

特约专栏

重型燃气轮机高温叶片热障涂层 烧结问题研究进展

吕伯文, 江 鹏, 李定骏, 王铁军

(西安交通大学航天航空学院 机械结构强度与振动国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 燃气轮机是清洁高效火电能源系统的核心动力装备, 对保障国家能源安全和国防安全具有重要意义。燃气轮机技术等级的主要标志是透平前燃气温度水平, 目前国际先进重型燃气轮机的已达到 1500~1600 °C, 这对燃气轮机高温叶片设计与制造提出了严峻挑战。为此, 科技人员提出了多种应对方案, 相对而言, 热障涂层制造成本较低, 隔热效果显著, 是国际公认的重型燃气轮机制造的关键核心技术之一。在长期高温服役环境下, 热障涂层系统的陶瓷隔热层会发生显著的烧结现象, 从而引起涂层微结构、力学、热学性能的变化, 严重影响涂层的热障效果和安全服役。可见, 陶瓷层烧结是制约热障涂层长期服役稳定性与寿命的瓶颈之一。介绍了重型燃气轮机热障涂层烧结问题的最新研究进展, 包括烧结现象及其表征、烧结力学模型及其行为预测、抗烧结涂层的设计及其验证、抗烧结参数及评价方法等, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词: 重型燃气轮机; 高温叶片; 热障涂层; 烧结; 模型

中图分类号: O34; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)11-0855-16

Advances on the Sintering of Thermal Barrier Coatings for High Temperature Blade of Industrial Gas Turbines

LV Bowen, JIANG Peng, LI Dingjun, WANG Tiejun

(State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, School of Aerospace Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Gas turbine is the key technical equipment in the clean and efficient thermal power energy system, which is of great significance to ensure national energy security and national defense security. As the main technical parameter of gas turbine, the turbine inlet temperature has reached 1500~1600 °C, which poses a severe challenge to the design and manufacture of high temperature blade of gas turbine. Therefore, a variety of technologies were used to improve the performance of blades, such as the directional/single crystal forming technology of superalloy blade, film cooling technology and thermal barrier coating (TBC) technology. Moreover, the TBC technology has attracted great attention due to low cost and a remarkable thermal insulation effect. However, sintering occurs in the ceramic insulation layer during the long-term service of TBC system in high temperature environment, which affects the thermal barrier effect and safety of the coating. Therefore, restraining the sintering phenomenon is the key technology to improve the service stability and life of TBC. Based on the above background, the research progress on the TBC sintering was introduced on emphasis, including the sintering phenomenon and characterization, mechanics models for sintering, structure design of sintering resistant TBC and the sintering resistance evaluation. Finally, the future prospect and development directions of TBC technology were forecasted.

Key words: industrial gas turbine; high temperature blade; thermal barrier coating; sintering; modeling

1 前 言

重型燃气轮机是关乎国家能源安全和国防安全的大国重器, 是先进火电能源系统的主要动力装备^[1, 2], 在清洁高效发电, 为远海孤岛、高海拔、沙漠、偏远地区等严酷环境供电, 先进舰船动力等领域具有广泛且重要的应用。透平前燃气温度是影响能量转换效率的关键因

收稿日期: 2020-07-20

基金项目: 国家“973”计划项目(2013CB035700)

第一作者: 吕伯文, 男, 1990 年生, 博士

通讯作者: 王铁军, 男, 1961 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wangtj@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202007024

素之一,也是重型燃气轮机技术水平的主要标志。目前,国际主流 F 级重型燃气轮机的透平前燃气温度处于 1400 °C 水平,先进的 G/H/J 级重型燃气轮机透平前燃气温度可达 1500~1600 °C,这都远远超过了叶片用高温合金的耐温极限。为此,人们通过发展高温合金叶片定向晶/单晶成型技术、气膜冷却技术、热障涂层技术等来突破上述瓶颈。这 3 项技术都是国际公认的燃气轮机制造关键核心技术。热障涂层技术是通过在基底表面制备耐高温陶瓷材料来实现热障。相比而言,热障涂层技术成本较低、效果显著,被认为是进一步提高重型燃气轮机温度等级的关键核心技术之一^[1-4]。

热障涂层系统通常由氧化钇稳定氧化锆陶瓷隔热层、钴铬镍铝钇金属粘接层及镍基高温合金基底组成,其制备方法包括等离子喷涂和电子束物理气相沉积两大技术路径^[1-3, 5]。重型燃气轮机与航空发动机高温叶片的尺寸和服役环境明显不同,因此其热障涂层的制备方法也不同,导致涂层的微结构明显不同。等离子喷涂方法制备的涂层呈片层状堆叠结构,片层间还存在大量水平微裂纹,使涂层具有良好的隔热性能,但应变容限与抗热冲击性能有限。这种方法制造成本低、效率高,多用于大尺寸重型燃气轮机高温部件。电子束物理气相沉积法制备的涂层呈柱状晶结构,柱状晶之间存在大量垂直孔隙,因此具有较高的应变容限与抗热冲击性能。这种方法沉积效率低、成本高,多用于小尺寸航空发动机高温叶片。

重型燃气轮机单周期工作时间长达 16 000~24 000 h^[6]。在长期高温服役过程中,热障涂层会发生烧结,从而影响涂层的微结构与性能稳定性。大量实验表明,烧结会引起涂层微结构的致密化、模量增加与热障性能退化,被认为是诱发热障涂层失效的关键因素之一^[7, 8]。早在 1969 年,美国宇航局的研究人员^[9]就指出:烧结是热障涂层体积收缩与隔热性能下降的主要原因。1982 年,Miller 等^[10]将陶瓷层烧结列为热障涂层高温失效的主要机制之一。此后,热障涂层的烧结问题引起了美、德、英、意、加、日、中等多国研究人员的关注^[11-14]。但总体而言,关于热障涂层烧结问题的系统研究相对较少。

作者所在项目组前瞻性地开展了我国重型燃气轮机制造基础研究,2006 年获国家“973”计划项目资助,成为我国首个重型燃气轮机制造相关的“973”项目,2012 年获连续资助,涉及几项关键核心技术及其理论基础,包括:高温透平叶片的高效冷却机理与技术、定向晶成型技术、热障涂层强度理论与制备技术、精密加工技术、强度与冷效实验验证、大型组合转子的设计理论、制造与实验验证等,项目组出版了我国首套先进重型燃气轮机设计制造系列专著,相关成果应用于我国首台 F 级重型燃气轮机的自主研发。本文着重介绍重型燃气轮机高

温叶片热障涂层烧结问题的最新研究进展,包括烧结现象、烧结力学模型、抗烧结设计与评价等方面,以期为我国重型燃气轮机热端部件所需低成本、长寿命、高可靠性热障涂层的研发提供参考。

2 高温叶片热障涂层烧结现象

燃气轮机在长期高温服役过程中,其高温叶片热障涂层系统的陶瓷层发生表面扩散与晶界扩散,物质向能量较低的裂纹面与孔洞表面自发迁移,从而引起陶瓷片层间微裂纹愈合与孔洞球化(图 1),导致涂层孔隙率水平降低、力学和热学性能退化,这个物理过程称为热障涂层的烧结^[14, 15]。参照 Coble^[16]对传统粉末烧结的定义,可以类似地将大气等离子喷涂制备的热障涂层的烧结过程划分为两个阶段:烧结初期持续时间较短,涂层拓扑结构演化显著,主要特征为片层间烧结颈形成和微裂纹部分愈合^[17];烧结中后期持续时间较长,主要特征为陶瓷层中的孔洞体积缩小、分布均匀化、形态球体化^[18]。伴随陶瓷层微结构的演化,其弹性模量、热导率等性能参数也随烧结进程不断演化,呈现初期变化显著、中后期趋于平稳的总体特征。

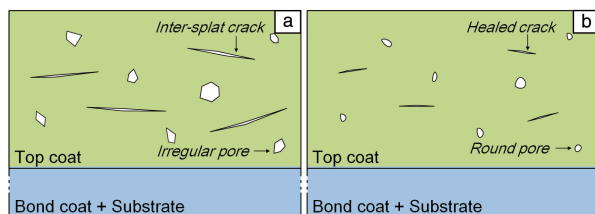


图 1 等离子喷涂制备的热障涂层的微观结构示意图:(a)喷涂态,(b)烧结态

Fig. 1 Schematic of the microstructure of plasma-sprayed thermal barrier coatings: (a) as-sprayed, (b) sintered

热障涂层的烧结现象主要通过实验方法来表征。通常采用先高温热处理、后室温观测的离位实验方法,获得陶瓷层的结构特征尺寸、孔隙率、弹性模量、热导率等参数随烧结时间与温度的演化规律。近年来,原位高温实验技术得到迅速发展,可实现热障涂层烧结行为的高温在线表征,进一步提高了热障涂层烧结演化规律研究的准确性。

2.1 烧结诱发的热障涂层微结构演化

喷涂态的大气等离子喷涂热障涂层具有典型的片层状微观结构^[19],如图 2a 所示。烧结初期,片层之间在表面能作用下发生桥连,陶瓷层结构演化主要特征为烧结颈形成和微裂纹部分愈合,如图 2b 所示。Paul 等^[20]分别通过线膨胀法、压汞法与气体吸附法测量发现,在 1400 °C 等温热处理前 2 h 期间,涂层的收缩速率、孔隙

率与比表面积降低速率均较高, 通过截面 SEM 照片观察到 10 h 后片层间形成烧结颈、微裂纹部分愈合。Ahmaniemi 等^[21]发现在 1250 °C 对涂层等温热处理 5 h 后, 截面 SEM 照片显示片层间接触增多、烧结颈形成。Li 等^[22]发现, 在 1200 °C 等温热处理 20 h 后陶瓷片层间有多个烧结颈(接触点)形成, 并推断烧结颈可为物质扩散提供多个通道, 显著提高了初期烧结速率。Lv 等^[23]利用透射电镜观测发现, 在 1050 °C 等温热处理前 50 h 过程中, 片层表面由平滑逐渐凸起, 相邻片层间桥连形成烧结颈(图 3)。此外, Siebert 等^[24]、Cernuschi 等^[25]、Shinmi 等^[26]、Dutton 等^[27]和 Wang 等^[28]也在不同时长热处理后观察到烧结颈形成、微裂纹闭合的现象。

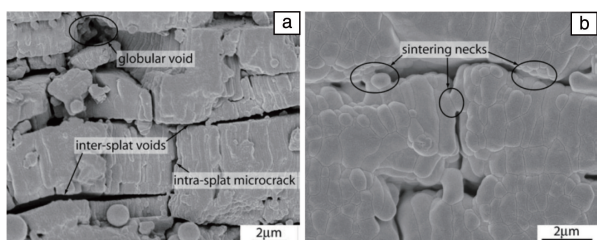


图 2 等离子喷涂的热障涂层截面 SEM 照片^[19]: (a) 喷涂态, (b) 烧结初期

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of plasma-sprayed thermal barrier coating^[19]: (a) as-sprayed, (b) initial sintering stage

