

北京理工大学“双一流”建设精品出版工程

Thermal Protection Coating Technology
for Aerospace

航空航天热防护涂层技术

马壮 刘玲 柳彦博 编著



 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家自然科学基金“十一五”项目资助出版

Thermal Protection Coating Technology
for Aerospace

航空航天热防护涂层技术

编著 曹勇 曹晓波 曹晓波

国防工业出版社
DIFANG JIAOYU CHUBAN SHE

内 容 简 介

本书主要针对新型航空发动机和超声速飞行器等先进军事装备热端构件,全面介绍了热障涂层和防隔热涂层的材料、技术和应用等相关研究现状和成果。紧跟近年来该领域的发展趋势,瞄准高推比发动机超高温热环境对热障涂层高温低光子导热材料的战略需求,汇集了热障涂层在此方向的最新研究成果。此外,本书介绍的防隔热涂层技术针对现阶段的超声速飞行器和未来高超声速飞行器的战略需求,对其材料、结构设计和应用的最新研究进行了阐述。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

航空航天热防护涂层技术 / 马壮, 刘玲, 柳彦博编
著. -- 北京: 北京理工大学出版社, 2022. 8
ISBN 978-7-5763-1574-5

I. ①航… II. ①马… ②刘… ③柳… III. ①航空材料-高温抗氧化涂层-教材②航天材料-高温抗氧化涂层-教材 IV. ①V25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2022) 第 156084 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司
社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号
邮 编 / 100081
电 话 / (010) 68914775 (总编室)
(010) 82562903 (教材售后服务热线)
(010) 68944723 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>
经 销 / 全国各地新华书店
印 刷 / 保定市中国画美凯印刷有限公司
开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16
印 张 / 9.25
彩 插 / 2
字 数 / 200 千字
版 次 / 2022 年 8 月第 1 版 2022 年 8 月第 1 次印刷
定 价 / 48.00 元

责任编辑 / 高 芳
文案编辑 / 宋 肖
责任校对 / 周瑞红
责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

彩 插

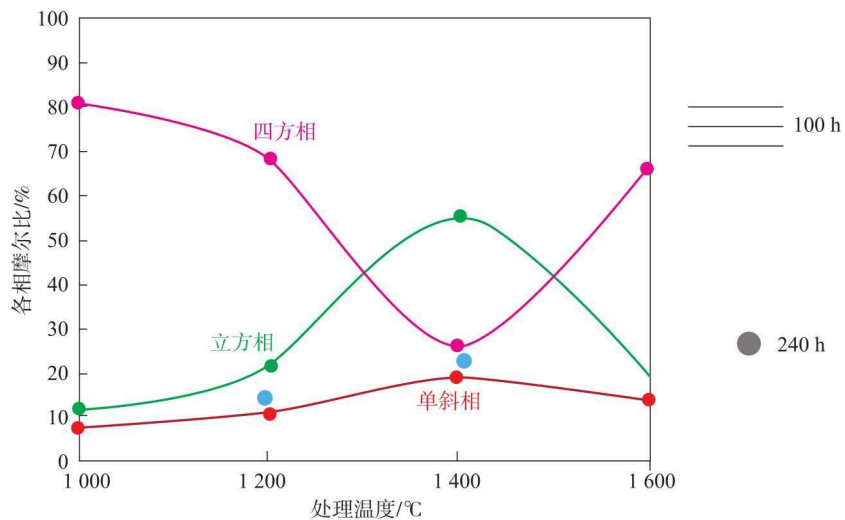


图 1.1 高温下 YSZ 涂层的热稳定性 ($T > 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

