

## 单相双稀土改性 SrZrO<sub>3</sub> 热障涂层的热物理性能

马伯乐<sup>1,2</sup>, 马文<sup>1,2</sup>, 黄威<sup>1,2</sup>, 白玉<sup>1,2</sup>, 贾瑞灵<sup>1,2</sup>, 董红英<sup>2,3</sup>

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051; 3. 内蒙古工业大学 化工学院, 呼和浩特 010051)

**摘要:** 由于 SrO 和 ZrO<sub>2</sub> 的蒸气压不同, 造成等离子喷涂 SrZrO<sub>3</sub> 涂层组分偏离原始粉末化学计量比, 从而导致制备态涂层中出现第二相 ZrO<sub>2</sub>。为了获得高相稳定性的单相涂层, 实验采用固相合成法合成并经过喷雾造粒制备了双稀土改性 Sr 过量 SrZrO<sub>3</sub>(Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>)热喷涂粉末, 采用大气等离子喷涂方法制备了相应的涂层, 研究了单相双稀土改性 SrZrO<sub>3</sub> 热障涂层的热物理性能及其热循环寿命。研究表明, 制备态 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层中无第二相产生, 1600 °C 热处理 360 h 后 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 保持单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构, 高温相稳定性良好。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的烧结系数为  $7.27 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , 热处理 360 h 后该涂层的热膨胀系数为  $(9.0 \sim 11.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (200~1400 °C), 热导率为 2.83 W/(m·K) (1000 °C)。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ 双层涂层的火焰循环次数为 1000 次, 失效区域主要发生在 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 陶瓷层内。在喷涂粉末中增加 SrO 的含量能够弥补在大气等离子喷涂过程中 Sr 元素过量挥发的问题, 成功制备了单相双稀土改性 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 热障涂层。双稀土掺杂能够明显提高涂层的热膨胀系数, 且单相双稀土改性 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的抗烧结性能明显优于 SrZrO<sub>3</sub> 涂层, 但单相 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层热导率比含有第二相的 SrZrO<sub>3</sub> 涂层高。

**关键词:** 热障涂层; SrZrO<sub>3</sub>; 热膨胀; 热导率

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Thermophysical Property of Single-phase Strontium Zirconate Co-doped with Double Rare-earth Oxides as a Thermal Barrier Coating Material

MA Bo-Le<sup>1,2</sup>, MA Wen<sup>1,2</sup>, HUANG Wei<sup>1,2</sup>, BAI Yu<sup>1,2</sup>, JIA Rui-Ling<sup>1,2</sup>, DONG Hong-Ying<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings Technology, Hohhot 010051, China; 3. School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** Due to the different vapor pressures between SrO and ZrO<sub>2</sub>, composition of air plasma sprayed (APS) SrZrO<sub>3</sub> coating deviates from stoichiometric SrZrO<sub>3</sub>, resulting in formation of second phase ZrO<sub>2</sub> in the as-sprayed SrZrO<sub>3</sub> coating. To obtain single-phase coating with high phase stability, the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> powder with excess Sr was synthesized by solid state reaction and spray drying, followed by air plasma spray to obtain the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating. Thermo-physical properties and thermal cycling behavior of the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating were investigated. Experimental results showed that the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating had no second phase and showed a good high-temperature phase stability after heat-treatment at 1600 °C for

收稿日期: 2018-06-22; 收到修改稿日期: 2018-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(51462026, 51672136); 内蒙古自然科学基金(2017MS0503)

National Natural Science Foundation of China (51462026, 51672136); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2017MS0503)

作者简介: 马伯乐(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 995375781@qq.com

通讯作者: 马文, 教授. E-mail: w.ma@imut.edu.cn

360 h. The sintering rate of the as-sprayed Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating was  $7.27 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Thermal expansion coefficients (TECs) and thermal conductivity of the coating after heat-treatment at 1600 °C for 360 h were  $(9.0\text{--}11.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (200–1400 °C) and 2.83 W/(m·K) (1000 °C), respectively. Thermal cycling lifetime of the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ double ceramic layer coating was 1000 cycles, due to failure occurring in the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating. Moreover, single-phase Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating with SrZrO<sub>3</sub> structure could be prepared by adding excess SrO in the feedstock, which showed higher TEC by co-doping with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sintering resistance than did the SrZrO<sub>3</sub> coating. However, the thermal conductivity of the Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> coating is higher than that of the SrZrO<sub>3</sub> coating because of the absence of the second phase.

