

面向氢燃气轮机的8YSZ热障涂层氢致表面缺陷演化与相变

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42698.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

面向氢燃气轮机的8YSZ热障涂层氢致表面缺陷演化与相变。近日，上海大学材料科学与工程学院李谦教授团队联合辽宁材料实验室王京阳教授团队，面向氢燃气轮机高温、高压及强还原性服役环境，系统研究了氢作用下8 wt.%氧化钇稳定氧化锆（8YSZ）的表面缺陷演化、微观结构退化与相稳定性。研究团队以8YSZ粉末作为放大氢-表面相互作用的代理模型，在673 K、5 MPa高压氢环境中开展了最长192 h的暴露实验，并结合氢吸收动力学、SEM、XPS、原位FTIR、EPR、XRD、DSC及密度泛函理论（DFT）计算，揭示了8YSZ颗粒表面氢吸附、表面羟基化和氧空位形成的微观结构演化机理。结果表明，高压氢可引起8YSZ近表面 Zr^{4+} 向 Zr^{3+} 的部分还原，促进羟基物种与氧空位相关缺陷持续累积，并导致颗粒表面粗化及颗粒颈部微孔形成。经过192 h氢暴露后，氧空位相关的电子顺磁共振（EPR）信号较未处理样品增强46.2%，证实了氢对8YSZ表面缺陷的显著影响。

研究团队进一步揭示了氧空位累积与8YSZ相变之间的内在联系。XRD及Rietveld精修结果显示，随着氢暴露时间延长，8YSZ逐步由亚稳四方相（ t' ）向立方相（c）转变，192 h后立方相含量达到10.6 wt.%，并与氧空位相关EPR信号的持续增强呈现明显关联。DFT计算进一步表明，Y掺杂邻近位点能够显著稳定表面羟基化中间体，促进氢解离吸附—表面羟基化—脱水—氧空位形成的缺陷演化过程。上述结果表明，氢诱导的氧空位积累可能削弱8YSZ的四方相稳定性，进而降低热障涂层的裂纹尖端屏蔽能力和损伤容限。该研究揭示了燃氢环境下8YSZ潜在的氢致退化机制，为开发兼具抗氢渗透、抗氧空位累积和高相稳定性的下一代热障涂层提供了重要理论依据。

图1展示了用于考察8YSZ氢吸收行为、缺陷演化及相稳定性的三类实验装置与处理条件。首先，采用高压Sieverts氢吸收系统测量8YSZ在不同温度下的吸氢动力学，并在673 K、5 MPa纯 H_2 环境中分别进行48、96和192 h的长期暴露，以研究高氢化学势下表面反应与缺陷的时间累积效应。其次，利用高温管式炉在873 K、常压流动5% H_2/Ar 气氛中处理样品，并设置673 K空气中保温192 h的热处理对照，用于区分氢作用与单纯热效应。进一步采用金刚石压砧，在约1.8 GPa氢压下对8YSZ进行30 d处理，随后在保持高压氢环境的条件下激光加热至约1473 K，并通过原位Raman光谱和XRD监测其结构变化。上述多尺度实验设计覆盖了不同温度、氢压力和暴露时间，有助于系统辨析温度、氢化学势及处理时间对8YSZ缺陷形成和相演化的影响。

