

H₂ 对等离子喷涂—物理气相沉积射流 及涂层结构性能影响研究进展

徐静^{1,2}, 毛杰², 梁兴华¹, 邓子谦², 邓春明², 邓畅光², 刘敏²

(1.广西科技大学, 广西 柳州 545006; 2.广东省科学院新材料研究所 a.现代材料表面工程技术
国家工程实验室 b.广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

摘要: 首先介绍了目前现有的等离子射流检测方法, 着重综述了 PS-PVD 等离子射流非接触式检测手段—光谱诊断 (OES) 技术及其计算方法, 以及通过此手段检测 H₂ 对射流特性的影响。其次, 从 H₂ 对涂层物相、组织结构相和热导率的影响出发, 介绍了现阶段国内外 H₂ 工艺参数对于涂层微观形貌结构影响的研究现状。基于此, 通过涂层抗粒子冲蚀能力和抗钙镁铝硅酸盐 (CMAS) 腐蚀能力对涂层的力学性能和热防护性能差异进行了总结与评价。最后展望了今后 PS-PVD 制备热障涂层技术兼顾力学性能与热防护性能的发展可能性。

关键词: 热障涂层; PS-PVD 技术; 光谱诊断; 微观结构; 粒子冲蚀; 抗熔盐腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0063-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.006

Jet and Coating Structure Properties Deposition of H₂ on Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition

XU Jing^{1,2}, MAO Jie², LIANG Xing-hua¹, DENG Zi-qian²,
DENG Chun-ming², DENG Chang-guang², LIU Min²

(1. Guangxi University of Technology, Guangxi Liuzhou 545006, China; 2. a. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, b. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

ABSTRACT: In this paper, the existing plasma jet detection methods are introduced firstly, and the non-contact detection method of PS-PVD jet that spectral diagnostic technique and its calculation method are emphatically reviewed. Secondly, based

收稿日期: 2021-06-01; 修订日期: 2021-11-03

Received: 2021-06-01; Revised: 2021-11-03

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); 广东省自然科学基金 (2020B1515020036); 广东特支团队研发项目 (2019BT02C629); 广州市重点领域研发项目 (202007020008)

Fund: R & D Program in Key Fields of Guangdong Province (2019B010936001); National Science and Technology Major Project (2017-VI-0010-0081); Natural Science Foundation of Guangdong Province (2020B1515020036); Guangdong Special Support Program (2019BT02C629) and Science and Technology Project of Guangzhou (202007020008)

作者简介: 徐静 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高温功能涂层。

Biography: XU Jing (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: high temperature functional coating.

通讯作者: 毛杰 (1979—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高温功能涂层。

Corresponding author: MAO Jie (1979-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: high temperature functional coating.

通讯作者: 梁兴华 (1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高温热障涂层及新能源材料。

Corresponding author: LIANG Xing-hua (1973-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: thermal barrier coating and new energy materials.

引文格式: 徐静, 毛杰, 梁兴华, 等. H₂ 对等离子喷涂—物理气相沉积射流及涂层结构性能影响研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 63-76.

XU Jing, MAO Jie, LIANG Xing-hua, et al. Jet and Coating Structure Properties Deposition of H₂ on Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 63-76.

on the influence of H_2 on the phase, microstructure phase and thermal conductivity of the coating, the research status of the influence of H_2 process parameters on the microstructure of the coating at home and abroad is introduced, and the differences between mechanical properties and thermal protection properties of the coating are summarized and evaluated from the particle erosion resistance and the corrosion resistance of the coating to calcium magnesium aluminum silicate (CMAS). Finally, the possibility of combining mechanical properties with thermal protection properties of PS-PVD thermal barrier coatings in the future is prospected.

KEY WORDS: thermal barrier coating; plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD); microstructure; particle erosion; resistance to molten salt corrosion

航空发动机和燃气轮机的热端部件长期服役于高热负荷、高机械负荷环境下,为了保障其热效率以及运转稳定性,必须具备优异的耐高温能力。采用热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBC)技术能够有效地提高热端部件的服役温度,并延长热端部件的使用寿命^[1]。热障涂层一般由复杂的多层结构组成,包括耐腐蚀、耐氧化的金属粘结层和隔热性能良好的陶瓷层^[2]。发动机热端部件的服役温度每提高 100 °C,发动机的推重比将提高 10%左右^[3,4]。据研究,使用热障涂层后的部件,基体温度可降低 100~300 °C,可有效提高热端部件的服役性能及循环寿命。因此,热障涂层在航空航天、海洋舰艇、电力等诸多领域内被广泛使用^[5-6]。

目前热障涂层制备技术主要有大气等离子喷涂(Atmosphere Plasma Spray, APS)和电子束-物理气相沉积(Electron Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD)^[7]。APS 制备热障涂层过程中,产生的等离子射流温度极高(焰心温度可达 10 000 °C)^[8],可达多数喷涂粉末熔点,使粉末多以液相为主、局部气相存在,喷涂过程中沉积速率高,制备出的涂层具有良好隔热性能,热循环寿命低^[9]。EB-PVD 制备在喷涂中沉积效率低,但具有优于 APS 的热导性和热循环寿命^[10]。等离子喷涂-物理气相沉积(Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, PS-PVD)技术是一种新型的等离子喷涂技术,兼顾了 APS 和 EB-PVD 的优势^[11-12],使用 PS-PVD 可以制备出先进柱状结构的涂层,涂层显示出良好的热循环寿命、耐蚀性、抗热震等优异性能,逐渐受到国内外研究者关注^[13-15]。

PS-PVD 技术利用惰性气体离化产生等离子,电子与离子复合时,释放出的能量加热气体/粉末混合物,将粉末加热到熔融、半熔融或者是气化状态,通过等离子射流将材料加速、喷射到基体表面,沉积成具有独特羽毛柱状结构的热障涂层。一般来说,常用惰性等离子气体主要有 Ar、Ar/ H_2 、Ar/He 等,Ar 拥有较高的焓值,He 对射流能量有较好的聚集作用,因此 Ar/He 是目前等离子喷涂过程中所广泛使用的气体。 H_2 作为一种有独特理化性质的气体,在较低温度下即可发生电离,同时可以改变射流的宽度和温度,常被用来作为辅助气体改善等离子喷涂效果。在

喷涂过程中,考虑到等离子射流温度极高,目前对等离子射流特性检测最为合理的检测手段是光谱诊断(OES)技术,可实现对射流特性的无损检测,通过相应计算可获得射流内粉末颗粒的气化程度、射流焓值及轴向和径向射流组分,对探究等离子射流特性与涂层沉积机制、微区结构及性能关系至关重要。

本文从不同 H_2 含量下 PS-PVD 射流特性变化出发,阐述等离子射流特性的改变对涂层的组织结构相、力学性能、抗钙镁铝硅酸盐(CMAS)腐蚀能力的影响。将射流无损检测技术和涂层表征技术手段与现有文献研究基础相结合,阐述 H_2 含量对等离子射流特性及涂层沉积的影响,结合涂层的组织结构相及性能对 PS-PVD 工艺可用性提出建议,并介绍了 H_2 通入对 PS-PVD 制备涂层过程中射流及涂层的影响。最后,对 PS-PVD 制备功能涂层的可能性进行了展望。

1 PS-PVD 等离子射流特性检测

一般来说,等离子体主要由自由电子、离子、中性粒子构成,各粒子组分在绝对环境中存在一定的热力学平衡,PS-PVD 等离子体电子温度可达 6 000 K 以上,使整个射流系统温度达到 3 000 K 以上,能够很好地使喷涂粉末达到气化状态^[16]。 H_2 由于其独特的理化性质,在添加至等离子射流中时会发生电离、解离现象。该过程能够产生能量的释放及消耗,继而改变喷枪内电弧状态、喷嘴进出口截面温度、等离子气体放电半径,最终改变等离子射流特性。因此, H_2 对喷涂粉末的理化状态以及沉积效率有着极大影响。现阶段,国内外相关 H_2 改变涂层结构及性能的研究主要从 H_2 的加入对等离子射流温度的改变这一角度出发,从宏观和微观 2 个角度进行分析。在宏观角度,随着载气中 H_2 含量的增加,等离子射流亮度逐渐增加,射流在三维空间的体积出现了明显的膨胀现象;在微观角度, H_2 在形成物质第四态的过程中,由于电离现象的存在,需要吸收大量的热量,等离子射流相较于常规 Ar/He 参数下等离子射流的温度明显降低。基于 H_2 作为工艺参数变量的基础,本节主要介绍等离子射流特性的检测手段及其计算方法。

1.1 等离子射流检测方法

PS-PVD 技术, 喷枪内电极放电产生的高能量使得惰性气体离子化, 电子与离子复合时, 释放出的能量使纳米团聚粉末气化。在多数情况下, 纳米团聚的粉末进入到喷枪的喷嘴内, 由于粉末原料以极快的速度进入等离子射流, 因此粉末并不能完全气化, 分散为粒径不同的纳米团聚初级粒子, 其粒径尺寸主要在亚微米级。同时, 由于气化不充分的原因, 可能会存在几微米大的团簇粒子, 气化后的气相原子主要分布于等离子射流的中心位置。因此, PS-PVD 是一种以气相沉积为主、多相沉积共存的一种热障涂层制备技术。等离子射流特性(惰性气体的离子化程度、射流成分、粒子速度、粒子温度等)将直接影响 TBC 的柱状结构的沉积过程。为进一步探究涂层工艺参数的调控, 加深对沉积机制的理解, 必须对等离子射流特性进行探究。

现阶段, 应用于等离子射流的诊断技术主要包括等离子影像法、探针法^[17-20]、光谱分析法^[21-23]、微波法^[24]、激光法^[25-26]、粒子束法、X 射线法^[27-28]等。由于 PS-PVD 喷涂环境为超低压, 等离子射流中粒子的平均自由行程大于静电探针的尺寸, 电子密度和温度的测量极易出现偏差。同时, 等离子射流温度极高, 长时间的高温环境会造成热焓探针稳定性及寿命下降^[29]。