**Key words:** thermal barrier coating; SrZrO<sub>3</sub>; thermal expansion; thermal conductivity

热障涂层是利用陶瓷材料优越的耐高温、抗腐蚀和低热导等性能,用涂层将陶瓷与金属基体相复合,提高金属热端部件的工作温度,增强热端部件的抗高温氧化和耐热冲击能力,延长热端部件的使用寿命,是提高发动机效率的一种表面防护技术,已广泛应用于燃气轮机涡轮叶片上<sup>[1-4]</sup>。目前应用最广泛的热障涂层材料是氧化钇部分稳定的氧化锆(6wt%~8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partially Stabilized Zirconia, YSZ), YSZ 涂层熔点高、导热系数小、热膨胀系数高和热稳定性好<sup>[5]</sup>。但是, YSZ 涂层也存在局限性:首先, YSZ 涂层不能在 1200 °C 以上长期使用,长期使用陶瓷涂层会剥落,主要原因是在热障涂层使用过程中,空气中的 O<sub>2</sub> 与粘结层中的金属元素发生氧化反应,生成热生长氧化物(Thermally Grown Oxide, TGO), TGO 引起的各种应力是造成 TBC 损伤或失效的根源之一<sup>[6-7]</sup>;其次,由于 YSZ 涂层在服役过程中发生 t'-ZrO<sub>2</sub> 相向 t-ZrO<sub>2</sub> 相和 c-ZrO<sub>2</sub> 相的转变,在降温过程中 t-ZrO<sub>2</sub> 相转变为 m-ZrO<sub>2</sub> 相同时伴随~4% 的体积膨胀,导致涂层内应力增大,并最终导致涂层断裂和剥落失效<sup>[8-9]</sup>;再者, YSZ 涂层在 1473 K 以上易发生烧结,隔热效果降低,涂层热循环寿命迅速下降<sup>[1,9]</sup>。

SrZrO<sub>3</sub> 以其高熔点、低热导率和较高的热膨胀系数而成为热障涂层候选材料之一。SrZrO<sub>3</sub> 热障涂层在室温到使用温度范围之间存在相变,随着温度升高存在从正交结构向假四方结构,四方结构和立方结构的相变<sup>[10]</sup>。马文等<sup>[11-13]</sup>研究了单一稀土氧化物和双稀土氧化物掺杂改性的 SrZrO<sub>3</sub> 块材,发现通过稀土掺杂能够抑制 SrZrO<sub>3</sub> 相变,并降低其热导率。但是由于 SrO 的饱和蒸气压相对较大,在大气等离子喷涂过程中, SrO 的挥发量大于 ZrO<sub>2</sub> 的挥发量,造成涂层组分偏离 SrZrO<sub>3</sub> 化学计量比,从而使得制备态涂层中出现第二相 ZrO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。通常具有符合

化学计量比的涂层具有较高的热稳定性<sup>[14]</sup>。针对等离子喷涂 SrZrO<sub>3</sub> 涂层中出现第二相的问题,本工作拟通过在喷涂粉末中增加 SrO 的含量制备 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 粉末,采用大气等离子喷涂技术制备单相 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层,并对涂层的相稳定性、热物理性能及热循环寿命进行探究。

## 1 实验方法

### 1.1 粉末与涂层制备

实验使用的原料有 SrCO<sub>3</sub>(AR, 山东西亚化学股份有限公司), ZrO<sub>2</sub>(CP, 广东东方锆业有限公司), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AR, 有研稀土新材料股份有限公司), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AR, 有研稀土新材料股份有限公司)。按照化学计量比混合研磨后喷雾造粒, 1450 °C 热处理 24 h 后合成相应粉末。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 和 SrZrO<sub>3</sub> 粉末的堆积密度分别为 1.99 和 1.22 g/cm<sup>3</sup>, 形貌如图 1 所示, 粉末呈现不规则空心半球形, 这主要是由于在喷雾造粒过程中浆料液滴爆裂导致的<sup>[1]</sup>。粉末具有良好的流动性, 取 45~100 μm 粒径范围的粉末进行涂层制备。

采用瑞士 Medicoat AG 的 MC60 大气等离子喷涂系统制备涂层, 喷涂的工艺参数如表 1 所示。由于需要制备一定厚度的厚涂层, 所以进行了多次喷涂。喷涂期间控制基底温度不超过 350 °C, 将带有涂层的石墨基体置于马弗炉中, 在 600 °C 热处理 2 h 后得到单独的厚涂层。将涂层置于马弗炉中, 在 1600 °C 热处理不同时间后测试涂层热物理性能。热循环性能测试样品采用镍基高温合金(IN718)作为基体, 在基体表面吹砂后先喷涂一层 150 μm 厚的粘结层(NiCoCrAlY), 再喷涂 400 μm 厚的陶瓷层, 其中双层样品的两陶瓷层厚度相同, 且内层为 YSZ 涂层, 外层为 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层。