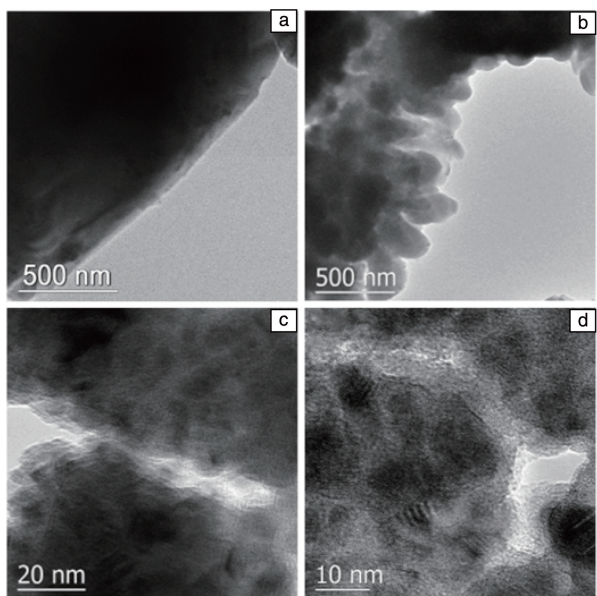


图 3 等离子喷涂的热障涂层烧结颈形成过程^[23]: (a) 喷涂态片层表面平滑, (b) 烧结引起片层表面凸起, (c) 表面凸起连接形成烧结颈, (d) 烧结颈促进片层间微裂纹闭合

Fig. 3 Sintering neck formation of plasma-sprayed thermal barrier coating^[23]: (a) smooth splat surface in as-sprayed state, (b) sintering induced undulation of splat surface, (c) sintering neck formation due to connection of surface undulation, (d) closure of inter-splat microcrack

在烧结的中后期, 等离子喷涂的热障涂层微结构演化的主要特征为孔洞球形化。Allen 等^[29]通过中子小角度散射法测量发现, 当热处理温度超过 1000 °C 时, 陶瓷片层间孔洞比表面积明显降低、发生孔洞球形化, 较微裂纹愈合所需温度高约 200 °C, 表明孔洞球形化需要更高能量。Osorio 等^[30]在 1100 °C 对等离子喷涂的热障涂层等温热处理 1700 h 后, 利用扫描电镜观测到较为显著的陶瓷层孔洞球形化现象(图 4b), 并通过图像分析发现球形孔占比提高 1 倍以上。Cernuschi 等^[31]通过压汞法表征了在 1250 °C 等温热处理 200 h 后的涂层的孔径分布曲线的偏移行为, 并结合扫描电子显微技术与图像分析法表征了孔洞球形化与孔洞缩小现象。Yang 等^[32]与 Lv 等^[33]也分别在 1300 °C 等温热处理 200 h 与 500 h 后的涂层中发现了类似的孔洞球形化现象。

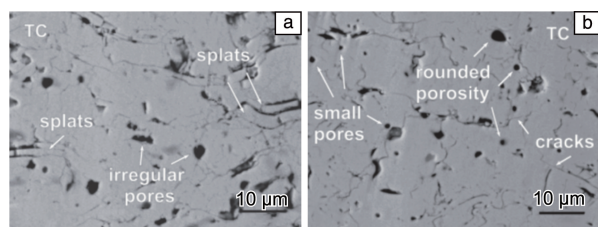


图 4 等离子喷涂的热障涂层截面 SEM 照片^[30]: (a) 喷涂态, (b) 烧结中后期

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of plasma-sprayed thermal barrier coating^[30]: (a) as-sprayed, (b) intermediate/late sintering stages

2.2 烧结诱发的热障涂层力学性能变化

在室温下, 等离子喷涂的热障涂层是脆性材料。高温烧结引起的热障涂层力学性能变化, 可以通过离位室温下的弹性模量、硬度、强度及断裂韧性等参数表征。Cernuschi 等^[34]对涂层在 1250 °C 分别等温热处理 0, 5, 15, 50 和 200 h, 后通过三点弯曲法测量了涂层的弹性模量随烧结时间的演化规律, 发现烧结前 15 h 其弹性模量从 9 迅速升高至 32 GPa, 随后增速减缓, 烧结 200 h 后达到 50 GPa。Thompson 等^[35]在 1000~1400 °C 温度范围内对涂层进行 120 h 等温热处理后, 采用悬臂梁实验表征了其弹性模量随烧结时间的演化规律, 发现烧结前 5~20 h 弹性模量迅速升高, 然后增速逐渐降低, 呈现初期快速硬化、中后期增速显著减缓的总体规律, 如图 5 所示。Choi 等^[36]在 1316 °C 对涂层等温热处理 500 h, 利用单轴压缩法、脉冲激励法、压痕法、四点弯曲法分别获得了涂层弹性模量、硬度、强度、断裂韧性随烧结时间的演化规律, 结果显示前 20 h 烧结引起的涂层力学性能参数演化较为显著, 20~500 h 逐渐趋于平缓。Zhu 等^[37]研究了梯度高温环境下(表面 1080 °C、背面 100 °C)涂层

弹性模量分布与演化规律, 结果表明: 梯度温度场会引起涂层模量的非均匀分布, 涂层表面高温区域模量较高; 在前 11 h 烧结过程中涂层弹性模量明显升高, 11~120 h 范围内增速逐渐减缓。Lv 等^[38]对传统均匀多孔涂层和新型梯度多孔涂层在 1200 °C 等温热处理 0, 10 和 50 h, 通过三点弯曲实验分别表征了两种涂层的弹性模量随烧结时间的演化规律, 结果证明了引入梯度分布孔隙率可以有效降低涂层的弹性模量。

烧结过程中, 等离子喷涂热障涂层会发生高温蠕变,

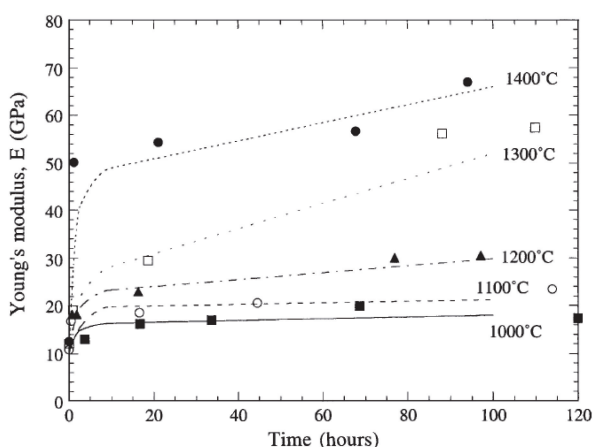


图 5 等离子喷涂的热障涂层的弹性模量随烧结时间的演化规律^[35]

Fig. 5 Young's modulus evolution of plasma-sprayed thermal barrier coating with sintering time^[35]

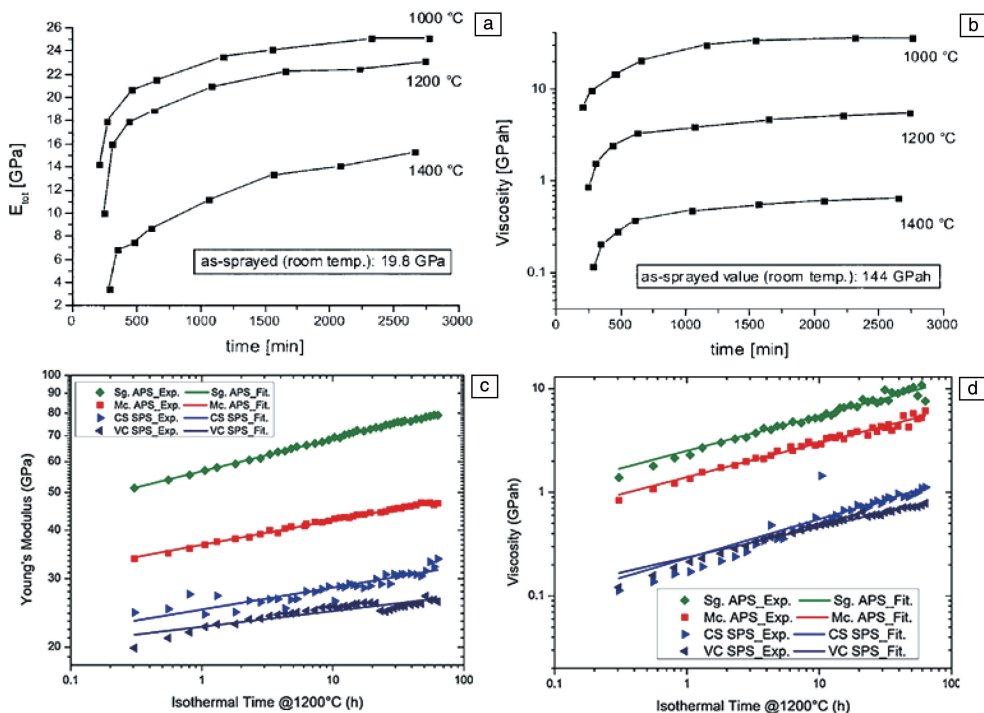


图 6 等离子喷涂热障涂层力学性能高温原位演化规律^[39, 40]: (a, c) 弹性模量, (b, d) 粘性系数

Fig. 6 Sintering induced mechanical properties *in-situ* evolution of plasma-sprayed thermal barrier coating at high temperature^[39, 40]: (a, c) Young's modulus, (b, d) viscosity

利用原位高温力学实验方法可以表征涂层烧结过程中其粘弹塑性行为。Ahrens 等^[39]开展了原位高温三点弯曲试验, 分别得到了 1000, 1200 和 1400 °C 均匀温度场中涂层弹性模量与粘性系数随烧结时间的原位演化规律, 表明烧结前 10 h 弹性模量与粘性系数随烧结时间的演化较为显著, 然后增速逐渐减缓, 如图 6a 和 6b 所示; 并进一步探讨了微观结构对涂层力学性能的影响, 发现提高孔隙率或引入周期性垂直裂纹可以有效降低涂层弹性模量与粘性系数水平, 从而提高涂层的抗烧结性能。Lv 等^[40]对具有区块裂纹 (Sg. APS)、均布微裂纹 (Mc. APS)、柱状 (CS SPS) 和垂直裂纹 (VC SPS) 4 种不同微观结构的等离子喷涂热障涂层, 采用同样方法表征了在 1200 °C 等温烧结过程中的力学性能演化行为, 发现涂层弹性模量与粘性系数随烧结时间演化均遵循幂定律, 如图 6c 和 6d 所示。此外, Mao 等^[41]与 He 等^[42]分别发展了原位高温拉伸与压痕实验方法, 有望应用于烧结过程中力学性能演化规律的原位表征。

