

# 热障涂层陶瓷YSZ 材料性质与高温时效

潘伟 任小瑞 赵蒙 著



科学出版社

# 热障涂层陶瓷 YSZ 材料 性质与高温时效

潘 伟 任小瑞 赵 蒙 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

热障涂层,是在高温合金表面制备的一层热流的障碍涂层,广泛应用于高温燃气轮机与飞机发动机中。对热障涂层材料的研究已经有几十年的历史,在取得丰硕成果的同时,也留下了很多尚未解决的问题。本书从热障涂层的发展历程和应用背景入手,详细介绍现役热障涂层材料——氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷的结构、力学性能和热学性能等相关内容,对其亚稳相的高温稳定性以及掺杂离子对材料性能的提升进行深入的探讨。同时介绍以YSZ为基体的复合材料体系的性能和应用前景,对YSZ涂层显微结构与热导率之间的关系给出合理的预测和说明。

本书可以作为材料科学与工程、无机非金属材料工程等专业的本科生和研究生教材,同时对从事高温陶瓷及热障涂层相关研究的科技工作者也是一本极好的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

热障涂层陶瓷 YSZ 材料性质与高温时效/潘伟,任小瑞,赵蒙著. —北京:科学出版社,2018.8

ISBN 978-7-03-055730-8

I. ①热… II. ①潘… ②任… ③赵… III. ①陶瓷-热障-高温无机涂层-研究 IV. ①TQ174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 293613 号

责任编辑:张 展 叶苏苏/责任校对:王 瑞

责任印制:罗 科/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>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年8月第一版 开本: B5 (720×1000)

2018年8月第一次印刷 印张: 8 3/4

字数: 180千字

定价: 79.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

材料、能源与信息被称为现代国民经济发展的三大支柱之一，先进材料在军事、重工业以及人民生活的方方面面都有着极为广泛的应用，关乎国计民生。在人类文明史上，一直用材料作为衡量社会进化程度的标志，从石器时代、陶器时代、青铜时代、铁器时代到当代以单晶硅和石墨烯为代表的硅时代和碳时代，一直如此。纵观世界科技发展史，重大工业技术的革新往往起源于新一代材料的革命性突破。材料不仅是人类进化的标志，也是现代化的物质基础与先导。新型材料的研究、开发与应用能够极大地推动社会生产力的发展，提高国家的综合国力。

燃气轮机和航空发动机，历来被认为是工业制造业“皇冠上的明珠”，其发展历程也凝结了大量材料科学发展的成果。例如，20世纪50年代，镍基高温合金的出现，将发动机合金部件的温度极限从700℃提高到了900℃，促成了超音速飞机的问世；定向凝固合金和单晶合金叶片的发展，将合金叶片的使用温度提高到1100℃；而近些年，以高温陶瓷材料为基础的先进热障涂层的应用，将燃气轮机的工作温度提高到1600℃以上，其输出功率和热机效率也都得到了大幅的提升。

热障涂层，顾名思义，是在合金叶片表面制备的一层“热的障碍”涂层，从而实现了对合金叶片的保护。热障涂层通常具有双层结构，包括承担了绝大部分温度梯度的陶瓷层以及在陶瓷层与基体之间提供结合强度的合金结合层，本书中我们讨论的热障涂层主要是指陶瓷层的部分。除了承担高温梯度外，热障涂层还需要承担高温热循环过程中产生的应力应变，抵抗夹杂颗粒物的高速冲击以及高温燃气的热化学腐蚀。为了保持优异的热防护效果和使用寿命，热障涂层材料同时具备低热导率、高稳定性、高热膨胀系数以及优异的综合力学性能和抗腐蚀性。目前，现役的热障涂层材料为6%~8%质量分数 $Y_2O_3$ 部分稳定 $ZrO_2$  (YSZ)，也是目前在燃气轮机工作的苛刻环境中唯一可以长时间稳定服役的、成熟的、已经商业化的热障涂层材料。氧化钇稳定氧化锆(yttria stabilized zirconia, YSZ)具有良好的热学性能，熔点约为2700℃，在室温到1200℃的温度范围内热导率和热膨胀系数分别为 $2\sim 3W/(m\cdot K)$ 和 $10\times 10^{-6}\sim 11\times 10^{-6}K^{-1}$ 。此外，YSZ还具有优异的综合力学性能，包括较高的维氏硬度和较低的弹性模量。特别地，通过大气等离子喷涂或电子束气相沉积等方法制备的YSZ热障涂层具有热力学非平衡的 $T'$ 相结构。相比其他具有低热导率的陶瓷材料， $T'$ 相的铁弹增韧机制导致

YSZ 在高温下仍然具有很高的断裂韧性, 约为  $3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。然而, 随着燃气轮机工作温度的不断提高, YSZ 热障涂层逐渐暴露出一些问题。热力学非平衡的 T' 相在温度超过  $1200^\circ\text{C}$  时会发生相分解, 导致断裂韧性的下降, 而 T 相还会进一步通过马氏体相变向 M 相转变, 产生较大的体积膨胀, 导致涂层的大面积开裂剥落, 极大地限制了 YSZ 涂层的使用寿命。此外, YSZ 的热导率仍然有下降空间, 热膨胀系数也有待进一步提高。

目前国内关于热障涂层的相关书籍, 主要偏重涂层基本性质、制备技术、显微结构和循环寿命等, 对热障涂层材料的介绍比较简略, 对材料的结构和性能之间的内在联系阐述不足。本书重点从材料科学基本理论出发, 对 YSZ 热障涂层材料的性能进行了深入的介绍, 包括:

- (1) T' 亚稳相稳定性;
- (2) 相变对材料力学和热学性能的影响;
- (3) 掺杂对 YSZ 结构和性能的影响;
- (4) YSZ/LaPO<sub>4</sub> 复相陶瓷材料的性能和潜在应用;
- (5) YSZ 热障涂层气孔率与热导率之间的关系。

我们希望并相信, 这样的内容设置从理论层面对 YSZ 热障涂层未来的发展与改进给出了正确的方向, 对广大材料专业学生、热障涂层材料相关研究者以及广大的材料工作者是有益的。

本书内容由清华大学材料学院三位长期从事热障涂层材料相关工作的研究人员共同编写而成。作者水平有限, 不妥之处在所难免, 恳请读者批评指正。

# 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第1章 绪论                          | 1  |
| 1.1 热障涂层概述                      | 1  |
| 1.1.1 热障涂层的发展历史和应用背景            | 1  |
| 1.1.2 热障涂层的组成结构及材料要求            | 3  |
| 1.2 热障涂层材料的研究现状                 | 6  |
| 1.2.1 现役材料——YSZ                 | 6  |
| 1.2.2 多元氧化物稳定氧化锆                | 8  |
| 1.2.3 稀土锆酸盐                     | 8  |
| 1.2.4 稀土磷酸盐                     | 9  |
| 1.2.5 其他热障涂层材料体系                | 10 |
| 1.3 热障涂层的失效机理                   | 11 |
| 1.3.1 亚稳 T' 相变失效                | 11 |
| 1.3.2 TGO 生长失效                  | 14 |
| 1.3.3 热障涂层的腐蚀失效                 | 15 |
| 1.3.4 其他失效机制                    | 17 |
| 参考文献                            | 18 |
| 第2章 YSZ 热障涂层相变动力学               | 24 |
| 2.1 亚稳 T' 相 YSZ 热障涂层高温时效相变动力学分析 | 24 |
| 2.1.1 YSZ 相组成的 XRD 表征方法         | 24 |
| 2.1.2 T' 相 YSZ 热障涂层不同温度时效下相组成变化 | 26 |
| 2.1.3 Avrami 相变参数拟合             | 28 |
| 2.1.4 HJP 分析                    | 31 |
| 2.1.5 Raman 光谱与相变的关系            | 32 |
| 2.2 织构对 T' 相 YSZ 相变的影响          | 38 |
| 2.2.1 放电等离子烧结的织构控制              | 38 |
| 2.2.2 不同织构度下的相组成变化              | 40 |
| 2.2.3 织构度与相变速率关系                | 44 |
| 参考文献                            | 46 |
| 第3章 亚稳 T' 相 YSZ 高温相变与热学、力学性能关系  | 48 |
| 3.1 亚稳 T' 相 YSZ 高温相变的显微结构演化     | 48 |
| 3.1.1 物相、显微形貌及元素分布表征            | 48 |

|              |                               |           |
|--------------|-------------------------------|-----------|
| 3.1.2        | 相变引发的二级混合显微结构的形成              | 50        |
| 3.2          | T'相 YSZ 高温时效相变对力学性能的影响        | 51        |
| 3.2.1        | 维氏硬度                          | 52        |
| 3.2.2        | 弹性模量                          | 52        |
| 3.2.3        | 抗弯强度                          | 53        |
| 3.2.4        | 断裂韧性                          | 55        |
| 3.3          | T'相 YSZ 高温时效相变对热学性能的影响        | 57        |
| 3.3.1        | 相含量和密度随热处理的变化                 | 58        |
| 3.3.2        | 热容随热处理的变化                     | 59        |
| 3.3.3        | 热扩散系数及热导率随时效相变的变化             | 60        |
|              | 参考文献                          | 64        |
| <b>第 4 章</b> | <b>四价离子掺杂 8YSZ 的晶格结构与相稳定性</b> | <b>66</b> |
| 4.1          | 8YSZ 离子掺杂概述                   | 66        |
| 4.2          | 材料成分设计                        | 67        |
| 4.3          | 晶体结构                          | 68        |
| 4.3.1        | XRD 图谱与晶格结构                   | 68        |
| 4.3.2        | 极限固溶度分析                       | 69        |
| 4.3.3        | 相组成                           | 70        |
| 4.3.4        | 晶格常数                          | 72        |
| 4.3.5        | Raman 光谱与晶格结构                 | 73        |
| 4.3.6        | 晶格畸变                          | 75        |
| 4.4          | 相稳定性分析                        | 77        |
| 4.4.1        | 相含量                           | 77        |
| 4.4.2        | 相稳定性                          | 78        |
|              | 参考文献                          | 79        |
| <b>第 5 章</b> | <b>四价离子掺杂 8YSZ 的热物理性能</b>     | <b>81</b> |
| 5.1          | 概述                            | 81        |
| 5.2          | 力学性能表征与分析                     | 81        |
| 5.2.1        | 硬度                            | 81        |
| 5.2.2        | 弹性模量                          | 82        |
| 5.2.3        | 断裂韧性与增韧机制                     | 84        |
| 5.3          | 热学性能表征与分析                     | 90        |
| 5.3.1        | 热容的测试与计算                      | 90        |
| 5.3.2        | 热扩散系数                         | 91        |
| 5.3.3        | 热导率                           | 92        |
| 5.3.4        | 晶格缺陷对热导率的影响                   | 93        |



