

# 烧结硬化行为对双陶瓷层热障涂层服役寿命的影响

牟 飞<sup>1</sup>, 徐 彤<sup>1</sup>, 李广荣<sup>1</sup>, 杨冠军<sup>1</sup>, 朱昌发<sup>2</sup>,  
赵 鼎<sup>2</sup>, 王国强<sup>2</sup>, 王钺淞<sup>3</sup>

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 中国航天西安航空发动机有限公司, 陕西 西安 710065)

(3. 火箭军装备部驻西安地区第二军事代表室, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 锆酸钪( $Gd_2Zr_2O_7$ , GZO)在其熔点以下具有稳定的相结构, 并且热导率较低, 是替代氧化钇稳定氧化锆(yttria-stabilized zirconia, YSZ)成为热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)的陶瓷层部分的最有潜力的材料之一。但是, 较低的断裂韧性制约着 GZO 的工程应用。为了实现 GZO-TBCs 的长寿命服役, 制备了 YSZ+GZO 双陶瓷层 TBCs, 并通过分析涂层在高温下的结构演变规律来揭示双陶瓷涂层长寿命服役机理。结果表明, 相比于单层 GZO 的 TBCs, YSZ+GZO 双陶瓷 TBCs 的热循环寿命提高了 12 倍。进一步研究 GZO 涂层在热循环过程中的失效行为, 结果表明, GZO 涂层在热循环后未发生相变, 经 1250 和 1450 °C 热暴露 100 h 后, 其表观孔隙率分别下降了 46.0% 和 59.8%, 硬度则分别提高了 79.0% 和 123.8%, 且在热暴露初期变化较快, 后期渐渐减缓。观察发现, GZO 涂层在高温热暴露过程中层内纵向裂纹、层间未结合区域和球状孔隙等微观缺陷的逐渐愈合, 导致涂层致密度提高、逐渐硬化, 是引发涂层失效的主要原因之一。

**关键词:** 热障涂层;  $Gd_2Zr_2O_7$ ; 烧结; 热循环寿命; 结构演变

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)12-0993-08

**引用格式:** 牟飞, 徐彤, 李广荣, 等. 烧结硬化行为对双陶瓷层热障涂层服役寿命的影响[J]. 中国材料进展, 2023, 42(11): 993-1000.

MOU F, XU T, LI G R, *et al.* Effect of Sintering-Induced Hardening on Life Span of Double Ceramic Layer Thermal Barrier Coatings[J]. Materials China, 2023, 42(11): 993-1000.

## Effect of Sintering-Induced Hardening on Life Span of Double Ceramic Layer Thermal Barrier Coatings

MOU Fei<sup>1</sup>, XU Tong<sup>1</sup>, LI Guangrong<sup>1</sup>, YANG Guanjun<sup>1</sup>, ZHU Changfa<sup>2</sup>,  
ZHAO Ding<sup>2</sup>, WANG Guoqiang<sup>2</sup>, WANG Yuesong<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an Aerospace Engine Corporation in CASC, Xi'an 710065, China)

(3. The Second Military Representative Office of the Rocket Force Equipment Department in Xi'an, Xi'an 710065, China)

**Abstract:**  $Gd_2Zr_2O_7$  (GZO) has a stable phase structure until its melting point and has low thermal conductivity. It is one of the most potential materials to replace yttria-stabilized zirconia (YSZ) as the ceramic layer of thermal barrier coatings (TBCs). However, the low fracture toughness restricts the engineering application of GZO. In order to achieve long life span GZO-TBCs, this study prepared YSZ+GZO double layer TBCs and investigated the influence of sintering-induced hardening on failure mechanism. The results show that the thermal cycle life of YSZ+GZO double layer TBCs is 12 times higher than that of GZO single layer TBCs. GZO coating has no phase transformation after thermal cycle. After 100 hours of

heat exposure at 1250 °C and 1450 °C, its apparent porosity decreased by 46.0% and 59.8% respectively, and its hardness increased by 79.0% and 123.8%, which changed rapidly in the early stage of heat exposure and gradually slowed down in the later stage. By observing the healing behavior of longitudinal cracks in the layer, unbound areas between layers and spherical pores in high temperature heat exposure, it is found that the mi-

收稿日期: 2022-03-08 修回日期: 2022-04-27

第一作者: 牟 飞, 男, 1995 年生, 硕士

通讯作者: 李广荣, 男, 1989 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: ligrong@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202203011

cro defects of the coating gradually heal, resulting in the increase of density and gradual hardening of the coating, which is one of the main reasons for the failure of the coating.

**Key words:** thermal barrier coatings;  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; sintering; thermal cycle life; structural evolution

## 1 前言

随着航空发动机不断朝着高推重比、高效率的方向发展,对其涡轮前温度要求越来越高。目前,推重比为 10 的航空发动机涡轮前温度已达  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ,后续还将不断攀升。相比之下,当前航空领域应用广泛的高温镍基合金材料的承温极限仅约为  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  左右<sup>[1]</sup>。通过在燃烧室、加热筒等热端部件上沉积热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs),可以阻隔部分热量,助力金属基体在严苛的高温环境下安全服役。自 20 世纪 60 年代首次应用以来,TBCs 技术越来越受到重视,尤其是在航空发动机领域,被誉为先进航空发动机涡轮叶片的三大核心技术之一<sup>[2]</sup>。据报道,厚度为  $100\sim 500\text{ }\mu\text{m}$  的 TBCs 可降低基体表面温度  $50\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,减少约 20% 的燃油消耗<sup>[3]</sup>。常见的 TBCs 由隔热陶瓷层(top coat, TC)、兼具抗氧化和缓解陶瓷层与基体之间热失配作用的粘结层(bond coat, BC)、粘结层高温氧化产生的热生长氧化物(thermally grown oxide, TGO)以及高温镍基或钴基合金基体 4 部分组成<sup>[4, 5]</sup>。其中表面陶瓷层对热障涂层的隔热能力起着至关重要的作用,需要同时满足高熔点、结构稳定、低热导率、与基体热膨胀系数相匹配等要求<sup>[6, 7]</sup>。高隔热和长寿命是陶瓷层主要的功能和服役需求。