2.3 烧结诱发的热障涂层热学性能变化

大气等离子喷涂的热障涂层中往往存在大量的片层间空隙, 因此具有良好的隔热效能。高温烧结引起的涂层热学性能变化, 一般通过离位室温下的热扩散系数与热导率变化表征。Rätzer-Scheibe 等^[43]在 1100 °C 对涂层等温热处理 0, 100, 200 和 300 h, 通过激光闪光法测得了不同温度下涂层热导率随烧结时间的演化规律, 发现

烧结前 100 h 热导率增幅显著, 而在后 200 h 增速逐渐平缓, 如图 7a 所示。Tan 等^[44] 采用同样的方法测量了室温至 1200 °C 范围内涂层的热导率分布规律, 对比 1200 °C 等温热处理 10 h 前后的结果发现, 通过改变喷涂工艺参数提高涂层的孔隙率是降低热导率水平、提高涂层抗烧蚀性能的有效途径。Lv 等^[38] 分别对均匀孔隙结构涂层与梯度多孔涂层进行 1200 °C 等温热处理 0, 10 和 50 h, 通过激光闪光法得到了热导率随烧结时间的演化规律, 表

明引入梯度孔洞分布可以降低涂层热导率水平。Zhang 等^[45] 结合激光闪光法与微米级计算机断层扫描技术, 发现较大尺寸孔洞 ($>2.8 \mu\text{m}^3$) 在 1100 °C 等温热处理 10 h 前后对热导率贡献基本不变, 并推测小尺寸孔洞与微裂纹愈合是热导率升高的主要机制。Xie 等^[46] 与 Paul 等^[47] 利用瞬态平面热源技术, 测得了含不同杂质的涂层热导率随烧结时间的演化规律, 发现杂质会加速涂层烧结进程, 如图 7b 所示。

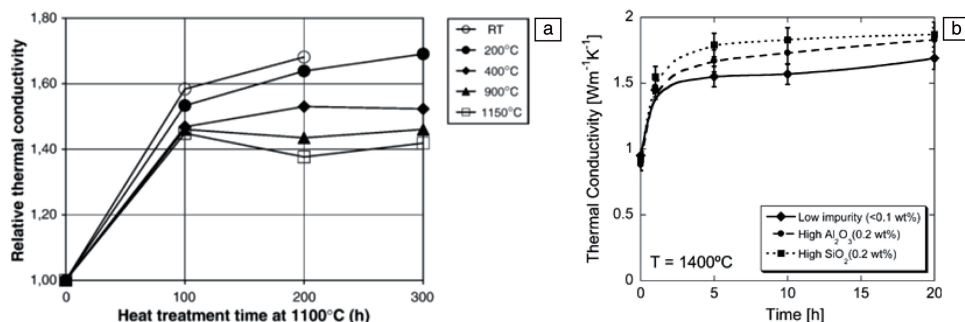


图 7 等离子喷涂的热障涂层热导率随烧结时间演化规律^[43, 46]: (a) 不同测量温度, (b) 不同杂质含量

Fig. 7 Sintering induced thermal conductivity evolution of plasma-sprayed thermal barrier coating^[43, 46]: (a) at different temperature, (b) with different impurity content

目前, 关于热障涂层热学性能随烧结时间的演化规律的原位高温表征工作相对较少。Cernuschi 等^[34] 结合激光闪光法原位研究了 900~1300 °C 等温热处理过程中涂层热扩散系数的演化规律, 呈现前 20 h 增幅较大、然后逐渐平稳的一般规律, 如图 8a 所示。Zhu 等^[37] 结合红外

温度计与热电偶分别测量了涂层表面与基底温度, 计算得到了在热通量为 64 W/cm^2 的梯度温度场中, 表面温度分别为 990, 1100 和 1320 °C 工况下, 涂层热导率随烧结时间的演化规律, 发现前 5 h 热导率随烧结时间演化较显著、然后逐渐趋于平缓, 如图 8b 所示。

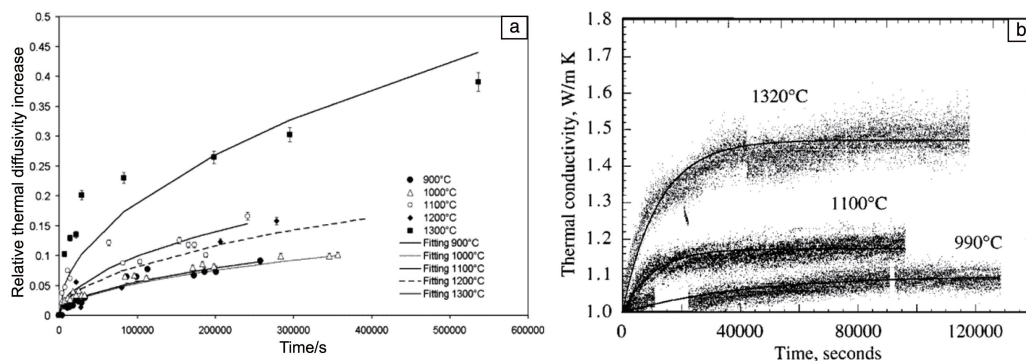


图 8 烧结引起的等离子喷涂的热障涂层热导率高温原位演化规律^[34, 37]: (a) 激光闪光法, (b) 红外温度计与热电偶法

Fig. 8 Sintering induced thermal conductivity *in-situ* evolution of plasma-sprayed thermal barrier coating at high temperature^[34, 37]:

(a) laser flash method, (b) infrared pyrometer and thermocouple method

2.4 热障涂层烧结现象的表征方法

热障涂层烧结现象包括涂层致密化、硬化及隔热性能退化, 涉及微结构、力学和热学性能的演化规律。因此, 需要通过扫描与透射电子显微技术、弯曲与压痕力学实验手段、激光闪光热导率测量技术等实验方法, 进行多角度综合表征。由于烧结实验所需的热处理温度较高、时间跨

度较大, 难以开展高温在线监测, 早期的表征主要采用先热处理、后测量表征的离位方法。近年来, 借助快速发展的高温实验技术, 高温三点弯曲、高温激光闪光等方法已被成功应用于研究烧结引起的涂层力学、热学性能演化规律。表 1 从涂层微结构、力学和热学性能的表征方法出发, 总结了目前涂层烧结表征的主要实验技术与结果。

表 1 热障涂层烧结现象实验表征方法

Table 1 Experimental methods for the characterization of thermal barrier coating's sintering phenomenon

	Technique	Result
Structural characterization	Scanning electron microscopy ^[19-23, 26, 28]	Microstructure (e. g. sintering neck, microcrack)
	Transmission electron microscope ^[22, 23, 27, 28]	Microstructure (e. g. splat undulation, bridging)
	Image analysis ^[30, 31]	Selective porosity
	Mercury intrusion porosimetry ^[20, 31]	Cumulative porosity
	Gas adsorption ^[20]	Specific surface area
	Small angle neutron scattering ^[29]	Surface orientation distribution
	Dilatometry ^{[20] *}	Shrinkage
Mechanical characterization	Cantilever, three-/four-point bending ^[34-36, 38]	Young's modulus, fracture toughness
	Uniaxial compression ^[36]	Young's modulus
	Impluse excitation ^[36]	Young's modulus
	Indentation ^[36, 37]	Young's modulus, hardness, fracture toughness
	Thermomechanical analysis ^{[39, 40] *}	Young's modulus, viscosity
Thermal characterization	Laser flash ^{[34, 38, 43-45] *}	
	Infrared pyrometer+ Thermocouple ^{[37] *}	Thermal conductivity
	Transient plane source ^[46, 47]	

Note: * denotes possibility of *in-situ* test

3 热障涂层烧结的力学模型

如前所述，长时高温服役会引起热障涂层的烧结，从而导致其微结构、力学和热学性能退化，最终诱发涂

层烧结失效。如何建立涂层烧结的力学模型，来预测烧结引起的涂层力学和热学性能的演化，是分析热障涂层烧结机制与失效机理的关键，也为力学研究提出了新问题。早期的烧结模型主要采用经验公式对烧结现象进行唯象描述，主要思路是基于 Arrhenius 方程的形式，将弹性模量的变化表示为烧结时间与温度的函数^[48-50]。2006 年以来，Hutchinson 等^[51]与 Kumar 等^[52, 53]基于电子束物理气相沉积法制备的柱状晶热障涂层的微结构特点，建立了涂层的扩散烧结模型。2007 年以来，Cocks 等^[54]以及 Cipitria 等^[55]基于物质扩散原理和大气等离子喷涂热障涂层的微结构特征，建立了热障涂层烧结的块体模型和本构理论，预测了烧结引起的涂层微结构、弹性模量与热导率演化规律；Lv 等考虑烧结前期和中后期大气等离子喷涂热障涂层的微结构特征，建立了楔形模型^[23]与球壳模型^[33]，发展了其本构理论，考察了烧结过程中涂层的微结构演化规律及其对涂层断裂失效行为的影响；Li 等^[56]通过改变烧结各阶段的烧结颈与片层结合率建立了唯象的片层烧结模型，讨论了烧结对涂层表观弹性模量与热导率的影响规律。以上模型的详细说明可以参阅专著^[1]及相关文献，这里简要介绍等离子喷涂热障涂层烧结的块体模型、楔形模型与球壳模型的建模思想，并从模型的微观结构特征、适用范围、优势等方面进行综合对比与讨论。

3.1 块体模型

大气等离子喷涂的热障涂层具有片层状微观结构，如图 9a 所示。随着烧结的进行，片层间会形成烧结颈。在表面能与晶界能驱动下，片层与烧结颈发生烧结变形，从而引起涂层微观结构致密化及其力学与热学性能的变化。如何通过力学建模方法来预测烧结引起的涂层微结

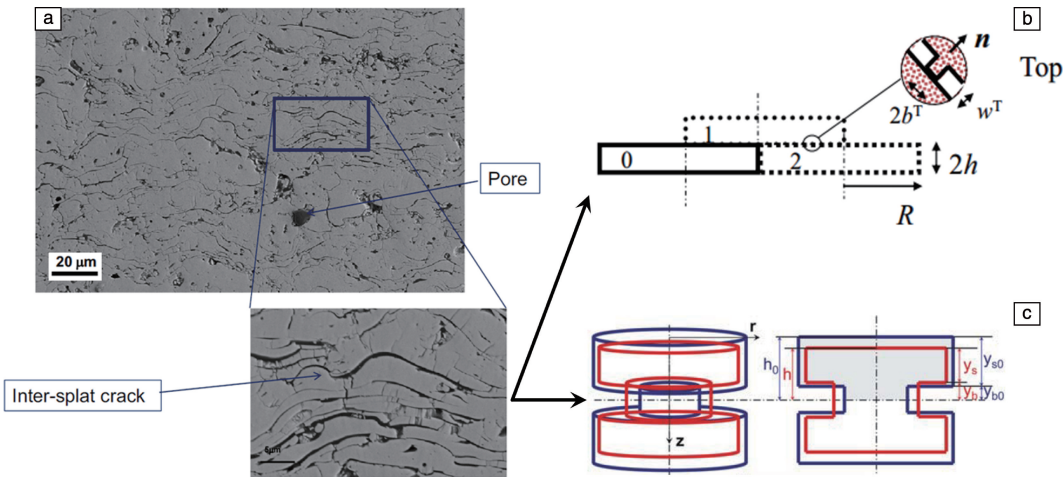


图 9 等离子喷涂的热障涂层烧结模型^[1, 2, 54, 55]：(a) 涂层的块体片层结构，(b) 砖块模型，(c) 圆柱模型

Fig. 9 Sintering model of plasma-sprayed thermal barrier coating^[1, 2, 54, 55]：(a) coating composed of splats, (b) schematic of brick model, (c) schematic of cylindrical model