光学发射光谱 (Optical Emission Spectroscopy,

OES) 技术是一种非接触式诊断技术, 通过发射光谱仪测量元素的气态原子或离子激发后所发射的特征谱线, 根据谱线波长和强度判断等离子射流中粒子的状态、组成和含量, 然后通过 Boltzmann 图谱法线性拟合得到斜率, 斜率的负倒数即为电子温度, 同时根据现有研究基础中的经验公式可计算出射流中的电子密度^[30-31]。一方面, 可在低压环境下获取准确的等离子射流特性数据, 不会出现污染问题; 另一方面, 也可避免因高温接触所带来的探头失效问题, 现已广泛应用于 PS-PVD 热障涂层制备过程中等离子射流状态的监控^[32]。

1.2 PS-PVD 射流在线检测

Zhang 等^[33]在研究等离子体射流特性对 YSZ 粉末加热和蒸发行为的影响过程中, 使用发射光谱仪对 PS-PVD 等离子射流特性进行了在线检测, 得到气体组分为 35Ar/60He 的等离子体光谱, 如图 1 所示。图 1a 为未注入粉末的等离子体气体光谱, 可以清楚地看到 Ar 和 He 的光谱线。图 1b—d 为不同阴极使用寿命下喷粉等离子体射流谱图, 可观察到一些光谱线集中在 350~500 nm 的波长之间。根据光谱数据库, 可以区分出 Zr 和 Y 的谱线, 说明 YSZ 粉末已经蒸发。光谱线的发射强度可以反映蒸发量, 在 3 种喷涂参数下, YSZ 发射强度基本相同, 说明阴极损耗对粉末蒸发的宏观影响不大。

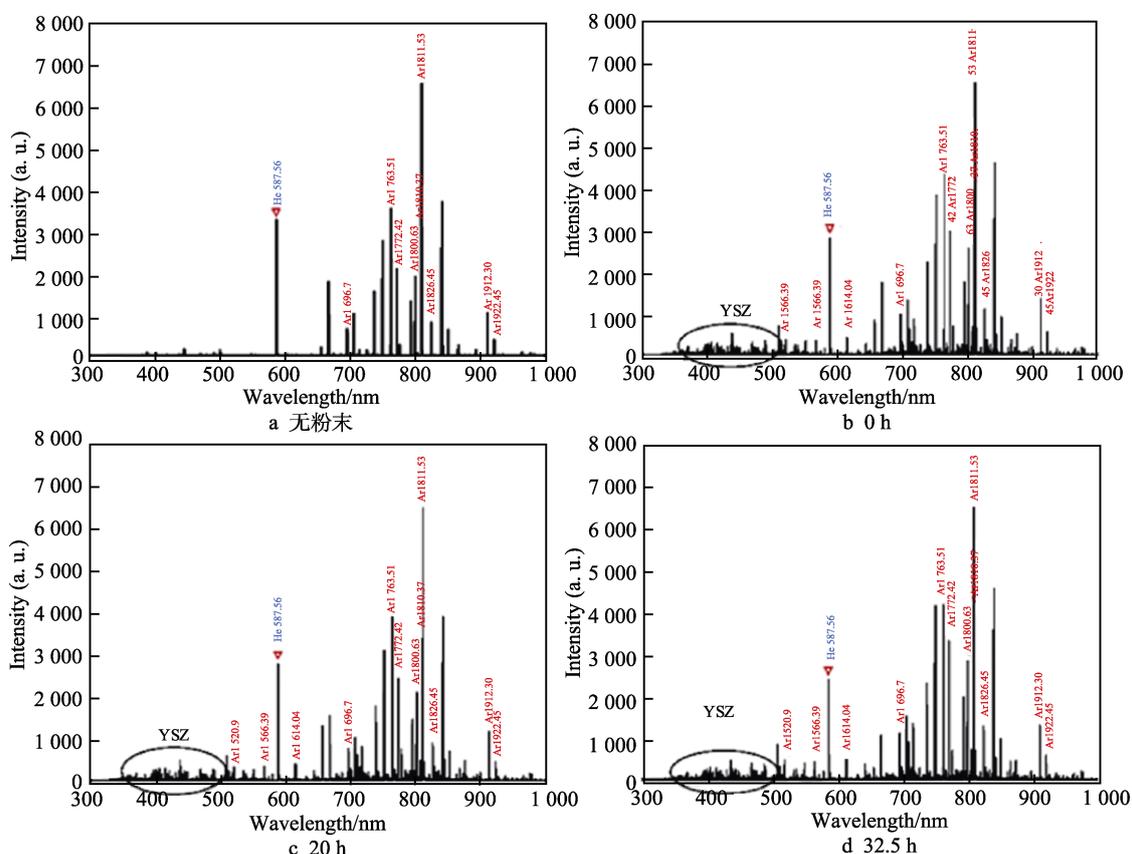


图 1 等离子射流在 1 000 mm 处的光谱^[33]

Fig.1 OES spectra of the plasma jet at 1 000 mm^[33]: a) without powder; b) 0 h; c) 20 h; d) 32.5 h

邓子谦等^[34]基于 OES 技术定性表述了 YSZ 粉末气相浓度随喷距的变化,得到了不同喷距下 Zr 峰强度,如图 2 所示。由于 PS-PVD 工艺喷枪口及其附近能量最集中,从图 2 中可以看出,Zr 强度在 350 mm 处最高,这时射流温度最高,粉末气相浓度最高。随着喷距的增大,Zr 峰强度不断降低,初始 Zr 峰急速下降,是由于射流在前端膨胀造成了温度梯度和气相梯度变化较大。同时,随着喷距变化,射流温度也在不断变化。当射流温度降低不足以维持 YSZ 粉末处于高浓度气相,气相粒子开始凝结。当脱离高黏度 He 的束缚后,气相粒子在射流的径向上分布更广,这也是造成 Zr 峰强度不断下降的主要原因。

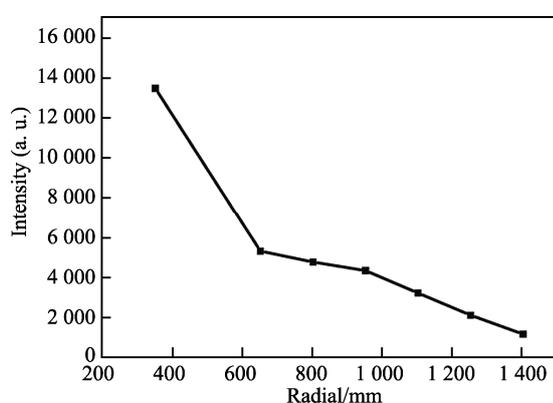


图 2 不同轴向上的光谱诊断
(Zr 的波长为 360.1 nm)^[34]

Fig.2 OES diagnostic in different stand-off distances
(the wavelength of Zr is 360.1 nm)^[34]

当 H_2 作为辅助气体应用于 PS-PVD 热障涂层制备中,使用 OES 技术对等离子射流的在线检测可以获得等离子射流焓值、粉末气化等变化情况。Mauer 等^[35]在对等离子体成分分布进行检测中,得到了等离子射流宏观照片,如图 3 所示。无论有无 YSZ 粉末的送入,射流宽度与 H_2 通入量均呈现正相关关系, H_2 的通入也会使得射流明暗程度发生变化。试验中,利用了光谱仪 Spectrelle 20000 (GWU-Lasertechnik Vertriebsges. mbH, Erfstadt, Germany) 对等离子体进行了表征,得到了发射光谱法获得 1 m 喷射距离内等离子体射流的特定线发射截面强度,如图 4 所示。在径向方向, H_2 的加入直接改变了 He、Ar 分布状态。在图 4b、d 中,直接模拟了通入 YSZ 粉末后等离子射流的成分组成,可以明显看出, H_2 的通入除改变了等离子体的径向分布外,还会改变 YSZ 粉末原料的径向分布,这将对 YSZ 的传送、气化处理都会产生影响。

在针对等离子体组分的研究时,往往借助热力学方程,将等离子体气体看作是理想状态下的气体,使用相关的计算代码可得到关于等离子体密度、比焓(未指定)、比熵、摩尔质量、等熵指数、比热和声速以

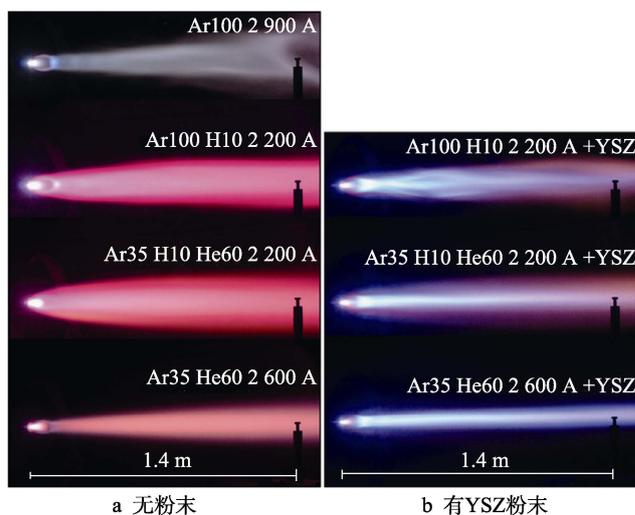


图 3 使用不同气体成分的 PS-PVD 等离子体射流照片^[35]

Fig.3 Photographs of PS-PVD plasma jets using different gas compositions^[35].

a) without powder; b) with YSZ powder

及等离子体气体混合物成分的摩尔分数等物理量参数。通常来说,由于等离子射流离开喷嘴瞬间,压力远大于真空室的压力,射流会迅速膨胀至等离子体的射流边缘。反射后,射流进行压缩。再次膨胀后,等离子射流的压力趋于真空室的压力,射流压力平稳,形成稳定的射流,等离子射流在宏观呈现膨胀区-收缩区-再膨胀区。同时,真空室内的压力压低,空气稀薄,使得整个真空室内的热导率较低。等离子射流在这种环境下,与真空室以及外界的热量交换减少,温度及能量变化较小,对喷涂粒子的状态影响较小。

