

YSZ - Ti₃SiC₂热障涂层及其高温自愈合机制*

陈宏飞¹, 张弛¹, 杨光¹, 刘斌¹, 高彦峰¹, 钱凌翼², 高栋²

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444;

2. 中国航发商用航空发动机有限责任公司, 上海 200241)

[摘要] 采用 Ti₃SiC₂ 作为新型自愈合剂, 利用大气等离子喷涂将混合均匀的 YSZ-Ti₃SiC₂ 粉体制备成厚涂层。为观测高温下涂层氧化及裂纹的自愈合行为, 通过外加载荷的方式在涂层表面预制裂纹, 并将样品置于 1050°C 空气气氛中进行等温热处理。通过分析涂层制备、热处理前后的物相和形貌演变发现: 涂层中的部分 Ti₃SiC₂ 在喷涂后分解为 TiC 与 SiO₂, 热处理后涂层表面形成外层为 TiO₂, 内层为 TiO₂ 和 SiO₂ 混合物的双层结构。在自愈合过程中, 裂纹内的愈合剂氧化生成 SiO₂ 与 TiO₂, 随着扩散控制的氧化反应不断进行, 氧化物逐渐积累并填补裂纹。此外, 在 SiO₂ 与 TiO₂ 生成的同时引起的体积膨胀使裂纹周围产生一定的压应力, 强化了愈合效果, 最终完全愈合裂纹。

关键词: 热障涂层; 等离子喷涂; 自愈合; 高温氧化; 裂纹; MAX 相

YSZ-Ti₃SiC₂ Thermal Barrier Coating and Its Self-Healing Mechanism Under High Temperatures

CHEN Hongfei¹, ZHANG Chi¹, YANG Guang¹, LIU Bin¹, GAO Yanfeng¹, QIAN Lingyi², GAO Dong²

(1. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. AECC Commercial Aircraft Engine Co., Ltd., Shanghai 200241, China)

[ABSTRACT] As a new self-healing agent, Ti₃SiC₂ was added into yttria-stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings. By atmospheric plasma spraying (APS), thick coatings were prepared using an YSZ-Ti₃SiC₂ mixing powder. To observe oxidation and self-healing behavior, cracks were prefabricated on the surface of YSZ-Ti₃SiC₂ coating by uniform external load. The prepared samples were then isothermally treated at 1050°C in air. The phase and morphology evolution of the coatings, as well as the self-healing behavior were investigated via several analyzing methods. The results showed that a part of Ti₃SiC₂ was decomposed into amorphous SiO₂ and TiC after spraying and a double layered structure composed of a TiO₂ outer layer and a TiO₂+SiO₂ inner layer was formed after isothermal treatment. In the process of self-healing, oxidation of the healing agent in the coating led to the growth of silicon oxide and titanium oxide in the cracks. These oxides gradually filled the cracks due to the diffusion-controlled oxidation. Meanwhile, the compressive stress induced by the volume expansion due to SiO₂ and TiO₂ growth in the crack enhanced the healing effect. Eventually the prefabricated cracks were healed.

Keywords: Thermal barrier coating; Atmospheric plasma spraying; Self-healing; High-temperature oxidation; Crack; MAX phase

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.18.090

热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)主要应用于航空发动机及地面燃气轮机叶片、燃烧室等热端部件表面,使高温合金部件与热气流隔离。TBCs的使用可以将高温合金的使役温度提高 150~200°C,有效抑制了基体合金性能过早劣化,促使发动机的功率和热效率