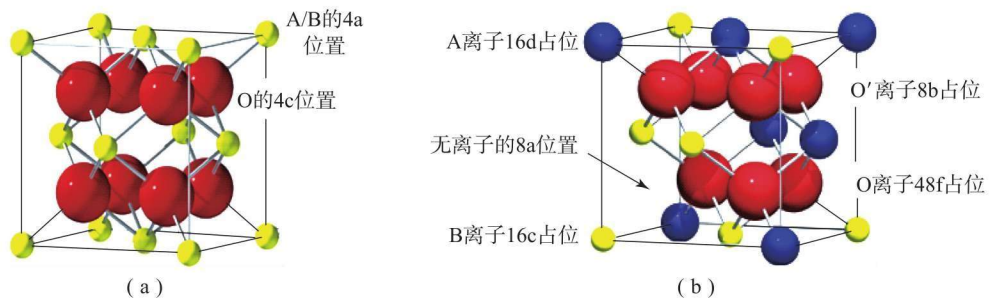


图 2.2 萤石和萤石型化合物的晶体结构

(a) 萤石结构；(b) 萤石型结构

表2.1 元素周期表

族/周期	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI B	II B	III B	IV A	V A	VI A	VII A	0				
1	1 H 1.008 1s ¹	2 He 4.003 1s ²																	电子层 K	0 电子数		
2	3 Li 6.941 2s ¹	4 Be 9.012 2s ²	5 B 10.81 2s ² 2p ¹	6 C 12.01 2s ² 2p ²	7 N 14.01 2s ² 2p ³	8 O 16.00 2s ² 2p ⁴	9 F 19.00 2s ² 2p ⁵	10 Ne 20.18 2s ² 2p ⁶												L	8	
3	11 Na 22.99 3s ¹	12 Mg 24.31 3s ²	13 Al 26.98 3s ² 3p ¹	14 Si 28.09 3s ² 3p ²	15 P 30.97 3s ² 3p ³	16 S 32.06 3s ² 3p ⁴	17 Cl 35.45 3s ² 3p ⁵	18 Ar 39.95 3s ² 3p ⁶												M	8	
4	19 K 39.10 4s ¹	20 Ca 40.08 4s ²	21 Sc 44.96 3d ¹ 4s ²	22 Ti 47.87 3d ² 4s ²	23 V 50.94 3d ³ 4s ²	24 Cr 52.00 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn 54.94 3d ⁵ 4s ²	26 Fe 55.85 3d ⁶ 4s ²	27 Co 58.93 3d ⁷ 4s ²	28 Ni 58.69 3d ⁸ 4s ²	29 Cu 63.55 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn 65.38 3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga 69.72 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 Ge 72.63 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 As 74.92 4s ² 4p ³	34 Se 78.96 4s ² 4p ⁴	35 Br 79.90 4s ² 4p ⁵	36 Kr 83.80 4s ² 4p ⁶			L	8
5	37 Rb 85.47 5s ¹	38 Sr 87.62 5s ²	39 Y 88.91 4d ¹ 5s ²	40 Zr 91.22 4d ² 5s ²	41 Nb 92.91 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo 95.96 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc [98] 4d ⁵ 5s ²	44 Ru 101.1 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh 102.9 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd 106.4 4d ¹⁰	47 Ag 107.9 4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd 112.4 4d ¹⁰ 5s ²	49 In 114.8 5s ² 5p ¹	50 Sn 118.7 5s ² 5p ²	51 Sb 121.8 5s ² 5p ³	52 Te 127.6 5s ² 5p ⁴	53 I 126.9 5s ² 5p ⁵	54 Xe 131.3 5s ² 5p ⁶			L	8
6	55 Cs 133 6s ¹	56 Ba 137.3 6s ²	57-71 La-LU 镧系	72 Hf 178.5 5d ² 6s ²	73 Ta 181.0 5d ³ 6s ²	74 W 184.0 5d ⁴ 6s ²	75 Re 186.0 5d ⁵ 6s ²	76 Os 190.0 5d ⁶ 6s ²	77 Ir 192.0 5d ⁷ 6s ²	78 Pt 195.0 5d ⁹ 6s ¹	79 Au 197.0 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg 200.6 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl 204.5 6s ² 6p ¹	82 Pb 207.0 6s ² 6p ²	83 Bi 209.0 6s ² 6p ³	84 Po [209] 6s ² 6p ⁴	85 At [210] 6s ² 6p ⁵	86 Rn [222] 6s ² 6p ⁶			M	18
7	87 Fr [223] 7s ¹	88 Ra [226] 7s ²	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf [261] 6d ² 7s ²	105 Db [262] 6d ³ 7s ²	106 Sg [263] 6d ⁴ 7s ²	107 Bh [264] 6d ⁵ 7s ²	108 Hs [265] 6d ⁶ 7s ²	109 Mt [265] 6d ⁷ 7s ²	110 Uun [269] * 6d ⁸ 7s ²	111 Uub [277] * 6d ⁹ 7s ²									N	18	

注：
相对原子质量录自1999年国际原子量表，并全部取4位有效数字。

57 镧系	58 Ce 140.0 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr 141.0 4f ³ 6s ²	60 Nd 144.0 4f ⁴ 6s ²	61 Pm [145] 4f ⁵ 6s ²	62 Sm 150.5 4f ⁶ 6s ²	63 Eu 152.0 4f ⁷ 6s ²	64 Gd 157.0 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb 159.0 4f ⁹ 6s ²	66 Dy 162.5 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho 165.0 4f ¹¹ 6s ²	68 Er 167.0 4f ¹² 6s ²	69 Tm 169.0 4f ¹³ 6s ²	70 Yb 173.0 4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu 175.0 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
89 锕系	90 Th 232.0 6d ² 7s ²	91 Pa 231.0 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U 238.0 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np 237.0 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu [244] 5f ⁶ 7s ²	95 Am [243] 5f ⁷ 7s ²	96 Cm [247] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk [247] 5f ⁹ 7s ²	98 Cf [251] 5f ¹⁰ 7s ²	99 Es [252] 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm [257] 5f ¹² 7s ²	101 Md [258] 5f ¹³ 7s ²	102 No [259] 5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr [260] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