Mauer^[36]在研究等离子体对射流影响研究中,对等离子体气体作出如下假设:等离子体气体满足理想状态下的气体动力学方程;计算气体组分时,等离子体气体的充入与离化处于一种动态平衡中;等离子体单位下理化参数相同无差异。在该假设的前提下,使用 CEA2 代码^[37]寻找到最小吉布斯自由能下的化学平衡条件。为了计算等离子体内部的气体动力学,将等离子喷涂设备的真空舱假设为个大型的等离子体气体储层,在给定的压力和比焓下,具有特定的成分,须调整以达到实际等离子体气体通过喷枪喷嘴的流量,其结果为净焓值,净焓值由喷枪输入功率减去进入冷却水的耗散能而得。根据一维连续性假设、能量方程、动量方程、绝热等熵及膨胀等熵等假设基础,计算出等喷枪喷嘴喉部、喷嘴出口出以及等离子射流中的气体的成分参数,如图 5 所示。对比 H_2 通入量 0、10 L/min 2 种工艺参数,没有发现 H_2 分子, H_2 仍然以游离状态存在,可见 H_2 通入量的多少并不会影响其电离程度。

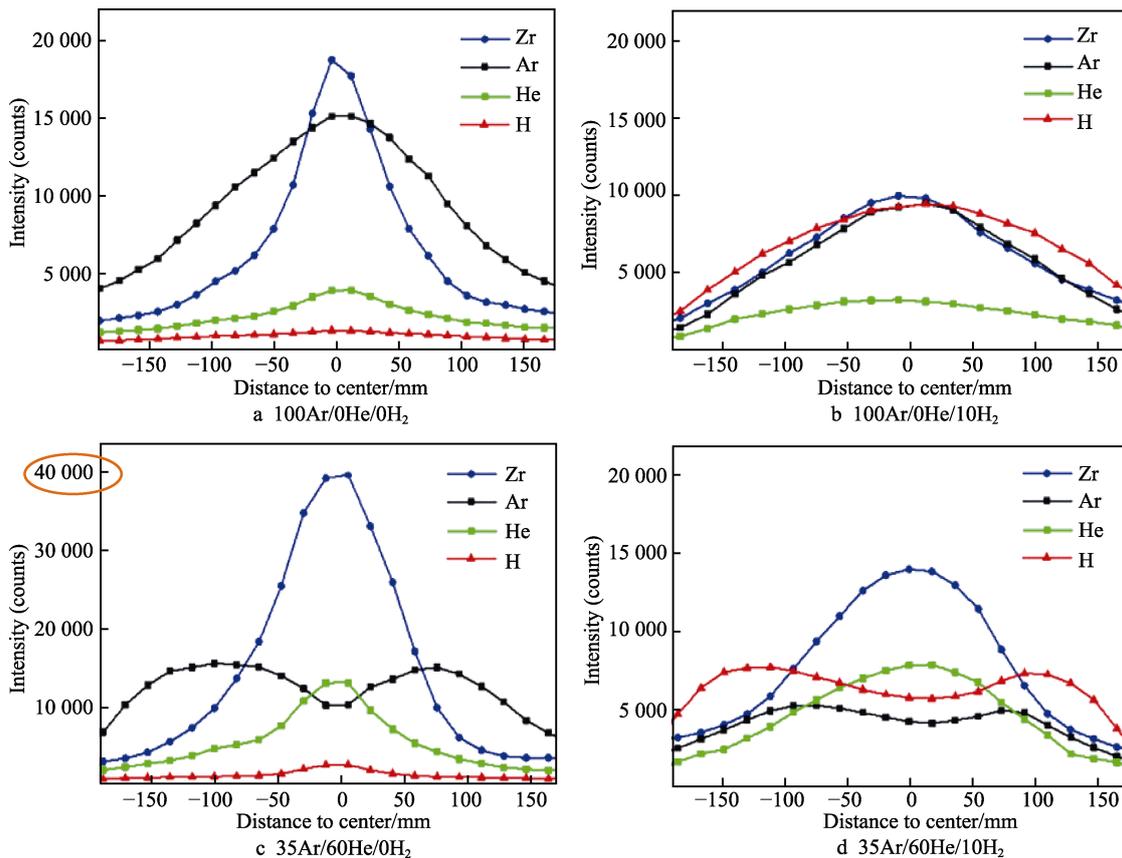


图 4 等离子体射流在 1 m 喷射距离内特定线发射的径向^[35]

Fig.4 Radial cross sections of specific line emissions through the plasma jet in 1 m spray distance obtained^[35]

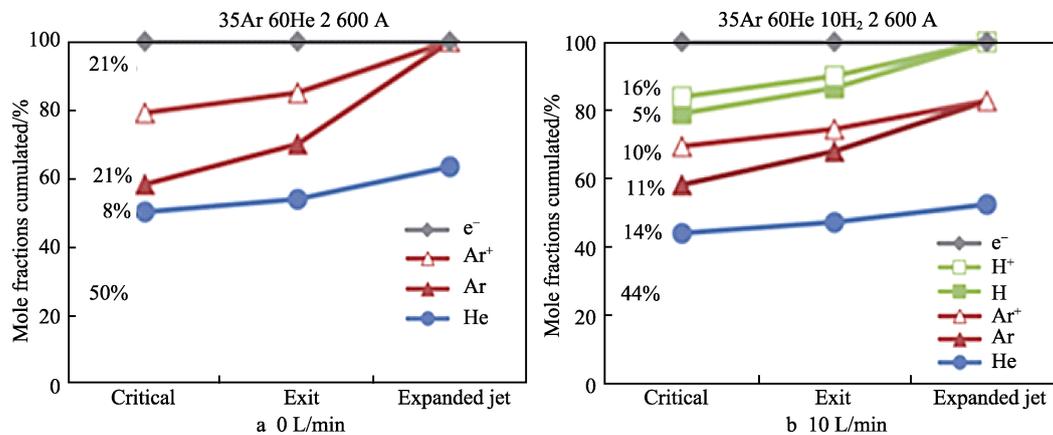


图 5 对于不同的等离子体参数计算的等离子体成分^[36]

Fig.5 Calculated plasma composition for the investigated plasma parameters^[36]

1.3 PS-PVD 射流特性的计算

1.3.1 电子密度与电子温度的计算

对于等离子射流状况的检测,一般利用 Abel 反演方法,通过 OES 技术测量得到射流强度二维投影,进行反褶积,重建等离子体温度,获得等离子体射流中心特征。Chen 等^[38]基于 OES 技术检测了电子密度与等离子体温度,结果如图 6、图 7 所示。定义 Y 轴为射流径向方向、Z 轴为射流方向。由图 6 可以看出,射流电子密度在轴向方向上没有变化,在径向方向距

射流中心 30 mm 时,由于光谱的强度较低,无法计算准确的电子密度;距射流中心距离大于 30 mm 时,可以发现电子数密度随着喷射距离的增加或从射流中心发散而减小。等离子体的温度是在激发态的基础上确定的,即电子温度,因为局部热平衡已经实现,等离子体温度应是等离子体射流中心热区施加的平均温度。从图 7a 可以看出,在 80~350 mm,射流中心的等离子体温度沿轴方向逐渐降低。从图 7b、c 中还可以看出,离轴位置较近时,等离子体温度沿轴向的变化与中心位置相似。

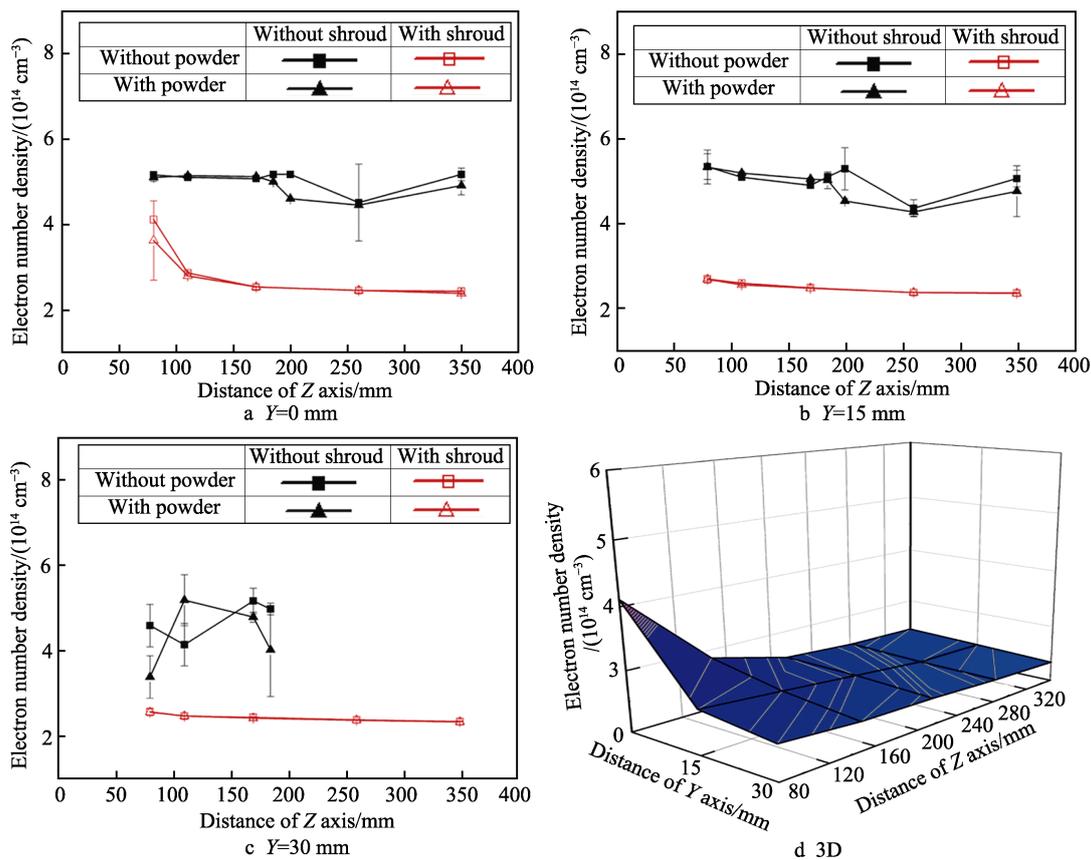


图6 电子密度分布^[38]

