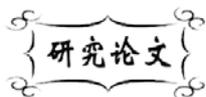


中图分类号: TB383
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 05-0321-34
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.011



热障涂层高温跨尺度服役机理及多维度结构设计

李广荣、杨冠军

西安交通大学 材料科学与工程学院金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

摘要: 纵向隔热功能和横向应变容限是热障涂层长寿命隔热使役功能所要求的两个重要性能指标, 是涂层从材料选择、结构设计到制备工艺优化所面向的基本目标。然而, 由于长期工作在超过 1000°C 的典型高温条件下, 热障涂层必然发生的结构变化引发了隔热功能与应变容限的改变。因此, 以往大量研究都以阐明热障涂层热服役过程中的结构演变规律为主要内容, 旨在寻找延缓涂层失效的方法。本文首先回顾了热障涂层高温构效演变的相关研究, 发现迄今得到的主要理论成果仍然与涂层实际表现出来的动态演变规律有较大差距, 原因主要有三方面: 其一, 对涂层本征层状结构特征的认识还不够深入; 其二, 关注的涂层结构变化大多是宏观尺度上的变化, 缺乏相应的微观结构深入分析; 其三, 研究多集中于考虑单一因素影响, 尚未综合考虑基体对涂层的约束作用。基于此, 本文进一步从热障涂层的微观基本单元入手研究了复杂环境下热障涂层的高温服役行为, 提出了材料/孔隙内耦合、应力/高温外协同的新型高温跨尺度服役机理。最后, 从延缓隔热性能衰退、提高应变容限、延长服役寿命等多维度发展了新型高隔热长寿命 TBCs 的结构设计与制备方法。

关键词: 热障涂层; 等离子喷涂; 跨尺度构效演变; 多维度结构设计; 高性能

Scale-Progressive Sintering Mechanism and Multi-Dimensional Structure Design of Thermal Barrier Coatings

LI Guang-Rong, YANG Guan-Jun

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Abstract: As two key performances, the thermal barrier effect and the resistance to spallation exposed to high temperature guide the material selection, structural tailoring and process optimization of thermal barrier coatings (TBCs). These two performances are highly dependent on the structure of

收稿日期: 2018-07-14

收到修改稿日期: 2018-09-11

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51801148), 中国博士后面上二等资助(2018M631151), 973国家重点基础研究计划(2013CB035701)。

第一作者: 李广荣(1989-), 男, 河北邯郸人, 助理研究员。E-mail: ligrong@xjtu.edu.cn。

通讯作者: 杨冠军(1977-), 男, 河北唐山人, 教授。E-mail: ygj@mail.xjtu.edu.cn。

the ceramic top coat of TBCs. Therefore, revealing structural evolution of the top coat is crucial to understand the failure phenomenon during thermal service, and to provide some fundamental supports for structure optimization. During thermal service, the structural evolution of the top coat would be affected alternately by the sintering and the strain. Thus, the top coat would exhibit a dynamic structural evolution. However, the mechanism behind is still not well-understood up to now, since most of the current investigations were focused on the individual effect of the strain or the sintering. Moreover, the associated microstructural changes during thermal service are relatively less concerned. This study firstly reviewed the evolution of microstructure and properties of TBCs during thermal exposure. Subsequently, the combined effects of sintering and strain on the microstructural changes of the top coat were investigated. Finally, a novel multi-dimensional structure design was developed, with the aim to realize higher thermal insulation and longer lifetime.

Keywords: Thermal barrier coatings (TBCs); Plasma spray; Scale-progressive sintering; Multi-dimensional design; High performance

自 20 世纪 30 年代以来, 燃气轮机在发电机组、舰船动力等领域取得了广泛高效的应用。燃气轮机的基本工作原理是将热能转化为机械能, 其效率提高始终是燃气轮机发展的关键。燃气轮机的效率与其进气温度直接相关^[1], 因此燃气轮机必然向着高透平初温的趋势发展, 从而使得燃烧室中的燃气温度和压力不断提高。在过去 50 年中, 燃气轮机的运行温度已显著提高, 这主要归功于两方面的发展^[2]。其一是燃气轮机热端各构件的构成材料 (一般为高温合金) 成分及其铸造工艺的发展。高温合金材料成分的优化设计使得其具有较好的抗蠕变、抗疲劳等性能; 先进的铸造技术则使得具有复杂冷却气膜孔的单晶叶片得以应用。然而, 相比于燃气轮机运行温度的提高, 高温合金抗高温能力仍然面临着极大的挑战。例如, 目前最好的单晶镍基高温合金能够承受的最高温度约为 1400 K, 而燃气轮机服役温度预计将达到 2100 K^[3]。其二, 气膜冷却和热障涂层的应用成为解决高温合金抗高温能力瓶颈的关键技术。热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是一种起隔热作用的功能涂层, 主要应用于热端构件的表面 (如燃烧室、导叶、动叶等), 通过将热导率相对较低的高熔点材料涂覆于高温合金表面, 避免高温工作介质直接作用在金属基体表面^[4-13]。图 1 显示了应用于航空发

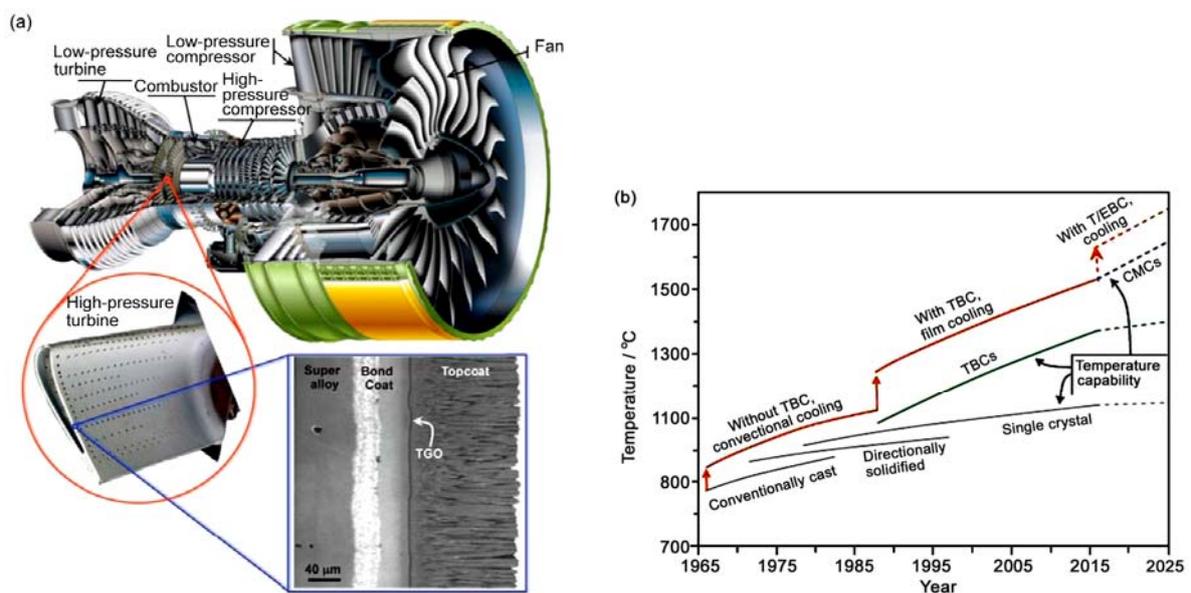


图 1 (a) 航空发动机用热障涂层及其 (b) 对热端构件的隔热保护作用^[14]
Figure 1 (a) TBCs applied on aero-engine and (b) their thermal barrier protection on hot-sections^[14]

动机热障涂层及其对热端构件的隔热保护作用。简而言之，TBCs 膜基体系实现了将金属的高强度、高韧性、与陶瓷的耐高温性、抗氧化腐蚀的有机结合，成为了确保燃机高效稳定运行的关键技术之一。

0.1 等离子喷涂热障涂层

制备 TBCs 的主要技术包括大气等离子喷涂 (Atmospheric Plasma Spray, APS)^[15-17]和电子束物理气相沉积 (Electron Beam-Physical Vapour Deposition, EB-PVD)^[18,19]。APS 是最早用来制备热障涂层的方法。相比于 EB-PVD, APS 工艺成本低、操作灵活、沉积效率高, 其制备的热障涂层广泛应用于工业领域, 尤其是地面燃机中的大尺寸部件, 如燃烧室、导叶和动叶等^[7,8,18,20]。

APS 的工作原理如图 2 所示^[21]。在等离子喷涂过程中, 喷枪的阳极 (喷嘴) 和阴极 (电极) 分别接通电源正负极, 产生的直流电弧将高压工作气体 (通常为氩气、氢气、氮气、氦气或它们的混合物) 加热并使其电离形成高温高压的等离子体。经过孔道压缩后, 该等离子体形成高温高速的等离子射流由喷嘴喷出^[22]。喷涂用的粉未经该射流加热加速形成一簇熔融或半熔融粒子流, 依次高速撞击到基体或已沉积的涂层表面, 随后经过横向流动扁平化、急速凝固冷却而形成扁平化的粒子^[23,24]。等离子喷涂涂层即是通过这种不断堆积的扁平粒子累加成型的。因此 APS 陶瓷涂层呈现出典型的层状结构, 在层状结构内部分布有大量的孔隙裂纹网^[25]。

图 3 示出了 APS YSZ 涂层的典型结构^[26], 这种结构使得涂层纵向热导率 ($\sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[26-29]

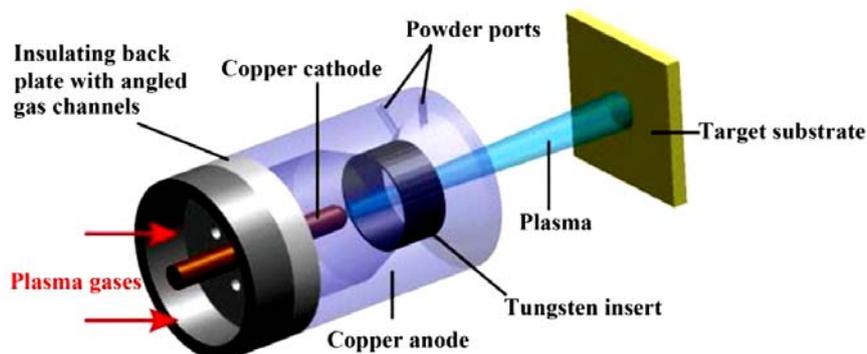


图 2 等离子喷涂原理示意图^[21]

Figure 2 Schematics of the plasma spraying process^[21]

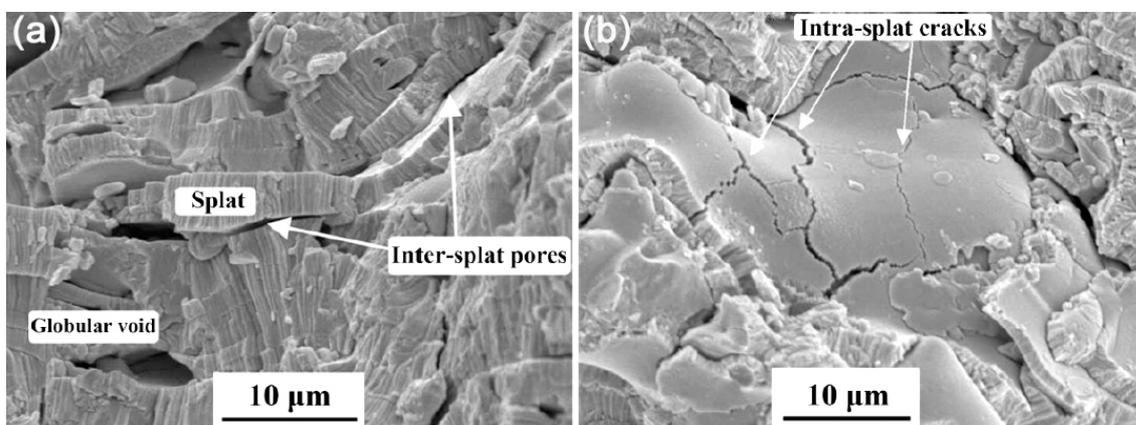


图 3 APS YSZ 涂层片层结构及多种类型的孔隙^[26]: (a) 涂层断面; (b) 涂层表面

Figure 3 Lamellar structure with multiple pores of APS YSZ coatings^[26]: (a) fractured cross-section; (b) surface

和横向宏观弹性模量 (20 GPa ~ 40 GPa)^[30,31]相比于块材 YSZ (对应性能分别为 ~ 2.5 W·m⁻¹·K⁻¹^[32]和 ~ 220 GPa^[33]) 均有了明显降低。由此可见, APS 制备的陶瓷隔热层纵向隔热能力要优于 EB-PVD 涂层 (YSZ 涂层热导率为 1.5 W·m⁻¹·K⁻¹ ~ 1.8 W·m⁻¹·K⁻¹^[34]), 同时其内部大量的纵横孔隙使得初始态的涂层也具有较高的应变容限。

本文所涉及到的热障涂层主要采用 APS 制备而成。

0.2 热障涂层的烧结特征

对于热障涂层陶瓷层而言, 其纵向热导率决定了涂层的纵向隔热能力, 而横向弹性模量则是评估涂层缓和热应变能力的关键。这两个性能与涂层的功能性和服役寿命息息相关, 因此它们常常被用来评估涂层烧结的影响。

图 4 示出了 APS 陶瓷涂层在热暴露中热导率和弹性模量的典型演变趋势^[26]。可以看出, 烧结导致了涂层热导率和弹性模量的显著增长, 这无疑极大地恶化了涂层性能。相应的结构变化主要是层间孔隙和层内裂纹的愈合, 如图 5 所示^[35]。有报道指出, 涂层表观孔隙率在热暴露过程中的变化往往比较轻微^[29,36]。由此可见, 在烧结过程中, 二维孔隙的愈合是导致涂层性能显著退化的主导因素。

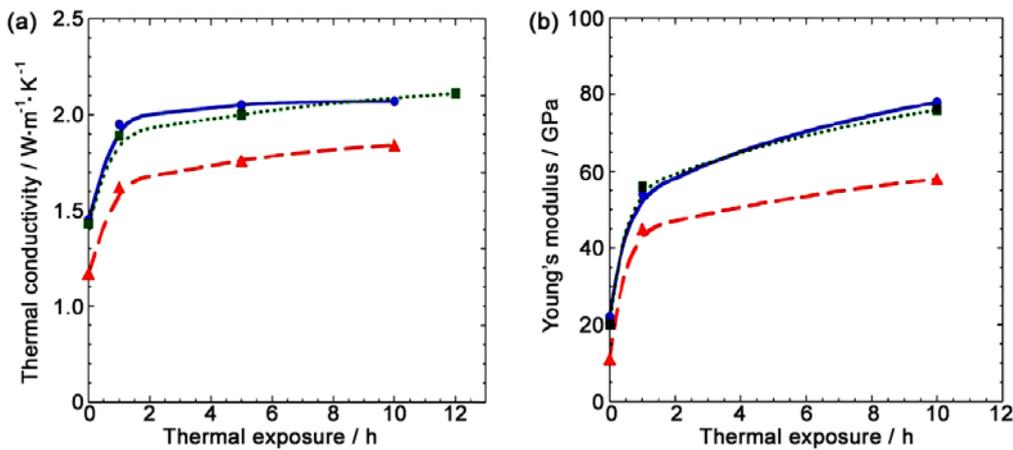


图 4 烧结导致的 APS 陶瓷涂层 (a) 热导率和 (b) 弹性模量的变化^[26]
 Figure 4 Sintering-induced changes of (a) thermal conductivity and (b) Young's modulus of APS ceramic coatings^[26] (●: YSZ; ■: DySZ; ▲: YbSZ)

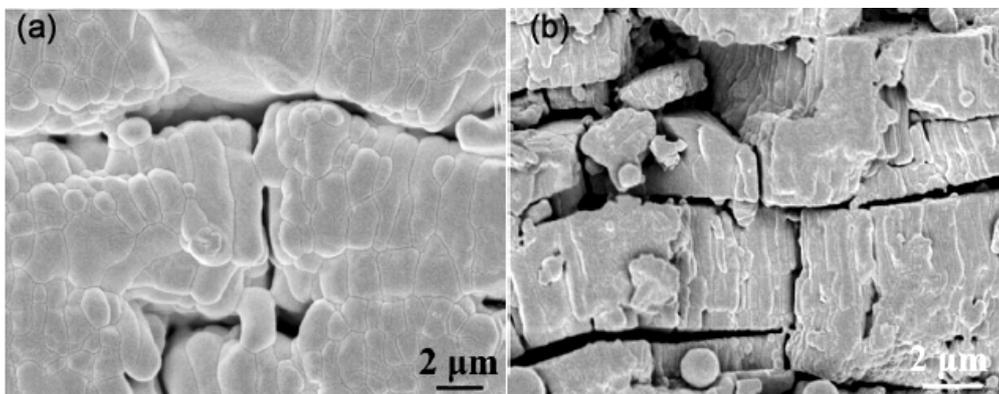


图 5 烧结导致的 APS 陶瓷涂层中孔隙愈合^[35]: (a) 初始喷涂态; (b) 1400°C 热处理 10 h
 Figure 5 Sintering-induced healing of pores inside APS ceramic coatings^[35]: (a) as-deposited state; (b) after thermal exposure at 1400°C for 10 h

进一步观察可知, 涂层性能的增长速率和温度相关, 同时也和热暴露的阶段相关。具体而言, 温度越高, 涂层性能增长速率越快、增加幅度越大。而针对同一温度下的热暴露, 涂层性能在初始暴露阶段 (5 h ~ 10 h) 呈现出了极快速的生长, 随后在较长时间内则增长十分缓慢。例如有报道指出, APS YSZ 涂层在 1350°C 热暴露 150 h 后纵向收缩达到了 1.4%, 然而在初始热暴露 10 h 后, 涂层的纵向收缩已经达到了 0.7%^[37]。由此可见, 涂层在初始热暴露阶段所发生的烧结往往会对涂层产生极大的影响。然而, 目前的研究仍然无法很好地解释 APS 陶瓷涂层在热暴露中性能阶段性演变的规律。因此, 基于 APS 陶瓷涂层的结构特征, 综合性地理解其在热暴露过程中阶段性的烧结机制, 尤其是初期极快速的烧结动力学特征, 对于热障涂层陶瓷隔热层的结构设计具有重要的参考意义。

在传统的粉末冶金过程中, 烧结的主要目的是使粉末结合成一个致密结构。烧结过程中, 彼此接触的粉末形成颈连, 随后颈部不断增粗增大, 粉末间的孔隙则相应逐渐减小, 如图 6 所示^[38,39]。颈连的形成有助于物质的转移、加速元素的扩散^[40]。目前, 这种相互接触球形颗粒之间的颈连及其生长模型被广泛应用于固态烧结。然而, 这种传统的烧结模型并不适用于 APS 陶瓷涂层, 主要体现在以下三个方面: (1) APS 陶瓷涂层在烧结过程中主要体现为二维孔隙的愈合, TEM 观察结果显示这些孔隙在烧结过程发生了明显颈连^[41,42]。但是这些颈连是在烧结初期才逐渐形成的, 而在粉末烧结理论中, 粉末在烧结之前就已经相互接触, 颈连是在此基础上逐渐形成并长大的; (2) 除了由于初始接触导致的颈连, 粉末冶金理论认为在烧结过程中没有其他新的颈连形成。然而, APS 陶瓷涂层在烧结过程中往往在 2D 裂纹的多个位置发生连接, 如图 7 所示^[42]; (3) 在粉末烧结理论中, 粉末材料通常假设为各向同性。而 APS 陶瓷涂层的结构则呈现出了明显的各向异性^[30,43]。由此可知, 传统的粉末烧结理论无法直接应用于 APS 陶瓷涂层的烧结, 进一步的研究工作有必要从其结构特征入手。

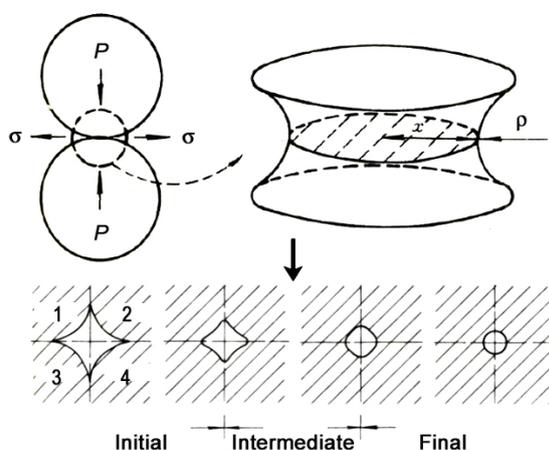


图 6 传统粉末冶金的单点接触烧结模型^[38,39]
Figure 6 Conventional single-contact sintering model in powder metallurgy^[38,39]

