等离子喷涂热障涂层多层结构的研究进展

杜文娟¹, 彭旺生², 林升垚², 高 成¹, 徐晋勇¹

(1. 桂林电子科技大学机电工程学院, 广西 桂林 514004; 2. 桂林福达股份有限公司, 广西 桂林 541119)

[摘 要] 基于热障涂层的发展现状,总结了 SPS(悬浮液等离子喷涂)、SPPS(溶液前驱体等离子喷涂)及 PS-PVD(等离子喷涂-物理气相沉积)技术及其制备的热障涂层结构性能特点;综述了等离子喷涂热障涂层单层、多层和梯度涂层的发展,着重总结了 La₂Zr₂O₇、Gd₂Zr₂O₇、La₂Ce₂O₇ 3 种陶瓷材料体系结构变化对涂层性能的影响;展望了热障涂层多层结构的发展前景。

[关键词] 热障涂层:制备技术:等离子喷涂:涂层结构

[中图分类号] TG174.442 [文献标识码] A doi: 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0107 [文章编号] 1001-1560(2022)04-0137-08

Research Progress of Multilayer Structure of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings

DU Wen-juan¹, PENG Wang-sheng², LIN Sheng-yao², GAO Cheng¹, XU Jin-yong¹

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Science and Technology, Guilin 514004, China;

2. Guilin Fuda Co., Ltd., Guilin 541119, China)

Abstract: Based on the development status of thermal barrier coatings, SPS (suspension plasma spraying), SPPS (solution precursor plasma spraying) and PS-PVD (plasma spraying-physical vapor deposition) technologies and the structural performance characteristics of the thermal coatings prepared by the above methods were summarized. Meanwhile, the development of single-layer, multi-layer and gradient coatings of plasma sprayed thermal barrier coatings was reviewed, and the effects of structural changes of ceramic materials system of $La_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ and $La_2Ce_2O_7$ on the properties of coating were emphatically summarized. Furthermore, the development prospects of multilayer structure of thermal barrier coatings were prospected.

Key words: thermal barrier coating; preparation process; plasma spraying; coating structure

0 前 言

热障涂层是将高隔热、低导热、耐蚀耐磨的陶瓷材 料涂覆在合金基体表面,提高合金基体表面对高热负 荷的耐受温度,从而达到延长合金基体工作寿命的目 的。当前,热障涂层系统(TBCs)早已应用在航空航天 发动机燃烧室和叶片等热端部件,随着现代航空发动 机高推重比(10以上)的发展,发动机的燃气温度和涡 轮前进口温度(*TIT*,1 600 ℃以上)在不断提高。TBCs 的应用,可使合金温度相对于朝向燃气的部件表面降 温高达 300 ℃,同时可减少空气流量和燃料消耗,有利 于简化冷却装置,进一步提升涡轮机的设计^[1-4],有助 于发动机向高效率、低污染的方向发展。

第4代氧化钇稳定的氧化锆热障涂层(YSZ)具有

低的热导率[2.1~2.3 W/(m·K),1000 °C],高的热膨 胀系数(*CTE*,8.0~10.4×10⁻⁶°C⁻¹),高的断裂韧性 (*KIC*,2~3 MPa·m^{1/2}),以及优异的热力学性能,是目 前应用最为广泛的热障涂层陶瓷层材料。但是由于长 期处于1200 °C以上的工作环境中,YSZ涂层存在以下 问题:(1)相变:产生体积膨胀,导致涂层内部应力集 中,促使裂纹萌生、扩展;(2)烧结:导致涂层致密化、隔 热性能及抗热震性能显著下降;(3)燃料腐蚀和热腐 蚀:V、Na、S等腐蚀性物质和 CMAS[CMAS 是指进入发 动机的外来物中的主要成分(氧化钙 CaO、氧化镁 MgO、氧化铝 Al₂O₃和二氧化硅 SiO₂)],易与稳定剂 Y₂O₃发生热物理反应,促使低钇的 ZrO₂相变加快;腐蚀 产物的生成(如 YVO₄)会产生附加应力,加速涂层的失 效^[5-9]。为了延长 TBCs 的使用寿命,近年来,开展了许

[[]收稿日期] 2021-11-03

[[]基金项目] 桂科基字(2018GCZX009);桂林市科学研究与计划开发项目(20190211-14)资助

[[]通信作者] 高 成(1982-),硕士,副研究员,主要研究方向为金属材料表面改性、机械装备研发,电话:0773-2310178, E-mail:116710709@qq.com

多关于 TBCs 制备工艺、涂层组分优化及涂层结构的研究。

1 TBCs 的制备技术

从热障涂层技术的发展和应用要求来看,大气等 离子喷涂(APS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)是 制备 TBCs 的 2 种主要工艺。APS 工艺具有喷涂参数 可调、工艺温度宽泛、稳定性好、沉积效率高和经济可 行的优势^[3,10-12]; APS-TBCs 具有片层的堆积和水平微 裂纹网络的特点,孔隙率高,热导率低,应变顺应性较 差,在热循环中,通常因为应力和腐蚀物的影响而导致 涂层失效^[12]。相比之下,EB-PVD利用电子束加热使 材料汽化,沉积到基体表面,形成单晶柱状结构涂层, 具有更高的应变容限和更好的抗热震性能[10,12,13],且 内部无水平裂纹,涂层结构致密,结合力强;然而,EB-PVD-TBCs 热导率较高,沉积效率较低,工艺复杂,成本 高^[10,12]。结合 APS(微裂纹网格)和 EB-PVD(柱状晶) 的工艺优势,已发展出有良好应用前景的沉积工艺:悬 浮液等离子喷涂(SPS)、溶液前驱体等离子喷涂 (SPPS)和等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)技术。