|  |            |
|--|------------|
| 5.3.5 热膨胀系数 .....                            | 98         |
| 参考文献 .....                                   | 99         |
| <b>第6章 7YSZ/LaPO<sub>4</sub>复相陶瓷材料</b> ..... | <b>101</b> |
| 6.1 YSZ基陶瓷复合材料体系及潜在应用 .....                  | 101        |
| 6.1.1 YSZ基陶瓷复合材料 .....                       | 101        |
| 6.1.2 潜在应用——可磨耗封严热障涂层 .....                  | 102        |
| 6.2 7YSZ/LaPO <sub>4</sub> 复相陶瓷结构表征 .....    | 103        |
| 6.2.1 XRD物相分析 .....                          | 103        |
| 6.2.2 显微形貌分析 .....                           | 104        |
| 6.3 7YSZ/LaPO <sub>4</sub> 复相陶瓷的热学性能 .....   | 106        |
| 6.3.1 热容、热扩散系数及热导率 .....                     | 106        |
| 6.3.2 复相陶瓷的界面热阻 .....                        | 108        |
| 6.4 7YSZ/LaPO <sub>4</sub> 复相陶瓷的力学性能 .....   | 109        |
| 6.4.1 弹性模量 .....                             | 109        |
| 6.4.2 维氏硬度 .....                             | 109        |
| 6.4.3 抗弯强度 .....                             | 110        |
| 6.4.4 断裂韧性 .....                             | 111        |
| 6.5 7YSZ/LaPO <sub>4</sub> 复相陶瓷的高温时效 .....   | 113        |
| 6.5.1 物相随时效的变化 .....                         | 114        |
| 6.5.2 显微结构随时效的变化 .....                       | 116        |
| 6.5.3 热导率随时效的变化 .....                        | 117        |
| 参考文献 .....                                   | 119        |
| <b>第7章 热障涂层气孔率与热导率关系模型推导</b> .....           | <b>120</b> |
| 7.1 问题的提出 .....                              | 120        |
| 7.1.1 大气等离子喷涂热障涂层气孔的典型结构 .....               | 120        |
| 7.1.2 气孔结构与体积分数测量方法 .....                    | 121        |
| 7.2 现有气孔率与热导率关系模型 .....                      | 124        |
| 7.2.1 现有模型汇总及与实验数据对比 .....                   | 125        |
| 7.2.2 模型误差分析 .....                           | 126        |
| 7.3 新模型建立探索 .....                            | 127        |
| 7.3.1 复合模型探索 .....                           | 127        |
| 7.3.2 气孔率分布与估算 .....                         | 128        |
| 7.3.3 复合模型验证 .....                           | 130        |
| 参考文献 .....                                   | 131        |



# 第1章 绪 论

## 1.1 热障涂层概述

### 1.1.1 热障涂层的发展历史和应用背景

燃气轮机和航空发动机的研发与制造是衡量一个国家先进工业制造水平的重要标准，它涵盖能源动力系统设计、自动化控制、先进材料制造等方面最先进的科学技术<sup>[1]</sup>。目前，能够独立制造先进重型燃气轮机的仅有美国通用电气(GE)、德国西门子和日本三菱重工三家公司，我国也日益重视燃气轮机技术发展，近年来开展了“两机”(高温燃气轮机和航空发动机)研发专项，开始大力研究和制造具有自主知识产权的“两机”装备。在能源和环境问题日益严重的今天，更高的功率、更大的空气压缩比、更高的推重比和更高的燃烧温度一直是燃气轮机发展的方向，旨在实现燃烧效率更高和环境排放更低的目标<sup>[2,3]</sup>。目前先进的燃气轮机燃烧温度已超过 1500℃，未来重型燃气轮机燃烧温度目标更要超过 1700℃<sup>[1]</sup>，这意味着燃气轮机中的高温结构部件将面临更加严酷的使用环境，如何设计和改进材料结构使之能够经受高温、高压、氧化、冲击磨损、环境腐蚀等多重考验成为材料工作者面临的最重要问题<sup>[2-6]</sup>。

图 1.1 给出了燃气轮机结构示意图<sup>[3]</sup>，前端吸入空气经过多级叶片进行压缩，随后压缩空气进入燃烧室与燃料(目前为天然气或燃油，未来可能发展为 CO+H<sub>2</sub> 等更为清洁的合成燃料<sup>[1]</sup>)混合燃烧，产生高温高压燃气进入涡轮区做功，推动涡轮叶片高速旋转，从而实现大功率的能量输出。可以看出，工作温度最高的部件为燃烧室和前两级涡轮叶片，其材料的耐高温性能决定了整个燃气轮机的使用性能，图 1.2 给出了类似的航空发动机结构和高温部件示意图<sup>[6]</sup>。

为了提高燃烧室和叶片等部件的高温可靠性，延长其使用寿命，人们采取了多种方法。首先是提高叶片高温合金的耐受温度，由于晶界的高温强度较弱，可以通过采用定向凝固叶片乃至单晶叶片的手段来降低材料中的晶界比例<sup>[7-9]</sup>，但是，由于高温合金材料存在使用温度极限，目前它的温度提升空间已越来越小；也可以开发全陶瓷的高温结构件，但由于其存在加工性差、可靠性低等问题，一直无法得到实际应用<sup>[10,11]</sup>。

其次是通过气膜冷却技术来实现高温结构件的实时降温<sup>[12,13]</sup>，方法是在合金叶片和燃烧室隔热瓦内部设计复杂的冷却气路，引入压缩空气并延伸到表面，使

得叶片在高速旋转过程中，冷却气体能够在叶片表面形成一层均匀气膜，从而将表面温度降低  $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，但是气膜冷却效率的提高伴随着热能的流失，阻碍了燃机能量效率的进一步提高<sup>[14]</sup>。

