

Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 热障涂层材料 的热物理性能

李嘉^{1,2}, 谢铮^{1,2}, 何箐^{1,2}, 邹晗^{1,2}, 吕玉芬^{1,2}

(1. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083; 2. 北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

摘要: **目的** 通过多元稀土氧化物掺杂改性 YSZ, 提高传统热障涂层的性能。**方法** 使用化学共沉淀法制备不同掺杂量的 Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (GYYZO) 材料, 并分别使用冷等静压-烧结和等离子喷涂工艺制备块材和涂层。通过测试块材的热导率和热膨胀系数, 分析评价材料的热物理性能。对高温退火处理后的涂层进行 X 射线衍射分析, 评价不同成分涂层的高温相稳定性。**结果** 氧化锆基材料的热导率和热膨胀系数随总掺杂量升高而降低。氧化锆中稀土氧化物总掺杂量为 5.5% ~ 9.84% (摩尔分数) 时, 在 1000 °C 下的热导率为 1.25 ~ 1.56 W/(m · K), 相对 8YSZ 材料下降了 22% ~ 37.5%; 在 200 ~ 1300 °C 的热膨胀系数为 (10 ~ 11.1) × 10⁻⁶/K, 与传统 8YSZ 材料相当。在 1400 °C 长时间退火处理后, 低掺杂量 GYYZO 涂层中的单斜相含量明显低于 8YSZ 涂层。**结论** 多元稀土氧化物掺杂改性氧化锆材料具有良好的高温相稳定性、低热导率和适当的热膨胀系数, 可以作为高性能热障涂层的备选材料。

关键词: 热障涂层; 稀土氧化物; 掺杂改性; 氧化锆; 热物性; 高温相稳定性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)09-0018-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.004

Thermophysical Properties of Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ Thermal Barrier Coating Material

LI Jia^{1,2}, XIE Zheng^{1,2}, HE Jing^{1,2}, ZOU Han^{1,2}, LYU Yu-fen^{1,2}

(1. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China;

2. Beijing Golden Wheel Special Machine Co., Ltd, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the performance of traditional ceramic thermal barrier coatings by rare earth oxides doping yttria stabilized zirconia (YSZ). **Methods** The Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (GYYZO) materials with various doped contents were prepared by co-precipitation, and the GYYZO bulk materials and coatings were prepared by cold isostatic pressing (CIP) and plasma spraying (PS), respectively. The thermal conductivity and thermal expansion coefficient tests of materials with different compositions were taken to analyze and evaluate the thermophysical properties of GYYZO materials. X-ray diffraction (XRD) analysis of the coatings was conducted after high-temperature annealing treatment to evaluate the high temperature stability of coatings with different compositions. **Results** The thermal conductivities and coefficient of thermal expansion (CTEs) of zirconia based bulk materials decreased with the increasing doped content. The thermal conductivity of bulk GYYZO doped with 5.5% ~ 9.84% mole fraction of rare earth oxides at 1000 °C was 1.25 ~ 1.56 W/(m · K), which was reduced by 22% ~ 37.5% as compared with that of

收稿日期: 2015-06-16; 修订日期: 2015-07-23

Received: 2015-06-16; Revised: 2015-07-23

作者简介: 李嘉(1981—), 女, 工程师, 主要从事表面工程研究。

Biography: LI Jia (1981—), Female, Engineer, Research focus: surface engineering.

bulk 8YSZ, and the CTEs was $(10 \sim 11.1) \times 10^{-6}/\text{K}$, which was closed to that of the tradition 8YSZ materials. After long-term heat treatment at 1400 °C, the content of monoclinic phase for GYYZO coating with low doped content was obviously lower than that of 8YSZ coating. **Conclusion** The multiple rare earth oxides doped YSZ has good high temperature phase stability, low thermal conductivity and suitable thermal expansion coefficient, and can be used as candidate ceramic materials for high-performance thermal barrier coatings.

