

PS-PVD 制备锆酸钪热障涂层及其性能研究

付朗^{1,2}, 毛杰², 邓子谦², 邓春明², 刘敏², 曾德长¹

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2.广东省科学院新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

摘要: **目的** 采用等离子喷涂-物理气相沉积 (PS-PVD) 工艺制备出柱状结构完整、力学性能优异的锆酸钪热障涂层。**方法** 以纳米团聚的 8YSZ、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)及 $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GYbZ)粉末为原料,采用 PS-PVD 工艺在镍基高温合金表面分别制备单层 GZO 涂层、GZO/YSZ 双层结构涂层及 GYbZ/YSZ 双层结构涂层。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、能谱分析等检测手段,表征了热障涂层的相组成、微观结构及化学成分变化。采用纳米压痕试验仪测试了涂层的力学性能。采用电子万能试验机测试涂层的结合强度。**结果** GZO 涂层与 GYbZ 涂层均为缺陷萤石相,涂层均呈现典型的羽毛柱状结构,且柱晶间隙存在大量的未熔粒子。在制备过程中,单层 GZO 涂层便出现了剥落,双陶瓷层结构中的 GZO 涂层未剥落但内部存在大量微裂纹,而 Yb 掺杂的 GZO 涂层 ($(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GYbZ) 内无裂纹存在;和 GZO 涂层相比,GYbZ 涂层具有更高的硬度 (5.4 GPa)、杨氏模量 (111.6 GPa) 和结合强度 (41.3 MPa)。**结论** 采用现有的 PS-PVD 工艺参数,成功制备出柱状结构的单层 GZO 涂层、GZO/YSZ 及 GYbZ/YSZ 双陶瓷层热障涂层,YSZ 作为中间过渡层能改善 GZO 涂层与粘结层的热膨胀不匹配,而 Yb 元素的加入,可以有效提高 GZO 涂层的硬度和结合强度,但同时也会造成涂层的杨氏模量升高。

关键词: 热障涂层; 双陶瓷层体系; 锆酸钪; 等离子喷涂-物理气相沉积; 杨氏模量

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)10-0293-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.10.030

Microstructure and Mechanical Properties of Gadolinium Zirconate Coatings Prepared by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition

FU Lang^{1,2}, MAO Jie², DENG Zi-qian², DENG Chun-ming², LIU Min², ZENG De-chang¹

(1.School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2.Key Lab

收稿日期: 2020-11-03; 修订日期: 2021-02-25

Received: 2020-11-03; Revised: 2021-02-25

基金项目: 广东省重点领域计划 (2019B010936001); 国家科技重大专项 (2017-VI-0010-0081); 广东特支计划本土创新创业团队 (2019BT02C629); 广东省科技计划项目 (2020B1515020036, 2020B151502122); 广州市科技计划项目 (202007020008); 广东省科学院项目 (2019GDASYL-0104022); 国家自然科学基金青年基金 (52001077)

Fund: Supported by R&D Program in Key Fields of Guangdong Province (2019B010936001), National Science and Technology Major Project (2017-VI-0010-0081), Guangdong Special Plan Local Innovation and Entrepreneurship Team (2019BT02C629), Science and Technology Project of Guangdong Province (2020B1515020036, 2020B151502122), Guangzhou Science and Technology Project (202007020008), Sciences Project of Guangdong Academy (2019GDASYL-0104022); National Natural Sciences Foundation of China (52001077)

作者简介: 付朗 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: FU Lang (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 毛杰 (1979—), 男, 博士, 教授级高工, 主要研究方向为高温功能涂层。

Corresponding author: MAO Jie (1979—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: high temperature functional coating.

通讯作者: 曾德长 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为磁性材料与功能薄膜。

Corresponding author: ZENG De-chang (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: magnetic materials and functional thin films.

引文格式: 付朗, 毛杰, 邓子谦, 等. PS-PVD 制备锆酸钪热障涂层及其性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 293-300.

FU Lang, MAO Jie, DENG Zi-qian, et al. Microstructure and mechanical properties of gadolinium zirconate coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Surface technology, 2021, 50(10): 293-300.

of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

ABSTRACT: The paper aims to prepare gadolinium zirconate thermal barrier coatings (TBCs) with perfect columnar structure and excellent mechanical properties by plasma spraying-physical vapor deposition (PS-PVD). Using nano agglomerated 8YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) and $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GYbZ) powders as raw materials, GZO single ceramic layer (SCL), GZO/YSZ double ceramic layer (DCL) and GYbZ/YSZ DCL were prepared respectively on Ni-based superalloys by PS-PVD. The phase composition and microstructure of TBCs were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The mechanical properties of TBCs were tested by nano indentation tester and the bonding strength was tested by electronic universal testing machine. The results indicated that both GZO coating and GYbZ coating were defective fluorite phase and presented typical featherlike columnar structure, besides, there were many unmelted particles in the column crystal gap due to the liquid deposition. In the DCL system, the growth of GZO layer was along the growth direction of YSZ layer, but there was an obvious interface in element distribution between the two layers. For the thermal expansion mismatch between the GZO coating and bonding coating as well as the low fracture toughness of GZO materials, the GZO SCL peeled off in the preparation process. The GZO-DCL had no spalling but there were many microcracks inside, which indicated that YSZ coating could alleviate the thermal expansion mismatch between the GZO layer and bonding coating. Furthermore, no crack was found in Yb doped GZO (GYbZ) coating, because toughness of the GZO coating could be improved by doping Yb into GZO material. Besides, compared with GZO coating, Yb doped GZO (GYbZ) coating showed higher hardness (5.4 GPa), higher Young's modulus (111.6 GPa), and higher tensile strength (41.3 MPa). In the tensile test, the fracture occurred in the GYbZ layer, indicating that the poor fracture toughness of GYbZ material is still the main reason for coating failure.

