

综述·专论

$A_2Zr_2O_7$ 型稀土锆酸盐热障涂层研究进展

张红松¹, 杨树森², 温倩¹

(1. 河南工程学院 机械工程学院, 郑州 451191; 2. 铁道警察学院 铁路与公安基础教研部, 郑州 450000)

摘要: 综述了国内外稀土锆酸盐热障涂层在制备技术、纳米涂层、涂层结构及涂层的热物理性能、力学性能及热腐蚀性能等方面的研究成果, 讨论了稀土锆酸盐热障涂层在每个方面研究存在的不足。指出未来应该进一步改善稀土锆酸盐涂层的制备工艺及后处理工艺, 提高涂层的结合强度, 延长涂层的服役寿命, 改善涂层耐腐蚀、抗烧结等性能; 开发新的涂层制备工艺, 重点研究各类纳米稀土锆酸盐涂层的性能; 进一步提高涂层的隔热效果、服役温度及工作寿命。

关键词: 热障涂层; 稀土锆酸盐; 涂层结构; 涂层性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0135-07

Research Progress of $A_2Zr_2O_7$ -type Rare-earth Zirconate Thermal Barrier Coatings

ZHANG Hong-song¹, YANG Shu-sen², WEN Qian¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. Department of Base of Railway and Public Security, Railway Police College, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Searching for new ceramic materials is the most feasible method in order to resolve the defects of current thermal barrier coatings. The $A_2Zr_2O_7$ -type rare earth zirconates are regarded as the most potential candidate ceramic materials for thermal barrier coatings because of their low thermal conductivities, high thermal expansion coefficients and excellent phase stability at high temperatures. Rare-earth zirconate coatings are one of the key-research directions in thermal barrier coating field. In the current paper, the research progress at home and abroad, such as coating preparing technology, coating structure, coating properties including thermophysical properties, mechanics and thermal erosion, were systemically summarized. The development deficiencies of rare-earth zirconate thermal barrier coatings were investigated. In the future, the preparing and post-treatment technology of rare-earth zirconate coatings should be improved. The bonding strength, working lifetime, corrosion and sintering resistance of new thermal barrier coatings should also be enhanced. In order to study coating properties of nano-structure thermal barrier coatings, new preparing technology must be developed. The thermal insulation, working temperature and lifetime of new thermal barrier coatings should also be improved.

收稿日期: 2014-02-23; 修订日期: 2014-04-21

Received: 2014-02-23; Revised: 2014-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(U1304512); 河南省科技攻关计划项目(132102210142); 河南省高校科技创新人才资助计划项目(13HASTIT018)

Fund: Supported by the National Nature Science Foundation of China (U1304512), Key Project in Science and Technology of Henan Province (132102210142), the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province (13HASTIT018)

作者简介: 张红松(1976—), 男, 河南睢县人, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为新型热障涂层及其陶瓷材料。

Biography: ZHANG Hong-song (1976—), Male, from Suixian, Henan, Ph. D., Associate professor, Research focus: new thermal barrier coatings and ceramic materials.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; rare-earth zirconates; coating structure; coating property

热障涂层由于能有效地保护先进发动机关键热端部件,在发动机的发展过程中发挥着重要作用。随着先进发动机技术的发展,现役氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)热障涂层在高温下长时间工作存在高温相变、收缩严重等缺陷,不能满足先进航空发动机进一步发展的需要^[1-3],最可行也最经济的方法就是寻求新型可替代现役YSZ的热障涂层用陶瓷材料^[4-6]。在已经报道的热障涂层用陶瓷材料中,化学式为 $A_2^{3+}Zr_2^{4+}O_7$ (A代表三价稀土元素)的稀土锆酸盐,由于具有较低的热导率、较高的热膨胀系数及良好的高温相稳定性能,被认为是最具潜力的新一代热障涂层用陶瓷材料^[7-11]。因此,稀土锆酸盐热障涂层的研究成为热障涂层领域的研究热点,文中就该类热障涂层的制备方法、涂层结构及性能进行综述。