KEY WORDS: thermal barrier coating; rare earth oxides; doping modification; zirconia; thermophysical properties; high temperature phase stability

热障涂层是提高燃气轮机涡轮前温度最有效的手段,是先进燃气轮机不可或缺的关键技术之一^[1-3]。目前在燃气轮机中应用最为经典的热障涂层材料为 8YSZ(6%~8% Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂),其优势是具有高热膨胀系数、低热导率和低弹性模量,但由于加速的相变和烧结,长时间使用温度不超过 1200 °C,已经不能适应先进燃气轮机更高涡轮前温度下长寿命服役的要求。为满足新型热障涂层的应用需求,必须开发新一代耐高温、高隔热的热障涂层材料^[4-6]。

稀土元素具有较高的化学稳定性和高熔点,在 ZrO₂ 中有限固溶,因此不同的稀土元素被用作 ZrO₂ 的高温稳定元素或形成锆酸稀土盐,作为下一代耐高温热障涂层的备选材料。由于其他稀土氧化物难以取代氧化钇,使热障涂层获得最佳的综合性能,因此目前的稀土氧化物掺杂改性研究主要集中在 YSZ 基材料。掺杂改性主要是基于掺杂元素对 ZrO₂ 晶格产生畸变,使 X—O 键的键长变大,集居数变小,引起晶格振动频率降低,声子散射加剧,从而使材料热扩散系数降低^[7]。另外,同时存在多种稳定剂可在一定程度上弥补单一元素稳定时的不足,在降低热导率的基础上,还能提高涂层的相稳定性和抗热震性,并改善材料的力学性能。氧化锆基材料常见的掺杂氧化物有 Gd₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, Yb₂O₃, Sc₂O₃ 等,已经被验证可以降低材料的热导率,提高材料的高温相稳定性(>1200 °C)^[8-10]。

文中采用共沉淀法制备了 Gd₂O₃, Yb₂O₃ 和 Y₂O₃ 三元稀土氧化物共掺杂的 ZrO₂ 基陶瓷材料,系统研究了掺杂量对粉末材料及涂层相组成和高温稳定性的影响,及掺杂量对块材热扩散系数、热膨胀系数、热导率等热物理性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

采用化学共沉淀法合成 Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂

(GYYZO)热障涂层陶瓷材料,在 1100 °C 煅烧 12 h 后,材料由无定形态变为晶态。材料中稀土氧化物的总掺杂量在 5.5%~10% (摩尔分数),具体成分见表 1。

表 1 GYYZO 材料成分分配比
Tab.1 Composition of GYYZO materials

Material ID	Mole fraction/%			
	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
A	1.0	1.0	3.5	94.5
B	1.6	1.6	4.5	92.3
C	2.0	1.98	5.86	90.16

将合成煅烧后的物料进行喷雾造粒处理,在 200 MPa 保压 5 min 的条件下冷等静压成形,然后在高温炉中进行 1400 °C×24 h 煅烧处理,升温速率为 5 °C/min,制得测试用块材。用于热膨胀系数测试的块材尺寸为 3 mm×4 mm×25 mm,用于测试热扩散系数的块材尺寸为 φ12.7 mm×1.5 mm。

采用等离子喷涂工艺在 45 kW 功率下制备陶瓷涂层,基材为 φ12.7 mm×10 mm 的不锈钢试样,喷涂厚度为 0.5~0.6 mm。将涂层从基体剥离,在 1400 °C 进行不同时间的热处理,测试涂层的高温相稳定性。

1.2 性能表征

利用 X 射线衍射仪(BukerD8 ADVANCE, Germany)测试粉末及 1400 °C 热处理不同时间后的涂层样品的相结构,条件为:CuKα 辐射源,扫描范围 10°~90°。利用高温热膨胀仪(NetzschDIL 402C, Germany)测试块材的热膨胀系数,升温速率 5 °C/min。利用激光热导仪(Netzsch LFA427, Germany)测量块材的热扩散系数。根据 Neumann-Kopp 定律计算块材的比热容,采用阿基米德排水法测试块材的实际密度(其密度为材料理论密度的 80%~82%),则热导率 λ 通过(1)式进行计算:

$$\lambda = D_{th(T)} C_{p(T)} \rho(T) \quad (1)$$

式中: D_{th} , C_p 和 ρ 分别为热扩散系数、比热容和

密度。不同温度条件下,块材密度均使用常温下的测试数据进行计算,高温下块材膨胀因素导致的密度下降未考虑,因此计算值比实际值略高。

2 结果与讨论

2.1 GYYZO 粉末及涂层的相组成

表1中A,B,C三种成分的GYYZO粉末材料随着总掺杂量的升高,相组成逐渐发生了变化:A粉末为亚稳态四方相(t')和立方相(c);B粉末中基本以立方相为主,含有少量四方相;总掺杂量为9.84%的C粉末,基本上为单一四方相,如图1所示。这三种粉未经等离子喷涂制成涂层后,所得A,B,C三种成分的涂层与对应粉末的相结构基本一致。

将三种成分的等离子喷涂涂层在1400℃下进行不同时间的退火处理,低掺杂量的A组分涂层在热处

理200 h后出现了单斜相(m)的衍射峰,至300 h退火处理后,单斜相含量进一步升高,说明A涂层在高温热处理过程中,亚稳态四方相(t')逐步转变为四方相(t)和立方相(c),部分四方相(t)进而转变成单斜相(m)。B组分和C组分涂层在高温热处理不同时间后,基本保持以立方相(c)为主的相结构,未出现明显单斜相(m)衍射峰。

将制备态为单一亚稳态四方相(t')的8YSZ涂层在1400℃下热处理100 h,并与A组分涂层进行对比分析, $t'(004)$ 和 $t'(400)$ 衍射峰的分峰拟合曲线如图2所示。8YSZ涂层经过100 h热处理后,单斜相含量接近7%(质量分数),同时产生了一定量的立方相和四方相。多元稀土掺杂改性的A组分涂层的相结构与8YSZ制备态差异不大,主要是亚稳态四方相含量降低,立方相含量升高,未见明显单斜相生成(见图1a)。

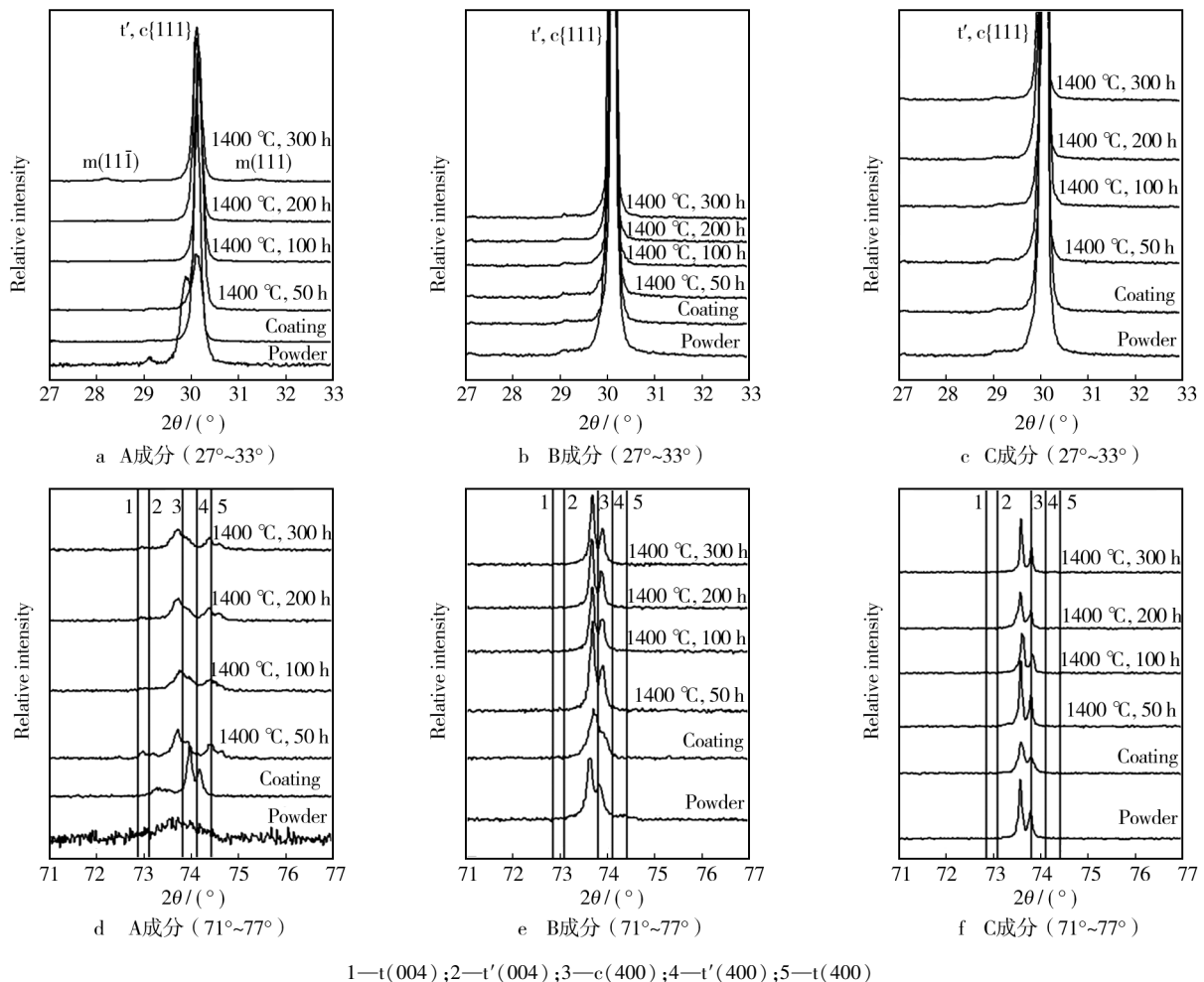
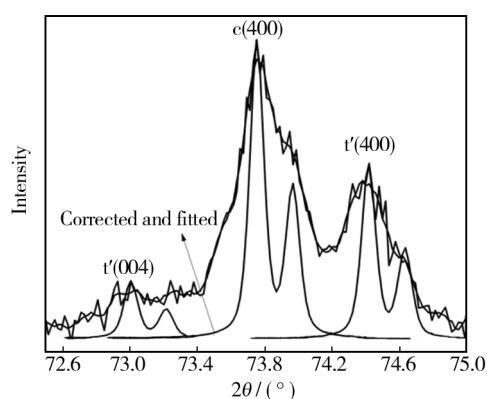


