涂层	214
3.4.3	氧化锆基热障涂层的保护	230
3.4.4	YSZ的改性	235
3.5	氧化钪热障涂层材料	244
3.5.1	氧化钪	244
3.5.2	HfO ₂ -ZrO ₂ 涂层	247
	参考文献	247
第4章	稀土锆酸盐热障涂层材料	259
4.1	烧绿石结构化合物及其性质特点	259
4.1.1	烧绿石结构	259
4.1.2	烧绿石结构化合物的性质特点及应用	265
4.2	锆酸镧热障涂层	269
4.2.1	锆酸镧的稳定性	269
4.2.2	锆酸镧热障涂层	275
4.2.3	离子掺杂对锆酸镧性质的影响	279
4.2.4	锆酸镧的增韧	287
4.3	铈酸镧热障涂层	296
4.3.1	La ₂ (Zr _{1-x} Ce _x) ₂ O ₇ 的晶体结构	296
4.3.2	La ₂ (Zr _{1-x} Ce _x) ₂ O ₇ 的热、力学性质	300
4.3.3	(La/Y) ₂ (Zr _{0.3} Ce _{0.7}) ₂ O ₇ 和 Y ₂ Ce ₂ O ₇ 的热、力学性质	306
4.3.4	La ₂ Ce ₂ O ₇ (LC)热障涂层	307
4.3.5	La ₂ (Zr _{1-x} Ce _x) ₂ O ₇ 热障涂层	316
4.4	锆酸钕热障涂层	318
4.4.1	Nd ₂ (Zr _{1-x} Ce _x) ₂ O ₇ 的晶体结构	318
4.4.2	Nd ₂ (Zr _{1-x} Ce _x) ₂ O ₇ 热障涂层	321
4.5	稀土锆酸盐的 EB-PVD 涂层	324
4.5.1	La ₂ Zr ₂ O ₇ (LZ)涂层	324

4.5.2	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ (LZ3Y)涂层	328
4.5.3	$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZ7C3)涂层	328
4.6	稀土锆酸盐纳米材料	331
4.6.1	稀土锆酸盐纳米粉末	331
4.6.2	稀土锆酸盐纳米纤维	336
	参考文献	344
第5章	六铝酸盐热障涂层材料	350
5.1	概述	350
5.1.1	六铝酸盐的晶体结构	350
5.1.2	六铝酸盐的合成	352
5.1.3	六铝酸盐的应用	354
5.2	稀土六铝酸盐热障涂层材料	356
5.2.1	稀土六铝酸盐	356
5.2.2	稀土六铝酸盐热障涂层	364
5.3	其他六铝酸盐热障涂层材料	384
5.3.1	二元稀土六铝酸盐	384
5.3.2	碱土金属六铝酸盐	386
	参考文献	391
第6章	钙钛矿型热障涂层材料	396
6.1	钙钛矿结构材料	396
6.2	CaZrO_3 热障涂层	399
6.3	SrZrO_3 热障涂层	401
6.4	BaZrO_3 热障涂层	407
	参考文献	408
第7章	热障涂层新结构	410
7.1	热障涂层的结构设计	410
7.1.1	梯度结构	410
7.1.2	双陶瓷层结构和界面微区梯度结构	412
7.1.3	双陶瓷层现象	414
7.2	稀土锆酸盐/YSZ 双陶瓷层热障涂层和梯度结构热障涂层	418
7.2.1	等离子喷涂法制备 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ 双陶瓷层热障涂层	418
7.2.2	EB-PVD 制备的 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ 双陶瓷层热障涂层	426
7.2.3	$8\text{YSZ}+\text{LZ7C3}$ 功能梯度热障涂层	450
7.3	稀土六铝酸盐材料与 YSZ 的组合	454
7.3.1	LMA/YSZ 双陶瓷层热障涂层	454

