

# 热喷涂纳米结构热障涂层的高温长效服役性能研究进展\*

王 铀<sup>1</sup>, 刘 勇<sup>1</sup>, 周飞飞<sup>1</sup>, 贾 近<sup>1</sup>, 刘赛月<sup>1</sup>, 贾 鹏<sup>2</sup>, 王斌利<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学材料科学系纳米表面工程研究室, 哈尔滨 150001;

2. 北京联合涂层技术有限公司, 北京 102202;

3. 中国航发西安航空发动机有限公司, 西安 710021)

**[摘要]** 简单回顾了热喷涂纳米结构热障涂层的发展, 列举了热喷涂纳米结构热障涂层(TBC)高温长效服役性能方面所面临的几个主要挑战, 讨论了近年来针对这些挑战所做的研究工作现状, 最后指出了目前亟待关注和突破的几个相关研发方向。

**关键词:** 热喷涂; 纳米结构; 热障涂层; 高温; 长效服役性能

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2019.21.014



王 铀

教授、博士生导师、黑龙江省表面工程学会理事长, 从事摩擦学、表面工程以及纳米改性材料方面的研究, 已在国内外刊物上发表学术论文 290 多篇, SCI 引用超过 3000 次, 拥有 4 项美国专利、1 项国际专利、10 余项中国专利。

## 纳米结构热障涂层的发展

两机(航空发动机和燃气轮机)动力装备是一个国家科技、工业、经济和国防实力的重要标志, 被誉为现代工业“皇冠上的明珠”。然而航空发动机的“心脏病问题”长期困扰着中国航空工业。推重比是衡量航空发动机工作能力的重要指标, 提高涡轮前温度则是实现航空发动机高推重比的主要途径。目前, 航空发动机热端部件基本使用高温合金材料并涂覆热障涂层材料, 再辅以强力气冷, 来适应涡轮前的高工作温度<sup>[1]</sup>。

作为一项重要表面工程技术的热喷涂技术, 在工业领域应用广泛。最早追溯于 1950 年代, 在航空发动机里用的耐高温烧蚀涂层、可磨损封严涂层、耐磨损涂层以及热障涂层都有热喷涂的“足迹”。根据公开发表的文献, 美国航空飞行器中有 7000

多个零部件需要应用热喷涂技术。目前为止, 两机里的热端部件大多采用等离子喷涂技术, 从而使关键部件的服役寿命延长 3~4 倍<sup>[2]</sup>。

作为新型表面工程技术, 纳米热喷涂技术是材料领域里一个重大突破。该技术融合热喷涂技术和纳米材料, 在特殊应用领域备受美国军方重视, 这主要是因为高端装备等都面临着苛刻的服役环境。20 世纪末, 美国研发了纳米粉体再造粒技术, 从而制备出纳米结构团聚体, 使纳米热喷涂涂层得以实现。为进一步推动其应用, 由美国人成立的纳米材料集团又运用笔者研发的纳米技术制备出综合性能极优的纳米陶瓷涂层, 该涂层具有优异的强韧性、抗热震性能、耐磨抗蚀性能以及良好的可加工性能。如今, 纳米热喷涂技术已成为热喷涂技术新的发展方向<sup>[3]</sup>。

\* 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0093)。

1997年,由美国的大学和高科技公司组成的多家单位,开始对热障涂层纳米结构陶瓷涂层进行研究,旨在获得性能优异的纳米结构陶瓷涂层,从而替换服役部件的常规陶瓷涂层。当时,大量使用的陶瓷涂层不仅包括耐磨抗蚀的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 系列涂层和耐磨的 $\text{WC}/\text{Co}$ 系列金属陶瓷涂层,还包括航空发动机和燃气轮机热端部件上常用的氧化钇稳定氧化锆热障涂层<sup>[4]</sup>。

热障涂层(TBC)是被广泛应用于“两机”叶片,对基体材料起着热防护作用,从而进一步提高发动机的推力的一种陶瓷涂层材料。6%~8%(质量分数) $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定的 $\text{ZrO}_2$ 材料是最为常见的涂层材料。随着纳米科技的发展,为满足航空发动机对TBC更高性能要求,过去20多年间,国内外许多研究者对纳米结构8YSZ热障涂层进行了大量研究,这些研究证明纳米结构8YSZ热障涂层确实比传统结构8YSZ热障涂层具有明显的优越性,如上海硅酸盐研究所丁传贤院士课题组给出的结果(图1)<sup>[5]</sup>。国内研发出的纳米结构YSZ陶瓷热障涂层材料,已开始尝试在航空发动机上应用。现在,我国几家主要的航发企业都已经应用了纳米结构YSZ陶瓷热障涂层。

### 纳米结构热障涂层面临的挑战

虽然近年来的大量研究表明纳米YSZ热障涂层的性能优于传统8YSZ热障涂层,但是该材料也存在致命缺点,不能在 $1200^\circ\text{C}$ 下长时间服役。因此,YSZ材料体系不满足在更高温度下服役的条件。新一代航空发动机必须配备新一代的航空发动机材料<sup>[6]</sup>,因此寻求耐更高工作温度的热障涂层材料,就成为航空发动机领域的当务之急。为满足未来先进航空发动机面临的严峻服役环境,开发新的TBC材料和新的制备