1.1 悬浮液等离子喷涂技术

悬浮液等离子喷涂 (SPS)是一种改进的等离子喷 涂技术,将亚微米或纳米的氧化物颗粒分散到特定溶 剂中,形成稳定的悬浮液,送入等离子焰流以制备涂 层。SPS 可形成 2 种微观结构:垂直裂纹结构和类柱状 晶结构。当采用大功率、小距离喷涂高浓度悬浮液时, 获得的涂层结构比较致密,有利于形成垂直裂纹;反 之,当采用小功率、大距离喷涂低浓度悬浮液时,获得 的涂层结构较为疏松,有利于形成柱状晶结构^[14,15]。 Ganvir 等^[16]、Vanevery 等^[27]发现,动能高的液滴会产 生法向沉积,利于制备垂直裂纹结构;动能低的液滴, 受"阴影"效应影响,易沉积在有凸起的部位,可用于制 备柱状晶结构涂层。还有研究者指出,当粉末的平均 粒径小于 0.5 μm,悬浮液滴尺寸在 1~5 μm 时,有利于 形成柱状结构^[18]。探寻 SPS 涂层结构的沉积机理有 助于把控涂层微观结构,进行可控工艺研究;虽然近年 来研究人员开展了众多的理论和试验研究,但其形成 机理尚未被完全揭示。

相较于 APS-TBCs,SPS-TBCs 片层极薄,粒径在纳 米或亚微米级别,涂层结构扁平致密并均匀分布着大 量微孔及垂直裂纹,热导率低至 0.6~0.8 W/(m·K)^[4,19,20];垂直裂纹的存在,提高了涂层的应 变容限,增强了因烧结引起体积收缩的耐受性,使高弹 性模量的 SPS-TBCs 抗热震性能更为优异,寿命更长。 与APS-TC相比,SPS-TC 的密度越大,断裂韧性越高, 抗烧结性能也就越好^[13]。相较于 EB - PVD - TBCs, SPS-TBCs涂层孔隙率明显更高,具有更低的热导率,且 获得类柱状晶结构的成本更低;通过改变类柱状晶的 涂层密度,可获得基本接近于 EB - PVD 和 PS - PVD 制 得的涂层微观结构^[13,20]。尽管 SPS - TBCs 具有更好的 热力学性能和更长的热循环寿命,但仍需进行更多的 研究,尤其是在评估其长期耐久性方面。

1.2 溶液前驱体等离子喷涂

基于 SPS. 发展了溶液前驱体等离子喷涂技术 (SPPS),前驱体溶液有2种;特殊的氢氧化物溶胶有机 溶液和所需阳离子氧化物的可溶性盐配制成的水溶 液^[21],前者的稳定性较高^[12,22]。SPPS 工艺具有如下 特征:(1)垂直裂纹结构:贯穿整个涂层厚度,有利于缓 解涂层中因 CTE 不匹配产生的热应力:(2) 与 APS-TBCs 相比, SPPS 涂层结构致密, 均匀分布着大量尺度 为 0.5~1.0 µm 的微小孔隙,热导率极低^[3,4],平面内断 裂韧性提高了5倍,热循环耐久性优异,且涂层循环耐 久性不会因厚度的增加而降低[11,12,22]:(3)孔隙率的平 面排列:IPB(层间边界, inter pass boundary, IPB)结 构^[12,22], YSZ - IPB - TBCs 热导率可低至 0.63 W/(m·K),涂层韧性提高,相应的耐久性和抗侵蚀性 能提高^[23];(4)溶液可获得亚稳定相;研究发现,采用 SPPS 工艺可以在亚稳定溶液中保持高达 20%的氧化 铝,显著提高涂层的 CMAS 电阻^[24]。基于上述优势,采 用 SPPS 工艺获得高性能涂层,具有相当广阔的前景。 然而 SPPS 工艺较为复杂,沉积效率较低,尤其喷涂参数 的选择对涂层性能的影响极大,工艺有待持续优化改进。

1.3 等离子喷涂-物理气相沉积

等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)技术是最新 热障涂层制备技术。采用低压、大功率的等离子喷枪 形成超音速等离子射流,可将原料熔融并汽化,是典型 的气-固-液三相复合沉积。PS-PVD 技术可以通过改 变喷涂参数实现对涂层组织结构的可控沉积、大面积 和复杂型面沉积,沉积效率高,工艺均匀致密,成本 低^[2,10,25];涂层结构兼俱优异的抗高温氧化性能、耐腐 蚀性能、抗热震性能、良好的应变顺应性和较长的热循 环寿命^[4,10,28]。

目前,PS-PVD-TBCs研究仍处于初级阶段,其研究 主要集中在YSZ涂层工艺参数和基材的物理性能这2 个方面。Mauer小组研究了不同等离子体气体成分的 比值和温度之间的关系,表明Ar/He 混合等离子体气 体温度远高于 Ar/H2 混合等离子气体温度,加 H₂会使 径向温度分布变宽,加 He 会导致晶体黏度提高及涂层 厚度增加,说明 He 有利于涂层材料粉末的蒸发^[26]。 另外,通过改变功率密度、调节等离子气体成分和粉末 进料速度,均可调节粉末的蒸发程度^[10,27];随着悬浮液 固含量的增加,粉末颗粒尺寸呈非线性增大,固含量越 高,粉末球形越规则,柱状涂层厚度越厚,沉积效率也 越高,但是粉末粒径的 Hausner 比应小于 1.25,这样粉 末的流动性会更好^[27,28]。Aygun 等^[25]的研究结果表 明,当喷涂功率为 12 kW、喷涂距离为 900 mm、送粉率 为 20 g/min 时,可获得良好的准柱状晶结构涂层,同时 具有较高的沉积速率,在 1 100 ℃时,热导率仅为 0.934 W/(m・K)。总之,有关 PS-PVD 沉积工艺还需要系 统地研究。目前该技术正在逐渐普及,并将在未来发 挥关键的作用。