构演化及其性能变化, 是热障涂层烧结研究的重要理论基础。Cocks 等^[54]与 Cipitria 等^[55, 57, 58]基于涂层平行片层块体结构假设, 采用变分原理与能量法分别建立了等离子喷涂热障涂层烧结的砖块模型与圆柱模型, 如图 9b 和 9c 所示。

砖块模型^[54]将等离子喷涂的热障涂层片层等效为平行堆叠的砖块结构, 砖块片层之间存在数量恒定的烧结颈, 如图 9b 所示。砖块片层上下表面之间存在半径为 b^T 、高度为 w^T 、间距为 ℓ^T 的圆柱形凸起, 在相邻两片层之间形成烧结颈, 片层半径和高度分别为 R 和 $2h$ 。高温服役过程中, 烧结颈附近的物质在表面能 γ_{sur} 和界面能 γ_c 的共同作用下发生物质扩散, 引起系统自由能 G_a 及耗散势 Ψ_a 的改变。该过程中系统的能量泛函 $\Omega_a(\dot{w}) = \dot{G}_a + \Psi_a$ 。基于能量最小原理, 并结合砖块片层弹性变形和蠕变对总应变的贡献, 可以得到如下增量形式本构方程:

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = (\mathbf{C}_{ijkl}^B + \mathbf{K}_{ijkl}^{-1})\dot{\sigma}_{ij} + \mathbf{A}_{ijkl}^{-1}(\sigma_{kl} - \sigma_{kl}^{\text{SIN}}) + \mathbf{II}_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (1)$$

其中, \mathbf{C}_{ijkl}^B 为片层柔度矩阵, \mathbf{K}_{ijkl} 为烧结颈刚度矩阵, \mathbf{A}_{ijkl} 为物质流动粘性矩阵, σ_{kl}^{SIN} 为表界面扩散烧结应力, \mathbf{II}_{ijkl} 为蠕变系数矩阵, $\dot{\varepsilon}_{ij}$ 与 $\dot{\sigma}_{ij}$ 分别为应变与应力增量。该模型考虑了扩散烧结引起的烧结颈扁平化过程, 以及砖块片层的整体弹性响应和蠕变行为, 建立了涂层的烧结本构关系, 预测了涂层宏观、微观结构与弹性模量的演化规律。

圆柱模型^[55]的建模思想与砖块模型类似, 将涂层片层等效为平行堆叠的圆柱结构, 相邻圆柱片层之间存在一个烧结颈, 如图 9c 所示, 在初始半径 r 、高 y_{s0} 的圆柱片层之间存在高度为 y_{n0} 的圆柱烧结颈。在涂层高温服役过程中, 在圆柱片层与烧结颈的自由表面及晶界均发生物质扩散。考虑表面能 γ_s 和晶界能 γ_{gb} 对系统自由能 G

的贡献, 以及表面扩散、晶界扩散、晶界迁移对耗散势 Ψ 的贡献, 结合质量守恒 $\nabla j + v = q$ 与能量泛函最小 $\delta\Pi = \delta(\dot{G} + \Psi) = 0$, 通过四阶龙格-库塔方法, 求解得到圆柱模型几何参数随烧结时间的演化规律。在此基础上, 通过基于几何构型的传热分析, 可以得到热障涂层热导率随烧结时间的演化规律。该模型预测的热障涂层面内、外线收缩率以及热导率演化规律与实验测量结果基本一致, 但没有捕捉到线性收缩曲线在趋于平稳后再次升高的现象。圆柱模型同时考虑扩散引起的烧结颈长大与圆柱片层收缩过程, 得到了涂层的几何参数与热导率演化规律。与砖块模型相同, 圆柱模型也假设涂层片层之间相互平行、不涉及拓扑结构演化, 因此难以研究片层间烧结颈的形成过程, 无法预测实验观察到的二次收缩现象。

3.2 楔形模型

为了克服块体模型在描述烧结过程拓扑结构演化方面的困难, 需要深入分析烧结初期热障涂层的微结构演化规律, 进而建立能够考虑烧结颈形成过程的新模型。实验观测表明, 等离子喷涂的热障涂层相邻片层间往往存在楔形夹角, 如图 10a 所示。在烧结初期, 表面能驱动热障涂层片层平滑表面产生凸起, 楔形角附近因片层间距较小而优先形成烧结颈, 片层间距随烧结进一步缩小并形成远端烧结颈。Lv 等^[23]基于涂层片层间的楔形夹角特征, 采用有别于块体模型的非平行片层假设, 建立了大气等离子喷涂的热障涂层的楔形烧结模型^[1, 23], 如图 10b 所示。该模型考虑了作用在微结构孔洞与烧结颈表面局部的等双轴表面张力, 代替了全局等效烧结应力, 发展了适用于烧结前期、描述非均质结构热障涂层烧结颈形成过程的楔形烧结模型, 克服了块体模型无法描述涂层拓扑结构演化的困难。

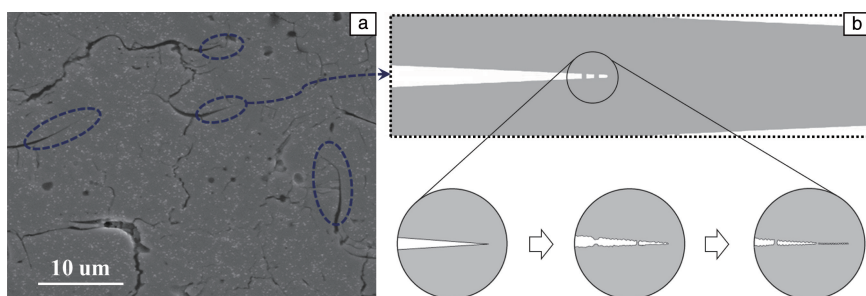


图 10 考虑热障涂层烧结颈形成的楔形烧结模型^[1, 2, 23]

Fig. 10 Wedge-shaped sintering model considering sintering neck formation^[1, 2, 23]

进一步, Lv 等^[23]将基于楔形模型描述的烧结过程离散为若干个阶段, 各阶段包含不同密度的烧结颈, 针对大气等离子喷涂的热障涂层烧结初期的烧结颈形成过

程, 利用有限元方法分析了片层变形模式与应力集中情况, 验证了烧结实验中普遍报道的孔洞球化现象, 预测的应力集中位置与前人实验得到的断裂位置一致。采用

该模型还很好地解释了 Cipitira 等^[57]与 Yang 等^[32]在实验中观察到的涂层自由烧结过程中的二次收缩现象,以及 Shinozaki 等^[59]在实验中观察到的二次硬化现象。此外,基于楔形模型的各烧结阶段稳态传热分析表明,烧结颈为片层间热传导提供了通道,扩大了内部温度差异,从而增大了热应力引起的涂层断裂失效概率。简言之,基于平行片层假设的块体模型具有恒定的烧结颈数量,难以考虑新烧结颈的形成,故无法解释二次收缩与硬化现象;基于楔形模型发展的有限元方法,除了对涂层微结构、模量、热导率等进行分析之外,还可以预测

涂层内部的温度与应力分布规律,支撑涂层力学和热学性能退化的机理分析与涂层失效分析。

3.3 球壳模型

在烧结中后期,大气等离子喷涂的热障涂层中的微裂纹逐渐愈合、并发生孔洞球化,楔形模型不再适用。Lv 等^[33]将烧结中后期大气等离子喷涂的热障涂层简化为随机分布的多孔材料,并假设烧结过程中孔洞均匀化分布,在保持相同体积比例的条件下提取球壳代表体积单元,建立了如图 11 所示的球壳烧结模型^[1]。

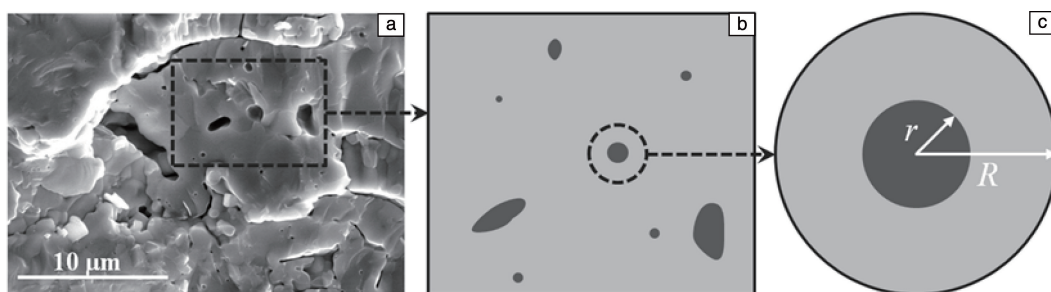


图 11 等离子喷涂的热障涂层球壳模型^[1, 2, 33]: (a) 烧结中后期片层间微裂纹愈合、孔洞球化, (b) 孔洞随机分布理想结构, (c) 球壳结构代表体积单元

Fig. 11 Spherical-shell model of plasma-sprayed thermal barrier coatings^[1, 2, 33]: (a) round pores and healed cracks in the intermediate/late stages of sintering, (b) idealized microstructure with randomly distributed pores, (c) representative volumetric element of spherical-shell structure

参考 Gasik 和 Zhang^[60]基于球壳模型发展的粘弹塑性热力耦合本构模型,将总应变分解为弹性变形、烧结收缩、粘塑性蠕变和热膨胀,烧结过程涂层的本构方程可以表示为:

$$\{d\sigma\} = [D^*](\{d\varepsilon\} - [\eta]^{-1}\{\sigma\}dt - \{d\varepsilon^{\text{int}}\} - d\{\alpha T\}) \quad (2)$$

其中,改写的弹性矩阵 $[D^*]$ 可用式(3)表示:

$$[D^*] = \left([I] + \frac{1}{2}[D][\eta]^{-1}\{\sigma\}dt \right)^{-1} [D] \quad (3)$$