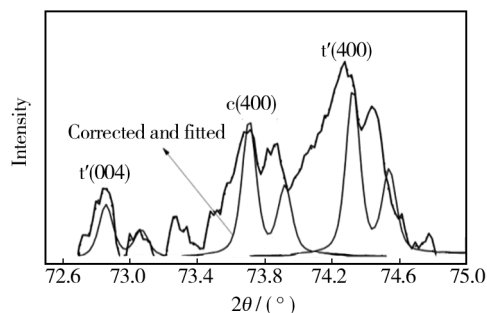
图1 粉末及1400℃烧结不同时间涂层的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of powders and coatings sintered at 1400 °C for different times;

a, d;) powder and coatings from A; b, e) powder and coatings from B; c, f) powder and coatings from C



a A成分涂层1400 °C热处理100 h



b 8YSZ涂层1400 °C热处理100 h

图2 不同涂层高角度衍射峰拟合曲线

Fig. 2 Corrected and fitted curves of high angle pattern for various coatings

2.2 GYYZO 材料的热物理性能

材料的热扩散系数是表征其隔热性能的重要参数。由于稀土掺杂量不同,稀土对氧化锆晶格畸变的作用程度就不同,因此 A, B, C 三种成分块材的热扩散系数也不相同。根据文献[6],在 GYYZO 体系中,对材料热扩散系数影响较大的主要是 Gd 元素;而 Yb 共价半径明显高,既使 ZrO_2 产生一定的畸变,又对其晶体结构起到一定的钉轧作用,当掺杂量与其他元素相同时,所引起的畸变却很有限。图 3 为三种组分块材的热扩散系数测试结果。随着总掺杂量的升高,材料的热扩散系数明显降低;同时,在 1000 °C 以内,材料的热扩散系数随温度升高而降低。在高于 1000 °C 条件下,由于热辐射的影响,测试的数据偏高,不能反映材料真实的热扩散系数。8YSZ 块材在 1000 °C 下的热扩散系数为 $0.58 \text{ mm}^2/\text{s}$ [11],在相同温度下,稀土掺杂改性的氧化锆块材热扩散系数为 $0.408 \sim 0.508 \text{ mm}^2/\text{s}$,相对 8YSZ 材料降低了 12.4% ~ 29.7%。