2 单层 YSZ 改性研究

经第一性原理和试验证实,将多元稀土氧化物共 掺杂氧化锆可以进一步降低涂层热导率,提高高温相 稳定性和耐热腐蚀性能,此种涂层可以代替 YSZ 涂层。 白字等^[29]采用新型超音速悬浮液等离子喷涂(SSPS) 制备了 Sc, O₃-Y, O₃-ZrO,-TBCs(ScYSZ), 涂层结构致 密,在1500℃的高温下放置200h后仍保持100%四 方t相,热导率为2.05~2.32 W/(m·K),较相同条件 下 YSZ 低约 20%~28%;在1 300 ℃时,热循环寿命高 达 914 次,为 YSZ - TBCs 寿命的 2.6 倍。Sc 元素与 Na₂SO₄/NaVO₃熔盐反应性非常弱,稀土氧键强度增强, 抑制了钒酸盐的渗透,稳定了 ZrO,相结构^[30]。ZrO,-Ta,O₃-Y,O₃-TBCs 在 1 500 ℃时仍可保持单一 t 相,热 导率为 2.12~2.35 W/(m・K)^[31];在 Na₂SO₄+V₂O₅ 的 环境中,高温下 Ta⁺与 Y⁺生成高稳定相 YTaO₄,其固溶 度远大于 Ta⁺和 Y⁺,大大降低了 Y₂O₃与 NaVO₃/V₂O₅ 反应的可能性,加之 Ta,O,的酸性更强,优先与碱性 NaVO3反应,确保了的Y2O3稳定作用^[30];另外复合添 加Ln₂O₃(Ln=Nd/Gd/Sm)氧化物,可使其热导率低至 1.4~2.1 W/(m·K),同时提高烧结电阻^[32,33]。徐娜 等^[34]采用 APS 制备了 5.35% Gd, O₃-5.67% Yb, O₃-9.55%Y,O3-ZrO2(GdYbYSZ)涂层,在1 400 ℃×144 h 的烧结条件下仍保持单一立方 c相,其热导率:在1000 ℃时,为0.705 W/(m·K),在1 400 ℃时,仅为 0.949 W/(m·K);由于 Yb₂O₃的酸性更强,Gd₂O₃和 Y₂O₃优 先与 Na₂SO₄+V₂O₅熔盐反应, Yb₂O₃的稳定作用几乎不

受影响^[30]。陈东等^[35] 制备的 APS - Yb₂O₃- Gd₂O₃-Yb₂O₃-YSZ涂层,在高温下保持稳定的 t/c 相结构,隔 热效果高达 175 ℃,较同条件下 8YSZ 提高了 18%。在 YSZ 中掺杂 CeO₂, APS - CYSZ 涂层呈层状结构,t 相稳 定,隔热性能较 7YSZ 提高幅度高达 52%^[36];然而 CeO₂ 与钒酸盐会产生矿化作用,对涂层影响较大^[30]。

多元稀土氧化物掺杂氧化锆将成为 TBCs 改性的 主流趋势,有必要深入研究掺杂剂对 YSZ 性能的影响。

3 TBCs 多层结构性能研究

开发双陶瓷层/多陶瓷层(DCL/MCL)和功能梯度 涂层(FGC),是解决 YSZ 相变问题、有效提高 TBCs 耐 久性的一种新兴方法。多层结构是将具有低热导率、 优异的耐腐蚀性能和高温相稳定性的材料放至顶层, 将具有高 KIC、高 CTE 的材料作为中间层,以制备高性 能的多层 TBCs。采用梯度结构的热障涂层,在涂层厚 度方向,可实现涂层的组元结构、线膨胀系数和热力学 性能的连续梯度过渡,缓和材料间的界面应力,降低烧 结速率和弹性模量的增量,具有比双层更好的应变耐 受性和抗热震性能,涂层工作寿命明显延长^[2,4,7]。但 是,梯度结构制备困难、重复性差,而且不适合 CTE 很 大的材料,从而限制了该结构的发展。

在新型热障涂层陶瓷材料的研究中, $A_2B_2O_7$ 型陶 瓷材料是一种非常有潜力的 TBCs 候选材料,如烧绿石 结构 $La_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 $Nd_2Zr_2O_7$ 、 $Sm_2Zr_2O_7$ 和萤石结 构 $La_2Hf_2O_7$ 、 $La_2Ce_2O_7$;将这类陶瓷材料与 YSZ 组合所 形成的多层结构,已成为一个新兴系统。

3.1 Gd₂Zr₂O₇/YSZ 多层结构 TBCs 体系

错酸轧(Gd₂Zr₂O₇,GZO),烧绿石结构锆酸盐的代表
 性材料,具有低的热导率:在700~1000 ℃之间为1.2~
 1.7 W/(m・K),优异的高温相稳定性、低透氧率、低烧
 结率、良好抗辐射性和耐化学性;在1550 ℃左右时,GZO 发生了从无序的萤石结构向有序的烧绿石结构的
 转变,未出现体积膨胀,立方相保持不变^[4,12,8];其局限
 性在于较低的*KIC*(0.8~1.0 MPa・m^{1/2})和*CTE*[(8~9)×
 10⁻⁶ K⁻¹],以及与 TGO(热生长氧化物)的化学不相容
 性^[4,8,37,38],导致单层 GZO 的热循环寿命较 YSZ 短。

双层/多层/功能梯度结构的设计可以弥补单层 GZO 的较多缺点。有研究者们^[8,19,37,38]研究了单层 YSZ、GZO 和双层 GZ/YSZ 在 1 000 ℃的氧化和 TGO 生 长行为;GZO 在高温下呈现萤石相的晶体结构,氧空位 的缺陷为双层涂层提供了较低的透氧率,提高了涂层 140 Vol.55 No.4 APr. 2022