1 涂层的制备方法

已经报道的 $A_2Zr_2O_7$ 型热障涂层的制备方法主要有等离子喷涂技术、喷雾热解法和电子束物理气相沉积法。

1.1 等离子喷涂法

等离子喷涂技术是制备热障涂层常用方法之一,用等离子喷枪产生等离子体,同时用送粉器将陶瓷或金属粉末在等离子焰流中加热至熔化状态,并高速沉积在工件表面而形成涂层。在 $A_2Zr_2O_7$ 型热障涂层制备中用到的等离子喷涂方法包括大气等离子喷涂和高能等离子喷涂。大气等离子喷涂利用氮气和氩气等离子体提供4000~5500℃的粉体加热区域,其功率一般为30~80 kW。Moskal等^[12]采用大气等离子喷涂技术制备了 $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Nd_2Zr_2O_7/YSZ$ 两种涂层,DAI^[13]则成功制备了 $La_2Zr_2O_7/YSZ$ 双陶瓷层热障涂层,并详细探讨了 $La_2Zr_2O_7$ 层厚度对涂层热循环寿命的影响。高能等离子喷涂功率范围约在100~250 kW之间,等离子焰流出口温度可达8000℃。由于其功率大,等离子射流速度高,粉末熔化较好,因此得到的涂层结合强度高,致密且污染较少^[14]。笔者曾采用高能等离子喷涂技术成功制备 $Sm_2Zr_2O_7$ 涂层,发现该涂层的结合强度较大气等离子喷涂技术制备的 $Sm_2Zr_2O_7$ 涂层明显提高,其热冲击寿命也明显改善^[15]。

1.2 喷雾热解法

喷雾热解法是一种潜力较大的湿化学方法,将液态的前驱体雾化后,喷涂在加热的基体上形成各种形式的涂层。该方法的关键是最终的热处理,直接影响离子沉淀物及结晶氧化物层的形成^[16]。Weber等采用该法成功制备了单层及多层的纳米 $La_2Zr_2O_7$ 涂层^[16]。但目前,该法用于稀土锆酸盐热障涂层制备的报道较少。

1.3 电子束物理气相沉积法

该法是以电子束加热熔化并蒸发处于真空室中的陶瓷坯料,蒸气以4~10 μm/min的速度沉积到预热后的基体上而形成涂层^[16]。由于工艺原理的差别,该法制备的涂层结构与等离子涂层具有明显的区别,从而也决定了涂层性能的差异。EB-PVD涂层的表面粗糙度、结合强度、韧性及腐蚀速率均优于等离子涂层,但其热导率略高于等离子涂层^[14]。该方法是一种报道较多的制备稀土锆酸盐热障涂层的方法。例如Zhao^[17-18]成功制备了 $Gd_2Zr_2O_7$ 和 $Sm_2Zr_2O_7$ 涂层,并研究了部分工艺参数对涂层显微组织及热导率的影响;Xu制备了 $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ 涂层及 $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/YSZ$ 双陶瓷表面层涂层,系统分析了涂层的热疲劳性能及其失效机制^[18-19]。目前,该技术制备的多是单一或双陶瓷层的稀土锆酸盐涂层,而在其它结构的涂层制备方面鲜有文献报道。

2 涂层的结构

传统的热障涂层是由金属缓冲层(或称金属粘涂层)和陶瓷表面层组成的涂层系统,陶瓷层借助于中间的合金粘涂层与基体连接。由于减少了界面应力,因此避免了陶瓷层的过早剥落。热绝缘陶瓷层具有陶瓷材料存在的热导率低、抗氧化、耐热冲击等特性,不仅能够降低金属基体的温度,而且还能保护基体免遭热腐蚀、氧化和磨损^[20-22]。目前,单层陶瓷层的稀土锆酸盐涂层,如 $Sm_2Zr_2O_7$ ^[15-17], $La_2Zr_2O_7$ ^[22-26], $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ ^[18], $Nd_2Zr_2O_7$ ^[12]和 $Gd_2Zr_2O_7$ ^[24,27]已有报道,这些稀土锆酸盐涂层大多采用等离子喷涂或EB-PVD方法制备而成,而且大多是在制备涂层之后,就对涂层的相组成、显微组织及部分典型性能进

行分析,而在关键工艺参数对稀土锆酸盐涂层组织、结构及性能的影响方面的研究比较匮乏。经过近十年的研究,已报道的可用于热障涂层的稀土锆酸盐种类不下数十种,但所开发的稀土锆酸盐涂层数量却十分有限,这表明新型稀土锆酸盐热障涂层的制备及其性能研究依然任重道远^[1—3]。

除单陶瓷层之外,有学者试图用增加涂层层数的方式来弥补稀土锆酸盐热膨胀系数低的缺点^[28]。因此,对双陶瓷层(DCL)热障涂层(如图 1a 所示)的研究近几年来倍受关注。已报道的 DCL 涂层主要有 $La_2Zr_2O_7/La_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_7$ ^[29], $La_2Zr_2O_7/YSZ$ ^[30—34], $Nd_2Zr_2O_7/YSZ$ ^[12], $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/La_2Ce_2O_7$ ^[30] 和 $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7/8YSZ$ ^[19],其表层多为 $La_2Zr_2O_7$ 基材料。研究表明,DCL 涂层的性能相对于单层涂层明显改善,例如 EB-PVD 制备的 $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ 涂层能承受 2913 次热疲劳循环(相当于 2913 个小时),其热疲劳寿命不仅远大于单层 $La_2Zr_2O_7$ 涂层,而且比传统的 8YSZ 涂层提高了 30%^[29]。DCL 较高的热疲劳寿命可归因于两个方面:层数的增加降低了表层与金属粘结层之间的热膨胀不匹配程度, $La_2Zr_2O_7$ 较低的热导率降低了涂层的热梯度。