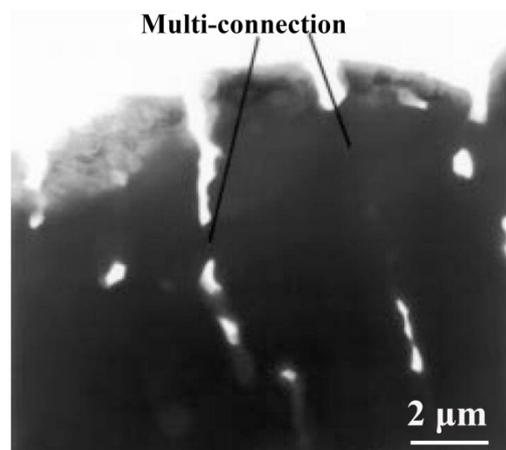


图 7 APS YSZ 涂层孔隙的多点接触愈合^[42]
Figure 7 Multiple-contact sintering of APS YSZ coatings^[42]

0.3 小结

热障涂层陶瓷层在热服役过程中的结构演变机制是理解其内部裂纹扩展导致剥离失效的关键, 同时也可作为涂层的结构优化设计提供基础。然而, 目前的研究仍然无法清晰理解这种结构动态演变机制, 其原因主要有以下几点: (1) 对于 APS 陶瓷涂层而言, 其结构本征特征的理解是研究其结构性能关系及其随后结构演变的基础, 而目前关于这方面的研究仍然十分有限; (2) 关于涂层烧结和热失配应力对涂层结构的影响, 更多的研究主要呈现的是宏观结构的变化, 缺乏相应的微观结构分析。而对 APS 陶瓷涂层而言, 其宏观结构变化往往是由微观结构的变化累积而致的; (3) 热障涂层陶瓷

层在热服役过程中往往受到烧结和热失配应力的交替综合作用, 而较多的研究则集中于研究单方面因素的影响。因此, 本文将在综述前期研究的基础上, 进一步从微观结构出发, 揭示涂层在多因素影响下的高温服役机理。

1 烧结引发的热障涂层材料/孔隙内耦合构效演变机制

热障涂层在热服役过程中会长时间暴露在高温环境下, 因此陶瓷隔热层会不可避免地发生烧结而逐渐刚化, 引发涂层的纵向隔热性能和横向缓和热应变能力显著下降, 从而加速涂层损伤和失效。

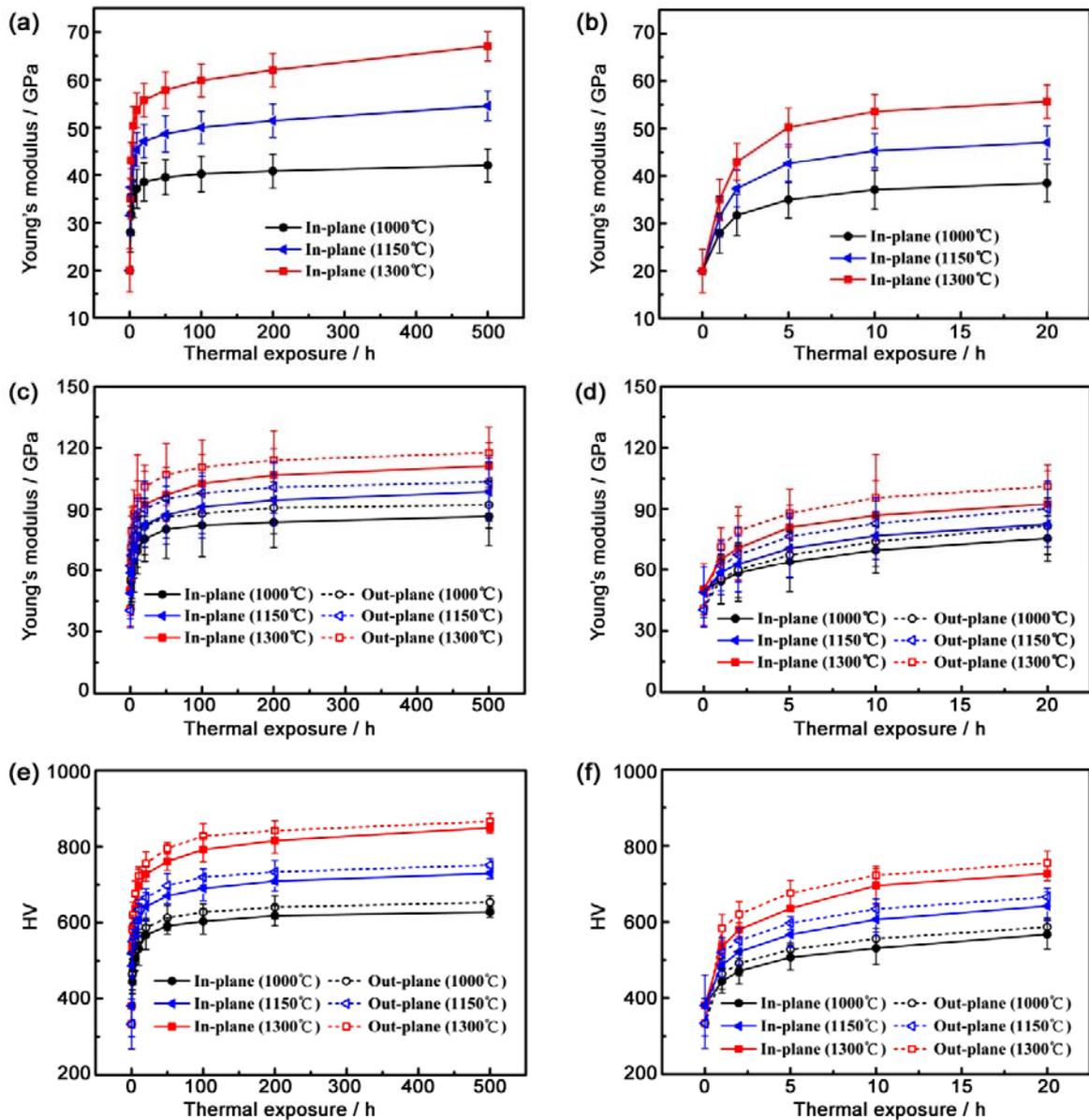


图 8 涂层宏观和微观光学性能随热暴露时间的演变(图中温度为热暴露温度)^[51, 52]:

(a,b) 宏观横向弹性模量; (c,d) 微观弹性模量; (e,f) 微观硬度

Figure 8 Changes of multi-scaled mechanical properties during thermal exposure (the temperatures in figures refer to the thermal exposure temperatures)^[51, 52]. (a,b) in-plane elastic modulus in macro-scale; (c,d) elastic modulus in micro-scale; (e,f) hardness in micro-scale

目前, 关于热障涂层陶瓷层的烧结研究主要集中于其宏观结构和性能的演变, 比如表观孔隙率的降低和涂层刚度的增加^[31,44–46]。然而, 由于自身特殊的层状结构特征, APS 陶瓷涂层的烧结行为将由材料本征烧结行为和涂层微观结构共同决定。因此, 在深入理解 APS 陶瓷涂层本征层状结构特征的基础上, 有必要进一步从微观结构演变角度研究烧结对自由涂层性能的影响。基于此, 期望可以揭示 APS 陶瓷涂层在长时间热暴露中的全周期完整烧结机制, 从而为高隔热、长寿命的热障涂层的结构设计提供参考依据。

1.1 热暴露引发的涂层力学性能与结构演变

图 8 显示了在热暴露中 APS YSZ 涂层宏观和微观力学性能的演变。由图可知, 涂层的宏观弹性模量明显低于其微观弹性模量。之前的大量报道也发现了这一特征^[26,31,47]。这主要是因为涂层宏观的弹性模量反应了涂层整体的协调应变的能力。因此, 除了扁平粒子尺度的孔隙网以外, 涂层内一些相对较大尺度的孔隙(裂纹)也会对涂层的宏观弹性模量产生显著影响。这与之前的关于孔隙尺度对弹性性能影响的报道是相一致的^[48]。尽管宏观和微观弹性模量在数值上有一定的差异, 它们在热暴露过程中的演变趋势是一致的。在初始热暴露阶段, 涂层的力学性能皆呈现出了极快速的生长; 在随后较长的热暴露阶段, 力学性能增长速率显著降低。因此, 初始短暂的热暴露往往完成了性能较大比例的增长。这种在热暴露过程中力学性能的演变趋势与之前的关于 YSZ 涂层烧结的报道相一致^[26,31,45]。

孔隙率是表征陶瓷材料在烧结过程中结构变化的一种常用方法。图 9 给出了 APS YSZ 涂层初始喷涂态和不同热暴露时间后的断面图。其中暗色区域对应于涂层断面的表观孔隙, 而亮色区域则对应于涂层中的扁平粒子。图 10 给出了不同状态下涂层的表观孔隙率。由图可知, 涂层表观孔隙率整体上呈现出下降趋势。和力学性能相似, 表观孔隙率也呈现出了初期变化较显著、随后趋于稳定的趋势。然而, 相比于力学性能的变化, 表观孔隙率的变化幅度要小很多。由图 9 可知, 涂层断面显化孔的尺寸通常有 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$, 然而涂层内典型的层间孔隙和层内裂纹的宽度一般都是亚微米级。有报道指出^[49,50], 对于 APS 陶瓷涂层, 其层间有限的结合 ($\sim 30\%$) 使得抛光断面上显化的孔隙大多来自于抛光过程中弱结合扁平粒子的剥落。随着烧结的进行, 层间孔隙显著愈合, 增强的层间结合

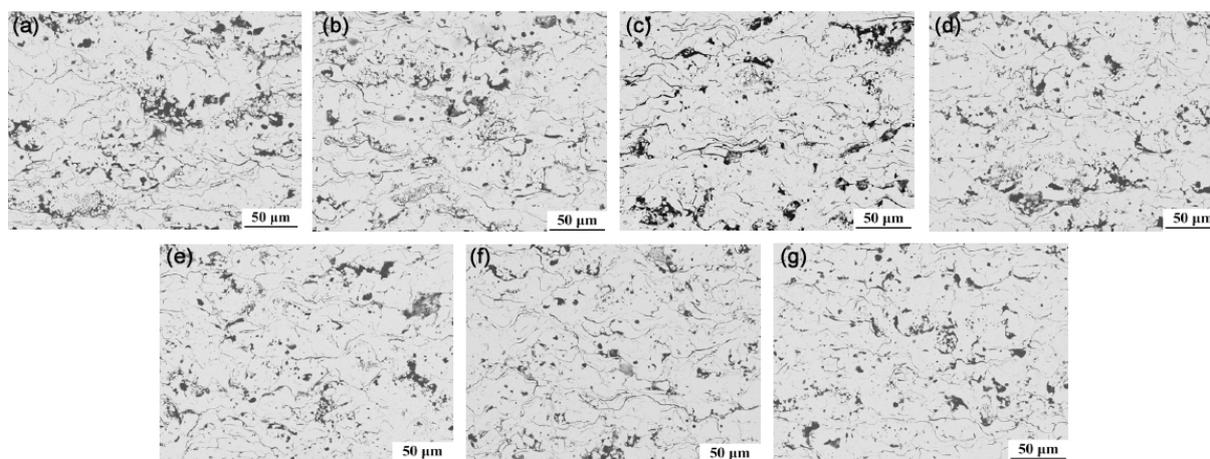


图 9 APS YSZ 涂层初始喷涂态和在不同温度热暴露不同时间后的抛光断面图^[51,52]

Figure 9 Evolution of polished cross-sections of APS YSZ coatings during thermal exposure at different temperatures^[51,52]: (a) as-deposited, (b) 10 h at 1000°C; (c) 10 h at 1300°C; (d) 100 h at 1000°C; (e) 100 h at 1300°C; (f) 500 h at 1000°C; and (g) 500 h at 1300°C

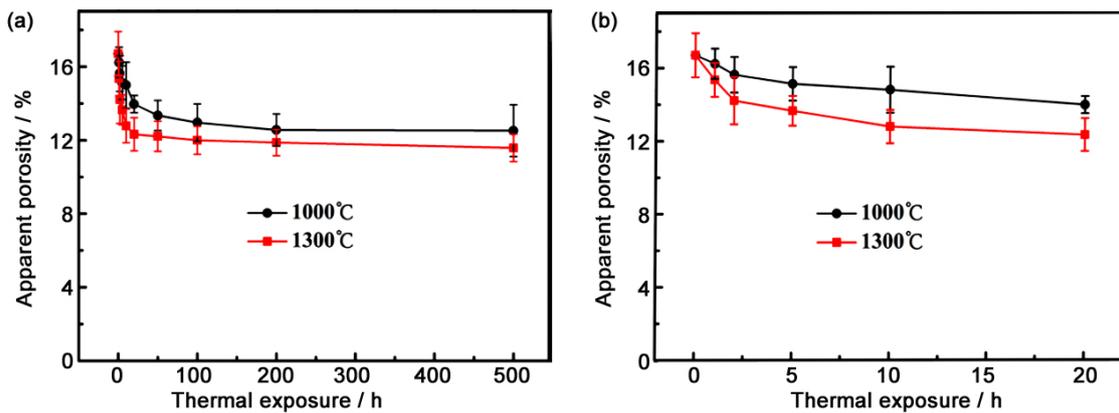


图 10 APS YSZ 涂层表观孔隙率随热暴露时间的演变
Figure 10 Changes of apparent porosity of the APS YSZ coating during thermal exposure

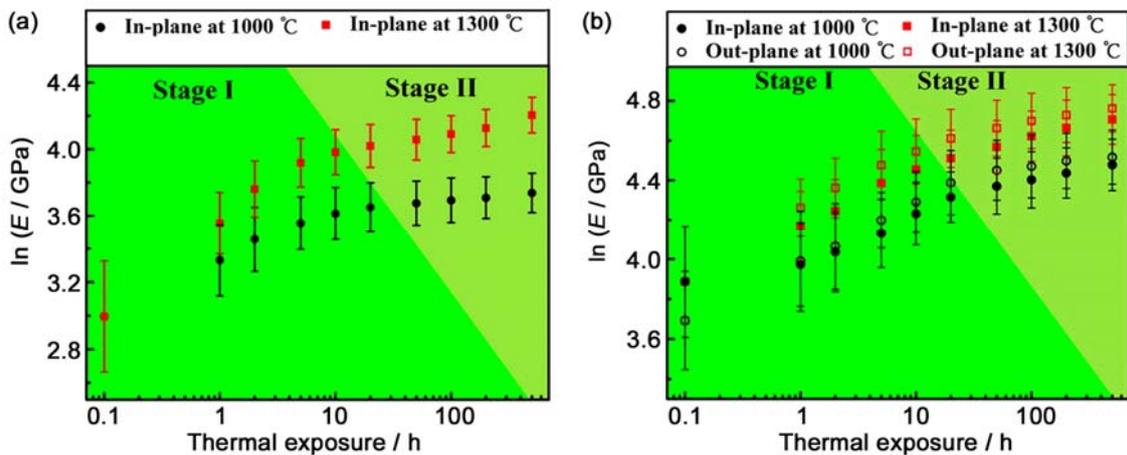


图 11 APS YSZ 涂层弹性模量随热暴露时间的双阶段演变规律^[51]: (a) 宏观弹性模量, (b) 微观弹性模量
Figure 11 Two-stage evolution of elastic modulus of APS YSZ coating during thermal exposure^[51]:
(a) macro-scale elastic modulus; (b) micro-scale elastic modulus

降低了扁平粒子剥落的可能, 因此其断面上显化的孔隙减少。基于上述分析, 表观孔隙率的演变可以一定程度上反映涂层层间结合状态的变化, 其演变趋势表明了热暴露初期烧结导致涂层层间结合显著增强。然而, 表观孔隙率无法较准确地和涂层力学性能演变建立关系。这是因为对于 APS YSZ 涂层而言, 其内部相互贯通的 2D 孔隙网才是决定涂层性能的关键因素。因此, 有必要从涂层内的层间孔隙和层内裂纹愈合的角度来进一步理解涂层的烧结行为。

1.2 热暴露引发的涂层力学性能的双阶段演变趋势

由图 8~10 所示研究结果可知, 在 APS YSZ 涂层热暴露过程中, 初期极短的时间往往造成了力学性能的显著增长。为了更好地呈现涂层在长时间热暴露中的力学性能演变规律, 对图 8 中的纵坐标 (弹性模量) 取对数, 从而得到了力学性能演变的 $\ln E - t$ 曲线, 如图 11 所示。为了展示整个热暴露阶段的演变趋势, 涂层初始喷涂态 (0 h) 采用 0.1 h 来代替。为了进一步对比观察, 仍然以 1000°C 和 1300°C 的 $\ln E - t$ 曲线来进行分析。由图可知, 对于每一个温度下的热暴露, 涂层力学性能的演变可大致分为两个阶段, 分别称之为阶段 I 和阶段 II。这两个阶段的临界时间节点大约是热暴露 10 h 左右, 这与文献中报道的烧结导致涂层快速收缩的时间段相一致^[37]。很明显, 阶段 I 的时间跨度要明显小于阶段 II; 同时, 阶段 I 的时间跨度与温度相关, 温度越高, 阶段 I 所需的时间就越短。另一

个值得注意的现象是涂层的力学性能在阶段 I 增长速率要显著快于随后的阶段 II。

图 12 给出了涂层力学性能在两个阶段内的总体增量和单位小时增量。由图可知, 涂层力学性能在阶段 I 的总体增量要显著高于随后的阶段 II。这表明在热暴露初期, 涂层的力学性能往往完成了绝大部分的增量; 这与图 11 中阶段 I 所显示的较大力学性能增长速率相一致。对于涂层力学性能单位小时内增量, 阶段 I 约相当于数百倍的阶段 II。这充分说明了涂层力学性能在完成了初期极快速增长后, 在随后较长时间内其增长均呈现出了极缓慢的速率。

除了涂层力学性能在不同阶段显著出了不同的增长速率, 涂层的各向异性也发生了一定的变化。在初始喷涂态, APS YSZ 涂层横向弹性模量要大于其纵向弹性模量。然而在热暴露过程中, 涂层弹性模量的增长速率在纵向要大于横向。结果, 在阶段 I 结束后, 涂层的纵向弹性模量往往超过了其横向弹性模量。

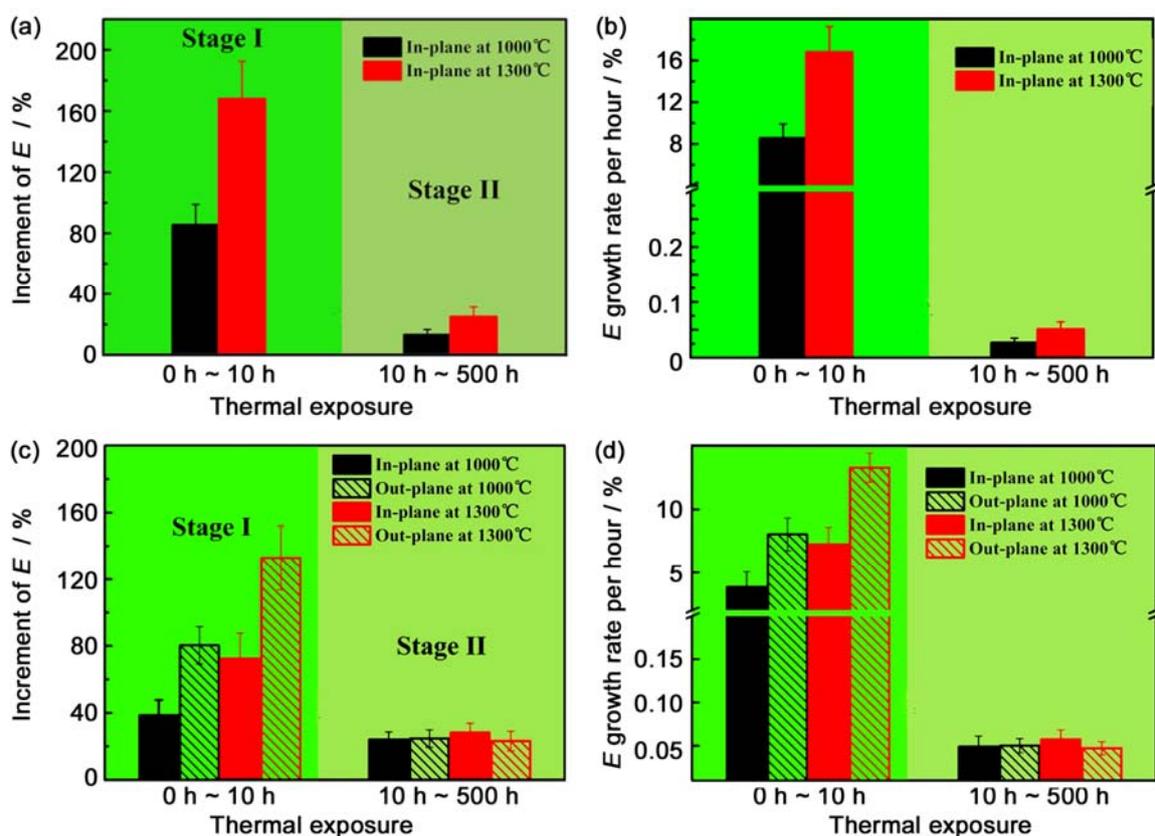


图 12 APS YSZ 涂层弹性模量在不同热暴露阶段的增量及增长率^[51]: (a) 宏观弹性模量增量; (b) 宏观弹性模量增长率; (c) 微观弹性模量增量; (d) 微观弹性模量增长率