典型的陶瓷层材料是质量分数为 6%~8% 的氧化钇部分稳定的氧化锆(yttria-stabilized zirconia, YSZ)。在高温下 YSZ 会发生非稳定四方  $T'$  相向立方 C 相和四方 T 相的转变,在随后的冷却过程中, T 相又进一步转变为单斜 M 相,转变过程伴随 3%~5% 的体积膨胀<sup>[8]</sup>,相变导致的体积变化是诱发 YSZ 涂层剥落失效的主因之一<sup>[9-11]</sup>。众多研究表明,YSZ 发生上述相变的温度约为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[12-14]</sup>,这制约了 YSZ 在更高温下的应用。为此,迫切需要开发耐高温、性能良好的陶瓷层材料。锆酸钪( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , GZO)是近年来一种新兴的 TBCs 陶瓷层材料,其热导率明显低于 YSZ(二者在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  下的热导率分别为  $1.1$  和  $1.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>[14-16]</sup>。更重要的是, GZO 在高温下具有良好的相结构稳定性,可有效减少相变应力对涂层寿命的影响,被认为是未来 TBCs 的一种非常有潜力的材料。除陶瓷层材料外,制备工艺也与陶瓷层的隔热能力密切相关,大气等离子喷涂(atmospheric plasma spraying, APS)是制备 TBCs 陶瓷层的常用方法。APS 经济高效,所制备的陶瓷层呈现出独特的层状堆叠结构。这种层状结构内适量的孔隙有效提升了 TBCs 的隔热能力。

然而,因为陶瓷层直接暴露于高温环境中,不可避免地会发生烧结,引发陶瓷层内的孔隙愈合、涂层硬化、热导率升高、裂纹萌生等问题<sup>[17-22]</sup>。涂层烧结过程中,一方面孔隙愈合降低了涂层的隔热能力,另一方面,模量的增加降低了涂层的应变容限,直接影响服役寿命。因此,有必要开展新型 GZO 涂层在烧结过程中的结构演变规律研究,为长寿命 TBCs 的设计制备奠定基础。

本研究用 APS 制备了 YSZ+GZO-TBCs,从其微观本征结构出发,重点研究了 YSZ+GZO 在高温热暴露环境服役下的结构演变规律和主导性能退化的因素,分析 GZO 结构变化对热循环寿命的影响规律。

## 2 实验

### 2.1 涂层制备与处理

选择商用团聚球型 GZO 粉末( $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ , 益阳)制备 TBCs 陶瓷层,粉末 SEM 照片如图 1。采用实验室等离子喷涂设备(GP-80,  $80\text{ kW}$  级, 九江)制备 GZO 自由涂层以及用于热循环的单层 GZO、双层 YSZ+GZO TBCs 试样。

选用 304 不锈钢试样片作为基体,喷涂前对基体表面喷砂使其粗糙化,以增加涂层与基体的结合强度,用 APS 在基体表面沉积厚度为  $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$  的 GZO 涂层后用盐酸浸泡去除基体<sup>[23]</sup>,得到自由态的 GZO 陶瓷涂层,喷涂参数见表 1。

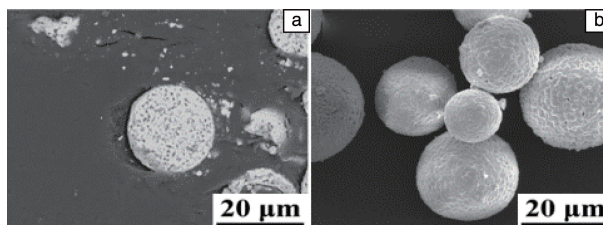


图 1 锆酸钪(GZO)粉末形貌 SEM 照片: (a) 截面, (b) 表面  
Fig. 1 SEM images of the  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO) powder morphology: (a) cross-section, (b) surface

选用尺寸为  $\Phi 25.4\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的高温镍基合金(DZ411)圆片为基体,用超音速火焰喷涂制备厚度为  $100\sim 150\text{ }\mu\text{m}$  的 MCrAlY (Amdry 997, Oerlikon Metco) 粘结层,喷涂参数见表 2。喷涂结束后,对粘结层进行预氧化处理<sup>[24]</sup>,之后用 APS 继续沉积制备厚度为  $300\text{ }\mu\text{m}$  的单层 GZO(single ceramic layer, 记为 SCL),以及外层为 GZO、内层采用 YSZ 过渡的双层  $400\text{ }\mu\text{m}$  YSZ+ $100\text{ }\mu\text{m}$

GZO 涂层(double ceramic layer, 记为 DCL), 根据作者课题组前期对涂层材料、厚度与隔热能力的相关研究<sup>[25, 26]</sup>, 这 2 种 TBCs 具有一致的隔热效果。APS 喷涂 GZO 和 YSZ 的参数见表 1。

表 1 大气等离子喷涂 (APS) 喷涂陶瓷层工艺参数

Table 1 Process parameters of atmospheric plasma spraying (APS) spraying ceramic coating

