

大气等离子体喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的结构和性能

于建华^{1,2}, 赵华玉^{1,2}, 周霞明^{1,2}, 陶顺衍^{1,2}, 丁传贤^{1,2}

(1. 中国科学院 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 稀土锆酸盐材料具有比 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 陶瓷低的热导率, 是新型热障涂层的潜在候选材料之一. 利用大气等离子体喷涂技术以喷雾造粒的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体制备涂层, 并在相同条件下沉积 8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层. 对比评价了两种涂层的结构、热物理性能和力学性能. X 射线衍射结果表明, 制备态 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层为缺陷萤石结构. 扫描电镜分析显示, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层为典型的层状结构, 内部有很多气孔、裂纹等缺陷. 800℃ 测得的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的热导率为 0.44 W/(m·K), 比相同条件下测得的 8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层的热导率低~40%, 两者的热膨胀系数相似. 力学测试结果显示, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的抗折强度、硬度和弹性模量均低于 8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层.

关键词: 等离子体喷涂; $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层; 热导率; 力学性能
中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Microstructure and Properties of Air Plasma Sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Coatings

YU Jian-Hua^{1,2}, ZHAO Hua-Yu^{1,2}, ZHOU Xia-Ming^{1,2}, TAO Shun-Yan^{1,2}, DING Chuan-Xian^{1,2}

(1. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Rare-earth zirconates with a pyrochlore structure have attracted great attention for potential application in thermal barrier coating systems. In the present work, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings were deposited by atmospheric plasma spraying technology. Their microstructure, thermo-physical and mechanical properties were examined, and compared with that of 8wt% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 coatings which was deposited under the same plasma spraying conditions. X-ray diffraction result shows that the as-sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating exhibits a defective fluorite structure. The thermal conductivity of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating measured at 800℃ is 0.44W/(m·K), about 40% lower than that of 8wt% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 coating, but the expansion coefficients of both coatings are similar. The $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating exhibits lower bending strength, microhardness and elastic modulus compared with 8wt% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 coating.

Key words: plasma spraying; $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating; thermal conductivity; mechanical property

热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)具有优良的隔热性能, 应用于航空发动机和地面燃气轮机的热端部件^[1]. 随着航空发动机推重比的提高, 燃气温度不断攀升, 对热障涂层材料提出了更苛刻的要求.

8wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (8YSZ)具有热导率低、热膨胀系数与金属基材相匹配、机械性能优良等优点, 是广泛应用的热障涂层材料. 但是 8YSZ 涂层在

1200℃ 以上长期使用会发生相变和烧结, 致使涂层失效^[2-3], 难以满足更高温度下热机部件的需要. 因此, 新型热障涂层的研发已成为提高航空发动机和燃气轮机热端部件使用温度和延长使用寿命的手段之一.

研究发现, 稀土锆酸盐 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln=La、Nd、Sm、Eu、Gd 等)陶瓷的热导率为 1.5~1.6 W/(m·K), 低于 8YSZ 的热导率(~2.5 W/(m·K))^[4-6]. 其中,

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料具有较高的熔点,在室温~熔点之间无相变,结构稳定性好,有望成为新的热障涂层材料。但是其热膨胀系数和断裂韧性较低,容易造成涂层失效^[7]。 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (SZ)陶瓷在同系列材料中具有较低的热导率、较高的热膨胀系数^[8]。相关的研究多集中于陶瓷块体材料,涂层的研究报导较少^[9]。

前期工作中,作者采用大气等离子体喷涂(APS)工艺制备SZ涂层,致密度为87%的SZ涂层的热导率为0.36~0.46 W/(m·K),低于致密度为92%的8YSZ涂层(0.70~0.87 W/(m·K))^[10]。本工作采用喷雾造粒的SZ粉体和商用8YSZ粉体制备了致密度相近的厚涂层,考察两种涂层的结构、热物理性能及力学性能的差异。

1 实验方法

1.1 实验材料

以市售 Sm_2O_3 ($\geq 99.9\%$)和 ZrO_2 ($\geq 99.9\%$)粉末为原料,无水乙醇和氧化锆球分别为分散和研磨介质,经球磨混合、干燥后采用固相反应法制备 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体,合成条件为 1550°C 。使用行星磨将合成粉料球磨,获得粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉末颗粒,将其喷雾干燥、过筛,选取 $40\sim 90\mu\text{m}$ 粉体用于喷涂。8YSZ粉体的牌号为Metco 204NS (Sulzer Metco AG)。