Figure 12 Increments and increase rates of elastic modulus of APS YSZ coating at different stages^[51]:

(a) increment of macro-scale elastic modulus; (b) increase rate of macro-scale elastic modulus; (c) increment of micro-scale elastic modulus; (d) increase rate of micro-scale elastic modulus

1.3 APS 陶瓷涂层结构特征和材料属性对其烧结行为的影响

初始喷涂态 YSZ 涂层的本征层状结构特征是层状结构内部包含相互贯通的孔隙裂纹网。Clyne 等人^[26]根据这些结构特征建立了典型的烧结模型。这一模型所预测的涂层性能演变与实验结果在较长的热暴露时间内是相吻合的。然而, 该模型无法体现出实验结果所得到的双阶段演变规律, 尤其无法较好地预测在热暴露初期涂层力学性能的极快速演变。这是因为初始态的本征层状结构特征在进一步的热暴露过程中会发生和其形貌息息相关的演变。因此有必要首先研究 APS YSZ 涂层内部孔

隙的形貌特征。

图 13 给出了初始喷涂态 YSZ 涂层层间孔隙和层内裂纹的形貌。其中, 层内裂纹主要是通过 YSZ 涂层的自由表面和单个扁平粒子的表面来观察; 而层间孔隙则通过涂层断面和单个扁平粒子与基体结合的断面来观察。与典型烧结模型中假设的所有 2D 孔隙均为等宽形貌不同^[26], 真实涂层中的层间孔隙和层内裂纹形貌有着较大的差别。对于层内裂纹而言, 大多数裂纹完全开裂, 从而将片层单元完全分割, 因此层内裂纹呈现出了近似等宽的形貌, 其宽度范围从几十到几百纳米。对于每一个层内裂纹而言, 其裂纹两边往往呈现出锯齿形结构; 这与陶瓷材料的沿晶开裂行为很相似。相反, 层间孔隙则多为楔形形貌, 且孔隙表面较为平滑。无论是在抛光涂层断面、聚焦离子束 (Focused Ion

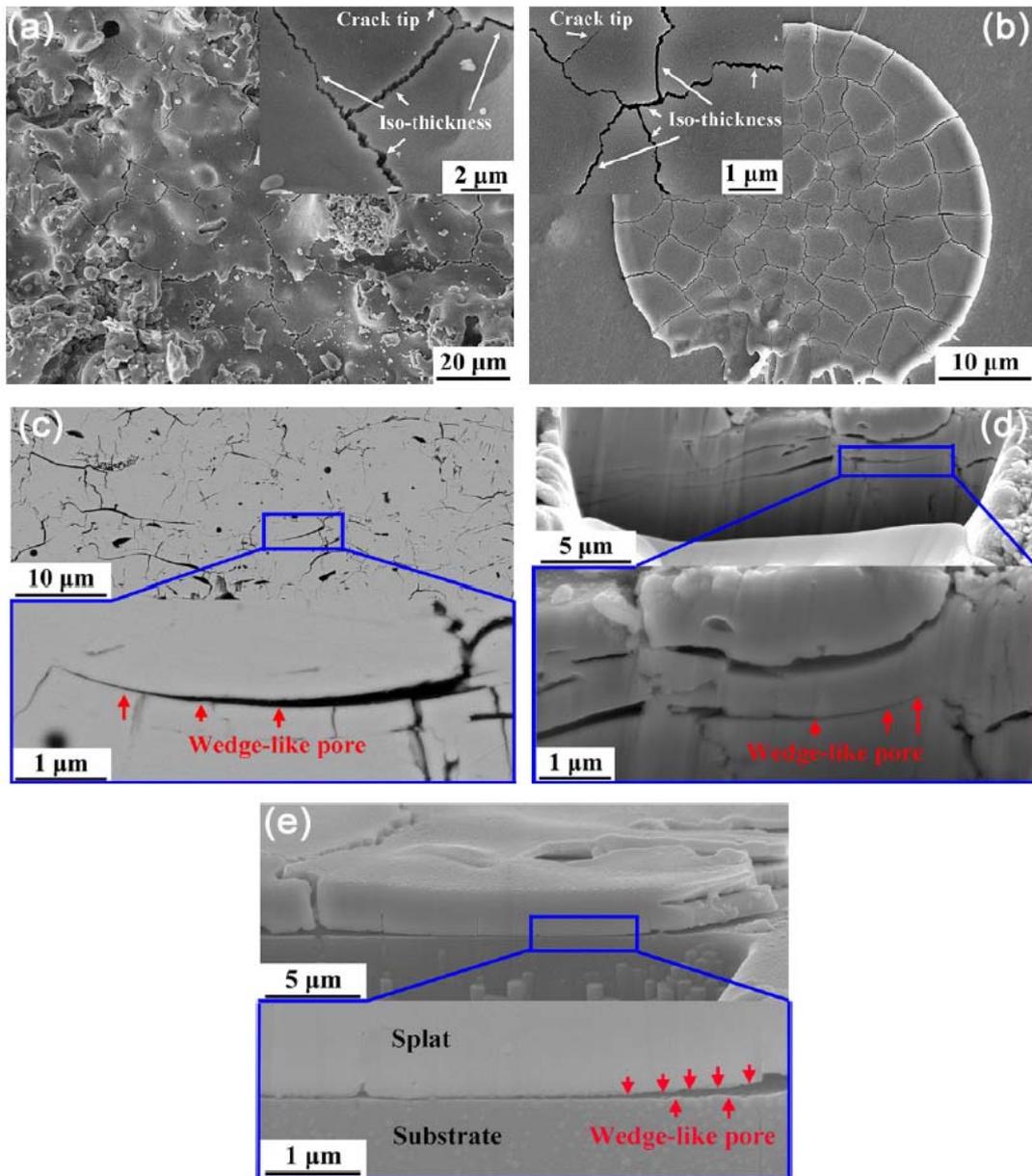


图 13 APS YSZ 涂层层间孔隙和层内裂纹的形貌^[51]: (a) 涂层表面层内裂纹; (b) 扁平粒子表面层内裂纹; (c) 抛光断面的层间孔隙; (d) FIB 切割断面的层间孔隙; (e) 单个扁平粒子与基体结合界面
 Figure 13 Morphologies of inter-splat pores and intra-splat cracks in APS YSZ coatings ^[51]: (a) intra-splat cracks in coating surface; (b) intra-splat cracks in splat surface; (c) inter-splat pores in polished cross-section; (d) inter-splat pores in FIB-prepared cross-section; (e) interface between a splat and its underlying substrate

Beam, FIB) 切割涂层断面和单个扁平粒子与基体结合的断面观察, 都验证了这一特殊的形貌特征。

简而言之, 层内裂纹往往将相邻的片层单元在横向完全分割, 因此呈现出了近似等宽形貌; 而层间孔隙则将相邻的片层单元在纵向部分分离 (剩余部分为结合区域), 因此呈现出了楔形形貌。这种楔形形貌使得几乎每一个层间孔隙均存在极窄的区域 (孔隙尖端); 而层内裂纹等宽形貌使得极窄的区域仅仅只分布在一些宽度较小的裂纹上。这些极窄区域在热暴露中往往会更容易愈合。

图 14 显示了 2D 孔隙密度在 1000°C 和 1300°C 热暴露过程中的演变。观察可知, 层间孔隙和层内裂纹密度降低的趋势是不同的。层间孔隙密度在初始阶段 (阶段 I) 即呈现出了明显快速的降低; 随后其降低的趋势有所减缓。而层内孔隙密度在初始阶段的降低相比层间孔隙较缓, 也就是其显著的降低往往需要一定的孕育期。涂层内孔隙演变的统计结果表明, 在不同的热暴露阶段, 其主导的结构变化是不同的。在阶段 I, 层间孔隙的愈合为主导、兼有少量的层内裂纹愈合, 且该阶段裂纹愈合的速率较快; 在阶段 II, 层间孔隙和层内裂纹均以较慢的速率愈合。

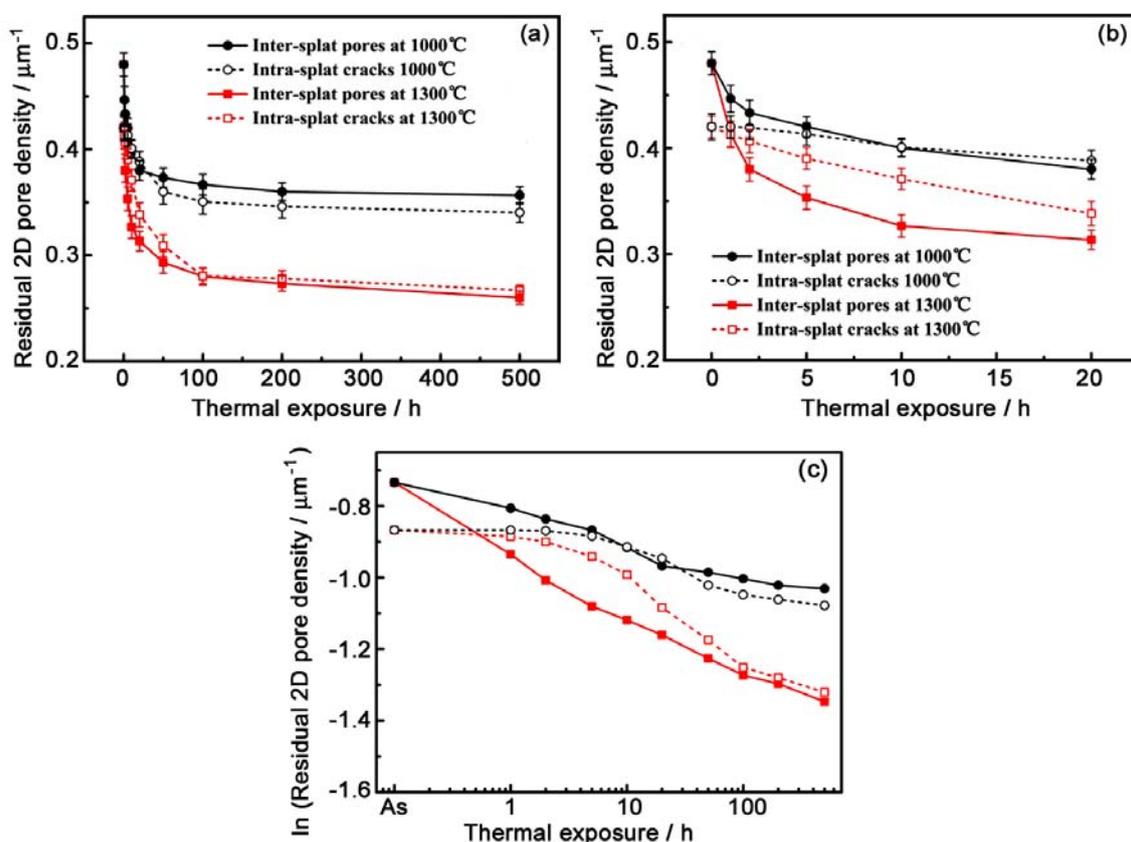


图 14 2D 孔隙密度随热暴露时间的演变^[51]: (a) 0 h ~ 500 h; (b) 0 h ~ 20 h; (c) 孔隙愈合的双对数曲线
Figure 14 Changes of length density during thermal exposure^[51]: (a) 0 h ~ 500 h; (b) 0 h ~ 20 h;
(c) double logarithmic curves

采用原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 对扁平粒子表面形貌进行表征的结果表明, 在热暴露过程中, 初始态平滑的扁平粒子表面会逐渐粗糙化。这种粗糙化主要归功于三种机制: 晶粒表面小面化效应、晶界热蚀沟以及晶粒间的高度差。

晶粒表面小面化效应如图 15 所示。在热暴露以后, 初始平滑的晶粒表面发生了明显的起伏, 出现了小的颗粒状凸起。随着热暴露的进行, 小面化效应逐渐加剧, 起伏达到了约 10 nm。而且, 这种小面化效应随着热处理温度的增加而加剧。小面化效应的驱动力主要是不同晶粒取向的各向异

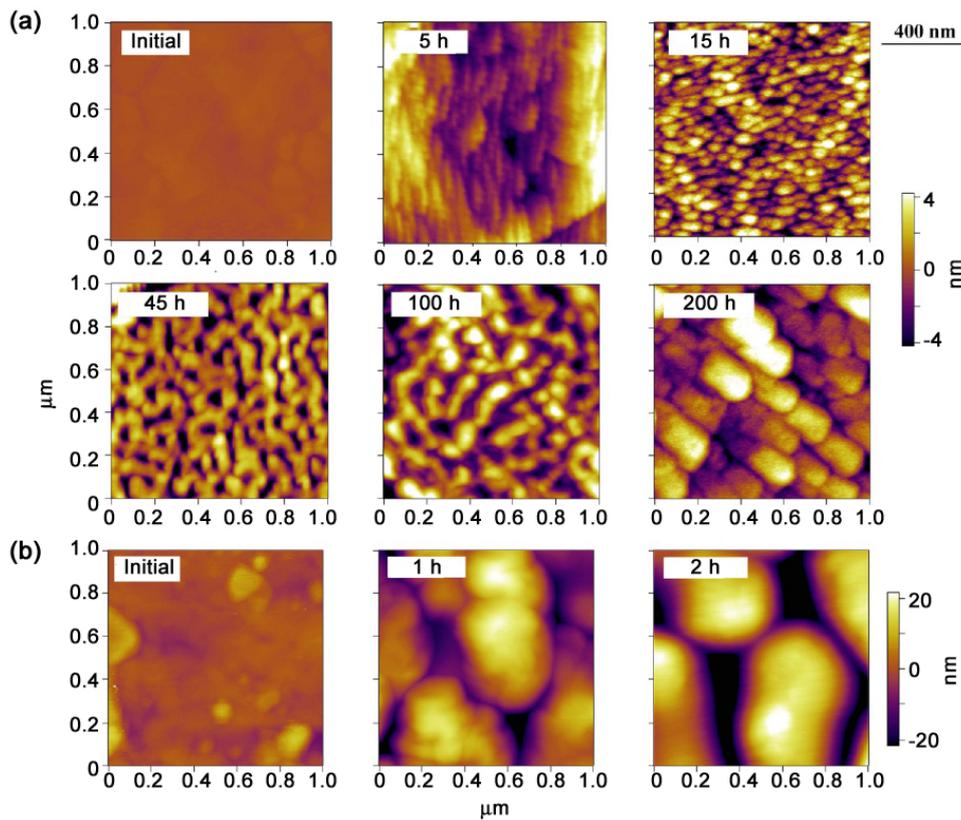


图 15 热暴露导致的晶粒表面小面化效应^[56]: (a) 1000°C; (b) 1300°C
 Figure 15 Faceting effects of grain surface caused by thermal exposure^[56]: (a) 1000°C; (b) 1300°C

性表面自由能。

晶界热蚀沟的形成如图 16 所示。随着热暴露的进行, 晶粒的边界由于热蚀沟的形成而显著高于晶粒内部。晶界热蚀沟的形成驱动力主要来源于晶界能。晶粒间的高度差则主要与扁平粒子在冷却过程中应力释放相关。由于不同晶粒的内部原子排列取向存在一定的差异, 这导致了其在释放应力时存在着体积变化的差异。在后期的热暴露中, 晶粒内部取向的差异会进一步体现, 从而使得相邻的晶粒表现出比较大的高度差。

简而言之, 在热暴露过程中, 原本平滑的扁平粒子表面发生了多尺度的起伏, 如图 17 所示。其中小面化效应、晶界热蚀沟和晶粒高度差所对应的起伏高度分别约为 5 nm、20 nm 和 30 nm。这与典型烧结模型中假设的烧结过程中平滑表面是明显不同的^[26]。这种多尺度的表面起伏可能是导致层间楔形孔隙快速愈合的重要原因。

图 18 示出了楔形层间孔隙在不同热暴露温度下的准原位愈合行为。由图可知: (1) 在不同温度下短时间热暴露后, 孔隙尖端均发生了显著的愈合; (2) 初始态平滑的孔隙表面 (扁平粒子表面) 在热暴露后逐渐变得粗糙, 出现了较多的凸起。这是图 15 所示的扁平粒子表面多尺度起伏的表观呈现; (3) 孔隙表面的粗糙起伏导致了孔隙上下对立面之间的多点桥接。孔隙尖端的愈合便是以这种多点桥接的方式进行的。

由图 18 可知, 在初始热暴露阶段 (阶段 I), 层间孔隙尖端和一小部分层内裂纹发生了明显的愈合。这与图 14 中 2D 孔隙密度的演变规律是一致的。层间孔隙尖端的大量愈合也正是涂层纵向弹性模量的增长显著快于横向的主要原因, 因为涂层的力学性能对其垂直方向的 2D 孔隙更加敏感^[53]。之前的研究曾定量表征了在热处理过程中层间孔隙和涂层表观性能之间的关系, 从而表明了层间孔

隙对于涂层表观性能的重要影响^[54,55]。这进一步说明了涂层力学性能各向异性的演变趋势主要是由于不同方向的 2D 孔隙不同程度的愈合所造成的。

1.4 热障涂层的全周期完整烧结机制

涂层全周期完整烧结机制示意图如图 19 所示。其中，实际涂层单个片层内的柱状晶在示意图中假设为等宽结构，且由黑色虚线间隔。在阶段 I，单个片层的柱状晶及柱状晶之间由于小面化效应、晶界热蚀沟等发生了多尺度的起伏。涂层极快速的烧结动力学主要归功于多尺度起伏引发的多点接触，从而进一步导致孔隙及裂纹的快速愈合。热暴露初期的多点接触发生在几乎每一个楔形孔隙的孔隙尖端及小部分极窄的裂纹和裂纹尖端。这种多点接触导致了体系自由能的快速降低，从而使得 2D 孔隙加速烧结愈合；在阶段 II，层间孔隙残余的较宽部分及残余的较宽层内裂纹由于无法实现多点接触，愈合速率显著降低。这是 APS YSZ 涂层在不同热暴露阶段呈现出不同烧结动力学的主要原因。

基于这一研究结果，在阶段 I，主导烧结的机制是层间孔隙尖端的快速愈合，这似乎与之前的报道相悖。Trice 等人^[57]通过透射电镜观察发现在 1000°C 热暴露 50 h 后，纵向裂纹发生了明显的愈合，而层间孔隙则得到了保留。在更高的

