

等离子喷涂金属/陶瓷梯度热障涂层研究进展

周雳¹, 邢志国¹, 王海斗¹, 黄艳斐¹, 郭伟玲¹, 米庆博^{1,2}

(1.陆军装甲兵学院, 北京 100072; 2.哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001)

摘 要: 热障涂层在众多领域具有重要的应用价值, 但基体与涂层的物理性能不匹配是遏制其服役性能和寿命提高的主要原因。金属/陶瓷梯度热障涂层通过逐渐改变涂层内部的成分、结构, 可有效地改善基体和涂层因物理性能突变而导致的界面失效问题。首先介绍了金属/陶瓷梯度热障涂层对比于双层热障涂层的独特微观结构, 并简要分析了其具有明显性能优势的原因。随后总结了金属/陶瓷梯度热障涂层残余应力的具体分布、影响因素和模拟模型优化现状, 重点从优化涂层制备工艺、改进喷涂技术、改善涂层设计三个方面, 介绍了改善涂层性能的研究进展。其中优化球磨和喷涂工艺参数、模拟研究喷涂过程、改进喷涂技术的方式是通过提高涂层质量来提升其物理性能, 而改变涂层成分分布形式、涂层层数和厚度主要是通过改善涂层残余应力分布和水平来提升其抗热失效能力。最后提出了进一步优化模拟模型、改进喷涂技术、创新涂层设计和完善机理研究, 是未来等离子喷涂金属/陶瓷梯度热障涂层的重点研究方向。

关键词: 梯度热障涂层; 微观结构; 残余应力; 结合强度; 热学性能; 涂层设计

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0122-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.015

Research Progress of Metal/Ceramic Gradient Thermal Barrier Coatings by Plasma Spraying

ZHOU Li¹, XING Zhi-guo¹, WANG Hai-dou¹, HUANG Yan-fei¹, GUO Wei-ling¹, MI Qing-bo^{1,2}

(1.Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 2.Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Thermal barrier coating has important application value in many fields, but the mismatching between the physical properties of the substrate and the coating is the main reason restraining the improvement of its service performance and service life. Metal/ceramic gradient thermal barrier coating can effectively improve the interface failure caused by sudden changes in physical properties of the substrate and coating by gradually changing the internal structure and composition of the coating. The unique microstructure of metal/ceramic gradient thermal barrier coatings was introduced compared with double layer thermal barrier coatings and the reasons for its obvious performance advantages were briefly analyzed. The residual stress distribution, influencing factors and simulation model optimization of metal/ceramic gradient thermal barrier coatings were summarized later. The research progress of improving coating properties from three aspects: optimizing coating preparation process,

收稿日期: 2019-05-27; 修订日期: 2019-08-03

Received: 2019-05-27; Revised: 2019-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51775554, 51535011); 国家重点基础研究发展计划 (613283)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51775554, 51535011), National Security Major Basic Research Program of China (613283)

作者简介: 周雳 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程和摩擦学。

Biography: ZHOU Li (1996—), Male, Master, Research focus: surface engineering and tribology.

通讯作者: 王海斗 (1969—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为再制造、表面工程和装备摩擦学。邮箱: wanghaidou@aliyun.com

Corresponding author: WANG Hai-dou (1969—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: remanufacturing engineering, surface engineering and tribology of equipment. E-mail: wanghaidou@aliyun.com

improving spraying technology and strengthening coating design was described. Among them, optimizing the process parameters of ball mill and spraying, simulating the spraying process and improving the spraying technology and methods were to improve the physical properties of the coating by improving the quality of the coating. Changing the distribution form of coating composition, coating layer number and thickness was mainly to improve the thermal failure resistance of the coating by improving the residual stress distribution and level. With the continuous development of science and technology, it is proposed that further optimization of simulation model, improvement of spraying technology, innovation of coating design and improvement of mechanism research are the key research directions of plasma spraying metal/ceramic gradient thermal barrier coating in the future.

KEY WORDS: gradient thermal barrier coating; microstructure; residual stress; bond strength; thermal property; coating design

在航天、航空、电力、化工、冶金等众多领域，存在很多需要在高温环境下运行的零部件，例如：航天发动机的涡轮机叶片、船舶内燃机的燃烧室部件^[1]。在零件上制备一层热障涂层，能够有效降低零件表面温度，提高发动机功率，延长零部件服役寿命。目前，常用于热障涂层的材料有氧化锆系列、锆酸盐系列、钙钛矿结构系列和其他氧化物，几种常用陶瓷材料和金属基体的物理性能如表 1 所示^[2-5]，陶瓷材料具有高熔点、热导率低的优势，但其与金属基体的热膨胀系数、弹性模量等物理性能存在明显的不匹配，在制

备和使用过程中易出现结合效果差、裂纹、剥落等问题。金属/陶瓷梯度热障涂层是解决该问题的方法之一，其独特的设计理念^[6]是指在高温侧使用耐热陶瓷来提供足够的耐热性，在低温侧使用导热性高的硬质金属来提供必要的机械韧性，通过从金属材料到陶瓷材料的成分逐渐变化来制备新的复合涂层，实现减少或消除涂层与基体之间的界面物性突变和界面应力等问题。20 世纪 80 年代首次提出“功能梯度材料”这一科学术语应用于研制热障材料，距今几十年间，金属/陶瓷梯度热障涂层已经得到了广泛的研究^[7]。

表 1 常用热障陶瓷材料与金属物理性能对比
Tab.1 Comparison of physical properties between thermal barrier ceramics and metals

Material	Melt point/℃	Density/(g·cm ⁻³)	Heat conductivity /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Coefficient of thermal expansion/(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Young's modulus/GPa
8YSZ	2700	5.6	2.12	10.7	
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300		1.56	9.1	175
BaLa ₂ Ti ₃ O ₁₀	2690		1.45	9.6	181
α-Al ₂ O ₃	2040	3.99	21	8	372
NiCoCrAlY	1380	7.32	16.1	11.6	214.5
45# steel	1495	7.85	43	14.3	205

制备金属/陶瓷梯度热障涂层的常用方法有气相沉积、激光熔覆、自蔓延高温合成、等离子喷涂等技术^[8]。其中等离子喷涂技术是将预先处理好的微粒（通常为几十微米大小），在等离子体射流（通常是 10⁴~2×10⁴ K）处，迅速加热至熔融或高塑性状态，随后高速地撞击基体，在基体表面摊平、快速冷却、固化，最后多个扁平化的熔融粒子堆叠形成致密的层片状涂层^[9]。该技术具有对基体热影响小、喷涂材料广、粒子飞行速度快、涂层结构致密等优点，并且操作灵活、成本低，广泛应用于核工业、航空航天、石油化工、机械制造等领域^[10]。利用等离子喷涂技术制备金属/陶瓷梯度热障涂层，可灵活改变涂层内部组分的成分配比，可根据特定的服役环境设计对应的涂层组分，制备出独特性能的涂层，相比于其他技术具有灵活性、高效性、高自主性、低成本的优点。在金属/陶瓷梯度热障涂层服役过程中，涂层独特的微观