KEY WORDS: thermal barrier coatings (TBCs); double ceramic layer system; gadolinium zirconate; plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD); Young's modulus

热障涂层是采用耐高温和低热导的陶瓷材料与金属相复合,从而降低高温环境下金属表面温度的一种热防护技术。在航空发动机涡轮叶片表面制备热障涂层后,能显著降低叶片表面温度,大幅延长叶片服役寿命,提高发动机推力和效率^[1-2]。典型的热障涂层由为基体提供抗氧化防护作用的中间金属粘结层与提供隔热作用的陶瓷面层组成^[3]。质量分数为6%~8%的氧化钇部分稳定氧化锆(7YSZ)具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数等优点,是过去几十年来应用最广泛的热障涂层陶瓷材料。但是当工作温度超过1200℃时,YSZ材料将发生相变和烧结,其中相变会导致体积膨胀,在涂层内部产生应力集中而萌生裂纹,烧结则会引起涂层热物理和机械性能的恶化,最终造成涂层过早失效^[4-8]。因此,探索超高温热障涂层陶瓷材料、开发新型热障涂层结构体系是目前热障涂层研究的重点。

锆酸钆($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO)的热导率低(1.33 W/(m·K)),在室温到1550℃间,其导热性能保持相对稳定,是一种具有潜力的热障涂层陶瓷材料^[9-11]。但是单一锆酸钆材料的热膨胀系数低、断裂韧性差,难以单独作为陶瓷层与金属粘结层结合。因此,通常采用GZO/YSZ双陶瓷层热障涂层体系,其中,YSZ层位于GZO层与金属粘结层之间,既能改善GZO与金

属粘结层间的热膨胀不匹配,又能延缓热生长氧化物(TGO)层生长,降低应力^[12-17]。此外,Leckie等^[18]研究发现,GZO会与TGO层中的氧化铝发生反应,生成 GdAlO_3 ,影响涂层的完整性,因此YSZ作为中间层还能起到防止GZO发生化学反应的作用。

目前,热障涂层的制备工艺主要分为大气等离子喷涂(APS)和电子束物理气相沉积(EB-PVD)两类。其中,APS制备的热障涂层为层状结构,涂层隔热性能好,沉积效率高,但其抗热震性能差,在循环热冲击过程中易失效剥落;EB-PVD制备的热障涂层为柱状结构,柱晶间隙使涂层热应力得到释放,因此涂层的抗热震性能好,但柱晶间隙同样是热流传递的通道,也会导致涂层热导率较高^[19-22]。等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)是瑞士Sulzer Metco公司基于低压等离子喷涂技术开发的新一代高性能热障涂层制备技术,它可以通过改变工艺参数来实现对喷涂粉末的液态、气态及混合态沉积,从而达到对涂层结构的设计调控^[23-25]。PS-PVD技术制备的热障涂层兼具APS热障涂层与EB-PVD热障涂层的优点,说明采用PS-PVD技术来制备新一代高性能航空发动机热障涂层是非常有前景的。

本文采用PS-PVD技术分别制备了单层GZO涂层、GZO/YSZ双层结构涂层与GYbZ($\text{Gd}_{1.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$)/YSZ

双层结构涂层，对 GZO 涂层的沉积机理、微观形貌及力学性能进行研究，同时还探索了 Yb 掺杂对锆酸钪涂层力学性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

以镍基高温合金 DZ40M 为基体材料，切割成 $\phi 25.4\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的圆片状试样，喷涂前，对其表面进行超声除油和喷砂处理。采用低压等离子喷涂工艺，

在基体上制备 NiCrAlY (Metco Amdry 9624) 粘结层，厚度约为 $120\text{ }\mu\text{m}$ 。对粘结层进行抛光、超声除油及喷砂处理后，采用 PS-PVD 工艺在粘结层表面制备单层 GZO 涂层，厚度约为 $150\text{ }\mu\text{m}$ ，依次制备 YSZ 层与 GZO (GYbZ) 涂层 (GZO 与 YSZ 的厚度比为 $1:2$)，陶瓷层的总厚度约为 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，PS-PVD 的喷涂工艺参数如表 1 所示。为实现 GZO 层与 YSZ 层的连续沉积，采用 3 个送粉器分别送粉，其中两路送 YSZ 粉末，一路送 GZO 粉末。喷涂粉末成分如表 2 所示。GZO、GYbZ 粉末微观形貌如图 1 所示，粉末粒径分布如图 2 所示。

表 1 PS-PVD 喷涂工艺参数
Tab.1 Spraying parameters of PS-PVD

Powders	Power /kW	Current /A	Ar /(L·min ⁻¹)	He /(L·min ⁻¹)	Feed rate /(g·min ⁻¹)	Carrier gas (Ar) /(L·min ⁻¹)	Stand-off distance /mm
7YSZ	128	2600	35	60	2×5	20	1000
GZO	132	2600	35	60	5	7.5	1000
GYbZ	130	2600	35	60	5	7.5	1000