1.2 涂层制备

以 $150\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的铝板为基材,采用 Sulzer Metco AG 公司生产的 F4-MB 喷枪和 ABB 公司生产的 S3 机械手组成的 A-2000 大气等离子体喷涂系统,以 Ar/H_2 为等离子气体,制备厚度为 $\sim 3\text{ mm}$ 的涂层。喷涂工艺参数如表1所示。

1.3 结构分析和性能表征

采用 Microtrac S3500 粒度分析仪测定喷涂粉体的粒径分布。利用 Rigaku D/Max2550 X 射线衍射仪(XRD)确定粉体和涂层的物相组成。粉体和涂层的形貌观察采用 JSM-6700 (JEOL, Japan) 扫描电镜。

涂层导温系数(λ)使用激光闪烁法测试,设备为

中国科学院上海硅酸盐研究所研制的激光热导仪。样品尺寸为 $\phi 10.3\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$ 。导温系数测定前,样品表面涂敷碳膜以保证涂层样品充分吸收辐照的激光能量,防止漏光和样品内部的散射损失,以便涂层样品背面瞬间温度的测定。导温系数的测试温度范围为 $200\sim 1200^\circ\text{C}$ 。涂层的比热(C_p)则根据 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 和 ZrO_2 的热容数据及其含量计算得出^[11]。

样品的热导率(κ)根据下面公式计算:

$$\kappa = C_p \times \lambda \times \rho \quad (1)$$

式中, λ 为测试样品的导温系数, C_p 为材料的比热, ρ 为涂层密度。以阿基米德原理测定涂层的密度,测量前将样品置于水中煮沸3h,冷却至室温,称取样品吸水后在水中的重量 m_1 ; 擦拭试样表面,称取含水试样在空气中的重量 m_2 ; 最后烘干试样并称取样品的重量 m 。涂层的密度为:

$$\rho = \frac{m}{m_2 - m_1} \quad (2)$$

热膨胀系数测试在 NETZSCH DIL 402 C 型膨胀仪上进行,样品尺寸为 $2.5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 26\text{ mm}$,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为室温~ 1200°C ,测试气氛为大气条件。

涂层硬度测量在经过研磨抛光后的涂层截面上进行,仪器为 HX-1000 显微硬度计。Knoop 压头载荷为 300gf,保荷时间为 15s。显微硬度为涂层截面中心区域20个测量值的平均值,且各压痕之间的距离应大于长对角线长度的2倍。弹性模量通过 Knoop 压痕形貌及 Knoop 硬度获得,计算公式如下:

$$\frac{b}{a} = \frac{b'}{a'} - \frac{\alpha H}{E} \quad (3)$$

式中, a 和 b 是残余压痕的长短对角线长度, a' 和 b' 是理想压痕的长短对角线长度, $b'/a' = 1/7.11$, α 是常数0.45,显微硬度 H 可由长对角线直接计算。涂层的抗折强度采用三点弯曲法,在 Instron 5566(USA)万能试验机上测得,试样尺寸为 $2.5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 26\text{ mm}$,端点间距为20mm,压头下移速度为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$,抗折强度值是5个测量值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 粉体和涂层物相

图1为SZ喷涂粉体和制备态涂层的X射线衍射结果,由图可知,粉体的XRD图谱与JCPDS 24-1012重合,为烧绿石结构。制备态涂层的XRD图谱与JCPDS 78-1291符合,为缺陷萤石结构。由 Sm_2O_3 - ZrO_2 的两相相图可知,合成的SZ陶瓷以烧

表1 等离子体喷涂工艺参数
Table1 Plasma spraying parameters

Parameters	Value
Arc current /A	600~650
Primary plasma gas Ar/slpm	30~40
Secondary plasma gas H_2 /slpm	10~15
Powder carrier gas Ar/slpm	3.0~4.0
Spray distance/mm	110~130
Nozzle diameter/mm	6.0

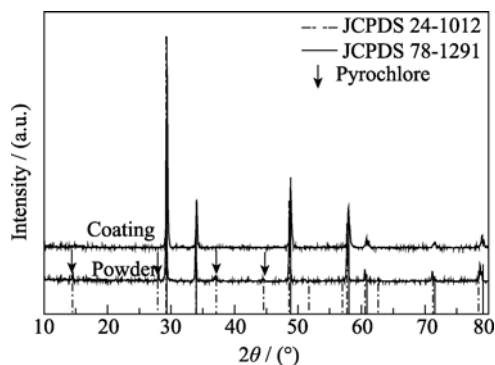


图 1 SZ 喷涂粉体与制备态涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SZ powder and as-sprayed coating

绿石结构存在, 其在 2000℃ 以上转变为缺陷萤石结构, 该相变为有序—无序转变, 基本不引起体积变化^[12-13]. 等离子体喷涂是一个高温急冷的非平衡过程, 冷却速率高达 $\sim 10^6$ ℃/s^[14], 烧绿石相在熔融的 SZ 颗粒中来不及形核生长, 将高温缺陷萤石相保留至室温.

