

LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ 热障涂层热力学性能和热循环寿命

蔚海浪, 曹学强, 邓龙辉, 蒋佳宁

(武汉理工大学 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: LaMeAl₁₁O₁₉ 陶瓷具有独特的晶体结构, 优异的热力学性能, 低热导率, 高温相稳定性等特点, 是一类非常有应用前景的热障涂层(TBC)材料。本研究通过大气等离子喷涂(APS)制备了 LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ (Me=Mg, Cu, Zn)双陶瓷层热障涂层。通过对涂层进行火焰热循环测试并结合扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等分析技术对涂层进行失效分析。结果表明, LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA)、LaZnAl₁₁O₁₉ (LZA)和 LaCuAl₁₁O₁₉ (LCA)粉末在等离子喷涂过程中发生了解离, 导致三种涂层中磁铅石相含量的差异, 从而影响三种涂层的热循环寿命。由于 LaMeAl₁₁O₁₉层与 YSZ 层的热膨胀系数不匹配以及非晶相重结晶产生的体积收缩, LaMeAl₁₁O₁₉层从 YSZ 层上剥落。YSZ 层暴露在高温下, 加速了烧结和 TGO 的生长, 又促进了 YSZ 层剥落。低温下, LaMeAl₁₁O₁₉的热导率随着 Me 原子序数增加而降低; 高温下, 与 LMA 和 LZA 相比, LCA 涂层红外发射率最高(0.88, 600 °C), 削弱了光子传导对热导率的贡献, 导致热导率降低, LCA 在高温红外辐射涂层中具有潜在的应用价值。

关键词: 热障涂层; 磁铅石型稀土六铝酸盐; 火焰热循环; 热力学性能

中图分类号: TB306 文献标志码: A

Thermodynamic Properties and Thermal Cycling Lifetimes of LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ Thermal Barrier Coatings

WEI Hailang, CAO Xueqiang, DENG Longhui, JIANG Jianing

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: LaMeAl₁₁O₁₉ ceramics is a kind of thermal barrier coating (TBC) material with promising application prospect due to its unique crystal structure, excellent thermodynamic properties, low thermal conductivity, and high temperature phase stability. Here, LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ (Me=Mg, Cu, Zn) thermal barrier coatings were prepared by atmospheric plasma spraying (APS). Failure analysis of the coating was carried out by burner rig test and other analysis techniques. The results show that LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA), LaZnAl₁₁O₁₉ (LZA) and LaCuAl₁₁O₁₉ (LCA) powders are decomposed during the plasma spraying, resulting in different contents of magnetoplumbite phase in the coatings, which may be an important factor responsible for their distinction of thermal cycling lifetimes. The LaMeAl₁₁O₁₉ layer is delaminated upon YSZ layer due to mismatch of thermal expansion coefficient between LaMeAl₁₁O₁₉ layer and YSZ layer and volume shrinkage caused by recrystallization of amorphous phase. Then the YSZ layer is exposed high temperature, accelerating sintering and TGO growth, and promoting the delamination of

收稿日期: 2022-04-09; 收到修改稿日期: 2022-04-26; 网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(92060201) National Natural Science Foundation of China (92060201)

作者简介: 蔚海浪(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1315487218@qq.com

WEI Hailang (1997-), male, Master candidate. E-mail: 1315487218@qq.com

通信作者: 曹学强, 教授. E-mail: xcao@whut.edu.cn

CAO Xueqiang, professor. E-mail: xcao@whut.edu.cn

the YSZ layer from the bond coat. At low temperature, with the increase of the atomic number of the divalent Me^{2+} , the thermal conductivity of the $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ decreases. At high temperature, LCA coating has better infrared emissivity (0.88, 600 °C) than both LMA and LZA, which weakens the contribution of photon conduction to thermal conductivity and leads to the reduction of thermal conductivity. Therefore, LCA coating has potential application in high temperature infrared radiation coating.

Key words: thermal barrier coating; magnetite rare earth hexaaluminate; flame thermal cycling; thermodynamic property

燃气轮机是实现能源最高利用率的大型设备之一。提高燃气轮机的进口温度能够进一步提高能源利用率,而热障涂层能够为燃气轮机叶片提供更好的隔热和防腐等保护作用,从而间接提高了燃气轮机的工作温度。其中 Y_2O_3 稳定化的 ZrO_2 (YSZ)涂层具有很好的相稳定性和热循环寿命,得到广泛使用^[1-4]。然而 YSZ 不宜在高于 1200 °C 条件下使用或在 1200 °C 下长期使用^[5]。随着燃气轮机进口温度不断提升,热障涂层的服役温度也不断提高,研究人员开始探寻能在更高温度下使用的新型热障涂层材料。磁铅石型稀土六铝酸盐以其独特的晶体结构和良好的热物理性能而受到广泛关注,是替代 YSZ 应用于更高温度下的热障涂层材料之一^[6-7]。Chen 等^[8]比较了 APS 工艺制备的 $\text{ReMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Re=La, Nd, Sm, Gd)热障涂层及 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 涂层在高于 1250 °C 的测试温度下的热循环行为,结果发现随着 Re 离子半径减小,涂层的热循环寿命逐渐缩短,其中 LMA 热障涂层的寿命可长达 12000 次循环。为了进一步提高 TBC 体系的工作温度,Chen 等^[9]提出了 LMA/YSZ 双陶瓷层结构,结果显示涂层的应变容限和热循环寿命得到了提高和延长。然而 Wang 等^[10]发现 LMA 涂层的抗潮解性较差,在水蒸气环境中 Mg^{2+} 易与 H^+ 发生置换,削弱了 LMA 涂层结构的稳定性,同时发现 LZA 具有优异的抗烧结和抗潮解性;Liu 等^[11]系统报道了 $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Me=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)体材料的热物理性能,并发现 LZA 和 LCA 具有较为优异的断裂韧性和低的热扩散系数,同时 LCA 具有较高的红外发射率,高温下 LCA 的隔热性能更加突出。

