

等离子喷涂铈酸镧热障涂层

马文^{1,2}, 郭洪波², 官声凯², 董红英³

(1. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 3. 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 采用等离子喷涂铈酸镧($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, LC)粉末制备了铈酸镧热障涂层(TBCs). 由于等离子喷涂过程中 CeO_2 的挥发量较多,造成涂层的实际成分为 $\text{La}_2\text{Ce}_{1.66}\text{O}_{4.32}$,与原始粉末成分相比有所偏离. 在 1400°C 下经240h热处理后LC涂层发生轻微的分解. 在 1000°C 下LC块材的热导率约为 $0.51\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比传统的氧化钇部分稳定的氧化锆(YSZ)块材的热导率降低了约75%. LC涂层的热膨胀系数(CTE)在 $450\sim 1100^\circ\text{C}$ 范围内介于 $10\times 10^{-6}\sim 13\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$,与相应温度范围内的YSZ相比. 热膨胀性能测量表明,LC涂层从室温升到 1250°C 时发生轻微的烧结,在 1250°C 保温过程发生明显的烧结现象. LC热障涂层在 1100°C 条件下经60次热循环后从陶瓷层内部发生剥落.

关键词: 热障涂层; 铈酸镧; 等离子喷涂; 热循环

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Lanthanum-cerium Oxide Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying

MA Wen^{1,2}, GUO Hong-Bo², GONG Sheng-Kai², DONG Hong-Ying³

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 3. School of Chemistry Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

Abstract: Lanthanum-cerium oxide ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, LC) thermal barrier coatings (TBCs) were prepared by atmospheric plasma spraying (APS). The actual composition of the as-sprayed coating is $\text{La}_2\text{Ce}_{1.66}\text{O}_{4.32}$, due to the volatilization of CeO_2 phase during the spray process. A little decomposition of the LC coating takes place after annealing at 1400°C for 240h. The thermal conductivity of bulk LC material is about $0.51\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ at 1000°C , which is one fourth of that of typical bulk YSZ. The coefficient of thermal expansion (CTE) of the LC coating ranges from $10\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ to $13\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ at the temperature from 450°C to 1100°C , which is relatively higher than that of the YSZ coating. Dilatometric measurements show that there is slight shrinkage in the coating till 1250°C , however, a remarkable sintering process happens during holding period at 1250°C . A spallation of the LC TBC occurs after 60 cycles at 1100°C by typical delaminating cracking within the LC topcoat.

Key words: thermal barrier coatings; lanthanum-cerium oxide; plasma spraying; thermal cycling

热障涂层(TBCs)已广泛地用于发电站及航空发动机的涡轮部件上,使涡轮热端部件能够在更高的使用温度及更恶劣的热腐蚀环境下工作. 特别是在航空发动机上,热障涂层的应用一方面可以进一步提高发动机的进口温度,另一方面也可以降低冷却气体的用量,从而提高发动机的效率^[1]. 热障涂层体系通常由

具有抗氧化性能的金属粘结层和具有隔热效果的陶瓷层组成. YSZ 是研究最多、使用最广的热障涂层材料,具有优良的高温使用性能. YSZ 涂层的最大不足之处就是长期使用温度不能超过 1200°C ,在 1200°C 以上,亚稳四方相(t')转变为四方相和立方相($t+c$),在降温过程中转变为单斜相(m),导致涂层中形