组织结构对服役性能和寿命有重要影响，结构中过多的缺陷和残余应力的不合理分布，致使涂层过早失效和服役性能不稳定。为了避免由于涂层质量和残余应力带来的问题，在等离子喷涂过程中，调整喷涂技术和工艺，并优化涂层设计，以提高涂层的服役性能和寿命。因此，本文从涂层独特的微观形貌及性能、涂层残余应力、改善涂层性能研究三个方面综述了当前研究现状，最后对其今后的发展趋势进行了总结和展望。

1 金属/陶瓷梯度热障涂层微观结构与性能

等离子喷涂制备金属/陶瓷梯度热障涂层实质过程可类似于制备多层复合涂层，由于涂层成分呈梯度式规律变化，与双层热障涂层相比，梯度热障涂层的组织结构有独特的特点，一是涂层内部没有明显界

面,二是涂层微观结构呈规律性变化,三是喷涂过程中金属成分易被氧化。典型的双层热障涂层和金属/陶瓷梯度热障涂层的微观形貌^[11]、元素分析^[12]如图 1—2 所示,可以明显观察到,两种涂层形貌保持了等离子喷涂涂层的基本特点:涂层整体由层片状扁平粒子堆叠而成,内部包含诸如夹杂物、微裂纹、孔隙、氧化物、未熔化和半熔化粒子等缺陷;金属涂层致密、结构均匀、缺陷少,陶瓷涂层致密性差、缺陷多;双层热障涂层陶瓷层和粘结层的界面明显,表现出严重的性能差异,是涂层界面分层失效的主要原因。梯度热障涂层中间过渡层区域由于成分梯度变化,各层之间没有明显界面,涂层微观结构逐渐发生改变,缓解了性能突变,提高了涂层服役性能。随着金属组分逐渐减少,涂层形貌由层片状变为弥散状。随着陶瓷组分逐渐增加,由于陶瓷材料难以熔化,与金属材料的热膨胀系数差异大,润湿性差,涂层形貌由弥散状变为多孔状,内部微裂纹、气孔等缺陷不断增加, NiCrAlY/YSZ 梯度热障涂层的孔隙率由 1%增长到顶层的 11%^[13],孔隙率的增加不利于涂层结合强度的提高,但利于降低涂层热导率,提高涂层的隔热性能。此外,陶瓷粉末颗粒粒径小,成形过程中塑性变形小,

陶瓷组分的增加使得涂层表面粗糙度降低, Ni₅Al/MSZ 五层梯度热障涂层由基体到表面,各层表面粗糙度由 $Ra17.3$ 降低到 $Ra8.9$ ^[14],在一定程度上能够缓解涂层在表面或界面的应力集中现象。等离子喷涂技术具有射流温度高、沉积时间短的特点,在喷涂过程中,涂层极易产生相变、氧化,即使改进喷涂工艺,也无法彻底消除金属元素的氧化。在制备过程中,易氧化的金属元素从合金中析出形成氧化物,分布在合金片层边缘或与陶瓷成分良好的混合^[15-17],氧化物的形成促进了涂层内部的结合,提高了涂层致密性。金属材料中的 Al 元素易氧化生成 Al_2O_3 , Al_2O_3 呈层片状分布在 Ni 基金属边缘(图 3a),或 Al_2O_3 与 ZrO_2 相互混合,由于 Al_2O_3 和 ZrO_2 的互溶度不高, ZrO_2 边缘出现明显的析出现象,如图 3b 所示。

独特的微观结构决定梯度热障涂层的性能比双层热障涂层具有明显的优势。以 Ni 为基体的五层 NiCoCrAlY/ZrO₂ 梯度热障涂层各层的物理性能参数如表 2 所示^[18-20]。由基体到表面,各层涂层的显微硬度、弹性模量逐渐增加,减小了陶瓷层与金属层之间力学性能的差异性,增加了涂层在基体上的弯曲和拉伸强度,相比于双层热障涂层,界面强度、断裂韧性

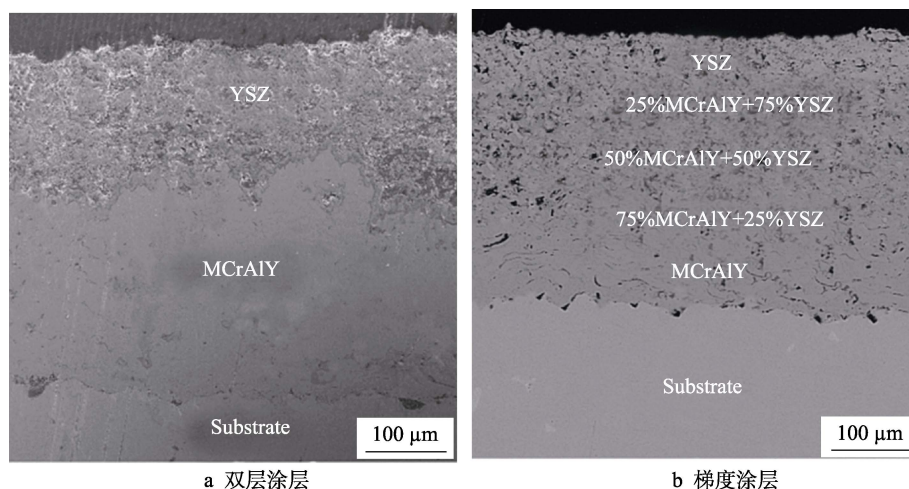


图 1 MCrAlY/YSZ 热障涂层截面 SEM 图^[11]

Fig.1 Section SEM diagram of MCrAlY/YSZ thermal barrier coating^[11]: (a) double coating, (b) gradient coating

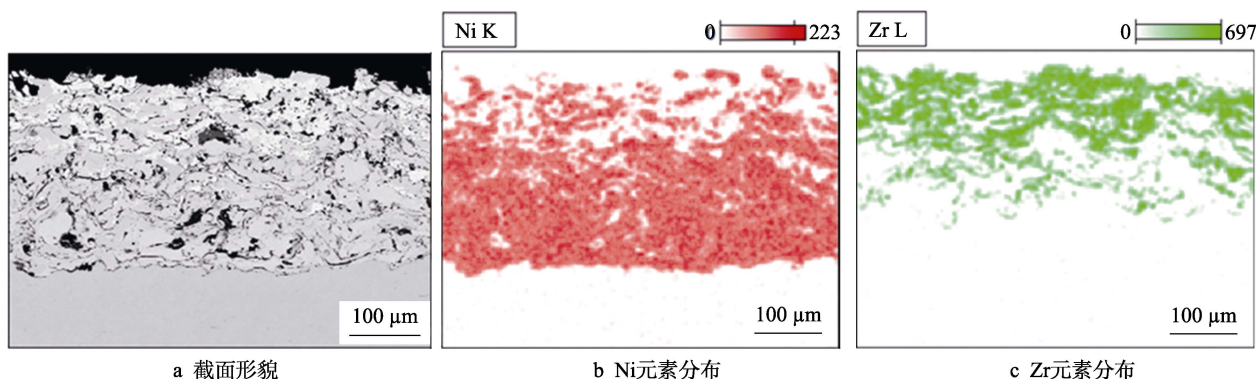


图 2 NiCoCrAlYHfSi/YSZ 梯度热障涂层元素分布^[12]