$[I]$ 为单位矩阵, $[\eta]$ 为粘性矩阵, $[D]$ 为弹性矩阵。结合烧结过程质量守恒方程、变形几何关系以及等效烧结应力表达式,得到涂层密度及各矩阵参数随烧结时间的演化规律^[33],从而建立考虑烧结演化过程的涂层本构关系。

在球壳模型及烧结演化本构关系的基础上,针对大气等离子喷涂的热障涂层的长期服役过程,Lv 等^[33]通过有限元方法考察了烧结和混合氧化物生长对界面裂纹的影响。结果表明,粘塑性仅仅减缓了界面裂纹的扩展,但对其起裂并无显著影响;高孔隙率和低混合氧化物生长速率有助于减缓界面裂纹的萌生和扩展;然而,初始孔洞大小对界面断裂行为影响可以忽略。此外,以混合

氧化物与陶瓷层界面顶点为特征点,分别考察了粘塑性、孔隙率、混合氧化物生长速率与初始孔洞大小 4 个因素影响下界面应力随烧结时间的演化规律,分析了各因素对界面应力的影响规律与界面裂纹演化行为,应力演化规律可以较好地解释界面裂纹的萌生及扩展,详细讨论参见文献[2]。球壳模型构型简单,物理意义明确,便于用户将自定义子程序嵌入商用的有限元软件进行计算,可用于描述烧结中后期涂层的界面断裂过程,弥补了块体模型和楔形模型在涂层断裂分析方面的不足。

3.4 烧结模型的比较

以上 3 类等离子喷涂的热障涂层的烧结模型,在基本假设、适用范围、描述能力等方面各具特点,详细对比如表 2 所示,简要总结如下:

(1) 块体模型认为烧结是扩散作用下的涂层微结构演化过程。因此,该模型采用平行片层假设,将涂层简化为砖块或圆柱块堆叠结构,可用于描述涂层烧结颈与片层的变形行为,不具备明显的烧结阶段特征。其中,砖块模型考虑了烧结过程中物质扩散引起的烧结颈变形,圆柱模型还考虑了烧结过程中涂层片层内部的物质扩散与结构演化。

(2) 楔形模型针对烧结前期涂层片层的楔形微结构

表 2 等离子喷涂的热障涂层的烧结模型对比

Table 2 Comparison of sintering models for plasma-sprayed thermal barrier coating

	Brick model ^[51]	Wedge-shaped model ^[23]	Spherical-shell model ^[33]
Microstructure feature	Brick splat, variable sintering neck width	Wedge-shaped microcrack, variable sintering neck density	Spherical pore, variable porosity level
Applicable stage	Not specified	Initial	Intermediate/Late
Driving force	Surface energy and grain boundary energy	Distributive sintering stress	Equivalent sintering stress
Evolution criterion	Mass conservation and energy functional minimization	Mass conservation and force balance	Mass conservation and topological invariance
Behavior description	Microcrack healing/sintering neck flattening, coating shrinkage, stiffening	Neck formation, coating and pore shrinkage, stiffening, heat transfer through splat	Coating and pore shrinkage, stiffening, coating delamination
Key parameters	Sintering neck dimension, Young's modulus	Splat dimension, Young's modulus, thermal conductivity	Porosity, pore size, Young's modulus, viscosity
Advantage	Reflection of diffusion mechanism	Consideration of topological evolution	Convenient adaptation to fracture analyses

特点，采用非平行片层假设，将涂层简化为楔形片层堆叠结构，可以描述烧结初期烧结颈从楔形角附近向远端逐渐形成的过程，克服了块体模型无法描述涂层拓扑结构演化的困难。

(3) 球壳模型针对烧结中后期涂层的孔洞球化特点，采用均一化球壳假设，将涂层简化为随机分布的多孔结构，考虑了孔洞演化对涂层力学性能与界面开裂的影响，可用于描述烧结中后期涂层的断裂过程，弥补了块体模型和楔形模型在涂层断裂分析方面的不足。

4 抗烧结热障涂层的设计与验证

长期以来，重型燃气轮机热障涂层的抗烧结设计主要从材料学角度入手，通过开发新型涂层材料来提升涂层的抗烧结性能。例如，稀土元素掺杂改性的涂层具有更低的热导率和相稳定性，可以减弱烧结引起的涂层致密化程度，从而获得更好的抗烧结性能。再例如，将镧(La)、钆(Gd)等稀土元素氧化物作为表层，传统氧化锆作为亚表层，制备双陶瓷层热障涂层近年来得到了较多关注^[61-64]。采用纳米粉末原料制备的热障涂层会在纳米多孔区域优先烧结，从而保护其他区域，提高了涂层的整体抗烧结性能^[65-68]。然而，受限于改性材料的性能上限及成本，基于新型材料的抗烧结热障涂层尚未得到大面积工程应用。涂层微结构对其抗烧结性能有显著影响，因此，通过涂层结构设计来提升涂层的抗烧结性能是一种新思路。本节从力学与结构优化角度出发，着重介绍两种抗烧结涂层的设计方法及其实验验证。

4.1 梯度多孔抗烧结热障涂层的设计与验证

基于球壳模型的热障涂层烧结过程分析表明，孔隙率是涂层烧结行为的关键控制因素之一。因此，合理设

计涂层内部的孔隙分布有望提高涂层的抗烧结性能。Lv等^[38]提出了梯度多孔抗烧结涂层的设计方案，如图12所示。首先，通过理论推导 n 层薄膜基底系统等效弯曲弹性模量与等效热导率表达式，证明了引入梯度孔隙率结构可以降低涂层初始喷涂态的弹性模量和热导率。然后，通过发展力-热耦合本构关系，采用有限元方法证明了烧结过程中梯度多孔涂层力学、热学性能均优于传统均质涂层。进而在保持原有涂层材料与平均孔隙率不变的条件下，通过调控喷涂工艺参数实现了梯度多孔热障涂层的制备。结合三点弯曲实验与激光闪光法分别得到了弹性模量与热导率随烧结时间的演化规律。对1200℃均匀温度场烧结过程的有限元分析与实验结果如图13所示。在烧结初期，热障涂层的弹性模量及热导率迅速升高，然后逐渐进入平台期，该规律与前人研究结果相符。含有梯度分布孔隙率的涂层(Model-P, Model-N)与传统均质涂层(Model-H)相比，在烧结初始阶段其弹性模量与热导率降低均超过10%。这说明在不改变涂层平均孔隙率的前提下，通过孔隙率的梯度分布设计，可以有效提高涂层的抗烧结性能。这种抗烧结涂层的结构设计方法简单、有效，具有较强的可行性和工程应用价值。

4.2 高应变容限抗烧结热障涂层的设计与验证

上节的实验与数值分析结果表明，弹性模量较低的涂层一般具有较好的抗烧结性能。Fan等^[69-71]研究发现，适当的表面裂纹密度可以提高涂层的应变容限。因此，利用预制表面裂纹来提高涂层应变容限的方法，也为涂层抗烧结设计提供了新思路。Vardelle等研究表明^[72]，通过调整等离子喷涂工艺参数与粉体流动性，可以制备多种含高应变容限结构的热障涂层。然而，对高应变容限结构对涂层抗烧结性能的影响缺乏系统研究。

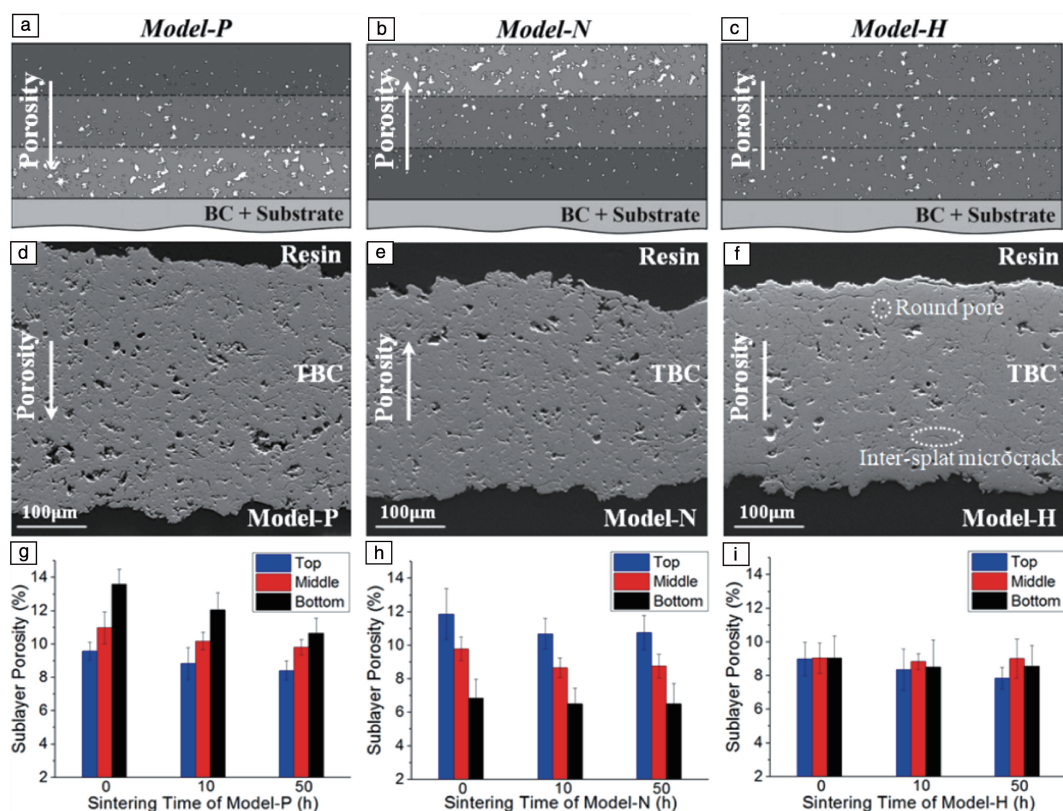


图 12 陶瓷层孔隙率呈梯度分布的热障涂层的示意图、截面 SEM 照片和孔隙率分布^[38]: (a, d, g) 孔隙率自上而下逐渐增加的正梯度涂层; (b, e, h) 孔隙率自上而下降低的负梯度涂层; (c, f, i) 孔隙率均匀分布的涂层

Fig. 12 Design schematic, microstructure and porosity distribution of thermal barrier coating system with graded porosity in ceramic top coat^[38]: (a, d, g) Model-P with increasing porosity towards interface, (b, e, h) Model-N with increasing porosity towards surface, (c, f, i) Model-H with uniformly distributed porosity

