

文章编号:1673-9981(2017)04-0224-06

# 亚微米 Gd-Sc-YSZ 空心球粉常温电泳沉积于高温合金表面制备热障涂层

张智涛, 张 帅, 侯玉婷, 颜世宇, 沈少波

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

**摘 要:**以自制的粒度 0.3  $\mu\text{m}$  左右的 Gd-Sc-YSZ 化合物空心球陶瓷粉和 粒度 50  $\mu\text{m}$  左右的商业 YSZ 实心球陶瓷粉为原料,在乙酰丙酮溶液中于室温将两种陶瓷粉分别通过电泳沉积在直径 30 mm、厚 10mm 的 GH4169 高温合金材料圆柱体其中一个水平端面. 在电泳电压 180~210 V、电极间距 20 mm、电泳时间 5 min 的条件下,通过电泳沉积制得 Gd-Sc-YSZ 陶瓷涂层质量约为 0.1844 g,涂层平均厚度约为 0.211 mm. 在陶瓷涂层表面再涂覆一层 Si-Al-O 高温陶瓷胶,经干燥和低温烧结制得热障涂层. 用自制的涂层隔热测温装置,测试涂层的隔热性能. 在炉内热源温度为 1040  $^{\circ}\text{C}$  的条件下,用此测温装置测得 YSZ 和 Gd-Sc-YSZ 两个涂层的隔热温度分别为 102, 122  $^{\circ}\text{C}$ ,并且两种涂层的隔热温度都随外界热源温度的升高而增加.

**关键词:**Gd-Sc-YSZ 亚微米空心球颗粒;热障涂层;GH4169 高温合金;常温电泳沉积;热障涂层隔热温度测量

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

随着当今高推重比航空发动机的使用,发动机叶片的工作温度提高到 1600  $^{\circ}\text{C}$  以上<sup>[1-2]</sup>,而通常制造发动机叶片所用的镍基高温合金材料长期使用温度为 1000  $^{\circ}\text{C}$  左右<sup>[1,3]</sup>. 尽管先进的气膜冷却技术可以将发动机叶片的工作温度进一步提高近 400  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[3]</sup>,但仍需在叶片表面覆盖一隔热的陶瓷热障涂层(Thermal Barrier Coatings 简称 TBC)<sup>[1-3]</sup>. 传统的摩尔分数 3%~4%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (简称 YSZ)陶瓷热障涂层长期使用温度为 1100  $^{\circ}\text{C}$ ,温度再高会使涂层材料发生相变,导致材料体积变化,最终使涂层开裂失效<sup>[2,4]</sup>. 为避免相变,提高热障涂层的工作温度,人们研究在 YSZ 中添加一些稀土元素制成复合化合物<sup>[1-2]</sup>. 本研究是在 YSZ 陶瓷粉配方的基础上添加 Gd 和 Sc,制成粒径 0.3  $\mu\text{m}$  的 Gd-Sc-YSZ 空心球复合化合物陶瓷粉,合成方法见文献<sup>[5]</sup>. 目前,等离子体喷涂(Plasma Spraying 简称 PS)和电子束物

理气相沉积(Electron-Beam Physical Vapor Deposition 简称 EB-PVD)是最常使用的在高温合金表面制备陶瓷热障涂层的两类方法<sup>[3]</sup>. 用这些方法喷涂一次小样品,需要陶瓷粉原料 1 kg 以上,仅原料成本就要上万元,这对于筛选优化 Gd-Sc-YSZ 陶瓷粉的化学组成非常不便. 而使用电泳沉积法制备陶瓷热障涂层小样品一次只需要 1~2 g 陶瓷粉,这样大大节省了筛选原料的成本. 另外,我们制得的陶瓷粉粒度为 0.3  $\mu\text{m}$  左右,无法直接用于等离子体喷涂,须造粒制成 50  $\mu\text{m}$  左右的烧结颗粒. 有文献报道,如果用超细纳米陶瓷粉,通过等离子体喷涂技术制成的热障涂层比常规等离子体喷涂用的 50  $\mu\text{m}$  颗粒涂层性能好<sup>[6]</sup>. 本文用 0.3  $\mu\text{m}$  陶瓷粉通过电泳沉积法制备 Gd-Sc-YSZ 陶瓷涂层,目的是开发一种低成本评价亚微米级热障涂层材料隔热性能的新方法.

收稿日期:2017-10-28  
作者简介:张智涛(1993-),男,河北省唐山滦县人,硕士研究生.