本工作采用 APS 工艺制备了 $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Me=Mg, Cu, Zn)/YSZ 双陶瓷层热障涂层。为了模拟热障涂层在真实环境下的热服役工况,课题组联合北京勤合科技有限公司研发了超音速火焰自动热循环仪,测试了三种涂层的火焰热循环寿命并对涂层进行失效分析,为 $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 热障涂层的实际应用提供有价值的参考。

1 实验方法

1.1 材料合成

通过固相反应法合成 $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Me=Mg, Cu, Zn)陶瓷粉末,所用化学试剂如表 1 所示。以 LMA 粉体为例,具体制备步骤如下:按一定化学计量比称量原料,置于 1000 °C 高温箱式炉中烘干处理 2 h;取大小合适的球磨罐,配料后放置于球磨机上球磨 24 h;利用 SFOC-16 型喷雾造粒机对球磨后的混合溶液进行喷雾干燥得到均匀细小的粉末,取喷雾干燥后的粉末在高温箱式炉中 1600 °C 烧结 12 h 得到陶瓷粉体材料。

1.2 涂层制备

将合成好的陶瓷粉体、柠檬酸三铵、阿拉伯树胶粉、去离子水和铅球按照质量比 125 : 1 : 2.5 : 125 : 125 混合置于球磨罐中球磨 72 h,其中柠檬酸三铵和阿拉伯树胶粉分别作为分散剂和吸附剂。同样利用

表 1 主要实验用化学试剂

Table 1 Chemical reagents for main experiments

Chemical reagent	Purity	Manufacturer
La_2O_3	99.9%	Beijing Chemical Works
MgO	99.9%	Jiangsu Hanos Chemical Co., LTD
Al_2O_3	99.9%	Shanghai Chemetall Chemicals Co., LTD
ZnO	99.9%	Hubei Longma Chemical Co., LTD
CuO	99.9%	Nanjing Xincal Chemical Co., LTD
CaO	99.9%	Nanjing Xincal Chemical Co., LTD
Metallographic cold inlay	—	Wuxi Huazheng Metallurgical Technology Co., LTD
Gumacabic powder	AR	Shanghai Sinopharm Group Chemical Reagent Co. LTD
Ammonium citrate tribasic	AR	Beijing Chemical Works

SFOC-16 型喷雾造粒机对球磨后的混合溶液进行造粒得到均匀细小的粉末, 并过筛收集 32~125 μm 粒径范围的粉末作为等离子喷涂用粉末。采用 Multicoat 型 APS 喷涂系统制备磁铅石型稀土六铝酸盐热障涂层。基体为石墨(50 mm×50 mm×5 mm)、不锈钢(30 mm×15 mm×3 mm)和镍基高温合金(φ30 mm×3 mm)。喷涂粉末直接沉积到石墨基体上约 500 μm 厚, 用于热力学性能测试。NiCrAlY 直接沉积到不锈钢基体上作为黏结层, 厚度约为 100 μm, 然后 YSZ 和喷涂粉末依次沉积在 NiCrAlY 上作为陶瓷层, 厚度约为 100 μm。以不锈钢为基体的 LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ 热障涂层用于扫描分析。以镍基高温合金为基体的热障涂层用于火焰热循环测试。等离子喷涂的参数如表 2 所示。

1.3 火焰热循环测试

采用 KT-15 型超音速火焰自动热循环仪进行火焰热循环测试, 测试条件为涂层表面温度 1300 °C 保温 5 min(背部控制在 1100 °C 以下)。热循环仪工作参数: 丙烷流量 0.34 L/min, 氧气流量 13.7 L/min, 背部冷却气 15%。正面涂层脱落 20% 停止试验, 循环次数即涂层寿命。

1.4 分析和表征

使用 Smart Lab SE 型转靶 X 射线衍射仪对材料进行物相鉴定与分析, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 8 (°)/min。使用 QUANTA FEG-450 型场发射环境扫描电子显微镜观察涂层的表面和截面, 并结合 EDS 进行能谱分析。使用 IR-2 型红外发射率测量仪测试涂层在室温至 600 °C 范围的红外发射率。使用 DIL 402C 型热膨胀仪测量涂层在室温至 1400 °C 范围的热膨胀系数。使用线切割机切割以石墨为基体的 LaMeAl₁₁O₁₉ 热障涂层, 并磨去石墨层, 制备得到尺寸为 20 mm×5 mm×5 mm 的长方体块用于热膨胀性能测试。使用 LFA427 型激光脉冲仪测试涂层的热扩散系数, 测试条件为氮气氛围, 温度范围为室温至 1000 °C, 每 200 °C 为一个温度间

表 2 等离子喷涂的参数
Table 2 Parameters of APS

Item	Bonding layer	Ceramic layer
Spraying distance/mm	100	100
Power/kW	42	42
Current/A	530	530
Plasma gas/SLPM	32/12	32/12
Migration rate/(mm·s ⁻¹)	1000	1000
Feed rate/(g·min ⁻¹)	30	35