的抗氧化性: YSZ 具有高的 KIC 和 CTE, 可提高双层抗 诱导应力强度,同时解决了 GZO 与 TGO 热化学不相容 的问题^[8]:在3种涂层中,GZ/YSZ-TBCs性能最优,寿 命最长,但是 GZ/YSZ 中 TGO 的厚度最高,是双层损伤 的主要原因^[38]。在寿命高于常规涂层的纳米结构涂层 中,n-GZ/YSZ 氧化寿命更是 n-GZO 的 3.2 倍^[37]。还 有研究表明.多孔 GZ/YSZ-TBCs 的热循环寿命长于多 孔致密的 YSZ-TBCs 和致密 GZ/YSZ-TBCs. 且多孔结 构显示出更低的腐蚀速率^[39]。此外, SPS - GZ/YSZ -TBCs 具有更高的热循环寿命和更低的热导率,在1000 ℃时,热导率仅为1.1 W/(m・K),但是热导率会随着 温度的升高而增加^[19]。Mahade 等^[40]还制备了 SPPS-GZ/YSZ 涂层,其中 GZO 层具有垂直裂纹组织的致密 结构,热导率为仅为 0.63 W/(m·K);在周期性 CMAS 试验中,SPPS-GZ/YSZ 表现出比 APS-GZ/YSZ 更优异 的抗热腐蚀性能。Carpio 等^[41]采用 APS 制备了 GZ/ YSZ 双层和功能梯度涂层,在不同的热处理条件下对 比发现,DCL-GZ/YSZ 热疲劳抗性差,主要是由 CTE 的 差异引起的热应力所致:FGC-GZ/YSZ 利用了Gd,Zr,O, 的特性,成分的梯度变化使得热应力和微裂纹形成均 匀分布,表现出良好的抗热疲劳性能,FGC 结构显示出 更低的热导率和更高的热循环寿命。

在耐腐蚀方面, $Gd_2Zr_2O_7$ 在 CMAS 的环境下, 形成 磷灰石层[$Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$], 可有效阻止 CMAS 对涂 层的热腐蚀^[4,8,40]; 在 $V_2O_5+Na_2SO_4$ 的环境中, GZO 与 YSZ 的腐蚀机理相似, 与熔盐反应生成 GdVO_4和 YVO_4, 但是 GdVO_4稳定性更好, 且钆与熔盐反应性极 低; 这为 $Gd_2Zr_2O_7$ 提供了更好的耐蚀性^[42]。当 GZ/ YSZ-TBCs 遇到 V_2O_5 时, GZO 表面会形成连续致密的 反应层, 当温度低于 700 °C 时, 反应层由 GdVO_4和 ZrV_2O_7组成, 在高温下, 反应层由 GdVO_4和 m - ZrO_2组 成, 且反应层厚度随温度和加热时间的变化变化不大, 双层可有效阻挡有害熔盐的腐蚀^[43]; 而三层体系的密 封层对于改善抗腐蚀性能是无效的, 因为密封层减少 了腐蚀性熔盐的渗透通道, 导致熔盐从边缘溢出, 反而 会造成相对较大的危害^[42,44]。

3.2 La₂Zr₂O₇/YSZ 多层结构 TBCs 体系

告酸镧(La₂Zr₂O₇,LZO),具有较低的透氧率、优异 的高温相稳定性、较高的耐蚀性和抗烧结性能,其烧绿 石的晶体结构,确保了更低的热导率,在1000℃时,仅 为1.5~1.8 W/(m・K),同 Gd₂Zr₂O₇均是 YSZ 优良的 替代材料。较低的 *CTE*(9.1~9.7×10⁻⁶ K⁻¹)和 *KIC*(1.1 MPa・m^{1/2}) 是单层 LZO 失效的关键^[45-47]; 1 200~ 1 450 ℃的热循环试验表明,单层 LZO 抗热震性能较差,热循环寿命较 YSZ 短^[48]。La₂Zr₂O₇ 材料还具有优异的耐腐蚀性能,其原理同 Gd₂Zr₂O₇相同^[9,47,49]。

为了充分发挥 La, Zr, O,材料的性能优势,改善涂 层结构性能,在940~1 300 ℃下,对 LZ/YSZ-TBCs 和 YSZ-TBCs 进行了梯度热循环试验。结果表明, DCL 涂 层整体的使用寿命相较于单层 YSZ 提高了 2 倍; 双层 结构有效降低了残余应力,抗热震性能增强;隔热效果 增强,烧结速率下降了 30%^[46,49,50,51];在 1 100 ℃× 100 h烧结条件下,LZ/YSZ 和 YSZ 的 TGO 生长速率常 数 K-p 分别为 5.79×10⁻², 6.26×10⁻² m²/h, TGO 厚度分 别为 3.75 μm 和 5.50 μm, 即 LZ/YSZ 双层结构抗氧化 性能更为优异^[52]。Bobzin 等^[53]还对比了 7YSZ 和 LZO 组成的4层结构,发现其抗热震性能反而较 7YSZ 差, 热循环行为并没有改善;双层 LZ/YSZ-TBCs 仍具有最 长的热循环寿命。一些研究人员[46,54]还采用纳米结构 来改善 LZO 的性能,研究结果如下:n-LZ/8YSZ 隔热效 果:较 n-8YSZ 提高了 35%,较 8YSZ 提高了 70%以上;在 1 200 ℃,双层 n-LZ/8YSZ 抗热冲击次数几乎是n-8YSZ 的 2 倍,远高于 8YSZ 涂层;在 1 200 ℃下,氧化失效时 间:8YSZ 为175 h,n-8YSZ 为225 h,n-LZ/8YSZ 在400 h 后氧化增重仍旧不明显。其中,采用 SPS 制备的单双层 纳米结构 LZO 热导率最低, ≤0.73 W/(m・K), n-LZ/ 8YSZ 具有更优异的隔热、抗热震和抗高温氧化性 能^[46,48]。此外, Chen 等^[55]设计了6层 LZ/YSZ 双组分 梯度涂层,具有与 LZO 相似的热导率和几乎等同于 YSZ 的热膨胀系数,其抗热震性比传统的 DCL-LZ/YSZ 体系要好得多。Naga 等^[47]设计的 YSZ - LZO(75:25) 梯度 TBCs,在 Na,SO₄+V₂O5熔盐环境下,在 900 ℃×50 h 的条件下热处理后,表现出较高的抵抗能力,在热循 环环境下表现出更好的寿命性能。