表 2 喷涂粉末参数
Tab.2 Parameters of the spraying powders

Powders	Composition/wt.%	Particle size/ μm	Manufacturer
NiCrAlY	22Cr, 10Al, 1.0Y, rest Ni	15~45	Metco Amdry 9624
7YSZ	87Zr, 5.18Y, 1.35Hf, Fe, Al, etc	5~22	Metco M6700
GZO	—	10~50	—
GYbZ	—	10~50	—

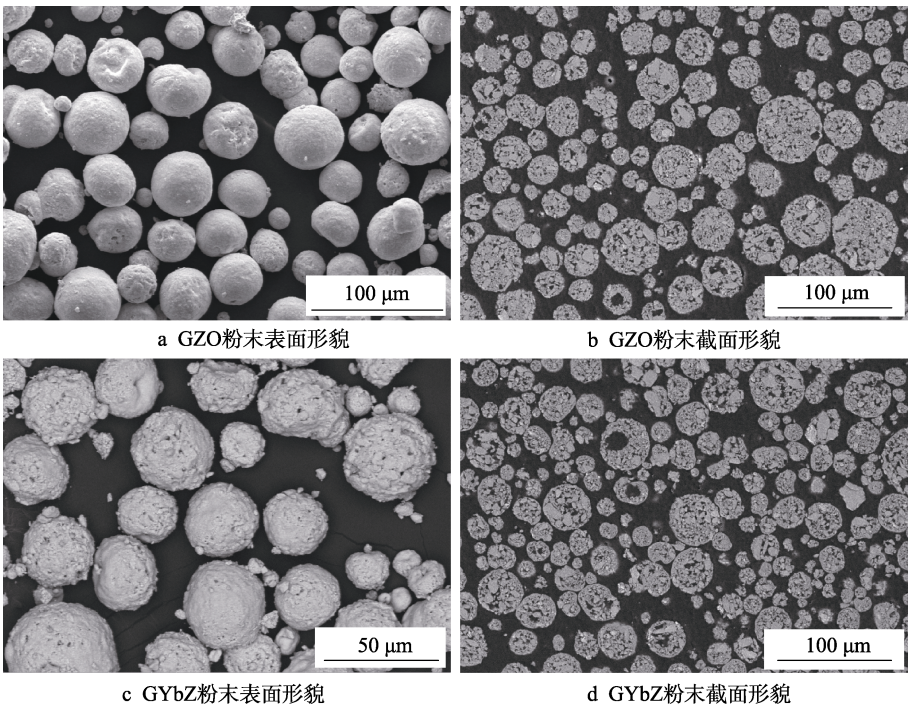


图 1 GZO 和 GYbZ 喷涂粉末的微观形貌

Fig.1 Micrographs of the GZO and GYbZ spraying powders: a) surface morphology of GZO powders; b) sectional morphology of GZO powders; c) surface morphology of GYbZ powders; d) sectional morphology of GYbZ powders

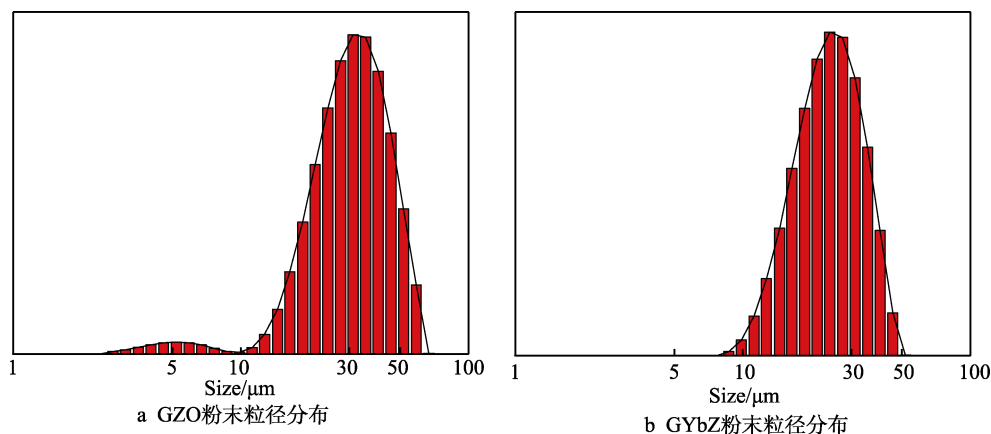


图2 GZO、GYbZ 喷涂粉末粒径分布图

Fig.2 Particle size distributions of the GZO and GYbZ spraying powders: a) GZO powders; b) GYbZ powders

1.2 性能测试及组织观察

采用 X'Pert 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对喷涂粉末及喷涂态涂层进行物相分析。将带涂层的圆片样品沿轴向切开, 镶嵌、打磨抛光, 然后采用 NOVA NANOSEM-450 型场发射扫描电镜 (SEM) 及所带能谱仪 (EDS) 对试样截面进行形貌观察和成分分析。采用 NHT2 纳米压痕测试仪测量涂层的显微硬度和杨氏模量。通过 FM1000 薄膜树脂胶将涂层样品与对偶件粘合, 参照 HB5476 热喷涂涂层结合强度试验方法, 采用 GP-TS2000M 电子万能试验机对涂层结合强度进行测试。