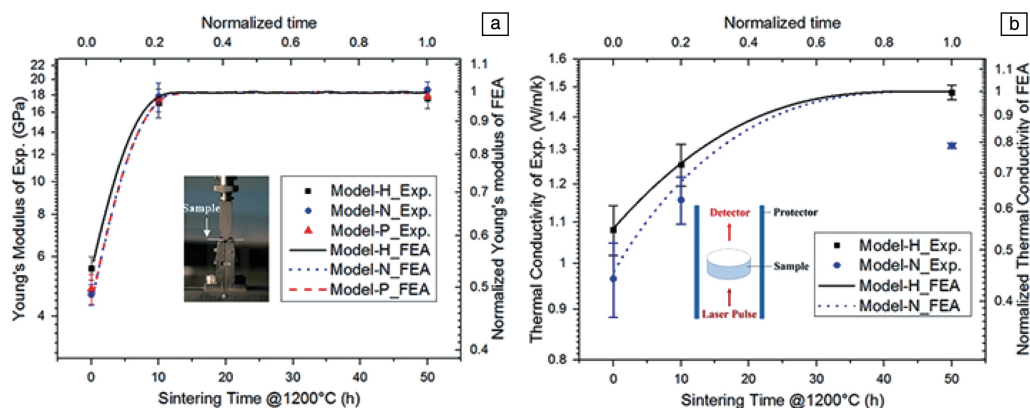


图 13 含不同孔隙率分布的热障涂层在烧结过程的性能演化规律^[38]: (a) 弹性模量, (b) 热导率

Fig. 13 Sintering induced property evolution of plasma-sprayed thermal barrier coatings with different porosity distribution^[38]: (a) Young's modulus, (b) thermal conductivity

参考 Cocks 等^[54, 73, 74] 采用的变分原理与能量法, Lv 等^[75] 建立了适用于含表面裂纹的高应变容限热障涂层的烧结模型, 如图 14 所示。通过编写用户自定义材料子程序将该模型嵌入商用有限元计算软件, 分析了高应变容

限热障涂层的烧结行为与抗烧结性能, 包括烧结过程中含表面裂纹涂层的宏观变形、微观结构演化以及高温弹性模量演化规律。进一步通过控制基底温度、单道次涂层沉积厚度、粒子速度、粒子温度等喷涂工艺参数, 并

结合悬浮液喂料技术, 成功制备了多种含表面裂纹的高应变容限热障涂层, 如图 15 所示^[40]。在此基础上, 开展了原位高温三点弯曲实验, 获得了各涂层弹性模量随烧结时间的原位演化规律(图 6c 和 6d), 验证了高应变容限结构设计的可行性。

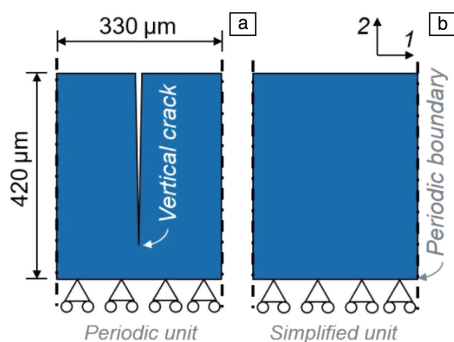


图 14 高应变容限热障涂层的有限元模型^[75]: (a) 考虑垂直裂纹的周期单元, (b) 作为参照的不含裂纹的简化单元

Fig. 14 Finite element models of strain tolerant thermal barrier coating^[75]: (a) periodic unit with surface crack, (b) simplified unit without crack

高应变容限热障涂层烧结规律的有限元分析与实验结果对比如图 16 所示^[75]。从图 16a 可见, 由于晶粒尺寸的各向异性, 晶粒上方的烧结颈扁平化进程略慢于侧位烧结颈, 烧结颈扁平化与晶粒间微裂纹愈合呈现双阶段行为。相应地, 两个方向的宏观应变随烧结时间演化

规律也呈现一定的异步性, 如图 16b 所示。针对不考虑表面裂纹的简化涂层单元, 对比了自由烧结法与循环加载法得到的弹性模量演化规律(图 16c)。自由烧结条件下涂层弹性模量与循环载荷工况下的弹性模量基本吻合, 且与 Cocks 等^[54]的砖块模型理论预测规律一致。两种算法得到的弹性模量初始值约为 110~120 GPa, 与压痕实验结果(127 ± 10) GPa 相符(均在一定程度上忽略材料内部缺陷)。有限元计算与实验结果(图 16d)均表明, 在烧结初期, 含表面裂纹的热障涂层的弹性模量快速升高、中后期增速逐渐减缓直至进入平台期且模量水平相近, 这成功捕捉了高应变容限热障涂层烧结过程中的硬化行为。采用考虑表面裂纹的周期单元, 计算的涂层弹性模量的初始值与末态值分别约为 20 与 30 GPa, 远低于基于不考虑表面裂纹的简化单元的计算结果(图 16c)。因此, 贯穿型表面裂纹在降低涂层表观弹性模量、提高应变容限中具有重要作用。此外, 贯穿表面裂纹结构的存在使得高应变容限涂层烧结前后弹性模量增幅显著缩小, 这表明基于预制表面裂纹的高应变容限结构设计, 也是提高热障涂层抗烧结性能的有效途径。

5 热障涂层抗烧结性能的评价方法

涂层抗烧结性能是指热障涂层在长时间高温服役工况下抵抗烧结的能力, 是热障涂层结构与功能稳定性的主要评价指标。公开文献报道中, 美国宇航局于 1998 年

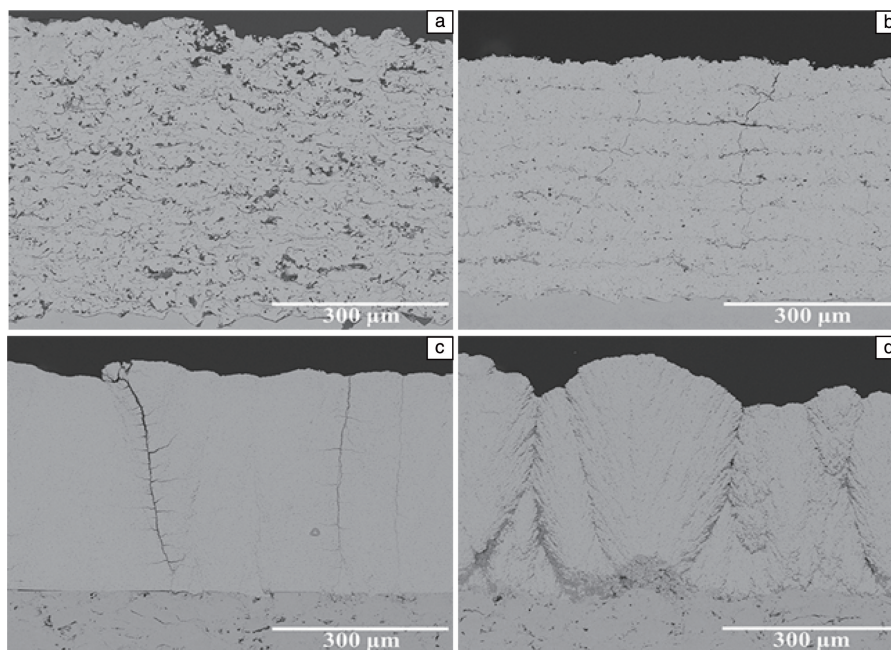


图 15 等离子喷涂的高应变容限热障涂层^[40]: (a) 传统均匀结构, (b) 区块裂纹结构, (c) 垂直裂纹结构, (d) 柱状结构

Fig. 15 Plasma-sprayed strain tolerant thermal barrier coatings^[40]: (a) conventional uniform structure, (b) segmented structure, (c) vertically cracked structure, (d) columnar structure

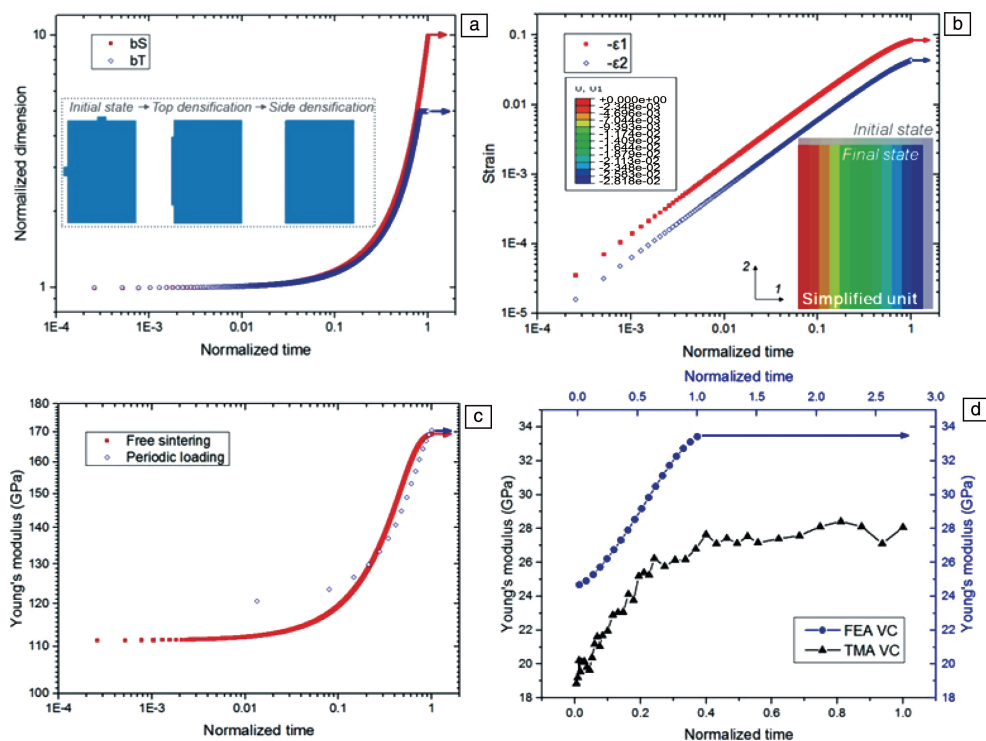


图 16 烧结引起的含垂直裂纹的高应变容限热障涂层演化规律^[75]: (a) 微观结构, (b) 宏观收缩, (c) 基于不考虑垂直裂纹的简化单元自由烧结与循环载荷工况下的弹性模量, (d) 考虑垂直裂纹的涂层硬化行为有限元分析(FEM)与实验结果(TMA)对比

Fig. 16 Sintering induced microstructure and property evolution in thermal barrier coating with surface cracks^[75]: (a) microstructure, (b) macroscopic shrinkage, (c) Young's modulus of simplified unit without crack in free-sintering and periodic loading condition, (d) comparison of numerically and experimentally characterized stiffening behavior of thermal barrier coating with surface cracks

首先使用了热障涂层抗烧结性能的概念^[7], 西门子公司于 1999 年首次明确了这一概念的物理内涵^[76], 认为: 热障涂层的烧结行为由本征抗烧结性能与孔隙率水平共同决定。此后, 人们分别基于简单的涂层结构参数或力学、热学性能参数对其进行评价, 但始终没有形成针对抗烧结性能的专用评价指标。如何基于热障涂层烧结的本征规律来确立可以全面描述其烧结行为的评价参数, 进而提出相应的抗烧结性能评价准则, 是发展热障涂层抗烧结性能评价方法的关键所在。