LZ/YSZ-DCL-TBCs 的失效主要是由于 LZO 中产 生的层状裂纹所导致的逐层脱落,TGO 的生长和 CTE 失配所产生的应力为主要原因。微裂纹沿着涂层中阻 力比较小的地方逐层扩展,裂纹数量随着 YSZ 和 LZO 涂层厚度比的增加而增多^[48];且 YSZ 层越厚,LZ 层越 薄,DCL-TBCs 抗热震性能越高^[46]。顶层 LZO 有助于 减缓 YSZ 的烧结,通过改善多孔结构的陶瓷层,可提高 烧结阻力。Guo 等^[51]在 LZO 中添加 YSZ 纤维(Y)/碳 纳米管(C)来改善 LZ/YSZ-TBCs 的性能,结果表明: LZ-Y/YSZ-TBCs具有最低的热导率,在1000 ℃时仅 为0.92 W/(m・K),其结合强度是原 LZ/YSZ-TBCs 的 1.84 倍;LZ-C/YSZ 则具有最高的断裂韧性,为(1.125± 0.070) MPa・m^{1/2}, 热循环寿命较 LZ/YSZ - TBCs 提高 了 29%。

3.3 La2Ce2O7/YSZ 多层结构 TBCs 体系

铈酸镧(La₂Ce₂O₇,LCO)具有萤石结构,在1200 ℃时,热导率低至0.7 W/(m・K),热稳定性高达1673 K,有比YSZ 更大的热膨胀系数,为12.23×10⁻⁶/K,LCO 是为数不多的单层性能与YSZ 相似的材料之一^[56,57]。 在1250 ℃热处理后,LCO 与 CMAS 之间反应生成 Ca₂(La_xCe_{1-x})₈(SiO₄)₆O_{6-4x}(棒状相)、CeO₂(球状相)、 CaAl₂Si₂O₈和MgAl₂O₄的结晶反应层,可有效阻止 CMAS 渗入涂层^[56,58],具有优异的抗腐蚀性能。然而, LCO 较低的*KIC*、与 TGO 的化学不相容性以及低温下 (<500 ℃)*CTE* 的急剧降低都会导致 LCO 涂层的过早 失效,影响工作寿命。因此,为了克服这些障碍,人们 提出了多层 TBCs 体系。

在 LCO 和 TGO 之间插入一层 YSZ 惰性层,解决了 LCO与TGO(Al,O₃)的热化学不相容和热失配问题; LC/YSZ 的隔热性能随着 LCO 层厚度的增加而提高; 当 LCO 厚度增加时, LCO 层的最大能量释放速率增大, YSZ 能量释放速率则减小,当 LCO 和 8YSZ 层的厚度 比保持在1:1时,热障涂层整体具有最高的抗热震性 能^[57]:同时 LC/YSZ - TBCs 也显示出比 LC - TBCs 和 YSZ-TBCs 更长的热循环寿命。LC/YSZ 双层的失效主 要是 LC 涂层表面在热循环过程中的烧结所致, TGO 的 生长导致 YSZ 层裂,加速涂层分层^[59]。Kang 等^[56]制 备了 LC-50mol%YSZ /YSZ 复合涂层, YSZ 的添加提高 了 LC 的断裂韧性,抑制了 CTE 的突然下降,在 1 200 ℃时,热导率为 0.92 W/(m・K),同 YSZ、LC/YSZ 相 比,复合涂层的热循环寿命分别提高了 93%、91%;且 复合涂层中的 TGO 厚度最小,其隔热性能更为优异。 还有研究^[60]制备了 LC/YSZ 梯度涂层,断裂韧性沿涂 层厚度方向由(0.41±0.11) MPa · m^{1/2}线性增加到 (2.15±0.21) MPa · m^{1/2},由于应力分布的分散性和断 裂韧性的提高,其热循环性能较双层结构涂层有了很 大的改善。

4 结语与展望

TBCs 系统的复杂性和多样性使其研究成为一项 耗时的任务。目前,传统陶瓷层材料已无法满足新一 代超高 TIT 发动机的要求,为满足要求应致力于开发 新型陶瓷材料和涂层改性技术。此外,充分利用不同 陶瓷材料的物理和热力学性能优势,制备多层多功能 型复合涂层,如双层结构和功能梯度结构,无疑是较有 前景的研究方法之一。SPS、SPPS 和 PS-PVD 技术弥 补了传统 APS 和 EB-PVD 的缺陷,各自都有着广阔的 发展前景,但如何利用现有基础改进制备工艺,制备高 性能多层/功能梯度涂层,并将其应用到工业领域,仍 然面临着相当大的挑战。

[参考文献]