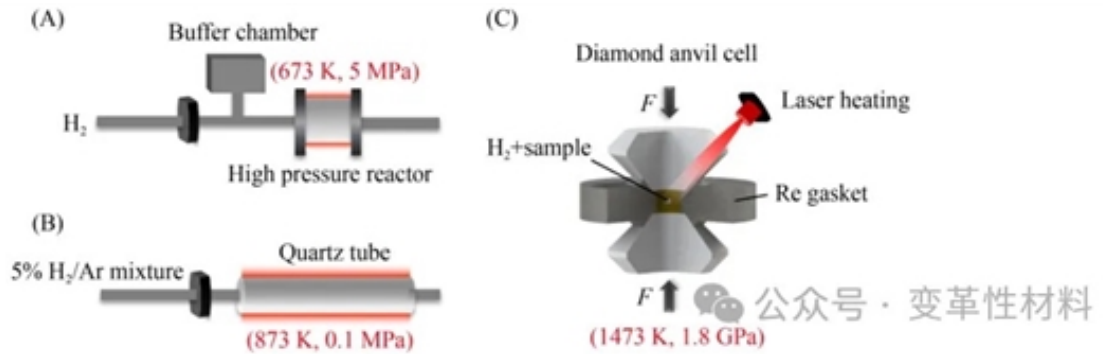


图1. 氢暴露实验装置示意图：(A) 高压氢吸附/脱附系统；(B) 高温管式炉；(C) 金刚石压砧。

图2展示了8YSZ在不同温度、5 MPa氢压条件下的吸氢动力学及其传质行为。结果表明，8YSZ与氢的相互作用具有显著的温度依赖性：298 K时吸氢量几乎可以忽略；温度升至473 K后，吸氢量增加至约0.03 wt.%；在673 K时进一步提高至约0.15 wt.%。这说明升高温度能够显著增强氢在8YSZ表面的吸附与反应活性，并促进氢相关物种向缺陷富集区域迁移。研究团队采用多种动力学模型对673 K下的吸氢数据进行拟合，其中Weber-Morris模型具有最高的相关系数 ($R^2=0.992$)，表明氢传质过程是8YSZ吸氢行为的控速环节。该过程可能涉及氢相关物种在颗粒间隙、孔隙及表面缺陷富集区中的迁移或再分布，但仅依据动力学拟合结果，尚不能证明氢已在8YSZ晶格内部发生体扩散。

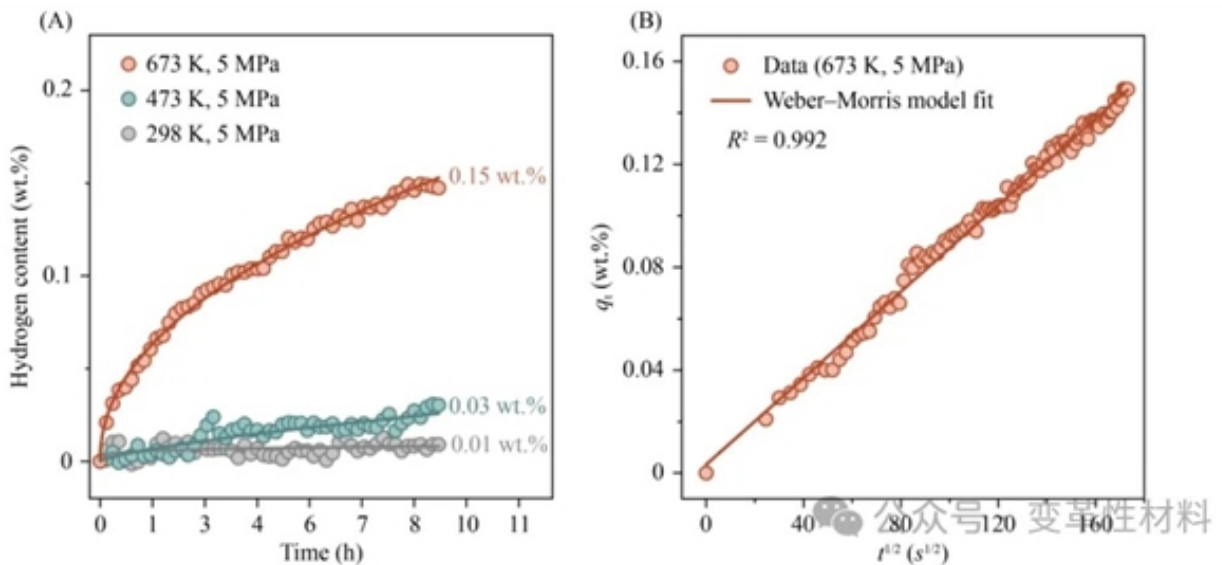


图2. (A) 8YSZ在5 MPa氢压及298、473和673 K条件下的吸氢动力学曲线；(B) 673 K、5 MPa条件下吸氢动力学的Weber-Morris拟合图。

图3展示了不同处理条件下8YSZ粉末的宏观颜色变化与表面微观结构演化。未处理粉末呈白色，随着高压氢暴露时间延长，粉末颜色逐渐由白色转变为灰色乃至黄色；相比之下，空气热处理样品未出现明显颜色变化。该现象与还原环境下缺氧非化学计量氧化锆中氧空位相关色心的形成相符，可作为氢诱导还原及缺陷生成的定性证据。SEM观察进一步表明，未处理8YSZ颗粒表面由细小且均匀分布的初级颗粒组成，整体致密、平滑；经过氢处理后，粉末的球形轮廓基本保持不变，但表面初级颗粒逐渐粗化并发生团聚，颗粒边界及颈部区域的孔隙明显增多。空气中673 K处理192 h的样品则未表现出显著微观结构变化，说明所观察到的表面粗化和孔隙演化并非由热