Fig.2 NiCoCrAlYHfSi/YSZ gradient thermal barrier coating^[12]: (a) SEM cross section morphologies, (b) Ni element distribution, (c) Zr element distribution

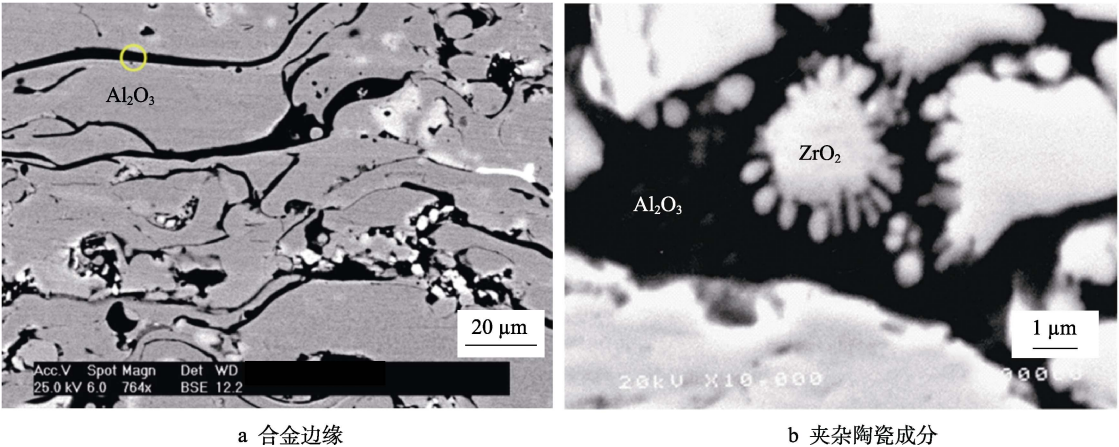


图 3 金属氧化物分布图^[16-17]
Fig.3 Metal oxide distribution^[16-17]: (a) alloy sheet edge, (b) mixed with ceramic components

表 2 NiCoCrAlY/ZrO₂ 梯度热障涂层各层的物理性能参数^[18-20]
Tab.2 Physical properties of NiCoCrAlY/ZrO₂ gradient thermal barrier coatings^[18-20]

Materials	Temperature/℃	Elastic modulus /($\times 10^9$ Pa)	Density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Coefficient of thermal expansion/($\times 10^{-6}$ K^{-1})	Thermal conductivity /($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Specific heat/($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$)
Ni substrate	25	207	8.88	14.4	90.5	461
	800	150		16.4	73.9	460
NiCoCrAlY	25	225	7.32	14	4.3	5.1
	1200	90		71	16.1	764
25% ZrO ₂	25	187	6.96	12	3.3	535
	1200	76		64	6.2	743
50% ZrO ₂	25	158	6.63	11	3.1	517
	1200	61		52	8.5	719
75% ZrO ₂	25	105	6.21	9.1	2.7	519
	1200	52		39.6	5.1	734
100% ZrO ₂	25	53	6.04	7.2	1.5	500
	1200	48		22	1.1	656

明显增强^[21-22]。各层热膨胀系数、热导率逐渐变化，明显降低了涂层的残余应力，且涂层内部没有明显界面，有效地提高了涂层的结合强度，保证了梯度涂层具有良好的热障性能和抗热循环寿命。五层 NiCoCrAlY/ZrO₂ 梯度热障涂层的结合强度是双层涂层的 2 倍，抗热循环寿命是双层涂层的 5 倍^[18]。在高温氧化中，梯度涂层的耐氧化性优于双层涂层^[19]。梯度涂层表面陶瓷层的厚度小，阻氧效果低于双层涂层，前期梯度涂层的氧化速率更快，随着氧化过程的进行，中间成分梯度变化区域易形成一层新的氧化物，氧化物与氧化锆的良好结合可防止涂层进一步氧化，并提高了涂层的致密性，从而延缓了梯度涂层的氧化^[23]。涂层氧化的活化能大小能够定量地反应涂层的氧化难易程度，活化能越大，氧化越难。通过详细的实验研究测得，CoNiCrAlY/YSZ 热障涂层随着氧化的进行，双层热障涂层的活化能由 167 kJ/mol 增加到 212 kJ/mol，梯

度热障涂层的活化能由 94 kJ/mol 增加到 419 kJ/mol^[24]。金属/陶瓷梯度热障涂层能够有效地解决陶瓷涂层与金属基体的性能差异问题，它优异的力学、抗热疲劳和抗高温氧化等性能突出其重要的研究价值，涂层的层数多、缺陷明显，使得涂层的残余应力分布复杂，对金属/陶瓷梯度热障涂层残余应力的有关研究至今仍是研究热点。

2 金属/陶瓷梯度热障涂层残余应力

残余应力对金属/陶瓷梯度热障涂层的结合强度、抗分层断裂能力、热疲劳寿命等性能有很大的影响，因此研究金属/陶瓷梯度热障涂层整体和各层残余应力的变化情况，对指导涂层制备、分析涂层性能改善的原因和失效模式具有重要意义。在金属/陶瓷梯度热障涂层的制备过程中，涂层的残余应力主要由

淬火应力和热失配应力两部分构成,随着陶瓷组分的增长,涂层残余应力的形式由淬火应力主导转变为热失配应力主导,残余应力在试样边缘存在明显的应力集中现象^[25]。由于金属/陶瓷梯度热障涂层内部缺陷多、成分分布复杂、性能影响变量多,实验测得的数据往往存在局部性,涂层的实际残余应力不能得到准确的测试。目前各层涂层残余应力的具体分布状态,多用有限元软件进行模拟分析。

涂层实际的成形方式并非一体成形,其内部仍存在多个界面,界面是涂层性能薄弱区域,因此需要对涂层表面和内部各层之间的界面进行重点分析。五层梯度涂层各层表面及界面残余应力沿涂层半径的分布如图 4^[26]所示,可以发现,残余应力在样品边缘具有明显的应力集中现象,由金属涂层到陶瓷涂层的界面径向应力由拉应力变为压应力,涂层表面的高径向应力会促进表面垂直裂纹的形成而导致涂层表面开裂。此外,陶瓷顶层表面的径向应力状态与其厚度有关,随着厚度的增加,表面径向应力由拉应力变为压应力,在制备过程中厚度越薄越容易发生表面开裂,同时当厚度达到一定程度时,能消除径向应力在边缘集中的现象^[27]。界面最大轴向压缩应力和拉伸应力分别出现在试样边缘的顶部/底层界面和基体/粘结层界