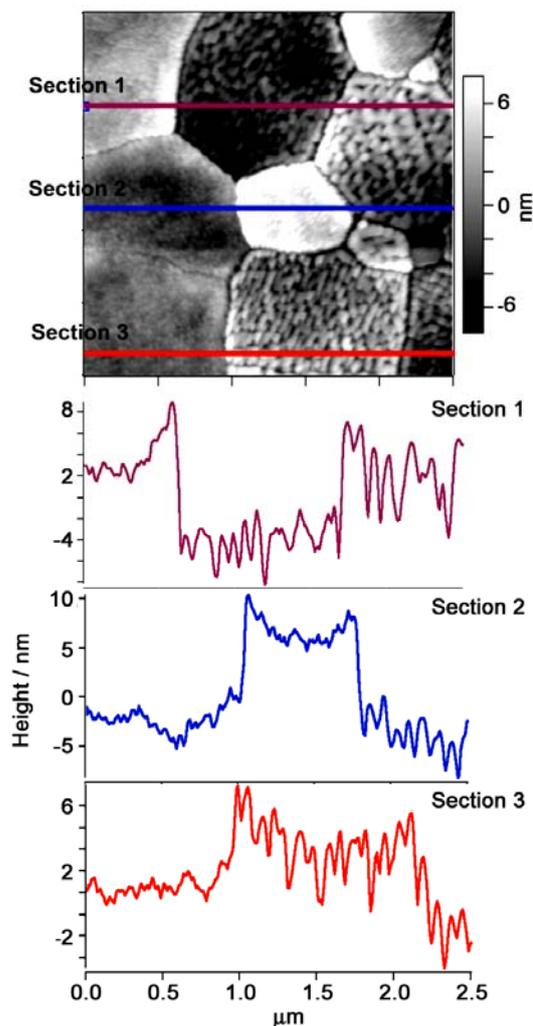


图 16 热暴露导致的晶界热蚀沟效应^[56]
Figure 16 Grain boundary grooving effect caused by thermal exposure^[56]

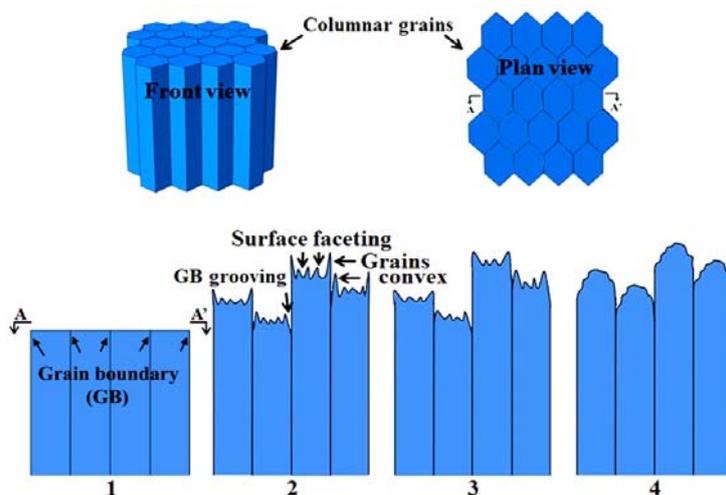


图 17 热处理导致的层间孔隙表面的多尺度起伏^[56]
Figure 17 Multiple roughening of pore surface caused by thermal exposure^[56]

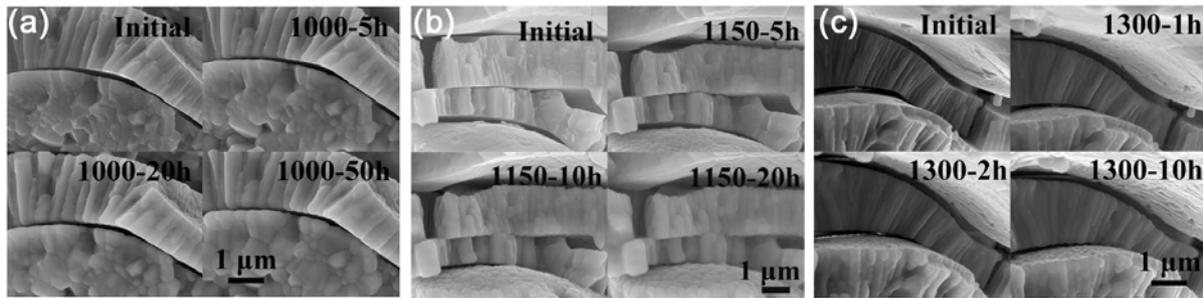


图 18 不同温度下层间孔隙的原位愈合^[51]: (a) 1000°C; (b) 1150°C; (c) 1300°C
 Figure 18 In-situ observation of pore healing behavior at different temperatures^[51]:
 (a) 1000°C; (b) 1150°C; (c) 1300°C

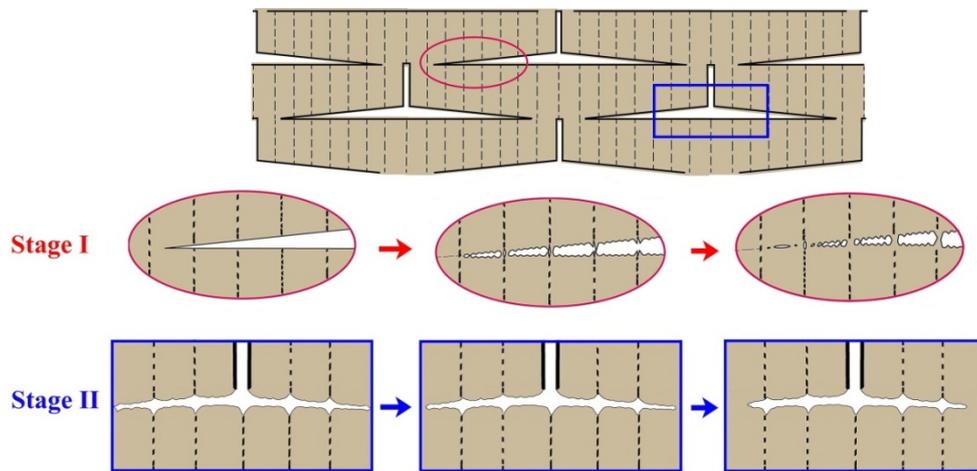


图 19 APS 陶瓷涂层全周期完整烧结机制示意图^[56]
 Figure 19 Schematics of a comprehensive sintering mechanism of APS ceramic coatings^[56]

热暴露温度 (如 1200°C 和 1400°C) 下, 层间孔隙和层内裂纹均发生了显著的愈合。类似的, 一些基于小角度中子散射 (Small Angle Neutron Scattering, SANS) 的研究^[58,59]也表明了较低的温度 (1100°C) 下热暴露较短时间后, 纵向裂纹发生了愈合。简而言之, 这些研究都表明了纵向裂纹是优先愈合的, 尤其是在较低的热暴露温度。

实际上, 从 APS YSZ 涂层孔隙形貌特征和烧结特征综合考虑来看, 这些报道和上述研究结果仍然是一致的, 其原因如下: (1) 层内裂纹的宽度分布在一定的范围, 而层间孔隙则是宽窄区域共存的形貌; (2) 在阶段 I, 层间孔隙和层内裂纹的多点接触机制是不同的。层内裂纹主要是由于形成过程中粗糙表面导致的极窄裂纹的多点接触; 而层间孔隙的多点接触则是由于热暴露导致的平滑表面由于晶界热蚀沟、小面化效应、不同晶粒高度差而发生了多尺度起伏; (3) 层间孔隙的表面粗糙化和温度相关, 如图 15 所示。温度越高, 粗糙化程度越严重, 表面起伏也会越明显。在温度较低 (如 1000°C) 时, 热暴露导致的轻微表面起伏使得层间孔隙的多点接触愈合只能发生在尖端很小很窄的区域。而那些极窄的纵向裂纹其自身形貌存在的起伏便利了烧结过程中的多点起伏接触, 且这些极窄的纵向裂纹愈合往往发生在整个裂纹。因此, 纵向裂纹比表面积减少的程度看起来会和层间孔隙相当, 甚至超过层间孔隙。这正是基于 SANS 得出的在较低温度时层内裂纹优先愈合的原因。在较高的温度下, 扁平粒子表面粗糙起伏加剧, 这导致了层间多点接触愈合将发生在孔隙尖端较大的区域, 因此通过 TEM 和 SANS 才会发现层间孔隙和层内裂纹均有显著的愈合。实际上, 在不同的温度下, 层内裂纹中均只有一小部分极窄的裂纹会由于多点接触而愈合; 而几乎每一个层间孔隙在孔隙尖端均会

发生多点接触愈合，只是这种多点接触愈合的区域会受到温度的影响。值得指出的是，由于极窄的层内裂纹在裂纹总数中所占的比例较少 (< 20%)，因此可以得出在阶段 I，层间孔隙尖端的多点接触愈合是涂层微观结构演变的主导机制。

2 烧结/应变协同引发的热障涂层的跨尺度服役机理

2.1 层间力的传导机制

图 20 显示了横向载荷作用下片层结构模型的应力分布。可以看出，在有限的结合区域内主要分布着剪应力，且在结合区域边缘高度集中。这正是导致片层之间裂纹扩展的主要原因。而在片层内部，则分布着相对分散的拉应力。这种拉应力是导致片层内部裂纹扩展的主要原因。

基于以上理论分析可以得出等离子喷涂陶瓷涂层内部力的传导机制。等离子喷涂陶瓷涂层是由片层单元堆叠而成的。片层单元之间只有有限的结合区域，而片层内部的纵向裂纹则将相邻的片层完全分割。因此，有限的结合区域是连接上下片层的主要部分。当基体和涂层之间存在热失配应力时，该应力首先作用于和基体直接接触的第一层，通过有限的结合区域、以剪切力的方式传递至第二层。在剪切力作用的过程中，已有的层间孔隙会发生一定程度的扩展。当力传递至第二层的片层

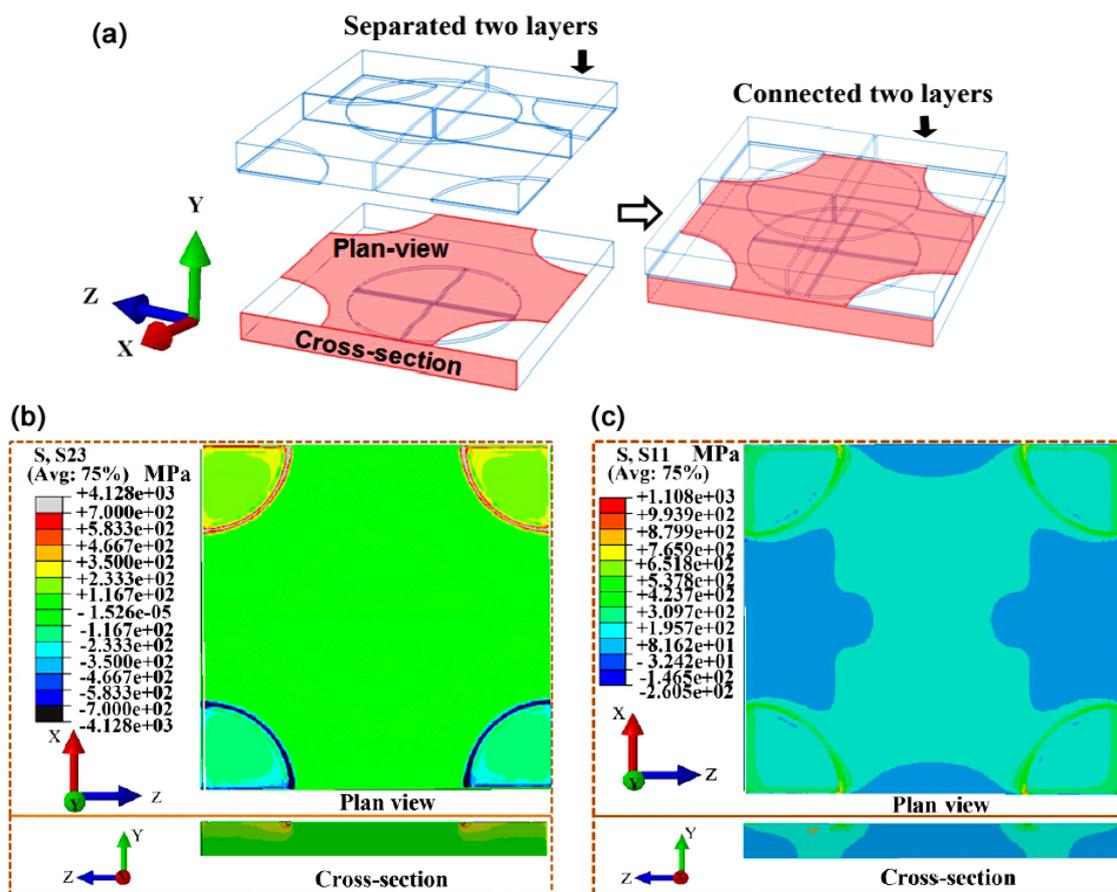


图 20 横向载荷作用下片层结构模型的应力分布^[60]: (a) 应力分布区域; (b) 片层之间的应力分布; (c) 片层内部的应力分布

Figure 20 Stress distributions in a lamellar structure under an in-plane load^[60]: (a) regions of stress distribution; (b) stress distribution between layers; (c) stress distribution inside one layer

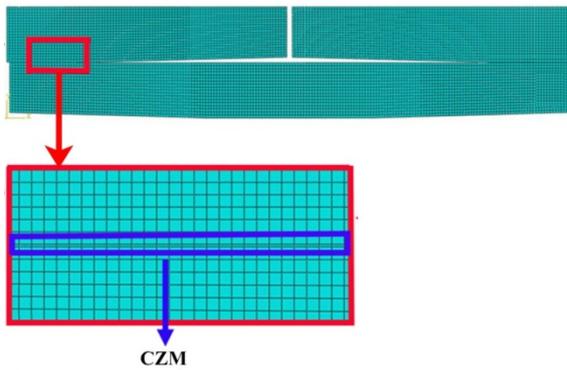


图 21 片层单元及结合区域的网格划分^[60]
Figure 21 The finite element model with inserted cohesive elements at bonding area^[60]

分如图 21 所示。当最大牵引力大于界面结合强度时, 裂纹就会萌生; 当弹性应变能等于界面断裂韧性时, 裂纹开始扩展^[61]。

内部时, 则由于下层结合区域的拉伸作用而在片层内部产生相对均匀的拉伸应力, 从而导致了片层内部的裂纹扩展。力以此方式逐层传递至涂层表层, 并在传递的过程中导致了涂层内部多尺度的结构变化。

由于层间裂纹扩展非常复杂, 可以采用包含内聚力单元 (Cohesive Zone Model, CZM) 的有限元方法来探究片层单元结构参数对层间裂纹扩展程度的影响。片层单元采用平面应变元素构成。CZM 通常置于裂纹可能的扩展路径之上, 在这里我们将 CZM 置于结合区域。CZM 的材料参数列于表 1。片层单元及结合区域的网格划

表 1 CZM 所用的材料参数
Table 1 Material parameters used for CZM

τ_n^0 / MPa	τ_s^0 / MPa	$G_n^C / \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$G_s^C / \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
30	30	3	3

分析过程中, 裂纹开裂准则采用公式 (1)^[62]:

$$\left(\frac{\{\tau_n\}}{\tau_n^0}\right)^2 + \left(\frac{\tau_s}{\tau_s^0}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_t^0}\right)^2 = 1 \quad (1)$$

裂纹扩展准则遵循 Benzeggagh-Kenane (B-K) 准则, 如式 (2) 所示^[63]:

$$\frac{G_I + G_{II} + G_{III}}{G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC})[(G_I + G_{II})/(G_I + G_{II} + G_{III})]^\eta} = 1 \quad (2)$$

式 (1) 和式 (2) 中, τ_n 为导致 I 型开裂的应力 (Mode I), τ_s 为导致 II 型开裂的应力 (Mode II), τ_t 为导致 III 型开裂的应力 (Mode III), $\tau_{i0(i=n,s,t)}$ 为对应的临界应力; 式中: G_i ($i = \text{I, II, III}$) 为应变能量释放率, G_{iC} ($i = \text{I, II, III}$) 为临界应变能量释放率, I、II、III 为开裂模式, η 为常数 (这里取 $\eta = 1.45$)。

图 22 示出了相同应变条件下片层厚度对层间裂纹扩展程度的影响。由图可知, 剪切应力主要集中在结合区域边缘附近, 是导致层间裂纹扩展的主要驱动力, 这与图 20 一致。随着片层单元厚度的增加, 层间裂纹的扩展程度逐渐增加。图 23 示出了相同应变条件下片层单元的长度对层间裂纹扩展程度的影响。可以看出, 裂纹扩展程度随着片层单元长度的增加而增加。据报道^[61], 表面裂纹密度越大, 界面裂纹开裂的趋势越小。这主要是由于随着片层单元的减小, 界面开裂的驱动力随之减小。所以, 在相同界面断裂韧性的条件下, 界面裂纹开裂乃至扩展的可能性就会降低。

由以上结果可知, 在相同的应变条件下, 等离子喷涂陶瓷涂层的层间裂纹扩展在很大程度上依赖于片层单元结构参数。通过调整喷涂参数, 可在一定程度上改善片层间裂纹扩展的趋势。对于等离子喷涂工艺而言, 调整片层单元长度相对比较困难, 而片层单元的厚度则可以通过改变喷涂参数来进行调整。据报道^[64], 熔融液滴的粘度对最终片层厚度有显著影响。喷涂距离增大, 会降低熔融

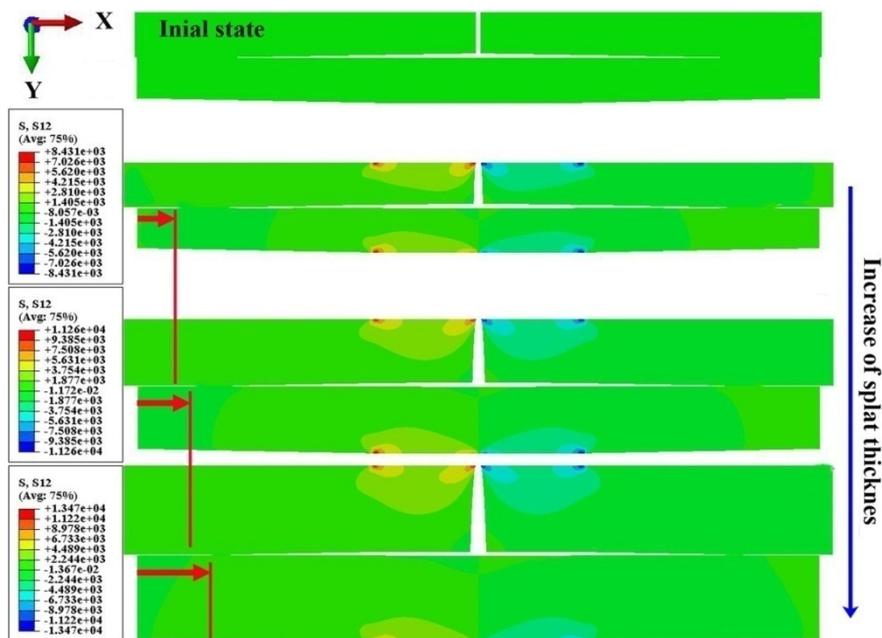


图 22 相同应变条件下片层厚度对层间裂纹扩展程度的影响^[60]

Figure 22 Effect of splat thickness on the propagation of the inter-splat cracks under the same strain ^[60]

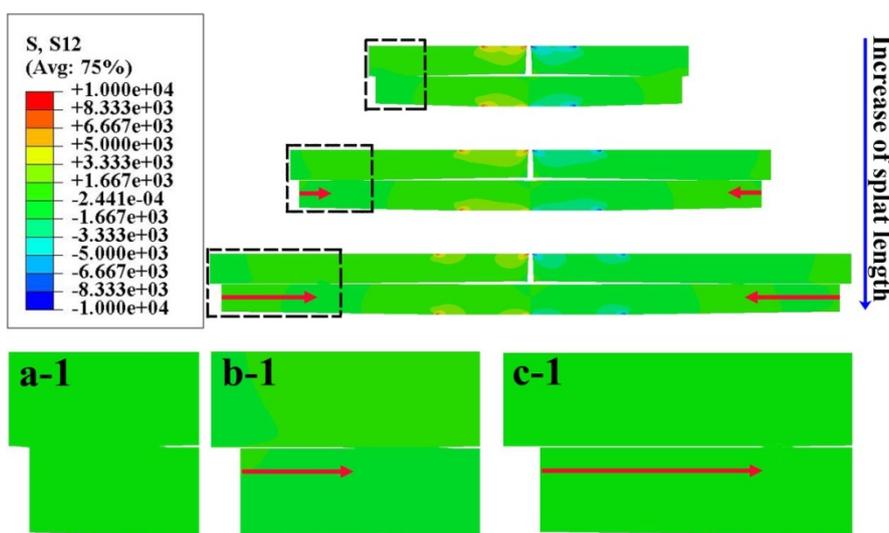


图 23 相同应变条件下片层长度对层间裂纹扩展程度的影响^[60]