Parameters	GZO	YSZ
Arc power/kW	39	42
Plasma gas (Ar) flow/(L·min <sup>-1</sup> )	45	50
Plasma gas (H <sub>2</sub> ) flow/(L·min <sup>-1</sup> )	6.0	7.0
Torch traverse speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	600	800
Spray distance/mm	80	80

表 2 超音速火焰喷涂制备粘结层工艺参数

Table 2 Process parameters of high velocity oxy-fuel spray spraying bond coating

Kerosene/ GPH	Oxygen/ SCFH	Powder feeding gas(N <sub>2</sub> ) flow/ SLM	Torch traverse speed/ (mm·s <sup>-1</sup> )	Spray distance/ mm
5.5	1800	13	1000	380

## 2.2 涂层热暴露处理和热循环试验

为获取涂层在服役过程中的结构性能演变规律, 本研究对 GZO 自由涂层进行高温热暴露来研究涂层高温下的结构性能演变。GZO 在室温至 1530 °C 有很好的相稳定性<sup>[27]</sup>, 本实验选择 1450 °C 作为热暴露温度。同时, 为了研究 GZO 涂层烧结规律与温度的相关性, 增加了 1250 °C 热暴露温度作为对比试验。为了研究不同热暴露时间对 GZO 涂层结构及性能的影响, 分别设计了 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 h 的热暴露时间。热暴露处理具体流程如下: 选择合适数量的 GZO 自由涂层试样, 分别放入洁净的样品舟并置于恒温加热电炉中, 设置好加热、保温、降温的程序后启动加热炉, 待试样热暴露结束且温度降至室温后, 进行镶样、磨样、抛光处理, 留待后续进行结构表征。

为了表征实验制备的 TBCs 的热循环寿命, 将带粘结层的热循环试样在 1050 °C 的加热炉中保温 50 min, 取出后在清水中冷却 1 min, 记为一次热循环, 反复操作直至发生大面积的涂层剥落(本研究中剥落面积>20%视为涂层失效), 所得的热循环次数记为涂层的热循环寿命。

## 2.3 涂层结构表征

对未抛光处理的 GZO 自由涂层断面和表面, 采用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA 3, Czech Republic) 准原位观察同一目标位置在高温热暴露中的纵向截面和

表面结构演变规律, 操作方法详见作者课题组其他文献<sup>[28]</sup>。对抛光的涂层断面, 在 2000× 的放大倍数下选取 10 张涂层的截面背散射电子成像照片, 统计其中的孔隙面积占比, 得到不同热暴露时间处理后的涂层孔隙率变化情况。采用 X 射线衍射(XRD, Bruker, D8Advance, Germany) 表征涂层热循环前后的相结构。

## 2.4 涂层性能测试

用金刚石棱形四棱锥压头的显微维氏硬度计(Buehler Micromet 5104, USA) 分别表征 GZO 涂层喷涂态以及热暴露处理 10 和 100 h 后的硬度。载荷选用 300 gf, 保载时间为 30 s。图 2 为 GZO 涂层上的压痕形貌照片。

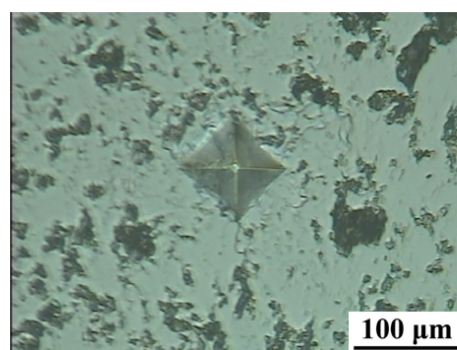


图 2 硬度测量 GZO 涂层断面的压痕 OM 照片

Fig. 2 Indentation of GZO coating section during hardness measurement

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层热循环寿命

图 3 和图 4 分别为单层 GZO 涂层(SCL) 和 YSZ+GZO 双陶瓷涂层(DCL) 的热循环寿命结果及失效前后形貌照片, 其中单陶瓷涂层寿命仅仅为平均 15 次, 双陶瓷涂层的寿命则提高了约 12 倍, 为平均 197 次, 该结果与相关报道相一致<sup>[29, 30]</sup>。剥落后的区域均是暗黑色抗氧化粘结层。

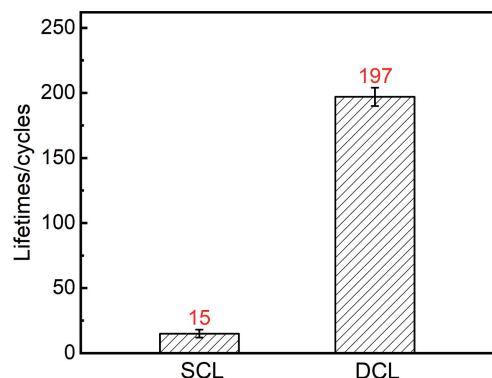


图 3 单层 GZO 涂层(SCL) 和 YSZ+GZO 双陶瓷涂层(DCL) 在 1050 °C 条件下的热循环寿命

Fig. 3 Thermal cyclic life of single GZO layer (SCL) and YSZ+GZO double ceramic layer (DCL) coatings at 1050 °C