面附近,远离试样边缘,轴向应力迅速减小。界面的剪切应力以压缩应力为主,在粘结层与过渡区域界面处达到最大值。靠近界面和试样边缘的应力集中程度较大,较大的拉伸和压缩轴向应力,可能分别导致界面产生微裂纹和涂层的屈曲、分层开裂^[28]。

总厚度相同但层数不同的双层、三层、五层热障涂层的最大径向、轴向和剪切应力如图 5^[26]所示,表明有梯度过渡层的加入和层数的增加,减小了不同材料热膨胀系数的失配程度和涂层内部的温度梯度,能够显著地降低涂层整体的残余应力水平,但并没有改变残余应力的分布规律,三种涂层的最大残余应力的分布位置仍然一致,最大径向应力和最大轴向应力均在陶瓷层以下,最大剪切应力均在粘结层以上^[29]。涂层层数的增加能够改善涂层的抗热疲劳性能,但不能改变涂层的失效形式。此外,涂层冷却速率、基体厚度、涂层成分梯度和性质等因素,影响着金属/陶瓷梯度热障涂层残余应力的应力水平。涂层的冷却速率越大,涂层试样与环境的热对流系数越大,意味着更多的热量被散发到周围的环境中,传导到相邻层的热量越少,扁平粒子成形过程中的冷却速度变快,使得涂层径向应力变大,但涂层的剪切应力和轴向应力值变化不大^[20]。当成分梯度变化非常小或非常大时,

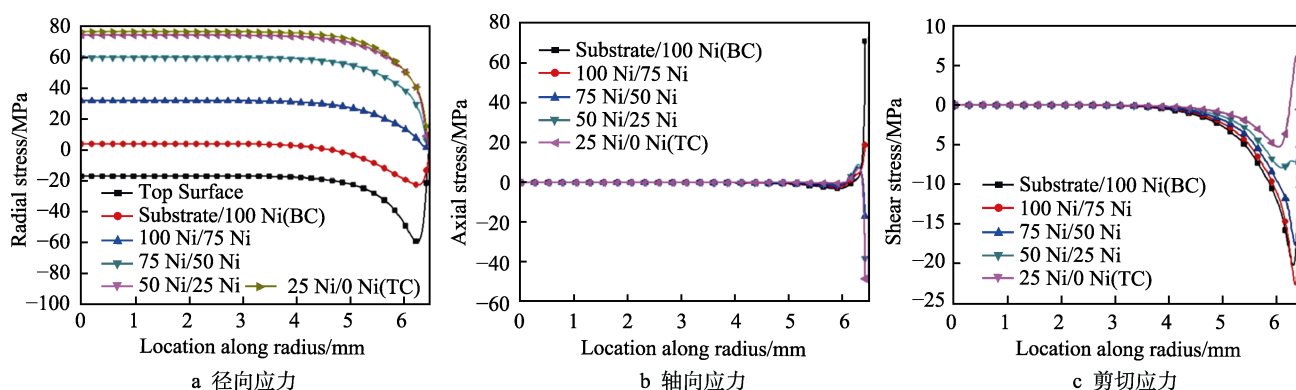


图 4 五层梯度热障涂层残余应力沿涂层半径分布图^[26]

Fig.4 Residual stress distribution along the coating radius of five layers of gradient thermal barrier coating^[26].
(a) radial stress, (b) axial stress, (c) shear stress

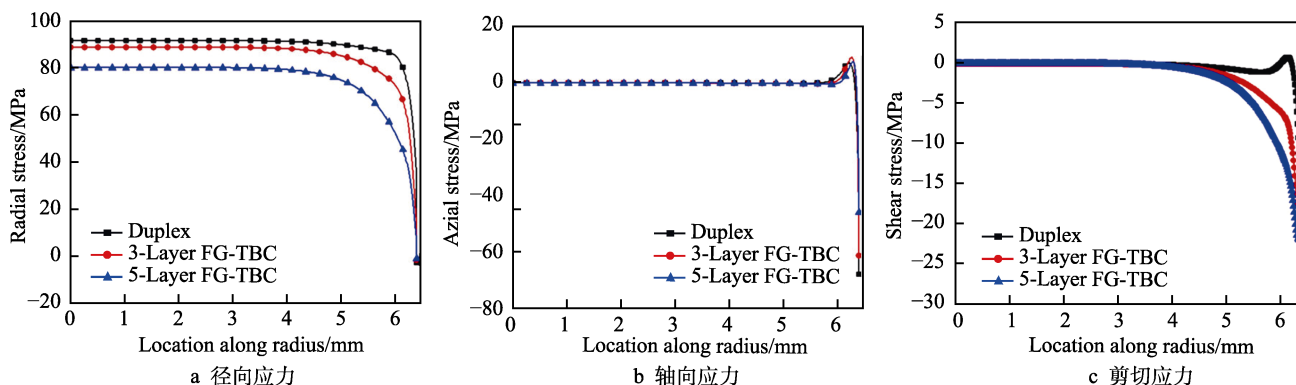


图 5 热障涂层最大残余应力沿涂层半径分布图^[26]

Fig.5 Distribution of the maximum residual stress of thermal barrier coating along the coating radius^[26].
(a) radial stress, (b) axial stress, (c) shear stress

富金属区和富陶瓷区的应力发生急剧变化。当成分线性分布时, 涂层内部的残余应力沿厚度方向缓慢增加, 相邻层间的应力不连续度显著减小; 涂层表面和富陶瓷区附近的应力随陶瓷材料弹性模量的增加而逐渐增大; 涂层表面残余应力的随基体厚度的增加而增大^[30]。而造成这些现象的本质原因, 鲜有报道。因此, 由于金属/陶瓷梯度热障涂层残余应力的重要性和其本身分布的复杂性, 导致影响因素众多, 在实际涂层设计过程中, 利用有限元软件根据具体情况对涂层残余应力先进行分析, 再依据分析结果进行具体的涂层设计变得十分重要。