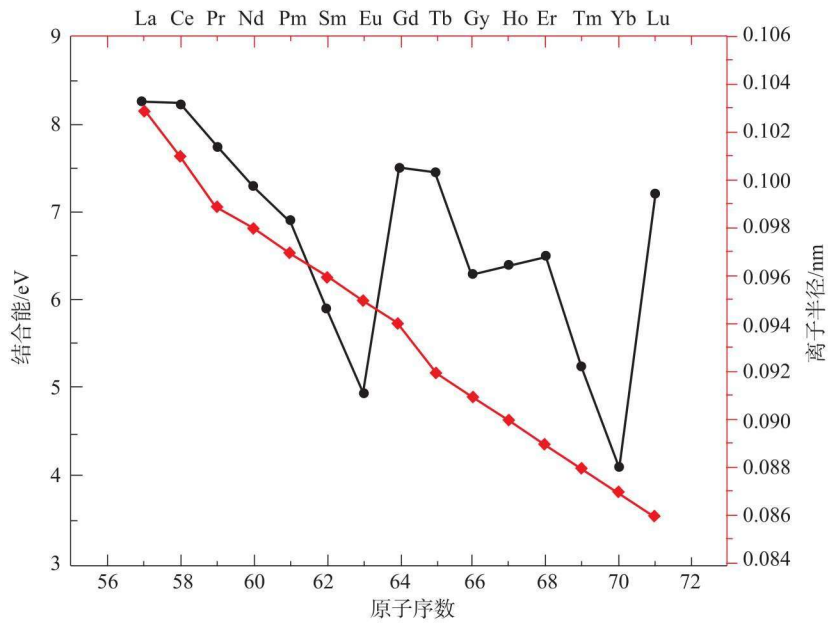


图 2.3 Ln—O 的键能和离子半径与原子序数的关系^[15]

注：红色线为离子半径，黑色线为结合能

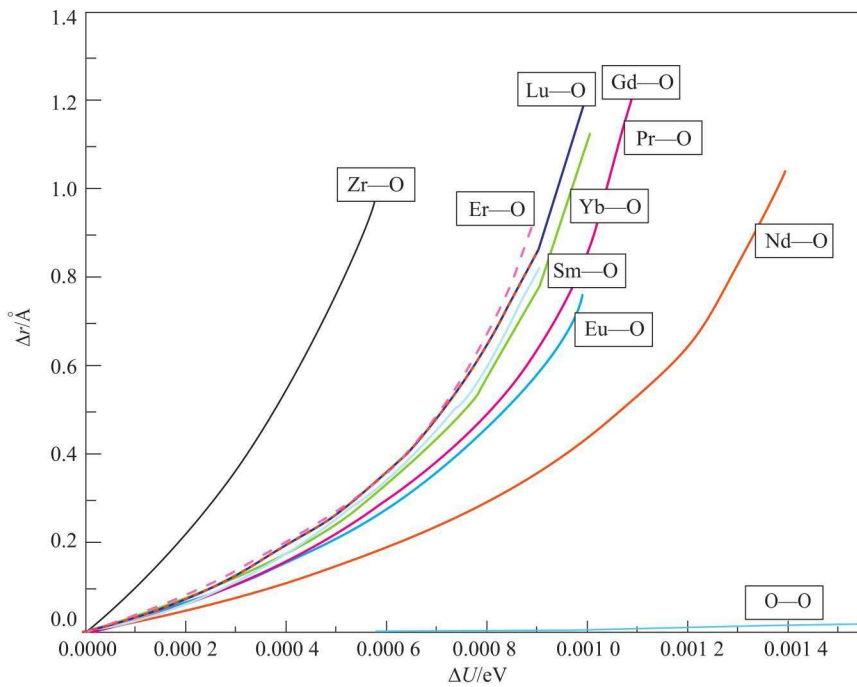


图 2.4 不同原子和 O 原子间的振动随能量升高偏离平衡位置的距离^[17]