表 1 喷涂工艺参数  
Table 1 Parameters of spraying

Current/A	Ar/ (L·min <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> / (L·min <sup>-1</sup> )	Spray distance/mm	Power/kW
500	40	10	100	35.8

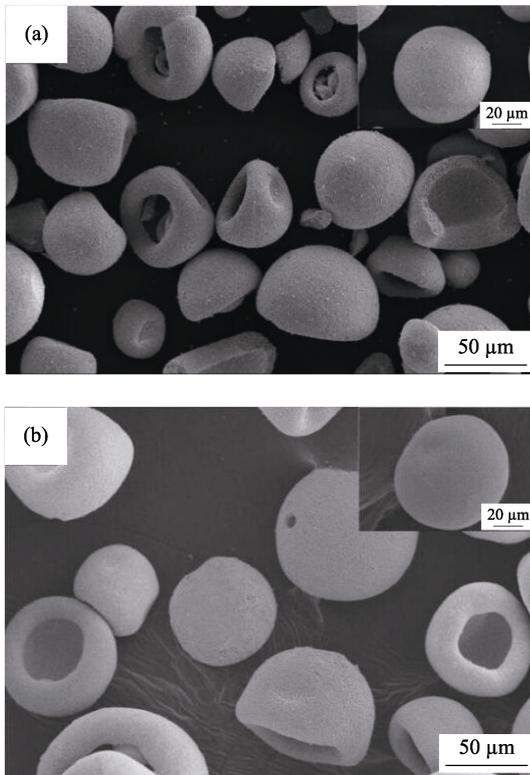


图 1 喷雾造粒粉末的显微形貌  
Fig. 1 SEM images of two different powders  
(a) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>; (b) SrZrO<sub>3</sub>

## 1.2 涂层性能测试

采用 X 射线衍射分析(D/MAX-2500/PC, 日本理学株式会社)测试粉末及涂层的相组成。

采用高温热膨胀仪(Netzsch DIL 402E, 德国耐驰)测试涂层的热膨胀和抗烧结性能。为了提高测试精度, 测试样品的尺寸长度为 25 mm 且两端平行的长条状样品, 测试温度范围 30~1400 °C, 升温速率 5 °C/min, 空气气氛, 其中热膨胀测试在达到 1400 °C 后停止加热, 抗烧结性能测试在 1400 °C 保温 10 h 后以 5 °C/min 降到室温。

采用激光导热仪(LFA-427, 德国耐驰)测试涂层的热扩散系数。样品尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm, 测试前在样品表面喷涂一层石墨, 测试温度点为 30、200、400、600、800、1000、1200、1400 °C, 每个温度点分别测试三次热扩散系数, 取平均值作为该温度的热扩散系数。材料的热导率  $\lambda$  由式(1)计算可得:

$$\lambda = D_{th} \times C_p \times \rho \quad (1)$$

其中,  $\lambda$  为热导率,  $C_p$  为定压比热容, 根据柯普定律

计算得到,  $D_{th}$  为热扩散系数,  $\rho$  为涂层样品密度, 采用排水法测量。

对 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 单层和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ 双层涂层样品进行火焰循环试验, 测试过程如下: 采用液化石油气火焰加热, 使样品表面温度达到 1350 °C, 然后保温 5 min, 再用压缩空气冷却 90 s。涂层表面剥落面积达到涂层表面积的 20% 即判定涂层失效。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的相稳定性

图 2 为 SrZrO<sub>3</sub> 和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 粉末、制备态涂层以及 1600 °C 热处理不同时间后涂层的 XRD 图谱, 可以看出, 两种粉末均具有单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构且无第二相, 表明稀土氧化物已经成功固溶进 SrZrO<sub>3</sub> 晶格中。制备态 SrZrO<sub>3</sub> 涂层中出现第二相 t-ZrO<sub>2</sub>, 随着热处理时间的延长, t-ZrO<sub>2</sub> 相消失, 涂层中出现 m-ZrO<sub>2</sub> 相并逐渐增多。这是由不同氧化物的蒸气压不同造成的, 在喷涂过程中 SrO 的挥发量大于 ZrO<sub>2</sub>, 造成涂层成分发生变化, 涂层中过量的 ZrO<sub>2</sub> 在热处理过程中由 t-ZrO<sub>2</sub> 向 m-ZrO<sub>2</sub> 转变, 从而导致涂层中的 t-ZrO<sub>2</sub> 含量逐渐减少直至消