2.2 粉体与涂层结构

图 2 为喷涂粉体的形貌及粒径分布, 由图可见, 喷雾干燥的 SZ 粉体呈苹果状, 而 8YSZ 粉体为表面光滑的球状. 两者的截面形貌显示, SZ 粉体由粒径 $\leq 1\mu\text{m}$ 的颗粒构成, 且颗粒之间结合疏松 (见图 2(a) 插图); 8YSZ 粉体多为空心结构, 壳层致密 (见图 2(b) 插图). 两种粉体的中位粒径相当, 约为 $60\mu\text{m}$, 但 SZ 粉体的粒径分布较窄.

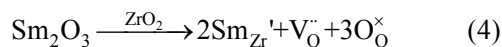
两种涂层的断面形貌示于图 3, 由图可知, 两种涂层均呈现典型的层状结构, 由柱状晶组成, 涂层的断裂沿柱状晶晶界进行. 等离子体喷涂涂层的结构是由喷涂粉体的熔化状态、冷却凝固过程所决定. 熔融粉体颗粒撞击基材, 铺展形成扁平层状结构, 并在温度较低的基材表面成核生长, 在喷涂(热量散失)方向形成柱状晶结构^[15]. 涂层内部形成较多缺陷, 其球形气孔来源于等离子体喷涂过程中卷集在熔融颗粒中的环境气体, 孔隙则是由于熔融半

熔融颗粒堆积形成, 而先后沉积的熔融颗粒之间的弱结合形成层间裂纹, 层内裂纹是由于熔融液滴冷却凝固过程中的残余应力释放产生^[14, 16-17]. 阿基米德法测得的 SZ 和 8YSZ 涂层相对致密度相似, 分别为 92.0% 和 91.5%.

2.3 涂层的热物理性能

涂层的热导率由激光闪烁法测得的导温系数(λ)通过公式(1)计算得到, 示于图 4. 第一次测试结果显示, 两种涂层的热导率在 600℃ 以上均随测试温度升高而上升. 这是由于制备态涂层结构不稳定, 高温条件下发生气孔形貌变化和裂纹愈合. 涂层结构趋向稳定. 此外, 喷涂过程的急冷造成喷涂态涂层内部较高的残余应力, 测试过程使残余应力释放也会导致热导率上升^[18]. 因此, 第二次测试结果与一次相比, 二种涂层均有较高的热导率, 且测试值较为稳定. 显示了良好的结构稳定性.

由实验结果可知, 两次测试的 SZ 涂层的热导率分别为 0.44 和 0.64 W/(m·K) (800℃ 的测试值), 比 8YSZ 涂层的热导率分别低 $\sim 40\%$ 和 33%. SZ 涂层较低的热导率主要源于其晶体结构. SZ 材料是 ZrO_2 中两个 Zr^{4+} 被两个 Sm^{3+} 取代形成的置换固溶体, 同时形成一个氧空位. 其缺陷方程式可以用式(4)表示^[19]:



在 1400℃ 以下, 声子导热是多晶无机非金属材料热量传递的主要方式, 声子热导率(κ)可由 Debye 公式描述^[20]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v l_p v_m \quad (5)$$

其中, C_v 为材料比热, v_m 为声子速度, l_p 为声子平均自由程. 前两项可视为常数, 因此, 影响材料热导率的主要因素为 l_p , 而 l_p 对晶体缺陷(如空位、替代离子及由此产生的晶格畸变)敏感. 另外, 由于空位周围缺少离子键合, 对 l_p 的影响较替代离子更剧烈^[6]. 就 SZ