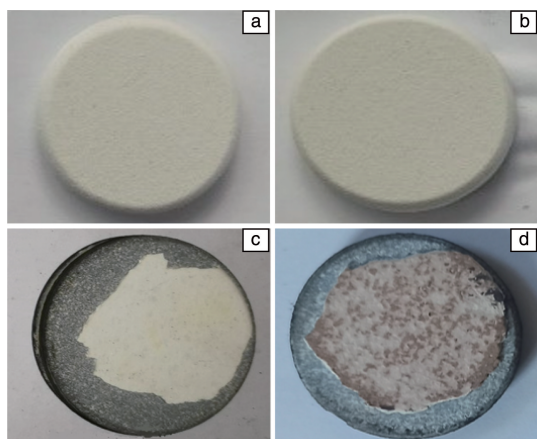


图 4 实验制备的 SCL 和 DCL 这 2 种涂层在热循环前后的宏观形貌照片: (a) 喷涂态 SCL, (b) 喷涂态 DCL, (c) 失效 SCL, (d) 失效 DCL

Fig. 4 Macroscopic morphologies of SCL and DCL before and after thermal cycling test: (a) as-sprayed SCL, (b) as-sprayed DCL, (c) failed SCL, (d) failed DCL

隔热能力和服役寿命是 TBCs 最重要的 2 个性能指标, GZO 的热导率比 YSZ 低, 所以其隔热能力更加优异; GZO 的弹性模量 (118 GPa) 低于 YSZ (205 GPa), 且其断裂韧性较差<sup>[31]</sup>。与单陶瓷涂层相比, 同等隔热能力下的双陶瓷涂层因为高断裂韧性材料 YSZ 的增韧效果, 涂层的抗开裂能力大幅提升, 因此热循环寿命更好。

### 3.2 涂层相结构的变化

图 5 给出了喷涂态和失效 SCL 和 DCL 表面的 XRD 图谱。由相图可知, GZO 材料在平衡凝固下, 会发生缺陷萤石(F 相)向烧绿石(P 相)结构的转变, 但在涂层制备过程中, 由于过冷度极大, 熔融粒子会直接由气相形成固相, 导致原子扩散不足, 因此涂层仍然是亚稳的缺陷萤石(F 相)结构<sup>[32, 33]</sup>。对喷涂态的涂层, (111)、(331)等特征峰符合标准卡片 #80-0471 的  $Gd_2Zr_2O_7$  信息<sup>[34, 35]</sup>。

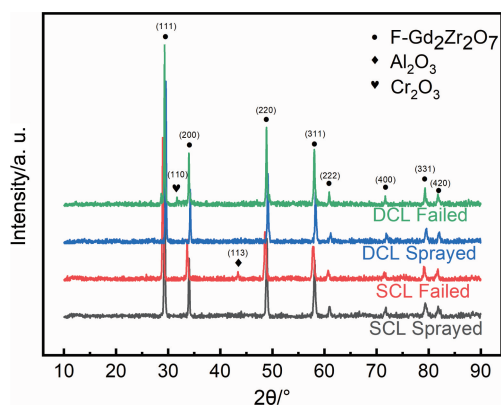


图 5 热循环前后 GZO 涂层的相结构特征

Fig. 5 Phase structure of GZO coating before and after thermal cycles

经热循环处理至失效后, 衍射峰的  $2\theta$  未发生改变, 相结构主体仍为 F 相, 但在  $2\theta \approx 33.6^\circ$  和  $43.4^\circ$  处出现了  $Cr_2O_3$  和  $Al_2O_3$  相(对应的 JCPDS 卡片为 #85-0869、#81-2266), 这说明在本实验进行的热循环处理过程中, 涂层顶部的 GZO 始终处于 F 相稳定状态, 但热循环产生的纵向裂纹、脱落涂层, 使得粘接层处的  $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  被探测到<sup>[36]</sup>。

### 3.3 高温表面结构与性能的变化

图 6 给出了 GZO 自由涂层在 1250 和 1450  $^\circ C$  不同时间热暴露下的截面背散射电子成像照片, 其中较为亮白色的部分为涂层, 暗黑色部分为渗入涂层孔隙后固化的镶样胶, 代表涂层的孔隙部分。可以看出, 随着热暴露时间的延长, 涂层变得更加致密; 相同暴露时间下, 热暴露温度较高的涂层致密化现象更显著。

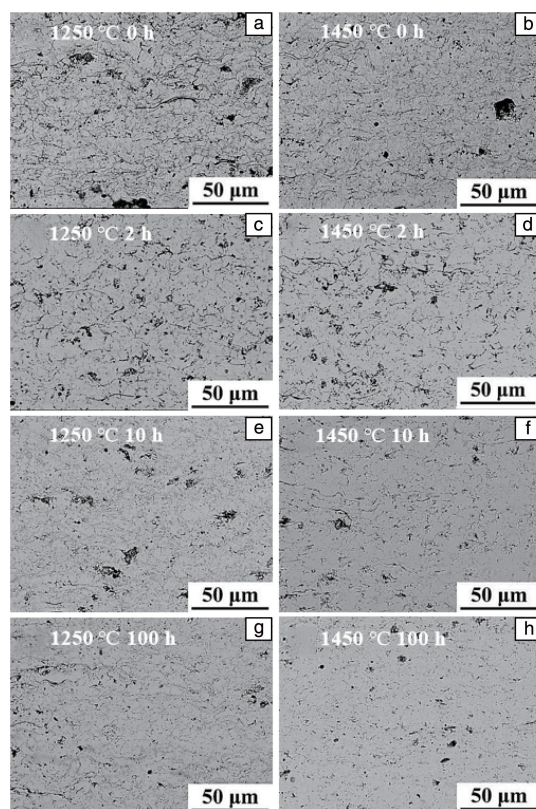


图 6 热暴露下 GZO 涂层抛光截面形貌演变 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of the evolution of polished cross-section morphology of GZO coating under thermal exposure