成裂纹从而引起涂层失效^[2]. 为了进一步提高涡轮热端部件的使用温度,近年来开发了一系列新型陶瓷热障涂层候选材料试图替代 YSZ,其中包括 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[3-4]、金属-玻璃复合材料^[5-6]、 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ^[7-8]、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ^[9-10] 和 $(\text{Ca}/\text{Mg})\text{Zr}_4\text{-(PO}_4)_6$ ^[11] 等. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 YSZ 相比具有更低的热导率和更好的抗烧蚀性,但是该涂层的热循环寿命相对较短,这与其热膨胀系数相对较小有关^[3,4]. 将该材料与 YSZ 组合成双陶瓷层热障涂层($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为表层)后其热循环寿命得到了极大提高^[12]. 金属-玻璃复合材料用作 TBC 是一种全新的体系,该涂层是将金属粉末和玻璃粉末混合后使用真空等离子喷涂(Vacuum Plasma Spraying, VPS)技术制备而成. 在一定的组成范围之内,该涂层的热膨胀系数与金属基体相似而热导率却比金属低很多. 另外,这种涂层具有很好的气密性,能够有效地提高金属基体的抗氧化性及抗腐蚀性. 在 1000°C 下经过 100h 热处理后该涂层与金属粘结层仍具有很好的粘结性,但在 1200°C 以上涂层稳定性急剧下降并且很快失效^[5-6]. Gadow 等^[7-8] 研究了 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 该材料在 1400°C 以下具有很高的结构稳定性、化学稳定性和很低的烧结速率. 该材料的涂层具有微片状的疏松结构,热导率很低,但未见有关该涂层热循环寿命研究的后续报道. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 作为一种热障涂层候选材料,与 YSZ 相比具有较低的热导率及较好的抗烧蚀性能. 由热膨胀系数测量表明,7wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 块材的烧结收缩起始温度比 YSZ 块材的高 100°C 左右,但其热膨胀系数相对较低^[9-10]. $(\text{Ca}/\text{Mg})\text{Zr}_4\text{-(PO}_4)_6$ 的理论密度较低($3.2\text{g}/\text{cm}^3$),热导率比 YSZ 低,在室温到 1500°C 之间表现出良好的抗热震性,但由于其热膨胀系数非常低,不能用作热障涂层材料^[11]. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 作为一种新的陶瓷热障涂层候选材料,人们对其进行了初步研究,发现它具有较好的高温热稳定性及较低的热导率($\sim 0.6\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1000°C)^[13-14],在高温热障涂层领域有较好的应用前景.

本工作对 LC 粉末以及 LC 涂层的热稳定性进行了研究,同时对 LC 块材的热物理性能,其中包括热导率和热膨胀系数,以及 LC 热障涂层体系的热循环性能进行了评价.

1 实验

1.1 LC 粉末的制备

实验选用 La_2O_3 (99.99%, $4\mu\text{m}$) 和 CeO_2 粉末 (99.99%, $4\mu\text{m}$) (有研稀土新材料股份有限公司,中国)按化学计量比球磨混合, 1400°C 通过固相反应合

成 LC 粉末,经喷雾造粒制成适合等离子喷涂用的粉末. 粉末的堆积密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$,形貌如图 1 所示,粉末颗粒呈球形,并且具有良好的流动性. 其中粒径分布在 $50\sim 100\mu\text{m}$ 之间的粉末用于等离子喷涂.

1.2 LC 热稳定性分析及其热物理性能的测量

采用 X 射线衍射仪(Rigaku, $\text{Cu K}\alpha$ radiation, Japan)对 LC 粉末及其涂层在不同热处理条件下的相结构进行分析. 使用高温热膨胀仪(Netzsch DIL 402E, Germany)对 LC 块材及其涂层的热膨胀系数、LC 涂层的抗烧蚀性能进行测量. LC 块材是通过将合成的 LC 粉末在 30MPa 下冷压成型,然后置于马弗炉内 1600°C 烧结 6h 而成,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 用于测量热膨胀系数的 LC 块材尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 25\text{mm}$. 用于测量热扩散系数的 LC 块材尺寸为 $\phi 10\text{mm}\times (1\sim 2)\text{mm}$. 用于测量热物理性能的 LC 涂层是将 LC 粉末喷涂到不锈钢基体表面,然后将样品浸泡在浓度为 30% 的盐酸中,从而得到独立的 LC 涂层. 用于测量热膨胀系数的 LC 涂层的尺寸为 $10\text{mm}\times 1\text{mm}\times 25\text{mm}$. 使用激光脉冲仪(TC-3000H, Japan)测量 LC 块材的热扩散系数. LC 块材的密度采用阿基米德法测量,块材的密度为理论密度的 90%. 采用同步热分析仪(Netzsch 449C, Germany)对 LC 块材的比热和 LC 涂层的 TG-DSC 进行测量.

1.3 LC 涂层体系的制备及其热循环性能表征

使用大气等离子喷涂设备(Praxair 5500-2000, USA)将 LC 粉末喷涂到预喷涂好 NiCrAlY 粘结层的 Ni 基高温合金(DZ125)基体上,喷涂前用丙酮对基体进行常规超声清洗及喷砂处理,以增加基体表面粗糙度,提高涂层与金属基体间的结合力. 粘结层厚度约为 $100\mu\text{m}$,陶瓷层厚度约为 $200\sim 250\mu\text{m}$. 制备 LC 涂层的喷涂工艺参数如表 1 所示. 将制备好的样品置于管式炉内,在 1100°C 保温 1h、炉外 10min 压缩空气冷却的条件下进行热循环实验. 使用扫描电镜(SEM, Hitachi S-3500N, Japan)对涂层的形貌进行观察. 涂层的成分使用能谱分析仪(EDS, Oxford, Inca, UK)进行测量.