在 DCL 涂层的基础上,部分研究者在 YSZ 层与稀土锆酸盐表层之间增加过渡层,或者在金属粘结层与 YSZ 层之间增加过渡层,以进一步改善涂层性能。如 Ramachandran C S 等^[31]采用大气等离子喷涂技术制备了陶瓷层分别为 $La_2Zr_2O_7$, YSZ, $La_2Zr_2O_7/YSZ$, $La_2Zr_2O_7/(La_2Zr_2O_7 + YSZ)/YSZ$, $LaNiCrAlY$ 和 $La_2Zr_2O_7/(La_2Zr_2O_7 + YSZ)/YSZ/(YSZ + NiCrAlY)$ 6 种热障涂层(如图 1b 所示),在保持 $La_2Zr_2O_7$ 表面层、YSZ 表面层及涂层总厚度相同的前提下,6 种涂层在 1300 ℃ 下的热疲劳寿命分别是 110,251,183,302,321,358 次,表明涂层层数的增加明显使其热疲劳寿命明显提高。Chen 等^[32]用等离子喷涂技术制备了一种 YSZ 和 $La_2Zr_2O_7$ 成分梯度变化的梯度涂层(如图 1c 所示), $La_2Zr_2O_7$ -YSZ 梯度涂层和 $La_2Zr_2O_7/YSZ$ 在 1200 ℃ 的水淬热冲击次数分别是 21 次和 6 次,且梯度涂层的平均残余热应力仅为 DCL 涂层的 1/3。陈晓鸽等^[35]指出, $Sm_2Zr_2O_7/NiCoCrAlY$ 功能梯度涂层的水淬热冲击应力较简单结构涂层明显缓和。尽管目前多层稀土锆酸盐涂层表现出比较优异的性能,但涂层厚度、材料组成、工艺参数及后处理等因素对涂层性能的影响尚未见文献报道。除此之外,以上报道多集中于研究涂层的层数对性能的影响,而对涂层的

显微组织、注入气孔率、横向及纵向裂纹与工艺、性能的关系方面研究较少。

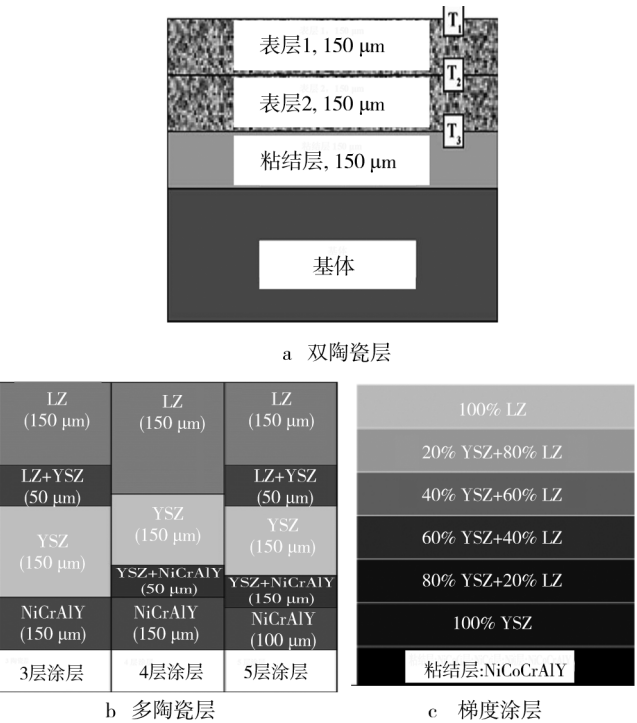


图 1 涂层结构示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of coating structure