金属/陶瓷梯度热障涂层界面和表面的残余应力一直是科研人员的研究热点和难点, 大多数模拟研究重点考虑了涂层表面和界面的整体分布状态, 对涂层实际状态进行了简化, 将涂层看作弹性固体, 残余应力由一定的温度冷却而来, 涂层在实际成形过程中产生的淬火应力(相对较小)和缺陷并未考虑, 这与涂层的实际并不一致, 虽然得出的理论值结果相似, 但为了模拟分析更具有说服力, 大量研究工作者对模拟模型进行了优化研究。在模拟分析中考虑涂层内部的微裂纹、塑性变形作为应力松弛机制和成形过程中的淬火应力, 可避免模拟瞬态分析过程中由仅考虑完全弹性行为带来的粘结层残余应力远大于陶瓷层的误差^[31]。残余应力随孔隙率的增大而减小, 当孔隙率较小时可忽略它的影响, 但金属/陶瓷梯度热障涂层中富含陶瓷成分区域的孔隙率较大, 考虑孔隙率的影响可以提高涂层残余应力的分析准确性^[32]。夹杂物颗粒附近存在应力集中, 均为拉应力且呈阶梯状分布, 由于夹杂物颗粒分布非常接近, 当应力足够大时, 在其附近可能引发微裂纹, 而后相互连接, 导致涂层分层失效。同时夹杂物的非均匀分布加剧了残余应力分布的非均匀性^[33]。涂层内部缺陷是涂层的固有特点, 缺陷的存在会影响涂层内部的连续性, 加剧了残余应力分布的复杂性, 在服役过程中更容易出现失效, 考虑缺陷对残余应力的影响机制具有重要的实际意义, 但金属/陶瓷梯度热障涂层多缺陷和多界面, 加大了模拟研究的难度, 目前在这方面还有待进一步研究。

3 金属/陶瓷梯度热障涂层的性能提升研究

梯度涂层独特的微观结构、优异的力学和热学性能, 使其具有十分重要的科研价值, 但梯度涂层的内部缺陷、涂层设计多变量影响着涂层性能。如何提高涂层性能, 目前科研人员的研究主要集中在三个方面: 一是优化涂层制备工艺, 二是改进喷涂技术, 三是改善涂层设计。

3.1 优化涂层制备工艺

等离子喷涂制备金属/陶瓷梯度热障涂层的关键

在于如何控制不同粉末的成分比使得涂层呈梯度变化。早期使用双枪或多枪口分别在同一位置沉积不同的粉末, 可单独调整各枪的工艺, 可得到不同粉末的最佳喷涂工艺参数。然而, 喷涂过程中等离子射流之间存在互相干扰, 以及喷涂条件改变产生的不同粒子间结合不牢和喷涂成本提高等问题^[34], 导致当前主要对单枪等离子喷涂设备的喷涂工艺进行优化研究。

单枪等离子喷涂常用的制备流程分为不同成分比的粉末混合和多次连续喷涂形成梯度涂层。粉末的混合常用机械合金法和等离子球化法^[35], 该方法工艺简单, 能够灵活地改变粉末混合比, 沉积不同梯度变化的涂层。通过优化球磨时间和转速, 使一些陶瓷粉末在球磨过程中被粉碎成硬的小块后, 压入韧性的微晶粉末中, 形成了金属粉末上覆着一层陶瓷的复合粉末, 减少了金属粉末在喷涂过程中的氧化。等离子球化后的复合粉末呈球形(适合于喷涂), 大小和成分分布均匀, 利于形成化学性质稳定、密度分布均匀的高质量梯度涂层。由于金属和陶瓷材料的熔点不同, 针对不同的成分比, 通过工艺优化获得各层涂层的最佳工艺参数。随着混合粉末内陶瓷含量的增多, 难熔成分增多, 众多研究表明可通过减少主气流量、增大次气流量和电流, 来提高等离子体射流温度, 促进混合粉末充分熔化^[15-16]; 通过提高主气气压、增大粒子飞行速度, 获得更加致密的涂层^[23,36]; 通过缩短喷涂距离, 实现陶瓷粉末的良好沉积^[11,14,26]; 通过适当减少送粉速率, 使得混合粉末得到充分加热^[26,37]。等离子喷涂制备金属/陶瓷梯度热障涂层的制备过程复杂, 单通过实验优化工艺参数就存在工作量大的问题, 喷涂过程的数值模拟对涂层制备具有实际的指导意义, 且成本低、操作方便, 将实验与模拟相结合是当今制备技术工艺优化的热门研究方向。利用数值模拟建立等离子体射流温度场, 通过分别研究等离子体的工作电流、主/次气体流量对等离子体射流温度场的影响, 可以提出更具体的喷涂工艺优化参数^[38]。全面模拟等离子喷涂制备金属/陶瓷梯度热障涂层的过程, 包括基本参数在喷嘴出口处的预测、三维等离子体射流与粒子之间的交互作用、金属和陶瓷粒子的温度和飞行轨迹、熔融粒子与基体之间的相互作用, 以及涂层的沉积过程。充分考虑等离子体射流中具有化学反应的湍流效应、粒子在基体上的分散状态以及梯度涂层的成分分布等各种复杂现象, 可以实现数值模拟分析结果与实际喷涂实验结果较好的吻合^[39], 为实验提供详细的优化指导。

3.2 改进喷涂技术

混合粉末内各组分的熔点差异大, 即使经过工艺优化, 仍存在陶瓷粉末半熔或未熔的现象, 使得涂层质量下降和合金粉末因过熔、严重氧化而失去增韧作用, 并且涂层并非一次成形, 而是多次分层喷涂, 使

得涂层内部仍会形成内界面,涂层在服役过程中发生应力集中导致层间开裂和剥落^[40]。双送粉器或多送粉器可将熔点不同的粉末分别输送到等离子射流不同的温度区域,其示意图如图6所示,通过改变不同送粉器的送粉速率,得到不同梯度变化的涂层,可有效地改善高熔点粉末“夹生”和低熔点粉末“过熔”的情况,解决因多次喷涂带来的涂层内界面、孔隙率等缺陷逐渐增加的导致涂层质量问题^[41-42]。采用双送粉器技术喷涂制备了连续金属/陶瓷梯度热障涂层,如图7所示,涂层结构致密,几乎没有裂纹。热冲击载荷实验表明,层状涂层组织整体致密化有利于能量释放,从而控制热冲击裂纹的扩展,涂层高韧性、力学性能和物理性能的连续梯度变化可以促进热应力降低,保证其具有良好的热冲击性能^[43]。但多送粉器喷涂技术存在工作量大、技术难点多的缺点,例如:针对金属、陶瓷粉末的熔点不同,需设计不同送粉倾斜角度的喷枪;金属、陶瓷粉末的沉积效率不同,并不能简单地通过改变送粉率来得到不同的成分比例,获得精确的成分梯度变化难。此外,采用低压等离子喷涂技术制备金属/陶瓷梯度热障涂层^[44],可通过控制腔室压力和粉末粒径,来降低涂层内部孔隙率,提高涂层密度,从而增加涂层的强度和导热系数,降低热循环过程中涂层表面温度和热应力,达到提升涂层抗热疲劳性能的目的。涂层后处理也是提升涂层质量和性能的一种重要方式,通过热等静压、回火等后处理