工艺意义重大。

工信部在《2014年工业强基专项重点方向》和《重点新材料首批次应用示范指导目录(2017年版)》中提到的TBC材料有2种,要求陶瓷材料:熔点高于 $2000\text{K}$ ,在 $1200^\circ\text{C}$ 下100h内不发生相变且其热导率低于 $1.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。简言之,就是要求热障涂层不仅能在 $1200^\circ\text{C}$ 高温工作条件下长期有效服役,而且能够在 $1200^\circ\text{C}$ 以上的超高温工作条件下使用<sup>[2]</sup>。

目前的纳米结构8YSZ热障涂层仍无法满足 $1200^\circ\text{C}$ (100h)无相变的使用要求,更无法突破长期在 $1200^\circ\text{C}$ 以上使用的瓶颈。其原因在于目前使用的YSZ热障涂层材料体系在通常使用温度范围内会发生由单斜相(m)与正方相(t)之间的马氏体相变,且这种相变会造成一定程度的体积变化(4%左右),从而增加涂层内应力,导致YSZ涂层过早失效。虽然,纳米结构YSZ陶瓷涂层技术可以在很大程度上解决陶瓷涂层的韧性差和热震性能差的问题,从而显著提升涂层在热、力、化耦合条件下的服役寿命,然而纳米结构YSZ陶瓷涂层仍解决不了相结构不稳定而导致的不能长效可靠使用的问题,难以在 $1200^\circ\text{C}$ 温度下长期可靠使用。

鉴于上述问题,研发高温相结构稳定性高的纳米结构热障涂层材料

应是纳米结构陶瓷热障涂层亟需解决的问题。目的是为了满足不同 $1200^\circ\text{C}$ (100h)无相变的使用要求。

导致热障涂层失效的另一重要原因是服役过程中热长大氧化物(TGO)层不可避免地产生。在高温服役下,空气中的氧会通过高温扩散、涂层内的各种缺陷(如气孔及裂纹等形式)穿过陶瓷涂层,并作用到合金打底粘结层(通常为 $\text{MCrAlY}$ 粘结层),表面形成以氧化铝为主的TGO层<sup>[7-8]</sup>。随着高温服役时间的延长,TGO层会越来越厚,致使 $\text{MCrAlY}$ 粘结层与陶瓷面层间的热失配和应力不断变大而结合强度不断变低,一旦TGO达到临界厚度时,热障涂层就会剥落失效。所以,纳米结构陶瓷热障涂层亟需解决的另一个问题就是如何抑制TGO的生长。

随着航空发动机的推重比越来越高,涡轮前进口温度也越来越高。单陶瓷层的8YSZ热障陶瓷涂层又无法长期应用在 $1200^\circ\text{C}$ 以上高温条件下。因此,解决TBC在 $1200^\circ\text{C}$ 长时间服役这一问题迫在眉睫。

考虑到钨酸盐材料高温稳定性好以及低的热导率,在超高温TBC应用方面具有巨大的潜力。因此,研究者们普遍认为热障涂层主要的发展趋势是采用钨酸盐系列材料替代YSZ材料,尤其是在高于 $1200^\circ\text{C}$ 服役条件下,含钨酸盐的双陶瓷热障涂层被认为是最有前景的涂层结构之

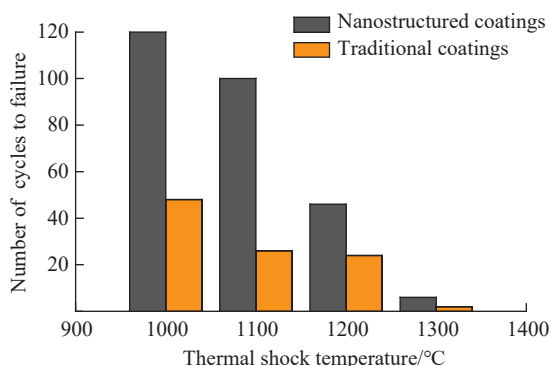


图1 纳米结构和传统结构热障涂层的热震性能

Fig.1 Thermal shock resistance of nanostructured and traditional thermal barrier coatings

一。但目前的研究还主要集中在锆酸盐陶瓷块体,或研究利用电子束辅助气相沉积制备含锆酸盐材料的双陶瓷热障涂层<sup>[9-10]</sup>。不过,面对在航空发动机和燃气轮机所用的涂层技术中,热喷涂技术占95%以上市场份额的事实,距离实际采用热喷涂技术制备含锆酸盐的纳米结构双陶瓷热障涂层还相当遥远。一方面是因为增加了制备工序和生产成本,更主要还是增加了热障涂层的界面。