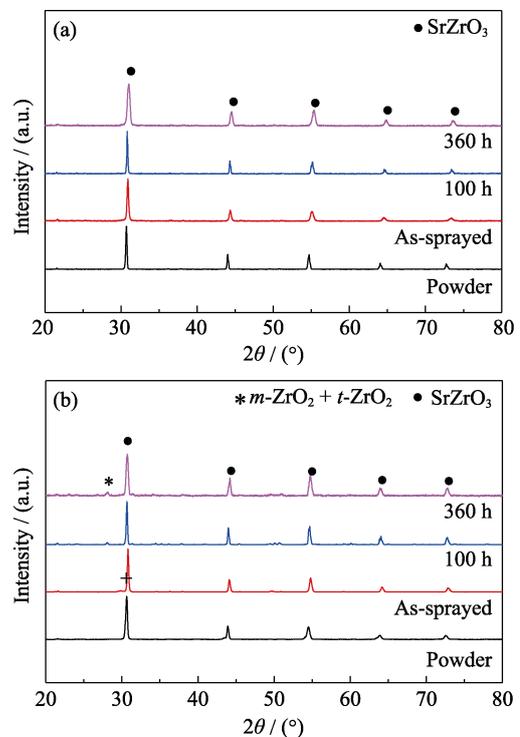


图 2 粉末和在 1600 °C 热处理不同时间的涂层的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of powders and coatings after heat-treatment at 1600 °C for different time  
(a) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>; (b) SrZrO<sub>3</sub>

失, 随着热处理时间的延长 m-ZrO<sub>2</sub> 含量逐渐增加。不论是粉末还是涂层, Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 的 XRD 图谱较为一致, 均为单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构且无第二相。这是由于粉末成分中添加了过量的 SrO, 弥补了喷涂过程中 SrO 的过量蒸发, 涂层仍能够保持单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构。1600 °C 热处理 360 h 后涂层保持单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构, 说明 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的高温相稳定性良好。热处理 360 h 后, SrZrO<sub>3</sub> 和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层中第二相的含量分别达到 27wt% 和 0。

## 2.2 涂层的热膨胀和抗烧结合能

图 3 为 1600 °C 热处理 360 h 的涂层热膨胀曲线, 可以看出, Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的热膨胀曲线平缓且热膨胀系数高于 SrZrO<sub>3</sub> 涂层。SrZrO<sub>3</sub> 涂层的热膨胀曲线在 750 °C 左右和 1150 °C 左右存在明显的拐点, 分别对应 SrZrO<sub>3</sub> 从正交结构向假四方结构和 ZrO<sub>2</sub> 从单斜相向四方结构的相转变导致的体积骤变<sup>[15]</sup>。两种制备态涂层在升温过程中热膨胀系数不稳定, 这主要是由于 APS 的制备工艺造成的, 制备态涂层中含有一定量的无定形物质, 热膨胀系数较小<sup>[16]</sup>, 在升温过程中无定形物质逐渐成相, 热处理样品的热膨胀没有出现上述现象也证明无定形物质在热处理过程中成相完全。随着热处理时间的

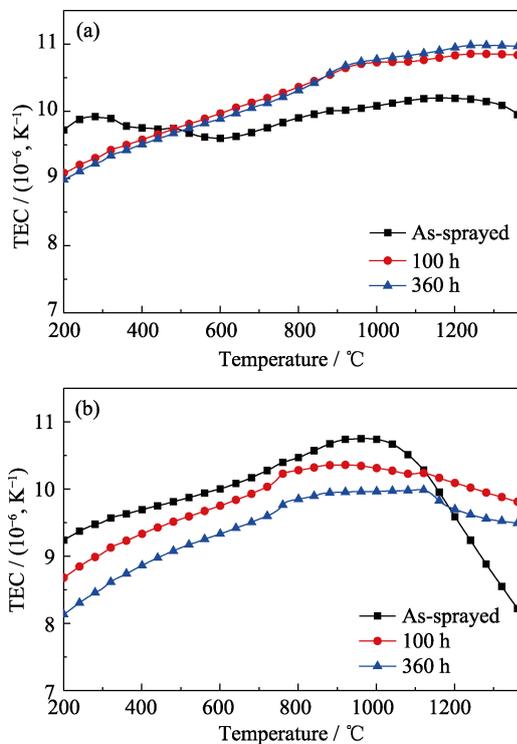


图 3 1600 °C 热处理不同时间涂层的热膨胀曲线  
Fig. 3 TECs of two different coatings after heat-treatment at 1600 °C for different time  
(a) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>; (b) SrZrO<sub>3</sub>

