



当代
杰出青年
科学文库

热障涂层材料

曹学强 编著



科学出版社
www.sciencep.com

当代杰出青年科学文库

热障涂层材料

曹学强 编著

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金属材料,不仅可以提高油料的燃烧效率,而且可以极大地延长发动机的寿命,在航空、航天、海面船舶、大型火力发电和汽车动力等方面都有重要的应用价值,是现代国防尖端技术领域中最重要技术之一。本书讨论了经典的热障涂层材料即氧化钇稳定化的氧化锆(YSZ)的性质和制备方法,还从材料化学的角度对热障涂层材料的设计、选择和改性提出新的思想,侧重介绍热障涂层材料的发展方向和最新的研究成果,基本反映了国内外在热障涂层新材料方面的科学前沿和热点。稀土氧化物双陶瓷层是未来发展使用温度超过1523K热障涂层的最佳途径之一。

本书是第一有关热障涂层材料的著作,内容新颖、深度适中,适合从事无机涂层和材料保护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

热障涂层材料/曹学强编著. —北京:科学出版社,2007

(当代杰出青年科学文库/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-018015-5

I. 热… II. 曹… III. 热障-涂层-材料 IV. TB43

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第106147号

责任编辑:杨震 吴伶俐 / 责任校对:桂伟利

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年2月第一版 开本:B5(720×1000)

2007年2月第一次印刷 印张:18

印数:1—2500 字数:347000

定价:54.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

本书由中国科学院稀土化学与物理重点实验室资助出版!

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编 白春礼

副主编 (按汉语拼音排序)

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平 朱道本

编 委 (按汉语拼音排序)

柴玉成 崔一平 傅伯杰 高 抒 龚健雅

郭 雷 郝吉明 何鸣鸿 洪友士 胡海岩

康 乐 李晋闽 罗 毅 南策文 彭练矛

沈 岩 万立骏 王 牧 魏于全 邬江兴

袁亚湘 张 杰 张 荣 张伟平 张先恩

张亚平 张玉奎 郑兰荪

序

热障涂层利用陶瓷涂层来保护金属基底,在航空、航天、汽车和大型火力发电等方面都有广泛而重大的应用价值,不仅可以达到提高抗腐蚀、进一步提高发动机工作温度的目的,而且可以减少燃油消耗,延长发动机的使用寿命。自 20 世纪 70 年代以来,氧化钇稳定化的氧化锆(YSZ)热障涂层已成功地应用于保护航空发动机的燃烧室及其他高温部件。长期使用温度低于 1473K 的 YSZ,已经不能满足未来科学发展的需要。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替代 YSZ 在更高温度下使用的热障涂层材料。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、与金属基底材料有较强的结合、涂层的微孔结构的烧结速度低等。因而,适合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、莫来石(mullite)、YSZ + CeO₂、La₂Zr₂O₇ 以及这些材料组成的复合材料。中国科学院长春应用化学研究所曹学强课题组充分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、合成及其基本热学、力学性质,获得了许多有重要意义的成果。

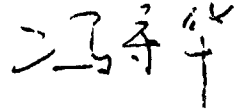
曹学强博士于 1994 年在中国科学院长春应用化学研究所获无机化学理学博士学位,2004 年获德国鲁尔大学-波鸿(Ruhr Univ. -Bochum)机械制造专业工学博士学位。现为中国科学院长春应用化学研究所研究员、博士生导师、中国科学院“百人计划”入选者、中国科学院研究生院教授以及长沙理工大学客座教授。在专业核心期刊如 *Adv. Mater.*、*J. Am. Ceram. Soc.* 和 *J. Euro. Ceram. Soc.* 等期刊上共发表科研论文 70 余篇,申请发明专利 9 项。从 2002 年以来,承担的国家级和部级科研项目包括国家高技术研究发展计划(“863”计划)、国家自然科学基金项目、中国科学院“百人计划”以及国家人事部归国留学人员基金项目等。2005 年荣获“长春市百名优秀科技工作者”称号。

曹学强博士结合多年来对热障涂层新材料的研究,对其相稳定性 制备工艺和涂层寿命等方面进行了系统探索,在此基础上完成了《热障涂层材料》一书,这是作者多年来取得的科研成果的总结。该书从材料化学的角度对热障涂层材料的设计、选材和改性等方面提出了新的思想,侧重介绍了热障涂层材料的发展方向和最

新的研究成果,反映了国内外热障涂层新材料方面的科学前沿和热点,具有重要的参考价值。相信该书会得到广大材料科技工作者的欢迎。

祝愿作者再接再厉,取得更多的研究成果!