Figure 23 Effect of splat length on the propagation of the inter-splat cracks under the same strain ^[60]

液滴撞击至基体的速度和温度，导致液滴粘度降低，进而增大片层厚度。因此，通过调整喷涂距离，可以在一定程度上实现对片层间裂纹扩展的调控，从而获得更优化的涂层性能。

2.2 基体约束效应对孔隙各向异性愈合的影响机制

YSZ 涂层附着于 YSZ 基体、镍基高温合金基体以及自由 YSZ 涂层在热处理保温初期的微观力学性能变化如图 24 所示。可以看出，涂层的力学性能演变呈现出了明显的各向异性。当涂层附着于基体上时，涂层的横向弹性模量相比于自由涂层而言增长趋势减小；且当涂层和基体之间存在热失配时（如 YSZ 基体附着于高温合金），增长趋势会进一步减小。与横向力学性能的演变趋势相反，基体约束下涂层的纵向力学性能增长相比于自由涂层更加显著。据报道^[65]，基体约束下涂层的微观硬

度呈现出了明显的各向异性演变, 如图 25 所示。这与图 24 所示结果是一致的。

等离子喷涂陶瓷涂层的力学性能主要取决于内部的 2D 孔隙网。因此, 进一步统计了基体约束下 2D 孔隙的变化规律, 如图 26 所示。由图可知, 相比于自由涂层, 基体约束下的层间孔隙急剧减小, 这表明了层间孔隙的愈合程度进一步加剧。相反, 层内裂纹则在初期呈现出了轻微的增长, 随后略微减小。这种现象主要是因为基体约束下孔隙的变形是相关的, 如图 27 所示。当涂层附着于基

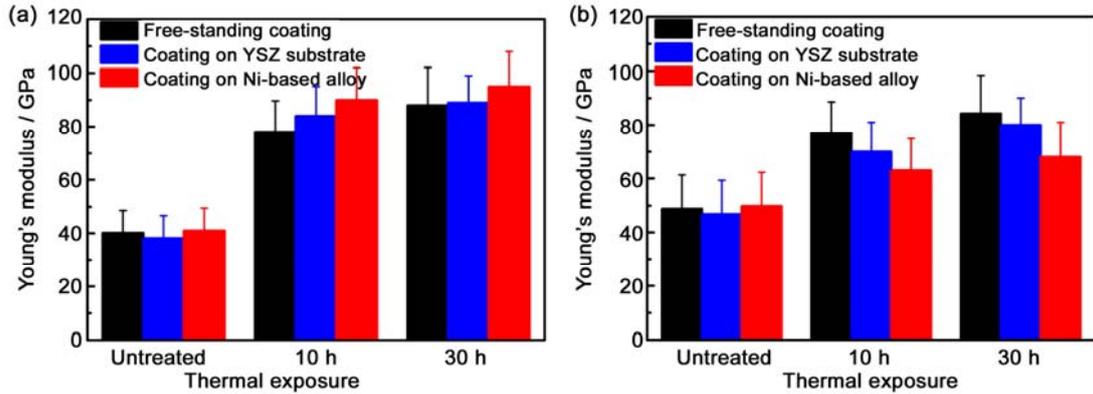


图 24 短时间热处理导致的弹性模量演变^[66]

Figure 24 Changes of elastic modulus caused by thermal exposure in short duration^[66]

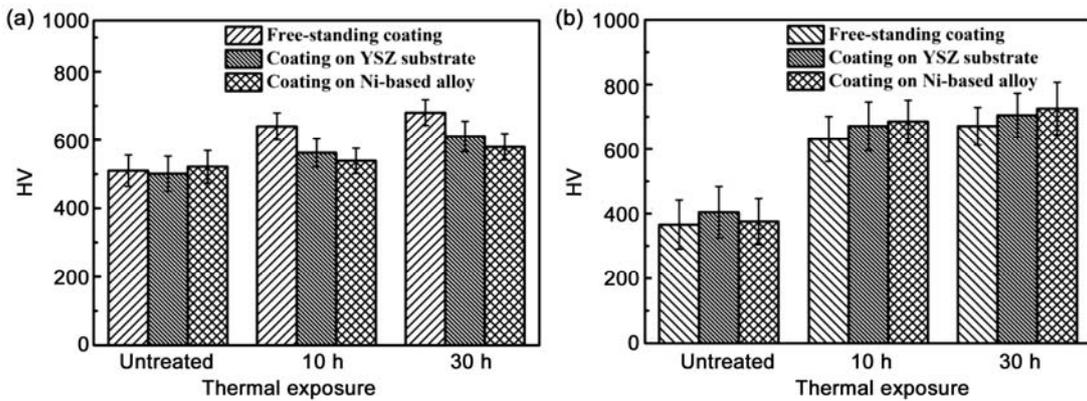


图 25 短时间热处理导致的微观硬度的演变^[66]

Figure 25 Changes of hardness caused by thermal exposure in short duration^[66]

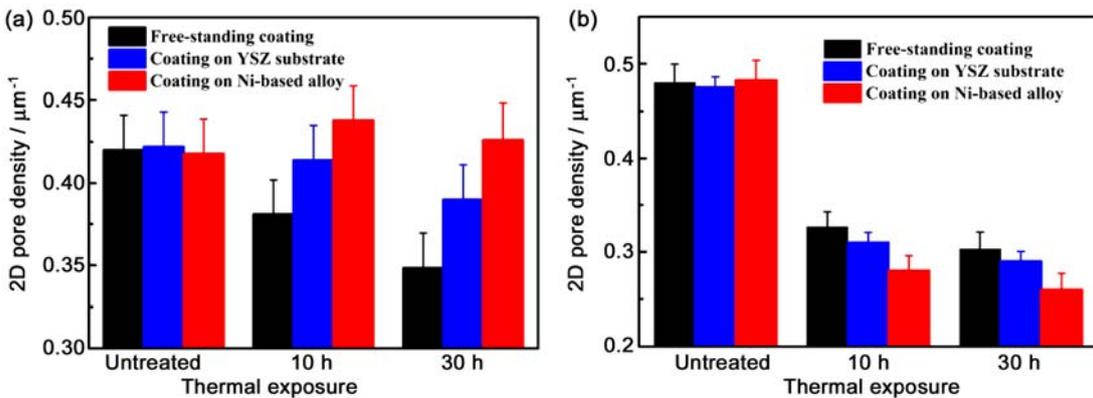


图 26 短时间热处理导致的 2D 孔隙密度的演变^[66]: (a) 层间孔隙; (b) 层内裂纹

Figure 26 Changes of 2D pore length density caused by thermal exposure in short duration^[66]: (a) inter-splat pores; (b) intra-splat cracks

体时, 基体会在涂层面内施加应变, 因此涂层横向会受到拉应变作用, 而纵向则随之受到压应变作用。基于此, 层间孔隙在纵向压应变的作用下进一步变窄。基于热障涂层的烧结机制, 这些较窄的区域使得孔隙由于多点接触而造成了加速愈合, 因此基体约束效应造成了层间孔隙更显著的愈合。与此相反, 基体施加于涂层的横向拉应变一方面造成了若干纵向裂纹的进一步开裂; 另一方面, 这种拉应变增宽了大部分纵向裂纹, 从而一定程度上延缓了纵向裂纹的愈合。因此, 基体约束下纵向裂纹会呈现先增长、随后缓慢降低的趋势。采用扫描电镜原位观察的方法观察基体约束下 2D 孔隙的愈合行为, 可以发现横向孔隙加速愈合, 而纵向裂纹延缓愈合, 如图 28 和图 29 所示。这与上述统计结果是一致的。

基于以上分析可知, 涂层和基体之间的热失配应力首先导致涂层微结构在升温阶段进一步发生变化。随后, 基体施加于涂层的约束效应会进一步导致微结构在保温阶段发生各向异性演变。当涂层刚度增加到一定程度时, 涂层内部会形成一些相对较大尺度的裂纹来释放应变, 同时伴随着微观尺度裂纹的大量愈合, 如图 30 所示。

2.3 热障涂层跨尺度服役机理

热失配应力导致的涂层结构变化如图 31 所示。对于低刚度涂层而言, 涂层的宏观结构并未观察到明显变化。相反, 随着涂层刚度的增加, 热失配应变导致涂层出现了一些相对较大尺度的纵向裂

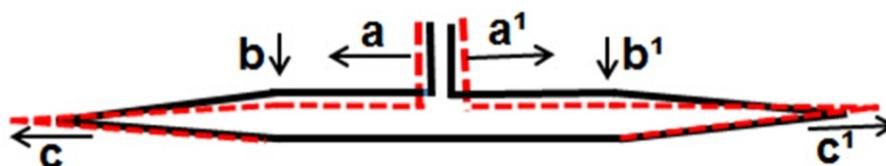


图 27 短时间热处理导致的 2D 孔隙的演变机制^[66]

Figure 27 Mechanisms of morphology changes in inter-splat pores and intra-splat cracks during thermal exposure for short time^[66]

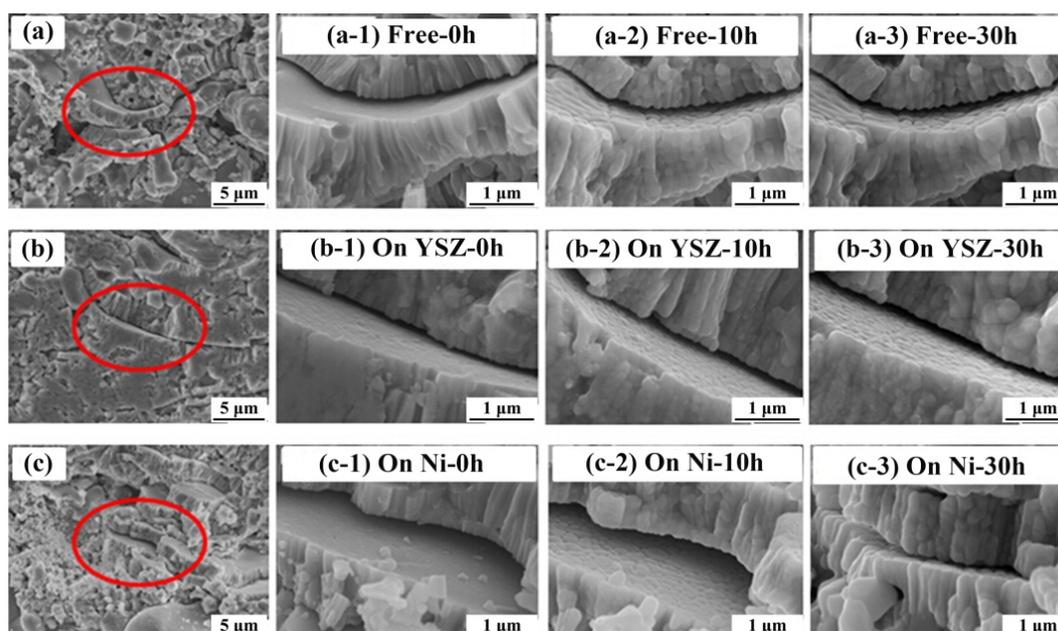


图 28 短时间热处理导致的 2D 层间孔隙愈合的原位观察^[66]

Figure 28 In-situ observations of 2D inter-splat pores during short thermal exposure^[66]

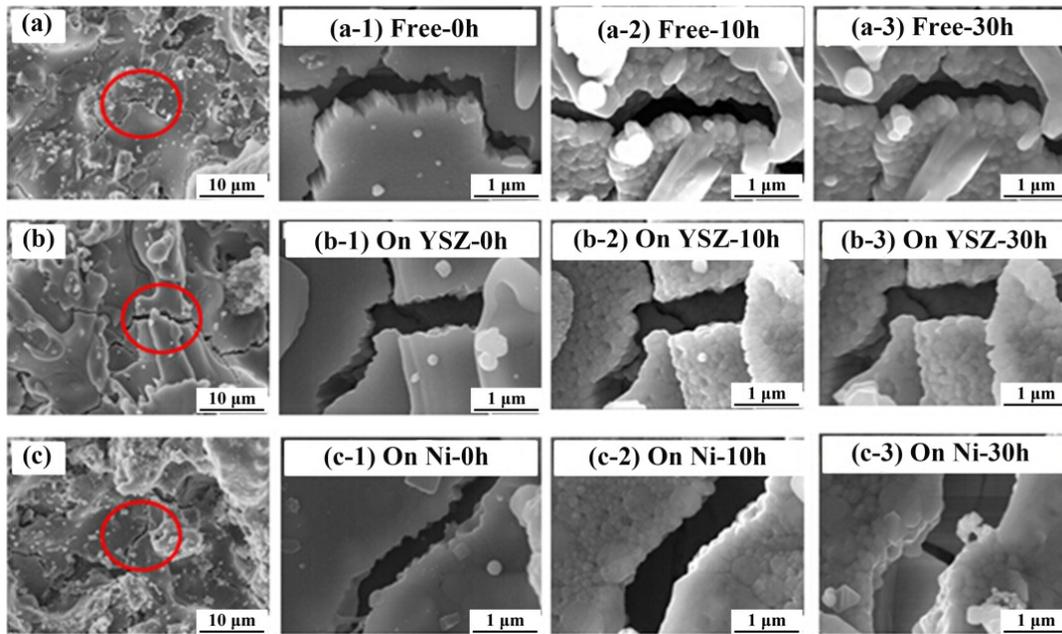


图 29 短时间热处理导致的 2D 层间裂纹愈合的原位观察^[66]
 Figure 29 In-situ observations of 2D intra-splat cracks during short thermal exposure^[66]

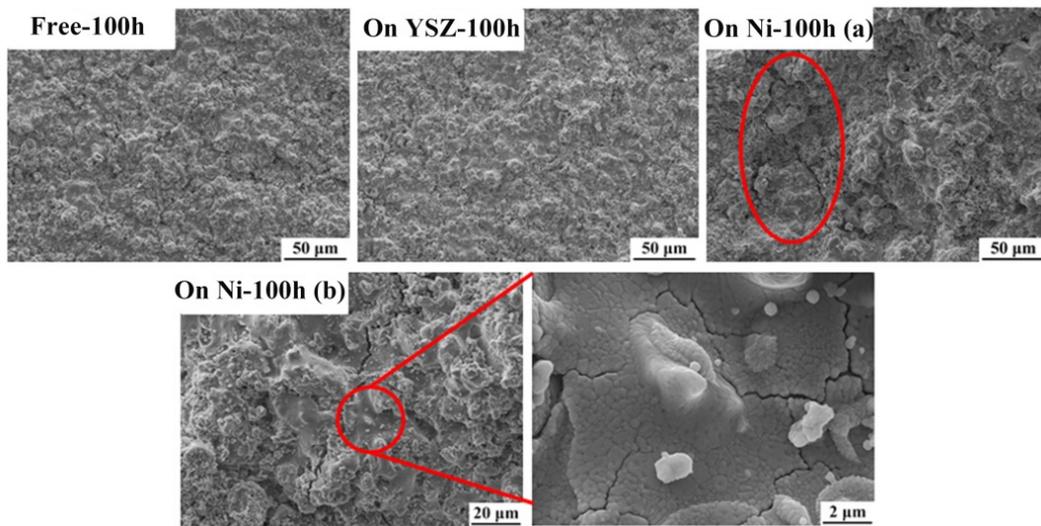


图 30 长时间热处理导致大尺度裂纹的出现^[66,67]
 Figure 30 Formation of large-scaled cracks caused by long thermal exposure^[66,67]

纹。从裂纹的高倍图像可以看出, 这些大尺度纵向裂纹实际上也是由一个区域内的纵向裂纹和层间孔隙相互连通而形成的。图 32 给出了不同涂层中 2D 孔隙密度的变化。可以看出, 就层间孔隙密度而言, 低刚度涂层显示了较明显的增长, 而高刚度涂层则无明显变化; 对于层内裂纹而言, 其变化程度则随着层间结合率的增加而增加。

图 33 显示了热失配应力导致的涂层宏观和微观弹性模量的变化。对于微观弹性模量而言, 尽管低刚度涂层的宏观结构并未出现明显的变化, 但是它们的微观弹性模量均有明显的降低; 相反, 尽管高刚度涂层出现了一些相对较大尺度的裂纹, 其微观弹性模量的变化是相对较小的。对于宏观弹性模量而言, 当基体预热温度较低时, 涂层主要发生的是相对分散的微观结构变化, 其宏观弹性模量的降低主要是由于其内部多尺度的结构变化引起。而当基体预热温度较高时, 涂层主要发生的是

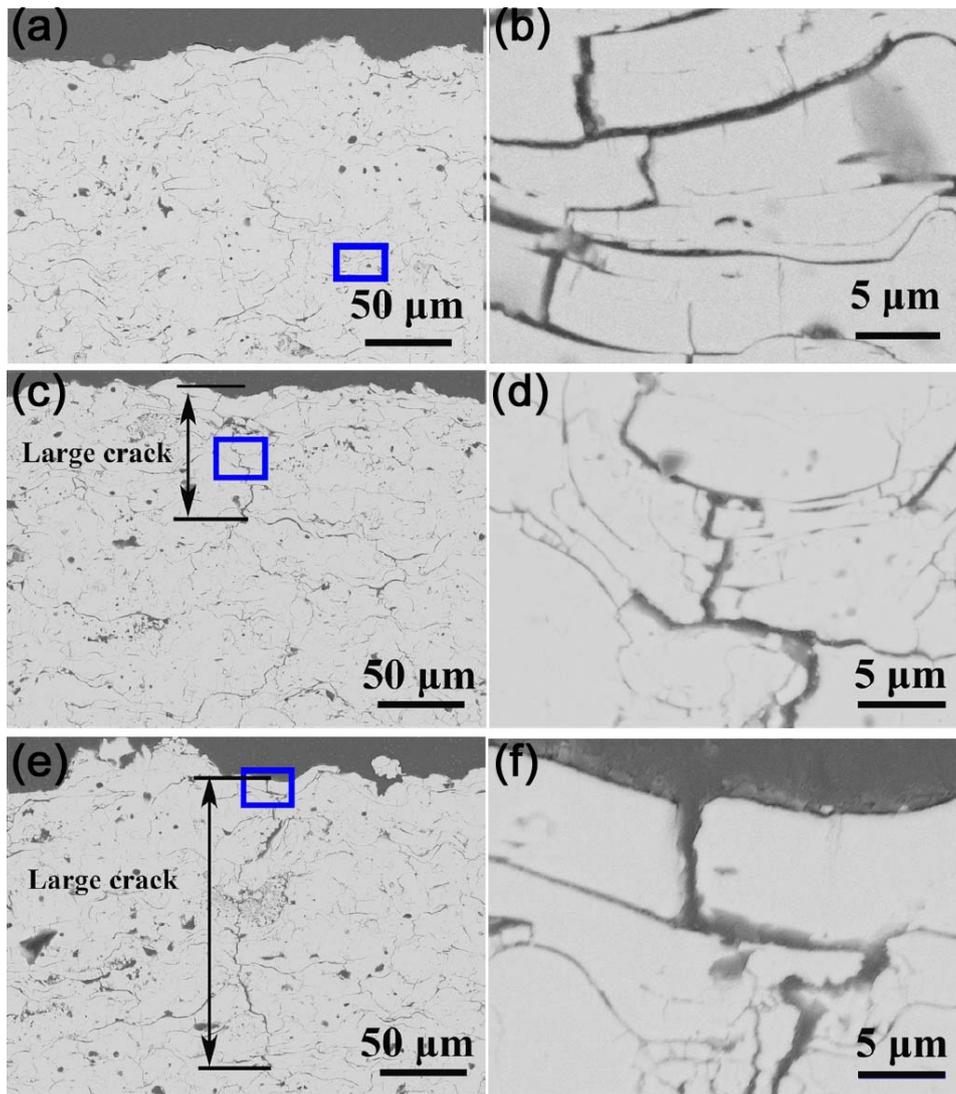


图 31 热处理导致的涂层结构的变化^[68,69]: (a) 低刚度涂层低倍断面; (b) 低刚度涂层高倍断面; (c) 中刚度涂层低倍断面; (d) 中刚度涂层高倍断面; (e) 高刚度涂层低倍断面; (f) 高刚度涂层高倍断面
 Figure 31 Changes of coating structure caused by thermal exposure^[68,69]: (a) weakly-stiffened cross-section at low magnification; (b) weakly-stiffened cross-section at high magnification; (c) moderately-stiffened cross-section at low magnification; (d) moderately-stiffened cross-section at high magnification; (e) highly-stiffened cross-section at low magnification; (f) highly-stiffened cross-section at high magnification