大幅度提升,减少燃料消耗,降低 CO_x 和 NO_x 等有害气体的排放^[1],一定程度上起到了节能环保的作用。

TBCs 黏结层高温氧化形成热致生长氧化物层(TGO),其生长符合抛物线规律。当厚度超过阈值后,由于界面上下材料热膨胀系数不匹配所产生的应力使

* 基金项目: 国家自然科学基金(51402183); 航空科学基金(2017ZFS6002)。

界面失稳,形成横向裂纹,陶瓷层在反复的热循环过程中脱落^[2]。具有裂纹自愈合效果的TBCs是利用加入其中的自愈合剂,通过其高温下的氧化反应生成的氧化物来堵住因涂层开裂而形成的“通道”,从而改善涂层的力学性能,并局部抑制环境中的氧向涂层内部过快渗透,从而防止涂层在服役过程中过早失效^[3]。Van等^[4]在其研究中总结了各种自愈合材料,认为由于陶瓷材料本身的强共价键以及严苛的高温使用环境,其内部的裂纹产生难以避免,但可以借助涂层本身与高温环境的相互作用来形成额外的产物,从而填充裂纹或气孔。陶瓷涂层中的自愈合剂高温氧化后,其产物应具备优良的物理/化学性能以及氧化前后一定的体积变化,从而可以有效恢复陶瓷涂层的机械性能。硅基非氧化物陶瓷材料是满足上述自愈合性能要求的一类自愈合剂备选材料,在高温富氧环境中, Si_3N_4 、 SiC 等能转变为 SiO_2 从而愈合基体的裂纹、孔洞等缺陷^[5]。然而,使役条件下单一的 SiO_2 会与环境中的高温 H_2O 反应,生成挥发性较强的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,削弱 SiO_2 对宏观缺陷的填充。此外, MoSi_2 和 CrMoSi 等硅化物材料同样具有一定的高温自愈合性能,但这两种硅化物材料存在低温粉化现象,严重损害裂纹的愈合性能,导致涂层过早脱落^[6]。Kaiser等^[7]揭示了YSZ热障涂层中掺入硅化物氧化生成的 SiO_2 可以很好地起到愈合作用,在其被水蒸气气化前部分 SiO_2 与 ZrO_2 反应生成的 ZrSiO_4 会进一步提高涂层隔绝氧气的能力。除硅化物外,含钛的碳化物和硼化物也可用作自愈合剂,其原理是利用氧化生成的 TiO_2 的高温热膨胀效应愈合裂纹。然而,由于 TiO_2 的生长特性,其往往在裂纹内侧表面呈现非连续的点状分布,无法有效抑制环境中的氧及腐蚀性气氛的透过。因而此类TBC自愈合剂中同时会加入一定量的含铝的组分或第二相,在高温下生成 Al_2O_3 ,从而提高对环境的隔绝能力^[8-9]。因此,若要TBCs具备自愈合效果,其内在机制在于自愈合剂组分氧化后既能填充裂纹,还能形成对氧气的阻隔。综合

上述分析, Ti_3SiC_2 作为自愈合剂可满足一系列的要求。 Ti_3SiC_2 在结构上属于三元层状化合物^[10],结合了陶瓷和金属两者的优势。Barsoum等^[11]研究了 Ti_3SiC_2 在900~1400℃的氧化行为,发现其氧化行为在1200℃以下服从抛物线规律。氧化膜致密、与基体黏附性良好,且氧化膜分为两层,外层由 TiO_2 组成,内层为 TiO_2 和 SiO_2 的混合物。此外,有研究人员观察了 Ti_3SiC_2 块体材料的高温自愈合性能。Song等^[12]的研究结果发现该材料高温氧化后协同生成氧化硅与氧化钛的混合物,利用两者生长前后的体积变化可以愈合裂纹,而裂纹周围的应力可以进一步起到强化作用。此外,在之前的一个工作中^[3],采用 Ti_3AlC_2 作为自愈合剂加入YSZ热障涂层中,能够很好地实现裂纹的愈合,证明MAX相材料用作涂层自愈合剂的可行性。因此, Ti_3SiC_2 可替代硅基非氧化物用作自愈合TBCs的自愈合剂备选材料。根据查阅的相关国内外文献,尚未发现有针对 Ti_3SiC_2 在热障涂层中的应用以及涂层愈合机制等方面的报道。

本研究将主要探讨YSZ热障涂层中加入一定量的 Ti_3SiC_2 之后,涂层在高温环境中表面裂纹的愈合行为。通过观察涂层在高温下的物相和微观结构演变来总结涂层的愈合机制。对于TBC自愈合机制的理解将有助于研究者更好地筛选自愈合剂材料,进而提升涂层在服役环境中的使用寿命。

1 试验及方法

将一定量的 Ti_3SiC_2 粉末(Forsman Ltd., China)与商用YSZ粉末(Metco-204B, USA)混合(质量百分比1:9),混合均匀后加入10%浓度的PVA溶液以及一定量的去离子水。球磨2h后干燥,获得具有一定流动性的喷涂粉体。YSZ粉体呈球形,粒径为10~40 μm (图1(a)),混合造粒后的YSZ- Ti_3SiC_2 喷涂粉体为类球形的微观结构, $D_{70}=30\mu\text{m}$ (图1(b)和(c))。采用大气等离子喷涂(Oerlikon-Metco, MulticoatTM, Switzerland)

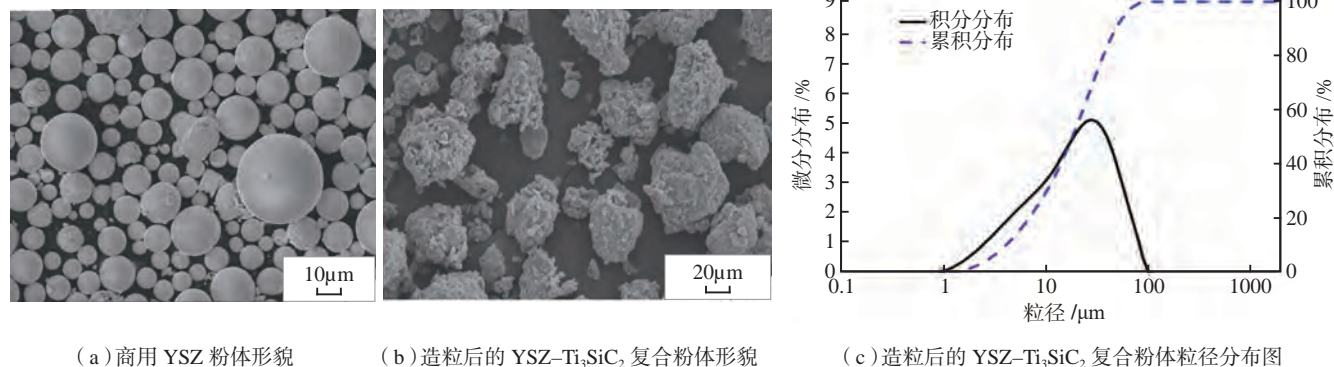


图1 等离子喷涂所用粉体形貌及其粒径分布
Fig.1 Morphologies and particle distribution of powders for plasma spraying