延长, SrZrO<sub>3</sub> 涂层的热膨胀系数逐渐降低, 这主要是由涂层中第二相 ZrO<sub>2</sub> 造成的。热处理前期涂层中含有少量 t-ZrO<sub>2</sub>, 随着热处理时间的延长, t-ZrO<sub>2</sub> 逐渐向 m-ZrO<sub>2</sub> 转变, 且 m-ZrO<sub>2</sub> 的含量逐渐增加, 而 m-ZrO<sub>2</sub> 的热膨胀系数小于 t-ZrO<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, 因此涂层的热膨胀系数逐渐下降。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层由于掺杂了稀土元素 Yb 和 Gd, 抑制了 SrZrO<sub>3</sub> 的相变, 整个热膨胀曲线平缓, 无明显拐点且随着热处理时间的延长, 涂层的热膨胀系数变化不大。热膨胀系数与晶体内质点间的结合力有关<sup>[1]</sup>, 稀土元素 Yb 和 Gd 原子取代 Zr 原子的位置, Yb-O 键 (397.9 kJ/mol) 和 Gd-O 键 (716 kJ/mol) 的键能小于 Zr-O 键 (760 kJ/mol)<sup>[17]</sup>, 质点间的结合力较弱, 因此 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层热膨胀系数相对较大。

图 4 为涂层抗烧结曲线, 可以看出, SrZrO<sub>3</sub> 烧结曲线最先出现拐点 (1146.47 °C), 然后是 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> (1371.62 °C), 出现拐点表明涂层的热膨胀速度小于涂层的热烧结收缩速度, 导致涂层的长度缩短, 在烧结曲线上就表现为烧结曲线斜率为负, 曲线呈下降趋势。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的烧结系数为  $7.27 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , 小于 SrZrO<sub>3</sub> 的  $8.09 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。涂层掺杂的稀土元素 Yb 和 Gd 会对于晶格中其他扩散原子的迁移产生阻滞作用, 从而影响烧结反应的进行, 提高涂层的抗烧结合能<sup>[18]</sup>。

## 2.3 涂层的热导率

图 5 是涂层的热扩散系数曲线。制备态涂层的热扩散系数曲线相差不大, 随着热处理时间的延长, 涂层烧结致密化, 涂层中的层状结构消失, 气孔减少, 涂层的热扩散系数增大。涂层热处理 360 h 后, SrZrO<sub>3</sub> 和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的热扩散系数在 1000 °C 分别为 0.56 和 0.89 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>。涂层的

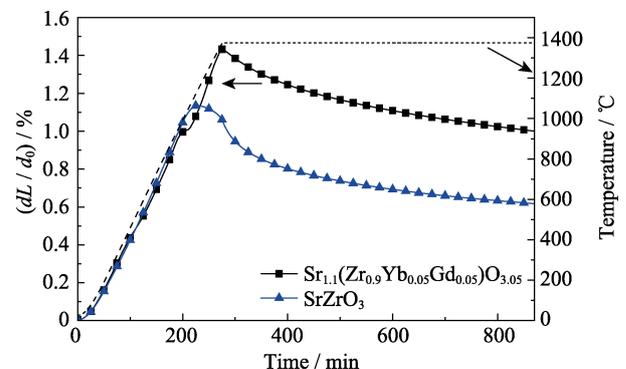


图 4 不同涂层的抗烧结合能  
Fig. 4 Sintering shrinkage kinetics of two different free-standing coatings

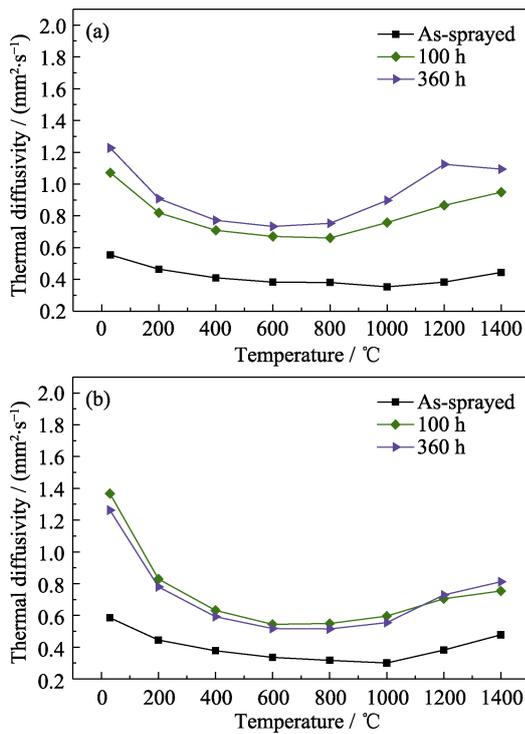


图 5 1600 °C 热处理不同时间涂层的热扩散系数曲线  
Fig. 5 Thermal diffusivities of two different coatings after heat-treatment at 1600 °C for different time  
(a)  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$ ; (b)  $\text{SrZrO}_3$