3 稀土锆酸盐热障涂层性能

根据已经报道的稀土锆酸盐的显微组织,可将稀土锆酸盐热障涂层分为纳米和微米级热障涂层。纳米级热障涂层的报道相对较少,而微米级热障涂层的报道相对较多。

3.1 纳米级涂层

目前纳米稀土锆酸盐热障涂层研究主要以 $La_2Zr_2O_7$ 涂层为主。Wang 等^[36]采用熔盐法制备了纳米 $La_2Zr_2O_7$ 粉体,并采用大气等离子喷涂方法制备了 $La_2Zr_2O_7$ 涂层,涂层的晶粒大小约为 20 ~ 120 nm,气孔率约为 2.69%,远低于传统的 $La_2Zr_2O_7$ 涂层,在 200 ~ 950 ℃ 之间的热导率亦低于传统涂层,而在 950 ℃ 以上的热导率则相反。Dong 等^[37]的研究表明,等离子喷涂的纳米 $La_2Zr_2O_7$ 涂层在 1300 ℃ 冲蚀 24 h 后,依然保持纯净的焦绿石结构,表现出比微米 $La_2Zr_2O_7$ 涂层更加优异的相稳定性。Chen H F 等^[37]研究表明,纳米 $La_2Zr_2O_7$ 涂层的热导率仅为曾经报道的 50%,其热膨胀系数与 $La_2Zr_2O_7$ 块体基本相当,经过 1300 ℃ 或 1400 ℃ 下热处理 50 h,涂层的

显微硬度和断裂韧性显著改善。Weber 等^[16]研究表明,纳米 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层较低的热导率主要归因于涂层的纳米结构。

3.2 微米涂层

3.2.1 热物理性能

目前报道的稀土锆酸盐涂层的热物理性能主要包括涂层的隔热、热膨胀及高温相稳定性能。Moskal 等^[8]研究表明,在 25 ~ 1100 °C 范围内 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层具有比 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 YSZ 涂层更低的热导率; $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的热导率比常规 YSZ 涂层低 15%^[27]。Cao X Q 等^[28]指出 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 涂层的热导率约为 0.52 W/(m·K),热膨胀系数约为 $8.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。Chen 等指出 $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 功能梯度涂层的热导率约在 0.58 ~ 0.7 W/(m·K) 之间, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的热导率在 0.5 ~ 0.68 W/(m·K) 之间,而 YSZ 涂层的热导率则在 0.8 ~ 1.1 W/(m·K) 之间^[38]。而 EB-PVD 法制备的 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 涂层的热导率约为 0.87 W/(m·K),为 8YSZ 涂层的 60%,其热膨胀系数则与对应块体烧结材料相当,且表现出良好的高温相稳定性能^[39]。功能梯度涂层的平均热膨胀系数为 $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$,而 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 YSZ 涂层的热膨胀系数分别为 $8.18 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $9.82 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[29]。Yu 等^[40]的研究表明, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的热导率在 0.36 ~ 0.46 W/(m·K) 之间,远低于 YSZ 涂层(0.7 ~ 0.87 W/(m·K) 之间),但在 1200 °C 下长时间热处理后会发生萤石向焦绿石的相转变。EB-PVD 法制备的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的平均热导率为 0.5 W/(m·K),约为同种方法制备的 YSZ 涂层的 50%^[17]。尽管稀土锆酸盐的热物理性能已有不少报道,但目前报道的多是单层涂层,且以等离子涂层为主,对双层涂层,尤其是 EB-PVD 涂层的热膨胀性能报道甚少。

3.2.2 力学性能

稀土锆酸涂层根据其制备工艺可分为 EB-PVD 涂层和等离子涂层两大类。在 EB-PVD 涂层中,EB-PVD $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层的热疲劳寿命不仅优于单层 EB-PVD $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 涂层,而且比 EB-PVD YSZ 涂层提高了 27%^[19]。同样,EB-PVD $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ ^[26], $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ^[30] 也表现出优异的热疲劳性能。虽然 EB-PVD $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层表现出良好的性能,但在制备过程中,电流等工艺参数易导致涂层中 La 元素偏离化学式,从而影响涂层热疲劳寿命。Xu^[26]研究表明,当 EB-PVD 电流在 500 ~ 600

A 时,涂层中 La 元素含量最低,但却表现出最好的热疲劳寿命和抗氧化性能。由于 $\text{La}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 较高的热膨胀系数及弹性模量,其对应 EB-PVD 涂层的结合强度远低于 YSZ 涂层^[31]。

在等离子涂层方面,笔者^[15]研究表明,高能等离子喷涂的 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的结合强度约为 29 MPa,而大气等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层结合强度仅有 19.8 MPa,且该涂层在 1200 °C 下经历 20 次水淬热冲击后就整体剥落。Ramachandran 的研究表明,等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{YSZ})/\text{YSZ}/(\text{YSZ} + \text{NiCrAlY})$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 YSZ 涂层的结合强度分别是 20, 15, 12 MPa。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 YSZ 涂层的平均显微硬度分别是 954HV 和 907HV,而在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{YSZ})/\text{YSZ}/(\text{YSZ} + \text{NiCrAlY})$ 涂层中的 YSZ/基体界面处及 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 界面处的平均显微硬度分别是 932HV 和 625 HV。由于多层结构涂层有效缓解了热膨胀性能的差异,同时提供了良好的韧性和应变容限,因而多层结构涂层表现出良好的结合强度、隔热性能、抗烧结收缩能力及较高的热疲劳寿命^[31]。等离子喷涂的喷涂距离、主气流量、载气流量及送粉率等工艺参数对 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层性能影响很大,在合适的工艺参数下,涂层的结合强度可达 19 MPa,剪切强度可达 10 MPa,显微硬度可达 1185HV^[32]。