在合金基底表面制备涂层,厚度控制在 3mm 左右,喷涂参数如表 1 所示。

等离子喷涂后所得涂层利用一定的机械处理方法获得无基底的陶瓷涂层,厚度约为 3mm。经简单的表面抛光后,采用显微硬度仪在涂层表面制备压痕,利用陶瓷涂层的脆性在压痕的四角自然形成微裂纹(图 2 (a)),从而进行高温下裂纹自愈合现象的观察。涂层表面施加的载荷为 10N,时间为 12s,所得微裂纹宽度为 0.5~2 μm (图 2 (b)),深度约为 5~8 μm 。将带有预制裂纹的涂层试样放置于马弗炉中以观察涂层在高温空气中的自愈合行为。热处理条件为 1050 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4h。本研究选择 1050 $^{\circ}\text{C}$ 作为涂层自愈合的测试温度主要是考虑控制影响要素,避开 YSZ 相变温度点(1200 $^{\circ}\text{C}$),从而更好地总结涂层自愈合的本征规律。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, Germany)检测涂层样品在喷涂后以及裂纹愈合过程中的物相变化,利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, HITACHI, Japan)观察涂层表/截面与裂纹处形貌,并通过电镜附带的能谱仪(EDS)对涂层微区的元素种类与含量进行分析。此外,采用差示扫描量热仪(TG-DTA, Linseis, Germany)测试涂层在裂纹愈合过程中的质量变化以及相应的吸放热效应,从而分析涂层在裂纹愈合各阶段内发生的变化。测试参数为室温(RT)至 1200 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。涂层的热导率采用激光闪烁法测量。

2 结果与讨论

2.1 涂层高温氧化分析

复合粉体由 YSZ (T'相 +M 相)和 Ti_3SiC_2 组成,

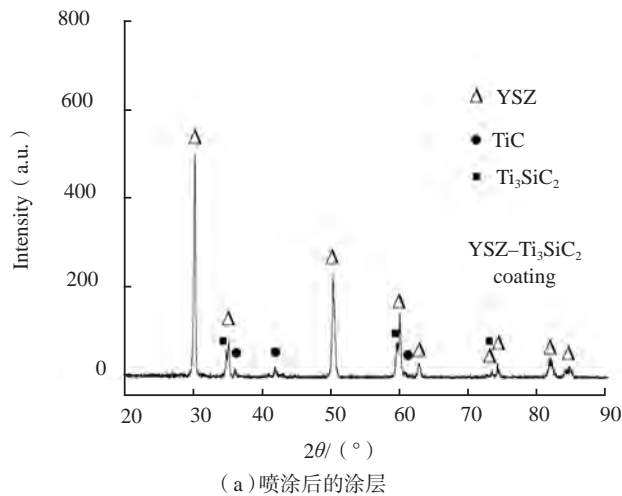
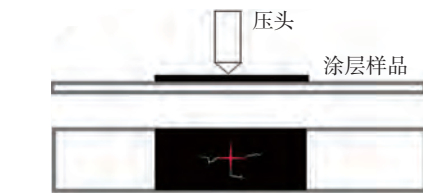


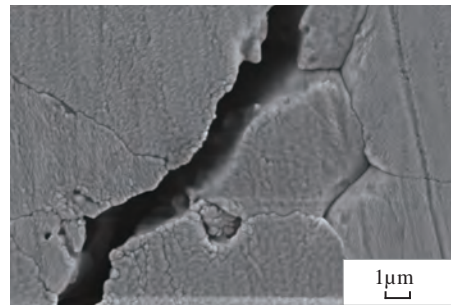
图 3 为喷涂及热处理后 $\text{YSZ-Ti}_3\text{SiC}_2$ 涂层表面的 XRD 图谱,其中喷涂后所得涂层内的 Ti_3SiC_2 衍射峰较弱,并伴有 TiC 衍射峰。涂层样品经 1050 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 4h 后, TiC 氧化为 TiO_2 。涂层中 Ti_3SiC_2 的转变主要是由于等离子喷涂-热处理过程中的连续热效应,最终在 $\text{YSZ-Ti}_3\text{SiC}_2$ 涂层表面形成氧化物层(图 4)。