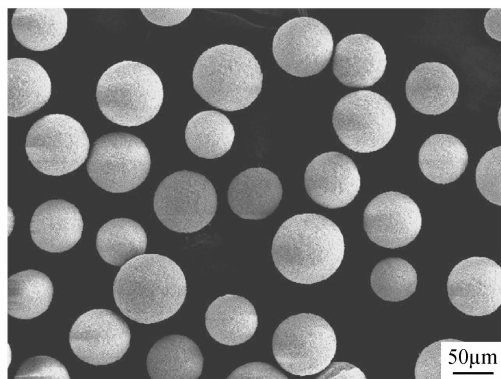


图1 喷雾干燥 LC 粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrograph of spray-dried LC powders

表 1 大气等离子喷涂 LC 涂层的工艺参数
Table 1 Spray parameters for LC coatings

Arc current	Voltage	Spray distance	Plasma gas	Powder feeding	Substrate temperature
/A	/V	/mm	(Ar/He)/(L·min ⁻¹)	gas Ar/(L·min ⁻¹)	/℃
900	30	75	33/14	5	200~300

2 结果与讨论

2.1 LC 粉末及其涂层的热稳定性

图 2 为 LC 粉末热处理前以及在 1400℃ 热处理 384h 后的 XRD 图谱. LC 粉末是 La₂O₃ 溶于 CeO₂ 形成的固溶体, 所以其结构保持 CeO₂ 的立方萤石结构^[15]. LC 粉末的 XRD 图谱与 CeO₂ 的相似, 只是峰的位置向低衍射角度方向稍有偏移, 这是由于 La³⁺ 半径与 Ce⁴⁺ 半径相比较大引起的. LC 粉末在 1400℃ 热处理 384h 后没有发生相转变, 表明其具有很好的热稳定性. LC 涂层的 TG-DSC 曲线如图 3 所示, DSC 曲线在 200~1400℃ 范围内既没有明显的放热峰也没有明显的吸热峰, 说明 LC 涂层没有发生相转变. 由 TG 曲线可知, 在 300℃ 左右发生大约 1% 的失重, 这可能是由于涂层吸收空气中的水分造成的, 在 300℃ 以上涂层的重量不再发生变化. LC 粉末及其涂层都具有良好的热稳定性, 这为 LC 作为热障涂层材料提供了可能性.

使用能谱分析仪对制备态涂层的成分进行了分析, 结果表明制备态 LC 涂层的实际成分为 La₂Ce_{1.66}O_{4.32}, 而不是 La₂Ce₂O₇, 这是由于在喷涂过程中 CeO₂ 挥发较多造成的. LC 涂层制备态以及在 1400℃ 热处理 240h 后的 XRD 图谱如图 4 所示. 制备态 LC 涂层与 LC 粉末相比 *d* 值较大, 这是由于涂层中 CeO₂ 的含量相对较少造成的. 另外, 制备态 LC 涂层的 XRD 衍射峰与 LC 粉末相比发生宽化现象, 这是由于等离子

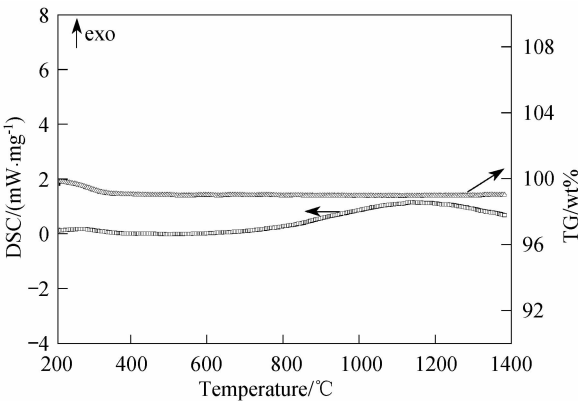


图 3 制备态 LC 涂层的 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curves of as-sprayed LC coating