在热障涂层体系里,界面是不可避免的。界面的结合强度对涂层的使用寿命影响很大,结合强度越高寿命越高。很多科研工作者试图在涂层系统中降低界面的成分突变或是降低界面能以提高涂层的使用寿命,而梯度热障涂层无疑是一个减少热应力的有效方法,很多研究表明梯度涂层结构可以有效预防热障涂层的应力集中和TGO造成的涂层失效<sup>[11-12]</sup>。如能实现由金属粘结层到陶瓷面层之间成分连续变化、结构梯度过渡,就会提升抗热震、氧化以及隔热等性能,延长热循环寿命。可是,目前在梯度热障涂层研究中,梯度过渡大多是由很多层成分变化的复合材料构成的。也有研究表明涂层的残余应力可以通过增加一定的梯度过渡部分得到缓解<sup>[13-14]</sup>。问题是,在实际工程应用方面,难以采用这样的梯度热障涂层结构。能否制备出具有纳米结构的成分无级可控连续过渡的热障涂层,消除界面的影响,提高热障涂层的寿命,是摆在面前的主要挑战之一。

MCrAlY (M=Ni, Co, NiCo)涂层可以通过成分调控使其具备抗氧化和热腐蚀性能,单独用于高温部件的热防护。此外,热障涂层中的合金粘结层采用的也是MCrAlY系列合金。但由于MCrAlY合金涂层的结合强度不高(HVOF单独喷涂时波动于50MPa,作为粘结层,等离子喷涂热障涂层时波动于30MPa),

国内外学者为此做了大量工作,试图通过各种手段提高MCrAlY涂层的结合强度<sup>[15]</sup>。国家工信部也再三要求:MCrAlY涂层材料的结合强度 $\geq 50\text{MPa}$ <sup>[16]</sup>。随着航空发动机进口温度的不断提高,高温合金防护涂层的使用温度逐渐上升,制备高结合强度及抗高温氧化性能更加优良的MCrAlY涂层受到广泛关注。但MCrAlY涂层的结合强度仍很难达到期望值。

除了隔热、热震、高温氧化,还有一个问题是导致纳米结构热障涂层高温下失效的重要原因,即在更高的工作环境下,热障涂层材料极易遭受来自沙尘、火山灰等氧化物(CMAS)熔盐侵蚀<sup>[17]</sup>。因此提高纳米结构热障涂层在更高工作温度环境下的抗CMAS腐蚀性能使其长效可靠服役,也是面临的非常重要的挑战。

### 针对挑战所进行的有关研究

突破目前YSZ材料的服役极限,寻找高性能TBC材料一直是研究热点。鉴于YSZ通常有4种晶型即单斜相(m)、转变型四方相(t)、非转变型四方相(t')和立方相(c)。与其他几种晶体结构相比,t'相具有许多孪晶和反相畴界,这种独特的组织结构具有抑制相变、抗晶粒长大以及抗裂纹扩展性能<sup>[18]</sup>。图2<sup>[19]</sup>表明在YSZ中t'相增加可以提高其力学性能,从而可延长热障涂层零部件的服役寿命。Yu等<sup>[20]</sup>研究还表明t'相能增加出现涂层剥落的TGO的临界厚度,推迟热障涂层产生失效的时间。

哈尔滨工业大学周飞飞等<sup>[21-22]</sup>将纳米结构与非转变型四方相(t'相)两者的优越性相结合,率先研发出了用于热喷涂的纯t'相纳米结构

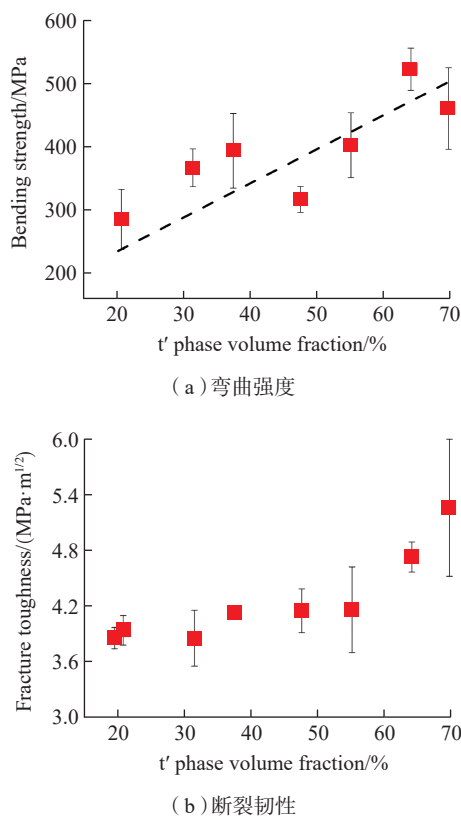


图2 YSZ弯曲强度和断裂韧性与t'相关系  
Fig.2 Bending strength and fracture toughness of YSZ as a function of the t' phase volume percent

氧化钇稳定氧化锆(n-YSZ)球形粉体材料。与其他厂家生产的n-YSZ材料相比,这种纯t'相材料在1200°C的工作条件下能长期服役于高低温交替环境下而不易发生相变。用该材料制备的纳米结构单陶瓷(n-YSZ)热障涂层相对于普通的微米级YSZ热障涂层体系稳定性更好,可提高与粘结层的粘结强度,进一步降低热导率,增加断裂韧性(提高45%),提高热循环条件下的服役寿命。而且,该类材料具有低得多的粉化倾向,有利于长期储存。用这种纯t'相粉体材料制备的热障涂层可满足工信部提出的1200°C(100h)无相变的使用要求。