处理单独引起，而更可能与氢参与的表面反应及缺陷累积有关。

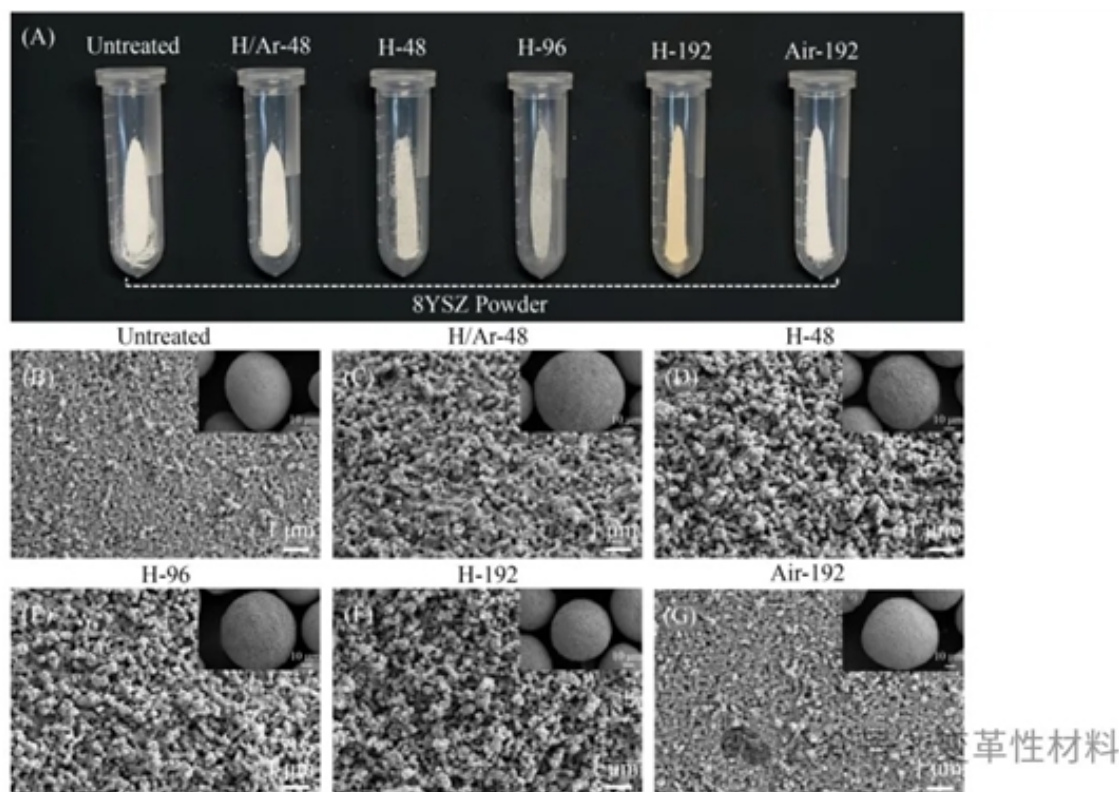


图3. 不同处理条件下8YSZ粉末的宏观形貌与表面微观结构。(A) 样品宏观照片；(B-G) 各处理条件下粉末的SEM图像。前缀H/Ar、H和Air分别表示在H₂/Ar混合气、高压H₂和空气中的处理，后缀数字表示处理时间（h）。

图4展示了不同处理条件下8YSZ近表面元素价态与氧化学环境的演化。Y 3d高分辨XPS谱始终呈现清晰的Y³⁺双峰，未观察到明显峰位偏移或峰形展宽，表明实验条件下Y的表面化学状态基本保持稳定。相比之下，氢处理样品的Zr 3d谱逐渐展宽，并可分解出位于较低结合能处的Zr³⁺组分，说明近表面Zr⁴⁺发生了部分还原。在673 K、5 MPa纯H₂条件下，Zr³⁺的相对含量随处理时间由48 h延长至96和192 h而持续增加，表明氢诱导的表面还原程度逐步增强。O 1s谱进一步显示，氢处理后缺陷相关氧组分（O_{def}）的相对比例总体增加，而晶格氧（O_{lat}）比例相应下降，反映出表面氧配位环境发生重构。需要指出的是，O_{def}能区可能同时包含表面羟基和氧空位邻近氧环境的贡献，因此不能仅依据XPS结果将其直接归属于氧空位，还需结合原位红外光谱（FTIR）与EPR进行交叉验证。