Fig.6 Distribution of electron number density^[38]

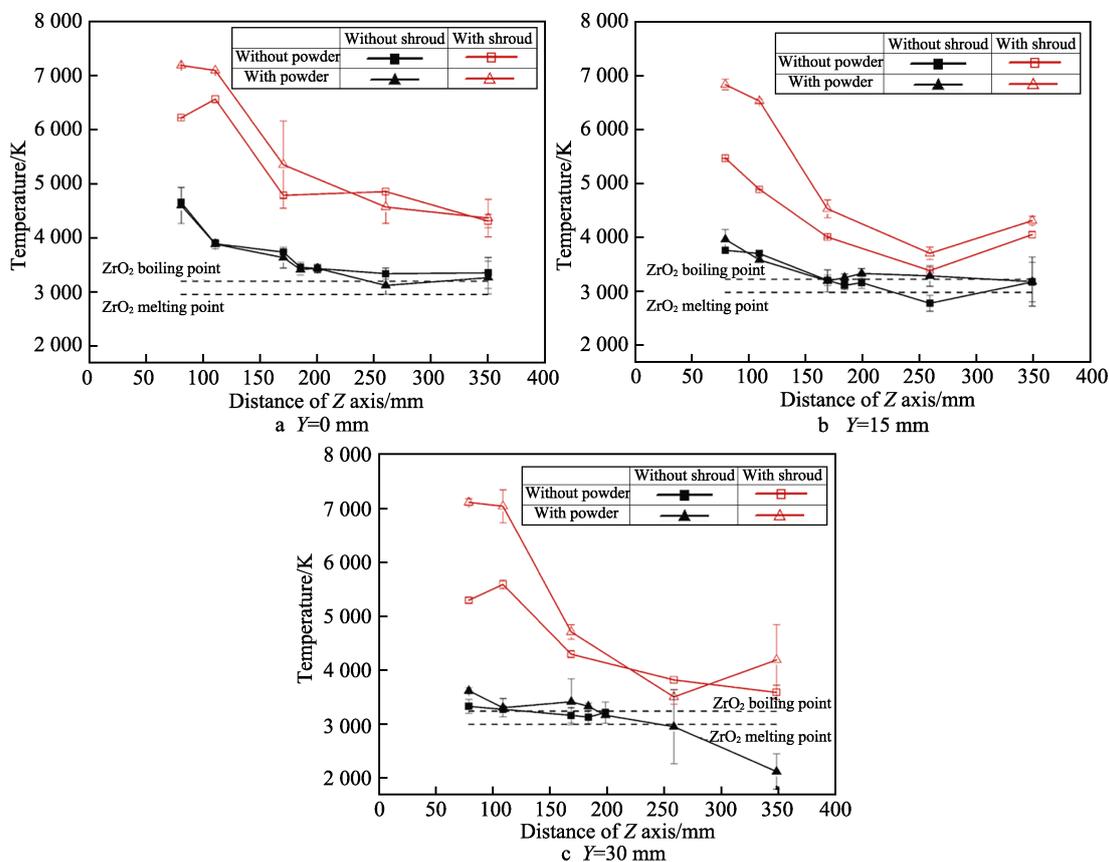


图7 等离子体温度分布^[38]

Fig.7 Distribution of plasma temperature^[38]

王凯等^[39]将等离子气体成分作为工艺参数变量, 采用 OES 技术对 PS-PVD 等离子射流进行分析, 分析了 3 种气体组分 (Ar、Ar/H₂、Ar/He/H₂) 的射流光谱强度, 进行相关的 Abel 转换后, 利用式 (1) 得到射流电子温度, 如图 8 所示。3 种等离子气体组分的电子温度在随径向距离增加而降低, 对比 Ar、Ar/H₂ 2 种参数, H₂ 的加入使得等离子气体的电子温度明显降低。对于电子密度而言, 整体上均随径向距离的增大而减小。

$$\ln\left(\frac{I_{ki}}{g_{ki}A_{ki}}\right) = -\frac{E_k}{kT} + \ln\left[\frac{hcN(T)}{4\pi Q(T)}\right] \quad (1)$$

式中: h 为普朗克常数; λ 为元素波长; A_{ki} 为高能级 k 到低能级 i 的电子跃迁率; g_{ki} 为统计权重; E_k 为 2 个能级间的能量差; k 为玻尔兹曼常数; T 为电子的激发温度; $N(T)$ 和 $Q(T)$ 都是温度函数。

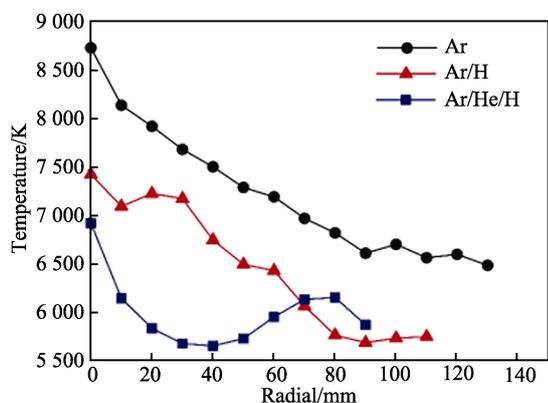


图 8 不同气体组分的电子温度^[39]
Fig.8 Electronic temperature of different gas component^[39]

1.3.2 等离子体粒子相互作用计算

一般对于等离子射流系统, 焰流长度可达 2 m, 因为等离子射流中粒子分布高度分散, 所以仅在喷嘴附近, 等离子体的流动速度接近局部声速, 克努森数较大, 最终导致常规模拟的连续方法不再适用于计算粒子之间的相互作用 (一般来说克努森数大于 10, 连续方法不再适用)。因此, 在相关的文献报道中多对此段的等离子体粒子之间的相互作用进行估计^[40-43]。当 PS-PVD 制备热障涂层以气相方式进行沉积的过程中, 假设整个系统绝热等熵, 即系统与外界无热量交换。在化学平衡条件下, 若通过寻求最小的吉布斯自由能, 特定比焓被分配给等离子气体 (此焓值是由于射流产生的热量与冷却消耗焓值的代数和)。

由于喷嘴内的等离子体的热力学状态无法通过某种具体手段准确测量, 一般依靠现有的理论基础进行估算。Anwaar 等^[44]研究了 PS-PVD 喷嘴内的等离子特性、阻力及其对喷涂粉末热量传递的影响, 得到了喷涂粉末在喷嘴空间内所受阻力的演变, 如图 9 所示。在密度和压力最高 (Ar/He 比值为 2 : 1) 的等离

子体射流下, 在粉末进给点 (FIP) 和粉末起始发散点 (SOD) 对粉末的阻力均最高, 分别为 161 000、108 000 N/m²。因此, 可以确定的是, 增加等离子体形成气体的高质量密度组分 (即氦气), 增强了等离子体和粉末原料之间的动量传递。YSZ 颗粒从 FIP、SOD、MOD (粉末中间发散点)、Exit (粉末离开喷嘴) 所受的阻力不断减小, 这是由于等离子体和粉末粒子之间的相对速度和等离子体密度沿流动方向减小所致。当原料颗粒完全转化为蒸汽时, 等离子体和蒸汽之间没有明显的速度差, 阻力显著减小。

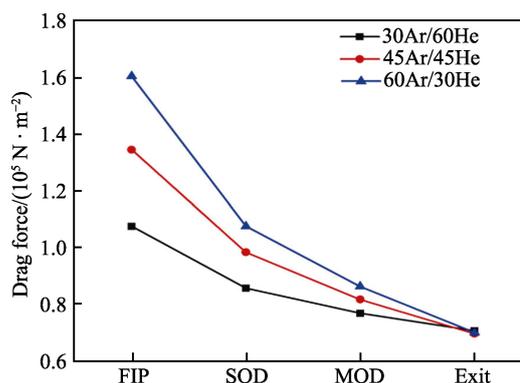


图 9 计算等离子体对 YSZ 颗粒在等离子体喷嘴内的阻力^[44]
Fig.9 Calculated drag force of plasma on YSZ particle inside the plasma torch nozzle^[44]

Mauer 等^[45]在研究 PS-PVD 等离子体之间的相互作用过程中, 采用分子假设描述等离子体, 用玻尔兹曼方程来描述等离子射流, 计算了等离子体的一维气体动力学, 得到了等离子体之间的相互作用, 见表 1。为了获得等离子体射流的中心特征, 通常必须对测量的综合强度的二维投影进行反褶积, 根据积分和反卷强度作出的玻尔兹曼图, 得到的温度差异被发现是可以忽略不计。对比 A (35Ar/60He/0H₂)、B (35Ar/60He/10H₂) 2 组试验, 试验 A 作为基准参数, H₂ 的通入使得喷枪进出口截面温度下降, 当等离子体在临界喷管截面上的速度不超过局部声速时, 射流在经过

表 1 等离子体气体性质及等离子体粒子相互作用的计算结果^[45]

Tab.1 Calculated plasma gas properties and plasma particle interaction^[45]

Parameter	A		B	
	Critical	Exit	Critical	Exit
Cross section				
Temperature/K	13 736	11 504	12 611	10 656
Pressure/kPa	25.5	4.7	26.5	4.9
Velocity/(m·s ⁻¹)	3167	5912	3192	6010
Mach number	1.0	2.15	1.0	2.14
Drag force/(N·m ⁻²)	1.3×10 ⁵	9.1	1.3×10 ⁵	9.3×10 ⁴
Heat trans/(10 ⁸ W·m ⁻²)	4.4	1.5	4.0	1.3