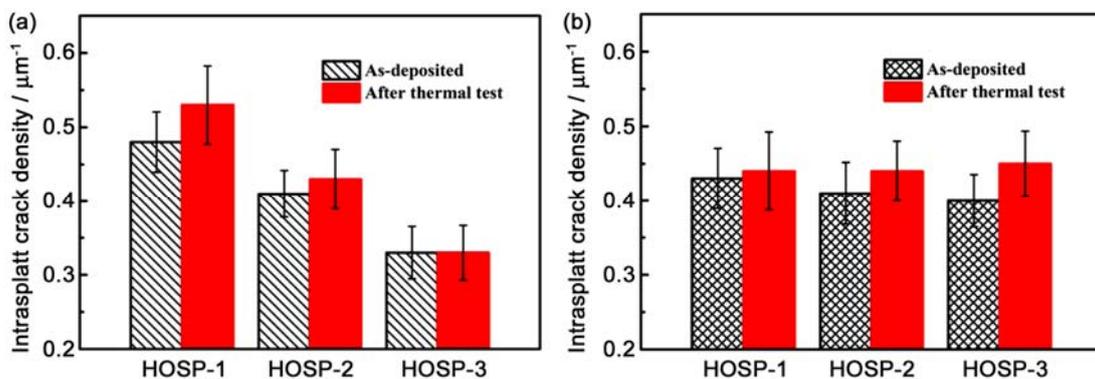


图 32 热处理导致的层间孔隙和层内裂纹密度变化^[69]: (a) 层间孔隙密度; (b) 层内裂纹密度
 Figure 32 Changes of 2D pore density caused by thermal exposure^[69]: (a) inter-splat pores; (b) intra-splat cracks

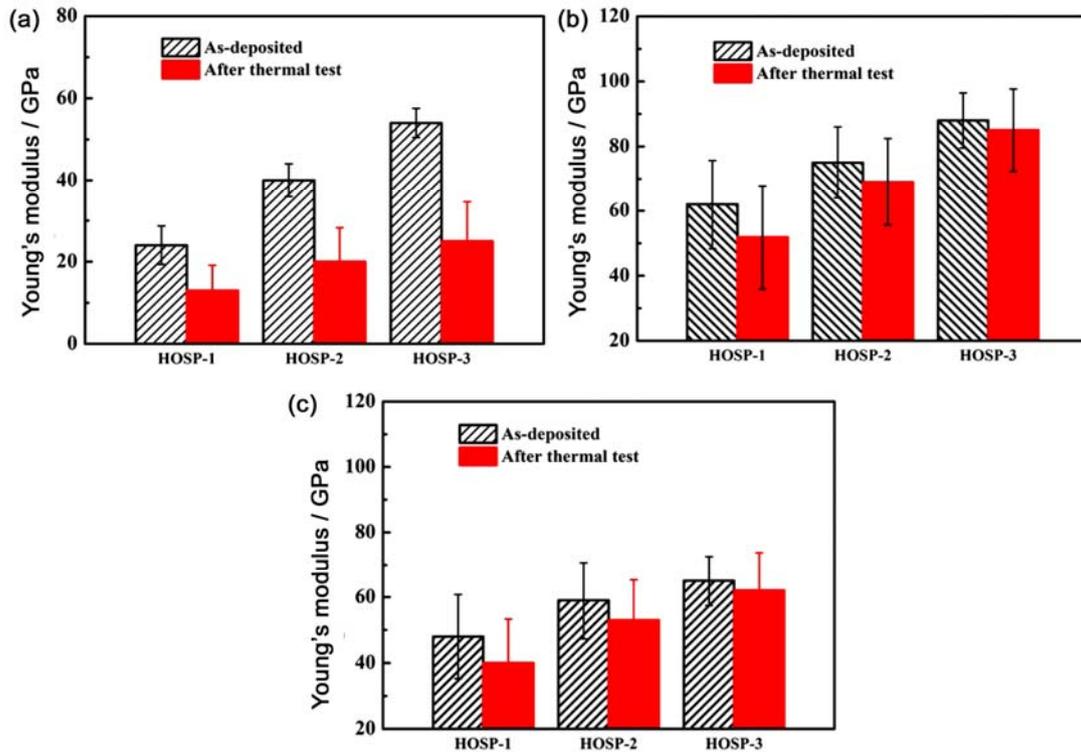


图 33 热处理导致的涂层力学性能变化^[69];

(a) 宏观横向弹性模量; (b) 微观横向弹性模量; (c) 微观纵向弹性模量

Figure 33 Changes of mechanical properties caused by thermal exposure^[69]: (a) in-plane elastic modulus at macro-scale; (b) in-plane elastic modulus at micro-scale; (c) out-plane elastic modulus at micro-scale

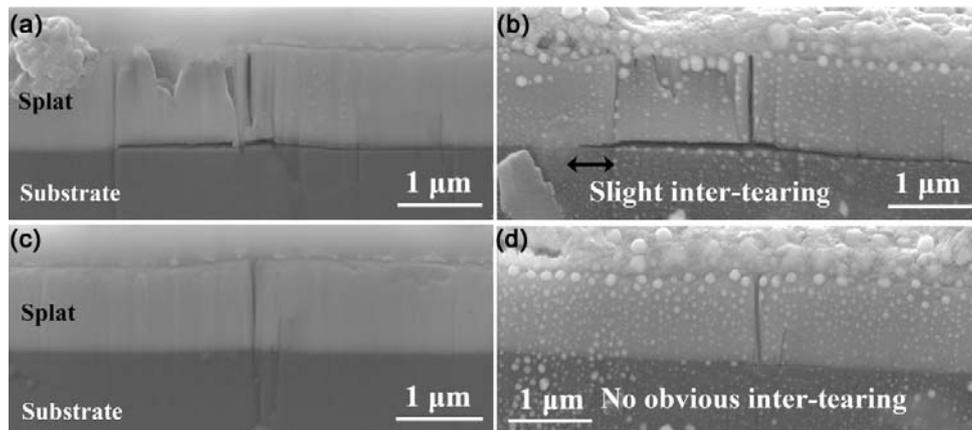


图 34 不同温度沉积的 YSZ 扁平粒子与基体界面在热处理后的变化^[68,69]: (a) 300°C 沉积, 热处理前; (b) 300°C 沉积, 热处理后; (c) 600°C 沉积, 热处理前; (d) 600°C 沉积, 热处理后

Figure 34 Changes of interfaces formed at different temperatures between splats and substrate after thermal exposure^[68,69]: (a) interface formed at 300°C before thermal exposure; (b) interface formed at 300°C after thermal exposure; (c) interface formed at 600°C before thermal exposure; (d) interface formed at 600°C after thermal exposure

相对集中的宏观结构变化, 其宏观弹性模量的显著降低主要归咎于纵向大尺度裂纹的出现。涂层不同尺度的力学性能变化与其 2D 孔隙密度的变化规律 (图 32) 一致。

图 34 和图 35 分别给出了高温下沉积的单个扁平粒子在热处理后层间和层内裂纹的变化。可以看出, 当层间结合区域增大时, 层间裂纹的扩展减弱, 同时层内裂纹逐渐扩展; 而当扁平粒子与基

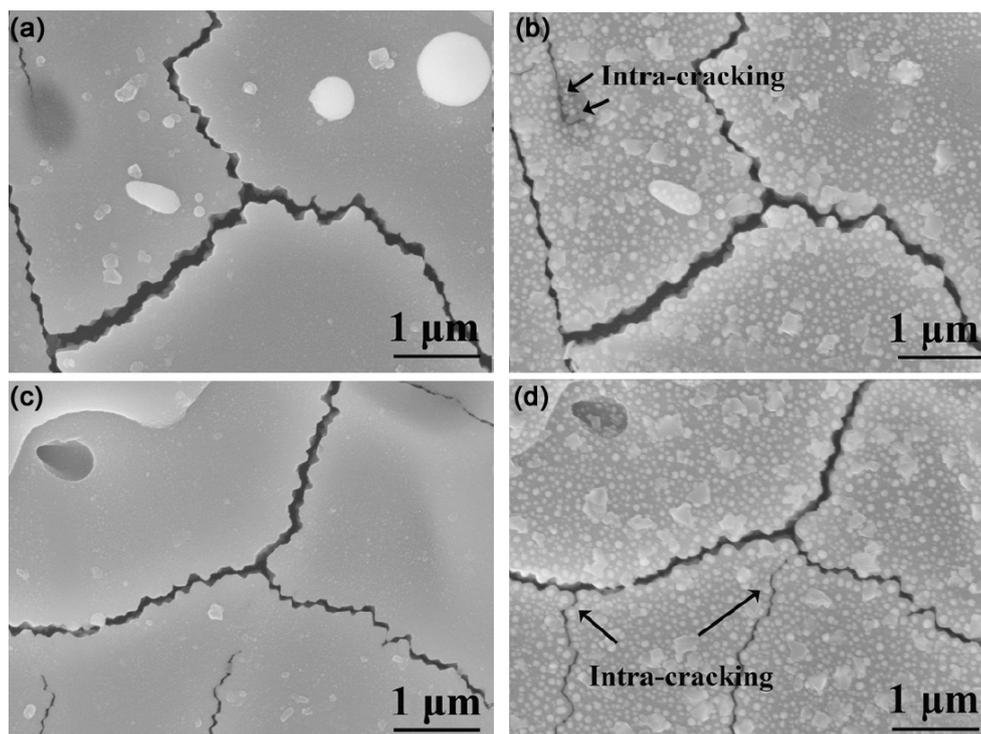


图 35 不同温度沉积的 YSZ 扁平粒子内的裂纹在热处理后的变化^[68,69]: (a) 300°C 沉积, 热处理前; (b) 300°C 沉积, 热处理后; (c) 600°C 沉积, 热处理前; (d) 600°C 沉积, 热处理后

Figure 35 Changes of intra-splat cracks formed at different temperatures after thermal exposure^[68,69]: (a) cracks formed at 300°C before thermal exposure; (b) cracks formed at 300°C after thermal exposure; (c) cracks formed at 600°C before thermal exposure; (d) cracks formed at 600°C after thermal exposure

体全部结合时, 层间裂纹形核则较为困难。此时, 层内裂纹扩展变得显著。这正是涂层在热服役过程中结构动态演变的基础。具体而言, 层间力的传导主要通过层间有限的结合区域传递, 因此层间裂纹的扩展往往优先于层内裂纹。当结合率较低时, 层间裂纹扩展后, 残余的结合区域往往无法足以造成层内裂纹的扩展; 而当结合率逐渐增高时, 层间裂纹扩展后, 残余的结合区域还可以造成一些层内裂纹的扩展。

当 APS YSZ 涂层的结合率较低的时候 (例如初始喷涂态), 涂层内的结构变化尽管是多尺度的, 但仍然没有较大尺度的裂纹出现。涂层内微观尺度结构变化 (层间裂纹的扩展) 和中尺度的裂纹较分散地分布于涂层内, 这就使得涂层的微观弹性模量和宏观弹性模量均有了一定程度的降低。同时, 由于涂层整体协调应变的能力较强, 因此, 这些相对微观的结构变化不会进一步扩展为更大尺度的裂纹, 这就是涂层宏观形貌没有明显变化的原因。

当涂层的结合率提高时, 层间和层内裂纹在某一区域的集中扩展往往形成大尺度的裂纹。值得一提的是, 尽管涂层的层间结合率显著提高, 但是涂层的分布仍然是不均匀的。在等离子喷涂过程中, 扁平粒子的随机堆叠和部分未融粒子的存在导致了先沉积的涂层在沉积结束后往往呈现出粗糙表面^[70,71]。当后续的液滴撞击到粗糙的先沉积涂层时, 残存在凹区的等离子气体会阻止液滴与下层之间的充分结合^[72,73]。这就导致了涂层的一些区域中总是存在着一些弱结合界面。由于涂层整体协调应变能力降低, 因此涂层在应力作用下, 结构的变化将会集中于这些结合较弱的区域, 从而导致一定区域内相对较大尺度的纵向裂纹形成。这就是其大尺度纵向裂纹往往是由该区域内的层间和层内裂纹曲折贯通而成的原因。当结合率提高至接近层间完全结合, 则层间裂纹的形成要难于层内裂纹的扩展, 因此结构的变化将以层内裂纹扩展为主。这种集中的大尺度裂纹显著降低了涂层宏观

的弹性模量, 而对微观弹性模量则影响较小。

图 36 示出了热障涂层经历约 90 次热循环后的表面和断面形貌。从其高温下的表面照片可以看出, 热障涂层陶瓷层发生了局部区域的脱落。而从脱落区域的断面形貌可以看出, 残余的陶瓷层厚度只有约 $300\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$, 明显小于初始喷涂态的厚度 ($\sim 500\ \mu\text{m}$)。更重要的是, 在陶瓷层和粘结层的界面处并未发现明显的界面裂纹。由此可知, 热障涂层失效主要是由于陶瓷层靠近表面部分层的脱落而引起的。据报道, 在热循环测试范围内, 陶瓷层相变和热氧化物层 (Thermal Growth Oxide, TGO) 生长的检测结果均表明其并未显著影响热障涂层的失效, 因此热障涂层的失效可归结为陶瓷层的显著烧结^[74]。因此, 这里所揭示的陶瓷层结构动态演变机制可以有效地解释烧结导致的涂层局部脱落。

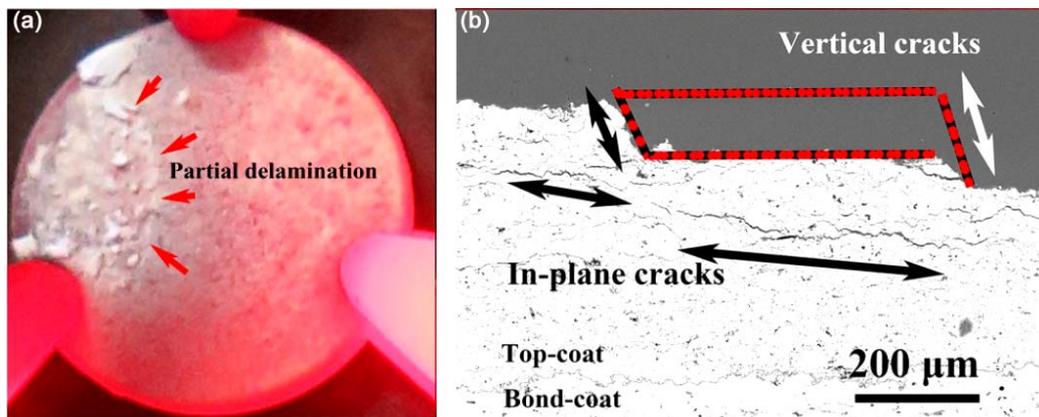


图 36 热循环后的热障涂层表面及断面形貌^[69]: (a) 高温下的表面宏观形貌; (b) 断面微观形貌
Figure 36 (a) Surface and (b) cross-sectional morphologies of TBCs after thermal cyclic test^[69]

在梯度热循环测试中, 热障涂层陶瓷层沿厚度方向不同区域将会经历不同的烧结温度。因为较高的热暴露温度往往会加速烧结进行^[31], 因此陶瓷层从底面到顶面的烧结程度将会逐渐增加。图 37 示出了热障涂层未脱落区域的陶瓷层断面形貌及相应区域的微观弹性模量。为了便于分析, 将陶瓷层大致分为三个区域: 底部、中间和顶部。梯度热循环造成涂层断面的微观弹性模量从 $\sim 70\ \text{GPa}$ 增长到了 $\sim 90\ \text{GPa}$, 这与之前报道的陶瓷层部分脱落时的弹性模量一致^[74]。在热循环测试结束后, 陶瓷层底部发生的主要结构变化是相对分散的小尺度层间和层内裂纹扩展; 而陶瓷层的顶部则类似于结合率较高的涂层, 因此热失配应力导致了一些相对较大尺度的纵向裂纹形成。

在梯度热循环以后, 涂层内部梯度的烧结行为使得其整体类似于一个刚度较大的顶部区域连接于刚度较小的下部区域。而陶瓷涂层的局部脱落可能与这两个区域界面处的裂纹扩展连接相关。从体系能量的角度来看, 涂层裂纹扩展的判据主要是^[75]:

$$G_I > G_{IC} \quad (3)$$

$$G_I = \int_0^h \frac{E_s \varepsilon^2}{2(1-\nu)} dh \quad (4)$$

式中, G_I 为应变能量释放率, G_{IC} 为临界应变能量释放率, h 为涂层表面到涂层内裂纹扩展处的垂直距离, E_x 为裂纹尖端的局部弹性模量, ε 为应变, ν 为泊松比。

就某一裂纹的扩展而言, 只有当其应变能量释放率大于界面的临界应变能量释放率时, 裂纹才会扩展。对于陶瓷层顶层, 烧结导致涂层刚化的同时提高了涂层的 G_I 和 G_{IC} , 这就意味着层间裂纹

扩展的驱动力和阻力同时增加。然而，其下部区域由于烧结导致的刚性程度较小，因此其层间裂纹扩展的阻力增加必然小于顶层部分驱动力的增加^[74]。在这种机制下，顶部和下部区域的界面就会成为已经存在的层间裂纹扩展连接的主要区域，从而在涂层内部形成一些大尺度的界面裂纹。当这种界面裂纹和陶瓷层顶部的纵向裂纹相连接时，就会导致陶瓷层的局部脱落，如图 38 所示。

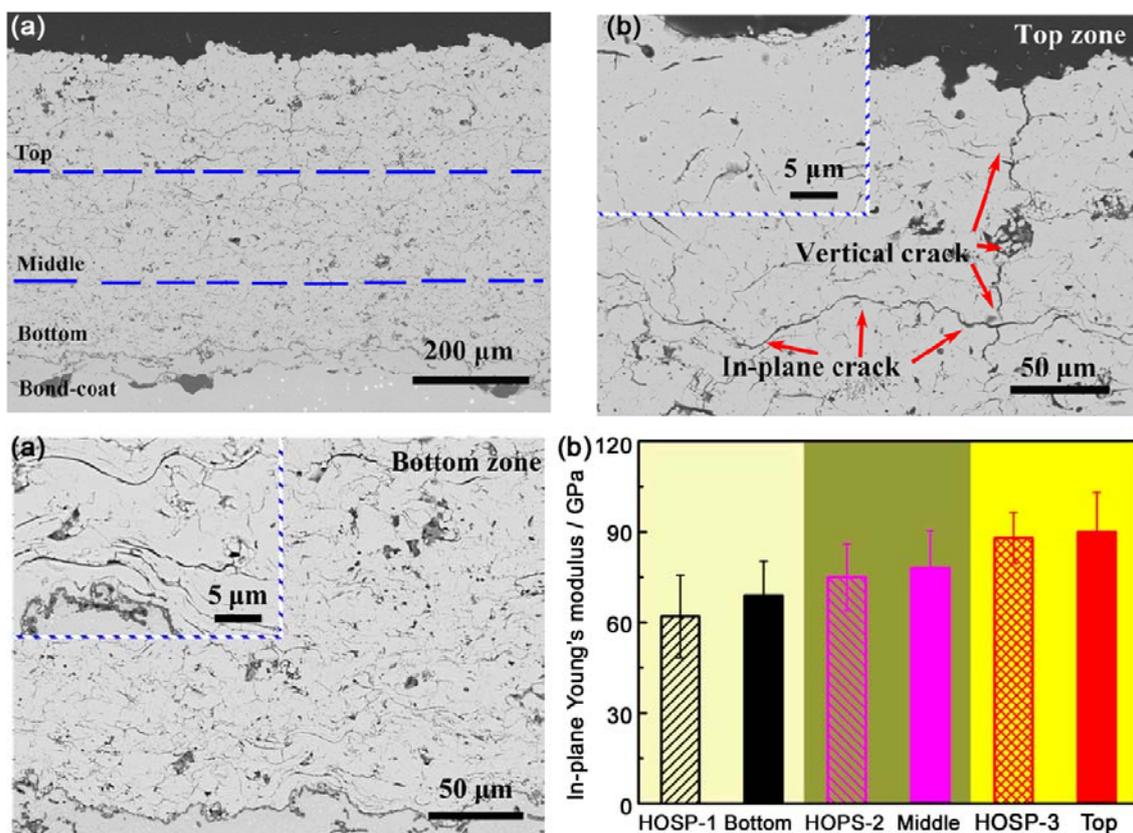


图 37 陶瓷层断面不同区域微观形貌及横向弹性模量^[69]: (a) 陶瓷层断面形貌; (b) 陶瓷层断面顶部区域的微观形貌; (c) 陶瓷层断面底部区域的微观形貌; (d) 不同区域的弹性模量