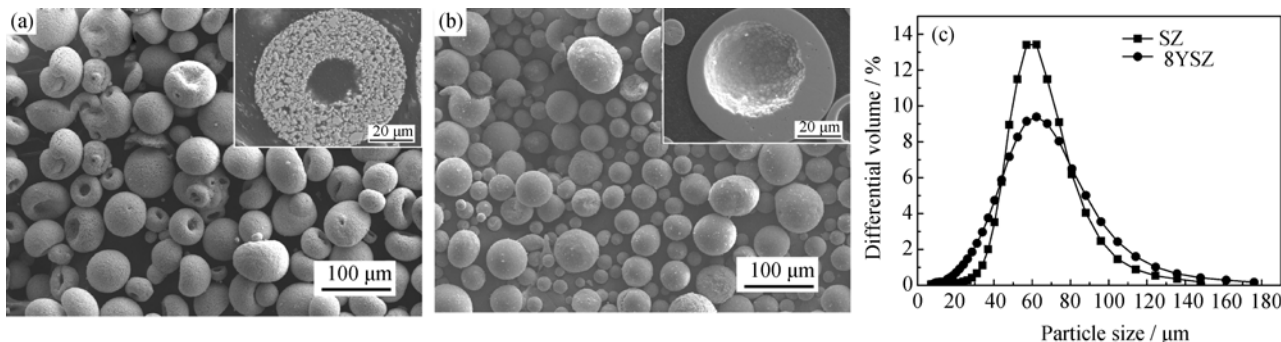


图 2 SZ (a) 和 8YSZ (b) 粉体的形貌以及 (c) 粒径分布

Fig. 2 Morphologies of (a) SZ and (b) 8YSZ powders and (c) their particle size distribution

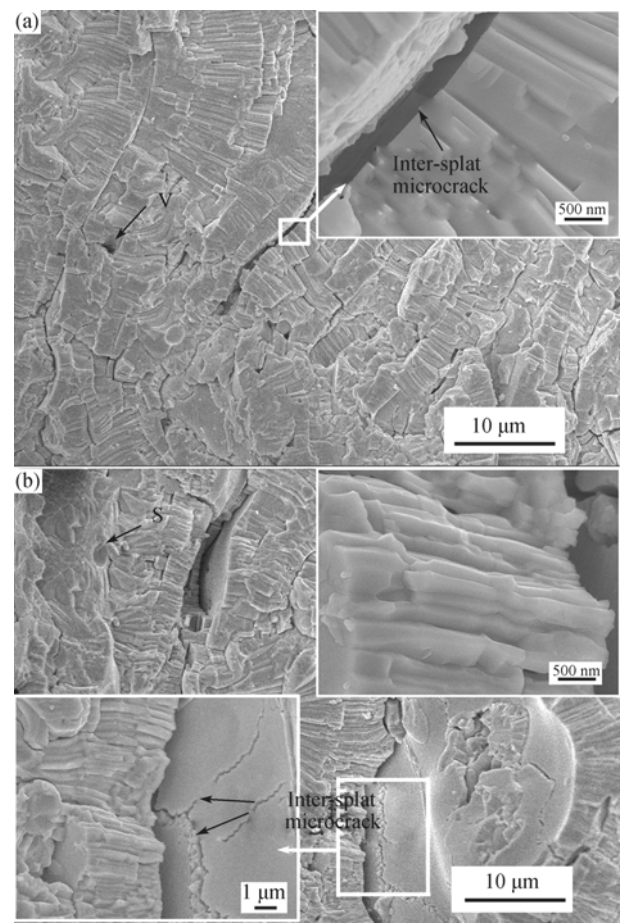


图 3 SZ(a)和 8YSZ(b)涂层的断面形貌
Fig. 3 Fracture morphologies of SZ (a) and 8YSZ (b) coatings
Where V is the void and S is the spherical pore

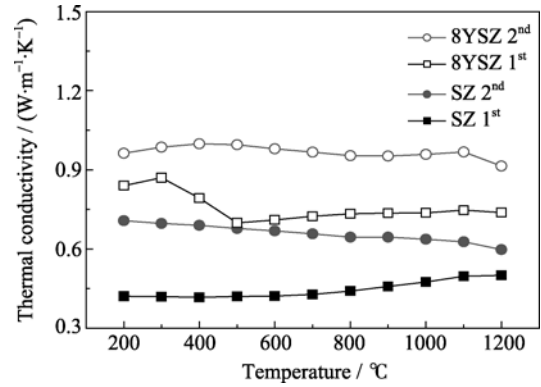


图 4 SZ 和 8YSZ 涂层的热导率
Fig. 4 Thermal conductivities of SZ and 8YSZ coatings

材料而言, Sm_2O_3 含量高于 YSZ 中 Y_2O_3 含量, 氧空位浓度较高, 增强声子散射, 降低 ι_p . 因此, SZ 涂层的热导率低于 8YSZ 涂层.