7.3.2	LMA/YSZ 梯度热障涂层	459
7.3.3	LMA 增韧 YSZ 热障涂层	464
	参考文献	470
第 8 章	轻材料的热防护	474
8.1	轻材料概述	474
8.1.1	Mg 合金	474
8.1.2	Al 合金	486
8.1.3	Ti 合金	488
8.1.4	碳纤维增强碳化硅(C_f/SiC)复合材料	489
8.1.5	纤维增强树脂基复合材料	490
8.2	Mg 合金表面的热防护	492
8.2.1	Mg 合金表面的 8YSZ/NiCrAlY 涂层	492
8.2.2	Mg 合金表面黏结层材料的选择	496
8.2.3	中间层对 Mg 合金基底的保护作用	500
8.3	Al 合金表面的热防护	511
8.3.1	Al 合金表面的 8YSZ/NiCrAlY 涂层	511
8.3.2	Al 合金表面涂层的残余应力	512
8.3.3	Al 合金基底的冷却方式	520
8.3.4	中间层对 Al 合金基底的保护作用	521
8.3.5	8YSZ/Al 梯度涂层	522
8.4	Ti 合金、碳钢表面的热防护	523
8.4.1	Ti 合金表面的热障涂层	523
8.4.2	碳钢表面的热障涂层	527
8.5	C_f/SiC 复合材料表面的热防护	528
8.5.1	LMA/ Yb_2SiO_5 涂层的热防护作用	528
8.5.2	Yb_2SiO_5 涂层的厚度对 LMA/ Yb_2SiO_5 涂层热防护性能的影响	531
8.5.3	C_f/SiC 复合材料表面的 LMA/ Er_2SiO_5 涂层	533
8.6	树脂表面的热防护	533
8.6.1	溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 和 ZrO_2-CeO_2 涂层	534
8.6.2	等离子喷涂制备 8YSZ 涂层	541
	参考文献	545
第 9 章	热障涂层失效机理的稀土荧光分析方法	557
9.1	热障涂层的失效机理	557
9.1.1	热障涂层失效机理	557
9.1.2	热障涂层应力测量	560

9.1.3	稀土荧光性质在热障涂层失效分析中的应用	566
9.2	应力荧光探针	572
9.2.1	压应力荧光探针	572
9.2.2	拉应力荧光探针	589
9.2.3	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 荧光性质研究	594
9.2.4	荧光探针的空间分辨率	598
9.3	YSZ 相变过程的荧光探针	608
9.3.1	晶体结构对 Eu^{3+} 荧光性质的影响	608
9.3.2	YSZ 相变过程的荧光探针	616
9.4	热障涂层失效过程的荧光标识	619
9.4.1	8YSZ 热障涂层失效过程的荧光标识	619
9.4.2	LZ7C3/8YSZ 双陶瓷层热障涂层失效过程的荧光标识	628
9.4.3	LMA/8YSZ 双陶瓷层热障涂层失效过程的荧光标识	630
	参考文献	632
	索引	640
	彩图	

第 1 章 热障涂层概述

1.1 燃气轮机的工作原理及其构造材料

1.1.1 燃气轮机的工作原理

涡轮(turbine)是一种将流动介质的能量转换为机械能的旋转式动力机械,根据流动介质的不同分为燃气轮机(gas turbine)、蒸汽轮机(steam turbine)、风轮机(wind turbine)和水轮机(water turbine)。燃气轮机是以连续流动的高温燃气为工作介质带动叶轮高速旋转,将燃料的化学能转变为动能的内燃式动力机械,是一种旋转叶轮式热力发动机(图 1-1)。中国八百多年前记载的走马灯就是燃气轮机的雏形。1927 年,德国的汉斯·霍尔茨瓦特(Hans Holzwarth)研制出第一台实用的燃气轮机,其热效率约为 13%,功率为 370 kW。在高温结构材料方面,出现了能承受 873 K 以上的铬镍高温合金等耐高温材料,因而燃气温度可进一步提高,等压热循环的燃气轮机终于得到成功应用。1939 年 8 月,德国恩斯特·海因克尔飞机制造公司(Ernst Heinkel Aircraft)制造的喷气式飞机试飞成功,从此燃气轮机进入了实用阶段,并开始迅速发展。随着高温结构材料的不断发展以及叶片冷却技术的不断提高,燃气温度逐步提高,使燃气轮机效率不断上升。