5.1 几个常用评价方法

热障涂层抗烧结性能可通过涂层结构随服役时间的变化来衡量, 或通过其力学、热学性能参数随服役时间的变化来衡量, 如孔隙率^[24]、弹性模量^[36]、热导率^[34]等, 见表 1。其中, 孔隙率可以通过压汞法、排水法、SEM 照片分析方法直接表征, 此处不再赘述。弹性模量与热导率分别代表涂层力学、热学性能, 且在一定程度上反映其孔隙率水平, 因此对工程应用有直接指导作用, 下面简要予以介绍。

如前所述, 在高温服役过程中, 热障涂层的微结构会慢慢发生变化, 使陶瓷层变得更加致密, 其弹性模量

也会随之增加。根据涂层弹性模量的变化即可评价涂层的烧结程度或抗烧结能力^[34-40], 称之为模量法。一般可通过三点弯曲、四点弯曲、悬臂梁弯曲等方法, 测得涂层的弹性模量, 采用独立涂层或有基底约束的涂层均可。以室温三点弯曲实验为例, Lv 等^[38]分别测量了喷涂态和烧结后涂层试件的等效弹性模量。通过万能实验机进行准静态加载, 提取载荷-位移曲线线性部分并根据式(4)计算涂层等效弹性模量 E :

$$E = \frac{SL^3}{4bh^3} \quad (4)$$

式中, S 、 L 、 b 、 h 分别为载荷-位移曲线线性部分斜率、夹具跨距、试件宽度、试件厚度。每种梯度多孔涂层在不同烧结时长下分别进行 3 次重复实验, 结果如图 13a 所示。

与弹性模量类似, 热障涂层的热导率也会随烧结过程中涂层微结构的致密化而增加。根据涂层热导率的变化也可评价涂层的烧结程度或抗烧结能力^[43-47], 称之为热导率法。一般可通过激光闪光法测量计算得到涂层的热导率, 可在室温至 1000 °C 以上高温环境进行测试, 采用独立涂层或有基底约束的涂层均可。该方法通过在试

件一侧施加热载荷测量另一侧温度变化规律计算得到热扩散系数, 结合扫描量热计测得比热容及采用阿基米德原理(排水法)测得涂层密度, 再通过式(5)计算试件热导率 λ :

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (5)$$

式中, α 为热扩散系数, C_p 为比热容, ρ 为密度。Lv 等^[38]采用该方法测量了不同孔隙分布独立涂层室温热导率随烧结时间演化规律(图 13b), 结果表明梯度多孔涂层热导率水平低于传统均质涂层, 且烧结引起的退化速率较传统均质涂层显著降低, 引入梯度多孔结构可提高涂层隔热与抗烧结性能。

5.2 新的综合评价方法

高温服役过程中涂层的模量和热导率都会发生变化, 上述模量法或热导率法分别考虑了这一事实。但是, 能否有一个综合参量能同时反映涂层模量和热导率的变化, 来评价涂层的抗烧结能力? Lv 等^[38]提出了无量纲抗烧结参数 R_s :

$$R_s = \frac{E_{\text{ref}}}{E} \cdot \exp\left(\frac{\lambda_{\text{ref}} - \lambda}{\lambda_{\text{ref}} + \lambda}\right) \quad (6)$$

其中, E 与 λ 分别为热障涂层弹性模量与热导率, 下标 ref 代表参照涂层。根据参照涂层的不同, 抗烧结参数 R_s 有两类定义方法: ①第一类 R_s 定义: 以喷涂态热障涂层为参照的纵向评价参数。这种情况下, 通过对比烧结前后涂层弹性模量与热导率的变化来评价其抗烧结性能。此时, R_s 小于或等于 1.0, R_s 数值越大代表其抗烧结性能越好。②第二类 R_s 定义: 以传统均质热障涂层为参照的横向评价参数。这类情况下, 通过对比传统均质热障涂层与其他微观结构的热障涂层(如梯度孔隙涂层等)在同一烧结时刻的弹性模量与热导率差异来评价其抗烧结

性能。此时, R_s 大于 1.0, R_s 数值越大代表其抗烧结性能越好。

Lv 等^[38]以传统均质热障涂层为参照, 利用第二类抗烧结参数 R_s 评价了梯度多孔涂层的抗烧结性能, 并和常用的弹性模量法、热导率法做了对比。在均匀温度场等温烧结初期, 抗烧结参数 R_s 、常用的弹性模量比与热导率比均大于 1.0, 表明梯度多孔热障涂层相较于传统均质涂层力学、热学性能均退化更少, 抗烧结性能更好, 如图 17a 所示。随着烧结的进行, 梯度多孔涂层由于烧结引起的微观结构致密化而逐渐向传统均质涂层退化。对比不同抗烧结评价参数可以看出, 抗烧结性能综合评价参数 R_s 的协同效应使之更适于表征抗烧结性能的微小差别, 且由于同时考虑了模量和热导率的变化而缩小了系统误差, 使实验结果与有限元结果更为吻合。进一步, Lv 等^[38]采用第二类抗烧结参数 R_s 比较了正、负梯度孔隙率热障涂层在均匀温度场与梯度温度场两种工况下的抗烧结性能(图 17b), 正、负梯度孔隙率热障涂层在均匀温度场与梯度温度场中的抗烧结参数 R_s 都大于 1.0, 表明两种梯度多孔涂层的抗烧结性能相较于传统均质涂层在不同工况下皆有所提高。具体讲, 在均匀温度场中两种梯度多孔涂层边界条件一致, 因此烧结引起的涂层力学与热学性能演化规律相同, 两种梯度多孔涂层抗烧结性能相近; 然而, 在梯度温度场中两者的抗烧结性能差异明显, 孔隙率自上而下逐渐增加的正梯度涂层上部低孔隙率微观结构烧结演化较慢, 且同时为下部高孔隙率结构提供一定的隔热效果, 故其整体微观结构演化及力、热学性能退化较慢, R_s 值高于负梯度涂层, 抗烧结性能更好。

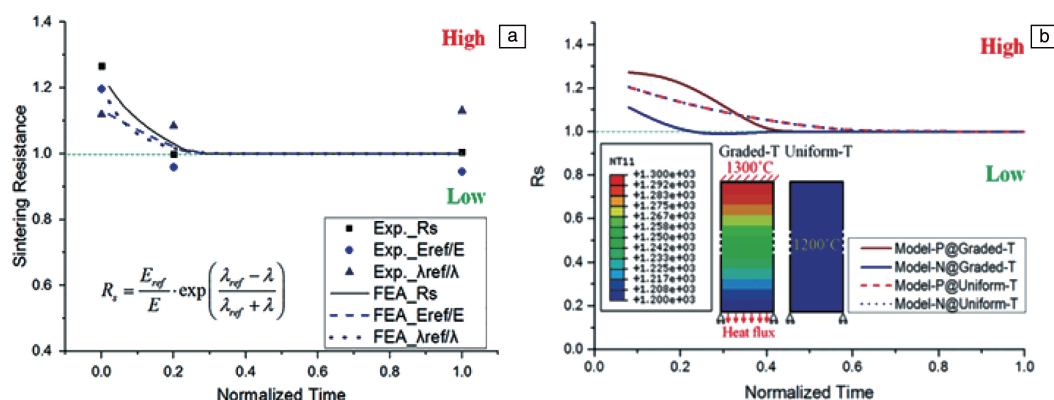


图 17 以均质热障涂层为参照的抗烧结综合评价参数 R_s 与常用评价参数(弹性模量比 E_{ref}/E 、热导率比 $\lambda_{\text{ref}}/\lambda$)的表征能力对比 (a); 不同梯度多孔涂层的抗烧结综合评价参数 R_s 在均匀温度场(Uniform-T)与梯度温度场(Graded-T)的演化规律(b)^[38]

Fig. 17 Sintering resistance evaluation by parameter R_s referring to homogenous thermal barrier coatings and conventional parameters of E_{ref}/E and $\lambda_{\text{ref}}/\lambda$ (a), R_s evolution for coatings with different porosity distribution in uniform and graded temperature fields (b)^[38]

5.3 热障涂层抗烧结评价方法的比较

热障涂层在烧结过程中不仅会有微结构的变化,还会产生力学、热学性能的演化,因此,对其抗烧结性能的评价需要综合考虑各方面因素的影响。目前较为常用的单一物理量评价法虽然简便、易行,但是在实验数据较少时会产生较大的误差;抗烧结性能综合参数 R_s 法则同时考虑了模量与热导率的影响,有效降低了系统误差,其结果更为全面、准确。详细对比如表 3 所示。

表 3 热障涂层抗烧结性能评价方法

Table 3 Evaluation methods for the sintering resistance of thermal barrier coating

Single ^[24, 34, 36]		Comprehensive ^[38]
Parameter	Prosity, Young's modulus, thermal conductivity	Sintering resistance
Symbol	P, E, λ	R_s
Property	Structural, mechanical, thermal	Mechanical+Thermal
Advantage	Convenient	Integrity, low deviation

6 结 语

重型燃气轮机是大国重器,其高温叶片热障涂层的制备面积大、长时间隔热要求高,还需要低成本制造,是国际公认的关键核心技术。目前,大气等离子喷涂法是应用最广泛的热障涂层制备方法。本文介绍了大气等离子喷涂的热障涂层烧结问题的最新研究进展,包括烧结现象与实验表征、烧结力学模型与行为预测、抗烧结涂层设计与验证、抗烧结评价参数与方法等,可以看出:

(1)大气等离子喷涂的热障涂层的烧结过程可以分为两个阶段,即烧结初期和烧结中后期。在烧结初期,涂层的主要结构演变特征为片层间烧结颈的形成与微裂纹的部分愈合,这会导致涂层弹性模量与热导率的快速增长;在烧结中后期,涂层的主要结构演变特征为孔洞球化,其力学和热学性能变化将逐渐趋缓。

(2)基于烧结过程中热障涂层的微结构变化特点,研究人员建立了 3 类热障涂层烧结力学模型。一是块体模型,主要描述扩散作用下的涂层微结构演化过程,考虑了烧结颈与片层变形对涂层性能演化的影响;二是楔形模型,可以更真实地描述烧结前期涂层的楔形微结构特点,克服了块体模型无法描述涂层拓扑结构演化的困难;三是球壳模型,重点描述烧结中后期的涂层孔洞球化特点,弥补了块体模型和楔形模型在涂层断裂分析方面的不足。

(3)长时间高温服役是重型燃气轮机高温叶片的重要特征,热障涂层的抗烧结性能对其热障效果和寿命十

分重要。研究表明,在均匀涂层中引入梯度分布的孔隙或表面裂纹,可以显著降低其弹性模量和热导率,这不仅可以提高涂层的应变容限和热障效果,还可以提高涂层的抗烧结性能。

(4)如何有效评价热障涂层的抗烧结性能是难题。相较于单一模量法和热导率法, R_s 法则考虑了烧结过程中涂层模量和热导率的综合变化,在实验数据有限的情况下仍可以有效降低误差,其评价结果更准确、有效。

目前,关于热障涂层烧结的实验研究主要以离位测量方法为主,研究人员基于这些实验结果,建立了描述不同烧结阶段或微结构特征的涂层烧结模型,初步揭示了涂层热学与力学性能随烧结时间的演化规律。此外,研究人员还开展了抗烧结涂层的结构设计,并提出了新的涂层抗烧结性能评价参数。总体而言,关于热障涂层烧结问题的系统研究相对较少,甚至还是一个“盲点”,实验研究手段还不够先进,理论模型等还不够深入。为了更深入地理解热障涂层的烧结失效机理,在未来的研究中,有必要结合高温断层扫描技术、高温压痕技术、高温 X 射线衍射技术等,发展涂层烧结的原位高温测量方法与装置,实时表征烧结过程中涂层微结构与性能的动态演化规律。进一步,基于更准确的动态演化规律来建立更为真实的涂层烧结模型,更加客观地预测涂层的烧结规律,揭示其烧结失效机理。

参考文献 References

[1] 王铁军, 范学领. 热障涂层强度理论与检测技术[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2016.
WANG T J, FAN X L. Strength Theory and Examination Technology of Thermal Barrier Coatings[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2016.