根据文献[12]中氧化钇等氧化物的热力学数据,计算了不同块材的比热容,采用公式(1)对块材热导率进行了计算,结果见图 4。A, B, C 三种不同掺杂量氧化锆基块材的热导率变化规律与图 3 中热扩散系

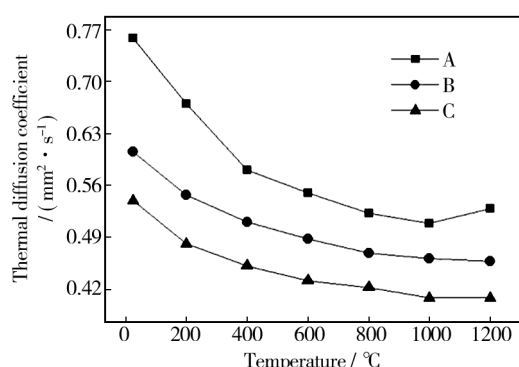


图3 不同组分块材热扩散系数

Fig. 3 Thermal diffusivities of bulk materials with different compositions

数的变化规律基本一致,呈现随掺杂量升高而降低的趋势。总掺杂量为 5.5% 的 A 组分块材在 1000 °C 下的热导率为 $1.56 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,对比相同条件下压制烧结成形的 8YSZ 块材(相对密度 85%),热导率下降 22%;随着掺杂量进一步升高至 7.7% 和 9.84%,材料的热导率进一步降低,在 1000 °C 下相对 8YSZ 块材最高降低 37.5%。由于 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 含量逐步提高,更多地取代了 ZrO_2 晶格中的 Zr^{4+} ,使晶格畸变进一步增大,形成了更多的氧空位,使声子散射降低其平均自由程,因此材料的热导率得到改善。

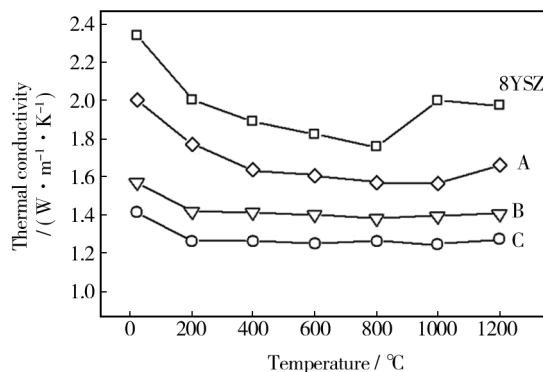


图4 不同组分块材热导率

Fig. 4 Thermal conductivities of bulk materials with different compositions

三种不同掺杂量块材的热膨胀系数如图 5 所示。5.5% 掺杂量的 A 组分块材在 200 ~ 1300 °C 范围内的热膨胀系数为 $(10.4 \sim 11.1) \times 10^{-6}/\text{K}$ 。B 组分和 C 组分块材在 200 ~ 800 °C 温度范围内,前者的热膨胀系数较高;在 800 ~ 1300 °C 范围内,两者的热膨胀系数基本接近。传统 8YSZ 热障涂层材料的热膨胀系数为 $(10.5 \sim 11.5) \times 10^{-6}/\text{K}$ (200 °C ~ 1200 °C) [10],可见

稀土总掺杂量提高会降低材料热膨胀系数。固体材料的热膨胀与晶体点阵中质点的位能性质有关,这是由质点间的结合力特性所决定的,质点间结合力很强,则位阱深而狭窄,升高同样的温度差,质点振幅增加较小,故平均位置的位移量增加较小,所以热膨胀系数较小^[13-15]。三种组分的 GYYZO 掺杂材料相比传统 8YSZ 材料,总掺杂量增大,掺杂元素的原子序数增大,因此熔点升高,晶体结合能增大,造成材料的热膨胀系数逐渐减小;同时在更高的温度条件下,这一减小幅度会明显降低。B 组分和 C 组分材料在高温下的热膨胀系数约为 $10 \times 10^{-6}/K$,与传统 8YSZ 材料接近。