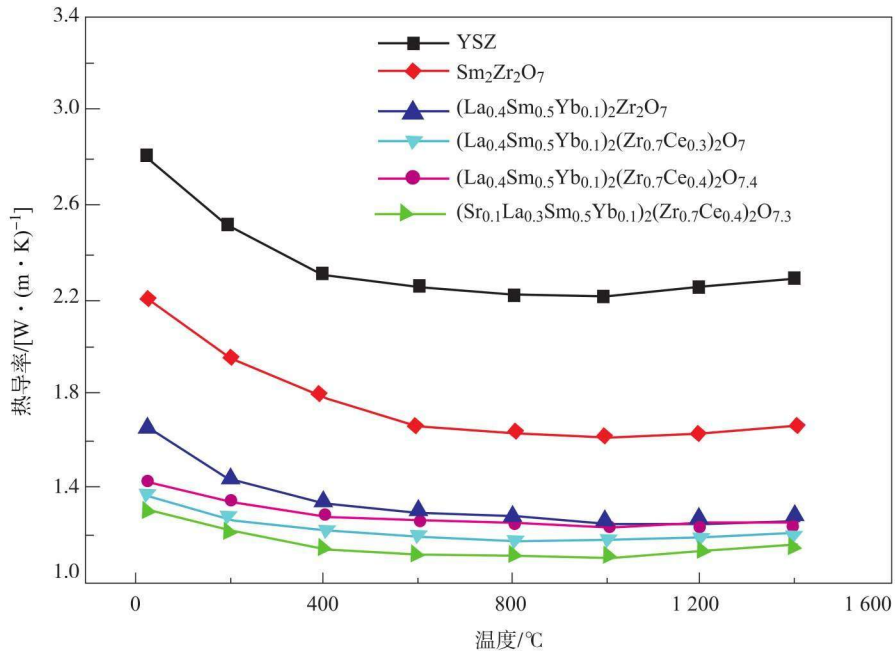


图 4.4 部分复杂稀土锆酸盐陶瓷材料的热导率随温度的变化曲线

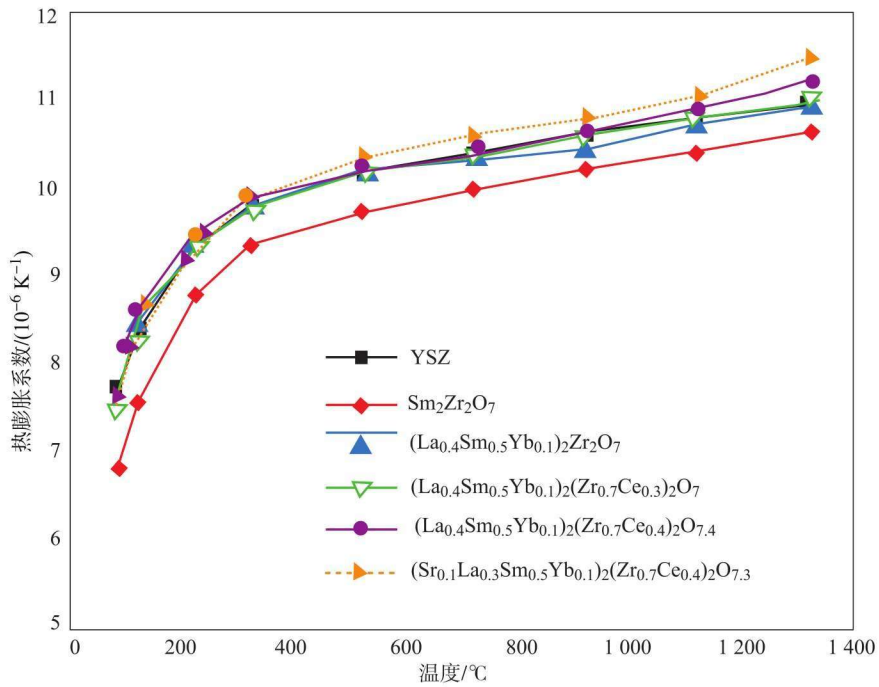


图 4.6 系列复杂稀土锆酸盐材料的热膨胀系数

在航空航天领域中，热防护一直是研发过程中面临的关键问题，也常常是亟待突破的瓶颈。在飞行器服役过程中，最为苛刻的热环境分别是气动加热环境以及燃流环境。前者的代表为高超声速飞行器的外部迎风结构件，而承受燃流环境的零部件主要为发动机的内部热端结构件。随着高速飞行器与新型发动机研发工作的不断推进，科研人员与工程人员提出了各种热防护方案，并且进行了长期的研究工作。在所有防护方案中，特种功能涂层被认为是有效的方法之一，且一直以来受到广泛的关注，并获得了丰富的资金以及人力支持。其中，外部气动加热主要采用抗氧化烧蚀涂层进行防护，而发动机内的高温防护则主要依赖于热障涂层。随着超声速飞行器及高推新型发动机研发工作的快速推进发展，表面气动加热更加剧烈，发动机内部燃烧环境越发苛刻，温度已经达到 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 以上，气流速度达到超声速水平，伴有氧化或腐蚀性气氛。现有的防隔热涂层和热障涂层体系均面临严峻考验。本书总结了近来相关领域的研究成果，突出机理，结合实例，希望对不同的读者都能有所裨益。

针对发动机内部热环境，本书详细介绍了一种新型热障涂层材料——稀土锆酸盐材料，提出了稀土锆酸盐材料的低热导率高热膨胀系数设计机理；并基于制备过程中材料演变行为，分析不同制备工艺及参数对稀土锆酸盐材料结构及性能的影响；针对大气等离子喷涂技术，重点分析了喷涂粉体性能的影响因素及涂层性能的影响因素，并提出稀土锆酸盐粉体喷涂过程响应机理。此外，本书还列举大量的实例，并分析理论计算模型与实际制备之间的差别。

针对超高温抗氧化烧蚀防护系统，本书基于超高温陶瓷防隔热涂层新的服役环境要求，探讨了超高温陶瓷涂层设计准则，优化现有超高温陶瓷涂层结构及材料；并根据材料在超高温条件下的破坏及失效机理，提出了超高温条件下超高温涂层新的防护要求，分析了超高温陶瓷涂层的失效机理，以期对未来进一步发展更高效、更