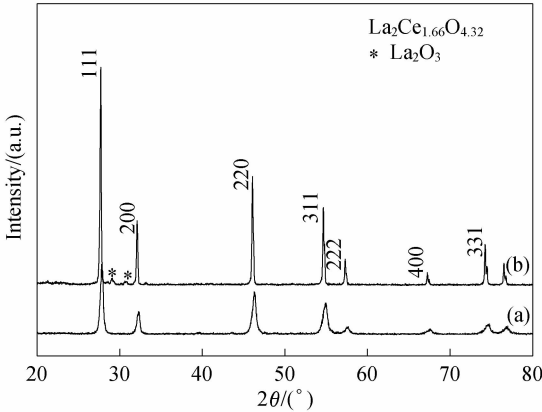


图 4 LC 涂层制备态(a)以及在 1400℃ 热处理 240h 后(b)的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of LC coating
(a) As-sprayed; (b) After heat-treatment at 1400℃ for 240h

喷涂的特点所致. 等离子体具有相当高的温度 (>10000℃), 加之喷涂过程中具有很高的冷却速度 (10⁶~10⁷℃/s), 所以在涂层中产生部分无定形相, 结晶度有所下降. 在等离子喷涂过程中, 由于 CeO₂ 的蒸汽压 (2.02×10³Pa, 2500℃) 比 La₂O₃ 的蒸汽压 (2.02 Pa, 2500℃) 高^[16], 所以 CeO₂ 的挥发量与 La₂O₃ 相比较多, 因此 LC 涂层中 CeO₂ 的含量与 LC 粉末相比较少. LC 涂层在 1400℃ 经过 240h 热处理后出现 La₂O₃ 的衍射峰, 表明涂层发生部分分解. 通常具有符合化学计量比的涂层具有较高的热稳定性^[17].

2.2 LC 块材的热物理性能

LC 块材的热物理性能如图 5 所示. 其中热导率 λ 通过以下公式计算所得.

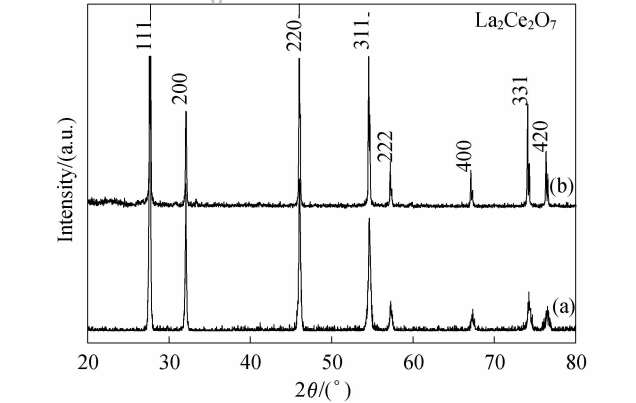


图 2 LC 粉末热处理前(a)以及在 1400℃ 热处理 384h 后(b)的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of LC powders before heat-treatment (a) and after heat-treatment at 1400℃ for 384h (b)

$$\lambda = D_{th}(T)C_p(T)\rho(T) \tag{1}$$

式中 λ 、 D_{th} 、 C_p 和 ρ 分别表示热导率、热扩散系数、比热和样品密度。在计算过程中由于热膨胀引起密度下降的因素也考虑在内,这可以提高计算的准确度。

LC 块材的比热和热导率在 700℃ 以下随着温度的升高而逐渐增大,在 700 ~ 1200℃ 温度范围内比热和热导率的数值变化不大。而 LC 块材的热扩散系数在整个测量温度范围内随着温度的升高而逐渐减小。在 1000℃ 时 LC 块材的热导率约为 0.51 W/(m·K),比相同温度下 YSZ 的热导率值(块材, 2.1 ~ 2.2 W/(m·K), 1000℃)^[18]降低了约 75%。促使 LC 块材热导率降低的原因可能有两个方面:一方面 La₂O₃ 溶解进入 CeO₂ 晶格后为了保持电中性,从而在 LC 中形成了氧空位;另一方面同时在晶格内形成了应变场。这两方面都能降低声子平均自由程,从而使得 LC 具有较低的热导率。