由于涂层的结合强度、热疲劳寿命与涂层中的热应力密切相关,因此国内外有些学者采用有限元法对锆酸盐涂层的热应力进行了计算。Chen 等^[32]计算了等离子喷涂的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 功能梯度涂层的残余热应力, x 向应力促进了涂层中垂直裂纹的形成,而 z 向热应力则加速了涂层的剥落失效。功能梯度涂层中的热应力小于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层,热冲击实验也表明,无论是功能梯度涂层,还是双陶瓷层涂层,其失效过程均可分为裂纹形成、裂纹扩展和剥落失效 3 个阶段。这与 Wang 等^[34]报道的等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 双陶瓷层涂层在 1000 °C 和 1200 °C 下的热冲击失效机制基本一致,同时采用有限元技术计算了热喷涂制备 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层过程中形成的残余热应力,涂层中最大径向拉应力在喷涂完成时显著增大,最大径向压应力和轴向应力则显著降低。径向应力在试样边沿急剧降低,剪切应力和轴向应力在试样边沿则显著增加。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 双陶瓷层残余热应力相对于单层 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层显著降低^[41]。此外,Wang 等^[34]还计算了等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层在 1200 °C 下水淬热冲击应力的发展。结果表

明,双陶瓷层应力低于单层涂层,涂层表面裂纹的热应力大于涂层内部,且涂层内部孔隙的存在有助于缓解裂纹尖端的热应力,裂纹的扩展失效过程与 Chen 等的实验结果一致^[42]。

尽管现在部分学者对稀土锆酸盐涂层的力学性能进行了研究,但仍然仅仅是针对个别涂层的某方面的力学性能。由于涂层的力学性能涉及到的因素很多,所以稀土锆酸盐涂层的力学性能研究仍需系统化。

3.2.3 涂层的热腐蚀性能

涂层的热腐蚀问题也是影响其功能的一个重要因素。在热障涂层服役过程中,低质量燃料在燃烧过程中往往会形成硫酸钠及钒的化合物并沉积在涂层表面,从而导致涂层的热腐蚀问题^[22,43]。在研究涂层的热腐蚀性能时所选择的腐蚀介质通常是 V_2O_5 , Na_2SO_4 及二者的混合物。如 Yugeswaran 等^[31] 研究表明,1000 K 等离子喷涂的 $La_2Zr_2O_7$ 涂层与 V_2O_5 反应生成 $Zr_2V_2O_7$, 1350 K 时 V_2O_5 会与 $La_2Zr_2O_7$ 中的 La_2O_3 反应生成 $LaVO_4$, 并伴随有从焦绿石相向四方相和单斜相的转变;在以 Na_2SO_4 为介质的腐蚀环境中,1000 K 时 $La_2Zr_2O_7$ 并不发生反应,1350 K 时 Na_2SO_4 则与 La_2O_3 反应生成 $La_2O_2SO_4$, 这种腐蚀产物能进入层片间缝隙并在冷却过程中结晶,从而导致锆酸盐涂层力学性能显著下降。Hua 等^[44] 研究了 EB-PVD $Y_2O_3-La_2Zr_2O_7$ 涂层的热腐蚀性能, $NaVO_3$ 与 $Y_2O_3-La_2Zr_2O_7$ 之间会发生化学反应,致使 La_2O_3 和 Y_2O_3 从 $Y_2O_3-La_2Zr_2O_7$ 中析出,析出的 La_2O_3 与腐蚀介质反应生成 $LaVO_4$ 和 YVO_4 加速涂层的脱落。等离子喷涂 YSZ 涂层或 $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层在 $Na_2SO_4+V_2O_5$ 腐蚀介质中也有 Y_2O_3 析出,致使 ZrO_2 向单斜相转变^[44-46]。相比之下,EB-PVD $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ 涂层^[37] 和等离子喷涂的 $Gd_2Zr_2O_7+YSZ$ 复合涂层^[42] 在 $Na_2SO_4+V_2O_5$ 腐蚀介质中则表现出良好的耐腐蚀性能^[47]。尽管如此,目前对稀土锆酸盐涂层在 Na_2SO_4 , V_2O_5 环境下的热腐蚀性能研究主要集中在 $La_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 等个别涂层,其研究尚需系统深入,而且目前主要集中于研究单层锆酸盐涂层在 $Na_2SO_4+V_2O_5$ 腐蚀介质下的腐蚀机理,对功能梯度涂层、双陶瓷层涂层的腐蚀性能报道较少。

