

镀铝表面改性 7YSZ 纳米热障涂层热震性能分析

张小锋^{1,2}, 周克崧^{1,2}, 刘 敏², 邓春明², 邓畅光², 陈焕涛²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室及广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 为提高 7YSZ 纳米热障涂层的热震性能, 实验中采用超音速火焰喷涂(HVOF)在涡轮叶片模拟工件上制备了粘结层 NiCrCrAlYTa, 再使用大气等离子喷涂(APS)在粘结层上制备了 7YSZ 纳米陶瓷层。采用磁控溅射在 7YSZ 热障涂层样品表面镀铝, 并在不同压力下(200、250、300 Pa)对镀铝样品进行热处理表面改性。对喷涂态样品和镀铝改性后样品进行水淬热震实验, 1050℃保温 10 min+水冷 5 min 为一个热循环, 观察热障涂层镀铝改性前后样品在水淬热循环过程中形貌和结构演变。实验结果表明, 镀铝改性后样品表面存在铝薄膜蒸发、凝固后形成的疏松纳米 Al 晶粒表层以及由 Al 和 ZrO₂ 原位反应形成的致密 α -Al₂O₃ 底层。在镀铝样品热处理过程中, 随着压力升高, 疏松层致密度逐渐增加。不同热处理压力下镀铝表面改性后样品经过 73 次水淬热循环后剥落面积均小于喷涂态样品, 显示出良好的抗热震性。

关 键 词: 热障涂层; 7YSZ; 热震性能; 镀铝改性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Thermal Shock Analysis of Surface Al-modified 7YSZ Nano-thermal Barrier Coating

ZHANG Xiao-Feng^{1,2}, ZHOU Ke-Song^{1,2}, LIU Min², DENG Chun-Ming²,
DENG Chang-Guang², CHEN Huan-Tao²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology & The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In order to improve the thermal shock resistance of 7YSZ nano-thermal barrier coating (TBC), bond coating NiCoCrAlYTa was prepared on simulated turbine blade by HVOF (high velocity oxygen flame). Subsequently, 7YSZ nano-ceramic coating was produced on bond coating as top coating. Al film was deposited on the surface of TBC samples. Then the Al-deposited TBCs were carried out by heat-treatment at different pressures (200, 250, 300 Pa). After that, the thermal shock tests of as-sprayed and Al-modified 7YSZ nano-TBC were taken from 1050 °C to atmospheric water with holding time of 10 and 5 min, respectively. Micrograph and microstructure evolution of the TBC sample were characterized before and after thermal shock. The results show that a loose top layer with Al nano-grains is formed on the TBC surface due to evaporation and condensation of Al film at vacuum pressure. Besides, with increase of heat-treatment pressure, the density of loose layer is increased. A dense Al₂O₃ layer was *in-situ* synthesized under the loose layer due to the reaction of Al and ZrO₂. The Al-modified 7YSZ nano-TBCs heat-treated at different

收稿日期: 2016-11-28; 收到修改稿日期: 2017-01-17

基金项目: 广东省科学院项目(2017GDASCX-0843); 广东省科技计划项目(201313050800031, 201413050502008, 2014B070706026, 2013B061800053); 广东省自然科学基金团队项目(2016A030312015)
Guangdong Academy of Sciences (2017GDASCX-0843); Guangdong Technical Research Program (201313050800031, 201413050502008, 2014B070706026, 2013B061800053); Guangdong Natural Science Foundation (2016A030312015)

作者简介: 张小锋(1986-), 男, 工程师, 博士. E-mail: zxf200808@126.com

pressures has less spallation area than the as-sprayed TBCs after withstood 73 thermal shocks, showing better thermal shock resistance.

Key words: thermal barrier coating; 7YSZ; thermal cycle; Al-modification

航空发动机涡轮叶片在过去的 50 年中有了长足的进步,首先得益于高温合金服役温度的升高,其次是归功于热障涂层(TBC)的快速发展^[1-2]。2011 年以来,我国相关部委开展了“航空发动机和燃气轮机”两机重大专项调研和论证,并于 2017 年启动。项目把热障涂层制备技术列为与高温结构材料、高效叶片气冷技术并重的高性能航空发动机高压涡轮叶片的三大关键技术,这充分说明了热障涂层研究的重要性。长寿命和高效率一直是热障涂层发展的目标,传统热障涂层制备技术大气等离子喷涂(APS)7YSZ 热障涂层已在工业上取得了广泛应用。