- [1] 魏绍斌,陆 峰,何利民,等. 热障涂层制备技术及陶瓷 层材料的研究进展[J].热喷涂技术,2013,5(1):31-37.
 WEISB, LUF, HELM, et al. Progress in Processing Techniques and Ceramic Materials of Thermal Barrier Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2013,5(1):31-37.
- [2] LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines
 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(12): 2 814-2 823.
- [3] 胡旋烨,黄国胜,李相波,等. 热障涂层制备工艺的综述
 [J].热加工工艺,2017,46(24):6-9.
 HU X Y, HUANG G S, LI X B, et al. Review on Preparation Process of Thermal Barrier Coating [J]. Hot Working Technology, 2017,46(24):6-9.
- [4] LASHMI P G, ANANTHAPADMANABHAN P V, UNNI-KRISHNAN G, et al. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems
 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40
 (8): 2 731-2 745.
- [5] GUO L, XIN H, ZHANG Z, et al. Preparation of (Gd_{0.9}Sc_{0.1})₂ Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings and their corrosion resistance to V₂O₅ molten salt[J]. Surf Coat Technol, 2020, 389: 125 677.
- [6] 高 斌. SZO 新型隔热涂层制备与性能研究[D]. 北京: 北京理工大学,2016.
 GAO B. Preparation and performance studies of SZO new thermal insulation coatings[D]. Beijing: Beijing Institute of technology, 2016.
- [7] 王 青,王亚平,丁秉钧.热障涂层隔热性能研究进展
 [J].功能材料,2013(23):3 363-3 367.
 WANG Q, WANG Y P, DING B J. Progress on heat insulation performance of thermal barrier coatings[J]. Journal of Function Materials, 2013(23):3 363-3 367.
- [8] DOLEKER K M, KARAOGLANLI A C, OZGURLUK Y, et al. Performance of single YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and double - layered YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings in isothermal oxidation test conditions[J]. Vacuum, 2020,177: 109 401.
- [9] PRAVEEN K, SRAVANI N, ALROY R J, et al. Hot corrosion behaviour of atmospheric and solution precursor plasma

sprayed $(La_{0.9}Gd_{0.1})_2Ce_2O_7$ coatings in sulfate and vanadate environments[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019,39(14):4 233-4 244.

- [10] LIU M J, ZHANG G, LU Y H, et al. Plasma spray-physical vapor deposition toward advanced thermal barrier coatings: a review[J]. Rare Metals, 2020,39(5):479-497.
- [11] 撒世勇,王大伟.热障涂层材料与技术的研究进展[J].腐 蚀科学与防护技术,2014,26(5):479-482.
 SASY, WANGDW. Research progress in materials and technologies of thermal barrier coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014,26(5):479-482.
- [12] HOU H D, VEILLEUX J, GITZHOFER F, et al. Vertical grain and columnar structured Ba (Mg_{1/3} Ta_{2/3}) O₃ thermal barrier coating deposited by solution precursor plasma spray [J]. Surface and Coatings Technology, 2020,393;125 803.
- [13] XIAO B J, HUANG X, ROBERTSON T, et al. Sintering resistance of suspension plasma sprayed 7YSZ TBC under isothermal and cyclic oxidation [J].Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(5): 2 030-2 041.
- [14] FAN W, BAI Y, LI J R, et al. Microstructural design and properties of supersonic suspension plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699(3): 763-774.
- [15] MAHADE S, CURRY N, BJÖRKLUND S, et al. Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered Gd₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray[J]. Surface and Coating Technology, 2015, 283(12): 329-336.
- [16] GANVIR A, CALINAS R F, MARKOCSAN N, et al. Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(2/3): 470-481.
- [17] VANEVERY K, KRANE M J, TRICE R W, et al. Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(4): 817–828.
- [18] KASSNER H, SIEGERT R, HATHIRAMANI D, et al. Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings[J]. Therm Spray Technol, 2008, 17 (1):115-123.
- [19] 李 燃,张敏良.悬浮液等离子喷涂 YSZ/GZ 热障涂层的等温氧化性能研究[J].中国陶瓷,2016,52(3):82-87.
 LI R, ZHANG M L. Study on Isothermal Oxidation Behavior of YSZ/GZ Thermal Barrier Coating Using Suspension Plasma spraying[J]. China Ceramics,2016,52(3):82-87.
- [20] 袁 涛,王世兴,何 箐,等. 悬浮液等离子喷涂热障涂

层研究进展[J].表面技术,2019,48(4):18-27.

YUAN T, WANG S X, HE J, et al. Development of Suspension Plasma Spray Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(4):18-27.

- [21] 胡宁宁. 微观结构对等离子喷涂 YSZ(8%)涂层热导率的影响[D]. 上海:上海应用技术大学,2018.
 HU N N. Effect of Microstructure on thermal Conductivity of Plasma Sprayed YSZ(8%) Coatings[D]. Shanghai: Shanghai University of Technology,2018.
- [22] Łatka L. Thermal barrier coatings manufactured by suspension plasma spraying — A Review[J]. Advances in Materials Science, 2018,18(3):95–117.
- [23] JORDAN E H, JIANG C, ROTH J, et al. Low Thermal Conductivity Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Process[J]. J Therm Spray Technol. 2014, 23(5):849-859.
- [24] AYGUN A, VASILIEV A L, PADTURE N P, et al. Novel Thermal Barrier Coatings that are Resistant to High-Temperature Attack by Glassy Deposits[J]. Acta Mater, 2007, 55 (20):6734-6745.
- [25] 高丽华,冀晓鹃,侯伟骜,等.等离子物理气相沉积准柱状结构 YSZ 涂层的制备及抗热震性能[J].材料导报,2019, 33(12):1963-1968.

GAO L H, JI X J, HOU W A, et al. Thermal Shock - resistance Property of Quasi-Columnar YSZ Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spray - Physical Vapor Deposition [J]. Materials Reports, 2019,33(12):1963-1968.