SLPM=standard litter per minute

隔。通过 Neumann-Kopp 规则^[12]计算出材料的比热容, 热导率由公式(1)计算得到^[13]。

$$K=C_p \cdot \rho \cdot \lambda \quad (1)$$

其中, K 是热导率($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ρ 是实际密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), C_p 是比热容($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), λ 是热扩散系数($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。

使用 VH1201 型维氏硬度计测试涂层的硬度。测试条件: 室温大气氛围, 加载力为 300 g, 停留时间为 10 s。材料的断裂韧性可以通过公式(2)^[14]计算得到:

$$K_{IC}=0.16H_v \cdot a^2 \cdot c^{-3/2} \quad (2)$$

其中, K_{IC} , H_v , a 和 c 分别是断裂韧性($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、维氏硬度(GPa)、压痕对角线长度的一半以及压痕对角线长度与裂纹长度之和的一半。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1(a)所示为三种沉积态涂层 XRD 图谱, 其特征峰与 LMA 标准卡片一一对应, 除此之外, 还有一些峰强很小的杂峰, 分别属于 LaAlO₃ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。出现杂峰是等离子喷涂制备磁铅石型热障涂层中的常见现象。以 LMA 喷涂粉末为例, 经过高温等离子火焰时, 部分粉末会发生分解, 生成 LaAlO₃、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO, 因而沉积态涂层中会出现杂峰。但 XRD 并没有检测到 MgO 物相, 一方面是由于 MgO

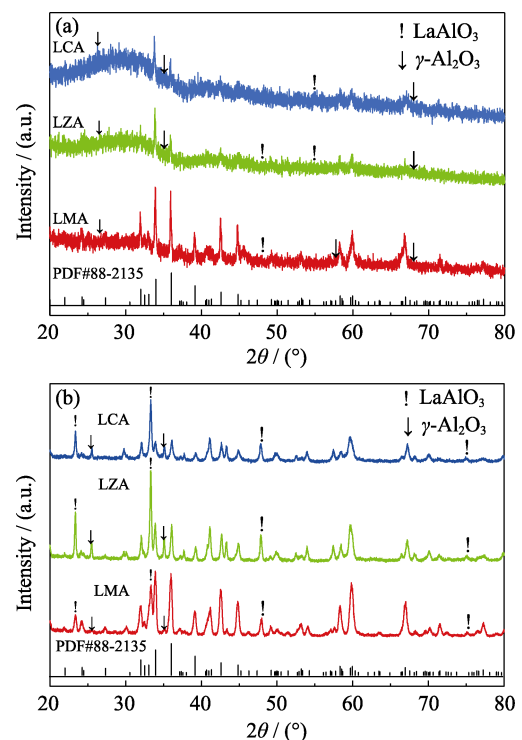


图 1 三种涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of three kinds of coatings

(a) As-sprayed; (b) After failure

含量极少, 低于 XRD 检测物相的最低限; 另一方面 MgO 的饱和蒸汽压较高, 在高温等离子火焰中蒸发了。同时观察三种涂层的特征峰强度可以发现, LMA 涂层比另外两种涂层的特征峰更强。在等离子喷涂过程中, 火焰枪的温度有上万摄氏度, 熔融的粉末可高达 3000 °C, 过渡族元素掺杂的六铝酸盐的高温稳定性往往不如 LMA 陶瓷材料^[15]。Xie 等^[16]报道过 LaTiAl₁₁O₁₉/YSZ 双陶瓷层热障涂层的热循环性能, 在热循环过程中, LaTiAl₁₁O₁₉ 会发生烧结和分解, 说明在极高温下 LMA 粉末的热稳定性比 LZA 和 LCA 粉末更好, 使得在喷涂过程中 LMA 分解更少, 造成 LMA 的特征峰强度更高。磁铅石型稀土六铝酸盐分解的过程可以用反应式(3)表示。另外涂层 XRD 图谱中的特征峰并不是特别尖锐, 呈现明显的宽化现象, 尤其在 2θ=20°~40°附近, 可以观察到“鼓包”现象, 说明沉积态涂层含有不定型相。喷涂粉末经过高温等离子火焰熔化后, 沉积到低温基体上(200~300 °C), “过冷”使得粒子来不及重排而形成非晶相。此外, 磁铅石型稀土六铝酸盐中半径较大的稀土离子位于镜面层, 阻碍了离子的迁移, 也会影响析晶过程^[6,17-18]。利用 Jade 软件计算非晶相峰与整个 XRD 图谱峰面积之比来比较三种涂层的非晶相含量, 其含量从大到小依次为: LCA 涂层(75.0%)、LMA 涂层(71.6%)、LZA 涂层(51.9%)。

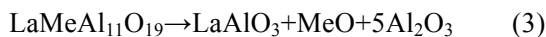


图 1(b)为失效后三种涂层的 XRD 图谱, 对比火焰热循环前沉积态涂层的 XRD 图谱可以发现, 失效后的三种涂层 XRD 的特征峰更加尖锐, 2θ=20°~40°之间的“鼓包”消失, 涂层的结晶度大大提高了。除了一些特征峰与 LMA 标准卡片相对应之外, 还有一些很强的杂峰, 尤其是 LZA 和 LCA 涂层 XRD 图谱中的 LaAlO₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相的衍射峰比 LMA 涂层强很多。同时还可以观察到 LZA 和 LCA 涂层的 XRD 图谱中磁铅石相比 LMA 涂层弱很多,