以往人们评价高温合金陶瓷热障涂层的隔热性能是采用间接的方法,即采用公式 $\lambda=\alpha\rho C_p$ 测定陶瓷涂层的热导率 $\lambda$ (单位为 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ).其中 $\alpha$ 为热扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ ),一般采用激光脉冲法测得; $\rho$ 为涂层的密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ); $C_p$ 为涂层的等压比热容( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ ),需将涂层从高温合金表面剥离下来,用差示扫描量热法(DSC)测得.很显然,由不同仪器分3次测量所得的3次测量误差会累积起来,使总测量结果呈现较大的误差.尽管这种方法能比较出不同化学成分的陶瓷涂层隔热性能差别,但还是不能反映涂层的实际隔热温度.另外,涂层的隔热温度会随外界热源温度的变化而变化,这对涂层的实际应用非常重要,上述方法却无法获得这个信息.为解决以上难题,本文设计了一个实验装置直接测量上述高温合金热障涂层的实际隔热温度.此装置一次能同时测定1个没有涂层和1个有涂层的高温合金块背面温度,从两者的温度差值可直接获得涂层的隔热温度值.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

直径30 mm、厚10 mm的GH4169高温合金圆片;自制的Gd-Sc-YSZ复合化合物空心球陶瓷粉:粒度 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 左右, $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 摩尔分数分别为1.69%,3.38%,4.54%和90.3%;美国Metco的商业YSZ实心球陶瓷粉:粒度 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右;自制的Si-Al-O高温陶瓷胶:耐 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温.

电泳仪:北京大华无线电仪器厂生产的DH1724A-3型直流稳压电源( $0\sim 300\text{ V}$ , $0\sim 2\text{ A}$ ).

电泳池:负极为GH4169高温合金圆片,一面嵌入聚四氟乙烯块内的铜片负极上,另一面朝向对电极,朝向对电极的一面电泳沉积Gd-Sc-YSZ陶瓷粉.正极为直径30 mm、厚5 mm的石墨圆片,一面嵌入聚四氟乙烯块内的铜片正极上,另一面作为电泳阳极.

温度-时间记录仪(订制):可同时测量4个B型热电偶测得的温度随时间的变化; $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 高温箱式加热炉(洛阳纳维特炉业公司).

### 1.2 Gd-Sc-YSZ 热障涂层的制备

首先用粒度240,400,800号碳化硅砂纸打磨GH4169高温合金圆片至其表面无明显划痕,然后

将试样放入乙醇溶液中超声清洗5 min,在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干备用.将Gd-Sc-YSZ陶瓷粉或YSZ陶瓷粉置于乙酰丙酮分散剂中,超声搅拌10 min后加入一定量的固体碘,继续搅拌3 h后开始电泳沉积.在乙酰丙酮中加入少量 $\text{I}_2$ ,二者会发生如下反应<sup>[7]</sup>: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3+2\text{I}_2\longrightarrow\text{ICH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{I}+2\text{H}^++2\text{I}^-$ ,反应产生的 $\text{H}^+$ 被颗粒吸附,使陶瓷粉带正电荷.带正电的陶瓷粉在负极电泳沉积可得到陶瓷涂层,然后将该陶瓷涂层样品在室温干燥12 h.为提高涂层的粘结强度,在陶瓷涂层表面再涂覆0.500 g 泥浆状Si-Al-O高温陶瓷胶,经干燥和低温烧结处理后得到热障涂层.

### 1.3 Gd-Sc-YSZ 热障涂层隔热性能测试

在一长方体形的氧化铝耐火砖上钻3个间距30 mm的孔洞,然后在3个孔洞内分别放入直径30 mm高温合金圆柱体样品.这3个样品的其中一水平端面分别有YSZ涂层、Gd-Sc-YSZ涂层及没有涂层.将装好样品的氧化铝耐火砖置于箱式加热炉内,注意将3个高温合金样品有涂层的端面朝向炉内热源,而3个样品背向热源的一端中心都有一个小钻孔,以插入B型热电偶金属探头.将3个热电偶的另一端和同一台温度-时间记录仪相连.炉内温度由室温在300 min内程序升温至 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ ,并保温3 h,然后降至室温.这样可得到3个样品的热电偶测量温度随时间的变化情况.通过和没有涂层的高温合金样品测量温度进行比较,获得有涂层的样品隔热温度.