表 1 制备涂层所用的等离子喷涂参数
Table 1 Coating fabrication parameters by APS

参数	电流 /A	Ar/ (L·min ⁻¹)	H ₂ / (L·min ⁻¹)	喷涂距离	载气 Ar/ NLPM
数值	600	50	10	100	3.2



(a) 利用显微硬度仪制备预制裂纹的示意图



(b) 所得预制裂纹的微观形貌图

图 2 预制裂纹制备方法

Fig.2 Method for fabricating coating cracks

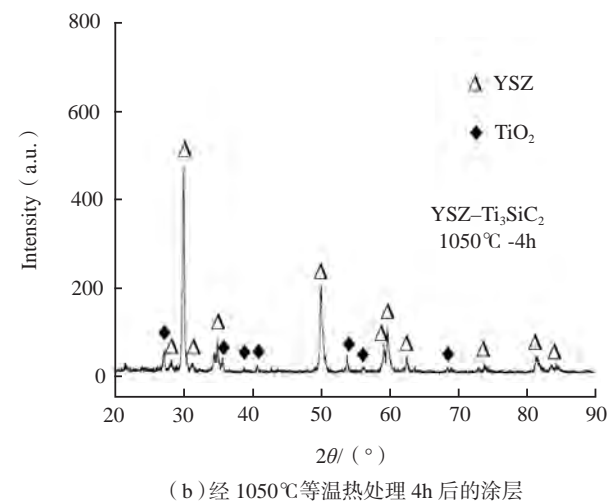


图 3 $\text{YSZ-Ti}_3\text{SiC}_2$ 涂层中各物相的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{YSZ-Ti}_3\text{SiC}_2$ coating before and after heat treatment

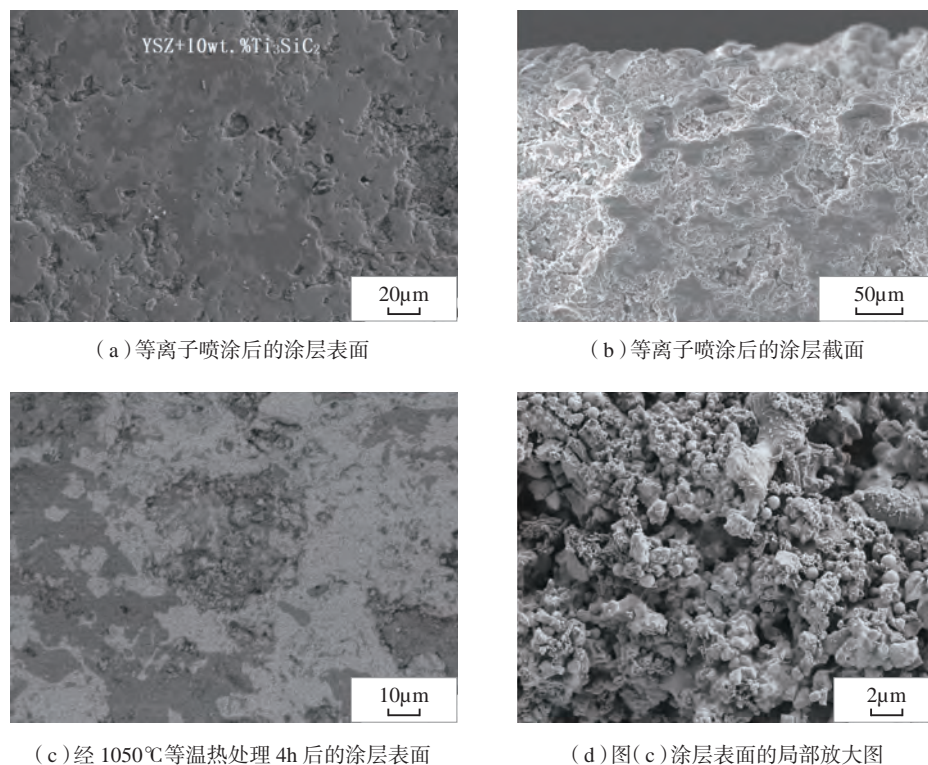


图4 YSZ-Ti₃SiC₂涂层形貌图
Fig.4 SEM images of YSZ-Ti₃SiC₂ coatings before and after heat treatment

在Ti₃SiC₂结构中, Si原子与TiC八面体连接而形成层状结构^[13]。Ti₃SiC₂的Ti和C形成Ti-C-Ti-C-Ti链,每两个链由一个Si原子连接,链中的Ti-C键结合能强, Si与每条链之间的结合力则较弱,造成了Ti₃SiC₂材料高熔点且呈现层状结构的特点^[14]。在等离子喷涂制备涂层的过程中,涂层中一部分Ti₃SiC₂由于等离子焰流的高温(>10000℃)而发生分解,生成TiC与无定形SiO₂。在随后的热处理过程中, TiC进一步与氧气反应生成TiO₂。其反应方程式为:



但最新的研究发现在Ti₃SiC₂氧化过程中会在涂层表面的TiO₂上再形成一层SiO₂层,其原因是随着表面氧化层的生成,形成了一层氧阻挡层,阻止了氧气的扩散,而随着氧化反应的进行,涂层内部的氧含量减少,造成氧分压降低,从而使涂层发生下列反应:



生成的气态SiO扩散到TiO₂层表面后则会继续与氧气反应生成SiO₂(式3),因此涂层表面会形成双层结构。



由于作为自愈剂加入复合粉体的Ti₃SiC₂含量较少,造成Si元素含量在整个涂层组分中的占比较低,且生成的SiO₂在涂层中呈无定形态,在XRD测试中无法

明确表征出来,因此对涂层表面进行了EDS面扫描(图5)。图5给出了涂层经1050℃热处理后O、Si、Ti、Zr 4种元素的分布状况,结果确认了涂层表面的氧化物除主相YSZ之外,主要为TiO₂与SiO₂,两者均匀混合,且TiO₂含量大于SiO₂。由此可知:Ti₃SiC₂中的Ti、Si在等温热处理过程中因与环境中的氧接触而发生氧化,两种氧化物协同作用,形成了多层结构的复合氧化物生长层。

根据图6所示涂层截面的背散射SEM图可以推断该氧化层为双层结构。此外,在氧化层截面处由内向外分别对不同位置(A~E点)进行了元素分析(表2)。结果显示氧化层外层主要为TiO₂,而内层则为TiO₂和SiO₂混合氧化层(SiO₂为图6中灰色区域)。产生该现象的原因是由于在氧化过程中TiO₂的生长速率大于SiO₂,同时由Ti-Si-O的三元相图可知TiO₂相在Ti₃SiC₂体系中更容易形成^[15]。这样的双层结构也在一定程度上影响了XRD中对SiO₂的测试,是XRD图谱中无法测出SiO₂的另一个原因。

2.2 涂层在高温环境中的裂纹自愈合行为

带有预制裂纹的YSZ-Ti₃SiC₂涂层经1050℃等温热处理4h,热处理后裂纹处的微观形貌如图7(a)所示,可知:裂纹处被新生的物质填满。等温热处理促使涂层中的愈合剂发生氧化,从而填补了裂纹处的空隙。裂纹

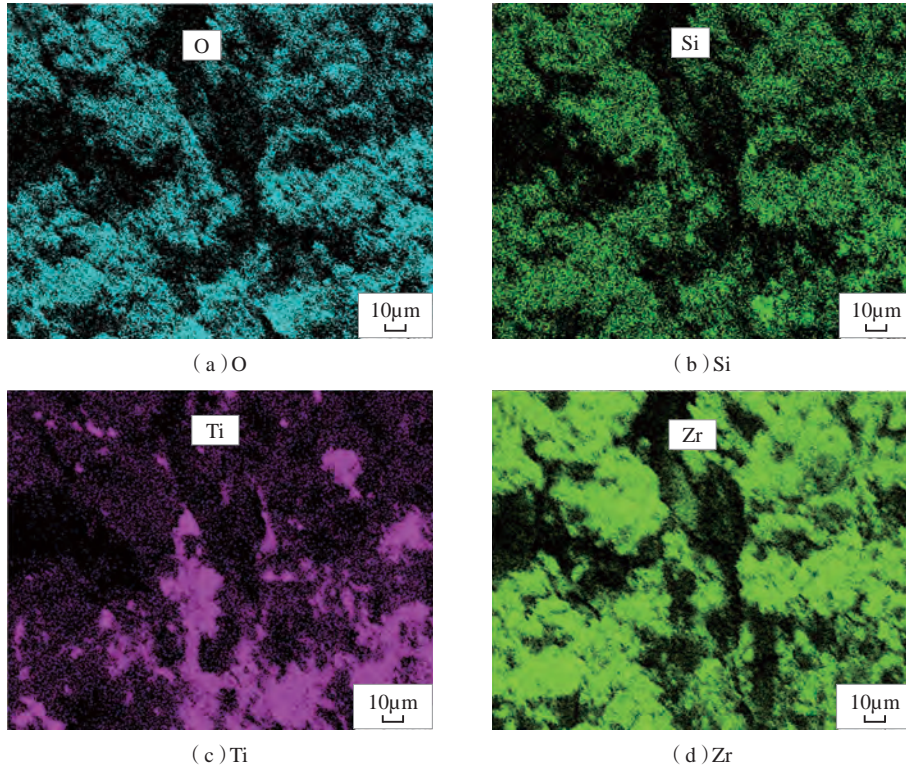


图5 1050℃热处理4 h后YSZ-Ti₃SiC₂涂层表面的元素扫描图谱

Fig.5 Element scanning maps of YSZ-Ti₃SiC₂ coating surface after heat treatment at 1050℃ for 4 h