中国科学院院士
吉林大学教授

Handwritten signature in black ink, consisting of the characters '冯' (Feng), '舒' (Shu), and '华' (Hua) in a cursive style.

2006年7月6日于长春

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、与高温合金有相近的热膨胀系数、与金属基底材料有较强的结合、涂层的微孔结构的烧结速度低。所以,适合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1443K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的、替代YSZ的热障涂层材料。中国科学院长春应用化学研究所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、合成及其基本热学、力学性质,取得了许多有重要意义并被国际同行认可的成果。我们率先研究了新型高温热障涂层材料——稀土锆酸盐 $R_2Zr_2O_7$,其熔点是2573K,在熔化之前不发生相变,表现出良好的热稳定性。但该材料的不足之处是热膨胀系数和断裂韧性相对较低。针对该材料的优缺点,采用选择性的离子取代、纳米化以及增韧的方法来提高其力学性能并进一步降低材料的热导率。利用不同材料各自的性质特点,可以组合成双陶瓷层热障涂层(DCL-TBC)。研究证明,DCL-TBC能极大地提高涂层的使用温度并延长其使用寿命,这是未来发展使用温度更高的热障涂层的最有效手段之一。

本书内容是作者研究成果的总结。主要工作得到了国家自然科学基金项目(编号20471058)、国家高技术研究发展计划(“863”计划)(编号2002AA332010)、中国科学院“百人计划”和国家人事部归国留学人员基金项目的资助,部分工作是在德国于利希研究中心(Forschungszentrum Juelich GmbH)工作期间完成的。在科研工作中得到北京航空材料研究院吴学仁研究员和何利民高级工程师以及北京航空航天大学徐惠彬教授和宫声凯教授的指导,山东大学的陈代荣教授提供了氧化锆纤维样品,作者借此机会对他们的无私帮助表示衷心感谢!

尽管热障涂层技术的发展已经有近50年的历史,但热障涂层新材料的研究却

是近 10 年才开始的。到目前为止,还没有一部有关热障涂层材料的专业书籍出版。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。由于作者学识所限,书中难免有疏漏及不妥之处,敬请广大同行批评指正!

曹学强

2006 年 6 月于长春

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 | (4) |
| 1.2 热障涂层原理 | (8) |
| 1.2.1 无机涂层 | (8) |
| 1.2.2 热障涂层 | (9) |
| 1.2.3 热障涂层模型..... | (11) |
| 1.2.4 热障涂层的制备方法..... | (14) |
| 1.2.5 热障涂层的失效机理..... | (16) |
| 1.3 稀土元素的特性..... | (18) |
| 1.4 热障涂层材料..... | (22) |
| 参考文献 | (30) |
| 第 2 章 热障涂层材料的合成 | (37) |
| 2.1 概述..... | (37) |
| 2.1.1 粉末性质的表征..... | (37) |
| 2.1.2 粉末的制备方法..... | (38) |
| 2.2 陶瓷粉末的制备..... | (39) |
| 2.2.1 固相合成..... | (39) |
| 2.2.2 纳米粉末..... | (43) |
| 2.3 陶瓷粉末的加工技术..... | (57) |
| 2.4 陶瓷粉末的喷雾造粒..... | (63) |
| 2.4.1 喷雾干燥原理..... | (63) |
| 2.4.2 喷雾干燥过程..... | (64) |
| 参考文献 | (87) |
| 第 3 章 氧化锆的基本性质及应用 | (91) |
| 3.1 氧化锆的晶体结构和相变..... | (91) |
| 3.1.1 氧化锆的晶体结构..... | (91) |