4 结语

稀土锆酸盐热障涂层依然存在热障涂层性能、制

备方法及工艺以及应用范围局限等方面的问题。为克服这些问题,进一步改善稀土锆酸盐热障涂层的性能,笔者认为应着重在以下 3 个方面开展研究:1) 进一步改善等离子喷涂或电子束物理气相沉积稀土锆酸盐涂层的制备工艺及后处理工艺,提高涂层的结合强度,延长涂层的服役寿命,改善涂层耐腐蚀、抗烧结等性能;2) 开发新的涂层制备工艺,进一步深入系统研究各类微米级及纳米级稀土锆酸盐涂层的性能;3) 探索新的稀土锆酸盐涂层结构及材料构成,使涂层具有更好的隔热效果,进一步提高涂层的使用温度及工作寿命。

参考文献

- [1] VABEN R, JARLIGO O. Steinke, Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 938—942.
- [2] SNIAI A K, DAS D, PATHAK M K. Thermal Barrier Coatings—Applications, Stability, Longevity Aspects [J]. Procedia Engineering, 2012, 38: 3179.
- [3] MARPLE B R, LIMA R S, MOREAU C. Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Sprayed Using N_2-H_2 and $Ar-H_2$ Plasmas: Influence of Processing and Heat Treatment on Coating Property [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 12(17): 791—797.
- [4] WINTER M R, CLARKE D R. Oxide Materials with Low Thermal Conductivity [J]. Journal of the America Ceramic Society, 2007, 90: 533—540.
- [5] ZHU D M, MILLER R A. Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(1): 86—94.
- [6] 张燕, 张行, 刘朝辉. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状 [J]. 装备环境工程, 2013, 35(6): 59—62.
ZHANG Yan, ZHANG Hang, LIU Zhao-hui. Development of Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 35(6): 59—62.
- [7] 张红松. 钙钛矿及 $A_2B_2O_7$ 型热障涂层用陶瓷材料研究进展 [J]. 稀土, 2010, 46(8): 75—80.
ZHANG Hong-song. Research Progress of Perovskite and $A_2B_2O_7$ Ceramics for Thermal Barrier Coatings [J]. Rare Earth, 2010, 46(8): 75—80.
- [8] 郭双全, 冯云彪, 何勇. 未来航空发动机热障涂层材料及其制备技术 [J]. 表面技术, 2012, 10(5): 119—123.
GUO Shuang-quan, FENG Yun-biao, HE Yong. Materials and Fabrication Technology of Thermal Barrier Coatings for Future aeroengines [J]. Surface Technology, 2012, 10(5): 119—113.