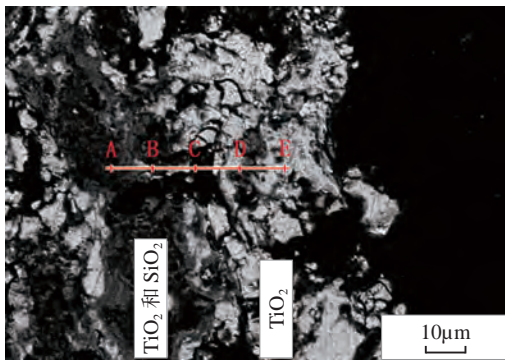


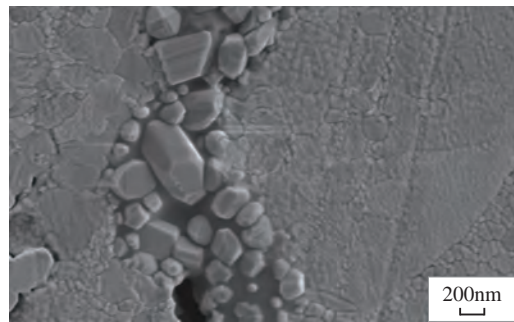
图6 YSZ-Ti₃SiC₂涂层经等温热处理后的截面背散射SEM图

Fig.6 BSE-SEM image of the cross-sectional morphology of YSZ-Ti₃SiC₂ coating after isothermal treatment

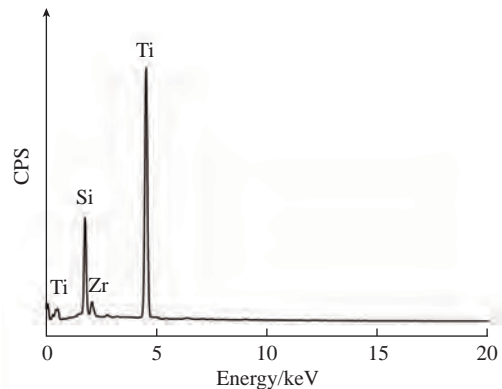
表2 图6背散射SEM中各点元素的原子百分比

Table 2 Elemental composition of the points in Fig.6

位置点	Si	Ti	Zr	O
A	15.09	14.47	0	70.44
B	16.33	34.64	3.62	45.41
C	24.06	16.61	0	59.33
D	1.12	29.09	6.61	72.18
E	0	20.40	6.17	73.43



(a) 裂纹愈合处的形貌



(b) 愈合区的元素组成

图7 YSZ-Ti₃SiC₂涂层等温热处理后 (1050℃, 4h) 的裂纹愈合图

Fig.7 Healed crack morphology and elemental composition of YSZ-Ti₃SiC₂ coating after isothermal treatment at 1050℃ for 4h

内的新生物质可以观察到由两种物质组成,颗粒状物相与均匀分布的熔融态物相,结合图7(b)的元素分析可以推测,这两种物质的主要成分分别为氧化钛和氧化硅。

裂纹的愈合机制如图8所示。首先,均匀混合的复合粉体经等离子喷涂后, Ti_3SiC_2 相离散分布于涂层中(图8(a))。当涂层表面出现裂纹时,裂纹处的 Ti_3SiC_2 暴露于高温空气中。由于涂层处于氧化环境,界面处的 Ti, Si 元素会与环境中的氧气反应生成氧化物。与此同时,随着界面处的 Ti、Si 消耗,涂层内部的 Ti、Si 将会向界面处运动(图8(b))。Ti 的氧化伴随着体积的膨胀,氧化后形成的晶粒主要起到填补裂纹的作用,而 SiO_2 可以强化裂纹界面,起到加强愈合、巩固界面的作用(图8(b)和(c))。因此随着氧化时间的增加,氧化物将会在裂纹处逐渐积累,最终填补裂纹(图8(d)),直到环境中的氧气无法穿过裂纹与自愈剂反应。在 Ti_3SiC_2 愈合裂纹过程中起主要作用的是氧化后形成的 TiO_2 晶粒,而 Si 元素在高温下氧化生成 SiO_2 ,如图9所示,伴随着 SiO_2 的生长,裂纹的愈合得到加强,进一步填补 TiO_2 晶粒的间隙,起到辅助愈合的作用。

图10为等离子喷涂后涂层的 TG-DTA 测试结果图。在测试范围内 ($\text{RT}\sim 1200^\circ\text{C}$),随着温度的升高涂层质量逐渐增加,说明该过程存在持续的氧化反应。在室温至 500°C 阶段,由于氧化反应尚未达到相应的阈值温度,略有反应,速率较低,增重曲线较少;当温度升至高于 500°C 时,大于氧化反应阈值,反应加剧, TiO_2 相率先开始形成,氧化速率增大,涂层增重明显;当温度到达 900°C 左右时,无定型态的 SiO_2 开始形成,氧化增重由于 SiO_2 和 TiO_2 的生成而愈加显著,氧化速率达到最大值;当温度达到 1100°C 后,氧化物的生长基本完成,涂层增重减缓。但从图10中发现在温度达到 1200°C 时,