图 7 给出了 1250 和 1450  $^\circ C$  这 2 种温度下不同热暴露时间处理后的 GZO 自由涂层的孔隙率变化规律。烧结会导致 GZO 涂层中孔隙愈合, 孔隙率下降, 而且在热暴露初期下降快, 后期下降慢。其它条件相同的情况下, 热暴露温度越高, 孔隙率下降幅度越大。在热暴露处理前涂层的孔隙率约为 19.1%。在 1250  $^\circ C$  热暴露 10 h 后涂层孔隙率下降至 14.5% (下降了 23.3%); 在 10~50 h, 下



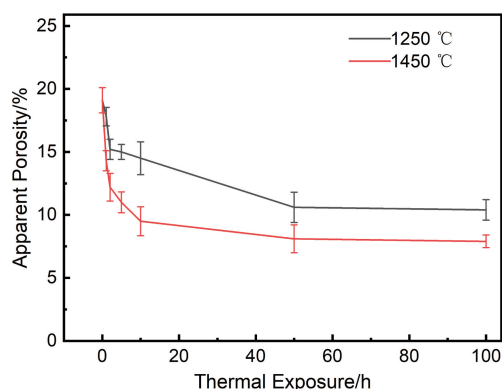


图 7 GZO 涂层孔隙率随热暴露时间变化规律

Fig. 7 Changes in porosities of GZO coatings as a function of thermal exposure

降至 10.6% (下降了 27.2%); 之后孔隙率稳定在 10.4% 左右。在 1450 °C 热暴露 10 h 孔隙率下降至约 9.5% (下降了 50.2%); 在 10 ~ 50 h, 下降至 8.1% (下降了 14.4%); 之后孔隙率稳定在 7.9% 左右。

上述现象符合之前学者关于等离子喷涂 TBCs 的烧结过程研究结果: 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<sup>[27, 37]</sup>; 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、形态球状化<sup>[38]</sup>。此外, 1450 °C 的孔隙率下降程度比 1250 °C 要大, 说明烧结温度越高, 烧结现象越明显。

涂层的硬度变化规律如图 8 所示。从横向对比来看, GZO 涂层烧结前的初始硬度为 617.6HV<sub>0.3</sub>, 1250 °C 经过 10 h 的热暴露处理后硬度达到 743.3HV<sub>0.3</sub>, 上升了 20.4%; 100 h 后达到 1105.3HV<sub>0.3</sub>, 上升了 48.7%; 1450 °C 经过 10 h 后硬度达到 884.6HV<sub>0.3</sub>, 上升了 43.23%; 100 h 后上升到 1381.9HV<sub>0.3</sub>, 上升了 56.22%。从纵向对比来看, 1450 °C 试样的硬度均比相同热暴露时间的 1250 °C 的试样

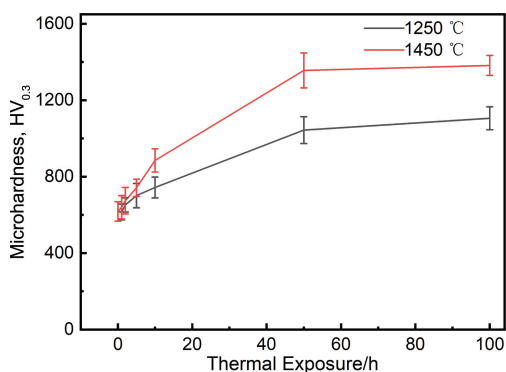


图 8 不同热暴露温度测试条件下 GZO 涂层硬度变化规律

Fig. 8 Changes in GZO coating microhardness at different thermal exposure temperatures

高。这是由于涂层高温烧结会导致孔隙不断趋于愈合, 而且温度越高孔隙愈合越快。孔隙不断愈合的结果是涂层内部致密度提高, 抵抗外来压力的能力提升, 即在宏观尺度上表现出硬度数值变大。

### 3.4 高温微观结构变化机制

在 APS 过程中, 喷涂粉末在等离子焰流中加热、加速成熔融或半熔融的高温高速熔滴, 熔滴随后撞击上基体或已沉积涂层后迅速冷却铺展, 得到层层堆叠的涂层。由于颗粒的陆续堆叠和部分颗粒的反弹散失, 在 APS 涂层内部难以避免地出现孔隙。通常而言, APS 陶瓷涂层内部含有图 9 所示的 3 种独特孔隙结构<sup>[39-43]</sup>: ① 熔融液滴在基体或涂层表面不完全填充和浸润而形成的球状孔隙; ② 相邻的熔融颗粒之间因气体卷入、片层间冶金结合区横向开裂、短时接触等因素而形成的横向层间孔隙; ③ 单个熔融粒子急冷产生较大冷热收缩应力, 加之边缘效应形成的垂直方向的拓扑分级纵向裂纹, 这种裂纹的间距明显低于横向的层间孔隙。Li 等<sup>[44]</sup>首次用电镀铜的方法直观显化了等离子喷涂氧化铝涂层的层状结构, 涂层中存在着球状孔隙、层间孔隙、垂直裂纹, 它们共同构成涂层的多孔结构, 并影响着涂层的性能。