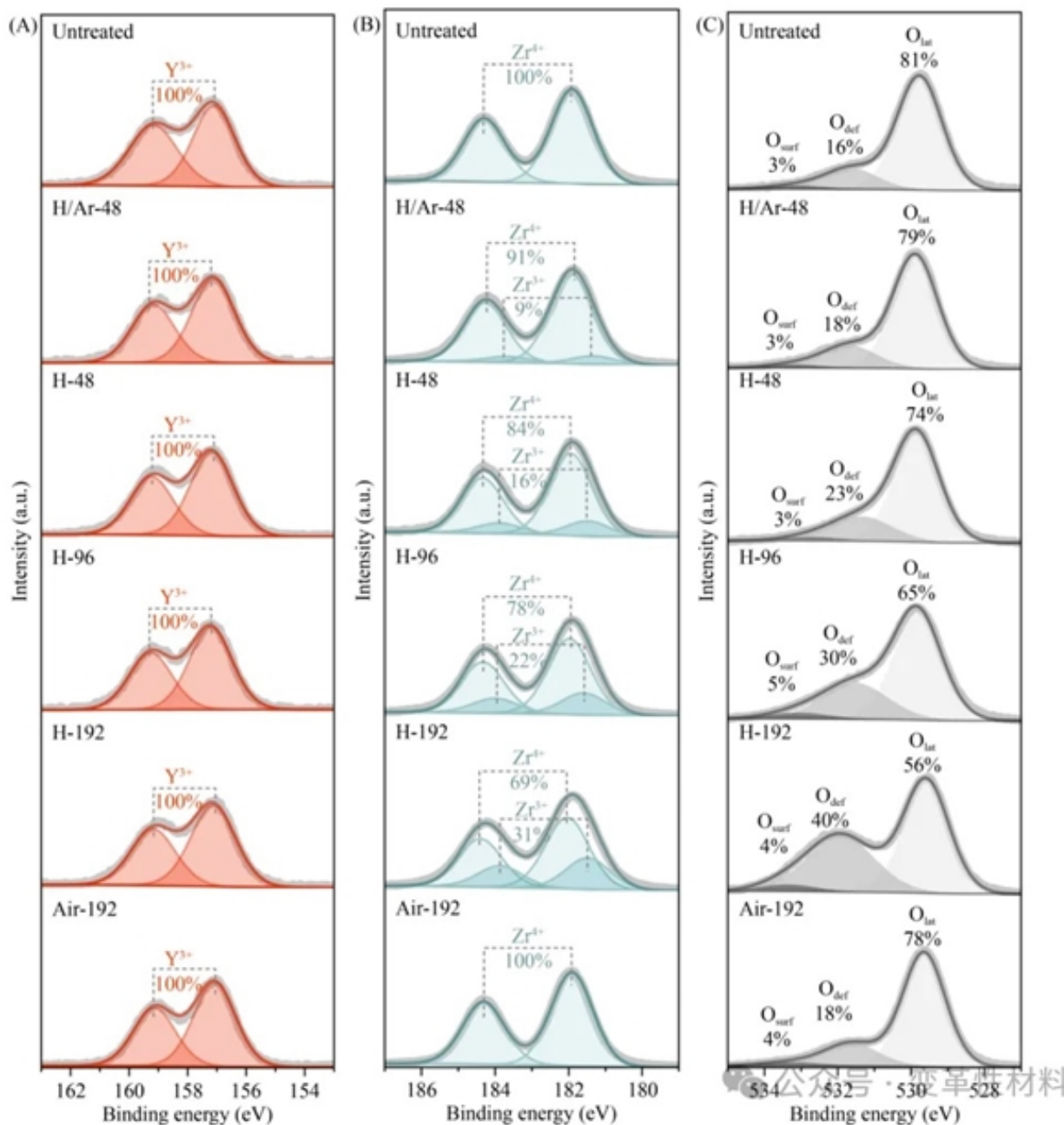


图4. 不同处理条件下8YSZ的高分辨XPS谱：(A) Y 3d谱；(B) Zr 3d谱；(C) O 1s谱。

图5展示了8YSZ在流动5% H₂/Ar气氛中升温 and 降温过程的原位FTIR谱，用于实时追踪表面含氢物种的生成与演化。随着温度升高，3600 cm⁻¹以下由吸附水及弱氢键物种产生的宽吸收带逐渐减弱，表明这些物种持续脱附；冷却至473 K以下后，该宽峰部分恢复，说明表面仍具有一定的水相关物种再吸附能力。在3600 – 3800 cm⁻¹范围内可分辨出明显的羟基伸缩振动信号，其中约3738 cm⁻¹处的峰可暂归属于双桥羟基，3684和3630 cm⁻¹附近的峰则与三桥羟基相符。值得注意的是，3630 cm⁻¹处的低频三桥羟基峰在温度升至773 K以上后几乎消失，说明该类羟基在加热过程中优先发生脱除或转化。羟基信号在氢气引入后的出现及其随温度发生的规律性变化表明，氢与8YSZ之间并非简单的弱物理吸附，而是会参与表面羟基化及后续的脱水和缺陷演化过程。