喷管膨胀段后成为超音速。由于在等离子体中以局部声速流动的速度比压力波快,因此在喷管中不携带腔室压力信息,意味着等离子体气体可以以高于腔室压力的压力离开喷嘴。

基于目前现有研究,使用 OES 技术检测射流特性的研究多集中于射流焓值、成分分布、粒子间相互作用。在 PS-PVD 制备热障涂层的过程中,改变等离子体气体的组分,同时调整相应制备参数,可以在很大程度上控制喷涂粉末的融化、分布和气化程度。因此,到达基体的粒子状态形式多样性,可使涂层具有不同的微观结构。

随着热喷涂技术的不断发展,以及热障涂层应用广泛性的不断提高,先进的功能性涂层成为未来涂层的主要发展方向,这就需要在 PS-PVD 制备热障涂层的过程中实时监控整个喷涂过程确保涂层质量的可靠性以及生产的可重复性。即在 PS-PVD 技术不断发展的过程中,对功能性涂层不断提出新的要求,在改变工艺的过程中,需要对等离子射流实现在线诊断,达到涂层质量实时检测和射流动态控制,搭建起射流特性与功能涂层结构及性能之间的联系。

2 H₂ 对热障涂层组织结构相及性能影响

2.1 涂层物相及组织结构

H₂ 为双原子分子结构,在较低电离能下可发生电离,PS-PVD 制备热障涂层的过程中,一定量 H₂ 的通入对等离子射流的焓值及温度影响显著。热障涂层以 YSZ 材料居多,主要由 ZrO₂ 的单斜相、四方相构成。喷涂过程中,电子与离子复合时释放的能量加热后,ZrO₂ 单斜相会在 930 °C 以上时转变为四方相,温度高于 2 300 °C 时,四方相会转变为立方相。由于金属阳离子的存在,在常温条件下可获得稳定的四方相 ZrO₂ 相系^[46-48]。

涂层的隔热能力一般可用热导率进行评价,可通过脉冲激光仪进行测量,其基本原理是利用脉冲激光照射到待测试样正面,部分热量被试样吸收,并沿厚度方向传递,使背面温度升高一定数值,测得背面温度随时间变化的曲线,结合厚度即可计算出涂层的热扩散系数,再利用陶瓷层的密度和定压比热容,根据相应公式即可得到涂层热导率^[49-50]。袁佟等^[51]在对 PS-PVD 制备 7YSZ 热障涂层及热导率的研究中,将等离子气体组分作为工艺参数变量,获得了粉末和有无 H₂ 通入下涂层的 XRD 图谱,在不同 H₂ 通入量下的 YSZ 涂层均含有四方相 ZrO₂ 和少量的单斜相 ZrO₂。涂层微观组织结构如图 10 所示。有无 H₂ 通入时,涂层均呈现出与基体表面垂直的柱状结构,表面呈现出良好的“菜花状”团簇结构;相比于通入 H₂

的涂层,涂层整体致密,存在少量微小孔隙,表面呈现出无过渡的起伏多峰状结构。同时,利用激光脉冲法测量涂层的热导率系数 α ,根据式(2)可推导出热障涂层的热导率系数。可以从图 11 中较为直观的看出,相比于无 H₂ 通入下的涂层,高 H₂ 通入量下涂层的热导率明显较大,这在一定程度上和涂层自身的结构相关,由于柱状结构涂层具有较低的孔隙率,来自外部的能量辐射易沿着传热效率的高的柱状晶到达基体。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2)$$

式中: λ 为涂层的热导率; α 为热导率系数; C_p 定压比热容; ρ 为涂层的密度。

PS-PVD 由于其工艺特殊,在工艺参数的调控基础上可实现多相沉积,高速熔融粒子或气相原子撞击到基体表面后铺展,形成涂层。由于涂层沉积的过程中表面粗糙度改变,喷涂沉积过程中,熔滴温度偏低,铺展流动性差,典型的羽毛型柱状晶在生长的过程中产生一定的孔隙。在研究热障涂层热导率的过程中,可将孔隙部分等效为空气层,其热导率远小于柱状晶,对于热障涂层而言,适当孔隙度的存在可以改善涂层的隔热能力。就孔隙来说,结构特征参数包括形状、间距、倾斜角、高宽比等,其中倾斜角和高宽比对涂层导热性能的影响尤为重要,是孔隙结构的关键特征参数^[52-53]。

Góral 等^[54]进行了等离子体组成成分对热障涂层陶瓷层显微组织的影响研究。喷涂过程中,Ar/He 为基准等离子气体,无 H₂ 通入和 H₂ 通入量为 2 L/min 下涂层的显微结构如图 12 所示。为了防止晶体失氧,会通入一定量的 O₂,H₂ 通入量增加 2 L/min。从图 12 中可以看出,无 H₂ 通入下的涂层,表面出现明显的脱落,这种工艺条件的涂层不适合应用航空发动机涡轮叶片上。加 H₂ 的试验中,涂层显现出良好生长的羽毛柱状结构。在无 O₂ 通入下的试验中,H₂ 的通入使得涂层的羽毛柱状结构更加显著,涂层变得更加致密。

Mauer 等^[35]依据 H₂ 通入量的不同设定送粉速率,从而控制喷涂粉末气化程度,获得结构性能良好的热障涂层,相应工艺参数下获得的涂层微观结构如图 13 所示。Ar/He 气体的通入量一定时,H₂ 通入量为 0 时,喷涂粒子以纳米团簇与气相沉积共存的形式形成羽毛状晶体,各柱状晶的尺寸较为均匀。从涂层截面观察到羽毛状顶端较为平整,无较大差异;从涂层表面看,涂层柱状晶体延伸出的枝晶高低不平,且无过渡区域的树枝簇状结构。涂层截面孔隙率较大,且在截面孔隙处发现部分熔融粒子。当 H₂ 的通入量到达 10 L/min 时,涂层的微观形貌发生显著变化,经完全的气相沉积生长出的羽毛柱状晶形貌的显著性下降,柱状晶体的尺寸不均匀,且无规律,柱状晶之间无明显过渡区域,且顶部无枝晶延伸,涂层截面孔隙率较小,无气化不充分而形成的熔融反粒子和固化冷凝粒子。

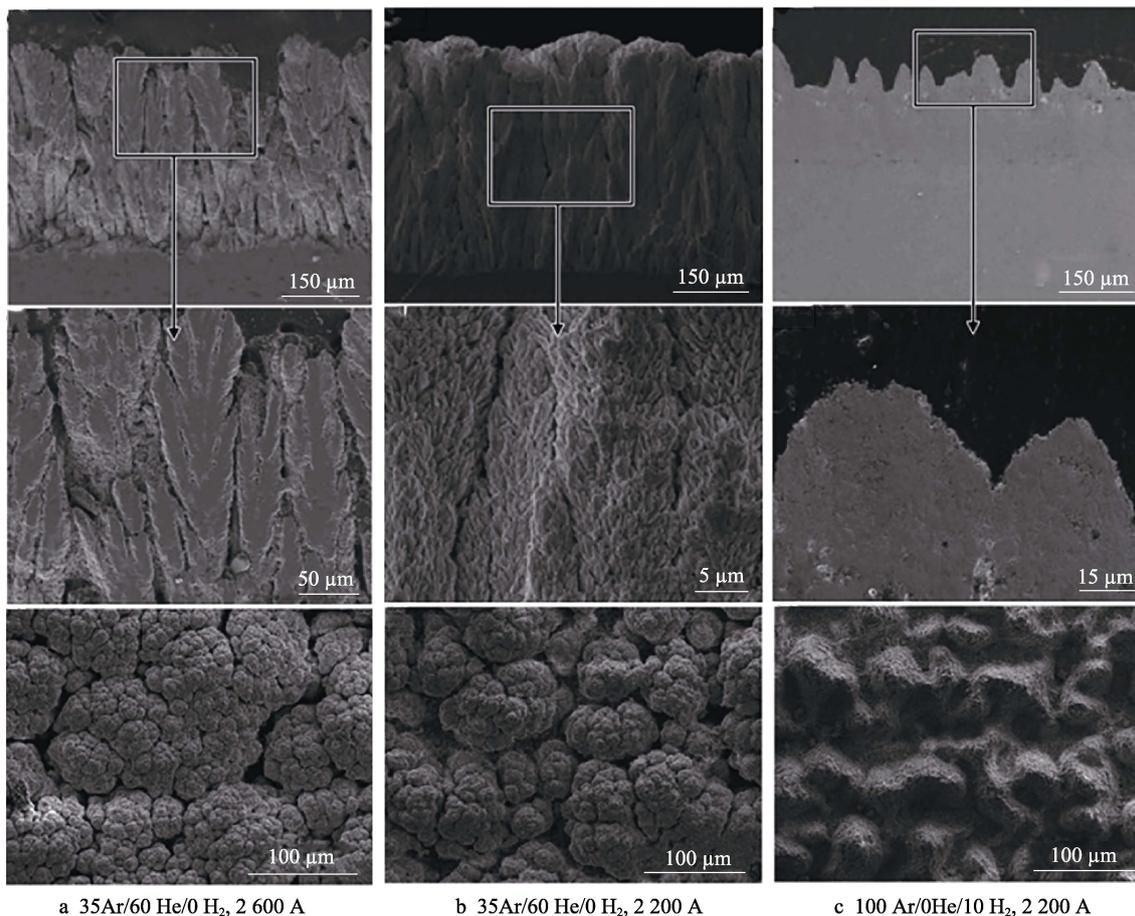


图 10 涂层的截面、断面及其表面结构形貌^[51]
Fig.10 Coating cross section, section and surface structure^[51]

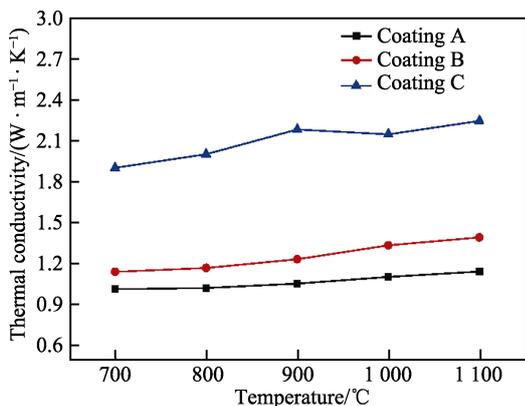


图 11 涂层的热导率^[51]
Fig.11 Thermal conductivities of the coatings^[51]