## 2 试验结果与分析

### 2.1 Gd-Sc-YSZ 热障涂层表征

图1为高温合金块沉积Gd-Sc-YSZ陶瓷粉前后的照片.图1(a)显示,电泳沉积前GH4169高温合金圆片样品表面平整、光滑.图1(b)显示,沉积Gd-Sc-YSZ陶瓷粉后涂层表面基本是平坦的,但有微小的坑.

图2为高温合金块在电泳沉积Gd-Sc-YSZ陶瓷粉后样品表面的XRD图谱.图2显示,涂层表面主要物相为 $\text{Zr}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ (PDF 01-082-1242)和 $\text{ZrO}_2$ (PDF 00-007-0343).由此可确定陶瓷粉末已电泳沉积到高温合金表面.

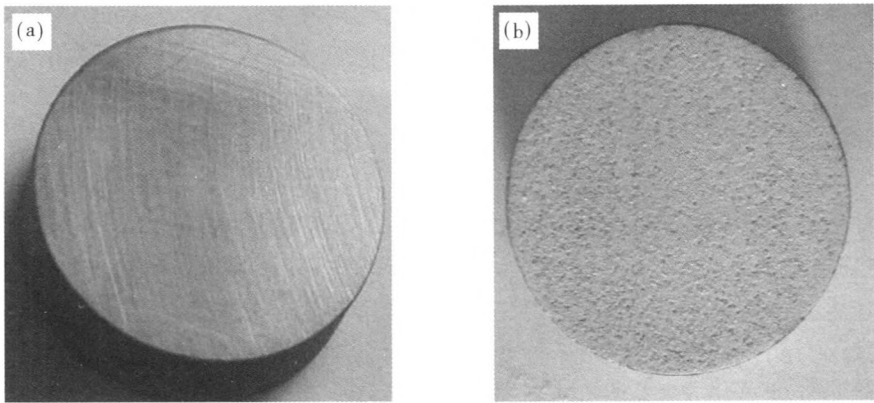


图 1 高温合金块在电泳沉积 Gd-Sc-YSZ 陶瓷粉前(a)和后(b)的照片

Fig. 1 Photo of superalloy cylinder before (a) and after (b) electrophoretic deposition of ceramic powder of Gd-Sc-YSZ

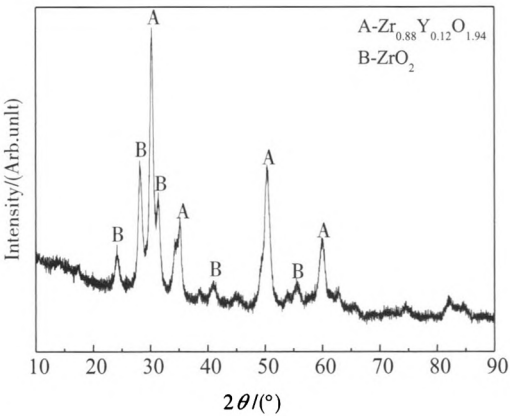


图 2 高温合金块电泳沉积 Gd-Sc-YSZ 陶瓷粉后样品表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of superalloy cylinder surface coated with ceramic powder of Gd-Sc-YSZ by electrophoretic deposition

2.2 电泳电压的影响

在电泳时间 5 min、电极间距 20 mm 的条件下，电泳电压对 Gd-Sc-YSZ 热障涂层质量和平均厚度的影响，如图 3 所示。由图 3 可知，当电泳电压低于 210 V 时，涂层质量随电泳电压增加而增大；在电泳电压为 210 V 时涂层质量达到最大值 0.1844 g；电泳电压继续增加，涂层质量反而减小。涂层平均厚度在电泳电压低于 180 V 时随电泳电压增加而增大，在 180~210 V 达到一平台值，电压再增加，涂层厚度反而减小。因此，优化的电泳电压为 180~210 V。

2.3 电极间距的影响

在电泳电压 210 V、电泳时间 5 min 的条件下，电极间距对 Gd-Sc-YSZ 热障涂层质量和平均厚度的影响，如图 4 所示。由图 4 可知，当电极间距小于