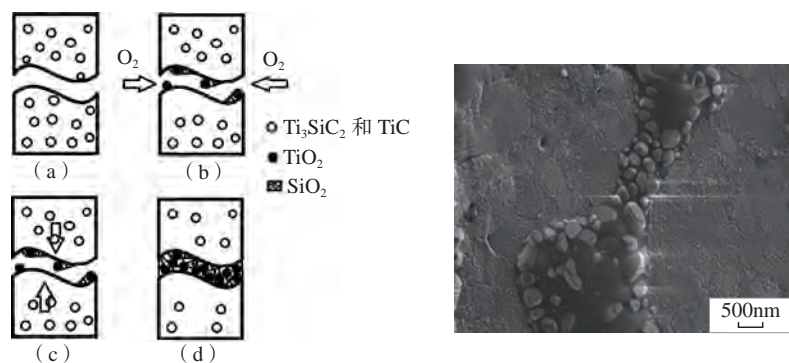


图8 YSZ- Ti_3SiC_2 涂层在高温环境中的裂纹愈合演示图

Fig.8 Schematic diagram of crack healing procedure of YSZ- Ti_3SiC_2 coating in the high-temperature environment

图9 涂层表面裂纹中的 SiO_2
Fig.9 SiO_2 in the coating crack

涂层的增重尚未达到明显的平衡期,而 DTA 曲线显示在 1100°C 后涂层就已没有明显的热效应,这说明 YSZ- Ti_3SiC_2 复合涂层的增重平衡期在 1200°C 以后,也间接显示了 YSZ- Ti_3SiC_2 复合涂层可能具有更高的适用温度。

图11是涂层样品在 1050°C 恒温热处理过程中质量随时间变化的关系曲线。可以发现,整个氧化过程可以分为3个阶段,分别是 $0\sim 4\text{h}$ 段、 $4\sim 12\text{h}$ 段以及 12h 以后。在 $0\sim 4\text{h}$ 阶段,样品增重迅速,氧化增重迅速是因为在高温环境下 Ti_3SiC_2 发生氧化生成 TiO_2 和 SiO_2 造成质量的变化;而在 $4\sim 12\text{h}$ 阶段随着氧化物的生成,涂层表面逐渐形成氧阻挡层,抑制氧的扩散,从而降低 Ti_3SiC_2 的氧化速率,因此质量增重减缓;而随着最终表面致密氧化层的生成以及涂层内部裂纹和孔洞被填补,氧气被阻挡在涂层外,氧化反应被阻止。

2.3 复合涂层的热导率

虽然 Ti_3SiC_2 的密度 ($4.53\text{g}/\text{cm}^3$)、热膨胀系数 ($9.2\times 10^{-6}/\text{K}$) 与 YSZ (密度 $5.6\text{g}/\text{cm}^3$, 热膨胀系数 $10.7\times 10^{-6}/\text{K}$) 相近,但两者的热导率却有明显的差别 (Ti_3SiC_2 $43\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, YSZ $2.12\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$),因此为了解自愈剂掺入后对复合涂层热导率的影响,试验对复合涂层进行热导率测试,图12为复合涂层的热扩散系数和比热,比热随着温度的升高呈上升的趋势,而热扩散系数则呈下降趋势。

对复合涂层的密度用密度仪测量多次并取平均值,得复合涂层的密度为 $4.8837\text{g}/\text{cm}^3$ 。依照热导率的计算公式 $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c$ (其中 λ 为热导率, α 为热扩散系数, ρ 为材料的密度, c 为材料比热),计算出复合涂层在试验温度即 1050°C 下的热导率为 $0.79\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此可以发现涂层中加入 10% (质量分数) 的自愈剂对涂层整体的热导率影响较小,依然可以满足复合涂层用作顶层陶瓷隔热层的要求。

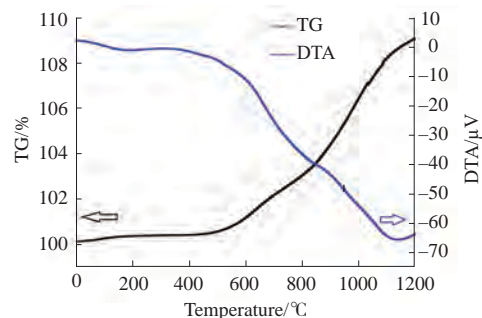


图10 YSZ- Ti_3SiC_2 涂层在升温过程中的 TG-DTA 曲线

Fig.10 TG-DTA curve of as-sprayed YSZ- Ti_3SiC_2 coating during temperature rising from room temperature to 1200°C

3 结论

(1) 涂层中的自愈剂 Ti_3SiC_2 在喷涂, 热处理后分别发生了由 Ti_3SiC_2 转变为 $TiC+SiO_2$ 和 TiO_2+SiO_2 的过程。

(2) 涂层热处理后, 表面生成新的氧化物层, 氧化层的主要成分为 TiO_2 和 SiO_2 , 氧化层的结构为外层 TiO_2 , 内层 TiO_2+SiO_2 混合物的双层结构, 该结构的形成与 Ti、Si 不同的氧化速率有关。