APS 热障涂层具有低热导和高沉积率的优点,但其热震性能较差,涂层纳米化是解决途径之一^[3-5]。APS 工艺具有快速加热和冷却的特点,粉末粒子通过高温等离子体焰流瞬间加热后,撞击基体并迅速降温,因此是一种行之有效的纳米结构涂层制备方法^[6]。APS 7YSZ 纳米热障涂层比传统微米涂层塑韧性好、膨胀系数大、热导率低、抗热震能力强,因此 APS 纳米涂层已在我国航空机发动机某些重点型号上得到了推广。

纳米 7YSZ 热障涂层具有存在诸多优点,进一步提升其综合性能一直是广大研究者追求的目标,本研究组在前期研究中提出将镀铝表面改性方法应用于 7YSZ 热障涂层,该方法通过在热障涂层表面镀铝和真空热处理,在涂层表面获得化学稳定性好的 α - Al_2O_3 相,从而提高 7YSZ 热障涂层综合性能。前期研究结果表明^[7-9],该方法可提高 7YSZ 热障涂层的抗氧化、耐 CMAS 腐蚀以及抗冲刷等性能。本研究着重探讨镀铝表面改性对 7YSZ 纳米热障涂层热震性能的影响,并分析不同热处理压力下镀铝表面改性对热障涂层表面形貌的影响。

1 实验方法

1.1 涂层试样制备

实验中以模拟涡轮叶片工件的高温合金 K418 为基体,其尺寸如图 1 所示(单位: mm)。以 NiCoCrAlYTa 粉末(Amdry 997, Oerlikon-Metco)为原料,采用超音速火焰喷涂(HVOF, K2, GTV, Ger-

many)在喷砂过的基体表面制备 100 μm 粘结层,喷涂前用砂纸磨掉基体表面的氧化皮,然后用煤油、丙酮去除基体表面的油污、氧化物以及其它杂物,再将其放入酒精中进行超声清洗,最后采用 24#棕刚玉砂对清洁的基体表面进行喷砂粗化处理(喷砂压力为 0.3 MPa, 喷砂角度保持 $60^\circ\sim 75^\circ$, 应避免 90° , 以防止砂粒嵌入到基体表面, 喷砂时间 2 min, 喷砂距离 120 mm)。喷砂后基体表面无色差,粗糙度控制在 3.0~5.0 μm , 喷砂完成后再用压缩空气清除基体表面多余的砂粒和杂物。再以纳米 ZrO_2 -7% Y_2O_3 (7YSZ)粉末为原料,采用大气等离子喷涂(APS, MF-P1000, GTV, Germany)在粘结层上制备~300 μm 陶瓷面层。喷涂时用等离子焰流对粘结层预热,预热温度在 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 。在喷涂过程中基体背面需用压缩空气冷却,并在喷枪两侧也安装有压缩空气冷却管,当喷枪走过基体表面时,对喷涂后表面进行冷却。

制备好的 7YSZ 纳米热障涂层样品通过丙酮、酒精清洗后,放入直流脉冲磁控溅射镀膜机中进行镀铝。该设备为柱靶直流脉冲磁控溅射,磁控溅射靶材为 99.9%的圆柱形 Al 靶,中间通冷却水。镀铝时设置电流和偏压为 3 A、150 V,真空度控制在 $\sim 7\times 10^{-3}$ Pa。之后,在不同压力下对镀铝热障涂层样品进行真空热处理,步骤如下:首先对镀铝样品进行玻璃封管,并在玻璃管中放置一片玻璃试片以便观察铝膜真空热处理过程中蒸发和凝固现象;然后对玻璃管进行真空密封处理,本底真空控制在 $\sim 5\times 10^{-3}$ Pa,再充入氩气,压力分别升高至 200、250、300 Pa;最后对玻璃封管的样品进行热处理(608°C 1 h+ 808°C 1 h+ 980°C 1 h)。

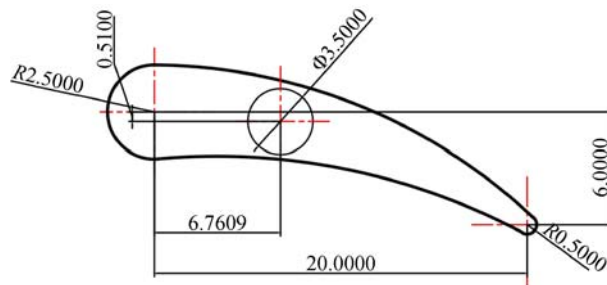


图 1 涡轮叶片模拟样品

Fig. 1 Turbine blade simulated sample

1.2 实验样品分析

对喷涂态和不同压力下热处理的镀铝表面改性 7YSZ 纳米热障涂层样品同时进行水淬热循环性能测试。通过把样品放入电炉中,在 1050℃保温 10 min+ 水冷 5 min 为一个热循环,往复进行。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Nava-Nano-430, FEI)对镀铝改性前后涂层微观结构变化以及热震前后纳米热障涂层结构演变进行观察和分析。