2 结果及分析

2.1 单层 GZO 涂层的微观形貌及沉积机制

图 3 是单层 GZO 涂层的微观形貌。图 3a 为涂层表面形貌, 可以看到, PS-PVD 制备的 GZO 涂层表面呈现出团簇状“花菜”形貌。图 3b 为涂层顶部的放大图, 可以看出, 单个“花菜头”还可以进一步细分成若干个小“凸起”, 这些小“凸起”是还未长成的枝晶, 说明花菜头主要是由纳米及亚微米粒子团聚形成的次级枝晶构成。此外, 在“花菜头”表面覆盖着液滴状结构, 说明在涂层沉积过程中有液相存在。

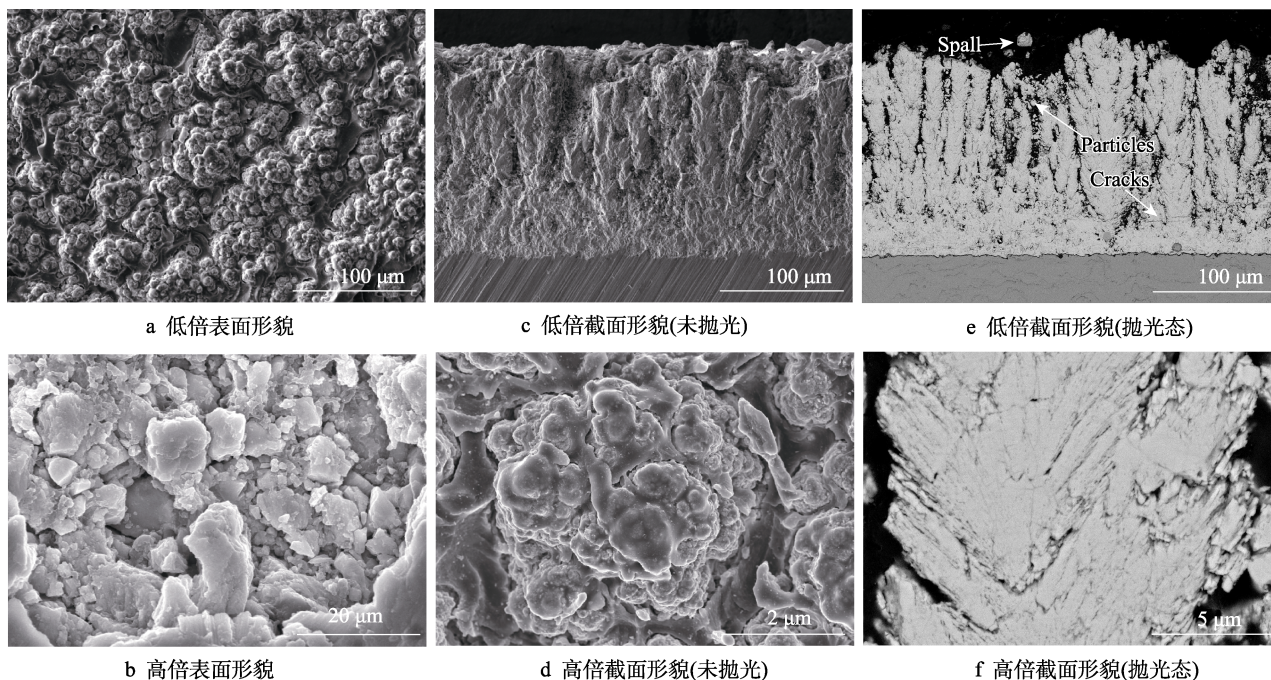


图3 单层 GZO 涂层微观形貌图

Fig.3 Micrographs of SCL GZO coatings: a) surface morphology with low magnification; b) surface morphology with high magnification; c) sectional morphology with low magnification (unpolished); d) sectional morphology with high magnification (unpolished); e) sectional morphology with low magnification (polished); f) sectional morphology with high magnification (polished)

图 3c 为未抛光涂层的截面形貌, 可以看到, GZO 涂层由底部致密层与上部柱状结构组成。图 3d 为底部致密层的放大图, 发现致密层是由大量细小的等轴晶形成的团簇而构成。致密层的形成原因是, 在涂层沉积初期, 高温焰流中的气相粒子接触到基体后形核, 在极大的过冷度下, 气相粒子大量形核后, 晶粒来不及长大, 因此形成纳米团簇晶, 进而发展成致密层。图 3e 为抛光后涂层的截面形貌, 在此能更清晰地看到, 涂层分为结构相异的上下两层, 在柱状晶间隙存在大量的微孔和球形粒子, 而柱状晶中存在大量微裂纹, 部分裂纹发生连接贯通, 这种现象将导致柱状晶整体断裂, 这是在制备过程中单层 GZO 涂层出现剥落的原因。图 3f 为柱状晶结构的放大形貌, 可以看到, 柱状结构的主晶是由众多与主晶轴线呈 45° 的细丝放射状晶构成, 使柱状晶与羽毛结构类似, 被称为“羽毛型柱状晶”。研究表明^[23], 柱状主晶之间的间隙对释放涂层内应力有决定性作用, 而细丝状枝晶间的微纳米孔隙是 PS-PVD 涂层具有优异隔热性能的重要原因。