Figure 37 Microstructure and elastic modulus at different regions of the ceramic coatings^[69]:

(a) an overview of the cross-section; (b) microstructure of top region; (c) microstructure of bottom region; (d) elastic modulus at different regions

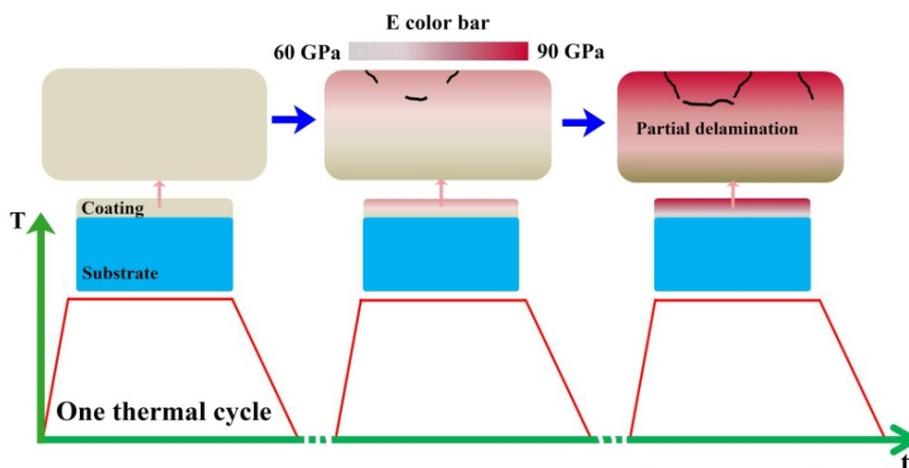


图 38 热循环过程中热障涂层陶瓷层局部剥离示意图^[69]

Figure 38 Schematics of the failure mechanism of TBCs during the gradient thermal cyclic test^[69]

3 高性能热障涂层的多维度结构设计

等离子喷涂陶瓷涂层内部片层结构及 2D 孔隙贯通网对涂层的性能演变起着主导作用。在热循环过程中, 一方面, 烧结导致的涂层刚化显著降低了涂层的纵向隔热能力和横向协调应变能力; 另一方面, 热失配应力作用于不断刚化的涂层又会导致大尺度纵向裂纹的出现, 可起到释放应力改善应变容限的作用。基于对此结构演变机制的认知, 可以从两方面着手来进行热障涂层结构优化设计: 其一, 降低涂层由于孔隙愈合而导致的刚化速率, 以达到延缓隔热性能及协调应变能力衰减的目的; 其二, 制造纵向裂纹增强涂层应变容限, 释放由于膜基热失配等因素而累积的弹性应变能, 以达到增加涂层服役寿命的目的。

3.1 烧结收缩局域化效应造孔机理及抗烧结涂层设计制备

等离子喷涂陶瓷涂层在热暴露的过程中, 初始烧结阶段 (阶段 I) 在极短的时间内往往完成了总体力学增量的 70% 以上。因此, 如何有效抑制涂层的初期烧结将对延缓涂层性能的衰退起到至关重要的作用。初期极快速的烧结主要是由于层间孔隙极窄区域的多点接触愈合而引起的。因此, 延缓涂层烧结速率的思路就是尽量减小层间孔隙的极窄区域, 即使得孔隙愈合尽可能地按照第二阶段 (阶段 II) 的模式进行。基于以上思路, 本章通过分析等离子喷涂纳米结构涂层的烧结机制, 揭示烧结收缩局域化效应造孔机理, 提出抗烧结涂层的设计制备方法。

图 39 显示了双模纳米结构热障涂层的热、力学性能演变。可以看出, 力学和热学性能在双对数

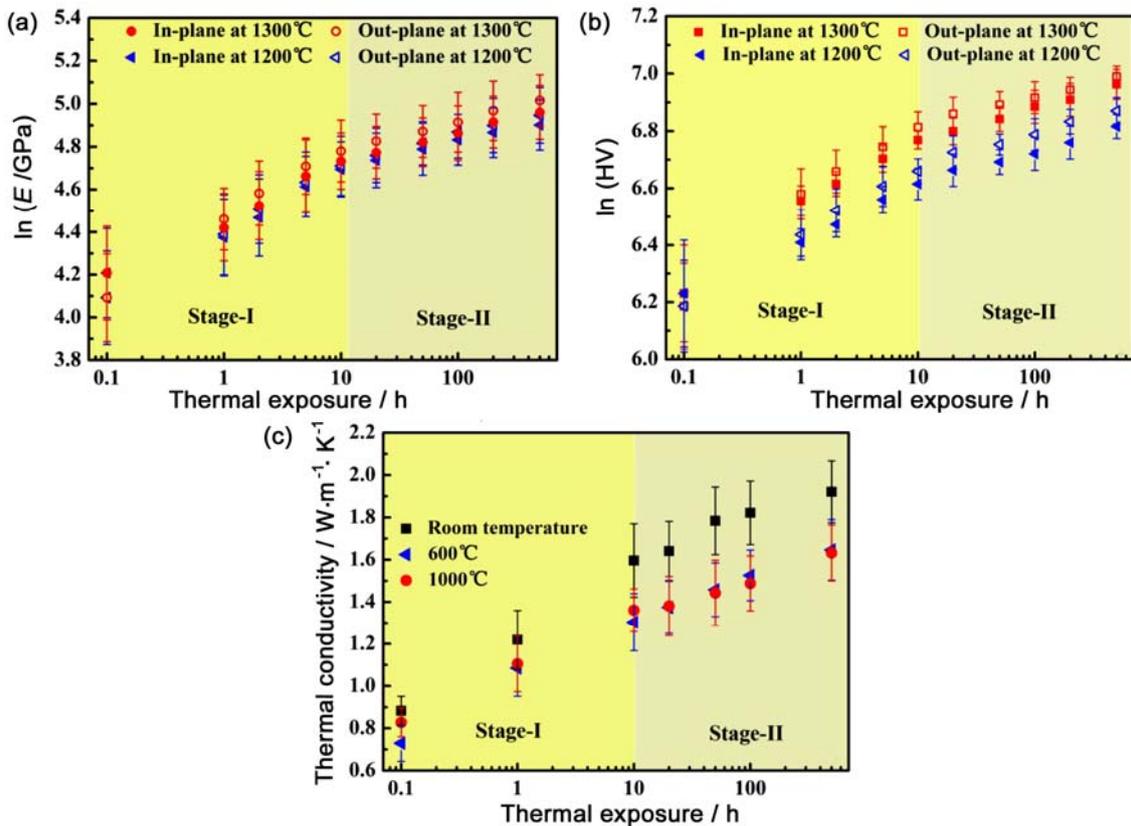


图 39 纳米结构涂层性能演变双对数曲线图 (图中温度为热暴露温度)^[79]:

(a) 硬度; (b) 弹性模量; (c) 热导率

Figure 39 Double logarithmic evolutions of properties of nanostructured coatings: (a) hardness; (b) elastic modulus; (c) thermal conductivity (The temperatures in figures refer to thermal exposure temperatures)

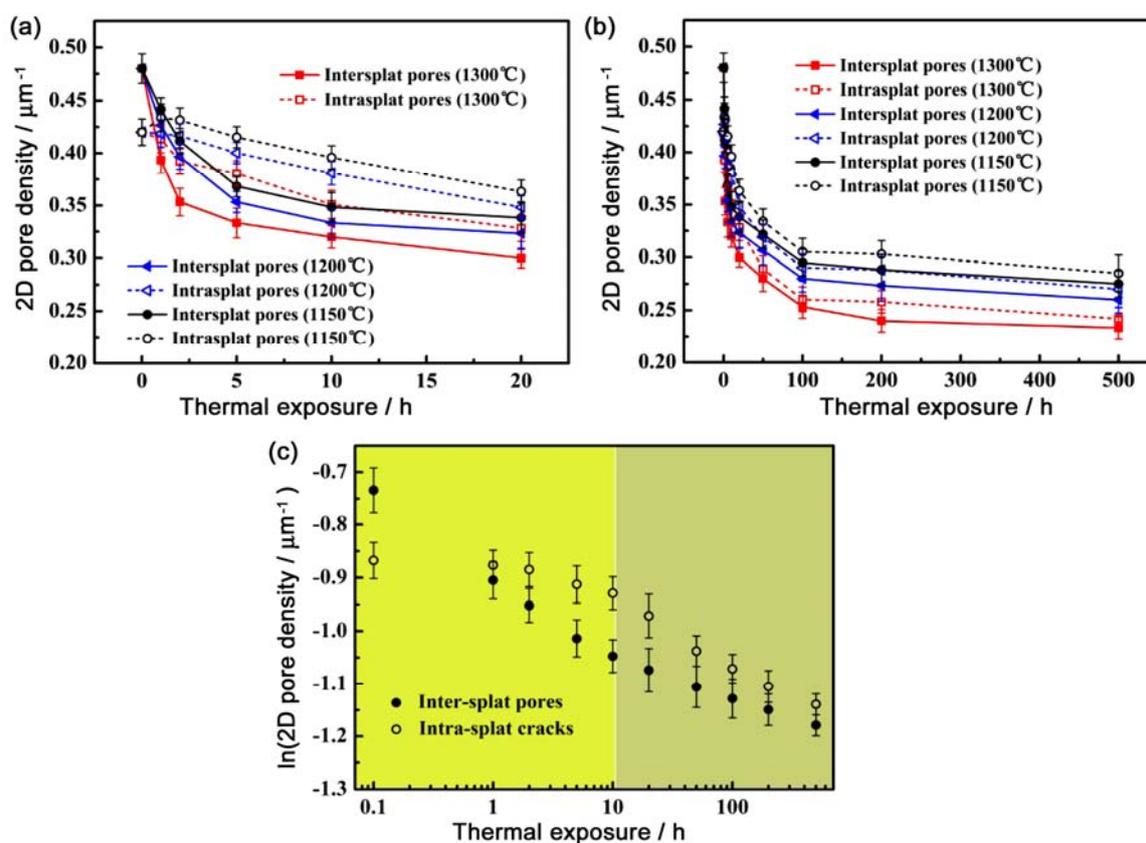


图 40 纳米结构涂层 2D 孔隙密度的演变 (图中温度为热暴露温度)^[79,80]:

(a) 0 ~ 500 h; (b) 0 h ~ 20 h; (c) 双对数曲线

Figure 40 Changes of 2D pore density of nanostructured coatings during thermal exposure^[79,80]:

(a) 0 h ~ 500 h; (b) 0 h ~ 20 h; (c) double logarithmic curves

坐标下尽管呈现出了线性的演变,但其动力学明显具有双阶段特征,分割线约位于 10 h ~ 20 h 之间。由于纳米结构涂层包含片层区和纳米区两部分,因此有必要分别从这两方面探究涂层的阶段性演变机制。

层间 2D 孔隙的演变如图 40 所示。可以看出,片层区 2D 孔隙的演变规律与传统 YSZ 涂层类似。在整个热暴露过程中,2D 孔隙发生了明显的愈合,且初期层间孔隙快速愈合,随后层间和层内孔隙以较慢速率愈合。纳米区的演变情况如图 41 所示。可以看出,在初始喷涂态,纳米区呈现出了较疏松的结构,与周围的片层区结合良好。随着热暴露的进行,纳米区发生了显著的烧结收缩,在纳米区和片层区的部分界面也出现了一些较大尺度的孔隙。

基于以上分析和研究可以认为,等离子喷涂纳米结构涂层的烧结行为是由纳米区和片层区共同组成的,整体表现结构的演变如图 42 所示。在初始阶段,层间孔隙由于多点接触愈合而呈现出了极快速的动力学;在随后较长时间热暴露中,层间孔隙和层内裂纹则按照单边界推进的模式愈合^[26]。层间孔隙的愈合导致了层间结合率的增强,这使得抛光断面的样品制备过程中涂层内弱结合片层的剥落减少^[49,50],因此涂层的表观孔隙率在初始阶段(阶段 I)会降低。除了片层区,纳米区的烧结同样对涂层的结构性能变化起到重要作用。在长时间的热暴露过程中,初始态疏松的纳米区显著烧结收缩,导致了纳米区和片层区的部分界面出现了一些大尺度孔隙。这就是涂层的表观孔隙率在随后阶段(阶段 II)会呈现出增大趋势的原因。这些大尺度孔隙的出现可延缓涂层性能的衰减^[76]、增加涂层的寿命^[77,78]。

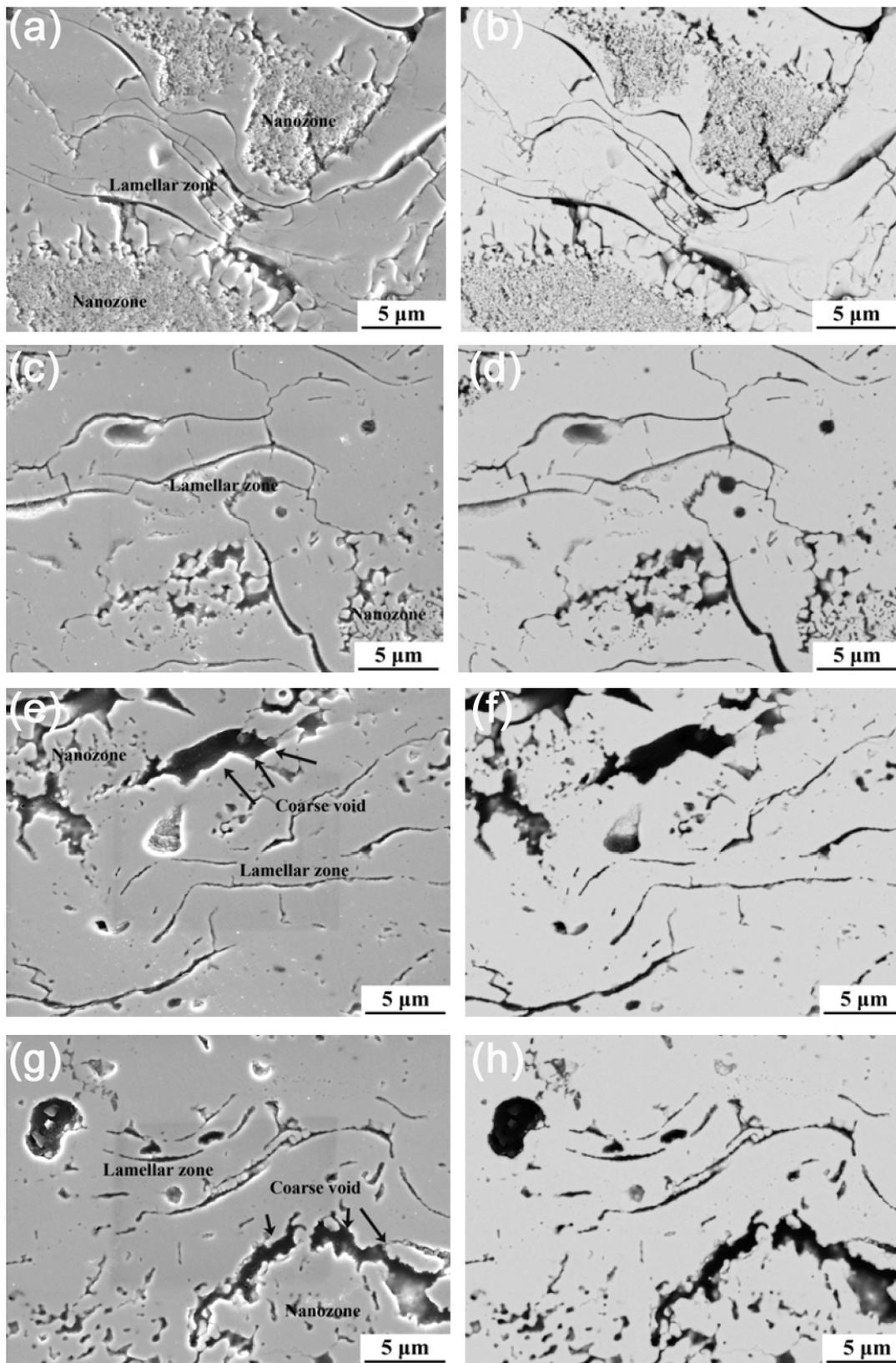


图 41 纳米区随热暴露时间的形貌演变^[80]: (a,b) 0 h; (c,d) 10 h; (e,f) 200 h; (g) 500 h。左侧为二次电子形貌, 右侧为背散射电子形貌

Figure 41 Secondary electron morphologies (left) and backscattered electron morphologies (right) showing the morphological evolutions of nanozones during thermal exposure^[80]: (a,b) 0 h; (c,d) 10 h; (e,f) 200 h; (g) 500 h

纳米结构涂层的烧结机制为设计大尺度抗烧结的 2D 孔隙提供了新思路。在涂层内部引入若干纳米区, 在随后的热暴露过程中, 由于烧结过程中收缩局域化效应而形成了一些大尺度的孔隙, 如图 43 所示。具体而言, 烧结引发的收缩同时发生在纳米区和片层区。对于这两个区域的内部而言, 烧结引发的收缩方向是一致的。但是相邻的纳米区和片层区的烧结收缩方向可能会恰好相反, 这就导致了不同区域的界面出现了一些大尺度孔隙。这就是基于烧结收缩局域化效应的造孔机理。基于此优化的结构设计所得到的涂层将会在初始态具有更高的隔热性能。在热服役过程中, 大尺度孔隙的形成将会一定程度抵消微观 2D 孔隙愈合的影响, 从而显著延缓性能衰退。通过纳米区的尺度和分布的设计, 甚至可能使涂层在热暴露中具有性能自强化的功能。

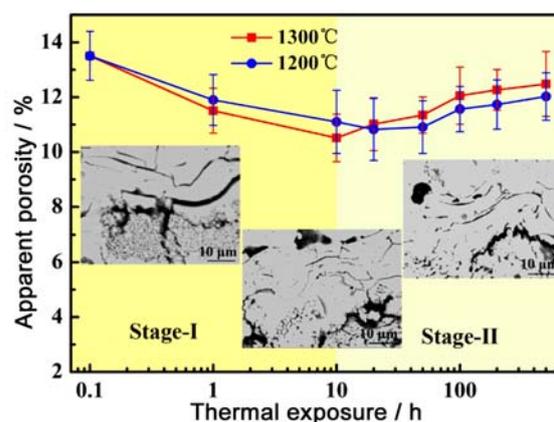


图 42 纳米 YSZ 涂层表现孔隙率随热暴露时间的演变^[79]

Figure 42 Changes of apparent porosity of nanostructured YSZ coating during thermal exposure^[79]

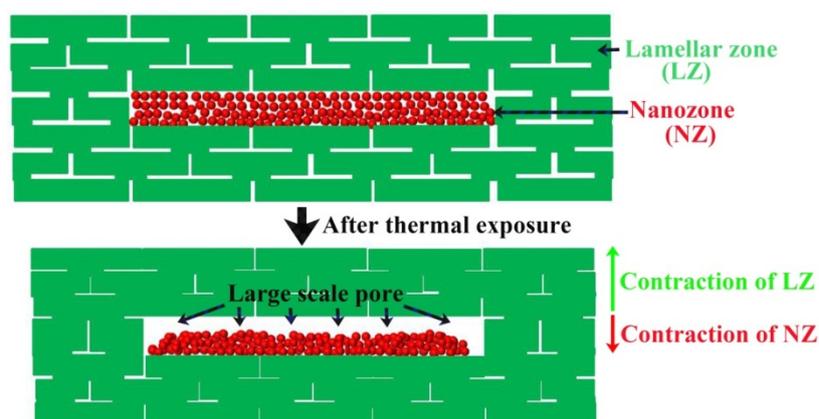


图 43 基于烧结收缩局域化效应的造孔机理^[80]

Figure 43 Mechanism of newly-formed pores based on sintering-induced contraction^[80]