(3) 将带有预制裂纹的样品经过 $1050^\circ C$ 热处理后, 裂纹愈合, 愈合区域较为平整, 愈合区主要成分为 TiO_2 和 SiO_2 , TiO_2 起主要愈合作用, SiO_2 辅助愈合 TiO_2 晶粒间隙, 强化裂纹界面, 巩固裂纹区的物理性能。

(4) $YSZ-Ti_3SiC_2$ 复合涂层的热导率为 $0.79W/(m\cdot K)$, 即自愈剂的加入不会增加 YSZ 涂层的热导率。

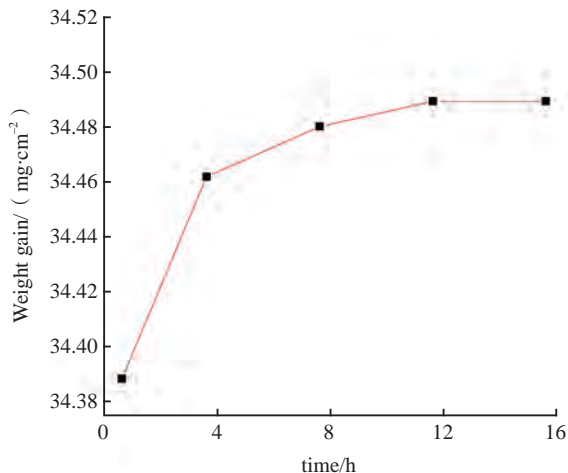


图11 1050°C下的涂层热增长曲线

Fig.11 Coating thermal growth curve at 1050°C

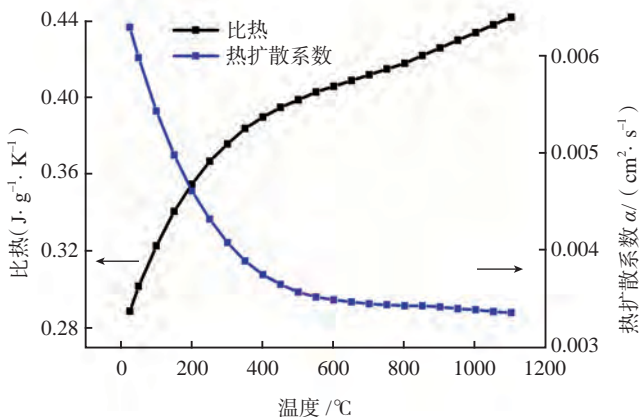


图12 涂层比热与热扩散系数

Fig.12 Specific heat and thermal diffusion coefficient of coating

参考文献

[1] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. Aerospace Science & Technology, 2003, 7(1):73-80.

[2] NITIN P P, MAURICE G, ERIC H J. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.

[3] SUN X X, CHEN H F, YANG G, et al. YSZ- Ti_3AlC_2 thermal barrier coating and its self-healing behavior under high temperatures[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(12): 1269-1274.

[4] VAN D Z, VAN D N, JONKERS H M, et al. Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their Intrinsic character[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society, 2009, 367(1894): 1689-1704.

[5] OUYANG T, FANG X, ZHANG Y, et al. Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of SiC-self-healing thermal barrier coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 286: 365-375.

[6] MEIJERINK M J. Coating of $MoSi_2$ healing particles for self-healing thermal barrier coatings[D]. Netherlands: Delft University of Technology, 2015.

[7] KAISER A, LOBERT M, TELLE R. Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(11): 2199-2211.

[8] DERELIOGLU Z, CARABAT A L, SONG G M, et al. On the use of B-alloyed $MoSi_2$ particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(16): 4507-4511.

[9] OUYANG T, WU J, YASIR M, et al. Effect of TiC self-healing coatings on the cyclic oxidation resistance and lifetime of thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 992-1003.

[10] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials[J]. American Scientist, 2001, 89(4): 334-343.

[11] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, OGBUJI L U J T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(7): 2508-2516.

[12] SONG G M, PEI Y T, SLOOF W G, et al. Oxidation-induced crack healing in $TiAlC$ ceramics[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(1):13-16.

[13] 李翀, 赫小东, 朱春城, 等. 三元层状陶瓷 Ti_3SiC_2 的高温氧化行为 [J]. 材料工程, 2006(S1): 168-171.

LI Chong, HE Xiaodong, ZHU Chuncheng, et al. High temperature oxidation behavior of ternary layered Ti_3SiC_2 ceramic[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(S1): 168-171.

[14] ZHOU Y, SUN Z, WANG X, et al. Ab initio geometry optimization and ground state properties of layered ternary carbides Ti_3MC_2 (M=Al, Si and Ge)[J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2001, 13(44): 10001-10010.

[15] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, RAWN C J, et al. Thermal properties of Ti_3SiC_2 [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1999, 60(4): 429-439.

通讯作者: 陈宏飞, 博士, 助理研究员, 研究方向为热环境涂层, E-mail: hfchen@i.shu.edu.cn。

(责编 一元)