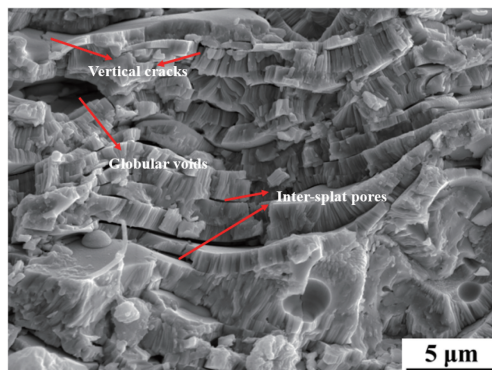


图 9 APS GZO 涂层中的孔隙结构 SEM 照片

Fig. 9 SEM image of porous structure in APS GZO coating

图 10~12 分别为 APS GZO 涂层内球状孔隙、较大层间孔隙、较小纵向裂纹这 3 种孔隙在 1250 °C 下不同热暴露时间的 SEM 形貌照片。观察片层微观断面形貌可知, 喷涂态的涂层片层棱角较清晰, 内部晶粒呈柱状。观察片层微观表面形貌可知, 喷涂态表面较为光滑平整, 在经过热暴露处理后, 片层表面逐渐演变为粗糙凸起状, 如图 13 所示。表面起伏引发孔隙对立面接触增多, 片层之间发生桥连, 形成烧结颈。对涂层中的球形孔隙而言, 随着热暴露时间的延长, 涂层球状孔隙尺寸变小, 如图 10 所示。对 2D 形貌的层间孔隙和层内裂纹而言, 由于宽度范围较大, 因此, 其愈合行为受宽度的影响。对具有较大宽度的层间孔隙而言, 高温热暴露后, 孔隙表

面的粗糙起伏不足以引起相邻表面的接触,如图 11 所示。对具有较小宽度的层间孔隙和层内裂纹而言,高温热暴露后,孔隙表面的粗糙起伏直接引发了对立面的多点接触,使得孔隙愈合,如图 12 所示。上述规律与作者课题组之前关于 APS TBCs 的烧结规律研究结果相一致<sup>[28, 45]</sup>。

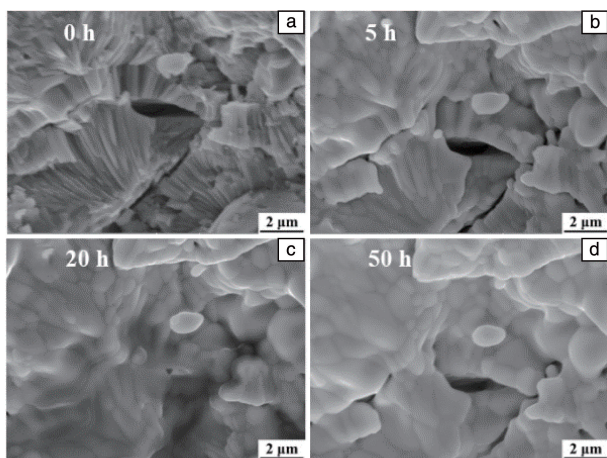


图 10 GZO 涂层中球状孔隙高温演变过程

Fig. 10 High temperature evolution of spherical pores in GZO coating

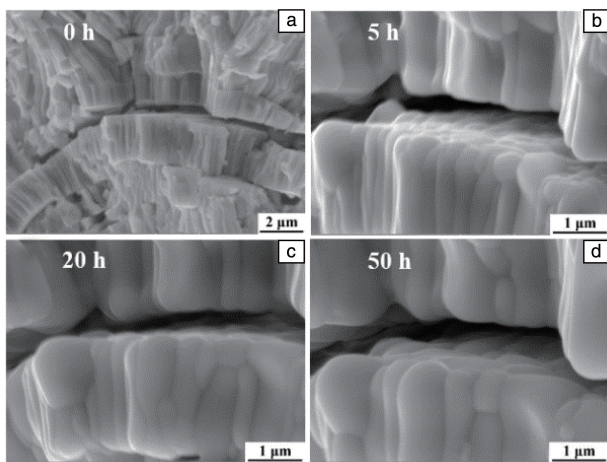


图 11 GZO 涂层中较大层间孔隙高温演变过程

Fig. 11 High temperature evolution of larger interlayer pores in GZO coating

因等离子喷涂制备工艺特点及高隔热需求, APS TBCs 呈现出片层堆叠且中间含有大量孔隙裂纹的结构特征, 其中的层间孔隙多为楔形, 层内裂纹则呈纵横交错的网络状。在喷涂态的涂层中, 从微观尺度上看无论涂层表面还是片层的上下表面, 都是较为光滑平缓的, 见图 10~13 中的初始态照片。在热暴露过程中, 出现的小面化效应、晶界热蚀沟等<sup>[46]</sup>推动平滑表面逐渐发生多尺度起伏, 且温度越高, 这种推动效果越明显。长时间热暴露后在相邻片层单元的缝隙处出现点状桥接, 使得涂层逐渐致密, 孔隙率逐渐下降, 硬度则显著增加。点状