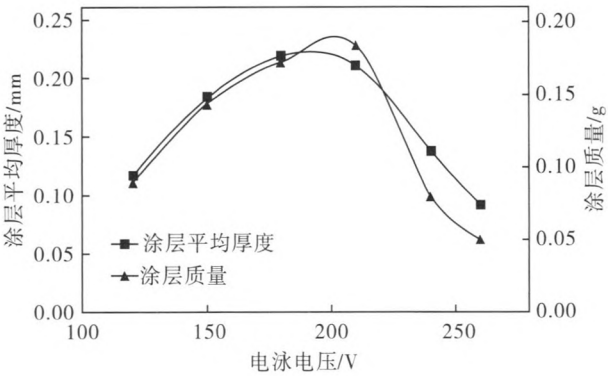


图 3 电泳电压对 Gd-Sc-YSZ 涂层平均厚度和质量的影响

Fig. 3 Effect of electrophoretic voltage on both average thickness and weight of the Gd-Sc-YSZ coating

20 mm 时，涂层质量和平均厚度随电极间距增加而增大，在电极间距为 20 mm 时达到最大值；电极间距继续增加，涂层质量和平均厚度反而下降。因此，优化的电极间距为 20 mm。

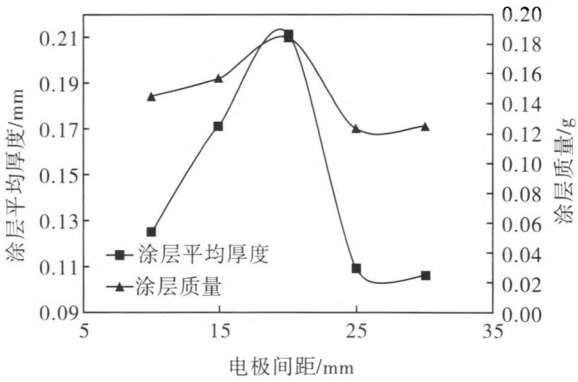


图 4 电极间距对 Gd-Sc-YSZ 涂层平均厚度和质量的影响

Fig. 4 Effect of electrode spacing on both average thickness and weight of the Gd-Sc-YSZ coating

2.4 电泳时间的影响

在电泳电压 210 V、电极间距 20 mm 的条件下,电泳时间对 Gd-Sc-YSZ 热障涂层质量和平均厚度的影响,如图 5 所示. 由图 5 可知,当电泳时间少于 5 min 时,涂层质量和平均厚度随电泳时间增加而增大;在电泳 5 min 时涂层质量和厚度达到最大值;电泳时间再长,涂层质量和平均厚度反而降低. 因此,合适的电泳时间为 5 min.

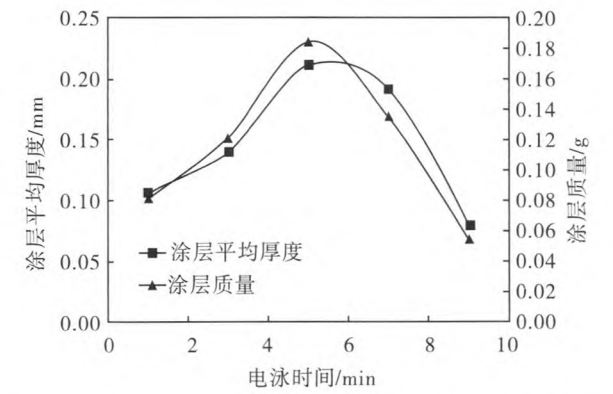


图 5 电泳时间对 Gd-Sc-YSZ 涂层平均厚度和质量的影响  
Fig. 5 Effect of electrophoretic time on both average thickness and weight of the Gd-Sc-YSZ coating

综上所述,在 GH4169 高温合金上电泳沉积 Gd-Sc-YSZ 陶瓷粉的优化条件为:电压 180~210 V,电极间距 20 mm,电泳时间 5 min. 在此条件下,制得的涂层质量约为 0.1844 g,涂层平均厚度约为 0.211 mm.

2.5 涂层的隔热性能

无涂层、有 YSZ 涂层及有 Gd-Sc-YSZ 涂层 3 个样品的测量温度随加热时间变化的情况,如图 6 所示. 由图 6 可知,在 100~300 min 内 3 个样品的温度随时间线性增加. 这是由于本实验使用的 B 型热电偶无法测量低于 218 °C 样品温度. 在 300 min 后,当炉内温度保持 1040 °C 时,3 个样品的温度也随之保持恒定值,这时无涂层、有 YSZ 涂层及有 Gd-Sc-YSZ 涂层 3 个样品的温度分别为 903,801,781 °C 左右. 正是有热障涂层的存在,使有涂层的样品温度比无涂层的样品温度低,并且在 3 h 内它们之间的温差保持不变,这说明用本实验方法测得的隔热温度是可靠的. 有 YSZ 涂层样品和有 Gd-Sc-YSZ 涂层样品的隔热温度分别为 102,122 °C. 本试验研制的 Gd-Sc-YSZ 涂层隔热温度比传统的 YSZ 涂层隔

热温度高 20 °C,说明 Gd 和 Sc 的混合加入有利于 YSZ 材料隔热温度的提高,但究竟是 Gd 起作用还是 Sc 起作用还是两者的协同起作用有待进一步研究.