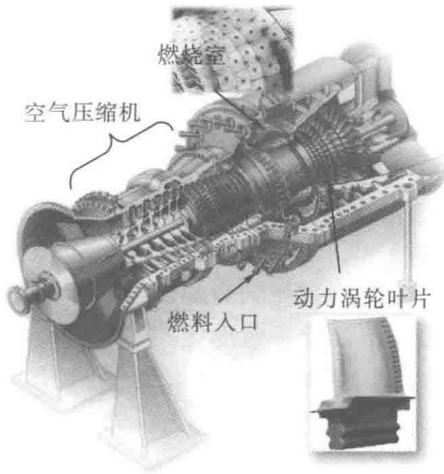


图 1.1 燃气轮机结构示意图

最后是在高温部件表面喷涂一层低热导率的陶瓷涂层<sup>[2,3]</sup>，称为热障涂层 (thermal barrier coatings, TBC)，它是全合金结构和全陶瓷结构的一个折中，该涂层厚度为  $100\sim 400\mu\text{m}$  (动叶片涂层较薄，燃烧室涂层较厚)，可以为合金结构件带来  $100\sim 300^{\circ}\text{C}$  的温度下降，使得燃气轮机的高温结构件在承受更高燃烧温度的同时保留合金基体良好的加工性和可靠性。同时，热障涂层具有陶瓷材料的高强度、高硬度、耐氧化和耐腐蚀等特点，能够从抵抗热冲击、颗粒物冲击和氧化腐蚀方面为内部合金部件提供多重防护，因而目前对于燃气轮机高温结构材料的研究主要集中在热障涂层技术领域。

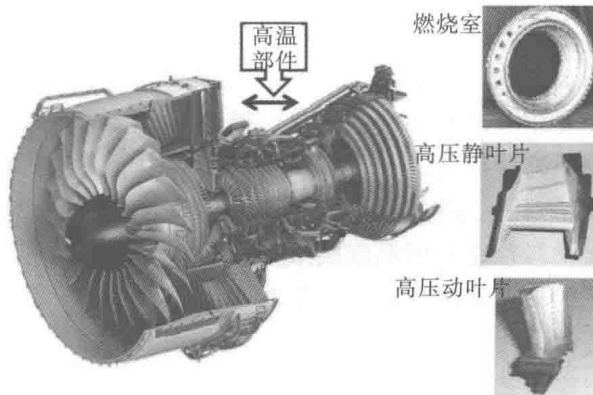


图 1.2 航空发动机结构和高温部件示意图

图1.3描绘了近几十年来,伴随着叶片铸造技术、气膜冷却技术和热障涂层技术发展而逐步提高的燃气轮机燃烧温度变化过程<sup>[3]</sup>。可以看出,热障涂层技术为燃气轮机应用温度的提高做出了巨大贡献,其幅度超过了几十年来合金铸造技术发展带来的温度提高幅度总和,因此,热障涂层材料的研究和开发对于制造先进燃气轮机具有重要意义。

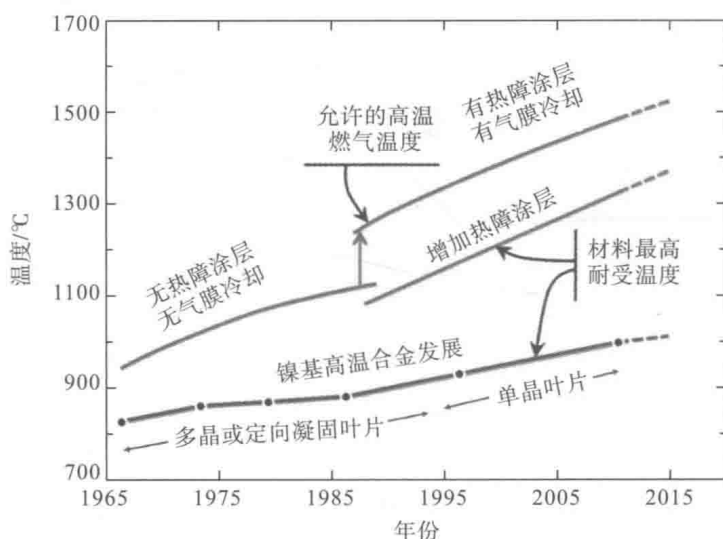


图 1.3 燃气轮机燃烧温度与材料技术发展关系

### 1.1.2 热障涂层的组成结构及材料要求

应用于高温燃气轮机和航空发动机的热障涂层由于其尺寸差异与使用环境略有不同,涂层的制备方法和典型形貌也有所不同,图 1.4 给出了大气等离子喷涂 (air plasma spraying, APS) 制备的燃气轮机热障涂层<sup>[2,6]</sup>和电子束物理气相沉积 (electron beam-physical vapor deposition, EB-PVD) 制备的航空发动机热障涂层<sup>[4,6]</sup>的典型结构,它们均由低热导率陶瓷表层 (top coat)、长时间服役后产生的热生长氧化物 (thermally grown oxides, TGO) 层、结合层 (bond coat) 和合金 (superalloy) 基体构成。

(1) 陶瓷表层: 由低热导率的陶瓷材料构成,是热障涂层起到隔热作用的主要部分(后面在提及热障涂层时一般仅指该层)。一般厚度在  $100\sim 400\mu\text{m}$ , 承担主要的温度梯度(接近  $1^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ )。同时,陶瓷表层和外界高温燃气、腐蚀环境和冲击粒子直接接触,还需要其具有较高的强度、抗腐蚀、抗冲击磨损等性能。目前,广泛使用的材料为  $6\%\sim 8\%$ (质量分数)氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 稳定氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) (yttria stabilized zirconia, YSZ)。