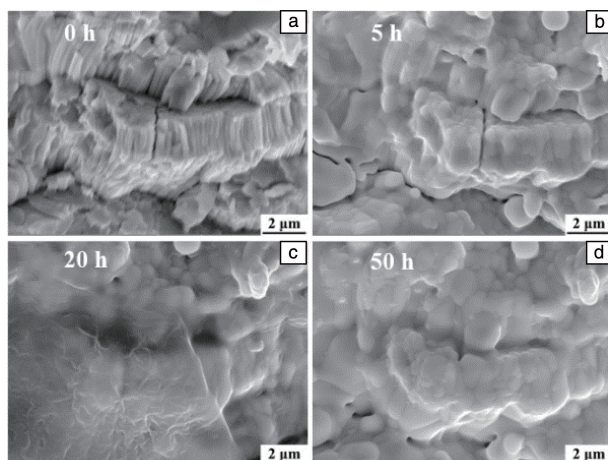


图 12 GZO 涂层中较小层间裂纹高温演变过程

Fig. 12 High temperature evolution of small interlamellar cracks in GZO coating

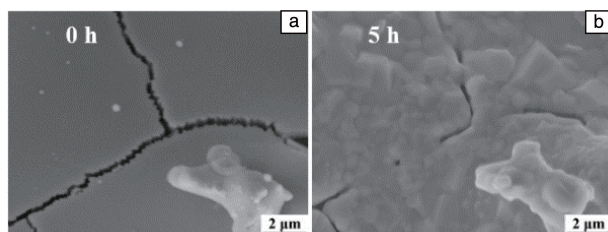


图 13 GZO 涂层中表面裂纹高温演变过程

Fig. 13 High temperature evolution of surface crack in GZO coating

桥接更易发生于片层间距较小的楔形孔隙尖端处和间距较小的孔隙处, 如本研究观察到的较小的层间孔隙愈合(图 12)。在经历一定热暴露时间后(例如, 本研究观测到的 10 h), 宽度较小的孔隙和尖端区域已经基本愈合, 剩余的孔隙区域具有更宽的宽度(如图 11), 较难通过表面起伏实现多点接触, 因此, 进一步的愈合受限且困难, 这也就是孔隙率、硬度变化先快后慢的原因<sup>[28, 47~50]</sup>。

TBCs 的高温烧结引发孔隙裂纹愈合、涂层致密硬化, 应变容限退化, 严重制约着涂层的热循环寿命。在热循环过程中, 冷热交替产生的热失配应力作用于陶瓷层, 当裂纹尖端能量累积到临界水平时, 开始发生微裂纹的延伸扩展。裂纹尖端能量累积取决于开裂驱动力与陶瓷层抗断能力之间的竞争, 对 TBCs 而言, 某处裂纹的开裂驱动力与距陶瓷层表面的深度和弹性模量成正比。在烧结过程中, 涂层致密硬化的同时, 弹性模量随之增大, 当在特定的某一位置出现裂纹的开裂驱动力超过其断裂韧性时, 裂纹就会发生扩展, 进而引发涂层的剥落失效<sup>[51, 52]</sup>。

## 4 结 论

本研究用大气等离子喷涂(APS)制备锆酸钪(GZO)



涂层和 YSZ+GZO 双陶瓷涂层, 研究热暴露过程中涂层结构性能的演变, 分析结构变化对涂层热循环寿命的影响规律, 为双层长寿命涂层设计制备奠定基础。得到的主要结论如下:

(1) 同等隔热能力下的 GZO 单层、YSZ+GZO 双陶瓷涂层, 平均热循环寿命分别为 15 次、197 次, YSZ+GZO 涂层的失效剥落发生于 YSZ 与粘接层之间。适量引入高断裂韧性的 YSZ 材料, 能提高涂层的抗开裂能力, 在不牺牲涂层隔热能力的前提下提高涂层寿命, 可作为今后高隔热长寿命热障涂层(TBCs)的研究方向。

(2) 热循环失效后, 因为纵向裂纹的出现及部分区域涂层剥落, 在 2 种涂层中检测到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相, 涂层顶部仍然为萤石相, 表明 GZO 涂层在长时热循环中不会发生相变。

(3) 热暴露处理使涂层的孔隙率下降、硬度提高, 且呈现出前期(约前 10 h)变化幅度大、后期平缓、受温度影响较大的特征。

(4) 涂层孔隙多以多点接触的方式愈合。喷涂态涂层棱角分明, 孔隙表面平滑。热暴露处理后表面起伏引发孔隙对立面接触增多, 片层之间发生桥连, 形成烧结颈。层间孔隙、裂纹愈合程度与宽度相关, 较大宽度的孔隙粗糙起伏, 使得宽度明显减小; 较小宽度的孔隙和裂纹粗糙起伏直接引发了对立面的多点接触, 使得孔隙愈合。总之, 热暴露使得涂层结构不断趋于致密化, 性能不断趋于块体化, 引发开裂驱动力增大, 是涂层失效的主要原因之一。