这个现象和沉积态涂层的 XRD 图谱一致, 即在等离子喷涂过程中, LZA 和 LCA 粉末分解更明显, 生成了更多 LaAlO₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相, 只不过沉积态涂层中含有大量不定型相, LaAlO₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相被隐藏或峰强不明显, 经火焰热循环后不定型相会重结晶, 这些被隐藏的峰又凸显出来了。Chen 等^[9]曾用等离子喷涂工艺制备 LMA/YSZ 双陶瓷层热障涂层并研究其热循环寿命, 同样在热循环后的 XRD 图谱中发现了杂相, 而在热循环之前的 XRD 图谱中并没有检测出这些杂相。

2.2 热力学性能

图 2 所示为三种涂层在室温至 1400 °C 范围的热膨胀曲线, 三种涂层都发生明显的两段体积收缩。两段体积收缩都由不定型相重结晶造成, 而不定型相中元素组成的差异导致重结晶分成了两段。La 离子含量越高, 结晶速率越慢, 结晶温度就越高。尽管三种涂层的 La 离子含量相近, 但由于三种涂层中磁铅石相、LaAlO₃ 相和 γ-Al₂O₃ 相含量各不相同以及不定型相含量各有差异, 这最终导致三种涂层结晶温度的差异。

图 3(a)是三种涂层的热导率随温度变化的曲线。在 800 °C 以下, LMA 涂层的热导率最高, LCA 涂层次之, LZA 涂层的热导率最低, 这与 Lu 等^[19]的报道结果一致, 即随着 Me 位原子序数增加, 涂层的热导率下降。在 800 °C 以上, LMA 和 LZA 的热导率陡然上升, 而与这两种涂层不同, LCA 涂层的热导率开始下降。热导率不同的变化趋势与涂层在高温下的光子传导有关。在较低温度下, 材料的热导率主要取决于声子传导, 而在高温下, 光子传导对热导率的贡献逐渐增加。图 3(b)为三种涂层在 3~5 μm 波段的红外发射率, 从图中可以看到, 在室温至 600 °C 范围内, LCA 的红外发射率始终比另两种涂层高, LCA、LZA、LMA 的红外发射率分别在 0.81~0.88、0.81~0.84、0.66~0.73 范围。红外发射率

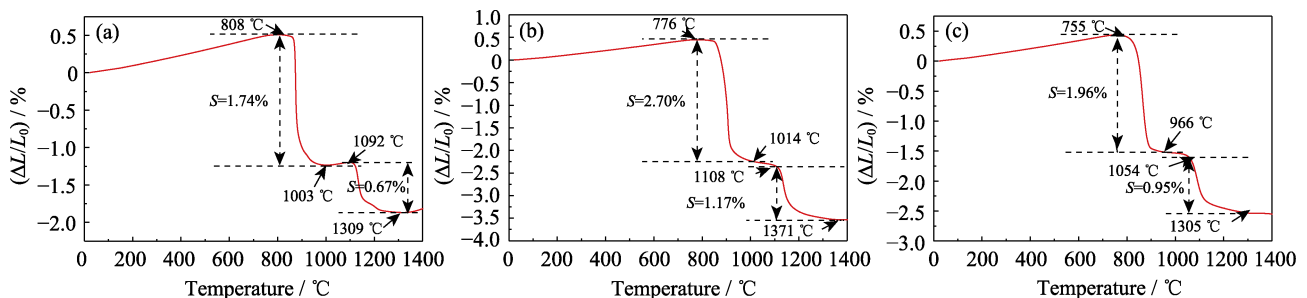


图 2 三种涂层的热膨胀曲线

Fig. 2 Thermal expansion curves of freestanding coatings
(a) LMA; (b) LZA; (c) LCA

高的材料在高温下能够降低光子传导, 削弱光子传导对热导率的贡献, 因此 LCA 涂层的热导率在 800 °C 以上会出现下降趋势。

图 4 为三种涂层的维氏硬度及计算得到的断裂韧性, 每种涂层取 20 个硬度值, 然后取平均值作为涂层的维氏硬度值。从图中可以看到, LCA 涂层的维氏硬度最大, 为 8.01 GPa, 但其对应的断裂韧性最小, 为 1.54 MPa·m^{1/2}。LMA 涂层、LZA 涂层维氏硬度和断裂韧性较为接近, 分别为 7.68、7.55 GPa 和 1.83、1.79 MPa·m^{1/2}。

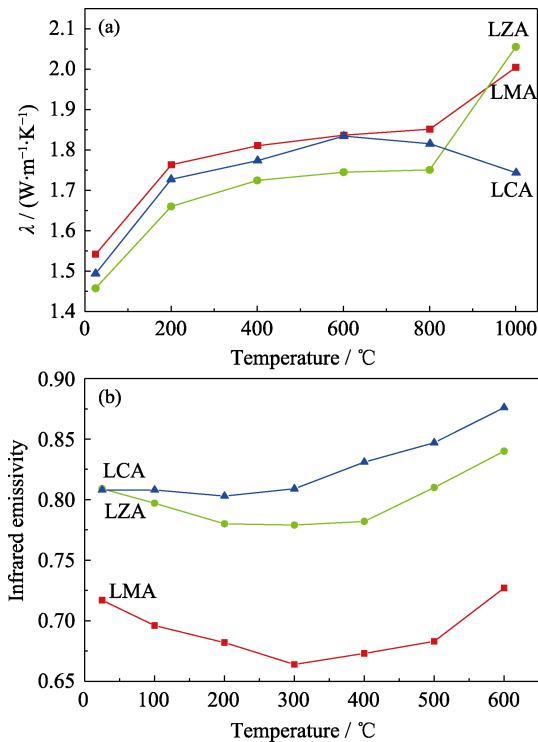


图 3 不同温度下三种涂层的(a) 热导率和(b)3~5 μm 单波段的红外发射率

Fig. 3 (a) Thermal conductivity and (b) single band (3~5 μm) infrared emissivity of freestanding coatings at different temperatures