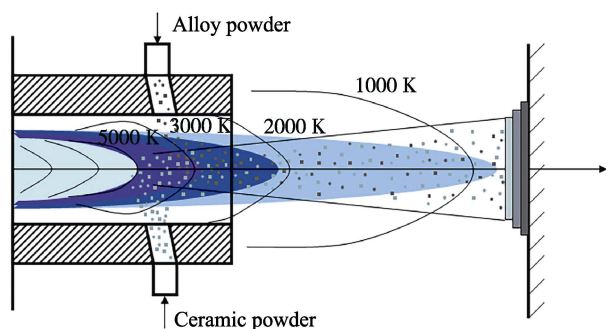


图6 双送粉器示意图

Fig.6 Schematic diagram of double powder feeder

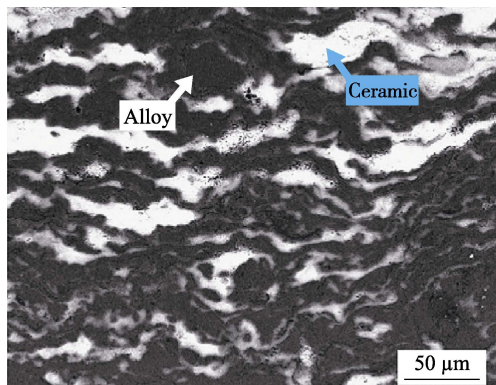


图7 连续金属/陶瓷梯度热障涂层^[43]

Fig.7 Continuous metal/ceramic gradient thermal barrier coating^[43]

方式^[45],能够促进涂层内部扩散行为,有效地改善了涂层微观结构,降低了涂层残余应力,提高了涂层的结合强度和抗疲劳性能。涂层内部缺陷是制约涂层性能的重要原因之一,对喷涂技术的改进有望获得质量高、性能优异的涂层,同时降低制备过程的复杂程度。

3.3 改善涂层设计

目前,金属/陶瓷梯度热障涂层中,陶瓷组分沿厚度方向的体积分布函数 $V(y)$ 主要依据的方程式如式(1)。其中 y 为涂层厚度, H 为涂层总厚度, p 为组分分布指数,该方程由 Wakashima 等人基于热应力缓和准则提出^[46]。改变幂函数指数 p ,即可得到不同渐变形式的梯度涂层,如图8所示,主要分为线性分布($p=1$)、凸型非线性分布($p<1$)、凹型非线性分布($p>1$)三种。成分分布不同对涂层性能的影响不同,凹型梯度涂层内金属含量最多、孔隙率最低,使得涂层层间相互作用更强,涂层结合强度最大。涂层成分呈线性分布,金属与陶瓷的热物理性能错配率最小,涂层剪切应力、温度和热流密度呈最优分布^[47],涂层残余应力降低更明显,其抗氧化性能、抗热震性能更强。在高温氧化实验过程中,可以观察到过渡层与粘结层之间形成氧化层,从而产生横向裂缝,裂纹的严重程度与喷涂过程中金属与陶瓷成分线性偏离程度成正比;热疲劳实验中,由于切向裂纹和横向裂纹的强烈相互作用,非线性涂层中的陶瓷涂层几乎被破坏,线性涂层中仅有一些切向微裂纹,陶瓷层依旧完整^[48],这可能是由于残余应力在富金属区和富陶瓷区的应力急剧变化程度与线性偏离程度成正比^[49]。因此,金属和陶瓷成分呈线性分布时,涂层具有突出的抗热震性能和抗氧化性能,更加适用于热障涂层。

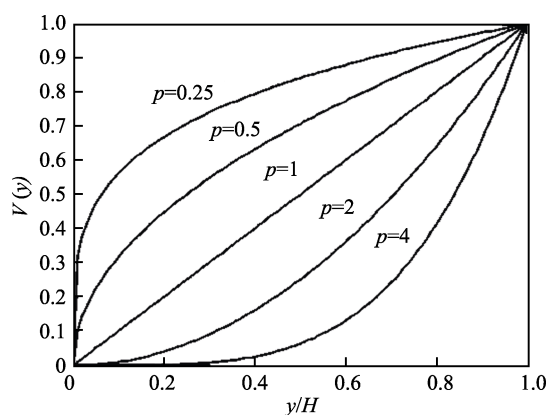


图8 不同 p 值下的二组元体积分布曲线^[46]

Fig.8 Volume distribution curves of the two components under different p values^[46]

$$V(y) = \left(\frac{y}{H} \right)^p \quad (1)$$

金属/陶瓷梯度热障涂层的层数越多,层间成分和微观结构的变化越小,能降低涂层残余应力,提高

涂层结合强度和涂层热疲劳过程中的裂缝萌生温度, 缩短了裂缝的最终长度, 提升了涂层的热疲劳性能^[50]。结合声发射检测技术和涂层截面微观形貌, 测试了梯度热障涂层在热冲击实验过程中涂层内部缺陷的变化状况, 结果表明五层涂层只有微裂纹萌生和相变, 三层涂层中发现了一些较大的宏观裂纹, 并检测到宏观裂纹扩展和分层的信号。但随着层数的增加, 涂层内部缺陷和内界面增多, 当层数增加到一定程度时, 涂层性能的提高并不明显^[51]。金属/陶瓷梯度热障涂层各层的厚度越厚, 有效导热系数越大, 阻氧扩散能力越强, 导致涂层的热障性能和抗氧化性能越好, 但涂层温度梯度增大, 使得残余应力增大, 减小了涂层的结合强度和抗热循环性能^[52]。涂层的最佳厚度由具体服役情况决定, Baluragi 等人^[53]利用有限元软件模拟返回运载火箭的热通量条件, 根据应力和断裂准则, 得到各层涂层的最佳厚度为 50 μm 。

涂层内部缺陷的存在使得涂层强度低于块体材料, 当应力达到一定值时, 涂层极易产生裂纹, 导致涂层失效。纤维增强材料在材料增韧领域得到了广泛应用, 在金属/陶瓷梯度热障涂层中加入纤维增强材料, 可通过纤维基体脱粘、裂纹变形和纤维断裂等机理, 起到增强涂层韧性、提升涂层寿命的作用。在 NiCoCrAlY/YSZ 梯度涂层内部引入 YSZ 短纤维材料, 与典型双层热障涂层相比, 其热循环寿命提高 60%^[54]。涂层内部致密程度不高, 氧化和腐蚀介质易进入涂层, 对涂层内部和基体造成氧化和腐蚀。在梯度涂层上再喷一层致密的陶瓷顶层, 能够对元素扩散起到阻碍作用, 可提升涂层的抗氧化性能和耐热腐蚀性能。在 NiCoCrAlY/YSZ 梯度涂层上再喷一层纳米和微米氧化铝顶层, 对比没有氧化铝顶层的梯度涂层的热腐蚀失效形式, 发现氧化铝顶层对熔盐的渗透起到了良好的障碍作用, 提高了涂层的耐热腐蚀性能, 结构更致密的纳米氧化铝顶层的性能提升更明显^[55]。