- [26] MAUER G, HOSPACH A, VASSEN R. Process development and coating characteristics of plasma spray - PVD [J]. Surf Coat Technol, 2013;220:219-224.
- [27] YIN J N, ZHANG X, FENG J N, et al. Effect of powder composition upon plasma spray-physical vapor deposition of 8YSZ columnar coating[J]. Ceramics International, 2020, 46(10):15 867-15 875.
- [28] 邓子谦,殷建安 刘 敏,等. 等离子喷涂-物理气相沉积用 YSZ 粉末制备及涂层表征[J].湘潭大学学报(自然科学版),2019,41(6):52-60.
 DENG Z Q, YIN J A, LIU M, et al. Preparation of YSZ Powder for Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition and Its Coating Characterization[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition),2019,41(6):52-60.
- [29] 白 宇,范 薇,王子圳,等.新型钪/钇共稳氧化锆热障 涂层成分结构设计与高温性能:中国稀土学会.第九届国 际稀土开发与应用研讨会暨 2019 中国稀土学会学术年 会摘要集[C].北京:中国稀土学会,2019.
 BAI Y, FAN W, WANG Z Z, et al. Structural Design and High-temperature Performance of A Novel Scandium/yttrium

材料保护

co-stable Zirconia Thermal Barrier Coating : Chinese Society of Rare Earth Sciences. Proceedings of the 9th International Symposium on Rare Earth Development and Application [C]. Beijing: Chinese Society of Rare Earth, 2019.

[30] 陈 超,梁艳芬,梁天权,等.稀土复合掺杂 ZrO₂ 陶瓷涂 层抗 Na₂SO₄+NaVO₃ 热腐蚀性能的研究进展[J].中国腐 蚀与防护学报,2019,39(4):291-298.

> CHEN C, LIANG Y F, LIANG T Q, et al. Research Progress on Hot Corrosion of Rare Earth Oxides Co-doped ZrO₂ Ceramic Coatings in Molten Na₂SO₄+NaVO₃ Salts[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(4):291-298.

- [31] CHEN C, LIANG T Q, GUO Y, et al. Effect of scandia content on the hot corrosion behavior of Sc₂O₃ and Y₂O₃ codoped ZrO₂ in Na₂SO₄+V₂O₅ molten salts at 1 000 °C [J]. Corrosion Science, 2019,158: 108 094.
- [32] SONG X W, XIE M, AN S L, et al. Structure and thermal properties of ZrO₂- Ta₂O₅- Y₂O₃- Ln₂O₃ (Ln = Nd, Sm or Gd) ceramics for thermal barrier coatings [J]. Scripta Mater, 2010,62(11): 879-882.
- [33] HABIBI M H, WANG L, LIANG J D, et al. An investigation on hot corrosion behavior of YSZ - Ta₂O₅ in Na₂SO₄ + V₂O₅ salt at 1 100 °C [J]. Corros Sci, 2013,75: 409-414.
- [34] 徐 娜,张 微,李 刚,等.Y₂O₃、Yb₂O₃和 Gd₂O₃ 共掺 杂氧化锆热障涂层材料及涂层性能研究:中国航天第三 专业信息网第四十届技术交流会暨第四届空天动力联 合会议论文集——S06 材料、工艺与制造相关技术[C]. [出版地不详]:[出版者不详],2019.

XU N, ZHANG W, LI G, et al. Study on Y_2O_3 , Yb_2O_3 and Gd_2O_3 co-doped Zirconia thermal barrier Coatings and their properties: Proceedings of the 40th Technology Exchange Conference and the 4th Aerospace Power Joint Conference of China Aerospace third professional information network — S06 materials, processes and manufacturing related technologies [C], [s.l.]; [s.n.], 2019.

- [35] 陈 东,王全胜,柳彦博. 多元稀土掺杂 ZrO₂ 粉末制备
 与涂层性能研究[J]. 热喷涂技术, 2016, 8(3):24-29.
 CHEN D, WANG Q S, LIU Y B. Preparation and Properties of Rare Earth Oxides Co doped Zirconia Application for Thermal Barrier Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2016,8(3):24-29.
- [36] 王 娇,邓畅光,邓姝皓,等. CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ 热障涂层 的组织结构及隔热性能[J].中国表面工程,2015,28
 (1):29-35.

WANG J, DENG C G, DENG S H, et al. Microstructures and Thermal Insulation Capability of CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ Thermal Barrier Coatings[J]. China Surface Engineering, 2015, 第55卷·第4期·2022年4月 **143**

28(1):29-35.

- [37] BAHAMIRIAN M, HADAVI S M M, FARVIZI M, et al. Thermal Durability of YSZ/Nanostructured Gd₂Zr₂O₇ TBC Undergoing Thermal Cycling [J]. Oxidation of Metals, 2019,92(5/6):401-421.
- [38] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, AHLATCI H, et al. Evaluation of oxidation and thermal cyclic behavior of YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and YSZ/Gd₂Zr₂O₇TBCs[J]. Surface and Coatings Technology, 2019,37: 262-275.
- [40] MAHADE S, ZHOU D P, CURRY N, et al. Tailored microstructures of gadolinium zirconate/YSZ multi - layered thermal barrier coatings produced by suspension plasma spray: durability and erosion testing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019,264: 283-294.
- [41] CARPIO P, SALVADOR M D, BORREU A, et al. Thermal behaviour of multilayer and functionally - graded YSZ/ Gd₂Zr₂O₇ coatings [J]. Ceramics International, 2017, 43 (5): 4 048-4 054.
- [42] JONNALAGADDA K P, MAHADE S, CURRY N, et al. Hot Corrosion Mechanism in Multi - Layer Suspension PlasmaSprayed Gd₂Zr₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings in the Presence of V₂O₅+Na₂SO₄[J]. Journal Thermal Spray Technology, 2017, 26(1/2):140-149.
- [43] GUO L, XIN H, ZHANG Z, et al. Preparation of (Gd_{0.9} Sc_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings and their corrosion resistance to V₂O₅ molten salt[J]. Surface and Coatings Technology, 2020,389: 125 677.
- [44] JONNALAGADDA K P, MAHADE S, KRAMER S, et al. Failure of Multilayer Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings in the Presence of Na₂SO₄ and NaCl at 900
 [°]C [J]. Journal Thermal Spray Technology, 2019,28(1/2): 212-222.
- [45] SONG D, PAIK U, GUO X Y, et al. Microstructure design for blended feedstock and its thermal durability in lanthanum zirconate based thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2016,308: 40-49.
- [46] BOBZIN K, ZHAO L D, WIETHEGER W, et al. Key influencing factors for the thermal shock resistance of La₂Zr₂O₇based multilayer TBCs[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 396: 125 951.
- [47] NAGA S M, AWAAD M, EL-MAGHRABY H F, et al. Effect of La₂Zr₂O₇ coat on the hot corrosion of multi-layer thermal barrier coatings [J]. Materials and Design, 2016,

102:1-7.