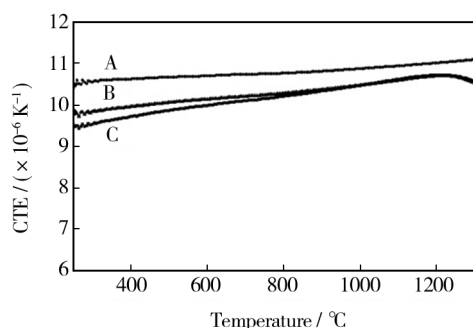


图5 不同组分块材热膨胀系数

Fig. 5 Thermal expansion coefficients of bulk materials with different compositions

3 结论

1) 多元稀土氧化物掺杂改性氧化锆涂层具有良好的高温相稳定性,低掺杂量的材料进行长时间高温热处理后,单斜相含量低于传统 8YSZ 材料;高掺杂量材料表现为单一立方相。

2) 多元稀土氧化物掺杂改性氧化锆材料的热扩散系数、热导率和热膨胀系数均随掺杂量升高而降低;此外,热膨胀系数随温度升高而逐步升高,且升高速率逐步降低。相对传统 8YSZ,不同掺杂量的材料在 1000 °C 下的热扩散系数降低了 12.4% ~ 29.7%,热导率降低了 22% ~ 37.5%。低掺杂量材料的热膨胀系数与 8YSZ 材料相当。

3) 由于稀土掺杂改性可以显著提高 YSZ 材料的高温相稳定性,减缓 $t \rightarrow m$ 相变引起体积膨胀导致的涂层开裂和剥离,同时 YSZ 材料中添加一定量的稀土氧化物后,可在一定程度上降低材料的热导率,提高材料的抗高温烧结性能,因此稀土掺杂改性的 YSZ 材料可以作为高性能热障涂层的备选材料。在热障涂

层选材原则中,材料的热物理性能是关键,而材料的可加工性和机械性能是决定涂层制备和服役寿命的关键因素,后续将进一步对材料的弹性模量、断裂韧性展开系统研究。

参考文献

- [1] MEIER S M, GUPTA D K. The Evolution of Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engine Applications[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1994, 116: 250—257.
- [2] MILLER R A. Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35—42.
- [3] DAVID R C, OECHSNER Matthias, PADTURE N P. Thermal Barrier Coatings for More Efficient Gas-turbine Engines[J]. Mrs Bulletin, 2012, 37(10): 891—898.
- [4] DAVID R C, SIMON R P. Thermal Barrier Coating Materials[J]. Materials Today, 2005, 8(6): 22—29.
- [5] PADTURE N P, GELL Maurice, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296: 280—284.
- [6] 周静, 韦云隆, 张隆平, 等. 等离子喷涂耐磨涂层及热障涂层的新进展[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 23—26.
ZHOU Jing, WEI Yun-long, ZHANG Long-ping, et al. The Development of Wear Resistant Coating and TBC by Plasma Spraying Process[J]. Surface Technology, 2001, 30(2): 23—26.
- [7] 冀晓鹏, 宫声凯, 徐惠彬, 等. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响[J]. 航空学报, 2007, 28(1): 196—200.
JI Xiao-juan, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin, et al. Influence of Rare Earth Elements Additions in YSZ Ceramic Coatings of Thermal Barrier Coatings on Lattice Distortion[J]. Acta Aero Nautica et Astronautica Sinica, 2007, 28(1): 196—200.
- [8] ZHU D M, FOX D S, BANSAL N P, et al. Advanced Oxide Material Systems for 1650 °C Thermal/Environmental Barrier Coating Applications[R]. [S. l.]: NASA, 2004.
- [9] TADOKORO S K, MUCCILLO E N. Physical Characteristics and Sintering Behavior of Ultrafine Zirconia-Ceria Powders[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 1723—1728.
- [10] MA W, MACK D, MALZBENDER J, et al. Yb₂O₃ and Gd₂O₃ Doped Strontium Zirconate for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 3071—3081.