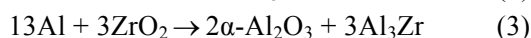
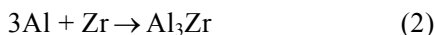
2 结果与讨论

2.1 涂层表面改性设计

Al_2O_3 具有低氧扩散率以及良好的物化稳定性等,在热障涂层中具有重要的应用潜力。为此,本研究通过在 7YSZ 纳米热障涂层表面镀铝,以期在表面形成 Al 和 ZrO_2 界面并发生铝热原位反应。根据热力学分析,高温下 Al 与 ZrO_2 会发生反应(1),计算该反应的吉布斯自由能变化,当 $\Delta G_T^0 = 0$, $T = 2960^\circ\text{C}$,当反应外界温度小于 2960℃时,吉布斯自由能 $\Delta G_T^0 < 0$,因此反应(1)在常规热处理条件下是可以进行的。



根据 Al-Zr 相图分析可知,当 Al 的比例大于 47wt% 时,Al 和 Zr 将会形成 Al_3Zr ,如反应(2)所示^[10]。另外,根据计算可知 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_3Zr 的吉布斯自由焓 $\Delta G_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}^0$ 和 $\Delta G_{\text{Al}_3\text{Zr}}^0$ 随温度变化时 $\Delta G_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}^0 < \Delta G_{\text{Al}_3\text{Zr}}^0$,因此 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 将优先于 Al_3Zr 形成。根据以上的 Al-ZrO₂ 反应热动力学分析,可以得到高温下 Al 与 ZrO_2 的总反应式(3)。



前人已对 YSZ 热障涂层的改性进行了大量研究,例如在 YSZ 材料中掺杂 Al_2O_3 和 TiO_2 形成 YSZ+Al+Ti 复合材料^[11-12],对 YSZ 采用稀土氧化物掺杂形成 X+YSZ 新型涂层材料(X=Ce, Yb, Sc, La 等)^[13-14],采用 APS 在 YSZ 涂层表面喷涂制备致密 Al_2O_3 层^[15-16]。其中采用 APS 制备 Al_2O_3 致密层,该方法给涂层引进了新的物理界面,在高温或热冲击作用下容易出现热不匹配性导致涂层剥落。而本研究中,采用 Al 和 ZrO_2 原位反应方法在热障涂层表面形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应层,以期与陶瓷层形成冶金结合,避免产生物理界面。另外,传统 YSZ 纳米涂层普遍存在样品长期存放出现粉化的现象,这是由于纳米粉末制备过程中部分 Y_2O_3 没有固溶到 ZrO_2 晶格点阵中而存在于表面,在喷涂过程中由于未熔纳米粉末依旧保存在涂层中,在大气环境下产生吸潮

现象,而本研究中的表面改性方法在 TBC 表面形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应层,有望隔绝 Y_2O_3 与空气的接触,从而避免涂层粉化现象的产生。

2.2 7YSZ 纳米涂层镀铝改性

以纳米团聚粉末为原料,采用 APS 在粘结层 NiCoCrAlYTa 表面制备纳米陶瓷层,如图 2 所示。该涂层与传统微米粉末制备的涂层不同,传统涂层是由层状结构组成,在层状结构中由近似垂直的柱状晶构成。图 2(a)为纳米涂层的表面,涂层表面存在熔融区和微/未熔区,熔融区与传统微米涂层结构无明显差异,为带有微裂纹的致密结构;而在微熔区,涂层具有疏松的微纳米堆积结构。图 2(b~c)分别为纳米涂层抛光前后的断面形貌,与传统涂层相比,其中包含了大量的微纳米晶粒。纳米团聚粉末在等离子焰流中表面被熔化,而部分团聚粉末内部纳米粒子处于微/未熔化状态,因此导致涂层存在熔化区和微/未熔区^[17],其中的微纳米晶粒镶嵌在熔化的 7YSZ 陶瓷涂层中。因此,7YSZ 纳米团聚粉末经等离子喷涂后涂层中存在熔化区和微/未熔区,熔化区形成非纳米结构的致密涂层组织,而微/未熔区则保持原来的纳米晶粒,但也少量存在微熔长大的微米晶粒,形成具有微纳米结构的疏松涂层组织。从涂层整体粉末粒径分析来看,涂层中晶粒尺寸比原始纳米粉末粒径有所增大,主要是由于粉末中纳米晶的长大,因此纳米涂层中的纳米结构的比例取决于原始粉末的熔融程度。熔化区在微观组织上与部分熔化区完全不同,它是由方向性很强的柱状晶构成,柱状晶基本与基体垂直,如图 2(b)所示。柱状晶是由完全熔化的纳米陶瓷晶粒经过重新结晶而形成,晶体的生长方向是导热最快的方向,即热梯度大的方向,而垂直这一方向,由于热驱动力小,晶体长大速率慢。事实上,等离子喷涂过程中,陶瓷粉末的熔化、形核和长大是一个相对复杂的过程,容易受较多因素的影响,因此在熔化区也可观察到微米尺度等轴晶的存在。