两种涂层的热膨胀率测试结果示于图 5, 由图可知, SZ 和 8YSZ 涂层随温度升高近似于线性膨胀. 在室温~1200℃, SZ 和 8YSZ 涂层的平均热膨胀系数相近, 分别为 $10.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $10.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

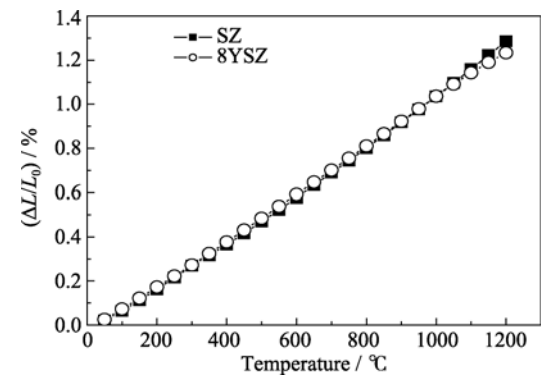


图 5 SZ 和 8YSZ 涂层的热膨胀性能
Fig. 5 Thermal expansion properties of SZ and 8YSZ coatings

2.4 力学性能

SZ 和 8YSZ 涂层的抗折强度(B_s)、努普硬度(H_K)和弹性模量(E)测试结果见表 2, 由表可知, SZ 涂层的抗折强度、显微硬度和弹性模量的测量值均低于 8YSZ 涂层. 为进一步考察涂层的结构均匀性与测试值分散性之间的关系, 采用韦伯统计手段对样本数为 20 的显微硬度和弹性模量测试值进行分析, 结果如图 6 所示. 线性回归结果显示 SZ 涂层和 8YSZ 涂层硬度的相关系数分别为 0.965 和 0.981, 弹性模量的相关系数为 0.958 和 0.965, 均远大于样本数为 20、置信度为 0.99 的临界相关系数 0.561^[21], 这说明涂层的硬度和弹性模量测试值服从韦伯分布. 同时, SZ 和 8YSZ 涂层的硬度韦伯模量分别为 8.78 和 10.00, 弹性模量的韦伯模数分别为 5.23 和 6.06, 差异较小, 反映两种涂层的微观结构相似. 因此热导率和力学性能的差异主要由涂层材料的本征特性引起.

材料的硬度、抗折强度及弹性模量均为材料内部原子间键合强度的指标, 随着键强的增强而升高, 陶瓷材料较高的硬度和弹性模量源于其强固的离子和共价键合^[22]. 在 ZrO_2 中, Zr^{4+} 半径为 0.072 nm, Sm^{3+} 和 Y^{3+} 的半径分别为 0.108 和 0.102 nm^[23], 因此, 添加 Sm^{3+} 和 Y^{3+} , 能增加晶格常数及原子间距, 降低原子键强^[24]. SZ 中的 Sm^{3+} 的半径及含量均高于 8YSZ 中的 Y^{3+} , 所以 SZ 涂层中键强较 8YSZ 涂层弱. 同时, 由于空位周围缺少离子键合, SZ 涂层中较高的空位浓度进一步降低其键强. 因此, SZ 涂

表 2 SZ 和 8YSZ 涂层的抗折强度(B_s)、硬度(H_K)和弹性模量(E)

Table 2 Bending strength (B_s), Knoop hardness (H_K) and elastic modulus (E) of SZ and 8YSZ coatings			
	B_s/MPa	H_K/GPa	E/GPa
SZ	38 ± 1	3.07 ± 0.37	21.6 ± 4.4
8YSZ	51 ± 2	4.42 ± 0.46	33.9 ± 6.0