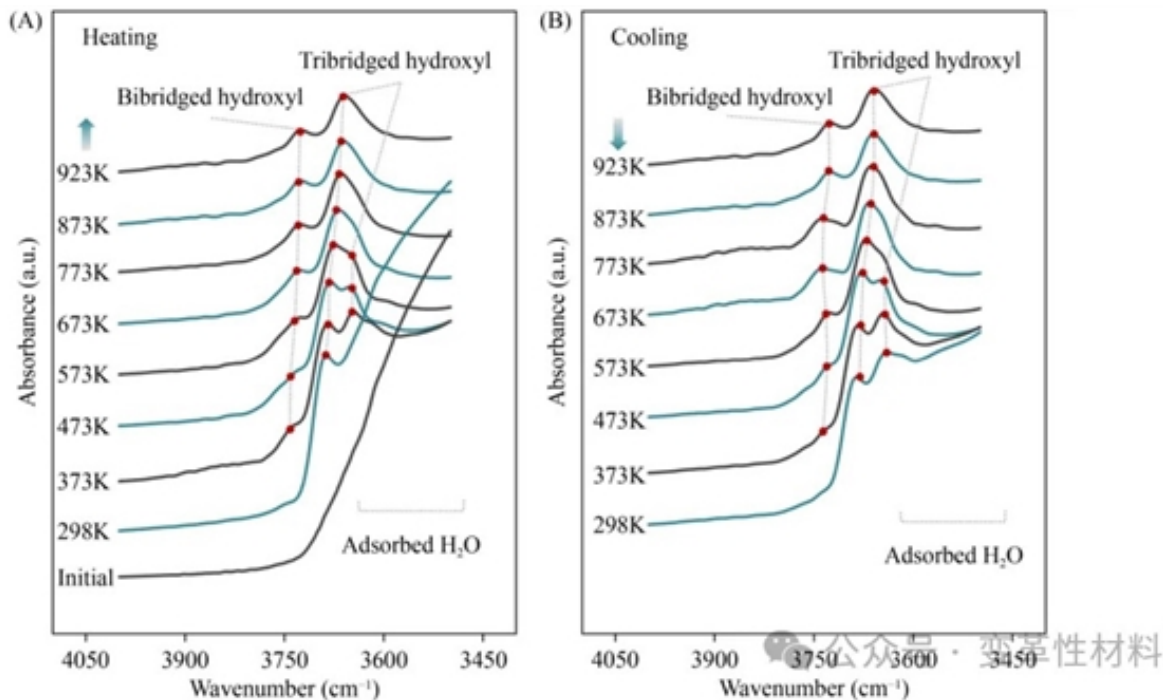


图5. 8YSZ在流动5% H₂/Ar气氛中的原位FTIR谱：(A) 从298 K升温至923 K的过程；(B) 从923 K降温至298 K的过程。

图6展示了不同处理条件下8YSZ的物相组成、高温热响应及氧空位相关缺陷信号，揭示了缺陷累积与相变之间的时间关联。XRD及Rietveld精修结果表明，未处理样品以亚稳四方相 (t') 为主，未检测到立方相；在673 K、5 MPa高压氢环境中处理48、96和192 h后，立方相含量依次增加至0.2、2.7和10.6 wt.%，而空气中处理192 h的样品仍未出现立方相，说明 $t' \rightarrow c$ 相变主要由高压氢环境驱动，而非单纯的长时间热暴露。EPR测试显示，所有样品在 $g \approx 2.002$ 处均出现氧空位相关顺磁缺陷信号，其强度随氢处理时间延长而持续增加；与未处理样品相比，96和192 h样品的相对积分强度分别提高约27.9%和46.2%。48 h时缺陷信号虽已增强，但立方相特征仍不明显，表明氢诱导的 $t' \rightarrow c$ 相变可能需要氧空位累积达到一定阈值，而非与缺陷浓度呈简单线性关系。DSC结果进一步显示，长期氢处理显著改变了8YSZ的高温热响应；但由于相关热效应可能同时受到烧结致密化、缺陷演化及相变等过程影响，因此该结果主要作为结构变化的辅助证据，不能单独用于判定具体相变事件。