3.2 热失配/淬火协同造孔机理及高应变容限涂层设计制备

在热循环过程中, 烧结导致的刚化严重降低了涂层协调应变能力, 导致了涂层内部一些大尺度纵向裂纹的出现, 从而加速了涂层的失效。因此, 如何在热服役过程中保持涂层的应变容限是长寿命热障涂层结构设计的关键所在。相关学者曾设计出了具有大尺度纵向裂纹 (Dense Vertical Cracks, DVC) 结构的陶瓷隔热层, 显著提高了热障涂层的服役寿命^[81,82]。然而, DVC 结构的获取是建立在相对致密结构基础上的, 故而该结构显著牺牲了涂层的隔热性能。本章提出的制备具有大尺度纵向裂纹高隔热高应变容限陶瓷层结构与制备方法, 揭示了该方法热失配与淬火协同造孔机理, 旨在保证热障涂层高隔热性能的基础上, 显著提高热障涂层的应变容限, 实现热障涂层高隔热长寿命的结构优化设计。

图 44 和图 45 分别示出了 YSZ 涂层在高温急冷后的表面和抛光断面形貌。可以看出, 在高温极冷条件下形成了一些较大尺度的裂纹。从宏观角度看, 裂纹的取向近似垂直于涂层表面方向。然而,

从裂纹的高倍图像中可以发现, 这些裂纹实际上是由涂层内部已有的微观层间孔隙和层内裂纹曲折贯通而形成。而之前报道的 DVC 结构^[81], 其内部裂纹则是垂直贯通的, 如图 46 所示。这是因为 DVC 结构是基于致密涂层而形成。

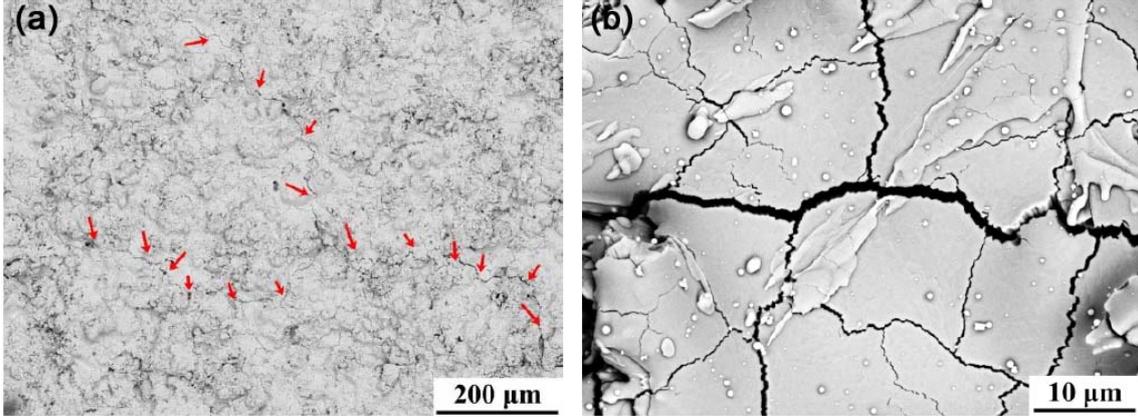


图 44 YSZ 涂层在高温急冷后的表面形貌: (a) 低倍; (b) 高倍
Figure 44 Surface morphologies of rapidly-quenched YSZ coatings:
(a) low magnification; (b) high magnification

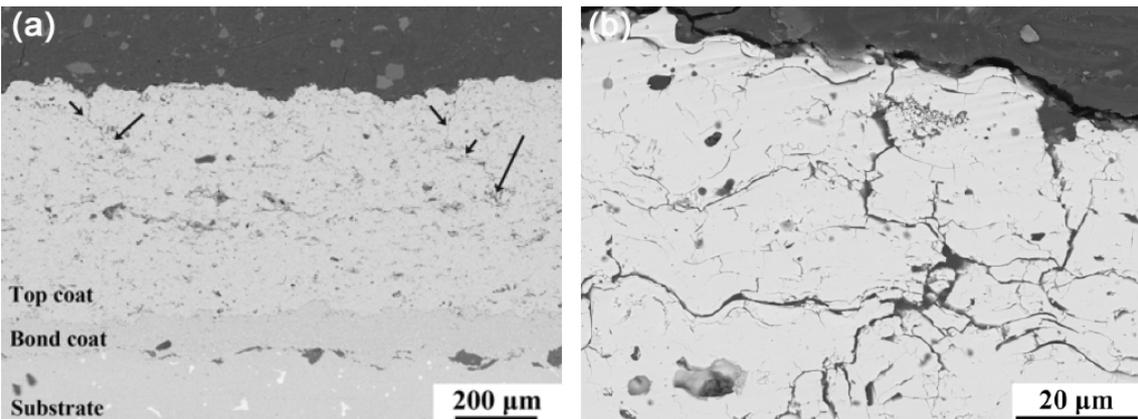


图 45 YSZ 涂层在高温急冷后的断面形貌: (a) 低倍; (b) 高倍
Figure 45 Cross-sectional morphologies of rapidly-quenched YSZ coatings:
(a) low magnification; (b) high magnification

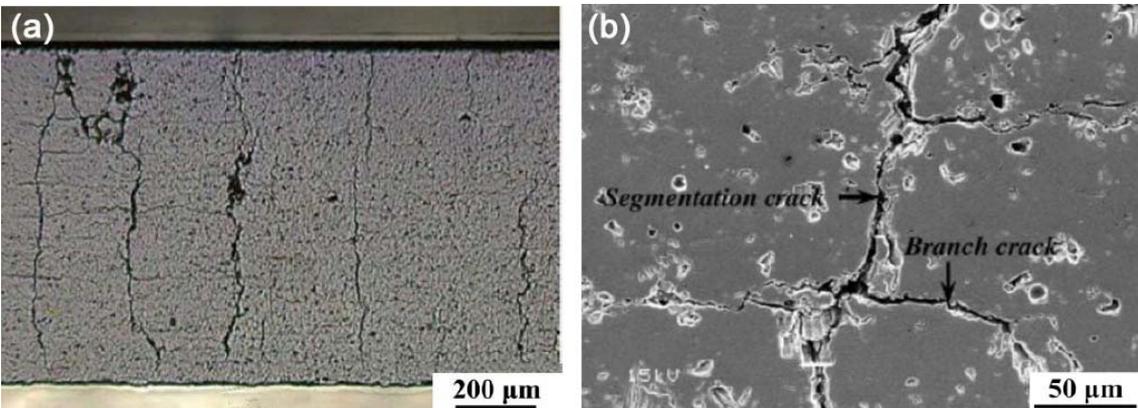


图 46 包含 DVC 的涂层断面形貌^[81]: (a) 低倍; (b) 高倍
Figure 46 Cross-sectional morphologies of a dense-vertically-cracked coating:
(a) low magnification; (b) high magnification

4 结论与展望

本文在深入理解 APS 陶瓷涂层本征层状结构特征的基础上, 首先建立了相应的结构模型, 研究了涂层结构与力学性能之间的关系; 然后通过实验与理论分析相结合的方式, 从涂层微观结构演变角度系统研究了烧结和热失配应力两个单因素对涂层结构变化的影响规律; 进而通过阐明烧结和热失配应力对涂层结构变化的协同作用规律, 揭示了涂层在热服役过程中的结构动态演变机制, 澄清了热障涂层在梯度热循环过程中的陶瓷层局部剥落失效机理; 最后基于涂层的结构动态演变机制, 发展了低导热高应变容限热障涂层新结构的设计与制备方法。

热障涂层的纵向隔热能力和横向缓和热应变的能力是其稳定高效运行的关键。涂层在热服役中的烧结和热失配应力导致的结构变化是涂层性能衰退甚至失效的主要因素。本文通过揭示全周期完整烧结机制和结构动态演变机制, 澄清了涂层内部 2D 孔隙愈合在涂层烧结刚化过程中的主导作用。基于此, 本文从造孔角度发展了低导热高应变容限热障涂层新结构的设计与制备方法。为了进一步完善形成高隔热长寿命热障涂层的制备工艺体系, 还可对新结构涂层进行热循环寿命试验, 以明确掌握本文提出的新结构涂层在寿命等方面的具体优势, 为新结构涂层实际应用提供更多基础数据。

参考文献

- [1] PEREPEZKO JH. The hotter the engine, the better [J]. *Science*, 2009, 326 (5956): 1068–1069.
- [2] CLARKE DR, OECHANER M, PADTURE NP. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37 (10): 891–902.
- [3] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Materials science: thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296 (5566): 280–284.
- [4] GLEESON B. Thermal barrier coatings for aeroengine applications [J]. *AIAA Journal of Propulsion & Power*, 2006, 22 (2): 375–383.
- [5] CLARKE DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2003, 163: 67–74.
- [6] CLARKE DR, LEVI CG. Materials design for the next generation thermal barrier coatings [J]. *Annual Review of Materials Science*, 2003, 33: 383–417.
- [7] VASSEN R, STUKE A, STOVER D. Recent developments in the field of thermal barrier coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18 (2): 181–186.
- [8] HARDWICKE CU, LAU YC. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (5): 564–576.
- [9] PAN W, PHILLPOT SR, WAN CL, et al. Low thermal conductivity oxides [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37 (10): 917–922.
- [10] ZHOU YC, XIANG HM, LU XP, et al. Theoretical prediction on mechanical and thermal properties of a promising thermal barrier material: $Y_4Al_2O_9$ [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4 (2): 83–93.
- [11] FENG J, ZHOU YX, REN XR, et al. Thermophysical properties of rare earth barium aluminates [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101 (7): 2718–2723.
- [12] FENG J, SHIAN S, XIAO B, et al. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate [J]. *Physical Review B*, 2014, 90 (9): 1–13.
- [13] ZHAO M, PAN W, WAN CL, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (1): 1–13.
- [14] PADTURE NP. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. *Nature Materials*, 2016, 15 (8): 804–809.
- [15] DREXLER JM, SHINODA K, ORTIZ AL, et al. Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits [J]. *Acta Materials*, 2011, 59 (5): 2241–2241.
- [16] CHEN DY, GELL M, JORDAN EH, et al. Thermal stability of air plasma spray and solution precursor plasma spray thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (10):

- 3160–3166.
- [17] COCKS ACF, FLECK NA. Constrained sintering of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating [J]. *Acta Materials*, 2010, 58 (12): 4233–4244.
- [18] FEUERSTEIN A, KNAPP J, TAYLOR T, et al. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: a review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17 (2): 199–213.
- [19] KAKUDA TR, LIMARGA AM, BENNETT TD, et al. Evolution of thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling [J]. *Acta Materials*, 2009, 57 (8): 2583–2591.
- [20] TIAN YS, CHRN CZ, WANG DY, et al. Recent developments in zirconia thermal barrier coatings [J]. *Surface Review & Letters*, 2005, 12 (3): 369–378.
- [21] SHINOZAKI M. The effect of sintering and CMAS on the stability of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings [D]. Cambridge: University of Cambridge, 2013.
- [22] ATTINGER D, POULIKAKOS D. Melting and resolidification of a substrate caused by molten microdroplet impact [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2001, 123 (6): 1110–1122.
- [23] CLYNE TW. Numerical treatment of rapid solidification [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1984, 15 (2): 369–381.
- [24] 杨二娟. 等离子喷涂陶瓷涂层晶体结构及组织形成的研究[D]. 西安: 西安交通大学博士学位论文 2014.
- [25] LI CJ, OHMORI A. Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11 (3): 365–374.
- [26] PAUL S, CIPITRIA A, TSIPAS SA, et al. Sintering characteristics of plasma sprayed zirconia coatings containing different stabilisers [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2009, 203 (8): 1069–1074.
- [27] XIE H, XIE YC, YANG GJ, et al. Modeling thermal conductivity of thermally sprayed coatings with intrasplat cracks [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (8): 1328–1336.
- [28] CHI WG, SAMPATH S, WANG H. Microstructure-thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (8): 2636–2645.
- [29] TAN Y, LONGTIN JP, SAMPATH S, et al. Effect of the starting microstructure on the thermal properties of as-sprayed and thermally exposed plasma-sprayed YSZ coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92 (3): 710–716.
- [30] TAN Y, SHYAM A, CHOI WB, et al. Anisotropic elastic properties of thermal spray coatings determined via resonant ultrasound spectroscopy [J]. *Acta Materials*, 2010, 58 (16): 5305–5315.
- [31] THOMPSON JA, CLYNE TW. The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs [J]. *Acta Materials*, 2001, 49 (9): 1565–1575.
- [32] HASSELMAN DPH, JOHNSON LF, BENTSEN LD, et al. Thermal-diffusivity and conductivity of dense polycrystalline ZrO_2 ceramics: a survey [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987, 66 (5): 799–806.
- [33] LU XJ, XIAO P. Constrained sintering of YSZ/ Al_2O_3 composite coatings on metal substrates produced from electrophoretic deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27 (7): 2613–2621.
- [34] HASS DD, SLIFKA AJ, WADLEY HNG. Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures [J]. *Acta Materials*, 2001, 49 (6): 973–983.
- [35] PAUL S, CIPITRIA A, GOLOSNOY IO, et al. Effects of impurity content on the sintering characteristics of plasma-sprayed zirconia [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16 (5–6): 798–803.
- [36] YANG GJ, CHRN ZL, LI CX, et al. Microstructural and mechanical property evolutions of plasma-sprayed YSZ coating during high-temperature exposure: Comparison study between 8YSZ and 20YSZ [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (8): 1294–1302.
- [37] TSIPAS SA, GOLOSNOY IO, DAMANI R, et al. The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating system [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13 (3): 370–376.
- [38] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [39] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [40] SHALER AJ, UDIN H, KUCZYNSKI GC, et al. Self-diffusion in sintering of metallic particles: discussion [J]. *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1949, 185 (11):

- 896–897.
- [41] ERCAN B, BOWMAN KJ, TRICE RW, et al. Effect of initial powder morphology on thermal and mechanical properties of stand-alone plasma-sprayed 7 wt.% Y_2O_3 - ZrO_2 coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 435: 212–220.
- [42] DUTTON R, WHEELER R, RAVICHANDRAN KS, et al. Effect of heat treatment on the thermal conductivity of plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9 (2): 204–209.
- [43] CERNUSCHI F, BISON P, MARINETTI S, et al. Thermal diffusivity measurement by thermographic technique for the non-destructive integrity assessment of TBCs coupons [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2010, 205 (2): 498–505.
- [44] LEIGH SH, LIN CK, BERNDT CC. Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80 (8): 2093–2099.
- [45] CERNUSCHI F, BISON PG, MARINETTI S, et al. Thermophysical, mechanical and microstructural characterization of aged free-standing plasma-sprayed zirconia coatings [J]. *Acta Materials*, 2008, 56 (16): 4477–4488.
- [46] VASSEN R, CZECH N, MALLENER W, et al. Influence of impurity content and porosity of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia layers on the sintering behaviour [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2001, 141 (2–3): 135–140.
- [47] GUO S, KAGAWA Y. Young's moduli of zirconia top-coat and thermally grown oxide in a plasma-sprayed thermal barrier coating system [J]. *Scripta Materials*, 2004, 50 (11): 1401–1406.
- [48] LIU Y, NAKAMURA T, SRINIVASAN V, et al. Non-linear elastic properties of plasma-sprayed zirconia coatings and associated relationships with processing conditions [J]. *Acta Materials*, 2007, 55 (14): 4667–4678.
- [49] LI JF, DING CX. Polishing-induced pull outs of plasma sprayed Cr_3C_2 -NiCr coating [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18 (21): 1719–1721.
- [50] YANG GJ, LI CJ, LI CX, et al. Improvement of adhesion and cohesion in plasma-sprayed ceramic coatings by heterogeneous modification of nonbonded lamellar interface using high strength adhesive infiltration [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (1): 36–47.
- [51] LI GR, XIE H, YANG GJ, et al. A comprehensive sintering mechanism for TBCs: I, an overall evolution with two-stage kinetics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (5): 2176–2189.
- [52] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. Sintering characteristics of plasma-sprayed TBCs: experimental analysis and an overall modelling [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (3): 2982–2990.
- [53] KROUPA F, DUBSKY J. Pressure dependence of Young's moduli of thermal sprayed materials [J]. *Scripta Materials*, 1999, 40 (11): 1249–1254.
- [54] WANG Z, KULKARNI A, DESHPANDE S, et al. Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings [J]. *Acta Materials*, 2003, 51 (18): 5319–5334.
- [55] TAN Y, LONGTIN JP, SAMPATH S. Modeling thermal conductivity of thermal spray coatings: comparing predictions to experiments [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15 (4): 545–552.
- [56] LI GR, XIE H, YANG GJ, et al. A comprehensive sintering mechanism for TBCs: II, multiscale multipoint interconnection-enhanced initial kinetics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (9): 4240–4251.
- [57] MARKOCSAN N, NYLEN P, WIGREN J, et al. Effect of thermal aging on microstructure and functional properties of zirconia-base thermal barrier coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18 (2): 201–208.
- [58] ALLEN AJ, LONG GG, BOUKARI H, et al. Microstructural characterization studies to relate the properties of thermal-spray coatings to feedstock and spray conditions [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2001, 146: 544–552.
- [59] ALLEN AJ, ILAVSKY J, LONG GG, et al. Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia plasma-sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering [J]. *Acta Materials*, 2001, 49 (9): 1661–1675.
- [60] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. Force transmission and its effect on structural changes in plasma-sprayed lamellar ceramic coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (8): 2877–2888.

- [61] FAN XL, XU R, ZHANG WX, et al. Effect of periodic surface cracks on the interfacial fracture of thermal barrier coating system [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258 (24): 9816–9823.
- [62] YE L. Role of matrix resin in delamination onset and growth in composite laminates [J]. *Composite Science and Technology*, 1988, 33 (4): 257–277.
- [63] BENZEGGAGH ML, KENANE M. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus [J]. *Composite Science and Technology*, 1996, 56 (4): 439–449.
- [64] FAUCHAIS P, FUKUMOTO M, VARDELLE A, et al. Knowledge concerning splat formation: an invited review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13 (3): 337–360.
- [65] 雷娟. 热障涂层 YSZ 陶瓷层高温服役过程中的金属基体约束效应[D]. 西安: 西安交通大学硕士学位论文, 2015.
- [66] LI GR, LEI J, YANG GJ, et al. Substrate-constrained effect on the stiffening behavior of lamellar thermal barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38 (6): 2579–2587.
- [67] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. A comprehensive sintering mechanism for thermal barrier coatings: III, substrate constraint effect on healing of 2D pores [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101 (8): 3636–3648.
- [68] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. Strain-induced multiscale structural changes in lamellar thermal barrier coatings [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (2): 2252–2266.
- [69] LI GR, CHENG B, YANG GJ, et al. Strain-induced stiffness-dependent structural changes and the associated failure mechanism in TBCs [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (11): 3609–3621.
- [70] YANG GJ, LI CX, LI CJ. Characterization of nonmelted particles and molten splats in plasma-sprayed Al_2O_3 coatings by a combination of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and confocal raman analysis [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (2–3): 131–137.
- [71] VENKATARAMAN R, RAVIKUMAR B, KRISHNAMURTHY R, et al. A study on phase stability observed in as sprayed alumina-13 wt% titania coatings grown by detonation gun and plasma spraying on low alloy steel substrates [J]. *Surface Coatings and Technology*, 2006, 201 (6): 3087–3095.
- [72] FUKAMUMA H. A porosity formation and flattening model of an impinging molten particle in thermal spray coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1994, 3 (1): 33–44.
- [73] KURODA S, DENDO T, KITAHARA S. Quenching stress in plasma-sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, 4 (1): 75–84.
- [74] CHENG B, ZHANG YM, YANG N, et al. Sintering-induced delamination of thermal barrier coatings by gradient thermal cyclic test [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (5): 1820–1830.
- [75] SHINOZAKI M, CLYNE TW. A methodology, based on sintering-induced stiffening, for prediction of the spallation lifetime of plasma-sprayed coatings [J]. *Acta Materials*, 2013, 61 (2): 579–588.
- [76] LIMA RS, MARPLE BR. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16 (1): 40–63.
- [77] WU J, GUO HB, ZHOU L, et al. Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19 (6): 1186–1194.
- [78] WANG WQ, SHA CK, SUN DQ, et al. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 424 (1–2): 1–5.
- [79] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. A comprehensive mechanism for the sintering of plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coatings [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (13): 9600–9615.
- [80] LI GR, YANG GJ, LI CX, et al. Stage-sensitive microstructural evolution of nanostructured TBCs during Check for thermal exposure [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38 (9): 3326–3332.
- [81] GUO HB, KURODA S, MURAKAMI H. Microstructures and properties of plasma-sprayed segmented thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (4): 1432–1439.
- [82] JADHAV AD, PADTURE NP, JORDAN EH, et al. Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures [J]. *Acta Materials*, 2006, 54 (12): 3343–3349.