可靠的超高温陶瓷涂层体系提供参考。

本书作者长期从事超声速飞行器及航空飞机的热防护涂层体系方面的研究工作，在热障涂层相关的基础理论、材料设计、制备工艺、结构表征、喷涂演变、性能调控等方面做了大量研究工作；此外从“十一五”规划开始就开展了等离子喷涂超高温陶瓷涂层的研究，对超高温陶瓷涂层成分结构设计、考核方式建立、失效形式分析等方面有 10 余年的成果积累。综合上述两部分内容，作者撰写了《航空航天热防护涂层技术》一书，希望为从事本领域工作的读者提供一定的启示和参考，同时也希望我国的热防护涂层材料技术研究再迈上一个新台阶。

马 壮

目 录

CONTENTS

第 1 章 热障涂层背景及发展现状	001
1.1 热障涂层产生的背景及早期发展	001
1.2 氧化锆体系涂层发展现状	002
第 2 章 稀土锆酸盐热障涂层材料设计方法	007
2.1 低热导率稀土锆酸盐材料设计方法	007
2.2 高热膨胀系数稀土锆酸盐材料设计方法	010
2.3 新型稀土锆酸盐热障涂层综合设计方法	011
2.4 稀土锆酸盐材料综合设计案例分析	012
第 3 章 稀土锆酸盐热障材料的制备技术	019
3.1 稀土锆酸盐的固相合成及实例分析	019
3.2 稀土锆酸盐的液相合成及实例分析	025
3.3 稀土锆酸盐陶瓷的制备及实例分析	028
第 4 章 稀土锆酸盐材料的结构与性能	034
4.1 稀土锆酸盐的相结构及微观组织	034
4.2 稀土锆酸盐的热导率	038
4.3 稀土锆酸盐的热膨胀性能	041
第 5 章 稀土锆酸盐的光子导热性能	047
5.1 低光子热导率陶瓷材料的设计	047

5.2	典型散射式低光子导热材料案例介绍	053
第6章	稀土锆酸盐喷涂粉体制备与特性	057
6.1	粉末的喷雾造粒技术	057
6.2	粉末的球化技术	063
第7章	等离子喷涂稀土锆酸盐涂层组织与性能	069
7.1	粉体特性对涂层组织的影响	069
7.2	不同喷涂功率下的涂层组织	075
7.3	等离子喷涂稀土锆酸盐涂层性能	079
第8章	飞行器中超高温环境的成因及特点	085
8.1	高超声速飞行器发展历程	085
8.2	高超声速飞行器与环境相互作用方式及机理	087
8.3	飞行器超高温环境特点	088
8.4	超高温环境适应性对飞行器研发的热作用重要性及意义	091
第9章	材料在超高温环境下的失效机理及防护要求	098
9.1	材料与超高温环境的相互作用	098
9.2	超高温环境下材料失效机制	102
9.3	超高温环境下材料防护方式	102
第10章	超高温陶瓷防护涂层的设计方法	111
10.1	涂层材料体系的设计	111
10.2	涂层结构设计	115
10.3	涂层制备工艺	118
10.4	经典案例分析	120
第11章	超高温陶瓷防护涂层的考核及失效机理	127
11.1	超高温陶瓷防护涂层烧蚀考核	127
11.2	超高温陶瓷防护涂层的防护失效机理	133

第 1 章

热障涂层背景及发展现状

热障涂层是一层沉积于高温合金或耐热金属表面的陶瓷涂层，对基底材料起到隔热作用以降低基体温度，使其制成的器件能够在高温下运行。从 20 世纪发展至今，热障涂层已不仅起到简单的隔热作用，还兼具防腐、增寿、提高热效率等作用，热障涂层已成为航空发动机不可或缺的一部分。

1.1 热障涂层产生的背景及早期发展

从 20 世纪 40 年代开始，高温合金技术应用于航天航空领域，极大地提高了当时发动机的推重比，以美国为首的发达国家成功将其工作温度从 760 °C 提高至 1 050 °C^[1-4]。然而单独的高温合金技术已经无法使发动机温度进一步大幅提高，因此，自 20 世纪 70 年代以来，发动机工作温度的进一步提高主要是靠发动机结构设计实现的，即采用先进气膜冷却技术。气膜冷却技术指利用固体壁面上冷却剂薄膜的质传递原理，以达到冷却和保护壁面免遭高温气流破坏的目的。但气膜冷却在降低壁面温度的同时，不可避免地带走一部分能量，使发动机的负担加重；同时，气流冷却使得发动机内一部分空气作为冷却剂，相应地，与燃料反应的空气变少，降低了发动机的燃烧效率；此外，气膜冷却需要在构件上加工精密的气孔，这也增加了制备成本。目前，先进的气膜冷却技术可以降低发动机结构件表面温度 400 °C 左右，而想要进一步通过单一的冷却结构设计来大幅提高叶片工作温度却十分困难。因此，另一种降低叶片温度的可行技术——热障涂层（thermal barrier coatings, TBCs）受到广泛的重视。