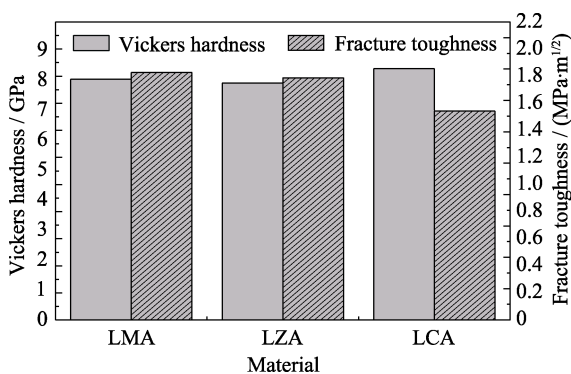


图 4 三种涂层的维氏硬度和断裂韧性

Fig. 4 Vickers hardness and fracture toughness of freestanding coatings

2.3 热循环行为

图 5 为热循环过程中涂层表面和金属基底的温度变化曲线。在恒定的燃气流量下, LMA/YSZ 涂层表面温度最高, LZA/YSZ 涂层次之, LCA/YSZ 涂层表面温度最低, 这与涂层的红外发射率有关。涂层的红外发射率越高, 辐射能越高, 涂层表面更容易散热, 表面温度越低。由前述分析可知, LCA 涂层的红外发射率最高, LZA 涂层次之, LMA 涂层最低, 从而导致三种涂层表面温度的差异。三种涂层表面和金属基底的温差在 300~350 °C 之间。

图 6 为三种沉积态涂层截面和表面 SEM 照片。截面 SEM 照片显示陶瓷层融化状态较好, 各层结合状态良好, 同时可以看到存在少量空隙和裂纹, 这是 APS 喷涂涂层的典型特征。在 APS 喷涂过程中, 尺寸不一的粉料通过送粉管到达火焰枪枪口附近, 粉料在上万摄氏度的高温下融化成陶瓷液滴, 然后在基体上沉积铺展, 形成薄片状堆积, 少量空隙是由于薄片之间的不完美接触或未熔融与半熔融颗粒之间的堆积造成的, 裂纹则由沉积过程中产生的热应力造成。表面 SEM 照片显示涂层表面上存在熔化、未熔化和半熔化的陶瓷颗粒。利用 ImageJ 软件对涂层的陶瓷顶层进行孔隙率的计算, LMA、LZA 和 LCA 涂层的孔隙率依次为 4.63%、2.69% 和 1.73%。

图 7 为三种涂层热循环失效后的截面 SEM 照片及元素分布图。镍基高温合金在进行常压等离子喷涂制备涂层之前已经在其表面用低压等离子喷涂 (LPPS) 的方法喷涂了一层黏结层, 厚度约为 60 μm。图 7(a) 是 LMA/YSZ 涂层中心处的失效情况, LMA 层内部产生了大量的横向和纵向裂纹, 这些裂纹互相交错, 使得部分 LMA 已经与整块 LMA 层分离, 部分纵向裂纹延伸贯穿到 YSZ 层。与 LMA 层相比, YSZ 层也出现很多横向和纵向的微裂纹, 从涂层表

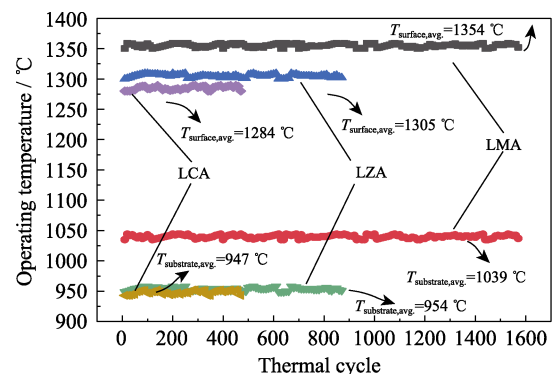


图 5 热循环过程中涂层表面和金属基底的温度变化曲线
Fig. 5 Temperature changes of surface of coatings and metallic substrate during thermal cycling