在 7YSZ 纳米热障涂层镀铝改性之前,先用磁控溅射在涂层表面沉积一层约 5 μm 的 Al 薄膜,再对镀铝样品进行热处理。镀铝改性并经热处理的涂层的微观结构如图 2(d~f)所示,其中图 2(d)显示涂层表面形貌为大量纳米晶粒构筑的疏松结构,经分析成分为纳米 Al 晶粒^[9];图 2(e~f)为涂层断面抛光前后的微观形貌,对比镀铝改性前断面(图 2(b~c))并结合改性后涂层表面形貌分析发现,在 Al 纳米疏松层底部存在一致密层,经物相分析证实为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,如图 3 所示。图 3 为镀铝改性前后涂层

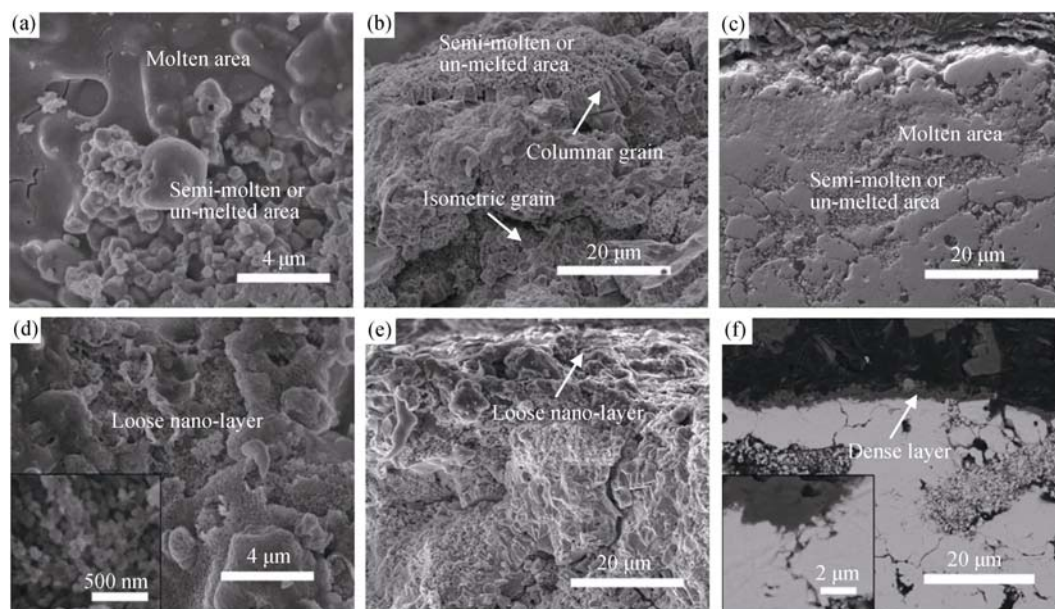


图 2 7YSZ 纳米热障涂层镀铝前后的形貌变化

Fig. 2 7YSZ nano-TBC micrographs before and after Al-modification

(a-c) As-sprayed TBC: surface, un-polished cross-section, polished cross-section; (d-f) Al-modified TBC at 200 Pa: surface, un-polished cross-section, polished cross-section

物相分析, 喷涂态 7YSZ 涂层包含 C-ZrO₂ 和 T'-ZrO₂ 相, 镀铝改性后涂层物相, 除 C-ZrO₂ 和 T'-ZrO₂ 外还出现了 α -Al₂O₃ 相, 这说明 Al 和 ZrO₂ 已发生了原位反应。图 2(f) 为镀铝改性后涂层断面背散射 SEM 照片, 除了 Al 和 ZrO₂ 在涂层表面原位反应形成 α -Al₂O₃ 致密层外, Al 膜在热处理温度超过其熔点时, 熔融 Al 将沿着涂层裂纹往涂层内部渗透并会与涂层内部 ZrO₂ 发生原位反应。该镀铝改性技术与传统 APS 喷涂致密 Al₂O₃ 层不同在于 Al₂O₃ 层与陶瓷层为冶金结合, 且原位形成的 Al₂O₃ 相由表面沿着涂层孔隙和裂纹伴随热处理过程中熔融 Al 的渗透深度扎根于涂层内表面, 可以有效避免热循环过程中 Al₂O₃ 层发生剥落。