4 总结与展望

等离子喷涂制备金属/陶瓷梯度热障涂层的独特设计理念, 能够有效地解决热障涂层与金属基体物理性能不匹配的问题, 明显地提高涂层的结合强度, 降低涂层的残余应力, 改善涂层的力学和热学性能, 延长涂层的服役寿命。如果将梯度热障涂层应用于高温环境下的零件上, 将会对航天、航空、核电、化工、冶金等领域产生巨大意义。随着科学技术的不断发展, 其研究越来越深入, 但由于存在涂层设计变量多、检测难、制备过程复杂、实际成分变化不明确等问题, 对其研究仍然任重道远。因此笔者认为, 以下研究方向值得重点关注:

1) 优化模拟模型。一是喷涂过程模型, 由于金属与陶瓷粒子在喷涂过程中的飞行轨迹、粒子大小、熔化状态等因素的不同, 优化喷涂过程模型对改善喷

涂参数、了解梯度热障涂层的实际成形过程具有重大意义; 二是涂层模型, 实际涂层由多个扁平粒子堆积而成, 其内部含有微裂纹、气孔、夹杂物等缺陷, 涂层的残余应力由淬火应力、热失配应力等多因素构成, 现在涂层模型并未考虑全面。完善涂层模型对研究涂层残余应力、认识涂层失效形式、优化喷涂参数具有实际的指导意义。

2) 改进喷涂技术和创新涂层设计。喷涂设备由最初的多个喷枪设备发展到单个喷枪设备配有单送粉器或者多送粉器, 喷涂技术方面有了很大的突破, 但仍存在制备过程复杂等问题。涂层设计方面, 为了提高涂层性能, 研究了成分、厚度、层数对涂层性能的影响, 但没有从不同材料本身特性、涂层本身的固有特点(多次喷涂成形)等方面去考虑, 这方面需要加大实质性的研究, 提出创新性的结构设计, 才能给涂层性能带来质的飞跃。

3) 完善涂层成形机理的研究。目前对涂层的微观结构、力学性能和热学性能进行了大量的观察和测试, 但成形机理仍存在大量的研究空白, 机理的充分认识可以精确地指导涂层的制备和性能的改善, 因此完善机理方面的研究具有重要的学术和应用价值。

参考文献:

- [1] SAHITH M S, GIRIDHARA G, KUMAR R S. Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades—A review[J]. *Materials today: Proceedings*, 2018, 5(1): 2746-2751.
- [2] 张昊明, 李振军, 桑玮玮, 等. $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 功能梯度热障涂层的残余热应力[J]. *表面技术*, 2017, 9(9): 1-6. ZHANG Hao-ming, LI Zhen-jun, SANG Wei-wei, et al. Residual thermal stress of $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Surface technology*, 2017, 9(9): 1-6.
- [3] RAUF A, YU Q, JIN L, et al. Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying[J]. *Scripta materialia*, 2012, 66(2): 109-112.
- [4] ZHANG Y, XIE M, ZHOU F, et al. Low thermal conductivity in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore with a-site partially substituted with equimolar Yb_2O_3 and Er_2O_3 [J]. *Ceramics international*, 2014, 40(7): 9151-9157.
- [5] GUO L, GUO H, MA G, et al. Ruddlesden-popper structured $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, a highly anisotropic material for thermal barrier coatings[J]. *Ceramics international*, 2012, 38(5): 4345-4352.
- [6] GU Y W, KHOR K A, FU Y Q, et al. Functionally graded $\text{ZrO}_2\text{-NiCrAlY}$ coatings prepared by plasma spraying using pre-mixed, spheroidized powders[J]. *Surface and coatings technology*, 1997, 96(2/3): 305-312.
- [7] NAEBE M S K. Functionally graded materials: A review

- of fabrication and properties[J]. *Applied materials today*, 2016, 5: 223-245.
- [8] RAJAN T P D, PAI B C. Developments in processing of functionally gradient metals and metal-ceramic composites: A review[J]. *Acta metallurgica sinica (English letters)*, 2014, 27(5): 825-838.
- [9] MATĚJÍČEK J, NEVRLÁ B, VILÉMOVÁ M, et al. Overview of processing technologies for tungsten-steel composites and FGMS for fusion applications[J]. *Nukleonika*, 2015, 60(2): 267-273.
- [10] QIN J, CHEN G, DU Z M, et al. Study on performance of 8YSZ thick gradient TBC[J]. *Applied mechanics and materials*, 2014, 607: 43-46.
- [11] VAKILIFARD H, GHASEMI R, RAHIMPOUR M. Hot corrosion behaviour of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings in the presence of $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ molten salt[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 326: 238-246.
- [12] WANG H, MURALIDHARAN G, LEONARD D N, et al. Microstructural analysis and transport properties of thermally sprayed multiple-layer ceramic coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2018, 27(3): 371-378.
- [13] KHODDAMI A M, SABOUR A, HADAVI S M M. Microstructure formation in thermally-sprayed duplex and functionally graded NiCrAlY/yttria-stabilized zirconia coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(12): 6019-6024.
- [14] BAIG M N, KHALID F A. Deposition and characterization of plasma sprayed Ni_5Al /magnesia stabilized zirconia based functionally graded thermal barrier coating[J]. *IOP conference series: Materials science and engineering*, 2014, 60: 012053.
- [15] PAN C, XU X. Microstructural characteristics in plasma sprayed functionally graded $\text{ZrO}_2/\text{NiCrAl}$ coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2003, 162(2/3): 194-201.
- [16] RAVI S A, KAMACHI M U. Preparation of the plasma-sprayed graded thermal barrier coating by Co-injection of premixed powders through a single plasma torch[J]. *Surface engineering*, 2017, 34(10): 728-736.
- [17] KHOR K A, DONG Z L, W G Y. Influence of oxide mixtures on mechanical properties of plasma sprayed functionally graded coating[J]. *Thin solid films*, 2000, 368(1): 86-92.
- [18] KHOR K A, W G Y. Effects of residual stress on the performance of plasma sprayed functionally graded $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ coatings[J]. *Materials science and engineering A (Structural materials: Properties, microstructure and processing)*, 2000, 277(1/2): 64-76.
- [19] KHOR K A, W G Y. Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Thin solid films*, 2000, 372(1/2): 104-113.
- [20] ZHANG X C, XU B S, WANG H D, et al. Modeling of the residual stresses in plasma-spraying functionally graded $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ coatings using finite element method[J]. *Materials and design*, 2006, 27(4): 308-315.
- [21] ZHOU Y C, TONOMORI T, YOSHIDA A, et al. Fracture characteristics of thermal barrier coatings after tensile and bending tests[J]. *Surface and coatings technology*, 2002, 157(2/3): 118-127.
- [22] HE X, SONG P, YU X, et al. Evolution of cracks within an Al_2O_3 -40 wt% $\text{TiO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ gradient coating[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(17): 20798-20807.
- [23] DEMIRKIRAN A S, CELIK E, YARGAN M, et al. Oxidation behaviour of functionally gradient coatings including different composition of cermets[J]. *Surface and coatings technology*, 2001, 142-144: 551-556.
- [24] NATH S, MANNA I, JYOTSNA D M. Compositionally graded thermal barrier coating by hybrid thermal spraying route and its non-isothermal oxidation behavior[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2013, 22(6): 901-917.
- [25] KESLER O, MATEJICEK J, SAMPATH S, et al. Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings[J]. *Materials science and engineering A (structural materials: Properties, microstructure and processing)*, 1998, 257(2): 215-224.
- [26] BAIG M N, KHALID F A, KHAN F N, et al. Properties and residual stress distribution of plasma sprayed magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics international*, 2014, 40(3): 4853-4868.
- [27] CHOI K H, KIM H, PARK C H, et al. High-temperature thermo-mechanical behavior of functionally graded materials produced by plasma sprayed coating: Experimental and modeling results[J]. *Metals and materials international*, 2016, 22(5): 817-824.
- [28] REINOSO J, PAGGI M, ROLFES R. A computational framework for the interplay between delamination and wrinkling in functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Computational materials science*, 2016, 116: 82-95.
- [29] ABIR B, DAVID M. Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Mechanics of materials*, 2019, 129: 50-56.
- [30] JI J P, HU R X, HUA L S. Influence of substrate conditions on thermal-shocking property of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiCoCrAlY}$ graded thermal barrier coatings[J]. *Advanced materials research*, 2012, 557-559: 1764-1767.
- [31] WIDJAJA S, LIMARGA A M, YIP T H. Modeling of residual stresses in a plasma-sprayed zirconia/alumina functionally graded-thermal barrier coating[J]. *Thin solid films*, 2003, 434(1-2): 216-227.
- [32] POLAT A, SARIKAYA O E C. Effects of porosity on thermal loadings of functionally graded $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{nicocrally}$ coatings[J]. *Materials and design*, 2002, 23(7): 641-644.
- [33] JI J, ZHOU J, PANG X, et al. The microstructure model on the residual stress distribution of metal-ceramic coating[J]. *Computational materials science*, 2014, 85: 332-339.
- [34] 张幸红, 韩杰才, 董世运, 等. 梯度功能材料制备技术及其发展趋势[J]. *宇航材料工艺*, 1999, 29(2): 1-5.
- ZHANG Xing-hong, HAN Jie-cai, DONG Shi-yun, et al.