| | |
|-----------------------------|-------|
| 3.1.2 氧化锆相变的影响因素 | (94) |
| 3.2 碱土金属锆酸盐和氧化锆 | (116) |
| 3.2.1 碱土金属锆酸盐 | (116) |
| 3.2.2 氧化锆 | (118) |
| 3.3 氧化锆增韧陶瓷 | (120) |
| 3.3.1 氧化锆的增韧原理 | (120) |
| 3.3.2 氧化锆增韧陶瓷 | (123) |
| 3.4 氧化锆的重要应用 | (126) |
| 3.4.1 氧化锆高强高韧结构材料 | (127) |
| 3.4.2 氧化锆固体电解质 | (128) |
| 3.4.3 氧化锆生物陶瓷 | (135) |
| 3.4.4 氧化锆的其他应用 | (136) |
| 参考文献 | (137) |
| 第4章 氧化锆基热障涂层材料 | (142) |
| 4.1 热障涂层的制备 | (142) |
| 4.1.1 热喷涂 | (142) |
| 4.1.2 等离子喷涂 | (142) |
| 4.1.3 电子束-物理气相沉积 | (152) |
| 4.1.4 热障涂层的其他制备方法 | (157) |
| 4.2 热障涂层的热学、力学性质 | (158) |
| 4.2.1 热障涂层的热传导 | (158) |
| 4.2.2 热障涂层的力学性质 | (165) |
| 4.3 氧化锆基热障涂层材料 | (171) |
| 4.3.1 等离子喷涂法制备氧化锆基热障涂层 | (171) |
| 4.3.2 电子束-物理气相沉积法制备氧化锆基热障涂层 | (186) |
| 4.3.3 氧化锆基热障涂层的保护 | (203) |
| 参考文献 | (206) |
| 第5章 稀土基热障涂层材料 | (216) |
| 5.1 烧绿石结构化合物及其性质特点 | (216) |
| 5.1.1 烧绿石结构 | (216) |
| 5.1.2 烧绿石结构化合物的性质、特点及应用 | (222) |
| 5.2 锆酸镧热障涂层 | (225) |
| 5.2.1 锆酸镧的稳定性 | (225) |
| 5.2.2 锆酸镧热障涂层 | (231) |
| 5.2.3 离子掺杂对锆酸镧性质的影响 | (234) |

| | |
|---|--------------|
| 5.2.4 锆酸镧的增韧 | (240) |
| 5.3 铈酸镧热障涂层 | (244) |
| 5.3.1 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ 的晶体结构 | (244) |
| 5.3.2 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ 的热学、力学性质 | (247) |
| 5.3.3 $(\text{La}/\text{Y})_2(\text{Zr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7})_2\text{O}_7$ 和 $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热学、力学性质 | (252) |
| 5.3.4 铈酸镧热障涂层 | (254) |
| 5.3.5 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ 热障涂层 | (260) |
| 参考文献 | (261) |
| 第 6 章 热障涂层材料的组合 | (265) |
| 6.1 双陶瓷层热障涂层 | (265) |
| 6.2 稀土锆酸盐材料的组合 | (266) |
| 6.3 稀土锆酸盐材料与 YSZ 的组合 | (269) |
| 参考文献 | (275) |

第 1 章 热障涂层概述

1.1 燃气轮机的工作原理及构造材料

1.1.1 燃气轮机的工作原理

燃气轮机(gas turbine)是以连续流动的气体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。中国在 800 多年前记载的走马灯就是燃气轮机的雏形。1927 年,德国汉斯·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 370kW。在高温结构材料方面,出现了能承受 873K 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。

如图 1-1 所示,燃气轮机的工作原理是卡诺(Carnot)循环,其工作过程可简

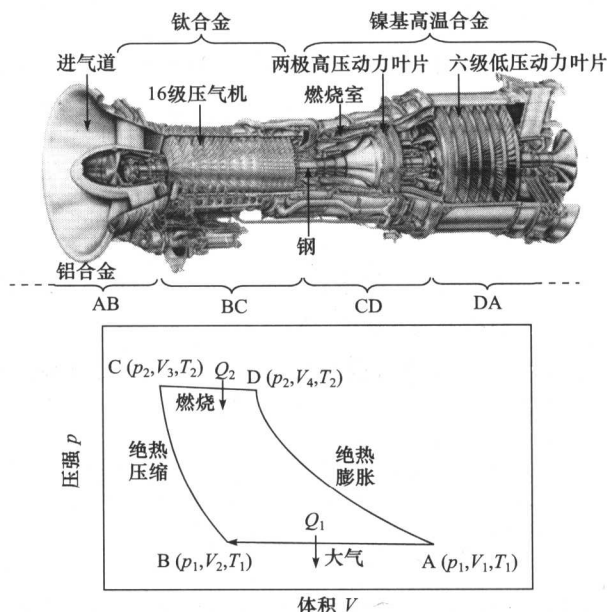


图 1-1 燃气轮机工作原理及构造材料^[1]

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 1-1 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,体系在第一步骤中的热力学能(内能)变化 ΔU_1 可以根据热力学第一定律计算得到

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

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

式中: N 为气体的物质的量; R 为摩尔气体常量。步骤(1)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:

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

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1-5)$$

$$TV^{(\gamma-1)} = pV^\gamma = C \quad (1-6)$$

所以

$$W_2 = \frac{NR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad (1-7)$$

式中: C 为常数; W_2 为体系在第(2)步骤中所做的功。步骤(2)相当于空气被压气机压缩,压缩后的气体温度在 473~823K 之间。

(3) 等温膨胀(C→D),体系保持温度 T_2 并从外界吸热 Q_2 ,体系在步骤(3)中的热力学能变化是 ΔU_3 。

$$\text{因为} \quad dU = dQ - p dV = dQ_2 - \frac{NRT_2}{V} dV \quad (1-8)$$

$$\text{所以} \quad \Delta U_3 = Q_2 - NRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = 0 \quad (1-9)$$

步骤(3)相当于燃烧室中燃料燃烧放出的热并对气流加热。火焰的温度在 1400~1950K 之间,燃烧室出口处气体温度在 930~1130K 之间。

(4) 绝热膨胀(D→A),体系温度降低到 T_1 ,体系在步骤(4)中所做的功 W_4 为

$$W_4 = \frac{NR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (1-10)$$

步骤(4)相当于燃气轮机做功后的废气排放到大气中。因此,体系的总能量效率 η 可计算如下:

$$\text{因为} \quad \left(\frac{V_4}{V_3}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (1-11)$$

$$\text{所以} \quad Q_2 - Q_1 = NRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - NRT_1 \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (1-12)$$

$$\text{所以} \quad \eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1-13)$$

从式(1-13)中可以看出,如果燃料的燃烧值 Q_2 一定,那么废热 Q_1 越小、 T_1 越低或者是 T_2 越高,则热效率 η 越高。燃气温度和压缩机的压缩比是影响燃气轮机效率的两个主要因素。提高燃气温度,并相应提高压缩比,可使燃气轮机效率显著提高。20世纪70年代末,压缩比最高达到31;工业和船用燃气轮机的燃气温度最高达1473K左右,航空燃气轮机则超过1623K。燃气轮机的未来发展趋势是采用高温陶瓷材料、提高热效率。提高热效率的关键首先是提高燃气温度,即改进叶片的冷却技术、研制能耐更高温度的高温材料;其次是提高压缩比,研制级数更少而压缩比更高的压气机。高温陶瓷材料如SiC能在1623K以上的高温下工作,用它来做叶片和燃烧室的火焰筒等高温部件时,就能在不用空气冷却的情况下大大提高燃气温度,从而提高燃气轮机热效率。

提高涡轮前温度不仅可以提高发动机的热效率,还可以降低废气中氮氧化物的含量。图1-2是不同年份发电燃气轮机的涡轮前温度与热效率以及废气中氮氧化物含量的关系曲线。发电燃气轮机的涡轮前温度比航空燃气轮机的低很多,但热效率却高很多。

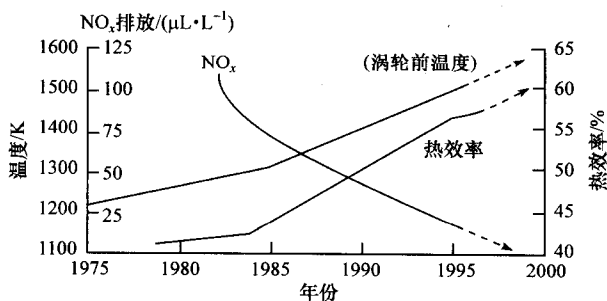


图 1-2 不同年份燃气轮机涡轮前温度与热效率以及废气中氮氧化物含量的关系曲线

燃气轮机的实际热效率为 25%~40%，大部分的能量都被废气带走了(占 55%~75%)，其他的能量损失还包括燃料不完全燃烧(1%~3%)和发动机本身对外散热(1%~2%)。提高燃气轮机的涡轮前温度(T_m)可以提高发动机的热效率和推重比。图 1-3 是涡轮前温度的发展趋势以及与推重比的关系。