## 参考文献 References

- [1] 温泉, 李亚忠, 马意文, 等. 航空动力[J], 2021(5): 60-64.  
WEN Q, LI Y Z, MA Y W, *et al.* Aerospace Power[J], 2021(5): 60-64.
- [2] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 电镀与涂饰[J], 2017, 36(14): 786-791.  
YANG H B, LIU C H, DING Y D, *et al.* Electroplating and Finishing[J], 2017, 36(14): 786-791.
- [3] 李美姮, 胡望宇, 孙晓峰, 等. 材料导报[J], 2005(4): 41-45.  
LI M H, HU W Y, SUN X F, *et al.* Materials Reports[J], 2005(4): 41-45.
- [4] 曹学强. 热障涂层新材料和新结构[M]. 北京: 科学出版社, 2016.  
CAO X Q. New Materials and Structures of Thermal Barrier Coatings[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [5] 董会. 等离子喷涂热障涂层的服役性能[M]. 北京: 中国石化出版社, 2018.  
DONG H. Service Performance of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coating[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2018.
- [6] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, *et al.* Advanced Materials[J], 2003, 15(17): 1438-1442.
- [7] CAO X Q, VASSEN R, TIETZ F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 26(3): 247-251.
- [8] OCHROMBEL R, SCHNEIDER J, HILDMANN B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2010, 30(12): 2491-2496.
- [9] RENTERIA A F, SARUHAN B. Journal of the European Ceramic Society[J], 2006, 26(12): 2249-2255.
- [10] TRICE R W, SU Y J, MAWDSLEY J R, *et al.* Journal of Materials Science[J], 2002, 37(11): 2359-2365.
- [11] BRANDON J R, TAYLOR R. Surface & Coatings Technology[J], 1991, 46(1): 75-90.
- [12] 牟仁德, 许振华, 贺世美, 等. 材料工程[J], 2009(7): 67-71.  
MOU R D, XUE Z H, HE S M, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2009(7): 67-71.
- [13] YANG G J, CHEN Z L, LI C X, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(8): 1294-1306.
- [14] 薛召露, 郭洪波, 宫声凯, 等. 航空材料学报[J], 2018, 38(2): 10-20.  
XUE Z L, GUO H B, GONG S K, *et al.* Journal of Aeronautical Materials[J], 2018, 38(2): 10-20.
- [15] 付朗, 毛杰, 邓子谦, 等. 航空制造技术[J], 2021, 64(13): 77-87.  
FU L, MAO J, DENG Z Q, *et al.* Aeronautical Manufacturing Technology[J], 2021, 64(13): 77-87.
- [16] LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(12): 2814-2823.
- [17] HUTCHINSON R G, FLECK N A, COCKS A C F. Acta Materialia[J], 2006, 54(5): 1297-1306.
- [18] COCKS A C F, FLECK N A. Acta Materialia[J], 2010, 58(12): 4233-4244.
- [19] PFEIFFER C, AFFELDT E, KEN M G. Surface & Coatings Technology[J], 2011, 205(10): 3245-3250.
- [20] 王铀, 王亮. 中国表面工程[J], 2009, 22(6): 8-18.  
WANG Y, WANG L. China Surface Engineering[J], 2009, 22(6): 8-18.
- [21] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Acta Materialia[J], 2008, 57(4): 980-992.
- [22] CIPITRIA A, GOLOSNOY I O, CLYNE T W. Acta Materialia[J], 2008, 57(4): 993-1003.
- [23] MAO W G, WANG Y J, SHI J, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2019, 8(04): 564-575.
- [24] MENG G H, LIU H, LIU M J, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2019, 368: 192-201.
- [25] HUA X, XIE Y C, YANG G J, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(8): 1328-1336.
- [26] CHENG B, YANG N, ZHANG Q, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43: 15459-15465.
- [27] 赵泓旭, 邓春明, 付朗, 等. 表面技术[J], 2021(8): 1-14.



- ZHAO H X, DENG C M, FU L, *et al.* Surface Technology[J], 2021(8): 1-14.
- [28] LI G R, YANG G J, LI C X, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44: 2982-2990.
- [29] KADIR M D, YASIN O, HAYRETTIN A, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2019, 371: 262-275.
- [30] VABEN R, TRAEGER F, STOVER D. International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2004, 1(4): 351-361.
- [31] 赵云松, 张迈, 戴建伟, 等. 材料导报[J], 2023(6): 1-12.
- ZHAO Y S, ZHANG M, DAI J W, *et al.* Materials Reports[J], 2023(6): 1-12.
- [32] 付朗, 毛杰, 邓子谦, 等. 表面技术[J], 2021, 50(10): 293-300.
- FU L, MAO J, DENG Z Q, *et al.* Surface Technology[J], 2021, 50(10): 293-300.
- [33] LI S, HE W T, SHI J, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2020, 383: 125243.
- [34] 袁小虎, 郭洪波, 彭徽, 等. 复合材料学报[J], 2013, 30(5): 138-143.
- YUAN X H, GUO H B, PENG H, *et al.* Journal of Composite Materials[J], 2013, 30(5): 138-143.
- [35] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2014, 97(12): 4045-4051.
- [36] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, AHLATCI H, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2019, 371: 262-275.
- [37] LI G R, XIE H, YANG G J. Ceramics International[J], 2018, 44(14): 16732-16738.
- [38] PARK K Y, JUNG Y G, KIM I S, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2017, 26(6): 1161-1167.
- [39] 王卫泽, 李长久. 材料保护[J], 2006(11): 43-47+1.
- WANG W Z, LI C J. Materials Protection[J], 2006(11): 43-47+1.
- [40] CHEN L, YANG G J, LI C X. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2017, 26(3): 315-326.
- [41] CHEN L, YANG G J. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2018, 27(3): 255-268.
- [42] CHEN L, YANG G J, LI C X, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2017, 26(3): 302-314.
- [43] CHEN L, YANG G J. Journal of Advanced Ceramics[J], 2018, 7(01): 17-29.
- [44] LI C J, OHMORI A. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2002, 11(3): 2-17.
- [45] LI G R, WANG L S, YANG G J, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 39(5): 1860-1868.
- [46] 李广荣, 杨冠军. 现代技术陶瓷[J], 2018, 39(5): 321-354.
- LI G R, YANG G J. Advanced Ceramics[J], 2018, 39(5): 321-354.
- [47] 唐春华, 李广荣, 刘梅军, 等. 中国表面工程[J], 2020, 33(2): 119-126.
- TANG C H, LI G R, LIU M J, *et al.* China Surface Engineering[J], 2020, 33(2): 119-126.
- [48] LI G R, XIE H, YANG G J, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100(5): 2176-2189.
- [49] LI G R, XIE H, YANG G J, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100(9): 4240-4251.
- [50] LI G R, YANG G J, LI C X, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(8): 3636-3648.
- [51] LI G R, TANG C H, YANG G J. Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 65(6): 154-163.
- [52] CHENG B, ZHANG Y M, YANG N, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100: 1820-1830.

(编辑 张雨明)