- [48] SONG Y, WU W, XIE F, et al. A theoretical model for predicting residual stress generation in fabrication process of double - ceramic - layer thermal barrier coating system [J]. PLoS One, 2017, 12: 1-20.
- [49] WANG R, DONG T S, WANG H D, et al. CMAS corrosion resistance in high temperature and rainwater environment of double-layer thermal barrier coatings odified by rare earth
 [J]. Ceramics International, 2019, 45 (14): 17 409 17 419.
- [50] LI D, QIN M, LIU Y, et al. Effect of geometric parameter on thermal stress generation in fabrication process of doubleceramic-layers thermal barrier coating system [J]. Surface and Coaitng Technology, 2018,38:3 962-3 973.
- [51] JIN G, FANG Y C, CUI X F, et al. Effect of YSZ fibers and carbon nanotubes on bonding strength and thermal cycling lifetime of YSZ - La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 397: 125 986.
- [52] 李文生,杨乐馨,安国升,等. LZO 对热障涂层中粘结层 氧化的抑制行为研究[J].稀有金属材料与工程, 2019, 48(11):3 527-3 534.

LI W S, YANG L X , AN G S, et al. Inhibition behavior of LZO on bonding layer oxidation in thermal barrier coatings [J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2019, 48 (11):3 527-3 534.

- [53] BOBZIN K, BRöGELMANN T, KALSCHEUER C, et al. Correlation of thermal characteristics and microstructure of multilayer[J]. Thin Solid Films, 2020,707: 138 081.
- [54] 王 铀,王 亮,刘赛月,等.热喷涂纳米结构 La₂Zr₂O₇
 (LZ)/8YSZ 双陶瓷热障涂层[J].中国表面工程,2016,29

(上接第103页)

ZHANG J X, FANG Y, WANG X. Exploring the influencing factors of heat treatment of metal materials [J]. Science and Technology and Innovation, 2020(21):60-61.

- [11] 林基辉,李 耀,郭 栋,等. 45 钢激光表面铬合金化的制备工艺[J].金属热处理,2018,43(12):170-173.
 LIN J H, LI Y, GUO D. Preparation technology of laser surface chromium alloying of 45 steel [J]. Metal Heat Treatment, 2018,43(12):170-173.
- [12] RUIZ M D, PERRUSQUIA N L, MIGUEL C R T S, et al. Characterization of Microstructure Obtained by Boronitriding of an AISI H13 Steel[J]. Microscopy and Microanalysis, 2020,26(S2):2 452-2 453.
- [13] 王彦华,朱世杰,王轩华.硼氮共渗技术的应用[J].铸造

(1):16-24.

WANG Y, WANG L, LIU S Y, et al. Nanostructured $La_2Zr_2O_7(LZ)/8YSZ$ Double Ceramic Layer Thermal Barrier Coatings Fabricated by Thermal Spraying [J]. China Surface Engineering, 2016,29(1):16–24.

- [55] CHEN H, LIU Y, GAO Y, et al. Design, preparation, and characterization of graded YSZ/La₂ Zr₂ O₇ thermal barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010,93: 1 732-1 740.
- [56] KANG Y X, BAI Y, FAN W, et al. Thermal cycling performance of La₂Ce₂O₇/50vol.% YSZ composite thermal barrier coating with CMAS corrosion[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018,38: 2 851–2 862.
- [57] LIU K, BAI Y, LI J R, et al. Structure-property relationship and design of plasma - sprayed La₂ Ce₂ O₇/8YSZ composite coatings for gas turbine blades [J]. Ceramics International, 2018,44: 13 662–13 673.
- [58] GAO L H, GUO H B, GONG S K, et al. Plasma-sprayed La₂Ce₂O₇ thermal barrier coatings against calcium-magnesium-alumina-silicate penetration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014,34: 2 553-2 561.
- [59] MA W, DONG H Y, GUO H B, et al. Thermal cycling behavior of La₂ Ce₂ O₇/8YSZ double ceramic layer thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spraying
 [J]. Surface and Coatings Technology, 2010,204(21/22): 3 366-3 370.
- [60] BAI Y, FAN W, LIU K, et al. Gradient La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coatings tailored by synchronous dual powder feeding system[J]. Materials Letters, 2018, 219: 55-58. [编校:董 雪]

技术,2009,30(3):422-425.

WANG Y H, ZHU S J, WANG X H. Application of boronizing technology [J]. Foundry Technology, 2009, 30 (3):422-425.

- [14] 张红霞,赵玉梅,师侦峰.稀土元素在金属表面改性中的应用[J].金属热处理,2011,36(3):91-94.
 ZHANG H X, ZHAO Y M, SHI Z F. Application of rare earth elements in metal surface modification [J]. Metal Heat Treatment, 2011,36(3):91-94.
- [15] 陈 炜,孙培鑫,曹 鹏,等.金属表面涂层高温摩擦磨 损性能研究[J].锻压技术,2021,46(6):1-7.
 CHEN W, SUN P X, CAO P, et al.Study on high temperature friction and wear properties of metal surface coatings
 [J]. Forging Technology, 2021,46(6):1-7.