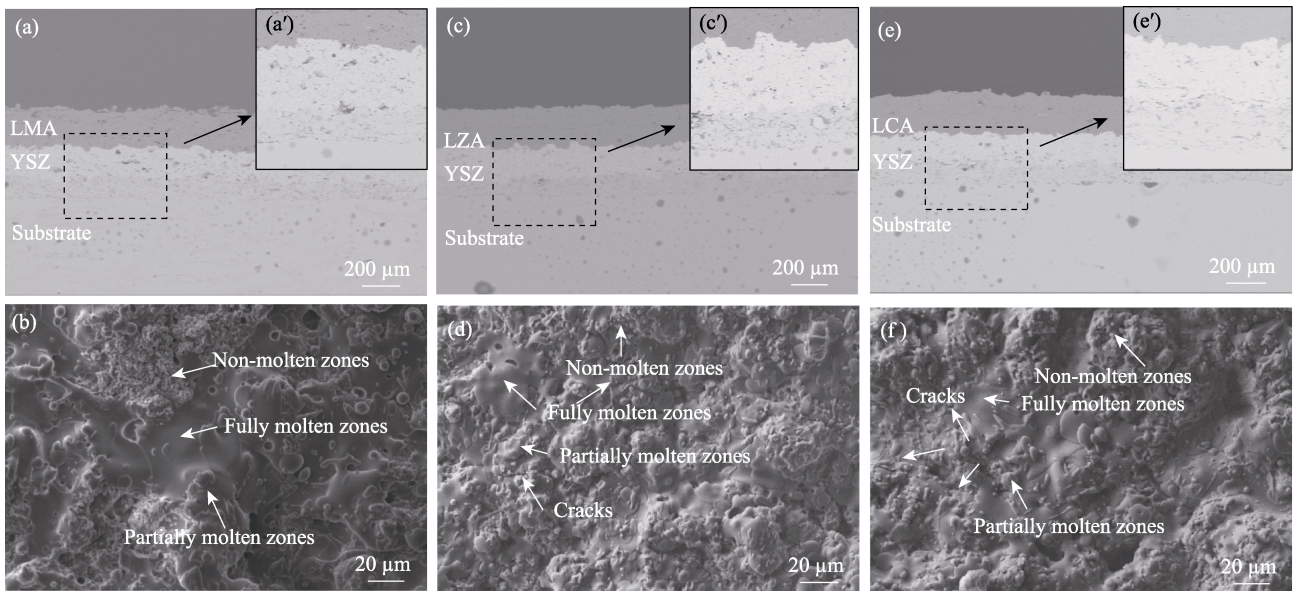


图 6 沉积态涂层截面和表面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of cross-sections and top surfaces of as-sprayed coatings (a, a', b) LMA/YSZ; (c, c', d) LZA/YSZ; (e, e', f) LCA/YSZ

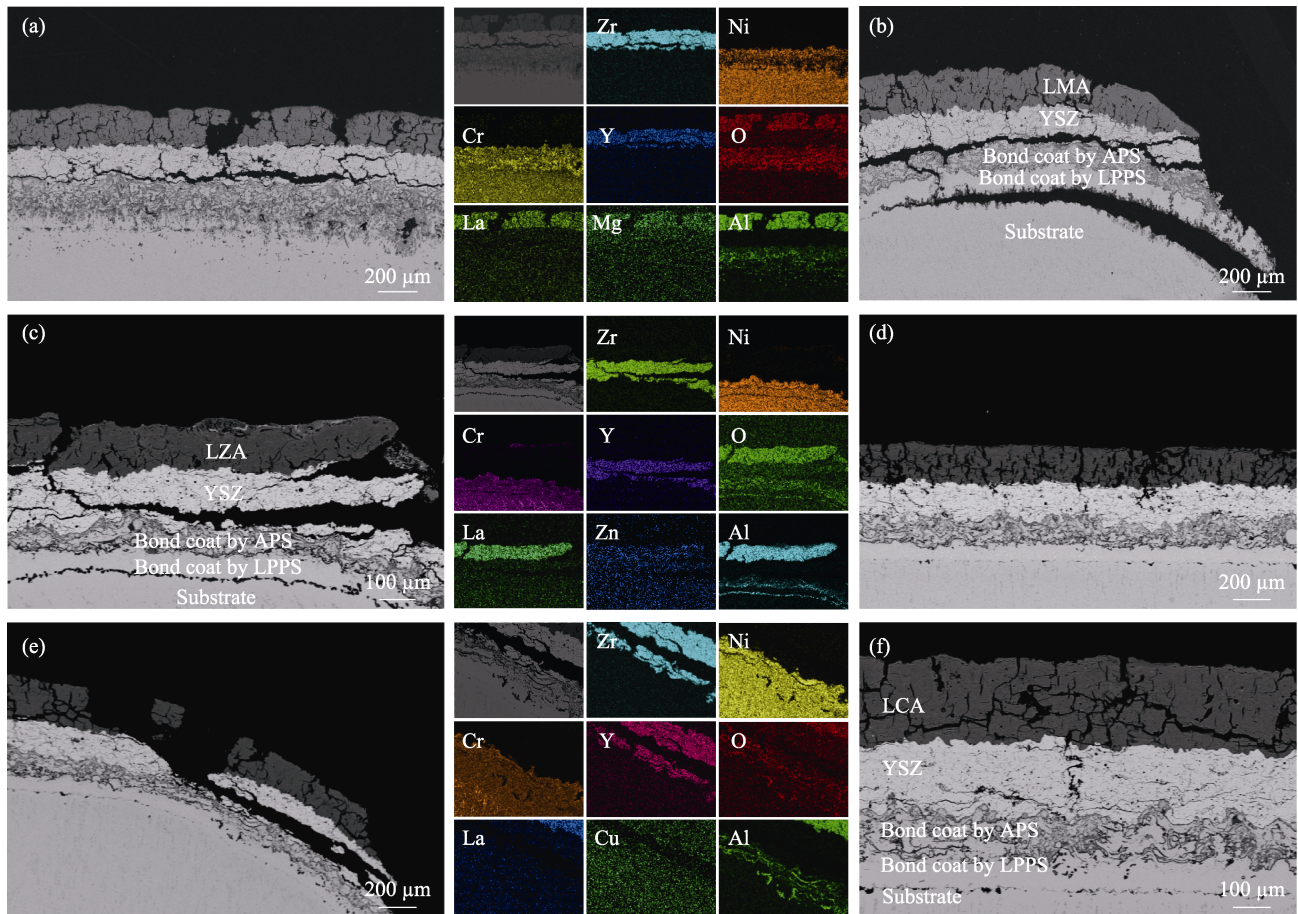


图 7 热循环失效后三种涂层在不同位置的截面 SEM 照片及其元素分布图

Fig. 7 SEM images of cross-sections and elemental mappings of failed coatings at different positions (a) LMA/YSZ at the center; (b) LMA/YSZ at the edge; (c) LZA/YSZ at the edge; (d) LZA/YSZ at the center; (e) LCA/YSZ at the edge; (f) LCA/YSZ at the center