2.2 双陶瓷层涂层的微观结构与力学性能

2.2.1 涂层相组成

图 4 为喷涂粉末及喷涂态涂层的 XRD 衍射图谱。可以看到, 在 $2\theta \approx 37^\circ$ (331) 和 44° (511) 处, GZO 粉末衍射图谱中存在两个超晶格峰, 说明其为有序的烧绿石结构。而将 Yb_2O_3 掺入 GZO 后, Yb^{3+} 取代了 Gd^{3+} 的位置, 使阳离子半径比值 ($\text{Re}^{3+} : \text{Zr}^{3+}$) 减小, 晶体混乱程度增加, 超晶格峰消失, 因此 GYbZ 粉末呈现无序的缺陷萤石结构^[16]。从文献[17]可知, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料在平衡凝固条件下, 于 1530°C 左右发生缺陷萤石结构 (F 相) 向烧绿石结构 (P 相) 的转变, 然而喷涂过程中, GZO 涂层过冷度极大, 直接由气相形成固相, 导致原子扩散不足, 因此 GZO 涂层仍呈亚稳的缺陷萤石结构。此外, 可以看到, 涂层的衍射峰相较于粉末有明显峰宽收缩和衍射峰强度提高的现

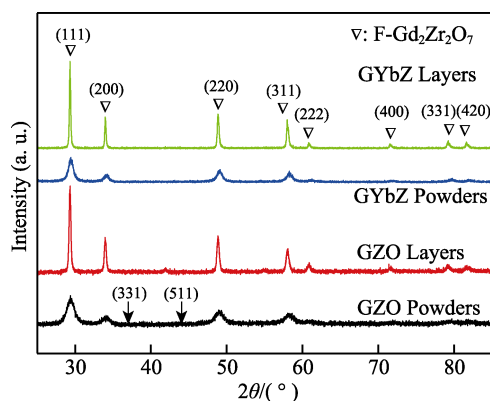


图 4 喷涂陶瓷粉末与喷涂态涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the spraying powders and as-sprayed coatings

象, 原因是等离子射流的温度远高于粉末制备时的煅烧温度, 因此涂层的晶化程度远高于粉末, 衍射峰的强度大大提高, 而且团聚粉末中的有机物等杂质在等离子射流中烧蚀, 也使涂层材料的纯度有所提升。

2.2.2 涂层的微观形貌与元素分布

图 5a 为 GZO/YSZ 双层结构涂层截面的微观形貌。可见, 顶部 GZO 层与 YSZ 层间存在明显的衬度差异, GZO 层呈浅灰色, 而 YSZ 层颜色较深, 这是由两种陶瓷材料的导电性差异引起的^[26]。YSZ 层呈现典型的羽毛柱状结构, 柱状晶垂直于粘结层生长, 其中柱状晶与粘结层界面出现的黑色条带为喷涂时预制的 TGO 层; GZO 陶瓷层同样呈现出柱状晶结构, 且其沿着 YSZ 柱状晶外延方向生长。在柱状晶间隙处, 存在大量微米或亚微米级的球形颗粒, 这是由于喷涂所用的团聚粉末在进入等离子射流后, 被分割成微米级的初级颗粒, 部分初级颗粒未进入焰流中心, 因而没有完全气化, 在基体上沉积, 便形成图中的球形粒子。另外, 值得注意的是, 在 GZO 柱状晶的中间部位可见到较多的微裂纹, 这是由于 YSZ 与 GZO 材料的热膨胀系数^[27-28] (TEC : GZO, $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; YSZ, $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 不同, 在涂层喷涂后冷却至室温的过程中, GZO 涂层承受较大拉应力, 导致裂纹萌生, 可以预见, 这些微裂纹将成为涂层进一步失效脱落的原因。与单层 GZO 涂层在喷涂过程中便出现剥落不同, GZO/YSZ 双陶瓷层涂层体系在喷涂完成后仍保持完整, 说明 YSZ 中间过渡层的加入能一定程度缓解 GZO 层与金属粘结层 (TEC : $15.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 的热膨胀不匹配^[13], 但一方面 GZO 与 YSZ 热膨胀系数也有差异, 另一方面 GZO 材料的断裂韧性差, 微裂纹仍在 GZO 涂层中萌生。

图 6a 为 GYbZ/YSZ 双层结构涂层截面的微观形貌, 可以看到, 涂层仍呈现典型羽毛柱状晶结构, 说明物质的量分数为 10% 的 Yb 掺杂并不影响粉末在等离子射流中的气化效果。此外, 在 GYbZ 涂层中, 几乎不存在微裂纹, 说明 Yb 掺杂能改善涂层韧性。其原因是, Yb^{3+} 部分取代 Gd^{3+} 位点后, 一方面, 引起晶体混乱程度增加和晶格非谐性振动增大, 使材料的热膨胀系数提高; 另一方面, 掺杂造成晶格畸变, 使晶体断裂形成能提高, 即提升了材料的断裂韧性。

图 5b、图 6b 分别为图 5a、图 6a 框选区域的 EDS 面扫描元素分布示意图。GZO 与 YSZ 涂层中均含有 Zr 元素, 但 Zr 在 GZO 中的含量 (以质量分数计) 为 35%, 而在 YSZ 中高达 87%, 因此 Zr 元素的分布呈现明显差异; Gd 元素仅分布于 GZO 涂层中, 说明在喷涂过程中, 两种陶瓷层间不存在元素扩散。