LC 块材及制备态涂层的热膨胀系数如图 6 所示。LC 涂层的热膨胀系数在 450 ~ 1100℃ 范围内介于 10 × 10⁻⁶ ~ 13 × 10⁻⁶ K⁻¹,与相应温度范围内的 YSZ^[18]相比较。LC 涂层的热膨胀系数在 500 ~ 850℃ 范围内与 LC 块材的热膨胀系数相近,但是当温度进一步升高,LC 涂层的热膨胀系数明显增大。这主要是由于 La₂O₃ 和 CeO₂ 的蒸汽压不同,造成涂层中 La/Ce 比与块材相比较,从而使得涂层中的氧空位浓度增加。值得注意的是在 1000℃ 以上涂层的热膨胀系数发生意外的下降,这可能是由于烧结现象造成的,因为在该温度范围内没有发生相转变。等离子喷涂热障涂层陶瓷层的烧结过程通常由两个独立的阶段组成。首先,早期的烧结发生在很短的时间内(<10h),主要表现为“板条状”晶粒间以及贯穿“板条状”晶粒微裂纹的愈合;后期的准静态烧结主要是促使孔的形状发生变化以及减小宏观大孔的体积。通常微裂纹的愈合在 900℃ 下就开始发生,而孔的变化

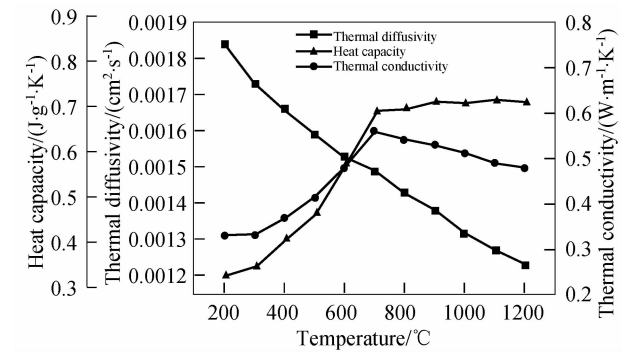


图 5 1600℃ 烧结 6h 后 LC 块材的热物理性能
Fig. 5 Thermophysical properties of bulk LC sintered at 1600°C for 6h

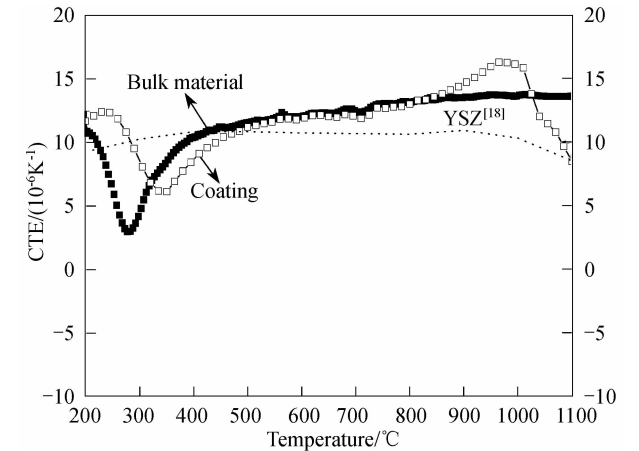


图 6 LC 块材及制备态涂层的热膨胀系数
Fig. 6 Coefficients of thermal expansion for bulk LC and LC coating as-sprayed

主要发生在 1200℃ 以上。至于 LC 块材及其涂层在 180℃ 以上的热膨胀系数下降现象可能是由于存在氧空位造成的^[13-14],不论在 LC 块材还是涂层中都存在大量的氧空位。晶体的热膨胀主要是由原子的振动强度和横向运动控制,在中等温度范围内,原子的横向运动可能与其振动强度接近甚至更强,从而造成晶体的热收缩。

2.3 LC 涂层的热循环性能

在 1100℃ 热循环条件下经 60 次热循环后 LC 涂层发生剥落,剥落后的涂层表面如图 7 所示。图 8(a) 和 8(b) 分别表示 LC 涂层制备态及失效后的截面形貌。热循环后涂层典型的失效形式是涂层在靠近粘结层的陶瓷层内部发生剥落,这主要是在热循环过程中由于陶瓷层与粘结层热膨胀不匹配产生的热应力引起的。同时可以观察到粘结层的内氧化现象,这一方面是由于粘结层的制备是采用大气等离子喷涂,另一方面是由于热循环造成的。另外,在粘结层表面形成了热生长氧化物(TGO)层,但是粘结层的氧化不是 LC 涂层失效的主要原因。图 9 表示 LC 涂层失效后形成的两个新表面的 XRD 图谱,从图中可以看出只有陶瓷层成分的衍射峰,说明涂层失效是发生在陶瓷层内部,而不是在陶瓷层与粘结层的界面处。另外在热循环失效后也没有发现 LC 涂层发生分解现象。LC 热障涂层与传统的 YSZ 热障涂层相比寿命较短,一个主要原因可能就是由于 LC 陶瓷层与粘结层的热膨胀系数不匹配造成的,特别是在低温段。如图 6 所示,在 200 ~ 400℃ 范围内 LC 的热膨胀系数出现一个突然下降现象,LC 的热膨胀系数甚至低于 YSZ 涂层的热膨胀系数,从而使得在降温过程中 LC 涂层的热应力明显升高。另外,等离子喷涂工艺参数同样对涂层的结构以及相应的热循环性能有明显的影