宫声凯等<sup>[23-25]</sup>采用电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术成功制备了GYbZ/YSZ、La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ等双陶瓷层热障涂层,但采用的EB-PVD技术无法替代“两机”热障涂层大量使用的等离子喷涂技术(占95%以上)。也就是说,发展我国的航空发动机和燃气轮机,亟需解决这一热喷涂涂层材料的瓶颈问题。

作者课题组近年来成功研发出纳米结构双陶瓷型热障涂层材料技术,比现行的涂层的高温性更好,该涂层材料技术能够解决我国航空发动机TBC材料的瓶颈,同时成功制备出可喷涂喂料包括纳米结构的La<sub>2</sub>(Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和Sm<sub>2</sub>(Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>团聚体粉末,将纳米锆酸盐与纳米8YSZ喂料通过喷涂形成纳米结构双陶瓷型热障涂层<sup>[26-29]</sup>。与传统8YSZ以及纳米8YSZ涂层相比较,结果表明,纳米结构双陶瓷型涂层(图3<sup>[12]</sup>)的隔热效果明显优于单陶瓷层。此外,纳米结构的双陶瓷型涂层热震性能也好于单陶瓷层。该成果突破了YSZ材料在1200°C以上使用的限制,对于我国发展高性能发动机意义重大。

研究表明,与单陶瓷型YSZ热障涂层相比,纳米结构的

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ涂层具有较低的有效热导率。这与涂层中存在的大量晶界能显著降低声子的平均自由程有关。

在这3种涂层中,纳米结构的La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ双陶瓷涂层不仅抗热震性能优异,而且表现出了优越的高温抗氧化性能。原因在于La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>在高温下对氧是不透明的,空气中的氧几乎无法透过La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>至8YSZ,因此这种纳米双陶瓷涂层的氧化速率要远远低于单陶瓷层8YSZ涂层的氧化速率,具有较低的氧化增重速率常数(表1<sup>[30]</sup>)。

由于纳米La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>具有较低的热导率,故有一定厚度的纳米La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>顶层能对其下的8YSZ纳米晶层起到一定的热保护作用,不仅显著抑制其下8YSZ层纳米晶粒的长大,还有一个重要的作用是纳米结构双陶瓷热障涂层中的La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>顶层能够抑制TGO的生长。如采用等效的TGO厚度来表征涂层的抗氧化性能,则也会发现双陶瓷层n-LZ/8YSZ涂层具有最佳的抗氧化性能,其主要原因在于La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>对氧是不透明的,空气中的氧难以透过La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>顶层进入到MCoCrAlY合金粘结层与其元素发生氧化产生TGO。纳米结构锆酸盐喂料的研发成功为突破目前我国航空发动机热喷涂热障涂层材料不能在1200°C以上长期使用的限制提供了技术支撑。

但研究发现双陶瓷层结构中会存在双陶瓷层之间界面失效的现象,为了避免这个成分变化引起的早期失效,提出了如图4<sup>[12]</sup>所示的成分梯度变化结构,来缓解La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层体系的应力。中科院上海硅酸盐研究所的研究表明,涂层的热循环性能得到了很大的提升,主要原因在于成分的梯度变化减少了热失配。大量的文献表明采用梯度结构可以改善TBC的耐久性,但涂层剥落问题依然存在。例如等离子喷

涂造成的粗糙界面、粘结层表面生成的TGO以及粘结层与面层间热膨胀系数的不匹配,都是导致涂层剥落的因素<sup>[11-12]</sup>。

王超会等<sup>[31]</sup>利用悬浮液等离子喷涂方法制备了3种类型的TBC,包括SCLC结构(single-ceramic-layer coatings)、DCLC结构(double-ceramic-layers coatings)和OFGC结构(optimized-functional-graded coatings),使La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>陶瓷顶层到最内陶瓷8YSZ层间成分呈现连续

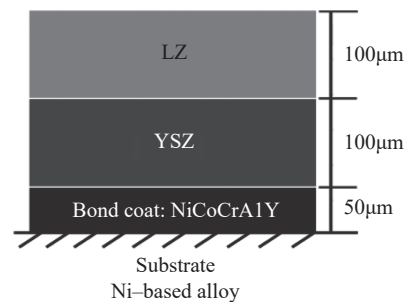


图3 双陶瓷涂层示意图  
Fig.3 Schematic illustration of double-ceramic-layer

表1 不同涂层在不同氧化温度下的氧化增重速率常数

Table 1 Rate constants of oxidation weight increase of different coatings at different temperatures

涂层类型	$K_p/(10^{-3} \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$	
	1000°C	1200°C
传统 8YSZ	5.54	7.37
纳米 8YSZ	4.26	5.69
本项目 n-LZ/8YSZ	1.83	2.31