热障涂层是可以为零件提供有效的隔热及抗氧化作用，从而降低被保护零件的表面温度，提高使用温度的涂层系统。美国 NASA（National Aeronautics and Space Administration）-Lewis 研究中心为了提高燃气涡轮叶片、火箭发动机的抗高温和耐腐蚀性能，早在 20 世纪 50 年代就提出了热障涂层的概念^[5-7]。在涂层的材料选择和制备工艺上进行较长时间的探索后，20 世纪 80 年代初取得了重大突破，为热障涂层的应用奠定了坚实的基础。先进热障涂层能够在工作环境下降低高温发动机热端部件温度 170 K 左右^[8]。随着热障涂层在高温发动机热端部件上的应用，人们认识到热障涂层的应用不仅可以达到提高基体抗高温腐蚀能力，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、提高效率、延长热端部件的使用寿命。与开发新型高温合金材料相

比,热障涂层的研究成本相对较低,工艺也现实可行。

经过几十年的研究,热障涂层材料的成分与结构等方面均有了巨大的改进。根据成分的选择、结构的优化,可以将高温涂层的发展经历简单地划分为以下几个时期。

第1代涂层,20世纪60年代研制成功了 β -NiAl基铝化物涂层。但NiAl相脆性大、易开裂,Al原子向基体扩散快,涂层使用寿命短。

第2代涂层,20世纪70年代出现了改进型铝化物涂层,如Al-Cr、Al-Si、Al-Ti、Pt-Al,其中以镀Pt渗Al形成的铂铝化物涂层因具有更长的使用寿命而备受欢迎,进而成为研究的热点,至今仍有相关报道。

以上两代涂层均属于扩散涂层,这些涂层在航空发动机上得到了一定的应用^[9-10]。

第3代涂层,20世纪80年代发展了可以调整涂层成分、能在更高温度下起到高温抗氧化作用的等离子体喷涂MCrAlY涂层(M代表Fe、Co、Ni或二者的结合),被普遍地用作TBCs系统的金属黏结层。它克服了传统铝化物涂层与基体之间相互制约的弱点,在抗高温氧化方面有显著的改善。

第4代涂层,20世纪80年代和90年代普遍研究使用的陶瓷热障涂层,如6%~8% Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (YSZ)涂层,具有显著的隔热效果,显示了巨大的优势^[11]。

1.2 氧化锆体系涂层发展现状

目前,在所有陶瓷材料中, ZrO_2 是热障涂层陶瓷层材料最佳的选择,主要原因是氧化锆的熔点很高,约为2760℃,且热导率低,1000℃时约为 $2.17\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[12]。然而,纯 ZrO_2 在高温下的晶型转变会伴随着较大体积变化而产生剥蚀现象。随着温度的升高, ZrO_2 晶体会出现不同的晶型;常温至1000℃左右为m- ZrO_2 单斜晶体;超过1000℃就逐渐转变为四方t- ZrO_2 ;超过1150℃时,完全转变成四方晶体。继续升高温度约至1300℃, ZrO_2 的晶体仍为四方体,但体积不但未随温度升高而膨胀,反而发生显著的收缩。从1300℃高温冷却时,四方晶体t- ZrO_2 先是收缩,温度降至1000℃,发生四方晶体向单斜晶体的晶型转变,并伴随3%~5%^[11]的体积膨胀。每次加热和冷却的过程, ZrO_2 随着晶型转变而发生的体积膨胀是不可逆的。这样, ZrO_2 在加热、冷却的不断循环的工况条件下,每一循环残存的不可逆体积变化会发生积累,形成很大的热应力,使其发生开裂和剥落失效^[13]。

为了充分发挥 ZrO_2 耐高温、绝热性好的优点,针对 ZrO_2 在热循环过程中发生不可逆体积变化的问题,人们对 ZrO_2 晶体的改性进行了大量的研究。研究发现这个问题可以通过添加稳定剂来解决,常用稳定剂有MgO、CaO、 Y_2O_3 等^[14-15]。这些物质的阳离子与 Zr^{4+} 相近,它们与 ZrO_2 的单斜相、四方相、立方相都可以形成置换式固溶体,大大降低了 ZrO_2 的相变温度,使立方相能在远低于纯 ZrO_2 相平衡温度的条件下存在,从而保持 ZrO_2 的晶型结构稳定^[16]。MgO稳定的 ZrO_2 涂层在20世纪70年代早期就已应

用于航空发动机上。然而,在高于 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 时,这种材料体系在热载荷作用下会发生相变,导致涂层性能下降。另外, MgO 稳定的 ZrO_2 涂层在急冷时发生 MgO 的弥散析出^[17-18]。实验证明: MgO 稳定的 ZrO_2 涂层在 $20\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 之间进行热循环实验后,热传导率随热循环次数的增加而增加。这一缺点在客观上限制了 MgO 稳定的 ZrO_2 涂层的应用范围。在 CaO 稳定的 ZrO_2 涂层中也发现了类似的热滞后现象^[19]。