值得注意的是,通过对比两种涂层样品的隔热温度测试曲线,发现随外界温度(升温时间)升高两条曲线的温差越来越大,可知两种涂层的隔热温度都随外界热源温度的增加而增加,这个现象前人很少报道. 如果这个结果可外推的话,就意味着外热源为 1600 °C 时, Gd-Sc-YSZ 涂层的隔热温度将有可能达到 200 °C 左右. 当然这些有待进一步实验研究和验证.

Gd-Sc-YSZ 涂层和 YSZ 涂层受热前的表面形貌分别如图 7(a)和图 8(a)所示. 图 7(a)和图 8(a)显示,两个涂层表面致密. 在 1040 °C 保温 3 h 并冷却到室温后, Gd-Sc-YSZ 涂层和 YSZ 涂层的表面形貌分别如图 7(b)和图 8(b)所示. 图 7(b)和图 8(b)显示,两个涂层高温受热后均无开裂,尤其 Gd-Sc-YSZ 涂层表面受热前后几乎没有变化;YSZ 涂层表面有颗粒状物质出现,说明该涂层表面变得疏松.

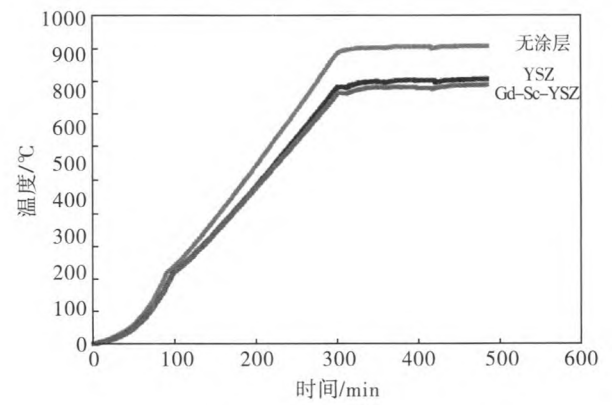


图 6 高温合金样品测量温度随时间变化  
Fig. 6 Variation of the temperatures of superalloy samples with time

3 结 论

(1)以粒度 0.3 μm 左右的 Gd-Sc-YSZ 陶瓷粉和粒度 50 μm 左右的 YSZ 陶瓷粉为原料,分别通过电泳沉积在两个 GH4169 高温合金圆柱体其中一个水平端面,然后再涂覆 Si-Al-O 高温粘接剂,经干燥和烧结处理可制得 Gd-Sc-YSZ 和 YSZ 热障涂层.

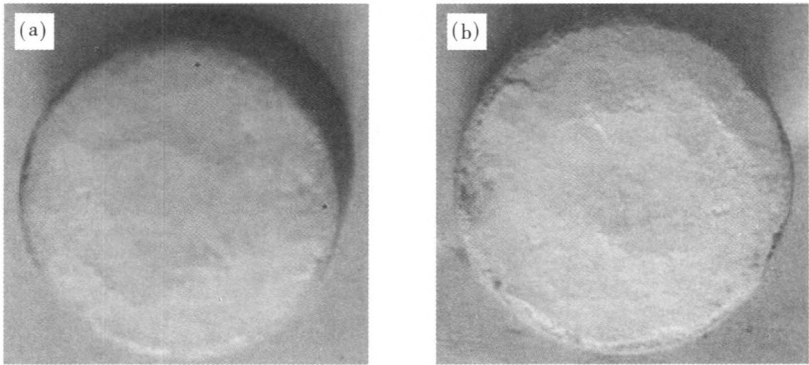


图 7 Gd-Sc-YSZ 涂层样品测隔热温度前(a)后(b)的照片  
Fig. 7 Photos of the sample with Gd-Sc-YSZ coating before (a) and after (b) measuring insulation temperature