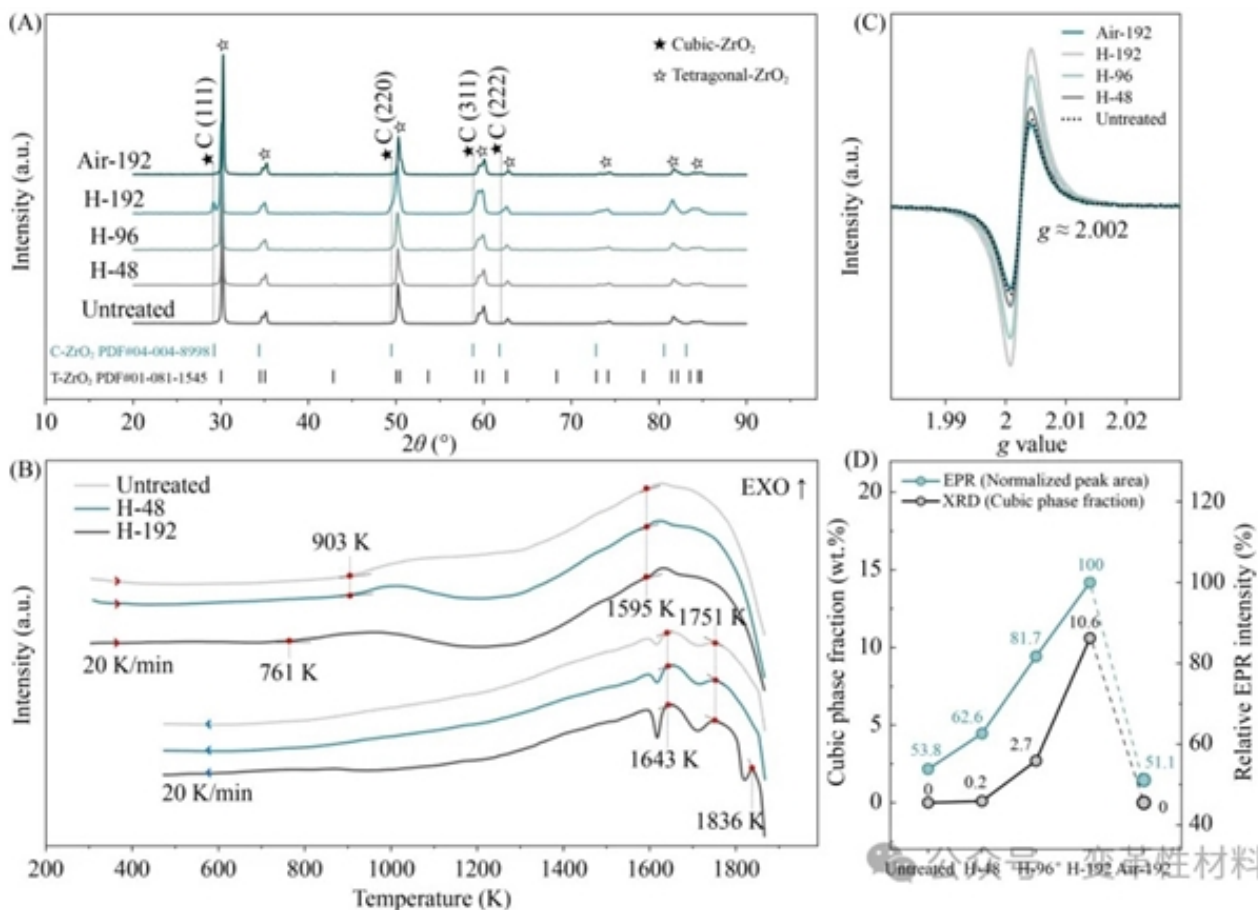


图6. 不同处理条件下8YSZ粉末的表征结果：(A) XRD图谱；(B) DSC升温和降温曲线；(C) X波段EPR谱；(D) 立方相含量与归一化EPR强度。

图7展示了通过DFT计算研究Y掺杂对8YSZ表面羟基化及氧空位形成路径的调控作用。研究以 t' -ZrO₂(101)表面为模型，比较了远离Y掺杂原子的位点与Y邻近位点上羟基对形成和后续脱水反应的能量变化。计算结果表明，在远离Y的表面位点，羟基对的形成总体为吸热过程；而在Y邻近位点，该过程转变为放热，平均羟基化能 ΔE_I 约为-1.51 eV，说明Y掺杂能够显著稳定表面羟基化中间体，并促进氢活化及羟基物种的积累。相比之下，羟基脱水并形成氧空位的局部能量代价在Y邻近位点反而更高，其平均 ΔE_{II} 约为1.33 eV，而远离Y的位点约为0.96 eV。这表明Y掺杂并非直接降低相邻位置氧空位的瞬时形成能，而是通过稳定羟基化中间体、提高表面羟基覆盖度，增加长期氢暴露过程中发生脱水反应和氧空位生成的总体概率，从而促进氢致缺陷的持续演化。