热扩散系数在 800 °C 左右开始呈现上升趋势, 这主要与陶瓷材料在高温下的半透明特性有关。高温条件下, 陶瓷材料对热辐射在一定程度上是半透明的, 光子导热的贡献增大, 导致涂层的热扩散系数增大。

图 6 是涂层的密度图。随着热处理时间的延长, 涂层发生烧结致密化, 导致涂层密度上升。热处理 360 h 后  $\text{SrZrO}_3$  和  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  涂层的密度分别达到理论密度的 99% 和 95%。

图 7 是涂层的热导率曲线。涂层的热导率变化规律与热扩散系数一致。随着热处理时间的延长,  $\text{SrZrO}_3$  涂层热导率先增加后减小, 一方面由于涂层

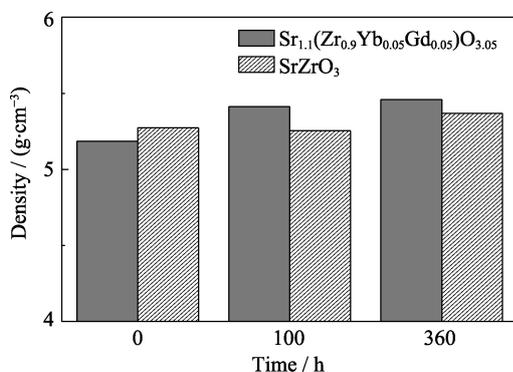


图 6 涂层的密度  
Fig. 6 Densities of two different coatings

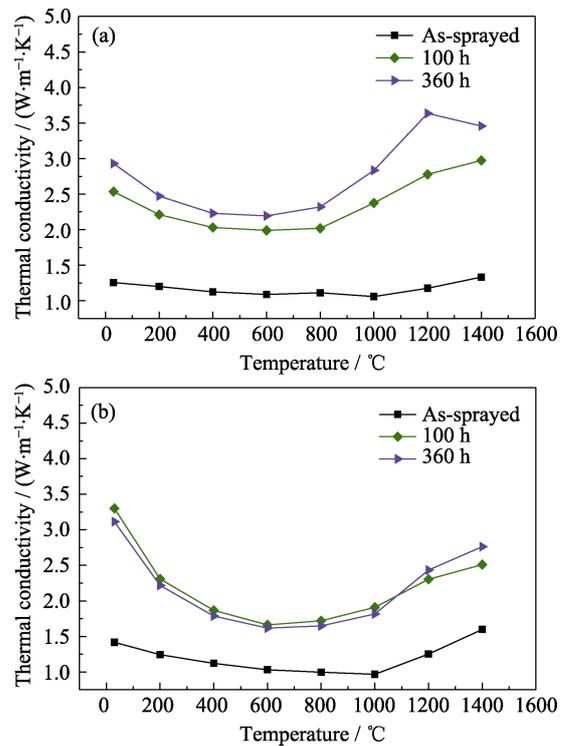


图 7 1600 °C 热处理不同时间涂层的热导率曲线  
Fig. 7 Thermal conductivities of two different coatings after heat-treatment at 1600 °C for different time  
(a)  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$ ; (b)  $\text{SrZrO}_3$

在热处理过程中发生烧结, 层状结构消失, 气孔率下降, 导致涂层的热导率逐渐增加; 另一方面, 涂层中的第二相由制备态的  $t\text{-ZrO}_2$  逐渐转变为  $m\text{-ZrO}_2$ , 而  $m\text{-ZrO}_2$  的热导率比  $t\text{-ZrO}_2$  高 28%~91%<sup>[19]</sup>, 从而导致涂层在热处理前期(0~100 h)的热导率升高。 $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  涂层的热导率随着热处理时间的延长逐渐增大。热处理 360 h 后,  $\text{SrZrO}_3$  和  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  涂层的热导率分别为 1.82 W/(m·K) (1000 °C) 和 2.83 W/(m·K) (1000 °C)。

比较热处理后涂层的热导率曲线可以发现,  $\text{SrZrO}_3$  热导率相对于  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  热导率更低。理论上掺杂稀土元素 Yb 和 Gd 可以有效降低热处理后涂层的晶粒大小和声子平均自由程,  $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  涂层与  $\text{SrZrO}_3$  涂层相比应该具有更低的热导率, 但实际上由于  $\text{SrZrO}_3$  涂层中含有一定量的第二相  $m\text{-ZrO}_2$  (27wt%), 1600 °C 热处理 360 h 后涂层中的裂纹和气孔大部分愈合, 异相晶界的存在使得含有第二相的  $\text{SrZrO}_3$  涂层具有更低的热导率。这说明涂层中第二相的存在对热导率降低的贡献明显大于掺杂稀土元素的作用。 $\text{Sr}_{1.1}(\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{3.05}$  涂层为保持单相结构而加入了过量 SrO, 涂层保持单相  $\text{SrZrO}_3$  结构, 相比于  $\text{SrZrO}_3$  涂层没有第二相降低声子平均自由程, 因而热导率较高。