2.2.3 涂层纳米压痕测试

涂层力学性能的优劣直接影响着涂层的服役寿命^[29]。硬度和杨氏模量是热障涂层重要的力学性能指

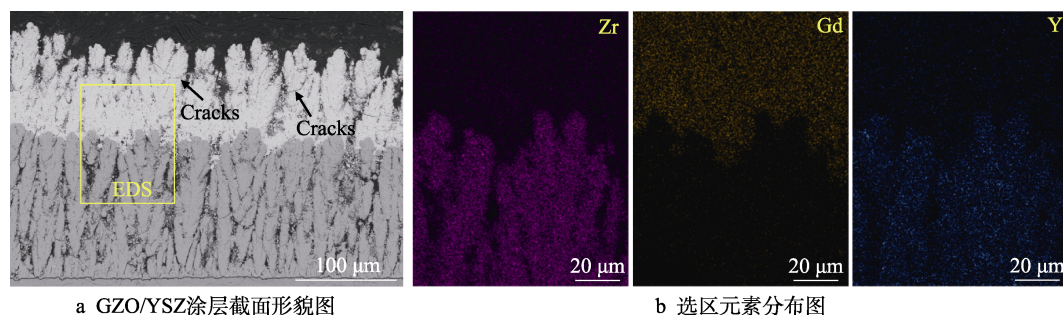


图5 GZO/YSZ 涂层微观形貌及面扫描元素分布

Fig.5 Micrographs and EDS scanning of GZO/YSZ coatings: a) sectional morphology; b) element distribution

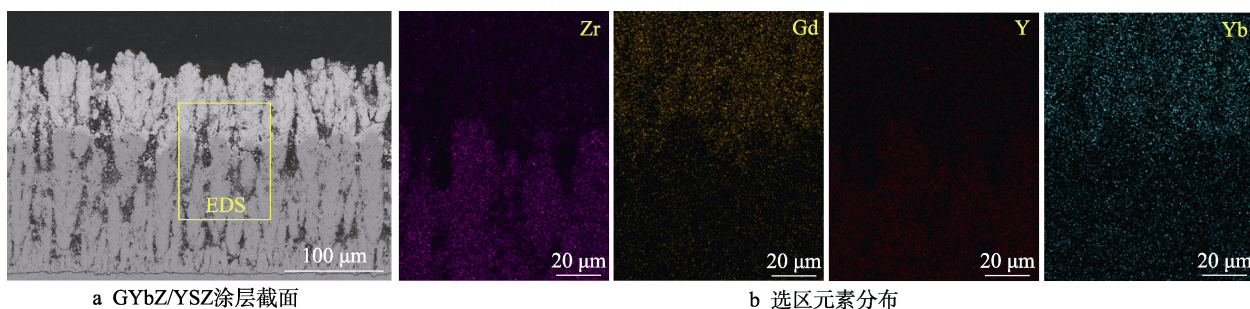


图6 GYbZ/YSZ 涂层微观形貌及面扫描元素分布

Fig.6 Micrographs and EDS scanning of GYbZ/YSZ coatings: a) sectional morphology; b) element distribution

标之一。在纳米压痕测试中,压头以 40 mN/min 的恒定加载速率对涂层样品施加载荷,达到 20 mN 的最大压力后,保载 10 s,然后卸载,记录压头压力与压头到初始位置的距离,即得如图 7 所示的 GZO 与 GYbZ 涂层纳米压痕载荷-位移典型曲线。可以看到, GYbZ 涂层的加载曲线具有更高的斜率,而 GZO 涂层具有更大的压痕深度。通过对加载与卸载曲线的计算,可以获得样品的硬度与杨氏模量,如图 8 所示。其中, GYbZ 涂层的硬度达到 5.4 GPa,比未掺杂的 GZO 涂层 (4.4 GPa) 高 23% 以上,而 GYZ 涂层的杨氏模量达到 111.6 GPa,比 GZO 涂层的杨氏模量 (82.4 GPa) 高 35%。高的硬度能提高涂层的抗腐蚀性能与抗外来粒子冲刷的能力,但较高的杨氏模量也会导致涂层的应变容限降低,使涂层在较大应力下更易产生微裂纹而过早失效^[30]。