- [9] 张亮,李小刚,陈旭. 等离子喷涂耐高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 装备环境工程,2006,34(8):1—6.
ZHANG Liang,LI Xiao-gang,CHEN Xu. Progress in Oxidation Resistance Coatings by Plasma Spray Process[J]. Equipment Environmental Engineering,2006,34(8):1—6.
- [10] QU Z X,Wan C L,Pan W. Thermophysical Properties of Rare-earth Stannates:Effect of Pyrochlore Structure[J]. Acta Materialia,2012,60:2939—2949.
- [11] 柳彦博,马壮,王全胜. 等离子喷涂制备钎酸钇热障涂层及其性能的研究[J]. 材料工程,2010(增刊2):180—184.
LIU Yan-bo,MA Zhuang,WANG Quan-sheng. Properties of $Y_2Hf_2O_7$ Thermal Barrier Coatings[J]. Materials Engineering,2010(Supplementary 2):180—184.
- [12] MOSKAL G,SWADZBA L,HETMANCZYK M. Characterization of the Microstructure and Thermal Properties of $Nd_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Zr_2O_7$ /YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society,2012,32:2035—2042.
- [13] HU Dai,ZHONG Xing-hua,LI Jia-yan. Thermal Stability of Double-ceramic-layer Thermal Barrier Coatings with Various Coating Thickness[J]. Materials Science and Engineering A,2006,433:1—7.
- [14] 张红松,耿国强,杜可可. 热喷涂及电子束物理气相沉积技术在热障涂层制备中的应用[J]. 材料导报,2009(7):98—102.
ZHANG Hong-song,GENG Guo-qiang,DU Ke-ke. Application of Thermal Spraying and Electron Beam Physical Vapor Deposition Technologies on Preparation of Thermal Barrier Coatings[J]. Materials Review,2009(7):98—102.
- [15] 张红松,时蕾,杨树森. 高能等离子喷涂 $Sm_2Zr_2O_7$ 热障涂层及其热冲击性能[J]. 材料热处理学报,2011(2):112—118.
ZHANG Hong-song,SHI Lei,YANG Shu-sen. $Sm_2Zr_2O_7$ Thermal Barrier Coatings Prepared by High Energy Plasma Spraying and Its Property of Thermal Shocking[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2011(2):112—118.
- [16] WEBER S B,LEIN H L,GRANDE T. Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings Deposited by Spray Pyrolysis[J]. Surface and Coatings Technology,2013,227:10—14.
- [17] ZHAO H B,LEVI C G. Vapor Deposition Samarium Zirconate Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology,2009,203:3157—3167.
- [18] XU Zhen-hua,HE Li-min. Composition, Structure Evolution and Cyclic Oxidation Behavior of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ EB-PVD TBCs[J]. Journal of Alloys and Compounds,2010,491:729—736.
- [19] XU Zhen-hua,HE Li-min,MU Ren-de. Thermal Cycling Behavior of YSZ and $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ as Double-ceramics-layer Systems EB-PVD TBCs[J]. Journal of Alloys and Compounds,2012,525:87—96.
- [20] PADTURE N P,GELL M,JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science,2002,4(296):280—284.
- [21] HE Li-min,XU Zhen-hua,CAO Xue-qiang. Adhesive Strength of New Thermal Barrier Coatings of Rare Earth Zirconate[J]. Vacuum,2009,83:1388—1392.
- [22] XU Zhen-hua,HE Li-min,TANG Zhi-hu. Evolution of High Temperature Corrosion Behavior of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ with the Addition of Y_2O_3 Thermal Barrier Coatings in Contacts with Vanadate-Sulfate Salts[J]. Journal of Alloys and Compounds,2012,536:106—112.
- [23] ZHANG Y Y,DENG H X,SHI H J. Failure Characteristics and Life Prediction for Thermally Cycled Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coating Technology,2012,206:2977—2985.
- [24] LIU L Y,SHANKAR R,HOWARD P. High Sintering Resistance of a Novel Thermal Barrier Coating[J]. Surface and Coating Technology,2010,204:3154—3160.
- [25] SUBRAMANIAM Y,AKIRA K V. Hot Corrosion Behaviors of Gas Tunnel Type Plasma Sprayed $La_2Zr_2O_7$ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society,2012,32:823—834.
- [26] XU Zhen-hua,ZHONG Xing-hua,ZHANG Jing-feng, et al. Effects of Deposition Conditions on Composition and Thermal Cycling Life of Lanthanum Zirconate Coatings[J]. Surface and Coatings Technology,2008,202:4714—4720.
- [27] MOSKAL G,SWADZBA L. Characterization of Microstructure and Thermal Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ -Type Thermal Barrier Coating[J]. Journal of the European Ceramic Society,2012,32:2025—2034.
- [28] CAO X Q,VASSEN R,TIETZ F. New Double-ceramic-layer Thermal Barrier Coatings Based on Zirconia-Rare Earth Composite Oxide[J]. Journal of the European Ceramic Society,2006,26:247—251.
- [29] XU Zhen-hua,HE Li-min,MU Ren-de. Double-ceramic-layer Thermal Barrier Coatings of $La_2Zr_2O_7$ /YSZ Deposited By Electron Physical Vapor Deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,473:509—515.
- [30] XU Zhen-hua,HE Li-min,MU Ren-de. Double-ceramic-layer Thermal Barrier Coatings Based on $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ / $La_2Ce_2O_7$ Deposited by Electron Beam-Physical Vapor Deposition[J]. Applied Surface Science,2010,256:3661—3668.
- [31] RAMACHANDRAN C S,BALASUBRAMANIAN V,ANANTHAPADMANABHAN P V. Influence of the Intermixed Interfacial Layers on the Thermal Cycling Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed Lanthanum Zirconate Based Coatings[J]. Ceramic International,2012,38:4081—4096.