NASA指出,在YSZ体系中, Y_2O_3 的最佳含量为 $6\sim 8\ \text{wt}\%$ ^[20-21],该体系也是目前在燃气轮机和涡轮发动机上应用最广泛的TBCs材料^[22],YSZ材料具有如下优异的性能^[23-24]:①高熔点;②低热导率($2.0\sim 2.3\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[25];③高热膨胀系数($11.0\times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}$),与基体合金($14\sim 17\times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}$)接近;④良好的抗热冲击性能, ZrO_2 涂层具有高孔隙率和应变容限,能够缓解热循环带来的热应力;⑤耐高温氧化;⑥优良的高温化学稳定性;⑦优异的综合机械性能。起初选择YSZ(Y_2O_3 的质量比为 $6\%\sim 8\%$)作为热障涂层材料主要是基于一个简单的原因:氧化锆是少数几种能够采用当时知道的等离子喷涂技术沉积成厚膜层的氧化物。经过此后的研究,发现它具有一些重要的特征,以至于难以被取代。如:高温下在所有黏结层合金上形成的氧化物,在与氧化铝接触时保持热力学的稳定性。除了等离子喷涂之外,因为 ZrO_2 和 Y_2O_3 的蒸汽压相近,所以它可以采用电子束蒸发沉积的方法来获得涂层。与其他陶瓷相比,8YSZ也表现出良好的抗腐蚀性。

最初,人们认为除了因为这种材料具有很低的弹性模量、大的平均分子量和较低的德拜温度($\sim 475\ \text{K}$)以外,另一方面是因为钇原子对锆原子的取代作用使材料中产生很多空位,这些空位的间距和单胞的尺寸是一个数量级的,它们能大量散射声子。而关于氧化钇含量如何引起振动模式性质改变的详细模拟分析揭示^[26-27],由于氧化钇加入氧化锆,晶格振动的模式发生改变,且内部缺陷的振动比声子模式的声速慢,因此,热导率大大地减小了。同时,这种观点认为高浓度的点缺陷将振动模式从不含掺杂的单斜氧化锆中纯声子振动模式改变成为 $4\ \text{mol}\%$ YSZ中的多种其他模式,即使材料仍然保持晶态,点缺陷在确定新型热障涂层候选材料时依然是重要的因素^[28]。

现役的热障涂层也都是以 $6\sim 8\ \text{wt}\%$ Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 陶瓷作为表面陶瓷层材料的,其抗 Na_2SO_4 和 V_2O_5 的腐蚀能力比用 CaO 和 MgO 稳定的 ZrO_2 以及 $18\sim 20\ \text{wt}\%$ YSZ要强得多^[29]。如利用等离子激光混合技术制备的 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ (质量分数为 8%)涂层具有优良的抗氧化性能,其组织致密、结合强度高,陶瓷层材料的优异性能得到充分发挥,并且消除了涂层的层状组织,形成柱状晶结构,使涂层应变容限及热震性能提高^[30]。另外,多层热障涂层比传统热障涂层具有更好的氧化阻力,延长了涂层使用寿命,是解决涂层脱落失效较好的方法。还可以通过激光上光技术改善涂层的组织形貌,提高涂层的高温抗氧化耐蚀性能^[31]。

YSZ的一个主要缺点就是在长时间应用的情况下其最高的使用温度小于 $1\ 473\ \text{K}$,并且该材料热导率为 $2\sim 2.3\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,随着发动机工作温度的不断提高,这样的

热导率就显得过高，加之该材料在高温下烧结严重，也使涂层的隔热能力下降，不能满足未来航空发动机的需求。同时，这样的涂层具有大量的氧离子空位，会加速高温下氧的传输和黏结层的氧化而造成表面陶瓷层的剥落，高温下 YSZ 涂层的热稳定性如图 1.1 所示^[32]。因此，开发具有更低热导率的新型热障涂层陶瓷材料已经成为材料科学工作者的一个研究重点。

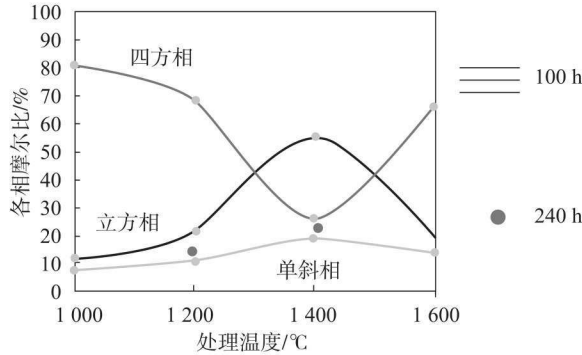


图 1.1 高温下 YSZ 涂层的热稳定性 ($T > 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (书后附彩插)

本章小结

本章针对热障涂层应用背景与发展历程进行了介绍。阐述了热障涂层材料所需具备的各种物理化学性能，对现有热障涂层体系性能进行了详细的评述，指出现有热障涂层体系暴露出的问题，为热障涂层材料后续发展提供指导。