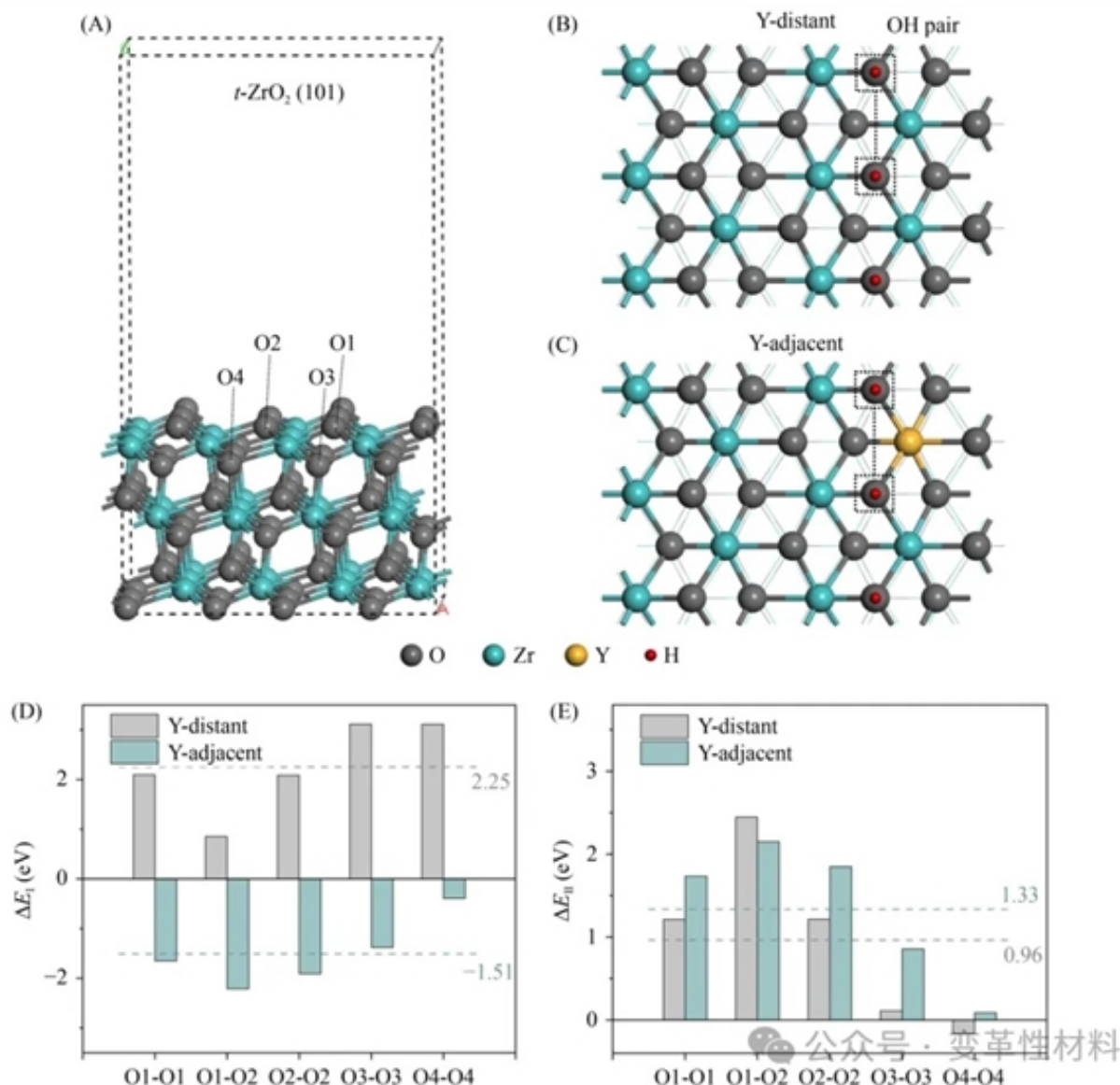


图7. t-ZrO₂(101)表面氢吸附与缺陷形成的DFT计算结果。(A) t-ZrO₂(101)表面平板模型，展示不同的表面O位点（O1-O4）；(B) 远离Y位点处OH对的吸附构型；(C) Y掺杂原子邻近位点（Y邻近位点）处OH对的吸附构型；(D) 不同O1-O4位点组合中OH对的吸附能（ ΔE_1 ）计算结果；(E) Y远端与Y邻近位点通过脱水形成空位的还原能（ ΔE_{II} ）计算结果。

图8展示了氢诱导8YSZ表面形成氧空位的连续反应机制。综合XPS、原位FTIR、EPR及DFT计算结果，研究团队认为，H₂首先吸附于8YSZ表面的活性位点，随后发生解离并与表面晶格氧结合，形成OH相关物种。生成的羟基并非稳定不变的终态吸附物，而会在温度和还原性气氛作用下进一步重排与脱水，使表面晶格氧以H₂O的形式脱离，并在原有氧位置留下氧空位。随着氢暴露时间延长，这一吸附—解离—羟基化—脱水过程不断循环，推动氧空位在近表面区域持续累积。该机制能够同时解释氢处理后Zr⁴⁺向Zr³⁺的部分还原、表面羟基信号的动态变化以及氧空位相关EPR信号的增强，说明氢与8YSZ之间的作用并非简单的分子物理吸附，而是伴随表面化学重构和晶格氧脱除的缺陷演化过程。