- Preparing techniques and developing tendency of functionally gradient materials[J]. *Aerospace materials technology*, 1999, 29(2): 1-5.
- [35] KHOR K A D Z L, GU Y W. Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Materials letters*, 1999, 38(6): 437-444.
- [36] DEMIRKIRAN A S, AVCI E. Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma-spray technique[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 116-119: 292-295.
- [37] LIMARGA A M, WIDJAJA S, YIP T H. Mechanical properties and oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 197(1): 93-102.
- [38] MA Z, ZHOU F J, CAO S H, et al. Splat formation of plasma sprayed functionally graded YSZ/nicrcoaly thermal barrier coatings[J]. *Key engineering materials*, 2008, 368-372: 1862-1865.
- [39] WANG F C, FAN Q B, WANG L, et al. Full-scale numerical simulation of plasma-sprayed functionally gradient materials[J]. *Advanced materials research*, 2009, 75: 1-6.
- [40] 韩志海, 王海军, 徐滨士, 等. 超音速等离子喷涂制备梯度功能热障涂层的特点[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006(z1): 51-56.
- HAN Zhi-hai, WANG Hai-jun, XU Bin-shi, et al. Characteristics of functionally graded thermal barrier coatings deposited by supersonic plasma sprayed[J]. *Nonferrous metals (smelting part)*, 2006(z1): 51-56.
- [41] HAN Z, XU B, WANG H, et al. A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ graded thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(9-11): 5253-5256.
- [42] CARPIO P, RAYÓN E, SALVADOR M D, et al. Mechanical properties of double-layer and graded composite coatings of YSZ obtained by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2016, 25(4): 778-787.
- [43] HAN Z H, WANG H J, ZHOU S K, et al. Thermal shock behavior of nano-structured functionally graded thermal barrier coatings deposited by supersonic plasma spray[J]. *Key engineering materials*, 2007, 336-338: 2624-2627.
- [44] HAMATANI H, SHIMODA N, KITAGUCHI S. Effect of the composition profile and density of IPPS sprayed functionally graded coating on the thermal shock resistance[J]. *Science and technology of advanced materials*, 2003, 4(2): 197-203.
- [45] DONG Z L, K K A, GU Y W. Microstructure formation in plasma-sprayed functionally graded nicocraly/yttria-stabilized zirconia coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 114(2/3): 181-186.
- [46] 程西云, 何俊, 王如团. 梯度涂层结构设计制备及应用研究现状[J]. *润滑与密封*, 2010, 35(11): 111-114.
- CHENG Xi-yun, HE Jun, WANG Ru-tuan. The structure design of function graded material coating and its application development[J]. *Lubrication and sealing*, 2010, 35(11): 111-114.
- [47] SADOWSKI T, PIETRAS D. Heat transfer process in jet turbine blade with functionally graded thermal barrier coating[J]. *Solid state phenomena*, 2016, 254: 170-175.
- [48] SONG Y S, LEE I G, LEE D Y, et al. High-temperature properties of plasma-sprayed coatings of YSZ/NiCrAlY on inconel substrate[J]. *Materials science and engineering A (structural materials: Properties, microstructure and processing)*, 2002, 332(1/2): 129-133.
- [49] ZHANG X C, XU B S, WANG H D, et al. Application of functionally graded interlayer on reducing the residual stress discontinuities at interfaces within a plasma-sprayed thermal barrier coating[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(9/11): 5716-5719.
- [50] KOKINI K, DEJONGE J, RANGARAJ S, et al. Thermal shock of functionally graded thermal barrier coatings with similar thermal resistance[J]. *Surface and coatings technology*, 2002, 154(2/3): 223-231.
- [51] FU L, KHOR K A, NG H W, et al. Non-destructive evaluation of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2000, 130(2/3): 233-239.
- [52] XIONG H P, KAWASAKI A, KANG Y S, et al. Experimental study on heat insulation performance of functionally graded metal/ceramic coatings and their fracture behavior at high surface temperatures[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 194(2/3): 203-214.
- [53] BALURAGI H, GUPTA R K, SINHA P P, et al. Development of functionally graded coating material for metallic thermal protection system of reusable launch vehicle[J]. *Transactions of the Indian institute of metals*, 2011, 64(4/5): 471-481.
- [54] WANG C, CUI X, JIN G, et al. Ceramic fibers reinforced functionally graded thermal barrier coatings[J]. *Advanced engineering materials*, 2017, 19(8): 1700149.
- [55] PAKSERESHT A H, JAVADI A H, GHASALI E, et al. Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings with graded intermediate layer and double ceramic top layer[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 288: 36-45.