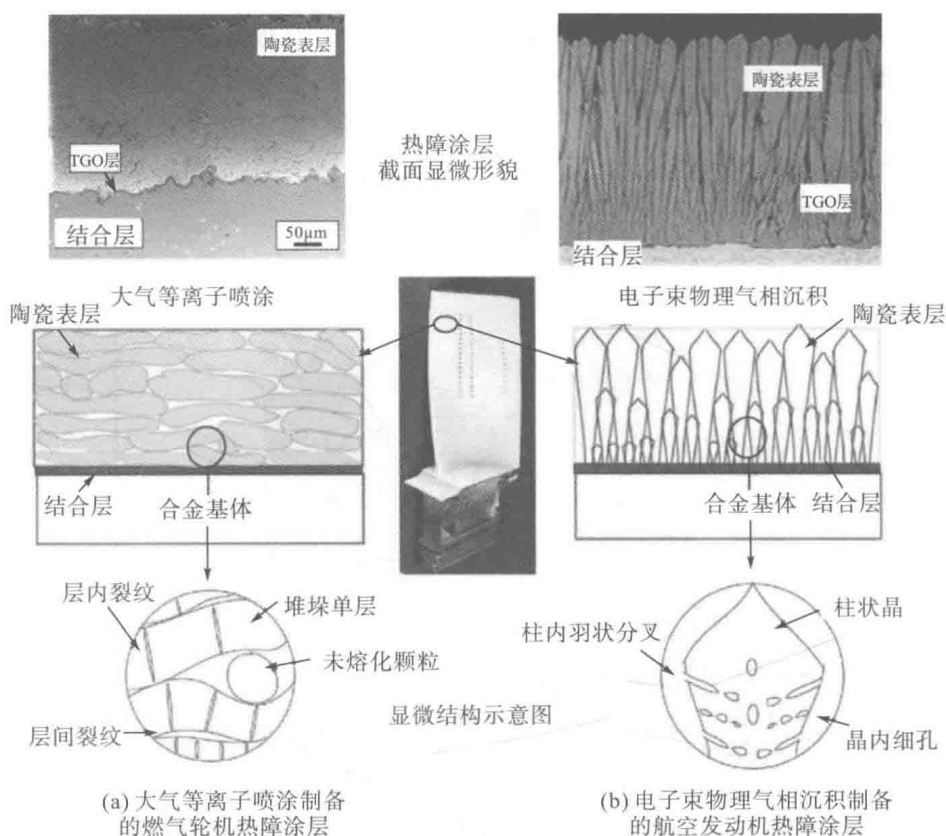


图 1.4 热障涂层的两种典型结构

(2) 结合层：位于陶瓷表层和镍基高温合金叶片基体之间，厚度为 75~150 $\mu\text{m}$ ，主要成分为 MCrAlY (M=Ni、Co 等) 合金<sup>[15]</sup>，结合层的存在缓解陶瓷表层与高温合金基体间的热膨胀系数不匹配，增强陶瓷表层与合金基体的结合强度，同时可以提高高温合金基体的抗氧化性能。

(3) TGO 层<sup>[5]</sup>：位于结合层和陶瓷表层之间，主要成分为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，来源于高温燃气中的氧通过扩散透过陶瓷表层与结合层中的 Al 元素在界面处发生的氧化反应。理想的 TGO 层均匀、连续而无缺陷，可以为内部的合金基体提供一层抗氧化屏障，然而实际中，由于热应力的不均匀和环境腐蚀等多种因素，TGO 层会发生非均匀生长和开裂，是热障涂层长期服役失效的最主要因素之一。

(4) 合金基体：燃气轮机或航空发动机的金属叶片或燃烧室结构件，一般为镍基或钴基高温合金<sup>[16-18]</sup>，使用的极限温度约为 900 $^{\circ}\text{C}$ ，更高的温度下使用需要在内部和表面增加复杂的气路进行气膜冷却，同时在表面喷涂上述热障涂层来进一步提高其使用温度。

由图 1.4 可知，热障涂层的隔热效应主要通过低热导率的陶瓷表层来实现，因而该陶瓷表层是热障涂层的核心部分，它需要在满足阻挡高温燃气、防止高温

合金部件过热的同时具有对于环境变化的稳定性和与其他部件的相容性,综合考虑,热障涂层的陶瓷表层材料需要满足以下性能。

(1) 低热导率。低热导率是实现热障涂层热防护作用的最关键性能,也是选择新型热障涂层材料的重要判据。据统计,热障涂层材料的热导率在现有水平上降低 50%,可以使内部高温合金基体表面温度下降  $55^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup>。同时更低的热导率意味着可以使用更薄的涂层达到同样的隔热效果,从而实现航空发动机减重的目的。因此,目前热障涂层新材料体系的研究主要针对降低其热导率。

(2) 高熔点。这是热障涂层材料作为高温结构材料的基本要求。目前,热障涂层表面温度即使经过前面所述的气膜冷却仍可能达到  $1200^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup>,而随着燃气轮机的发展和燃烧温度的提高,对于材料熔点的要求还会进一步提高。同时,由于其可能面临外界粒子的冲击,要求材料在使用温度内不仅不熔化,还需要远离熔点使其维持一定的强度,因此,目前使用或正在研究的热障涂层材料熔点均在  $2000^{\circ}\text{C}$  以上<sup>[19-21]</sup>。

(3) 高相稳定性。热障涂层需要在较宽的温度范围内工作,材料在该温度范围内存在相变将会导致其物理、化学性能发生突变,从而对热障涂层造成不可恢复的影响。例如,YSZ 体系的相变可能带来体积膨胀,导致涂层内部存在巨大残余应力而开裂,造成涂层失效<sup>[4,22-24]</sup>。