- [32] RAMACHANDRAN C S, BALASUBRAMANIAN V, ANANTHAPADMANABHAN P V. Synthesis, Spheroidization and Spray Deposition of Lanthanum Zirconate Using Thermal Plasma Process [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206: 3017—3035.
- [33] CHEN Hong-fei, LIU Yun. Design, Preparation and Characterization of Graded $YSZ/La_2Zr_2O_7$ Thermal Barrier Coatings [J]. Journal of the America Ceramic Society, 2010, 93: 1732—1740.
- [34] WANG L, WANG Y, SUN X G. Thermal Shock Behavior of 8YSZ and Double Ceramic Layer $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying [J]. Ceramic International, 2012, 38: 3595—3606.
- [35] 陈晓鸽, 张天彤, 张红松. 等离子喷涂 $Sm_2Zr_2O_7/NiCoCrAlY$ 功能梯度热障涂层的热冲击性能 [J]. 表面技术, 2012, 41(4): 86—89.
- CHEN Xiao-ge, ZHANG Tian-tong, ZHANG Hong-song. Thermal Shocking Property of Plasma Sprayed $Sm_2Zr_2O_7/NiCoCrAlY$ Functional Graded Thermal Barrier Coatings [J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 86—89.
- [36] WANG Xue-ying, ZHU Yong-ping, DU Ling-zhong. The Study on Porosity and Thermophysical Properties of Nanostructured $La_2Zr_2O_7$ Coatings [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 8945—8949.
- [37] ZHAO Xiao-dong, ZENG Ke-li, XIA Jian-gang. Nanostructured Lanthanum Zirconate Coating and Its Thermal Stability Properties [J]. Proceedings of Sino-swedish Structured Materials Symposium, 2007: 147—151.
- [38] CHEN Hong-fei, GAO Yan-feng, TAO Shun-yan. Thermophysical Properties of Lanthanum Zirconate Coating Prepared by Plasma Spraying and the Influence of Post-annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486: 391—399.
- [39] XU Zhen-hua, HE Li-min, MU Ren-de, et al. Thermal Barrier Coatings of Lanthanum Zirconate Cerium Composite Oxide Made by Electron Beam Physical Vapor Deposition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 168—172.
- [40] YU Jian-hua, ZHAO Hua-yu, TAO Shun-yan, et al. Thermal Conductivity of Plasma Sprayed $Sm_2Zr_2O_7$ Coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 799—804.
- [41] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Finite Element Simulation of Residual Stress of Double-ceramic-layer $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ Thermal Barrier Coatings Using Birth and Death Element Technique [J]. Computational Materials Science, 2012, 53: 117—127.
- [42] WANG L, WANG Y, ZHANG W Q, et al. Finite Element Simulation of Stress Distribution and Development in 8YSZ and Double-ceramic-layer $La_2Zr_2O_7/8YSZ$ Thermal Barrier Coatings During Thermal Shock [J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 3540—3551.
- [43] 马岳, 段祝平, 席军. 热障涂层高温抗氧化性能研究的现状与发展 [J]. 表面技术, 2009, 38(6): 10—13.
- MA Yue, DUAN Zhu-ping, XI Jun. The Spray and Development of Investigation on Oxidation Resistance at High Temperature in Thermal Barrier Coatings [J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 10—13.
- [44] XU Zhen-hua, HE Li-min, MU Ren-de, et al. Hot Corrosion Behavior of $La_2Zr_2O_7$ with the Addition of Y_2O_3 Thermal Barrier Coatings in Contacts with Vanadate Sulfate Salts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504: 382—385.
- [45] XU Zhen-hua, HE Li-min, MU Ren-de, et al. Hot Corrosion Behavior of Rare Earth Zirconates and Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 3652—3661.
- [46] SUBRAMANIAM Y, AKIRA K, ANANTHAPADMANABHAN P V. Initial Phase Hot Corrosion Mechanism of Gas Tunnel Type Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings [J]. Materials Science and Engineering B, 2012, 177: 536—542.
- [47] HABIBI M H, WANG L. Evolution of Hot Corrosion Resistance of $YSZ, Gd_2Zr_2O_7$, and $Gd_2Zr_2O_7 + YSZ$ Composite Thermal Barrier Coatings in $Na_2SO_4 + V_2O_5$ at 1050 °C [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 1635—1642.

(上接第114页)

- [11] 毛杰, 邓春明, 邓畅光, 等. 响应曲面法在大气等离子喷涂工艺研究中的应用 [J]. 表面技术, 2013, 42(4): 65—68.
- MAO Jie, DENG Chun-ming, DENG Chang-guang, et al. Application of Response Surface Methodology to the Process Study of Atmospheric Plasma Spraying [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 65—68.
- [12] 欧献, 邓畅光, 王日初, 等. 超音速等离子喷涂工艺参数对 Cr_2O_3 涂层硬度的影响 [J]. 表面技术, 2014, 43(1): 81—85.
- OU Xian, DENG Chang-guang, WANG Ri-chu, et al. Influences of the Supersonic Plasma Spraying Process on the Hardness Properties of Cr_2O_3 Coating [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 81—85.