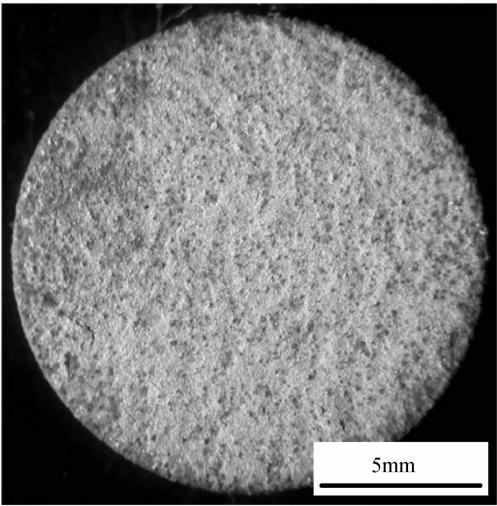


图 7 1100℃热循环 60 次 LC 涂层剥落的表面形貌
Fig. 7 Surface morphology of the splitted LC coating after 60 cycles at 1100℃

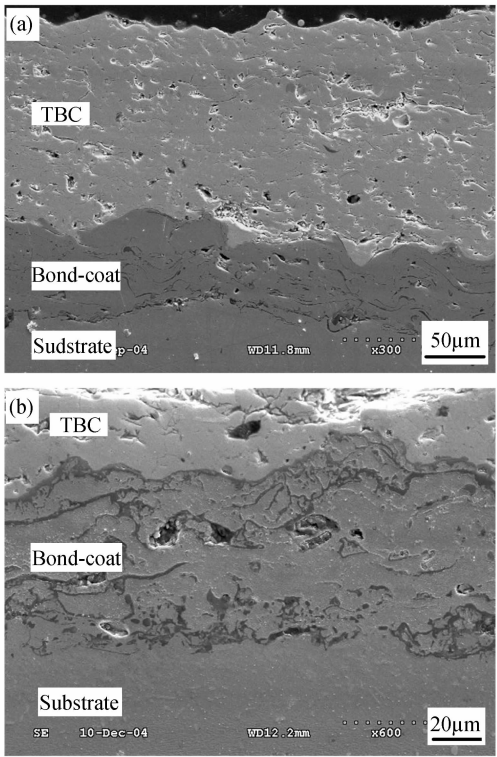


图 8 LC 涂层的截面形貌
Fig. 8 Micrographs of cross sections of the LC coatings
(a) As-sprayed; (b) After 60 cycles at 1100℃

图 10 表示制备态 LC 涂层的热膨胀性能. 从室温到 1250℃ 涂层发生轻微的烧结, 但是在 1250℃ 保温过程开始阶段涂层发生明显的烧结现象, 这是由于涂层具有较高的孔隙率造成的. 由于低烧结速率对于热障涂层的高温使用性能至关重要, 所以 LC 涂层的长期使用温度不应高于 1250℃.

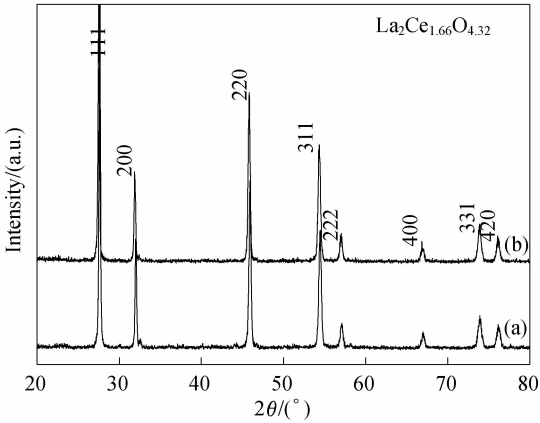


图 9 LC 涂层剥落后与基体相连部分的表面 (a) 以及与陶瓷层相连部分的表面 (b) 的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns on the surfaces of the splitted coating bonding with substrate part (a) and with ceramic topcoat part (b)