- [7] SCHIRMEISEN A, JANSEN L, FUCHS H. Tip-jump Statistics of Stick-slip Friction[J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 245403-1—255403-7.
- [8] SILLS S, OVERNEY R M. Creeping Friction Dynamics and Molecular Dissipation Mechanisms in Glassy Polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91: 095501—095504.
- [9] 罗彬宾. 粘滑的分子动力学模拟[J]. *科学时代*, 2011 (19): 79—81.
LUO Bin-bin. Molecular Dynamics Simulation of Stick Slip [J]. *Science Times*, 2011, 19: 79—81.
- [10] MULLIAH D, KENNY S D, SMITH R. Modeling of Stick-slip Phenomena Using Molecular Dynamics[J]. *Physical Review B*, 2004, 69: 205407-1—205407-8.
- [11] 龚中良, 黄平. 界面摩擦过程非连续能量耗散机理研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(4): 2358—2362.
GONG Zhong-liang, HUANG Ping. Study on Discontinuous Energy Dissipation Mechanism of Friction[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(4): 2358—2362.
- [12] 王亚珍, 黄平. 纳米级随机粗糙表面微观滑动摩擦力的计算研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(10): 106801-1—106801-6.
WANG Ya-zhen, HUANG Ping. Study on Micro Sliding Friction of Randomly Nanorough Surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(10): 106801-1—106801-6.
- [13] ISRAELACHVILI J N, BERMAN A D. Microtribology and Microrheology of Molecularly Thin Liquid Films[M]. New York: CRC Press LLC, 2001.
- [14] GNECCO E, BENNEWITZ R, SOCOLIUC A, et al. Friction and Wear on the Atomic Scale[J]. *Wear*, 2003, 254: 859—862.
- [15] ANDREA V, ALAN B R, VIRGINIO B. Role of Substrate Geometry in Sliding Friction[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15: 790—794.
- [16] WEISS M, ELMER F J. Dry Friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson Model: Static Properties[J]. *Physical Review B*, 1996, 53: 7539—7549.
- [17] 许中明, 黄平. 摩擦微观能量耗散机理的复合振子模型研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(5): 2427—2432.
XU Zhong-ming, HUANG Ping. Composite Oscillator Model for the Energy Dissipation Mechanism of Friction[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(5): 2427—2432.
- [18] 丁凌云, 龚中良, 黄平. 基于耦合振子模型的摩擦力计算研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(10): 6500—6506.
DING Ling-yun, GONG Zhong-liang, HUANG Ping. Interfacial Friction Calculation Based on the Coupled-oscillator Model[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(10): 6500—6506.
- [19] GUO Xiang-yun, BRAULT P. Early Stage of Silicon Nitride Film Growth Studied by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Surface Science*, 2001, 488: 133—140.
- [20] 张丝雨. 最新金属材料牌号、性能、用途及中外牌号对照速用速查实用手册[M]. 北京: 中国科技文化出版社, 2005.
ZHANG Si-yu. The New Inquiry Handbook of Metal Brand, Performance, Function and the Comparison of Brand between China and Foreign Country[M]. Beijing: China Science and Culture Press, 2005.

(上接第 22 页)

- [11] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
CAO Xue-qiang. Thermal Barrier Coating Materials[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [12] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Substances[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [13] 关振铎, 张中太, 焦云生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
GUAN Zhen-duo, ZHANG Zhong-tai, JIAO Yun-sheng. Physical Properties of Inorganic Materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998.
- [14] 王敬栋, 潘伟, 徐强. 稀土锆酸盐的制备和热膨胀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 581—584.
WANG Jing-dong, PAN Wei, XU Qiang. Synthesis and Thermal Expansion of the Rare-earth Zirconate Ceramics[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 581—584.
- [15] MAEKAWA T, KUROSAKI K, YAMANAKA S. Thermophysical Properties of BaY_2O_4 : A New Candidate Material for Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 2303—2306.