## 2.4 涂层的热循环性能

图 8 是 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 单层涂层和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ 双层涂层火焰循环测试后的宏观形貌和截面显微形貌。不论是单层还是双层涂层, 热循环的失效形式均为涂层部分剥落。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 单层涂层在循环 1 次之后涂层便大面积脱落, 涂层内部出现横向裂纹。一方面, 由于陶瓷层与粘结层之间的热膨胀系数相差较大, 在热循环过程中涂层内部应力较大导致涂层出现横向裂纹剥落; 另一方面, 火焰加热从焰心到火焰边缘区域存在一定的温度梯度, 表面陶瓷层与金属基底的温度分布不均匀产生的热应力也会导致涂层剥落<sup>[1,19]</sup>。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ 双层涂层火焰循环 1000 次后失效, 高于典型 YSZ 涂层的循环次数(1320~1350 °C, 250~1000 次)<sup>[20]</sup>。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层与 YSZ 层之间出现横向裂纹, 主要是由于 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层 ((9.0~11.0)×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 200~1400 °C) 与 YSZ 层 10.7×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 20~1000 °C) 之间热膨胀系数不匹配<sup>[1]</sup>, 同时 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层内也有较多的横向裂纹和竖向裂纹, 而 YSZ 涂层内部相对平整, 说明双层结构能够明显改善和提高热障涂层的循环性能。

## 3 结论

1) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 制备态涂层中无第二相产生, 热处理 360 h 后 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 保持单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构, 高温相稳定性良好。

2) 1600 °C 热处理 360 h 后 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的热膨胀系数为(9.0~11.0)×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>(200~1400 °C), 烧结系数为 7.27×10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>, Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层中添加了稀土元素 Yb 和 Gd, 晶体内质点间的结合力较弱, 阻碍了晶体内其他扩散原子的迁移, 热膨胀系数相对较大, 抗烧蚀性能提升。

3) 1600 °C 热处理 360 h 后, Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层的热导率为 2.83 W/(m·K)。Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 涂层保持单相 SrZrO<sub>3</sub> 结构, 相比于 SrZrO<sub>3</sub> 涂层没有第二相带来的异相晶界降低声子平均自由程, 热导率较高。

4) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 单层涂层和 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ 双层涂层的火焰循环有效次数分别为 1 和 1000 次, 失效区域主要发生在 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 陶瓷层内, 失效主要是 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 陶瓷层与粘结层, 以及 Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub> 陶瓷层与 YSZ 陶瓷层之间的热膨胀系数不匹配造成的。