[2] 王铁军, 范学领, 孙永乐, 等. 固体力学学报[J], 2016, 37(6): 477-517.
WANG T J, FAN X L, SUN Y L, et al. Chinese Journal of Solid Mechanics[J], 2016, 37(6): 477-517.

[3] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Science[J], 2002, 296(5566): 280-314.

[4] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, et al. High-Temperature Materials for Power Generation in Gas Turbines [M]// Olivier Guillon. Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage. Elsevier, 2020: 3-62.

[5] BAKAN E, VASSEN R. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2017, 26(6): 992-1010.

[6] 张健, 楼琅洪, 李辉. 中国材料进展[J], 2013, 32(1): 12-23.
ZHANG J, LOU L H, LI H. Materials China[J], 2013, 32(1): 12-23.

[7] ZHU D, MILLER R A. Surface and Coatings Technology[J], 1998, 108: 114-120.

- [8] HUTCHINSON J, EVANS A. Surface and Coatings Technology[J], 2002, 149(2/3): 179–184.
- [9] STUBBS V. Development of a Thermal Barrier Coating for Use on a Water-Cooled Nozzle of a Solid Propellant Rocket Motor[R]. Ohio, USA: NASA-Lewis Research Center, 1969.
- [10] MILLER R A, LOWELL C E. Thin Solid Films[J], 1982, 95(3): 265–273.
- [11] WU B C, CHANG E, CHANG S F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 1989, 72(2): 212–218.
- [12] JANOS B, LUGSCHEIDER E, REMER P. Surface and Coatings Technology[J], 1999, 113(3): 278–285.
- [13] VASSEN R, KERKHOFF G, STOEVEER D. Materials Science and Engineering: A[J], 2001, 303(1/2): 100–109.
- [14] 吕伯文. 等离子喷涂热障涂层系统的烧结模型与抗烧结结构设计[D]. 西安: 西安交通大学, 2018.
- LV B W. Sintering Models and Structural Designs towards Enhanced Sintering Resistance of Plasma-sprayed Thermal Barrier Coating System [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2018.
- [15] LI G R, YANG G J, LI C X, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(13): 9600–9615.
- [16] COBLE R L. Journal of Applied Physics[J], 1961, 32(5): 787–792.
- [17] LI G R, XIE H, YANG G J. Ceramics International[J], 2018, 44(14): 16732–16738.
- [18] PARK K Y, JUNG Y G, KIM I S, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2017, 26(6): 1161–1167.
- [19] PAUL S. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2010, 19(4): 779–786.
- [20] PAUL S, CIPITRIA A, TSIPAS S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2009, 203(8): 1069–1074.
- [21] AHMANIEMI S, VUORISTO P, MANTYLA T, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 24(9): 2669–2679.
- [22] LI G R, WANG L S, YANG G J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(5): 1860–1868.
- [23] LV B W, FAN X L, XIE H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2017, 37(2): 811–821.
- [24] SIEBERT B, FUNKE C, VASSEN R, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 1999, 92: 217–223.
- [25] CERNUSCHI F, LORENZONI L, AHMANIEMI S, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2005, 25(4): 393–400.
- [26] SHINMI A, ZHAO X, XIAO P. Surface and Coatings Technology[J], 2010, 205(7): 2678–2686.
- [27] DUTTON R, WHEELER R, RAVICHANDRAN K, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2000, 9(2): 204–209.
- [28] WANG Y, BAI Y, WU K, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 381: 125115.
- [29] ALLEN A J, ILAVSKY J, LONG G G, *et al.* Acta Materialia[J], 2001, 49(9): 1661–1675.
- [30] OSORIO J D, MAYA D, BARRIOS A C, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2013, 96(12): 3901–3907.
- [31] CERNUSCHI F, GOLOSNOY I, BISON P, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(1): 248–262.
- [32] YANG G J, CHEN Z L, LI C X, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(8): 1294–1302.
- [33] LV B W, XIE H, XU R, *et al.* Applied Surface Science[J], 2016, 360: 461–469.
- [34] CERNUSCHI F, BISON P G, MARINETTI S, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(16): 4477–4488.
- [35] THOMPSON J, CLYNE T. Acta Materialia[J], 2001, 49(9): 1565–1575.
- [36] CHOI S R, ZHU D, MILLER R A. Journal of the American Ceramic Society[J], 2005, 88(10): 2859–2867.
- [37] ZHU D, MILLER R A. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2000, 9(2): 175–180.
- [38] LV B W, FAN X L, LI D J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 1946–1956.
- [39] AHRENS M, VASSEN R, STOEVEER D, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2004, 13(3): 432–442.
- [40] LV B W, MUECKE R, FAN X L, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(15): 5092–5100.
- [41] MAO W, DAI C, YANG L, *et al.* International Journal of Fracture[J], 2008, 151(2): 107–120.
- [42] HE R J, QU Z L, PEI Y M, *et al.* Materials Letters[J], 2017, 209: 5–7.
- [43] RATZER-SCHIEBE H J, SCHULZ U. Surface and Coatings Technology[J], 2007, 201(18): 7880–7888.
- [44] TAN Y, SRINIVASAN V, NAKAMURA T, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2012, 21(5): 950–962.
- [45] ZHANG X, KULCZYK-MALECKA J, CARR J, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(6): 2482–2492.
- [46] XIE L, DORFMAN M, CIPITRIA A, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2007, 16(5/6): 804–808.
- [47] PAUL S, CIPITRIA A, GOLOSNOY I, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2007, 16(5/6): 798–803.
- [48] ZHU D, MILLER R A. Journal of Materials Research[J], 1999, 14(1): 146–161.
- [49] BUSSO E, LIN J, SAKURAI S. Acta Materialia[J], 2001, 49(9): 1529–1536.
- [50] TRAEGER F, AHRENS M, VASSEN R, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2003, 358(1/2): 255–265.
- [51] HUTCHINSON R G, FLECK N A, COCKS A C F. Acta Materialia[J], 2006, 54(5): 1297–1306.
- [52] KUMAR S, COCKS A C F. Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 2012, 60(4): 723–749.
- [53] KUMAR S, COCKS A C F. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering[J], 2013, 21(6): 065008.
- [54] COCKS A C F, FLECK N A, LAMPENSCHERF S. Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 2014, 63: 412–431.
- [55] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Journal of Thermal

- Spray Technology[J], 2007, 16(5/6): 809–815.
- [56] LI G R, WANG L S, YANG G J. Materials & Design[J], 2019, 167: 107647.
- [57] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Acta Materialia[J], 2009, 57(4): 980–992.
- [58] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Acta Materialia[J], 2009, 57(4): 993–1003.
- [59] SHINOZAKI M, CLYNE T W. Acta Materialia[J], 2013, 61(2): 579–588.
- [60] GASIK M, ZHANG B. Computational Materials Science[J], 2000, 18(1): 93–101.
- [61] MAUER G, DU L, VASSEN R. Coatings[J], 2016, 6(4): 49.
- [62] LYU G, KIM I S, SONG D, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(2): 1307–1313.
- [63] FROMMHERZ M, SCHOLZ A, OECHSNER M, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2016, 286: 119–128.
- [64] GOK M G, GOLLER G. State of the Art of Gadolinium Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: Design, Processing and Characterization[M]// Methods for Film Synthesis and Coating Procedures. IntechOpen, 2019.
- [65] YANG G J, LI G R. Multi-Dimensional Design of Micro-Nano Thermal Barrier Coatings[M]// YANG G J, SUO X K. Advanced Nanomaterials and Coatings by Thermal Spray. Elsevier, 2019: 257–289.
- [66] ZHAO Y, GAO Y. Applied Surface Science[J], 2017, 425: 1033–1039.
- [67] FAN W, BAI Y, WANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 829: 154525.
- [68] HUANG J, WANG W, LI Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(4): 1433–1442.
- [69] FAN X L, XU R, ZHANG W X, *et al.* Applied Surface Science[J], 2012, 258(24): 9816–9823.
- [70] FAN X L, ZHANG W X, WANG T J, *et al.* Applied Surface Science[J], 2011, 257(15): 6718–6724.
- [71] FAN X L, JIANG W, LI J G, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2014, 244: 117–122.
- [72] VARDELLE A, MOREAU C, AKEDO J, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2016, 25(8): 1376–1440.
- [73] COCKS A C F, FLECK N A. Acta Materialia[J], 2010, 58(12): 4233–4244.
- [74] FLECK N A, COCKS A C F. Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 2009, 57(4): 689–705.
- [75] LV B W, MUECKE R, ZHOU D P, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(10): 6202–6212.
- [76] SUBRAMANIAN R, SABOL S M, GOEDJEN J, *et al.* Advanced Thermal Barrier Coating Systems for the ATS Engine[R]. Orlando, USA: ATS Review Meeting in Siemens Westinghouse, 1999.

(编辑 惠 琼)



特约撰稿人王铁军

王铁军：男，1961年生，西安交通大学航空航天学院教授，机械结构强度与振动国家重点实验室主任。长期致力于损伤与断裂力学、重大装备关键力学问题等

研究。担任我国第一个重型燃气轮制造的国家重点基础研究发展计划（“973”计划）首席科学家，主编我国第一套《先进燃气轮机设计制造基础专著系列》（共有 7 卷

8 种），研究成果应用于我国第一台 F 级 50 兆瓦重型燃气轮机自主研发。获国家自然科学二等奖、教育部自然科学一等奖等多个奖项。