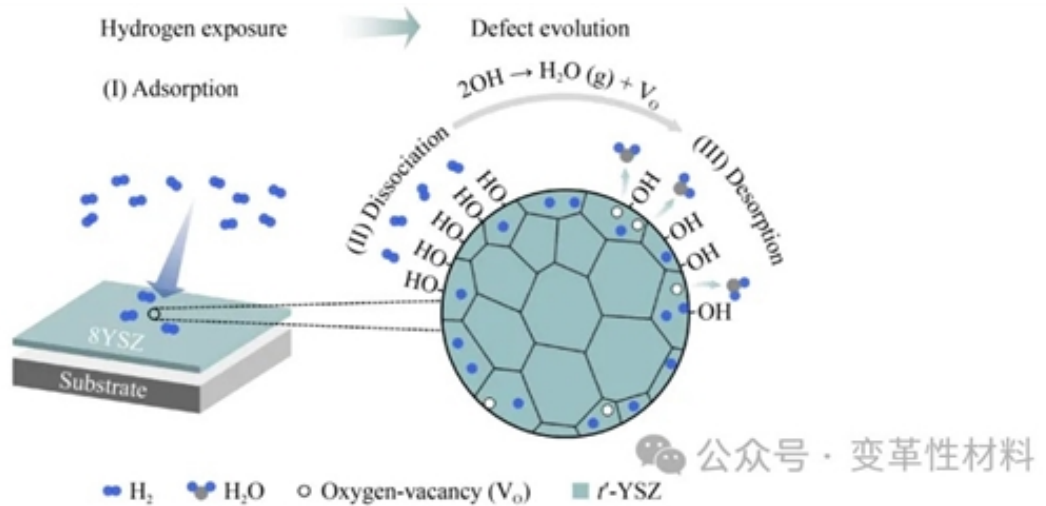


图8. 氢诱导8YSZ形成氧空位的机制示意图。

图9展示了氧空位持续累积驱动8YSZ由亚稳四方相 (t') 向立方相 (c) 转变的微观机制。氧空位并非只是晶格中氧原子的简单缺失，其形成会引起周围原子显著的局域晶格弛豫。在氧空位浓度较低时，四方晶格仍可保持协同氧位移和四方畸变，从而维持 t' 相结构；随着氧空位不断富集，缺陷诱导的局域径向弛豫逐渐占据主导，削弱维持四方相稳定的软模畸变，并推动晶体结构向立方相转变。过量氧空位还可能发生扩散、聚集并形成缺陷团簇，进一步演化为微孔；同时，氧空位可提高阳离子迁移能力，加速晶界迁移和颗粒粗化。对于8YSZ热障涂层而言， t' 相能够通过铁弹畴切换在裂纹尖端形成耗能过程区，从而发挥裂纹屏蔽和增韧作用，而立方相缺少这一机制。因此，立方相含量升高带来的主要风险不仅是热物理性能变化，更在于裂纹尖端屏蔽能力、断裂韧性和损伤容限下降，从而增加涂层发生脆性开裂与剥落的可能性。

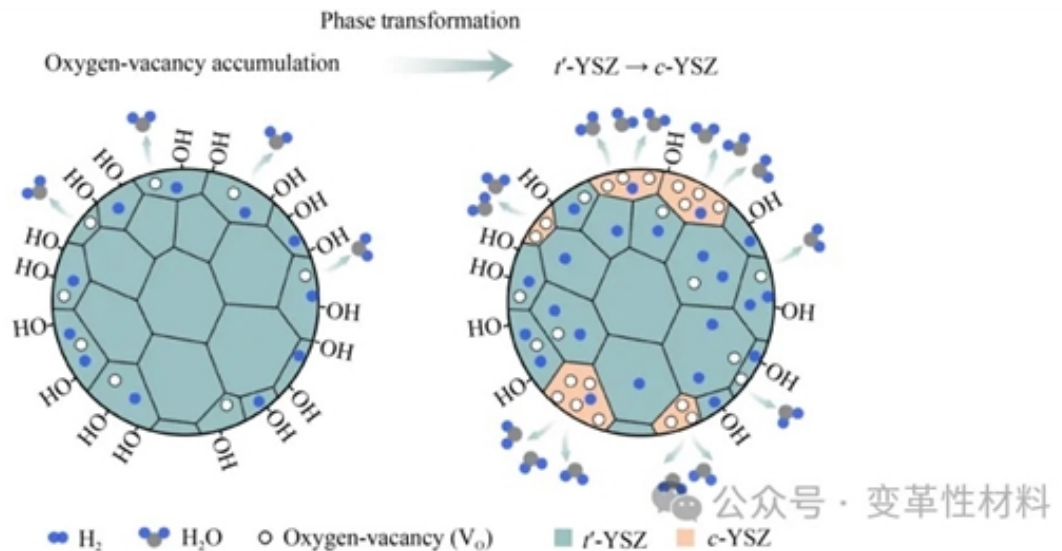


图9. 氧空位诱导8YSZ发生 $t' \rightarrow c$ 相变的机制示意图。

(来源：EngineeringJournals微信公众号)

相关论文信息：<https://journal.hep.com.cn/etm/EN/10.2738/ENGTM.2026.0011>

作者：王京阳等 来源：《工程·变革性材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发