2.2 涂层性能

热障涂层由于服役环境苛刻,对涂层的性能评价主要分为热防护性能和力学性能两大方面。热防护性能包括隔热性能、静态/循环氧化、抗热震性能及热腐蚀性能等,主要模拟燃气轮机所处高温环境对热障涂层的隔热性能和热循环寿命的影响。高温环境不仅对燃气轮机的热端部件造成影响,同时由于燃烧不充

分,发动机排放出颗粒以及大气中存在的沙砾对部件的侵蚀,为此常常通过粒子冲蚀试验、纳米压痕、弯曲试验、抗 CMAS 试验等手段对涂层的力学性能进行评价。根据 2.1 节所述, H₂ 的通入虽然不会改变热障涂层的物相构成,但却可以改变涂层的组织结构,本节就 H₂ 通入量对涂层性能影响进行综述。

刘飞等^[55]利用粒子冲蚀试验装置对 H₂ 影响下热障涂层的抗冲蚀能力进行了研究,冲蚀前后试样的表面形貌如图 14 所示。冲蚀前,样品表面的“花菜头”状结构随着 H₂ 通入量的增加而逐渐显著,即涂层表面的粗糙程度发生了变化。经过粒子冲蚀试验后,试样的表面形貌均发生了显著变化。无 H₂ 通入的试样表面较为粗糙,存在大量的点蚀坑、柱状晶断茬及大量孔隙; H₂ 通入量为 5 L/min 时,试样的表面较为平整,失去了最初的岛状结构,存有少量的凹坑; H₂ 通入量提高至 10 L/min 时,试样经粒子冲蚀后,涂层表面无过渡区域,较为不平整,但还保存着岛状结构。将冲蚀前后试样的质量之差(即冲蚀质量损失)作为衡量涂层抗冲蚀性能的参数,随着 H₂ 通入量的增加,热障涂层的耐冲蚀也在不断增强,性能明显优于低 H₂ 通入量的涂层。

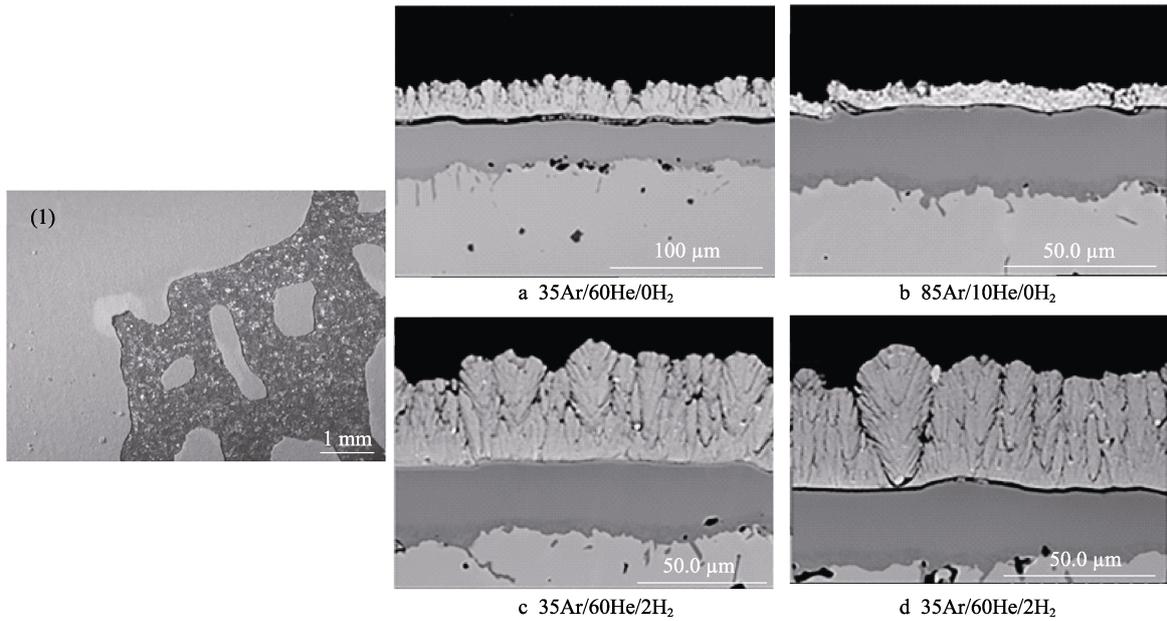


图 12 陶瓷层的热障涂层的微观结构^[54]
 Fig.12 Microstructure of a thermal barrier coating with a ceramic layer formed^[54]

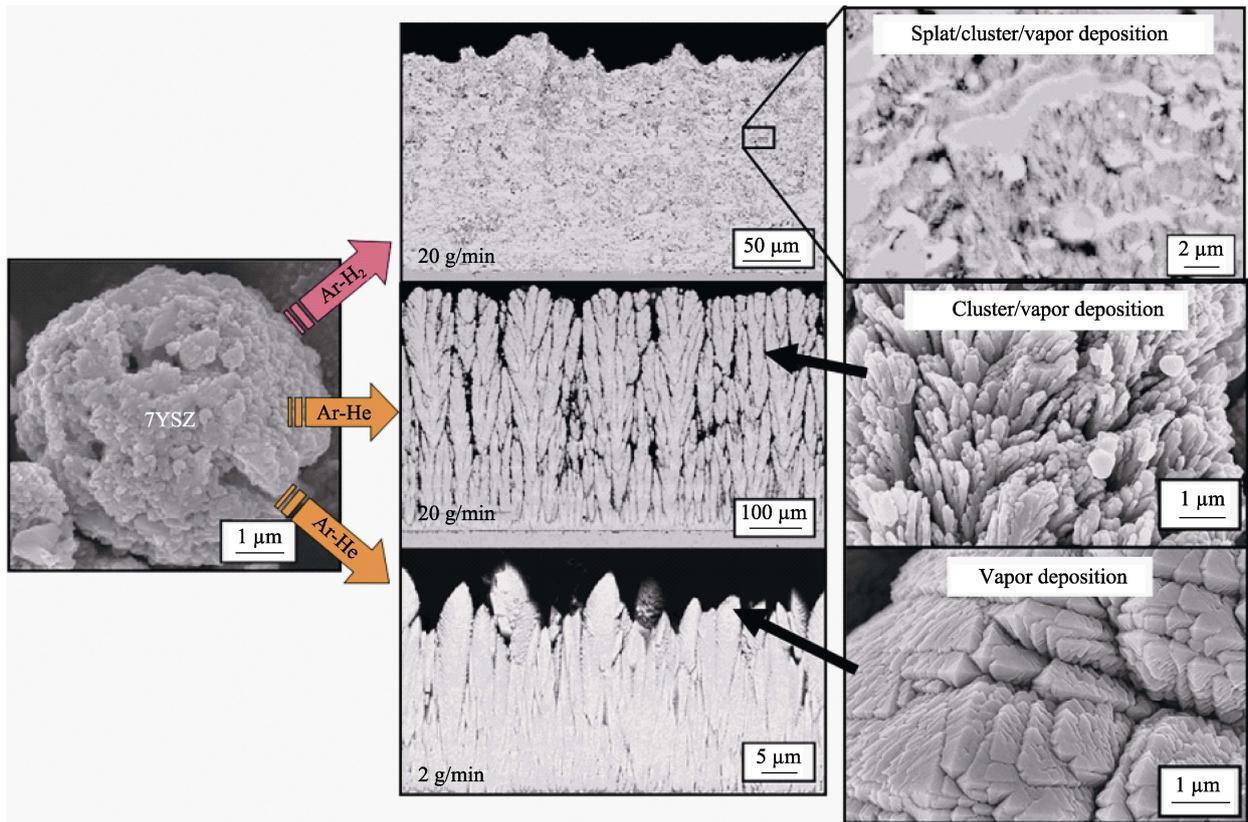


图 13 PS-PVD 制造的不锈钢基材上不同微结构的涂层^[35]
 Fig.13 PS-PVD manufactured coatings with different microstructures on stainless steel substrates^[35]

在实际服役条件下，钙镁铝硅酸盐（CMAS）组成的硅质矿物被吸入涡轮机，并沉积在热障涂层上，对涂层不仅会产生侵蚀作用，也会发生化学作用的降解。Rezanka 等^[56]对比了 35Ar/60He 和 35Ar/60He/10H₂ 2 种工艺参数下 PS-PVD 涂层的抗 CMAS 冲蚀

能力，得到了腐蚀失效后涂层的微区结构，如图 15 所示。在用等离子体参数 35Ar/60He 以及 35Ar/60He/10H₂ 制备的涂层经历 CMAS 材料腐蚀后，表面均发现了凝固层。含 H₂ 等离子体参数沉积的 PS-PVD 涂层最初具有更紧凑和紧密排列的柱结构，CMAS 腐蚀