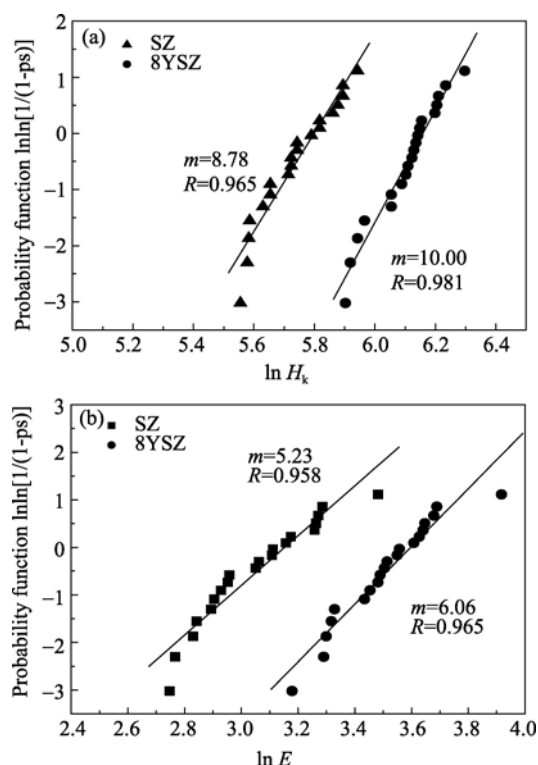


图 6 SZ 和 8YSZ 涂层的硬度(a)和弹性模量(b)韦伯分布分析结果

Fig. 6 Weibull plot of the microhardness (a) and elastic modulus (b) the microhardness for SZ and 8YSZ coatings

Where m is the weibull modulus and R is correlation coefficient

Ps: probability of survival

层的硬度、抗折强度及弹性模量均低于 8YSZ 涂层。较低的弹性模量有利于等离子体喷涂涂层抗热震性能的提高。

3 结论

通过大气等离子体喷涂技术制备了 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 8 wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层, 两者均为典型的层状结构, 并呈发育良好的柱状晶。由于等离子体喷涂过程的高温急冷, 使 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的高温相缺陷萤石相保留至室温。 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及 8 wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层的线性热膨胀系数相近。 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层中氧空位浓度高, 声子散射强, 热导率比 8 wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层低~40%, 显示出更好的隔热性能。力学性能测试结果显示, 由于较大的 Sm^{3+} 半径、较高的氧空位浓度, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的抗折强度、显微硬度和弹性模量均低于 8 wt% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 涂层。此外, 两种涂层的硬度和弹性模量测试值均服从韦伯分布。

参考文献:

[1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, **296**(5566):

280–284.

- [2] Zhu D M, Miller R A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 1998, **109**(1/2/3): 114–120.
- [3] Clarke D R, Levi C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**: 383–417.
- [4] Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M V, *et al.* Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum. *J. Nucl. Mater.*, 1997, **249**(2/3): 259–261.
- [5] Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M V, *et al.* Investigation of the thermal conductivity of selected rare earth aluminates. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1998, **54**(3): 873–879.
- [6] Wu J, Wei X Z, Padture N P, *et al.* Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(12): 3031–3035.
- [7] Cao X Q. Application of rare earths in thermal barrier coating materials. *J. Mater. Sci. Techn.*, 2007, **23**(1): 15–35.
- [8] 潘伟, 徐强, 王敬栋, 等. 稀土锆酸盐高温热障涂层材料及其制备方法, 中国, C09D 5/18, CN 1657573A, 2005.08.24.
- [9] Zhao H B, Levi C G, Wadley H N G. Vapor deposited samarium zirconate thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 2009, **203**(20/21): 3157–3167.
- [10] Yu J H, Zhao H Y, Tao S Y, *et al.* Thermal conductivity of plasma sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(3): 799–804.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [12] Wang C, Zinkevich M, Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the $\text{ZrO}_2\text{-SmO}_{1.5}$ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(7): 2210–2219.
- [13] Rushton M J D, Stanek C R, Cleave A R, *et al.* Simulation of defects and defect processes in fluorite and fluorite related oxides: implications for radiation tolerance. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2007, **255**(1): 151–157.
- [14] Mcpherson R. The Relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 1981, **83**(3): 297–310.
- [15] Chraska T, King A H. Growth of columnar grains during zirconia-yttria splat solidification. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**(18): 1517–1519.
- [16] Mcpherson R. On the Formation of thermally sprayed alumina coatings. *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**(12): 3141–3149.
- [17] Mcpherson R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surf. Coat. Tech.*, 1989, **39**(1/2/3): 173–181.
- [18] Ilavsky J, Long G G, Allen A J, *et al.* Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **272**(1): 215–221.
- [19] Xu Q, Pan W, Wang J D, *et al.* Preparation and thermophysical properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(22): 2804–2807.
- [20] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学出版社, 1981: 18–40.
- [21] Walpole R E, Myers R H. Probability and statistics for engineers and scientists, 2nd ed., New York (Macmillan), 1978.
- [22] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能. 北京: 化学工业出版社, 2006: 198–200.
- [23] 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2003: 320–324.
- [24] Lee D Y, Kim D J, Cho D H. Low-temperature phase stability and mechanical properties of Y_2O_3 - and Nb_2O_5 -co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**(3): 185–187.