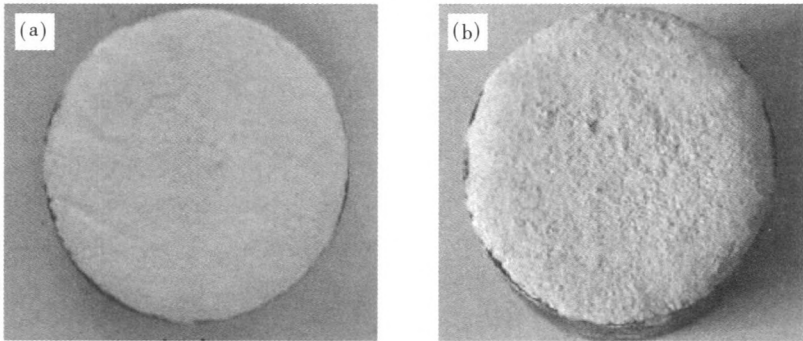


图 8 YSZ 涂层样品测隔热温度(a)前(b)后的照片  
Fig. 8 Photos of the sample with YSZ coating (a) before and (b) after measuring insulation temperature

(2)电泳沉积的优化条件为:电泳电压 180~210 V,电极间距 20 mm,电泳时间 5 min;在此条件下,制得的 Gd-Sc-YSZ 涂层质量约为 0.1844 g,涂层平均厚度约为 0.211 mm.

(3)在炉内热源温度为 1040 ℃的条件下,YSZ 和 Gd-Sc-YSZ 两个涂层的隔热温度分别为 102 ℃和 122 ℃;两种涂层的隔热温度都随外界热源温度的升高而增加.

参考文献:

[1] 郭洪波,宫声凯,徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展,2009,28(9-10):18-26.  
[2] 郑蕾,郭洪波,郭磊,等. 新一代超高温热障涂层研究

[J]. 航空材料学报,2012,32(6):14-24.  
[3] 朱晨,于建海,郭亚飞,等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. 表面技术,2016,45(1):13-19.  
[4] 牟仁德,陆峰,何利民,等. 热障涂层技术在航空发动机上的应用与发展[J]. 热喷涂技术,2009,1(1):53-58.  
[5] 郭金磊,沈少波,赵颖石,等. 水热法制备 ZrO<sub>2</sub> 空心球的实验研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2017,45(2):55-59.  
[6] 张小锋,周克崧,刘敏,等. 镀铝表面改性 7YSZ 纳米热障涂层热震性能分析[J]. 无机材料学报,2017,32(9):973-979.  
[7] LI C L, WANG W, TAN S L, et al. Bond strength and oxidation resistance of YSZ/(Ni, Al) composite coatings [J]. Surface Engineering, 2014, 30(9): 619-623.

## Electrophoretic deposition of submicron hollow sphere particles of Gd-Sc-YSZ at room temperature on the surface of superalloy preparation of thermal barrier coating

ZHANG Zhitao, ZHANG Shuai, HOU Yuting, YAN Shiyu, SHEN Shaobo

*School of Metallurgical and Ecological Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China*

**Abstract:** The self-made ceramic powder composed of Gd-Sc-YSZ compound of hollow spherical particles with particle size of about  $0.3\mu\text{m}$  and one commercial YSZ ceramic powder of solid spherical particles with particle size of about  $50\mu\text{m}$  were used as raw materials in this work. Each of the two ceramic powders was electrophoresed and deposited at one horizontal end of one GH4169 superalloy cylinder at room temperature in an acetylacetone solution. The GH4169 superalloy cylinder had a diameter of 30mm and a thickness of 10mm. It was found that the optimum conditions for the electrophoretic deposition were as follows. The electrophoresis voltage was 180-210V, the electrode spacing was 20mm, and the electrophoretic time was 5 min. The coating mass was about 0.1844 g and the average thickness of the coating was about 0.211 mm under the electrophoretic deposition. Then, a fixed amount of 0.5000 g of slurry of Si-Al-O ceramic binder was applied to above each coating surface. The coating thus obtained was dried and sintered at low temperature to obtain a thermal barrier coating. A device for measuring the insulation temperature of the thermal barrier coating was self-made. It was measured with the device that the insulation temperatures of the two coatings of YSZ and Gd-Sc-YSZ were  $102^{\circ}\text{C}$  and  $122^{\circ}\text{C}$ , respectively, at an external source temperature of  $1040^{\circ}\text{C}$ . It was also found that the insulation temperatures for both thermal barrier coatings increased with increasing external source temperature.

**Key words:** submicron hollow sphere particles of Gd-Sc-YSZ; thermal barrier coating; superalloy of GH4169; electrophoretic deposition at room temperature; measurement of insulation temperature of thermal barrier coating