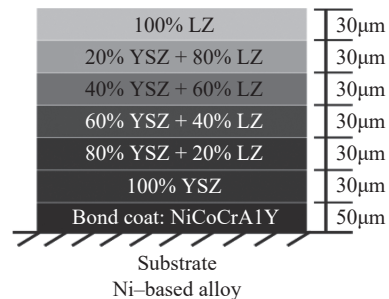


图4 双陶瓷梯度结构涂层示意图  
Fig.4 Schematic illustration of double-ceramic graded coatings

变化,界面不明显(图 5<sup>[31]</sup>)。

针对 3 种结构涂层的对比试验表明, SCLC 涂层的结合强度为 19.15MPa, DCLC 涂层的结合强度为 22.45MPa, OFGC 涂层的结合强度为 29.72MPa, 3 种不同结构的涂层系统热震失效的次数对比结果如图 6<sup>[31]</sup> 所示。对 3 种结构涂层分析表明, 热震过程中梯度涂层内部的裂纹尖端应力明显低于双陶瓷层的裂纹尖端应力, 从而使得梯度涂层热震寿命最高。

白宇等<sup>[32]</sup>发明了一种同步送粉制备连续渐变结构陶瓷基热障涂层的方法, 获得的连续渐变结构陶瓷基热障涂层结构稳定, 热冲击及隔热性能优良。他们采用的方法包括两个

步骤: 一是在高温合金基体材料上制备厚度为 50~200 $\mu\text{m}$  粘结层, 二是采用自行研发的双送粉喷嘴, 在粘结层上喷涂 A 与 B 两种材料的连续渐变结构陶瓷涂层, 于是获得了质量稳定可靠、抗高温冲击性能优异的连续渐变式热障涂层体系。由于目前国内热喷涂设备制造厂家采用单送粉系统, 所以性能优异的双陶瓷无级(连续渐变)梯度结构的热障涂层还没有实际生产应用。

作为热障涂层中的合金粘结层, MCrAlY 合金涂层与基体间的结合强度不甚理想, 采用 HVOF 单独喷涂的 MCrAlY 合金涂层, 结合强度波动于 50MPa。而作为粘结层等离子喷涂热障涂层时, 热障涂层的结合强

度波动于 30MPa。由于 MCrAlY 合金粘接层材料和制备过程直接影响到热障涂层是否能在高温环境下长期有效服役, 国内外学者对此进行了大量研究工作, 试图通过各种手段提高 MCrAlY 涂层的结合强度。

哈工大纳米表面工程研究室将经过稀土改性后的 MCrAlY 喂料采用 HVOF 单独喷涂涂层时, 结合强度完全超过工信部要求的指标, 达到 60MPa 以上(表 2)<sup>[15]</sup>。改性 NiCrAlY 涂层在 1000 $^{\circ}\text{C}$  时的热震寿命比未改性涂层提高约 1/4。改性后, 涂层抗高温氧化能力明显增加, 氧化增重减少 60%, 抗硫化能力提高 1 倍以上。

更重要的是, 热处理后具有改性 NiCrAlY 粘结层的纳米结构 YSZ 热障涂层结合强度提高或基本保持不变(图 7<sup>[33]</sup>), 而未改性的热障涂层在热处理之后结合强度明显降低。这说明改性粘结层有利于提高热障涂层的服役寿命。

航空发动机在服役时, 空气中的沙尘及跑道碎屑物不可避免被吸入发动机内部, 其主要成分是钙镁铝硅酸盐(CMAS)。随着高性能发动机的发展, 其温度超过 CMAS 熔点。吸附在叶片上的 CMAS 会沿着陶瓷层内部渗透, 并在高温下与涂层发生化学反应, 在涂层内部产生热应力, 加剧裂纹的形成, 最终导致涂层剥落失效, 因此 CMAS 腐蚀受到越来越多的关注(热-力-化多场耦合)<sup>[34-35]</sup>。

苗文辉等<sup>[36]</sup>的研究表明 CMAS 与  $\text{ZrO}_2$  发生热化学作用, 形成贫 Y 的  $\text{ZrO}_2$ , 使 YSZ 的结构和稳定性遭到破坏, 故 CMAS 腐蚀对陶瓷层有致命性的影响。

与 YSZ 相比,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  在与 CMAS 反应的过程中形成了  $\text{La}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  相。虽然这些相能够减缓 CMAS 的渗入, 但由于  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  本身热膨胀系数断裂韧性较