面热循环前后 XRD 图谱可以知道, 三种涂层在热循环前内部都具有相当程度的不定型相, 热循环后

不定型相含量大大减少, 即在热循环过程中, 不定型相发生了重结晶, 重结晶必然会造成涂层体积收

缩, 产生额外应力。据报道^[20], YSZ 的平均热膨胀系数为 $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, LMA 与 YSZ 的热膨胀系数差值达 $4.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 热循环过程中会在两者的界面处产生热应力, 加上火焰的反复冲击更增加了裂纹生长和扩展的速度。氧气会通过 YSZ 的内部裂纹进入黏结层与基体的界面处, 加速黏结层的氧化, TGO 及火焰热循环产生的热应力使得黏结层与 YSZ 直接剥离, 产生了一条清晰可见的横向裂纹。通过对截面进行 EDS 元素分布分析, 发现 O 元素在黏结层内部富集, Al 元素并没有明显地在黏结层表面处富集, 而是在距离黏结层表面约 $30 \mu\text{m}$ 的内部富集, 并且在黏结层内部的分布并非均匀。图 7(b) 是 LMA/YSZ 涂层边缘处的失效情况, 边缘处的失效机制与中心处类似, 但失效情况比中心处更加复杂, 在黏结层内部, 也产生了一条纵横交错的裂纹, 裂纹经过偏转扩展贯穿至整个黏结层, 氧气通过这条裂纹进入了黏结层与基体的界面处, 加速了黏结层的氧化, TGO 及火焰热循环产生的热应力使得黏结层与基体直接剥离。事实上, 边缘处往往是热应力集中的区域, 更容易造成涂层脱落和过早失效。

图 7(c) 是 LZA/YSZ 涂层边缘处的失效情况, 失效机制与 LMA 涂层类似, LZA 涂层与 YSZ 热膨胀系数的差异、不定型相重结晶造成的体积收缩以及火焰冲击产生的热应力, 使得 LZA 涂层和 YSZ 涂层部分剥离。与 LMA/YSZ 涂层 EDS 元素分布不同的是, Al 元素并没有很明显地在最上层的黏结层表面富集, 而是在两个黏结层的界面处以及最下层的黏结层与基体的界面处富集。前面已经提到, 最下层的黏结层是在 APS 喷涂之前通过 LPPS 工艺喷涂在基体上的, 由于存放时间比较长使得最下层的黏结层表面以及黏结层与基体的界面处发生氧化, 形成了密集的 TGO, 该处 TGO 产生的热应力也有可能是使涂层过早失效的主要原因。另外, 由于涂层循环次数过多, 在最上层黏结层表面处形成 TGO 之前过早失效, 因此在该黏结层表面并没有观察到明显的 Al 元素富集。图 7(d) 是 LZA/YSZ 涂层中心部位的失效情况, 与 LMA/YSZ 涂层不同的是, LZA 涂层、YSZ 涂层以及黏结层结合状况良好, 并没有产生明显的层间剥离和贯穿裂纹。出现这种情况并非偶然, 在图 7(f) 中, LCA/YSZ 涂层中心部位也发现了这种情况, 说明热应力并没有在该部位富集。实际上, 观察 LZA/YSZ 涂层表面可以看到, 涂层边缘部位和中心部位都有大块的剥落失效, 这些都是热应力富集以及释放的位置。

图 7(e) 是 LCA/YSZ 涂层边缘处的失效情况, 部分涂层已与黏结层剥离“消失”。对图 7(e) 的局部进

行 EDS 元素分布分析, 可以看到在最上层黏结层表面附近以及最下层黏结层内部明显富集了 Al 元素和 O 元素, 说明生成了 TGO。涂层边缘部位和中心部位失效机制与前两种涂层类似, 不再赘述。

三种涂层的火焰热循环寿命如图 8 所示, LMA/YSZ 涂层热循环寿命最好, 超过 1567 次, 据 Chen 等^[9]报道, LMA/YSZ 涂层热循环寿命达 5791 次。LZA/YSZ 涂层热循环寿命次之, LCA/YSZ 涂层热循环寿命最差。在喷涂过程中发生分解的 LZA 和 LCA 粉末比 LMA 粉末更多, 涂层中磁铅石相的含量差异可能是导致热循环寿命差异的重要原因。另外, 与 LZA 和 LCA 涂层相比, LMA 涂层有更高的热膨胀系数、更低的弹性模量和更高的断裂韧性, 因此 LMA/YSZ 涂层热循环性能最佳。与 LCA 涂层相比, LZA 涂层的弹性模量和热膨胀系数与其接近, 并具有较高的断裂韧性, 在室温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围具有较低的热导率。另外 LCA 涂层的不定型相含量高达 75.0%, 而 LZA 涂层仅含有 51.9%, 这可能是 LZA/YSZ 涂层热循环性能优于 LCA/YSZ 涂层的主要原因。

3 结论

1) 通过 APS 工艺制备了 LaMeAl₁₁O₁₉/YSZ (Me=Mg、Cu、Zn) 双陶瓷层热障涂层。由于 LaMeAl₁₁O₁₉ 层与 YSZ 层的热膨胀系数不匹配以及非晶相重结晶产生的体积收缩, LaMeAl₁₁O₁₉ 层从 YSZ 层上剥落。YSZ 层暴露在高温下, 加速了烧结和 TGO 的生长, 又促进了 YSZ 层的剥落。