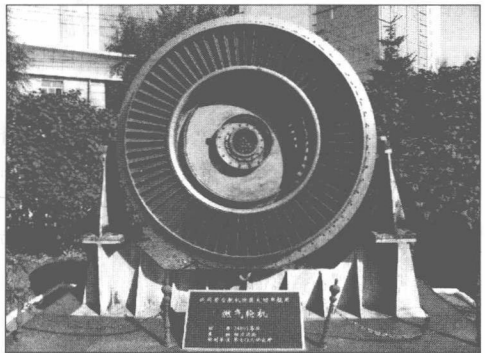


图 1-1 燃气轮机(船用,功率 18.6 MW)

图片来源:2007 年 10 月拍摄于哈尔滨

如图 1-2,燃气轮机的工作原理是卡诺(Carnot)循环,其工作过程可简单描述如下:压气机连续从大气中吸入空气并将其压缩;压缩后的空气进入燃烧室,与喷入的燃料混合后燃烧,成为高温燃气,并喷入燃气工作室中膨胀做功,推动叶轮带动压气机叶轮一起旋转;加热后的高温燃气的做功能力显著提高,因而燃气轮机在带动压气机的同时,尚有剩余能量作为燃气轮机的输出机械功。燃气轮机的四个工作步骤(即图 1-2 中的 A→B、B→C、C→D 和 D→A 过程)的能量变化如下:

(1) 等温压缩(A→B),向温度为 T_1 的环境排放 Q_1 的热量,体系在第一步骤

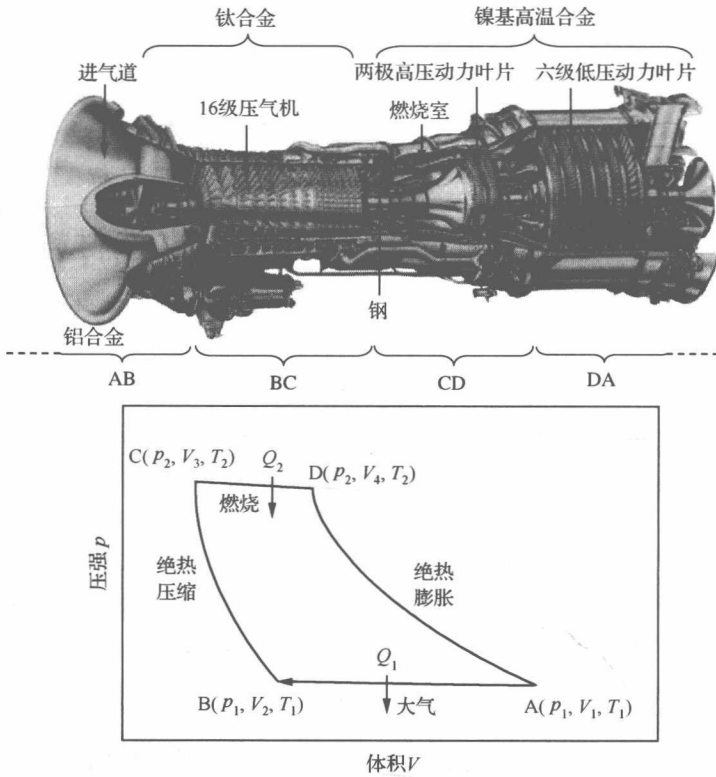


图 1-2 燃气轮机及其工作原理

燃气轮机图片来源: <http://www.gf81.com.cn>

中的内能变化 ΔU_1 可以根据热力学第一定律计算得到:

$$dU = dQ - p dV = dQ_1 - \frac{NRT_1}{V} dV \quad (1-1)$$

$$\Delta U_1 = Q_1 - NRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 0 \quad (1-2)$$

式中, N 为气体的物质的量; R 为摩尔气体常数。这一步骤相当于燃气轮机从大气中吸入空气同时尾喷管向大气排放废气和热量。

(2) 绝热压缩(B→C), 体系温度升高到 T_2 。绝热压缩过程存在下列特征:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (1-3)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1-4)$$