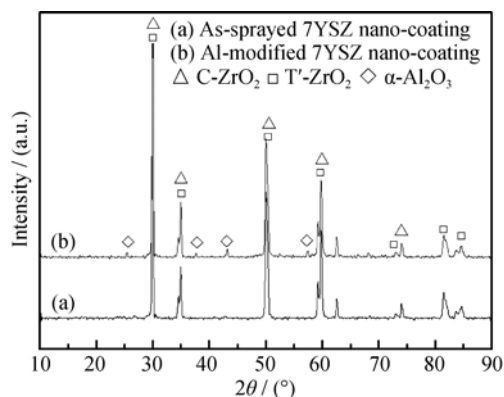


图 3 (a) 喷涂态 7YSZ 纳米涂层和 (b) 镀铝改性后 7YSZ 纳米涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) as-sprayed 7YSZ nano-coating and (b) Al-modified 7YSZ nano-coating

2.3 镀铝改性机制分析

对比喷涂态 7YSZ 纳米热障涂层微观形貌可以发现, 镀铝改性后在热障涂层表面存在疏松纳米 Al 晶粒表层和致密 α -Al₂O₃ 相底层^[7-9]。

为了探究疏松层纳米 Al 晶粒的形成过程, 避免热障涂层表面未熔 7YSZ 纳米晶粒对实验现象的影响, 采用如图 4 所示的方法, 在玻璃封管中放置玻璃试片, 观察热处理过程玻璃试片上形貌的变化。热处理压力 200、250、300 Pa 下玻璃试片表面形貌如图 5(a~c) 所示, 表面均为纳米尺度晶粒, EDS 分析表明其为纳米 Al 晶粒, 这是由于当热处理温度超过 Al 熔点时, 沉积在热障涂层表面的 Al 膜开始蒸发形成 Al 原子, Al 原子与玻璃管中的 Ar 惰性气体发生碰撞, 导致 Al 原子无规则运动速度迅速降低, 能量迅速损失而冷却, 这种快速冷却过程在玻璃封管

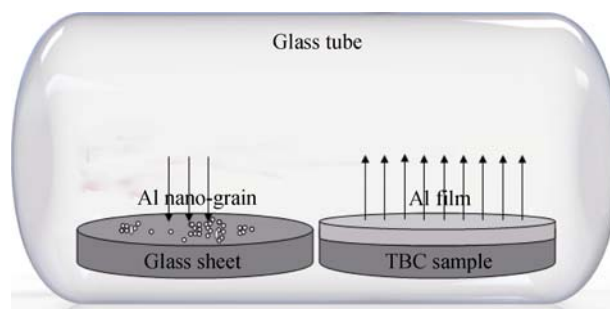


图 4 热障涂层镀铝表面改性工艺示意图

Fig. 4 Schematic diagram of surface Al-modification process in TBC

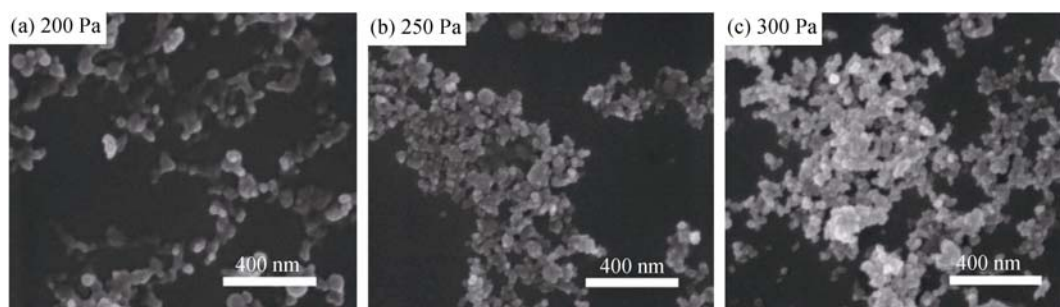


图5 不同热处理压力下玻璃试片表面 Al 晶粒形貌

Fig. 5 Images of Al grains on the glass at different heat-treatment pressures

中造成局域过饱和, 诱发 Al 原子发生均匀形核, 首先形成原子簇, 然后形成单个纳米晶粒, 当接近异质材料表面时, 由于单个纳米晶粒的聚合而长大, 最后在玻璃试片表面形成团簇状的纳米 Al 晶粒^[18]。另外, 随着热处理压力的增加, 玻璃试片上的 Al 纳米晶粒数量和致密度逐渐增加, 说明 Al 原子与惰性气体碰撞次数的增加有助于形成更多的纳米 Al 晶粒。