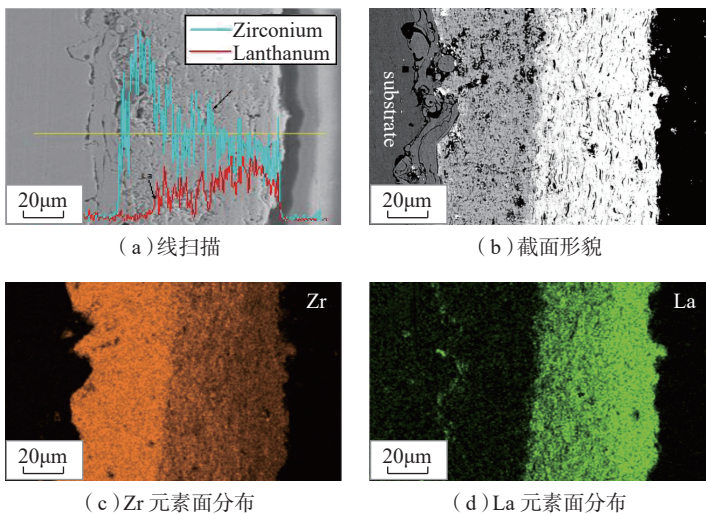


图5 OFGC截面的组织结构及能谱分析  
Fig.5 Microstructure and EDS analysis of OFGC

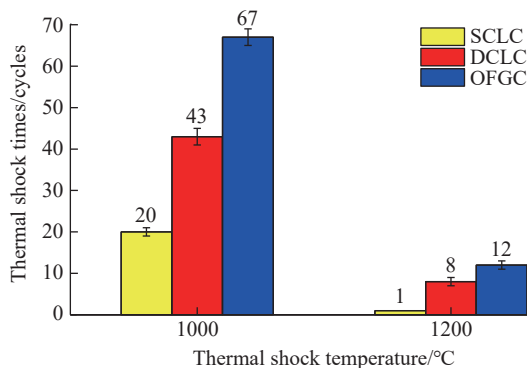


图6 3种不同结构的涂层系统热震失效的次数  
Fig.6 Thermal shock failure numbers of three kinds of coatings

表2 不同含量稀土氧化物和稀土金属改性的NiCrAlY涂层的结合强度  
Table 2 Bonding strength of NiCrAlY coatings modified by different contents of rare earth oxides and rare earth metals

稀土氧化物质量分数 /%	结合强度 /MPa	稀土金属质量分数 /%	结合强度 /MPa
0	53.13	0	53.13
0.1	57.30	0.3	56.70
0.28	61.40	0.6	63.14
0.33	67.15	0.9	59.34

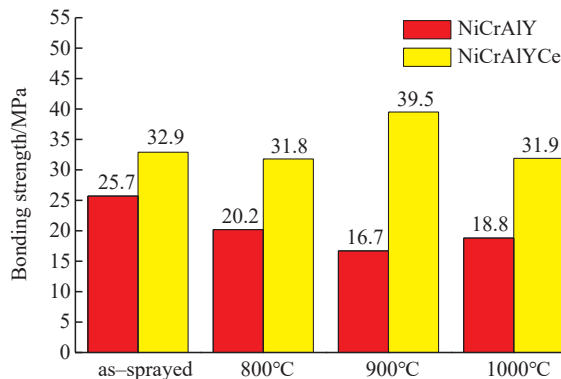


图7 改性与热处理对热障涂层结合强度的影响

Fig.7 Effect of modification and heat treatment on bonding strength of thermal barrier coatings

低,会使  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  涂层在反应过程中产生很多裂纹,导致涂层失效<sup>[37-42]</sup>。

研究表明,与 YSZ 相比,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  能够有效减缓 CMAS 的渗入,在相同的涂层厚度和腐蚀条件下,CMAS 可完全渗入到 YSZ 涂层,而仅渗入  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  涂层厚度的 25%<sup>[17,43-44]</sup>。其抗腐蚀性能提高的原因在于 CMAS 与  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  发生反应,在 CMAS 与陶瓷层之间形成了抗 CMAS 渗透、结构稳定的  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  磷灰石结晶层,从而有效地阻挡了 CMAS 的渗入。从这个角度来说,应该更注重研究含  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的纳米结构双陶瓷热障涂层,最好是研发含  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的纳米结构无级(连续渐变)梯度结构的双陶瓷热障涂层。

## 结论

虽然我国在热障涂层方面的研

究和应用已处于世界前列,但还有很多方面亟待关注和突破:

(1)我国为数不多的热喷涂材料生产企业很少能稳定生产出用于热喷涂的纯 t' 相纳米结构氧化钇稳定氧化锆(n-YSZ)球形粉体材料,航空发动机生产企业也没有给予这方面的有力配合,急需产业化和实际应用的突破。

(2)大多双陶瓷层热障涂层的研发工作是采用的 EB-PVD 技术,无法替代航空发动机热障涂层大量使用的等离子喷涂技术。尽管可喷涂的纳米结构钨酸盐粉体饲料的研发成功为突破目前我国航空发动机热障涂层材料难以在 1200°C 以上温度使用的限制提供了技术支撑,但这种等离子喷涂的双陶瓷层热障涂层距离真正使用尚需时日,期待突破。

(3)性能优异的双陶瓷无级(连续渐变)梯度结构的热障涂层的实

际应用受到热喷涂设备送粉系统的限制,亟需研发人员和设备制造厂家通力合作进行相关开发。

(4)通过对 MCrAlY 合金粘结层改性和热处理以提高热障涂层的结合强度方面,还需要更加深入的研究、验证和应用。

(5)有关热障涂层遭受的 CMAS 腐蚀问题,相关的研究还不多。含钨酸盐的纳米结构双陶瓷热障涂层,尤其是含  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的纳米结构无级(连续渐变)梯度结构的双陶瓷热障涂层的 CMAS 腐蚀问题应予以特别关注。