(4) 高热膨胀系数。热障涂层需要在高温和低温下循环使用,陶瓷表层 ( $\alpha_{\text{YSZ-TBC}} = 10 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 室温  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )<sup>[20]</sup> 与合金成分的结合层 ( $\alpha_{\text{MCrAlY}} = 13 \times 10^{-6} \sim 16 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , 室温  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )<sup>[4]</sup> 之间的热膨胀系数不匹配会产生巨大的残余热应力,这是热障涂层热循环失效的重要原因。为了缓解这一问题,研究者引入了梯度涂层的概念<sup>[25-27]</sup>,即通过结构和工艺设计使涂层的成分逐渐过渡,消除了结合层和陶瓷表层的界面,可以在一定程度上缓解热失配带来的巨大内应力,但由于两种材料在物理化学性质上的不匹配,工艺参数难以调控,导致实际涂层偏离理论设计,在应用中受到局限。目前可采用的方法是在喷涂中将基体和结合层进行预热<sup>[28-30]</sup>,这样可以在涂层中预置一个与热失配应力符号相反的内应力,从而降低涂层在热循环使用过程中的热应力峰值。对于未来新型热障涂层材料体系来说,其热膨胀系数要求应不低于现役 YSZ。

(5) 低弹性模量、高强度、高断裂韧性和高硬度<sup>[4]</sup>。这些性能要求可以归纳为良好的综合力学性能。热障涂层材料的使用环境极为复杂,面临各种因素引入的内应力,如高温梯度带来的热膨胀应力、热膨胀不匹配带来的界面热应力、热循环过程引入的不可消除的残余应力等,这需要材料具有极高的应力应变容忍度,因而要求其弹性模量较低。在巨大的内应力作用下,需要材料具有足够的强度来防止其开裂,若开裂不可避免,则需要其具有高断裂韧性来降低裂纹扩展速率。此外,燃气轮机叶片在高速运行过程中要受到高温高压燃气、外界颗粒物及

抗局部的冲击形变。

(6)良好的耐腐蚀性<sup>[3,31]</sup>。热障涂层在服役过程中除接触高温燃气外，还需要面临燃料中含硫、砒及碱性化合物杂质带来的化学腐蚀，基于海洋船舰动力系统的燃气轮机还需要面临海洋环境的盐腐蚀，此外近年来出现的钙镁铝硅氧化物腐蚀问题也日趋严重，这一切都要求热障涂层材料具有较高的高温化学稳定性，能够抵抗各种环境腐蚀问题。

(7)低烧结速率<sup>[4,32]</sup>。刚制备的热障涂层具有 5%~15%的气孔率和大量的界面、微裂纹，可以在降低涂层热导率的同时提高其应变的容忍度，但在长时间高温使用过程中，在界面自由能降低的驱动力作用下，体系不可避免发生气孔的烧结，使涂层热导率上升，弹性模量增加，应变容忍度降低，严重影响涂层使用寿命，因此热障涂层材料还应具有较低的物质迁移速率，使其在高温下能够长久保持原有的气孔率和显微形貌，延长其使用寿命。

## 1.2 热障涂层材料的研究现状

面对热障涂层严酷的使用环境和苛刻的材料要求，普通陶瓷材料很难完全满足其要求，目前唯一能够基本满足其各方面性能要求的材料体系为 6%~8% (质量分数)YSZ，一般简写为 6~8YSZ，由于其仍存在如材料相变等若干短板，材料科学家依旧在不懈地努力寻找能够替代 YSZ 的新一代热障涂层材料体系，本节将对现有和具有应用潜力的在研热障涂层材料体系一一介绍。

### 1.2.1 现役材料——YSZ

氧化锆陶瓷具有高熔点(约 2700℃<sup>[20]</sup>)、低热导率 [2.3W/(m·K)]<sup>[33]</sup>、较高的热膨胀系数和优异的综合力学性能，是热障涂层的首选材料，但纯氧化锆从高温到低温要经过从立方(C)相到四方(T)相再到单斜(M)相的转变<sup>[22,24,34]</sup>，其中 T→M 相转变伴随着 5%~7%的体积膨胀<sup>[35]</sup>，导致材料在热循环过程中产生裂纹而无法使用，这种破坏性的相转变可以通过向氧化锆晶格中引入稳定剂形成 Zr 位的取代型固溶体从而将高温相稳定到低温来解决。能够成为氧化锆稳定剂的化合物有二价的 CaO、MgO<sup>[2]</sup>，三价的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[36]</sup>，各种三价稀土氧化物，以及四价的 CeO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[38]</sup>等。

对于热障涂层来说，Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是使用性能最为优异的稳定剂，自从 1976 年美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)将 YSZ 应用于航空发动机叶片表面以来<sup>[39]</sup>，历经四十余年 YSZ 仍旧是不可替代的主流热障涂层材料。图 1.5 给出了 YSZ 的力学性能随掺杂浓度的变化<sup>[6,40-42]</sup>，其均在质量分数为 6%~8%达到峰值。图 1.6 给出了氧化锆与其他可能的稳定剂氧化物

质量分数为 6%~8%达到峰值。图 1.6 给出了氧化锆与其他可能的稳定剂氧化物蒸气压对比<sup>[43]</sup>,  $Y_2O_3$  与其最接近, 保证了等离子喷涂和物理气相沉积制备的涂层成分与设计无偏差, 进一步证明该材料体系的可靠性。