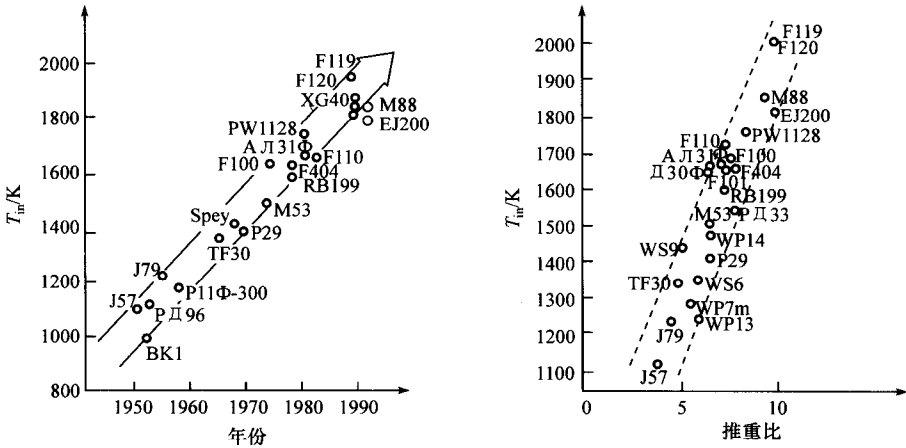


图 1-3 涡轮前温度(T_m)的发展趋势以及与推重比的关系^[2]
 曲线上的符号表示燃气轮机的型号

1.1.2 燃气轮机的构造材料

组成燃气轮机各部分的材料大致可分为五类(图 1-1):①铝合金(进气罩、机器外壳);②钛合金(进气扇、压气叶片等低温部件,温度 $<673\text{K}$);③钢(主轴);④镍基高温合金(燃烧室、静叶片和动叶片等高温部件,温度 $>1273\text{K}$);⑤复合材料(某些低温部分)。

燃气轮机有如下几个高温部分:

(1) 燃烧室。燃料在燃烧室内燃烧产生高温高压气体,因此燃烧室是整个燃气轮机中温度最高的部分。推重比级别为 10 级别的现代军用战斗机的燃气轮机燃烧室出口气流的温度(即涡轮前温度)最高可达到 1950K。推重比越大,该温度要求越高,将来要达到 2273K。燃烧室必须用高压空气冷却,因此金属基底的温度一般不会超过 1323K。

(2) 静叶片。又称为导向叶片,用来调整燃烧室喷射出来的高温火焰的方向并使其加速。静叶片直接接触高温火焰,火焰的冲刷作用也很强,所处的环境最恶劣,也必须用空气冷却。

(3) 动叶片。这是整个燃气轮机最关键的部分,比静叶片小很多。尽管所受

的温度比静叶片低,但处于高速旋转的状态,因此必须能经受很高的离心力作用。现代燃气轮机的动叶片都采用单晶材料并用电子束-物理气相沉积法(electron beam-physical vapour deposition, EB-PVD)在其表面制备一层热障涂层(thermal barrier coating, TBC),用高压空气冷却。

最早的叶片采用不锈钢材料^[4],现在已经有了巨大的发展,普遍采用镍基高温合金。叶片材料的发展过程见图1-4。高温合金是一类高强度、抗氧化、抗腐蚀、抗蠕变的合金,使用温度常常可以达到其熔点的70%以上即1373K。其应用很广泛,包括航空、海面船舶、大型火力发电、石油化工和其他高温环境,最主要的应用是航空发动机的叶片。高温合金可分为三种,即镍基高温合金、钴基高温合金和铁基高温合金,在燃气轮机上使用的高温合金基本上是镍基高温合金。目前最好的叶片材料是镍基高温合金的单晶(图1-5)。

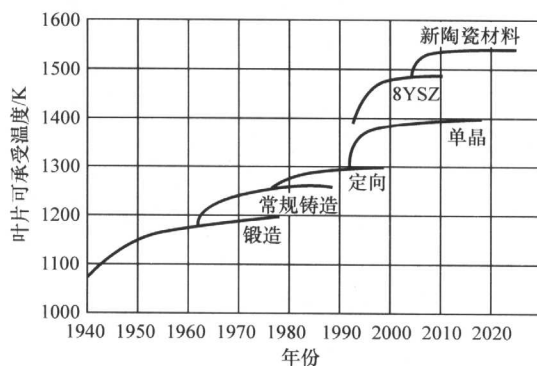


图 1-4 不同材料的动叶片使用温度极限的发展过程

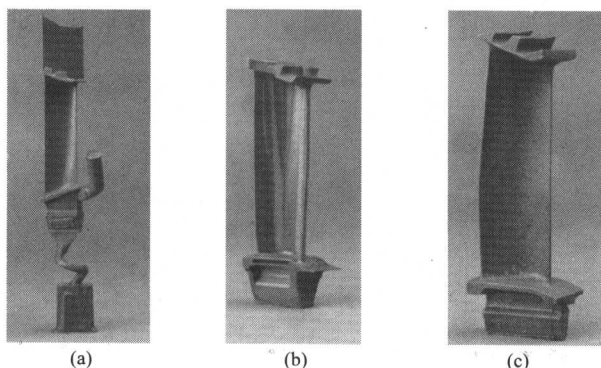


图 1-5 燃气轮机的镍基高温合金叶片^[3]

(a) 单晶; (b) 定向; (c) 多晶