(6)只有将目前现有的研究成果进行综合运用,才能设计制备出高温甚至超高温服役环境下具有长效优异性能的新型热障涂层。

## 参考文献

- [1] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(9): 18-26.
- [2] GUO Hongbo, GONG Shengkai, XU Huibin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9): 18-26.
- [3] 刘勇, 刘赛月, 王铀, 等. 面向高端装备关键构件的纳米热喷涂涂层[J]. 材料导报, 2016, 30(27): 67-72.
- [4] LIU Yong, LIU Saiyue, WANG You, et al. Nano thermal spraying coating facing the key components in high-side equipment[J]. Materials Review, 2016, 30(27): 67-72.
- [5] 王铀. 热喷涂纳米涂层 20 年回顾与展望[J]. 表面技术, 2016, 49(9): 1-9.
- [6] WANG You. Review and prospects for 20-year development of thermal sprayed nanocoatings[J]. Surface Technology, 2016, 49(9): 1-9.
- [7] 王铀. 大力发展纳米表面工程[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 8-16.
- [8] WANG You. To develop nano-surface engineering[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 8-16.
- [9] LIANG B, DING C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and

Coatings Technology, 2005, 197: 185–192.

[6] 刘大响. 一代新材料, 一代新型发动机: 航空发动机的发展趋势及其对材料的需求[J]. 材料工程, 2017, 45(10): 1–5.

LIU Daxiang. One generation of new material, one generation of new type engine: development trend of aero-engine and its requirements for materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(10): 1–5.

[7] JIA F, PENG H, ZHENG L, et al. Effect of different B contents on the mechanical properties and cyclic oxidation behaviour of  $\beta$ -NiAlDy coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 83–88.

[8] KEYVANI A. Microstructural stability oxidation and hot corrosion resistance of nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$  composite compared to conventional YSZ TBC coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 229–237.

[9] 王铀, 王亮. 新型稀土锆酸盐基热障涂层材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): 8–18.

WANG You, WANG Liang. Research progress of new types of zirconate-based thermal barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(6): 8–18.

[10] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Ceramics International, 2012, 38: 3595–3606.

[11] CHEN X L, GU L J, ZOU B L, et al. New functionally graded thermal barrier coating system based on  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/\text{YSZ}$  prepared by air plasma spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(8/9): 2265–2274.

[12] CHEN H F, LIU Y, GAO Y F, et al. Design, preparation, and characterization of graded  $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(6): 1732–1740.

[13] KAWASAKI A, WATANABE R. Thermal fracture behavior of metal/ceramic functionally graded materials[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2002, 69(14–16): 1713–1728.

[14] WANG C H, WANG Y, FAN S, et al. Optimized functionally graded  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  thermal barrier coatings fabricated by suspension

plasma spraying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 1182–1190.

[15] 贾近, 刘赛月, 孟君晟, 等. 面向高端装备零部件的稀土改性  $\text{MCrAlY}$  涂层[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 54–62.

JIA Jin, LIU Saiyue, MENG Junsheng, et al.  $\text{MCrAlY}$  coating modified by rare earth for high-end equipment parts[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 54–62.

[16] 中华人民共和国工业和信息化部. 重点新材料首批次应用示范指导目录(2017年)[EB/OL].(2017–06–16)[2019–08–14]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057569/n3057572/c5692854/content.html>.

Ministry of Industry and Information Technology of People's Republic of China. First batch application demonstration guide catalogue of key new materials (2017 version) [EB/OL].(2017–06–16)[2019–08–14]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057569/n3057572/c5692854/content.html>.

[17] KRAMER S, YANG J, LEVI C G, et al. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 91(2): 576–583.

[18] 周飞飞, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂用纳米结构 T 相 8YSZ 球形喂料及应用展望[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 37–42.

ZHOU Feifei, LIU Min, DENG Chunming, et al. Nanostructured T' phase 8YSZ spherical feedstocks for plasma spraying and application prospects[J]. Surface Technology, 2019, 48(1): 37–42.

[19] REN X R, PAN W. Mechanical properties of high-temperature-degraded yttria-stabilized zirconia[J]. Acta Materialia, 2014, 69(5): 397–406.

[20] YU C T, LIU H, JIANG C Y, et al. Modification of  $\text{NiCoCrAlY}$  with Pt: Part II. Application in TBC with pure metastable tetragonal (t') phase YSZ and thermal cycling behavior[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 350–359.

[21] ZHOU F F, WANG Y, WANG Y M, et al. A promising non-transformable tetragonal YSZ nanostructured feedstocks for plasma spraying-physical vapor deposition[J]. Ceramics

International, 2018, 44: 1201–1204.

[22] ZHOU F F, WANG Y, WANG L, et al. Synthesis and characterization of nanostructured t'-YSZ spherical feedstocks for atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 610–616.

[23] ZHANG H L, GUO L, MA Y, et al. Thermal cycling behavior of  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  gradient thermal barrier coatings deposited on Hf-doped NiAl bond coat by EB-PVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 950–955.