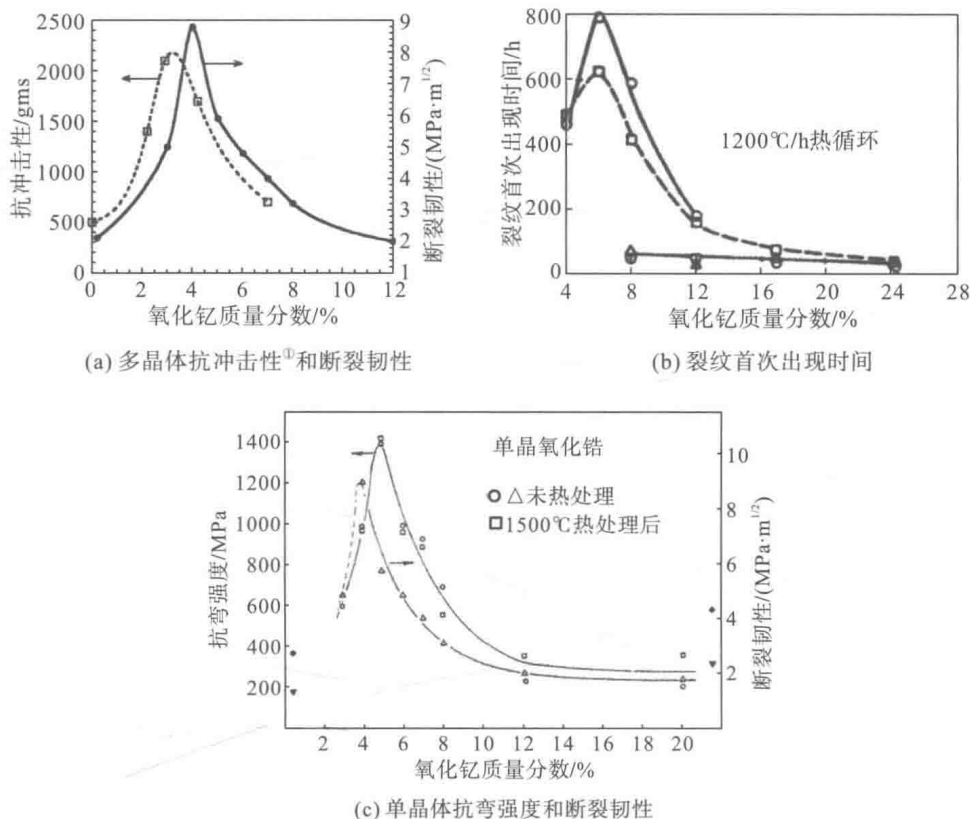


图 1.5 YSZ 体系各项力学性能与氧化钇含量关系

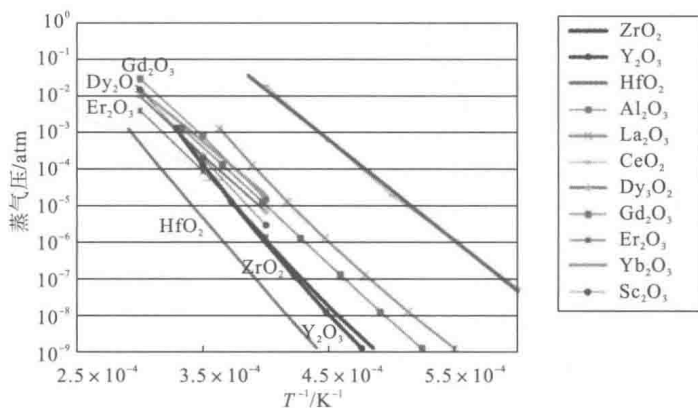


图 1.6 不同种类稳定剂与氧化锆蒸气压对比

① 此处指冲击失效重量 (impact failure weight), 单位为克 (grams), gms 是克的英文缩写。



然而, YSZ 材料目前仍存在一些不足。首先为其高温相变问题。以 8YSZ 为例, 热障涂层的制备过程为非稳态过程, 使 8YSZ 热障涂层的初始相为亚稳的  $T'$  相<sup>[22,23]</sup>, 在长期高温使用下会发生相变, 最终造成涂层失效, 因而 8YSZ 热障涂层的长期服役温度被限制在  $1200^{\circ}\text{C}$  以下<sup>[2]</sup>, 无法满足未来燃气轮机更高的燃烧温度要求, 具体介绍见 1.3.1 节。其次是其热导率不够低, 极大地限制了热障涂层的隔热效果。最后是其高温下氧离子迁移率极高, 燃气中的氧很容易透过陶瓷表层与结合层和合金基体反应, 造成其氧化失效。另外, 8YSZ 体系的烧结速率比较高, 难以维持长期高温服役下的显微结构稳定性。因此, 即使目前 8YSZ 具有其他材料难以匹敌的综合使用性能, 寻求新型热障涂层材料替代 8YSZ 的需求仍然存在。

### 1.2.2 多元氧化物稳定氧化锆

针对现役 8YSZ 材料存在的诸多问题, 研究者希望通过改变或增加氧化锆的稳定剂种类来改善其使用性能, 同时提高其相稳定性。

人们首先尝试添加较重元素的稀土氧化物如  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[44,45]</sup> 等来增加晶格的声子散射, 从而降低其热导率。然而, 除  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  外, 其余稳定剂均导致涂层初始亚稳  $T'$  相稳定性降低, 而  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  由于成本问题也非最优的材料体系。

另一些研究者尝试添加多元稳定剂的方法, 如  $\text{YSZ-Nd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  或  $\text{YSZ-Gd}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[46-48]</sup>, 这些多元掺杂离子会在 YSZ 晶格内形成  $5\sim 100\text{nm}$  的缺陷团簇, 在降低基体热导率 ( $20\%\sim 40\%$ ) 的同时提高 YSZ 的抗烧结性能。