2) 在等离子喷涂的过程中, LZA 和 LCA 粉末比 LMA 粉末产生了更多的分解, 导致三种涂层中磁铅石相含量的差异, 从而影响三种涂层的热循环寿命。LMA 涂层的平均热膨胀系数 ($6.24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和断裂韧性 ($1.83 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 最高, 因此 LMA/YSZ 涂层热循环性能最佳 (>1567 次)。LZA 涂层与 LCA 涂层

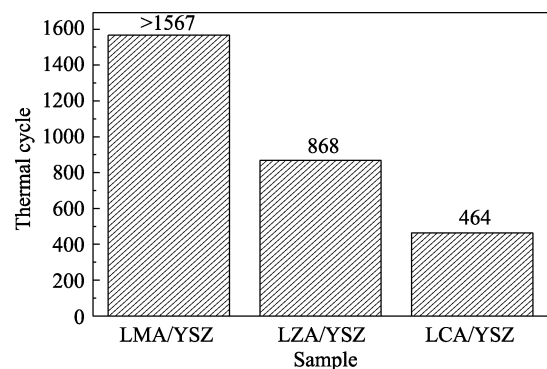


图 8 三种涂层的热循环寿命

Fig. 8 Thermal cycle life times of three kinds of coatings

的平均热膨胀系数相近, 分别为 5.62×10^{-6} 、 $5.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 LZA 涂层具有较高的断裂韧性 ($1.79 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 在室温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围的热导率最低。另外三种涂层的不定型相含量的差异也是导致热循环寿命差异的重要原因。

3) 低温下, 随着 Me^{2+} 原子序数增加, $\text{LaMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 涂层的热导率降低。高温下, LCA 涂层的红外发射率最高 (0.88 , $600 \text{ }^\circ\text{C}$), 削弱了光子传导对热导率的贡献, 导致热导率的降低。虽然 LCA/YSZ 涂层的热循环寿命最低, 但高红外发射率的 LCA 涂层可以作为高温红外辐射涂层, 沉积在涂层表面, 增加表面的散热速率, 从而进一步提高热障涂层的使用温度。

参考文献:

- [1] 徐慧宁, 董洁, 殷国富, 等. 燃气轮机产业现状与技术发展趋势, 机械, 2016, **43(s)**: 1–6.
- [2] MILLER R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview. *Surf. Coat. Technol.*, 1987, **30(1)**: 1–11.
- [3] CLARKE D R, PHILLIPOT S R. Thermal barrier coating materials. *Mater. Today*, 2005, **8(6)**: 22–29.
- [4] SLIFKA B J, FILLA J M, PHELPS G, et al. Thermal conductivity of a zirconia thermal barrier coating. *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7(1)**: 43–46.
- [5] WITHEY E, PETORAK C, TRICE R, et al. Design of 7wt% Y_2O_3 -ZrO₂/mullite plasma-sprayed composite coatings for increased creep resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **27(16)**: 4675–4683.
- [6] KAHN A M, LEJUS M, MADSAK J, et al. Preparation, structure, optical, and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystals ($\text{LnMAl}_{11}\text{O}_{19}$). *J. Appl. Phys.*, 1981, **52(11)**: 6864–6869.
- [7] GADOW R, LISCHKA M. Lanthanum hexaaluminate-novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and process development. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **151(3)**: 392–400.
- [8] CHEN X L, CAO X Q, ZHANG Y F, et al. Thermal cycling behaviors of the plasma sprayed thermal barrier coatings of hexaaluminates with magnetoplumbite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(7)**: 1649–1657.
- [9] CHEN X L, CAO X Q, ZHANG Y F, et al. Thermal cycling failure of new $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ /YSZ double ceramic topcoat thermal barrier coating systems. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205(10)**: 3293–3300.
- [10] WANG C, LU H, HUANG Z, et al. Enhanced anti-deliquest property and ultralow thermal conductivity of magnetoplumbite-type $\text{LnMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ materials for thermal barrier coating. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(3)**: 1095–1104.
- [11] 刘帆. 磁铅石型稀土六铝酸盐热障涂层的制备及性能研究. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2019.
- [12] RUMPF D B. Thermochemical data of pure substances. *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 1997, **55(4)**: 359–360.
- [13] KINGERY W D, MCQUARRIE M C. Thermal conductivity: concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1954, **37(2)**: 67–72.
- [14] BARON A A. Indentation determination of the fracture toughness of steels at various temperatures. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, **2020(7)**: 813–816.
- [15] CINIBULK M K. Thermal stability of some hexaaluminates at $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14(9)**: 651–654.
- [16] XIE X, GUO H, GONG S, et al. Thermal cycling behavior and failure mechanism of $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ /YSZ thermal barrier coatings exposed to gas flame. *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205(17/18)**: 4291–4298.
- [17] SARUHAN B B, KRODER C J. Thermal-insulating material having an essentially magnetoplumbitic crystal structure: US11183818. 2005-10-23.
- [18] COLLONGUES R. Magnetoplumbite-related oxides. *Annual Review of Materials Science*, 1990, **20(1)**: 51–82.
- [19] LU H R, GUO X J, ZHANG C G, et al. Influence of divalent Me^{2+} on phase structures and thermophysical properties of magnetoplumbite-type $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. *Rare Metal Mat. Eng.*, 2015, **1(5)**: 791–794.
- [20] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **24(1)**: 1–10.