[24] WANG X Z, GUO L, PENG H, et al. Hot-corrosion behavior of a  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  thermal barrier coating exposed to  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$  salt at 900°C[J]. Ceramics International, 2015, 41(5): 6604–6609.

[25] XU Z H, HE S M, HE L M, et al. Novel thermal barrier coatings based on  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(11): 4273–4283.

[26] ZHOU F F, WANG Y, CHEN W L, et al. Fabrication and characterization of novel powder reconstitution derived nanostructured spherical  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$  feedstock for plasma spraying[J]. Applied Surface Science, 2018, 459: 468–476.

[27] ZHOU F F, WANG Y, CUI Z Y, et al. Thermal cycling behavior of nanostructured 8YSZ, SZ/8YSZ and 8CSZ/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Ceramics International, 2017, 43: 4102–4111.

[28] ZHOU F F, WANG Y, WANG L, et al. High temperature oxidation and insulation behavior of plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 704: 614–623.

[29] ZHOU F F, WANG Y, LIU M, et al. Bonding strength and thermal conductivity of novel nanostructured  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  coatings[J]. Applied Surface Science, 2019, 481: 460–465.

[30] 王铀, 王亮, 刘赛月, 等. 热喷涂纳米结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{LZ})/8\text{YSZ}$  双陶瓷热障涂层[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 16–24.

WANG You, WANG Liang, LIU Saiyue, et al. Nanostructured  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{LZ})/8\text{YSZ}$

double ceramic layer thermal barrier coatings fabricated by thermal spraying[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(1): 16–24.

[31] WANG C H, WANG Y, WANG L, et al. Nanocomposite lanthanum zirconate thermal barrier coating deposited by suspension plasma spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(7): 1030–1036.

[32] BAI Y, FAN W, LIU K, et al. Gradient  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  thermal barrier coatings tailored by synchronous dual powder feeding system[J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 55–58.

[33] ZHOU F F, ZHANG Z G, LIU S Y, et al. Effect of heat treatment and synergistic rare-earth modified NiCrAlY on bonding strength of nanostructured 8YSZ coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 636–645.

[34] KRAMER S, YANG J, LEVI C G, et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) deposits[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89: 3167–3175.

[35] MERCER C, FAULHABER S, EVANS A G, et al. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(4):

1029–1039.

[36] 苗文辉, 王璐, 郭洪波, 等. CMAS 环境下电子束物理气相沉积热障涂层的热循环行为及失效机制[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(5): 76–82.

MIAO Wenhui, WANG Lu, GUO Hongbo, et al. Thermal cycling behavior and associated failure mechanism of EB-PVD thermal barrier coatings with CMAS deposits[J]. *Acta Materialia Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 76–82.

[37] RAMACHANDRAN C S, BALASUBRAMANIAN V, ANANTHAPADMANABHAN P V. Thermal cycling behaviour of plasma sprayed lanthanum zirconate based coatings under concurrent infiltration by a molten glass concoction[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1413–1431.

[38] SCHULZ U, BRAUE W. Degradation of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) and volcanic ash deposits[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 165–173.

[39] ZHOU X, ZOU B L, HE L M, et al. Hot corrosion behaviour of  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  thermal barrier coating ceramics exposed to molten calcium magnesium aluminosilicate at

different temperatures[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 566–578.

[40] ZHOU X, HE L M, CAO X Q, et al.  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings prepared by electron beam-physical vapor deposition that are resistant to high temperature attack by molten silicate[J]. *Corrosion Science*, 2017, 115: 143–151.

[41] ZHANG J, GUO X, JUNG Y G, et al. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: a review[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 323: 18–29.

[42] KUMAR V, BALASUBRAMANIAN K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: a review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 54–82.

[43] GLEDHILL A D, REDDY K M, DREXLER J M, et al. Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(24): 7214–7221.

[44] DREXLER J M, CHEN C H, GLEDHILL A D, et al. Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca-Mg-Al-silicate glass[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 3911–3916.

通讯作者: 王铀, E-mail: wangyou@hit.edu.cn。

## Research Progress on High Temperature and Long Service Performance of Thermal Sprayed Nanostructured Thermal Barrier Coatings

WANG You<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, ZHOU Feifei<sup>1</sup>, JIA Jin<sup>1</sup>, LIU Saiyue<sup>1</sup>, JIA Peng<sup>2</sup>, WANG Binli<sup>3</sup>

(1. Laboratory of Nano Surface Engineering, Department of Materials Science, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. United Coatings Technologies (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102202, China;

3. AECC China Xi'an Aero-Engine Ltd., Xi'an 710021, China)

**[ABSTRACT]** The development of thermal spraying nanostructured thermal barrier coatings is briefly reviewed. Several main challenges for thermal spraying nanostructured thermal barrier coatings in high temperature and long-term service performance are listed. The research status of these challenges in recent years is discussed. Finally, several research and development directions urgently awaiting attention and breakthroughs are pointed out.

**Keywords:** Thermal spraying; Nanostructure; Thermal barrier coatings; High temperature; Long-term service performance

(责编 逸飞)