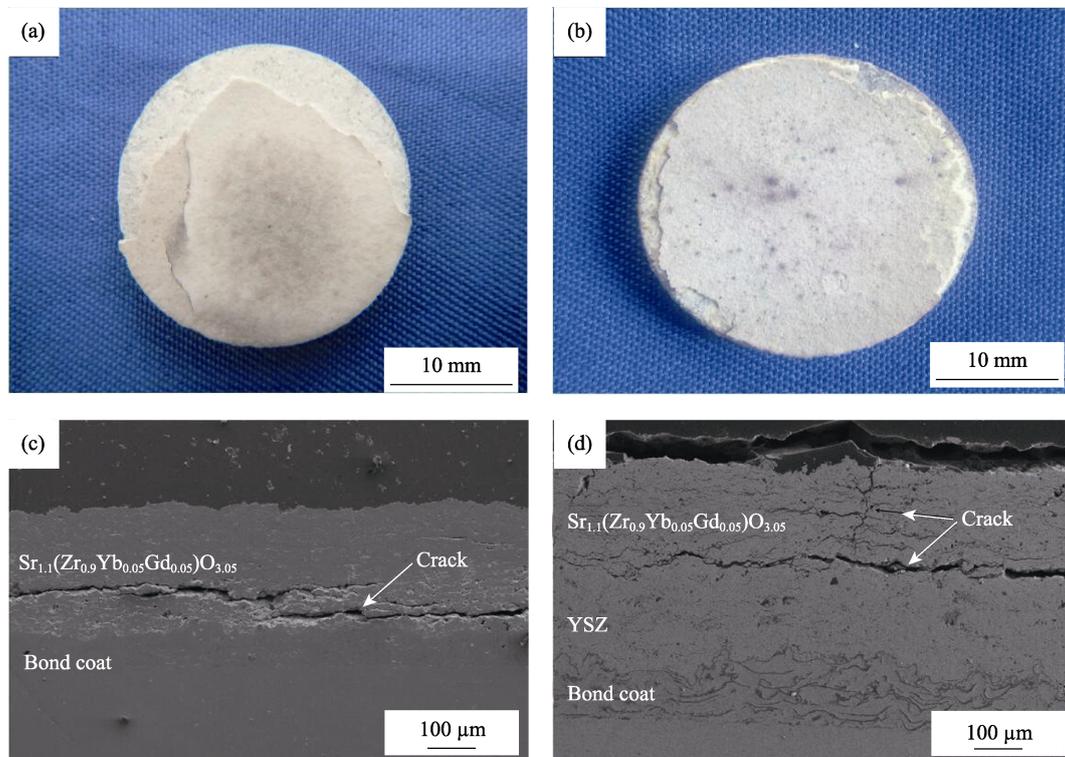


图 8 涂层火焰循环测试后的(a~b)宏观形貌和(c~d)截面显微形貌

Fig. 8 Photographs (a-b) and SEM microstructures (c-d) of coatings after burner rig tests

(a, c) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>; (b, d) Sr<sub>1.1</sub>(Zr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.05</sub>Gd<sub>0.05</sub>)O<sub>3.05</sub>/YSZ

## 参考文献:

- [1] 曹学强. 热障涂层新材料和新结构. 北京: 科学出版社, 2016
- [2] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: a review. *Progress in Organic Coatings*, 2016, **90**: 54–82.
- [3] MAUER G, MACK D E, VAßEN R. Plasma-sprayed thermal barrier coatings: new materials, processing issues, and solutions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, **22(5)**: 646–658.
- [4] GUPTA M. Design of Thermal Barrier Coatings. Berlin: Springer International Publishing, 2015.
- [5] 郭敏海. 超声辅助激光熔覆 YSZ 陶瓷涂层实验研究. 大连: 大连理工大学博士学位论文, 2015.
- [6] SHEN JIE, ZHAO XIAO-DONG, GAO FENG, *et al.* Study on oxidation resistance of NiCoCrAlY bonded coating. *Thermal Spray Technology*, 2010, **2(4)**: 24–29.
- [7] WANG HAO, WANG QUQN-SHENG. Research progress on modification in compositions of MCrAlY coatings. *Surface Technology*, 2014, **43(3)**: 152–174.
- [8] KRAUSE A R, GARCES H F, DWIVEDI G, *et al.* Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 2016, **105**: 355–366.
- [9] 凌锡祥. 8YSZ 热障涂层隔热性能及热冲击性能的数值研究. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2015.
- [10] CHRISTOPHER J HOWARD, KEVIN S KNIGHT, BRENDAN J KENNEDY, *et al.* The structural phase transitions in strontium zirconate revisited. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2000, **12(12)**: L677–L683.
- [11] MA W, MACK D, MALZBENDER J, *et al.* Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped strontium zirconate for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(16)**: 3071–3081.
- [12] MA WEN, SONG FENG-YU, DONG HONG-YING, *et al.* Thermophysical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doped SrZrO<sub>3</sub> thermal barrier coating material. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(2)**: 209–213.
- [13] MA W, WANG D, DONG H, *et al.* Double rare-earth oxides co-doped strontium zirconate as a new thermal barrier coating material. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, **22(2/3)**: 104–109.
- [14] MA WEN, GUO HONG-BO, GONG SHENG-KAI, *et al.* Lanthanum-cerium oxide thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(5)**: 983–988.
- [15] OU YANG-JING, LI XIAO-YU, JIN JIAO, *et al.* Research progress in the structural, mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> and their applications. *Materials Review*, 2013, **27(15)**: 13–18.
- [16] LI ZHENG, ZHANG XIN, ZHANG DE-MING, *et al.* Study on effects of amount of doping rare earth oxide for modified YSZ thermal barrier coatings. *Thermal Spray Technology*, 2015, **7(1)**: 44–49.
- [17] SPEIGHT J G. Lange's Handbook of Chemistry. 16th Edition, New York: McGraw-Hill, Inc., 2014.
- [18] ZHANG ER-GENG, CHEN QIANG, HUANG BIAO, *et al.* Research progress and performance of thermal barrier coatings. *Journal of Ceramics*, 2016, **37(1)**: 5–10.
- [19] TRAEGER F, AHRENS M, VAßEN R, *et al.* A life time model for ceramic thermal barrier coatings. *Materials Science & Engineering A*, 2003, **358(1/2)**: 255–265.
- [20] RAGHAVAN S, WANG H, DINWIDDIE R B, *et al.* The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. *Scripta Materialia*, 1998, **39(8)**: 1119–1125.