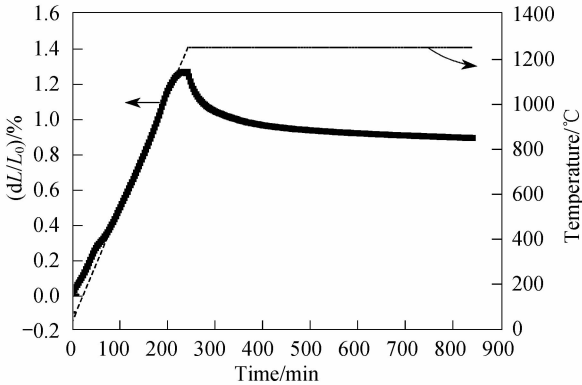


图 10 制备态 LC 涂层的热膨胀性能
Fig. 10 Dilatometric measurement of as-sprayed LC coating

3 结论

- 1) 使用 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 粉末制备了 LC 热障涂层, 由于热喷涂过程中 CeO_2 的挥发量较多使得 LC 涂层的实际成分为 $\text{La}_2\text{Ce}_{1.66}\text{O}_{4.32}$.
- 2) LC 粉末在室温到 1400℃ 范围内具有很高的热稳定性, 而 LC 涂层在 1400℃ 热处理 240h 后出现了 La_2O_3 的衍射峰, 表明 LC 涂层在长期热处理后发生了相分解.
- 3) LC 块材的热导率在 1000℃ 下约为 $0.51\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比 YSZ 块材的热导率降低了约 75%. LC 涂层的热膨胀系数在 450 ~ 1100℃ 范围内介于 $10 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 与相应温度范围内的 YSZ 相比较高.
- 4) 在 1100℃ 热循环条件下经过 60 次热循环后 LC 涂层在靠近粘结层的陶瓷层内部发生剥落. LC 涂层从室温到 1250℃ 时发生轻微的烧结, 但是在 1250℃ 保温过程开始阶段涂层发生明显的烧结现象,

所以 LC 涂层的长期使用温度不应高于 1250℃.

致谢 感谢中国科学院长春应用化学研究所曹学强研究员在实验过程中给与的帮助.

参考文献:

- [1] Milller R. *J. Therm. Spray Technol.*, 1997, **6**(1): 35-42.
- [2] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Sci.*, 2002, **296**(5566): 280-284.
- [3] Vassen R, Cao X, Tietz F, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(8): 2023-2028.
- [4] Stoever D, Pracht G, Lehmann H, *et al.* *J. Therm. Spray Technol.*, 2004, **13**(1): 76-83.
- [5] Dietrich M, Verlotski V, Vassen R, *et al.* *Mater. Sci. Eng. Technol.*, 2001, **32**(8): 669-672.
- [6] Mack D, Gross S, Vassen R, *et al.* *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, **15**(4): 652-656.
- [7] Friedrich C, Gadow R, Schirmer T. *J. Therm. Spray Technol.*, 2001, **10**(4): 592-598.
- [8] Gadow R, Lischka M. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **151-152**: 392-399.
- [9] Matsumoto K, Itoh Y, Kameda T. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2003, **4**(2): 153-158.
- [10] Singh J, Wolfe D, Miller R, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(6): 1975-1985.
- [11] Hirschfeld D, Liu D, Brown J. In the 4th International Symposium - On Ceramic Materials and Components for Engines, London: Elsevier Applied Science, 1992: 372-380.
- [12] Vassen R, Traeger F, Stoever D. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, **1**(4): 351-361.
- [13] Cao X, Meng J. *Rare Metals*, 2002, **21**(Suppl.): 110-113.
- [14] Cao X, Vassen R, Fischer W, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15**(17): 1438-1442.
- [15] Brisse F, Knop O. *Can. J. Chem.*, 1967, **45**(6): 609-615.
- [16] Schulz U, Saruhan Bilge, Fritscher Klaus, *et al.* *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2004, **1**(4): 302-315.
- [17] Ma W, Ma Y, Gong S, *et al.* *Key Eng. Mater.*, 2007, **336-338**: 1759-1761.
- [18] Sodeoka S, Suzuki M, Inoue T, *et al.* In Thermal spray: Practical Solutions for Engineering Problems, proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference, Cincinnati: ASM International, 1996: 295-301.