镀铝改性后涂层表面形成的纳米 Al 晶粒在高温下会迅速氧化形成 Al_2O_3 相, 热障涂层服役过程中, 其表面会沉积熔融的 CMAS($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)腐蚀物, 而 Al_2O_3 相会促使 CMAS 熔融腐蚀物在涂层表面快速析出耐腐蚀、高熔点的尖晶石 MgAl_2O_4 、 CaAl_2O_4 相以及钙长石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 相^[8], 析出物的不断沉淀, 将在涂层表面形成抑制腐蚀物的渗透层。与此同时, 纳米 Al 晶粒将会降低 CMAS 在热障涂层表面的铺展润湿性能。另外, 纳米疏松层的形成将增加高温传热过程中声子衍射, 从而降低涂层的热导率, 增加隔热性能^[19-20]。而低氧扩散致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的形成有助于涂层孔隙率降低、涂层硬度增加, 从而提高热障涂层的抗氧化性以及粒子冲刷性能^[7]。

对 7YSZ 纳米热障涂层的镀铝表面改性可用如图 6 示意图描述。图 6(a)为镀铝 7YSZ 纳米热障涂层样品, 涂层表面为磁控溅射制备的柱状铝薄膜。图 6(b)为热处理后 7YSZ 涂层断面形貌, 热处理后陶瓷层表面存在两层: 疏松表层和致密底层。疏松表层是由低压下 Al 膜蒸发和凝固形成的^[18]。疏松表面下还存在一致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层: 一是在 Al 和 7YSZ 涂层界面处发生原位反应形成的; 二是当温度超过铝熔点时铝膜开始融化, 并在毛细管力作用下沿涂层裂纹往涂层内部渗透并与 ZrO_2 发生原位反应形成的^[9]。在此过程中, 镀铝工艺对多孔涂层表面具有封孔作用, 且在陶瓷层顶部形成 Al 渗透反应区, 其中原位形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层可对 7YSZ 纳米涂层形成全包覆, 从而隔绝纳米涂层

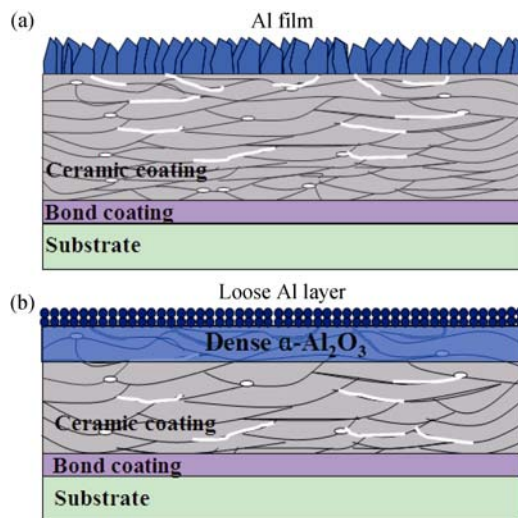


图6 7YSZ 纳米热障涂层镀铝改性示意图

Fig. 6 Schematic diagram of Al-modified 7YSZ nano-TBC
(a) Before Al-modification; (b) After Al-modification

与外界环境的接触, 镀铝改性后样品经长期存放并与喷涂态样品对比, 未发现表面改性涂层吸潮粉化现象。

2.4 镀铝改性对涂层热震性能影响

对镀铝前后 7YSZ 纳米热障涂层进行水淬热循环实验, 其中 1050°C 保温 10 min+水冷 5 min 为一个热循环, 经 73 次热循环后, 热障涂层样品如图 7(a~b) 所示, 图 7(a)为热障涂层样品正面形貌, 其中第一排为喷涂态热障涂层样品, 图中显示部分样品边缘出现了剥落, 第二排分别为热处理压力 200、250、300 Pa 下的样品, 图中显示样品只有轻微的剥落。图 7(b) 为热障涂层样品反面形貌, 第一排为喷涂态热障涂层样品, 图中显示样品出现了大面积剥落, 而不同热处理压力下镀铝改性后涂层样品未发现大面积剥落。已知镀铝改性后在涂层表面会形成致密的低氧扩散 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层, 该层能降低热障涂层 TGO 的生长速率^[7]。陶瓷-金属界面的应力包括 TGO 生长应力和异质材料热不匹配应力, TGO 的缓慢生长使得镀铝表面改性后界面应力低于喷涂态涂层, 因此镀铝改