参考文献

- [1] GOWARD G W. Recent developments in high temperature coatings for gas turbine airfoils [C]//High Temperature Corrosion. Los Angeles: National Association of Corrosion Engineers, 1983: 553 – 560.
- [2] FAIRBANKS J W, DEMARAY E, KVERNES I. Insulative, wear and corrosion resistant coatings for diesel and gas turbine Engines [M]//KOSSOWSKY R, SINGHAL S C. Surface engineering. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984: 524 – 545.
- [3] SIMS C T. Nonmetallic materials for gas turbine engines: are they real? [J]. Advanced Materials & Processes, 1991, 139: 32 – 39.
- [4] 陈荣章. 铸造高温合金发展的回顾与展望 [C]//中国航空学会学术年会. 中国航空学会, 2001.
- [5] HJELM L N, BORNHORST B R. Development of improved ceramic coatings to increase

- the life of XLR99 thrust chamber [R]. NASA TMX - 57072, NASA, 1961: 227 - 253.
- [6] PLUNKETT J D. NASA contributions to the technology of inorganic coatings [R]. Technology Survey NASA SP - 5014, Washington D C: NASA, 1964.
- [7] MILLER R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview [J]. Surface and Coatings Technology, 1987, 30 (1): 1 - 11.
- [8] MEIER S M, GUPTA D K, et al. Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines [J]. JOM, 1991 (3): 50 - 53.
- [9] SCHILBE J E. Substrate alloy element diffusion in thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133 - 134: 35 - 39.
- [10] LELAIT L, ALPÉRINE S, MÉVREL R. Alumina scale growth at zirconia-MCrAlY interface: a microstructural study [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 5 - 12.
- [11] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究 [J]. 航空学报, 2001, 21: 7 - 12.
- [12] 周宏明, 易丹青, 周楠. 热障涂层陶瓷材料的研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2007, 27 (1): 1 - 4.
- [13] 周洪, 李飞, 何博, 等. 热障涂层材料研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 10 (110): 40 - 43.
- [14] 胡望宇. ZrO₂ 系梯度热障涂层性能 - 结构关系表征方法的研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1996.
- [15] DAHOTRE N B, SUDARSHAN T S. Intermetallic and ceramic coatings [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [16] 徐小荣. 金属/陶瓷梯度热障涂层的微观结构特征及其与性能的关系 [D]. 武汉: 武汉交通科技大学, 2000.
- [17] 范希梅, 林洁琼, 杜贤昌. 陶瓷热障涂层研究现状 [J]. 长春工业大学学报, 2003, 3 (24): 65 - 67.
- [18] 邓畅光. 等离子喷涂 Y₂O₃ - CeO₂ - TZP/NiCoCrAlY 梯度热障涂层工艺及组织与性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2001.
- [19] WILLIFORD R E, ARMSTRONG T R, GALE J D, et al. Chemical and thermal expansion of calcium-doped lanthanum chromite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149: 320 - 326.
- [20] LEYENS C, SCHULZ U, FRITSCHER K, et al. Contemporary materials issues for advanced EB-PVD thermal barrier coating systems [J]. Zeitschrift für Metallkunde, 2001, 92 (7): 762 - 772.
- [21] ZHANG Y H, WITHERS P J, FOX M D, et al. Damage mechanisms of coated systems under thermomechanical fatigue [J]. Materials Science and Technology, 1999,

15: 1031 – 1036.

- [22] STERN K H. Metallurgical and ceramic protective coatings [M]. London: Chapman & Hall, 1996.
- [23] 尹衍升. 氧化锆陶瓷及其复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [24] 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究进展 [J]. 功能材料, 2003, 34 (3): 254 – 257.
- [25] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings [J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33: 383 – 417.
- [26] SCHELLING P K, PHILLPOT S R. Mechanism of thermal transport in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (12): 2997 – 3007.
- [27] ALLEN P B, FELDMAN J L, FABIAN J, et al. Diffusons, locons, propagons: character of atomic vibrations in amorphous Si [J]. Philosophical magazine Part B, 1999, 79 (11 – 12): 1715 – 1731.
- [28] CLARKE D R, PHILLPOT S R. Thermal barrier coating materials [J]. Materials Today, 2005, 8 (6): 22 – 29.
- [29] VOYER J, GITZHOFER F, BOULOS M I. Study of the performance of TBC under thermal cycling conditions using an acoustic emission rig [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7 (1): 181 – 190.
- [30] CHWA S O, OHMDRI A. Microstructures of $ZrO_2 - 8\text{wt. \% } Y_2O_3$ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 304 – 312.
- [31] 张罡, 梁勇. 激光制备陶瓷热障涂层的研究和发展 [J]. 沈阳工业学院学报, 2000, 19 (1): 1 – 7.
- [32] WUENSCH B J, EBERMAN K W. Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides [J]. JOM, 2000, 52 (7): 19 – 21.