还有一些研究者通过添加四价稳定剂来调节其性能, 如添加  $\text{CeO}_2$ <sup>[37]</sup> 能够提高体系的热膨胀系数、降低热导率, 但其存在变价和高蒸气压带来高温化学成分不稳定的问题; 添加  $\text{TiO}_2$ <sup>[38,49]</sup> 能够降低体系热导率同时提高 YSZ 的四方面而提高其断裂韧性, 但是其高温相稳定性降低;  $\text{SnO}_2$  的引入也能够降低体系热导率<sup>[50]</sup>, 但却不易于维持 YSZ 的力学性能。

研究者还通过在氧化锆晶格中同时掺杂三价离子 ( $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ ) 和五价离子 ( $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ ) 来降低晶格的完整性<sup>[51-54]</sup>, 增加声子散射, 从而降低热导率 [ $900^{\circ}\text{C}$  时  $\text{Yb/Ta}$  共掺热导率低至  $1.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]<sup>[53]</sup>, 该方法的好处是并未引入更多的氧空位缺陷, 从而限制了体系氧离子的迁移速度。

### 1.2.3 稀土锆酸盐

这类化合物具有结构通式  $A_2B_2O_7$ , 其中  $A$  为三价稀土阳离子 ( $\text{La}^{3+}\sim\text{Yb}^{3+}$ ),  $B$  为  $\text{Zr}^{4+}$  离子, 根据  $A$  位离子半径不同可分为  $A$ 、 $B$  位离子排布有序的焦绿石相和  $A$ 、 $B$  位离子排布无序的萤石相。近似地, 稀土锆酸盐可以看作摩尔分数为 50% 的三价稀土离子掺杂立方相氧化锆。对比 YSZ 晶体结构可以看出, 稀土锆酸

盐具有稳定的高浓度氧空位(1/8 的氧空位), 体系点缺陷浓度极高, 可以强烈散射声子, 因此具有系统的低热导率<sup>[21]</sup>, 同时高掺杂浓度使其不存在四方相的相变老化的问题。

表 1.1 总结了不同稀土锆酸盐的热导率和热膨胀系数, 相比 YSZ, 其热导率普遍降低 30%以上, 但热膨胀系数并没有改善。同时, 其立方对称性的晶体结构缺少如 YSZ 所具有的铁弹增韧<sup>[34]</sup>或相变增韧机制<sup>[35]</sup>, 力学性能无法与 YSZ 相比。近年来, 人们通过 A 位或 B 位掺杂的方法获得了一系列的复杂稀土锆酸盐体系, 如  $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[64]</sup>、 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[63]</sup>、 $(\text{Sm}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[65]</sup>、 $(\text{Sm}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Zr}_2\text{O}_{7-x/2}$ <sup>[58]</sup>、 $\text{La}_2(\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_7$ <sup>[20,66]</sup>、 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ <sup>[59]</sup>等, 使体系的热导率进一步降低, 同时获得了较高的热膨胀系数。

表 1.1 稀土锆酸盐的热导率和热膨胀系数

| 化学式                                | 热导率/[W/(m·K)]                | 热膨胀系数/ $10^{-6}\text{K}^{-1}$          |
|------------------------------------|------------------------------|--|
| $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.6 (700°C) <sup>[21]</sup>  | 8~9 (室温~1000°C) <sup>[55,56]</sup>     |
| $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.6 (700°C) <sup>[57]</sup>  | 9.0~9.5 (室温~1200°C) <sup>[55,56]</sup> |
| $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.5 (700°C) <sup>[57]</sup>  | 10.9 (室温~1000°C) <sup>[58]</sup>       |
| $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.4 (800°C) <sup>[59]</sup>  | 11.5 (1000°C) <sup>[59]</sup>          |
| $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.34 (800°C) <sup>[60]</sup> | 8~11 (室温~1000°C) <sup>[61]</sup>       |
| $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.5 (800°C) <sup>[60]</sup>  | 7.7~11 (室温~1200°C) <sup>[62]</sup>     |
| $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ | 1.4 (800°C) <sup>[63]</sup>  | 7.6~10.7 (室温~1200°C) <sup>[62]</sup>   |
| 8YSZ                               | 2.3 (800°C) <sup>[33]</sup>  | 10~11 (室温~1000°C) <sup>[20]</sup>      |

综合考虑, 稀土锆酸盐因其具有更低的热导率、与 YSZ 接近的热膨胀系数、高的相稳定性而成为除 YSZ 外距离实用最为接近的热障涂层材料体系, 但其仍存在综合力学性能不够高、热循环性能较差、极高温下存在辐射热导而使热导率升高等诸多问题, 距离真正大规模使用还有一段路要走。

## 1.2.4 稀土磷酸盐

稀土磷酸盐( $\text{REPO}_4$ , RE 为稀土离子)具有两种晶体结构, 大半径离子( $\text{La}^{3+}\sim\text{Gd}^{3+}$ )形成独居石结构, 小半径离子( $\text{Tb}^{3+}\sim\text{Yb}^{3+}$ )形成磷钇矿结构<sup>[67]</sup>。其中, 磷钇矿结构对称性较高, 磷氧四面体排布规律整齐, 稀土离子和周围氧离子作用力较强, 因此热导率较高 [室温热导率约  $12.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ]<sup>[68]</sup>, 在此不做讨论。而独居石结构中, 磷氧四面体排布存在偏转, 稀土离子与周围阳离子结合键较弱, 材料中的声子传播受到影响, 从而拥有较低的热导率。独居石结构的  $\text{LaPO}_4$  是目前研究比较多的材料体系, 实验表明室温和  $1000^\circ\text{C}$  下其热导率可以低至  $3.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  和  $1.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[69]</sup>, 热膨胀系数在高温下可以达到  $10.0\times 10^{-6}\sim$