性后热障涂层的抗剥落性能优于喷涂态涂层。通过对模拟涡轮叶片工件的热循环实验发现,该工件存在两个易剥落区域,即小半径边缘和靠近小半径腹面区域。小半径边缘由于曲率半径较大,在陶瓷-金属界面存在较大应力,易引发应力失稳,导致涂层易于剥落。而在样品腹面,随着热障涂层热循环次数的增加,涂层向曲率中心方向的拉应力逐渐增大,这就导致涂层腹面比正面涂层更易剥落^[21]。

喷涂态和镀铝改性后 7YSZ 纳米热障涂层样品经过 73 次热循环后涂层表面形貌如图 8(a、b)所示。相比于喷涂态热循环前样品(图 2(a)),经热循环 73 次的热障涂层表面晶粒已发生长大,部分晶粒已经烧结(图 8(a))。与喷涂态样品类似,镀铝改性后涂层样品(图 2(d))经过 73 次热循环后,晶粒也长大了,且部分晶粒已经烧结(图 8(b))。由于纳米晶粒存在较大的表面能,尽管在较低温度(1050℃)下进行实验,纳米晶粒长大烧结仍将进行,这是由于晶粒的烧结是一个热力学不可逆过程,表面能降低是该过程的驱

动力,晶粒长大主要通过扩散进行,其扩散包括体扩散、晶界扩散和表面扩散。对于纳米涂层,由于涂层中纳米晶界和纳米晶表面为非稳定相(亚稳相),存在大量缺陷,其原子扩散主要以晶界扩散和表面扩散为主,且纳米晶粒扩散所需激活能较低,因此在较低温度下扩散也可进行。

3 结论

采用大气等离子喷涂技术制备了 7YSZ 纳米热障涂层,在涂层表面通过磁控溅射沉积 Al 膜,并在不同压力下对镀铝热障涂层样品进行热处理表面改性,再对喷涂态和镀铝改性后的热障涂层样品进行水淬热循环实验,结论如下:

1) 镀铝 7YSZ 热障涂层在不同的压力(200、250 和 300 Pa)下进行热处理,在涂层表面形成了疏松的纳米 Al 晶粒层和致密的原位反应 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 底层,其中纳米 Al 晶粒为铝薄膜蒸发、凝固形成,致密 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

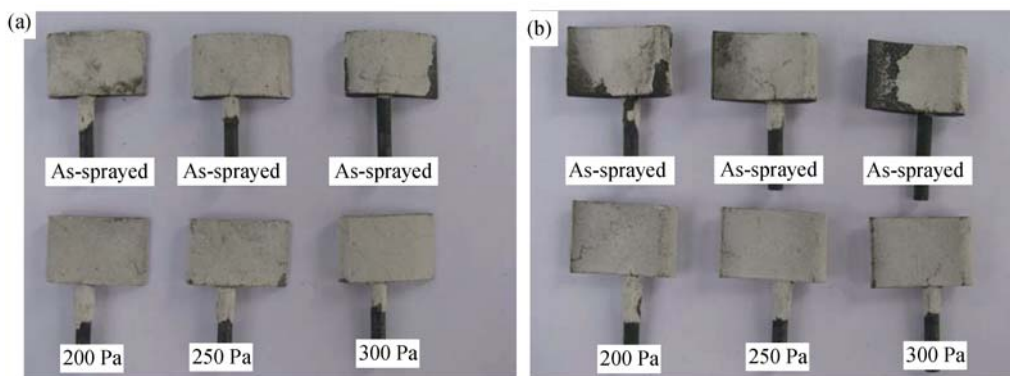


图 7 喷涂态和不同压力下镀铝改性后纳米热障涂层样品经 73 次热震后宏观形貌
Fig. 7 Macrographs of as-sprayed and Al-modified 7YSZ nano-TBC after 73 thermal shocks
(a) Front ; (b) Behind

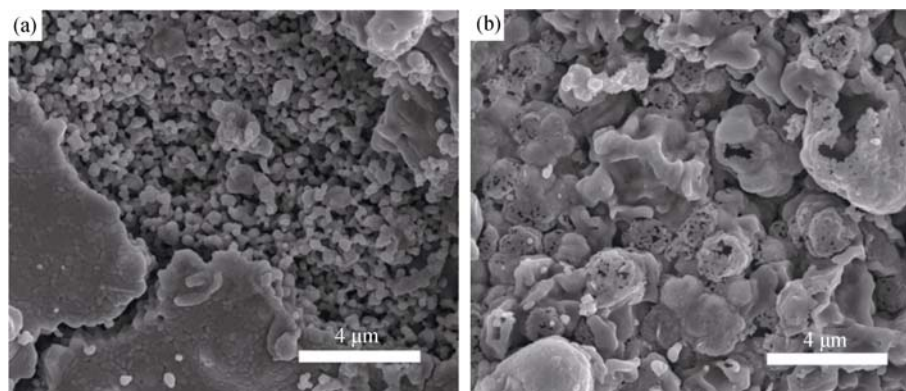


图 8 7YSZ 纳米热障涂层经 73 次热循环后涂层表面微观形貌
Fig. 8 Micrographs of 7YSZ nano-TBC after 73 thermal shocks
(a) As-sprayed TBC; (b) Al-modified TBC