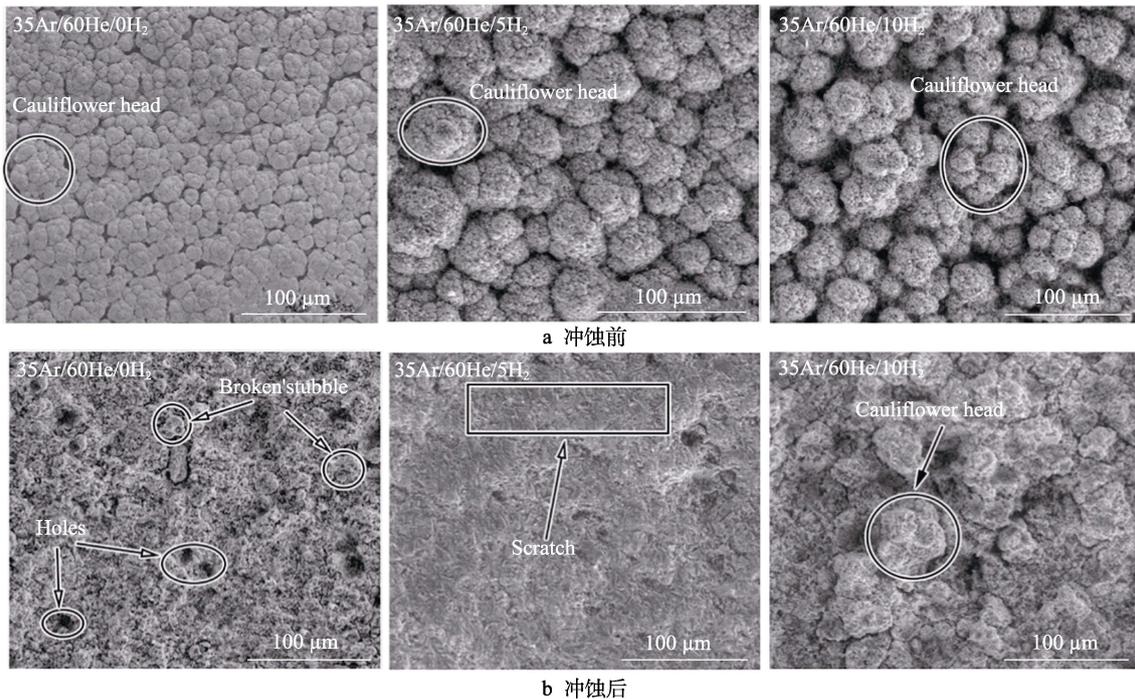


图 14 冲刷前后试样的表面形貌^[55]

Fig. 14 The surface morphology of coating (a) before and (b) after solid particle erosion^[55]

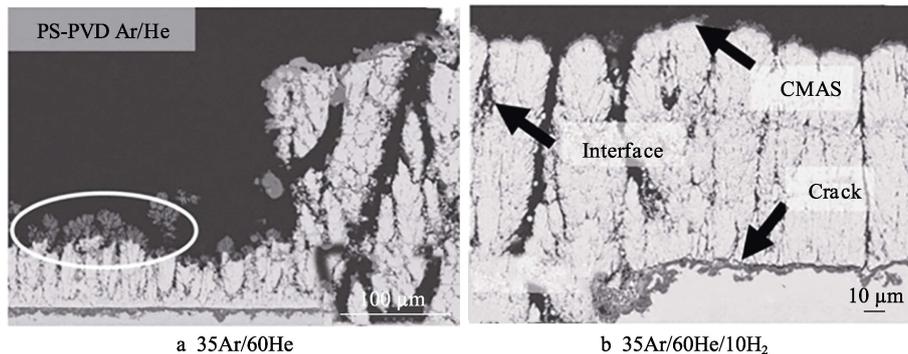


图 15 PS-PVD Ar/He 涂层和 Ar/He/H₂ 涂层 CMAS 失效机理^[56]

Fig. 15 Failure mechanism of PS-PVD Ar/He coatings and Ar/He/H₂ coatings in CMAS test^[56]: a) 35Ar/60He; b) 35Ar/60He/10H₂

后, 剩余的组织也呈现致密化的球状晶粒, 相互连接, 难以区分, 但是明显可以看出, H₂ 的通入明显提高了 PS-PVD 热障涂层抗 CMAS 腐蚀的能力。

现阶段 PS-PVD 制备出的热障涂层性能良好, 被众多领域广泛认可, 可通过调控宏观参数使喷涂粒子进行气相、气相/纳米团簇、溅射/团簇/气相沉积, 形成热障涂层。随着等离子气体组分 (H₂ 通入量) 的改变, 等离子射流能量密度发生改变, 直接影响粉末粒子熔化程度充分, 所制备的热障涂层结构形貌发生改变, 截面孔隙率发生相应变化。同时, H₂ 流量组分的改变会影响涂层的耐冲刷以及抗 CMAS 腐蚀性能。

3 结语

在“十三五”规划下, 我国以组织实施重大科技

专项为抓手, 持续推进高端装备制造业的发展, 全面启动实施航空发动机和燃气轮机重大专项, 其中热障涂层的应用对提高“两机”效率以及服役温度具有重要推进作用。近年来, 多项支持高端装备制造业的政策不断出台, 随着政策红利的促进以及后续政策的实施和落实, 热障制备技术即将迎来“十四五”发展的机遇期。隔热性能良好、热循环寿命长、应变容限良好的热障涂层制备技术至关重要, 而 PS-PVD 技术有望成为未来热障涂层制备技术的首选。

PS-PVD 技术作为近年来新兴发展起来的热障涂层制备技术, 一直是涂层制备技术中的研究热点。基于本文综述的 H₂ 组分对热障涂层的制备及其影响, 在今后的研究中, 笔者认为以下 3 个方面可作为未来发展方向的关注重点:

- 1) PS-PVD 等离子射流的非接触式诊断技术。

由于等离子射流温度场、速度场分布不均,以及喷涂环境的限制,利用 OES 技术实现对射流实时检测的过程中,需要注意外部光线条件对设备的影响,这些测量数据对探究工艺因素与涂层沉积机理具有重要指导作用。OES 技术具有广阔的研究前景,现在需要根据 PS-PVD 喷涂环境及测量环境进行相应的调整,以使 OES 技术更能准确采集等离子射流信号数据,推进工艺因素与涂层微区结构及性能关系的搭建。

2) 涂层微区结构和性能表征。基于 H_2 作为工艺参数变量,针对涂层微区结构及性能表征上较少,而涂层的微区结构及性能区别是等离子射流特性差异下作用的结果,应该尝试性地搭建涂层微区结构及性能之间的关系,进一步丰富 PS-PVD 热障涂层的理论研究基础。

3) 提高 PS-PVD 制备热障涂层的沉积效率和性能利用的可能性。当制备 PS-PVD 热障涂层中通入 H_2 时,沉积效率会明显下降,同时 H_2 流量也会影响涂层的抗冲蚀性能。现阶段 PS-PVD 一般用纳米团聚的 YSZ 粉末,应当根据实际需要,兼顾沉积效率和涂层性能的同时,提高生产效率,合理利用 PS-PVD 设备制备先进的功能性涂层。

参考文献:

- [1] HE Wen-ting, MAUER G, SOHN Y J, et al. Investigation on Growth Mechanisms of Columnar Structured YSZ Coatings in Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(10): 3129-3138.
- [2] 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.
- [3] 董志国, 王鸣, 李晓欣, 等. 航空发动机涡轮叶片材料的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(S2): 455-457.
DONG Zhi-guo, WANG Ming, LI Xiao-xin, et al. Application and Progress of Materials for Turbine Blade of Aeroengine[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(S2): 455-457.
- [4] 倪萌, 朱惠人, 裴云, 等. 航空发动机涡轮叶片冷却技术综述[J]. 燃气轮机技术, 2005, 18(4): 25-33.
NI Meng, ZHU Hui-ren, QIU Yun, et al. Review of Aero-Turbine Blade Cooling Technologies[J]. Gas Turbine Technology, 2005, 18(4): 25-33.
- [5] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层形成机制[J]. 中国科学: 技术科学, 2019, 49(11): 1319-1330.
ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, LIU Min, et al. Deposition Mechanism of 7YSZ Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2019, 49(11): 1319-1330.
- [6] 贾芳, 高丽华, 于月光, 等. YSZ 粉末结构特征对其 PS-PVD 热障涂层形貌影响的研究[J]. 热喷涂技术, 2018, 10(3): 50-58, 64.
JIA Fang, GAO Li-hua, YU Yue-guang, et al. Study on the Influence of YSZ Powder Characteristics on the Morphology of PS-PVD Thermal Barrier Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2018, 10(3): 50-58, 64.
- [7] SCHMITT M P, HARDER B J, WOLFE D E. Process-Structure-Property Relations for the Erosion Durability of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD) Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 297: 11-18.
- [8] 韩志海, 王海军, 白宇, 等. 喷涂粒子在等离子体射流中的加热历程及熔化状态研究[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(2): 35-43.
HAN Zhi-hai, WANG Hai-jun, BAI Yu, et al. The Study of Heat Process and Molten State of Sprayed Particles in Plasma Jet[J]. Thermal Spray Technology, 2012, 4(2): 35-43.
- [9] 陈清宇, 李成新, 杨冠军, 等. PS-PVD 工艺中的气相及气/液混合沉积行为[J]. 热喷涂技术, 2016, 8(1): 44-50.
CHEN Qing-yu, LI Cheng-xin, YANG Guan-jun, et al. Vapor and Vapor/Droplet Hybrid Deposition Behavior in PS-PVD Processes[J]. Thermal Spray Technology, 2016, 8(1): 44-50.
- [10] REZANKA S, SOMSEN C, EGGELER G, et al. A TEM Investigation of Columnar-Structured Thermal Barrier Coatings Deposited by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2018, 38(4): 791-802.
- [11] HE Wen-ting, MAUER G, SCHWEDT A, et al. Advanced Crystallographic Study of the Columnar Growth of YSZ Coatings Produced by PS-PVD[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(5): 2449-2453.
- [12] MAUER G, VABEN R. Conditions for Nucleation and Growth in the Substrate Boundary Layer at Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 371: 417-427.
- [13] GAO Li-hua, WEI Liang-liang, GUO Hong-bo, et al. Deposition Mechanisms of Yttria-Stabilized Zirconia Coatings during Plasma Spray Physical Vapor Deposition[J]. Ceramics International, 2016, 42(4): 5530-5536.
- [14] YANG Jia-sheng, ZHAO Hua-yu, ZHONG Xing-hua, et al. Evolution of Residual Stresses in PS-PVD Thermal Barrier Coatings on Thermal Cycling[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(6): 914-923.
- [15] 邓子谦, 刘敏, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积射流中粒子状态和分布[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 81-88.
DENG Zi-qian, LIU Min, MAO Jie, et al. State and Distribution of Particles in Jet of Plasma Spray-Physical