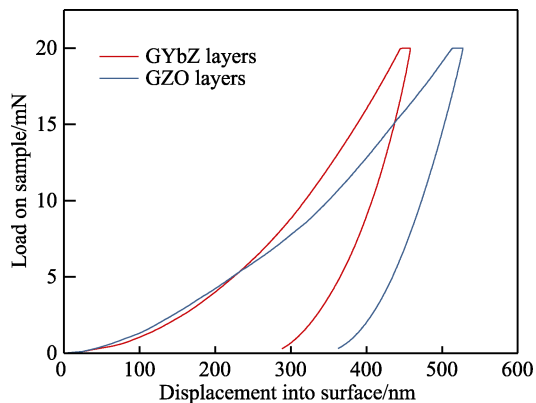


图7 涂层的压力-位移曲线

Fig.7 Load-depth curves of the coatings

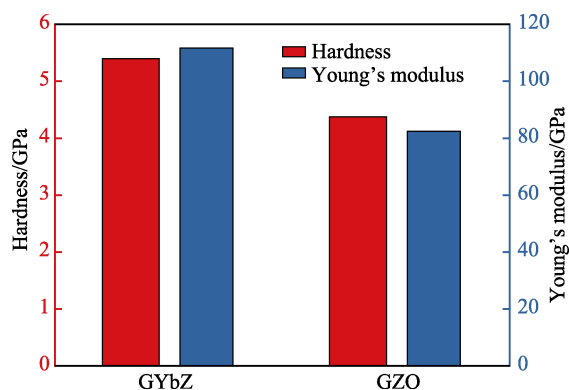


图8 涂层硬度与杨氏模量

Fig.8 Hardness and Young's modulus of the coatings

2.2.4 涂层结合强度测试

图 9a 为涂层拉伸示意图,样品表面通过高温热熔胶与对偶件相连接,在万能拉伸试验机上测试涂层的结合强度。其中, GZO 涂层的平均结合强度为 12.6 MPa,而 GYbZ 涂层的平均结合强度达到 41.3 MPa,对拉断样品截面进行观察,发现两种涂层的断裂均发生在面层 GZO (GYbZ) 涂层中间,如图 9b 所示。这说明,一方面,锆酸钇涂层的断裂韧性比 YSZ 差,裂纹优先在 GZO 涂层中萌生和发展,制备过程中, GZO 涂层形成的横向微裂纹在拉伸断裂时连通贯穿,大大降低涂层的结合强度;另一方面, Yb 掺杂既能提高涂层的热膨胀系数,减少因 GZO 层与金属粘附层热膨胀不匹配造成的裂纹萌生,又能提高锆酸钇材料的断裂韧性,综合提升涂层的结合强度。

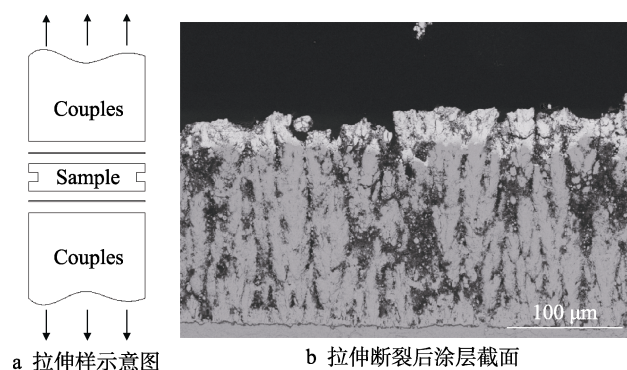


图 9 涂层拉伸断裂失效示意图

Fig.9 Schematic diagram of tensile test of the coatings: a) schematic diagram of tensile sample; b) sectional morphology of coatings after tensile test

3 结论

1) PS-PVD 制备的单层 GZO 涂层底部为等轴晶形成的致密层,致密层以上是由放射状枝晶构成的羽毛-柱状晶结构,而最顶部呈现高低起伏的“花菜头”形貌。由于单层 GZO 层与金属粘结层的热膨胀系数差异较大,在喷涂过程中便出现开裂剥落。

2) PS-PVD 制备的 GZO 涂层与 GYbZ 涂层均为缺陷萤石相, GZO 面层与 YSZ 中间层均呈现典型的羽毛-柱状晶结构,且 GZO 层沿着 YSZ 层的生长方向,外延生长。YSZ 层作为中间过渡层,能缓和 GZO 层与粘结层的热膨胀不匹配,抑制 GZO 涂层在制备过程中的剥落失效。

3) Yb 元素掺杂能明显提高锆酸钪材料的综合力学性能。单一的 GZO 涂层的压痕硬度为 4.4 GPa,杨氏模量为 82.4 GPa,结合强度为 12.6 MPa;而 Yb 掺杂后的 $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GYbZ) 涂层硬度达到 5.4 GPa,杨氏模量达到 111.6 GPa,结合强度达 41.3 MPa,均明显高于未掺杂的 GZO 涂层。

参考文献:

- [1] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 新型高温/超高温热障涂层及制备技术研究进展[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2722-2732.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Research progress on new high/ultra-high temperature thermal barrier coatings and processing technologies[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2014, 35(10): 2722-2732.
- [2] GOWARD G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils[J]. Surface and coatings technology, 1998, 108-109: 73-79.
- [3] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. 航空学报, 2000, 21(1): 7-12.
XU Hui-bin, GONG Sheng-kai, LIU Fu-shun. Recent development in materials design of thermal barrier coatings for gas turbine[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica,

- 2000, 21(1): 7-12.
- [4] INGO G M. Origin of darkening in 8 wt% yttria-zirconia plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(2): 381-386.
- [5] SHEU T S, TIEN T Y, CHEN I W. Cubic-to-tetragonal (t') transformation in zirconia-containing systems[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(5): 1108-1116.
- [6] CAO X Q, VASSEN R, STOEVE R D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
- [7] SUN Lei-lei, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Phase stability and thermal conductivity of ytterbia and yttria co-doped zirconia[J]. Progress in natural science: Materials international, 2013, 23(4): 440-445.
- [8] VASSEN R, CAO Xue-qiang, TIETZ F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8): 2023-2028.
- [9] FAN Qun-bo, ZHANG Feng, WANG Fu-chi, et al. Molecular dynamics calculation of thermal expansion coefficient of a series of rare-earth zirconates[J]. Computational materials science, 2009, 46(3): 716-719.
- [10] WU Jie, WEI Xue-zheng, PADTURE N P, et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(12): 3031-3035.
- [11] VABEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(4): 938-942.
- [12] VABEN R, TRAEGER F, STÖVER D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. International journal of applied ceramic technology, 2005, 1(4): 351-361.
- [13] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, et al. Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Plasma spraying, microstructure, and thermal cycling behavior[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 4045-4051.
- [14] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, et al. Porosity-property relationships of plasma-sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(8): 2647-2654.
- [15] VABEN R, BAKAN E, MACK D, et al. Performance of YSZ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ double layer thermal barrier coatings in burner rig tests[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(2): 480-490.
- [16] GUO Lei, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Thermophysical properties of Yb_2O_3 doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and thermal cycling durability of $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(5): 1255-1263.
- [17] LI Shan, HE Wen-ting, SHI Jia, et al. PS-PVD gadolinium zirconate thermal barrier coatings with columnar microstructure sprayed from sintered powder feedstocks[J]. Surface and coatings technology, 2020, 383: 125243.
- [18] LECKIE R M, KRÄMER S, RÜHLE M, et al. Thermo-

- chemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{3/2}$ thermal barrier coatings[J]. *Acta materialia*, 2005, 53(11): 3281-3292.
- [19] GUO H B, VABEN R, STÖVER D. Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 192(1): 48-56.
- [20] 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(2): 18-26.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. *Materials China*, 2009, 28(2): 18-26.
- [21] SOHN Y H, KIM J H, JORDAN E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms[J]. *Surface and coatings technology*, 2001, 146-147: 70-78.
- [22] MOVCHAN B A. EB-PVD technology in the gas turbine industry: Present and future[J]. *JOM*, 1996, 48(11): 40-45.
- [23] NIESSEN K, GINDRAT M. Plasma spray-PVD: A new thermal spray process to deposit out of the vapor phase[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(4): 736-743.
- [24] GORAL M, KOTOWSKI S, NOWOTNIK A, et al. PS-PVD deposition of thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 237: 51-55.
- [25] LI Chen-yi, GUO Hong-bo, GAO Li-hua, et al. Microstructures of yttria-stabilized zirconia coatings by plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2015, 24(3): 534-541.
- [26] 袁小虎, 郭洪波, 彭徽, 等. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷的高温热物理性能及 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-8YSZ}$ 双涂层制备[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(5): 138-143.
YUAN Xiao-hu, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. High temperature thermo-physical properties of and preparation of a novel thermal barrier coating $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-8YSZ}$ [J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2013, 30(5): 138-143.
- [27] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1338-1344.
- [28] PAN Wei, XU Qiang, QI Long-hao, et al. Novel low thermal conductivity ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. *Key engineering materials*, 2007, 280-283: 1497-1500.
- [29] ZHANG Y, MALZBENDER J, MACK D E, et al. Mechanical properties of zirconia composite ceramics[J]. *Ceramics international*, 2013, 39(7): 7595-7603.
- [30] GAO Li-hua, GUO Hong-bo, WEI Liang-liang, et al. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(7): 8305-8311.

(上接第 285 页)

- [13] 王筑生, 梁益龙, 吴少斌, 等. 大截面 EA4T 车轴钢回火工艺对组织和性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(5): 48-52.
WANG Zhu-sheng, LIANG Yi-long, WU Shao-bin, et al. Effect of tempering process on microstructure and properties of EA4T axle steel[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2012, 33(5): 48-52.
- [14] 李行, 张继旺, 易科尖, 等. 喷丸处理 EA4T 车轴钢疲劳性能和残余应力松弛行为研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(10): 244-250, 266.
LI Xing, ZHANG Ji-wang, YI Ke-jian, et al. Fatigue properties and residual stress relaxation behavior of shot peened EA4T axle steel[J]. *Surface technology*, 2019, 48(10): 244-250, 266.
- [15] 王妍妍, 时光慧. 2018 年中国生态环境状况公报: 大气环境[M]. 北京: 中华人民共和国年鉴社, 2019: 458-460.
WANG Yan-yan, SHI Guang-hui. *Bulletin on the state of China's ecology and environment 2018: The atmospheric environment*[M]. Beijing: Yearbook of the People's Republic of China, 2019: 458-460.
- [16] YUKITAKA M, MASAHIRO E. Quantitative evaluation of fatigue strength of metals containing various small defects or cracks[J]. *Engineering fracture mechanics*, 1983, 17(1): 1-15.
- [17] GOTO M. Statistical investigation of the behaviour of microcracks in carbon steels[J]. *International journal of fatigue*, 1992, 14(3): 201.
- [18] BERETTA S, CLERICI P. Microcrack propagation and microstructural parameters of fatigue damage[J]. *Fatigue & fracture of engineering materials & structures*, 1996, 19(9): 1107-1115.
- [19] ANDERSON K V, DANIEWICZ S R. Statistical analysis of the influence of defects on fatigue life using a Gumbel distribution[J]. *International journal of fatigue*, 2018, 112: 78-83.
- [20] 袁劲松. 金属腐蚀疲劳裂纹扩展速率的近似计算[J]. *材料开发与应用*, 2000, 15(2): 26-29.
YUAN Jin-song. Approximate calculation of crack propagation rate of metal corrosion fatigue[J]. *Development and application of materials*, 2000, 15(2): 26-29.
- [21] 王晶, 马鲁肖. 4130X 钢 K_{ISCC} 值变化规律的研究[C]//北京力学学会第二十五届学术年会论文集. 北京: 北京力学学会, 2019.
WANG Jing, MA Lu-xiao. Study on the variation law of K_{ISCC} value of 4130X steel[C]// *Proceedings of the 25th annual conference of Beijing Institute of Physics*. Beijing: Beijing institute of physical mechanics, 2019.
- [22] 高旭东, 邵永波, 谢丽媛, 等. X56 海底管道在腐蚀环境下疲劳裂纹扩展过程预测[J]. *材料导报*, 2020, 34(2): 2123-2130.
GAO Xu-dong, SHAO Yong-bo, XIE Li-yuan, et al. Prediction of fatigue crack propagation of X56 steel submarine pipelines in corrosive environment[J]. *Materials reports*, 2020, 34(2): 2123-2130.