底层为 Al 与 ZrO_2 原位反应形成;

2) 随着热处理压力的升高, 镀铝热障涂层样品的纳米团聚 Al 晶粒数量和致密度逐渐增加;

3) 不同压力下镀铝改性后的热障涂层样品经 73 次水淬热循环后, 其剥落面积均小于喷涂态样品, 表现出良好的抗热震性能。

参考文献:

- [1] SANCHEZ M, MORENO M N, SEGRERA S, *et al.* Method and process development of advanced atmospheric plasma spraying for thermal barrier coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, 2012, **21(3)**: 400–408.
- [2] GUO H B, GONG S K, XU H B. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines. *Materials China*, 2009, **28(Z2)**: 18–26.
- [3] ZHANG Y J, SUN X F, JIN T, *et al.* Microstructure of air plasma sprayed YSZ nanostructured thermal barrier coating. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, **39(4)**: 395–398.
- [4] ZHAI M L, LI D C, ZHAO Y X, *et al.* Comparative study on thermal shock behavior of thick thermal barrier coatings fabricated with nano-based YSZ suspension and agglomerated particles. *Ceram. Int.*, 2016, **42(10)**: 12172–12179.
- [5] ZHANG C X, ZHOU C G, PENG H, *et al.* Influence of thermal shock on insulation effect of nano-multilayer thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201(14)**: 6340–6344.
- [6] WANG Y, BAI Y, LIU K, *et al.* Microstructural evolution of plasma sprayed submicron-/nano-zirconia-based thermal barrier coatings. *Applied Surf. Sci.*, 2016, **363(15)**: 101–112.
- [7] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, *et al.* In situ synthesis of α -alumina layer at top yttrium-stabilized zirconia thermal barrier coatings for oxygen barrier. *Ceram. Int.*, 2014, **40**: 12703–12708.
- [8] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, *et al.* In situ synthesis of α -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) corrosion. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, **261**: 54–59.
- [9] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Enhanced properties of Al-modified EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings. *Ceram. Int.*, 2016, **42**: 13969–13975.
- [10] KAVEENDRAN B, WANG G S, HUANG L J, *et al.* In situ ($\text{Al}_3\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$) metal matrix composite with novel reinforcement distributions fabricated by reaction hot pressing. *J. Alloys Compd.*, 2013, **581**: 16–22.
- [11] DREXLER J M, GLEDHILL A D, SHINODA K, *et al.* Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage. *Adv. Mater.*, 2011, **23**: 2419–2424.
- [12] DIAZ P, RALPHA B, EDIRISINGHE M J. Transmission electron microscope characterization of a plasma-sprayed $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ thermal barrier coating. *Mater. Characterization*, 1998, **41(2/3)**: 55–67.
- [13] POERSCHKE D L, LEVI C G. Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35**: 681–691.
- [14] LIU H F, LI S L, LI Q L, *et al.* Preparation and phase stability of La_2O_3 , Y_2O_3 co-doped ZrO_2 ceramic powder application for thermal barrier coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(6)**: 1226–1230.
- [15] NEJATI M, RAHIMPOUR M R, MPBASHERPOUR I, *et al.* Microstructural analysis and thermal shock behavior of plasma sprayed ceria-stabilized zirconia thermal barrier coatings with micro and nano Al_2O_3 as a third layer. *Surf. Coat. Technol.*, 2015, **282**: 129–138.
- [16] DOKUR M M, GOLLER G. Processing and characterization of $\text{CYSZ/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CYSZ/Al}_2\text{O}_3\text{+YSZ}$ multilayered thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **258**: 804–813.
- [17] LIN F, YU Y G, JIANG X L, *et al.* Microstructures and properties of nanostructured TBCs fabricated by plasma spraying. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, **16(3)**: 482–487.
- [18] 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 辽宁科学技术出版社, 1994: 67–69.
- [19] 孟红梅. 蒸镀、磁控溅射铝和铝合金薄膜的组织与性能. 天津: 天津大学, 2007.
- [20] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, *et al.* Reaction mechanism and thermal insulation property of Al-deposited 7YSZ thermal barrier coating. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015, **31**: 1006–1010.
- [21] HE M Y, EVANS A G, HUTCHINSON J W. The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates. *Acta Mater.*, 2000, **48**: 2593–2601.