- Vapor Deposition[J]. *China Surface Engineering*, 2017, 30(3): 81-88.
- [16] REINEKE K, LANGER K, HERTWIG C, et al. The Impact of Different Process Gas Compositions on the Inactivation Effect of an Atmospheric Pressure Plasma Jet on Bacillus Spores[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, 30: 112-118.
- [17] 张楠楠. 超低压等离子喷涂中的等离子焰流检测及涂层制备[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
ZHANG Nan-nan. Diagnostics of Plasma Jet and Coating Deposited by very Low Pressure Plasma Spray[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [18] GAO Yang, DE MING YANG, GAO Jian-yi. Characteristics of a Plasma Torch Designed for very Low Pressure Plasma Spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(3-4): 740-744.
- [19] REFKE A, BARBEZAT G, DORIER J, et al. Characterization of LPPS Processes under Various Spray Conditions for Potential Applications[C]//International thermal spray conference. USA: [s. n.], 2003
- [20] BLAIS A, JODOIN B, DORIER J L, et al. Inclusion of Aerodynamic Non-Equilibrium Effects in Supersonic Plasma Jet Enthalpy Probe Measurements[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(3): 342-353.
- [21] NIESSEN K, GINDRAT M, REFKE A. Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD™[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1-2): 502-509.
- [22] ZHANG N, SUN F, ZHU L, et al. Characteristics of Cu Film Deposited Using VLPPS[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1-2): 351-357.
- [23] MAUER G, VABEN R. Plasma Spray-PVD: Plasma Characteristics and Impact on Coating Properties[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 406: 012005.
- [24] 吴莹, 白顺波, 王俊彦, 等. 利用微波诊断等离子体的方法[J]. *光电子技术*, 2007, 27(1): 49-54.
WU Ying, BAI Shun-bo, WANG Jun-yan, et al. The Methods of Plasma Diagnosis by Microwave[J]. *Optoelectronic Technology*, 2007, 27(1): 49-54.
- [25] XIE Ai-ge. The Relativistic Modification of the Measurement of Electron Temperature in ht-7 Tokamak by Thomson Scattering[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, 12(4): 476-478.
- [26] NAGORNYI D A, NAGORNYI A G. A Microwave Interferometer with Increased Stability for Diagnostics of Steady-State Plasma[J]. *Instruments and Experimental Techniques*, 2006, 49(6): 831-833.
- [27] 王文生, 龚建成, 黑东炜, 邱爱慈, 何多慧. 一种高温等离子体 X 射线参数诊断方法[J]. *强激光与粒子束*, 2000, 12(6): 703-706.
WANG Wen-sheng, GONG Jian-cheng, HEI Dong-wei, et al. A Diagnostic Method of X Ray Parameters on High Temperature Plasma[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2000, 12(6): 703-706.
- [28] 彭永伦, 杨莉, 王民盛, 李家明. 等离子体 X 射线吸收谱及发射谱研究[J]. *强激光与粒子束*, 2002, 14(3): 389-393.
PENG Yong-lun, YANG Li, WANG Min-sheng, et al. X-Ray Absorption Spectra and Emission Spectra of Plasmas[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2002, 14(3): 389-393.
- [29] 刘梅军, 李广荣, 杨冠军, 等. 等离子-物理气相沉积(PS-PVD)及其射流非接触检测方法[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 1-16.
LIU Mei-jun, LI Guang-rong, YANG Guan-jun, et al. Plasma Spray-Physical Vapor Deposition(PS-PVD) and Non-Contact Detection Method of Plasma Jet[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 1-16.
- [30] 郑国经, 计子华, 余兴. 原子发射光谱分析技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
ZHENG Guo-jing, JI Zi-hua, YU Xing. Atomic Emission Spectroscopy Analysis Technology and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [31] IORDANOVA S, KOLEVA I. Optical Emission Spectroscopy Diagnostics of Inductively-Driven Plasmas in Argon Gas at Low Pressures[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(4): 344-356.
- [32] 陈驰, 张朝阳, 傅文杰, 等. 基于发射光谱的微波等离子化学气相沉积中的电子温度诊断[J]. *光子学报*, 2021, 50(9): 167-175.
CHEN Chi, ZHANG Chao-yang, FU Wen-jie, et al. Electron Temperature Diagnostics in Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition by Optical Emission Spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(9): 167-175.
- [33] ZHANG Yan, DENG Chang-guang, MAO Jie, et al. Impact of Cathode Loss on Plasma Characteristics, Microstructures and Properties of 7YSZ Coatings in PS-PVD[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13307-13316.
- [34] 邓子谦, 刘敏, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积的气相沉积机理[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(12): 1285-1291.
DENG Zi-qian, LIU Min, MAO Jie, et al. Deposition Mechanism Based on Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(12): 1285-1291.
- [35] MAUER G, HOSPACH A, VABEN R. Process Development and Coating Characteristics of Plasma Spray-PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 220: 219-224.
- [36] MAUER G. Plasma Characteristics and Plasma-Feedstock Interaction under PS-PVD Process Conditions[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014, 34(5): 1171-1186.
- [37] KLOTZ I M, ROSENBERG R M. Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1972.
- [38] CHEN Qing-yu, PENG Xiao-zhuang, YANG Guan-jun, et al. Characterization of Plasma Jet in Plasma Spray-Physical Vapor Deposition of YSZ Using a <80 kW

- Shrouded Torch Based on Optical Emission Spectroscopy[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(6): 1038-1045.
- [39] 王凯, 刘敏, 毛杰, 等. 不同气体组分的 PS-PVD 射流光谱诊断[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(10): 2995-2999.
WANG Kai, LIU Min, MAO Jie, et al. Spectroscopic Method for Diagnosing PS-PVD Jet of Different Gas Composition[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(10): 2995-2999.
- [40] MA Guo-zheng, HE Peng-fei, CHEN Shu-ying, et al. Physicochemical Properties of Yttria-Stabilized-Zirconia In-Flight Particles during Supersonic Atmospheric Plasma Spray[J]. *Coatings*, 2019, 9(7): 431.
- [41] TIE Wei-hao, MENG Cui, ZHANG Yu-ting, et al. Analysis on Discharge Process of a Plasma-Jet Triggered Gas Spark Switch[J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 20(1): 014009.
- [42] DELBOS C, FAZILLEAU J, RAT V, et al. Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2006, 26(4): 393-414.
- [43] ZHANG T, BAO Y, GAWNE D T, et al. Computer Model to Simulate the Random Behaviour of Particles in a Thermal-Spray Jet[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3552-3563.
- [44] ANWAAR A, WEI L, GUO Qian, et al. Novel Prospects for Plasma Spray-Physical Vapor Deposition of Columnar Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(8): 1810-1822.
- [45] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, et al. Novel Opportunities for Thermal Spray by PS-PVD[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 268: 52-57.
- [46] LI Shan, HE Wen-ting, SHI Jia, et al. PS-PVD Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with Columnar Microstructure Sprayed from Sintered Powder Feeds-tocks[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 383: 125243.
- [47] MAO Jie, LIU Min, DENG Zi-qian, et al. Coating Deposition Regularity Depended on Orientation Difference in PS-PVD Plasma Jet[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2020, 33(12): 3460-3468.
- [48] SONG Jin-bing, ZHANG Xiao-feng, DENG Chun-ming, et al. Research of in Situ Modified PS-PVD Thermal Barrier Coating Against CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) Corrosion[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3163-3169.
- [49] 钟颖虹, 陆辛, 计亚平, 等. 等离子喷涂 ZrO₂-8%Y₂O₃ 热障涂层的组织与性能研究[J]. *中国机械工程*, 2016, 27(7): 965-969.
ZHONG Ying-hong, LU Xin, JI Ya-ping, et al. Study on Structure and Properties of ZrO₂-8%Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *China Mechanical Engineering*, 2016, 27(7): 965-969.
- [50] 李荣久, 邓畅光, 胡永俊, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积热障涂层的表征技术研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(11): 124-140.
LI Rong-jiu, DENG Chang-guang, HU Yong-jun, et al. Research Progress on Characterization Methods of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying-Physical Vapor Deposition[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(11): 124-140.
- [51] 袁佟, 邓畅光, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积制备 7YSZ 热障涂层及其热导率研究[J]. *材料工程*, 2017, 45(7): 1-6.
YUAN Tong, DENG Chang-guang, MAO Jie, et al. Preparation and Thermal Conductivity of 7YSZ Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(7): 1-6.
- [52] 贾涵, 高培虎, 郭永春, 等. 热喷涂热障涂层孔隙与涂层性能关系研究进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(6): 151-160.
JIA Han, GAO Pei-hu, GUO Yong-chun, et al. Relationship between Pores on Thermal Sprayed Thermal Barrier Coatings and Coating Properties[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(6): 151-160.
- [53] 王倩, 徐建明. 热障涂层孔隙率的控制研究[J]. *热处理*, 2016, 31(4): 31-35.
WANG Qian, XU Jian-ming. Research on Controlling Porosity of Thermal Barrier Coatings[J]. *Heat Treatment*, 2016, 31(4): 31-35.
- [54] GÓRAL M, KUBASZEK T, KOTOWSKI S, et al. Influence of Deposition Parameters on Structure of TDCS Deposited by PS-PVD Method[J]. *Solid State Phenomena*, 2015, 227: 369-372.
- [55] 刘飞, 刘敏, 毛杰, 等. H₂ 对等离子喷涂-物理气相沉积热障涂层的结构和抗冲刷性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(9): 641-646.
LIU Fei, LIU Min, MAO Jie, et al. Influence of H₂ Flow Rate on Structure and Erosion Resistance of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2018, 32(9): 641-646.
- [56] REZANKA S, MACK D E, MAUER G, et al. Investigation of the Resistance of Open-Column-Structured PS-PVD TBCS to Erosive and High-Temperature Corrosive Attack[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 324: 222-235.