

La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇——新型高温热障涂层

La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇—A New Oxide Ceramic Material for Thermal Barrier Coatings

牟仁德¹, 许振华^{1,2}, 贺世美¹, 何利民¹, 曹学强²

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022)

MU Ren de¹, XU Zhen hua^{1,2}, HE Shi mei¹, HE Li min¹, CAO Xue qiang²

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2 Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

摘要: 采用电子束物理气相沉积技术(EB-PVD)制备了新型 La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇(LZ7C3)热障涂层。研究了涂层的组分、显微结构、表面和横截面形貌以及恒温氧化行为。结果表明: 涂层中 La₂O₃/ZrO₂/CeO₂ 的相对含量偏离了化学计量比, 但 X 射线衍射(XRD)相结构与靶材非常相似。通过 CeO₂ 掺杂后, LZ7C3 体材料的热膨胀系数比 La₂Zr₂O₇(LZ)大; 在 1100℃ 恒温氧化 890h 的条件下, LZ7C3 涂层的抗氧化增重性能明显优于传统的 Y₂O₃ 部分稳定化的 ZrO₂(8YSZ)涂层。此外, 热膨胀不匹配、黏结层氧化和陶瓷涂层内部微观裂纹的出现可能是导致 LZ7C3 涂层恒温氧化失效的主要原因。

关键词: 热障涂层; EB-PVD; 等温氧化; La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇

中图分类号: TG 174.444 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)07-0067-05

Abstract: La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇(LZ7C3) as a candidate material for thermal barrier coatings (TBCs) was coated by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). The composition, crystal structure, surface and cross sectional morphologies and isothermal oxidation behavior of the LZ7C3 coating were studied. The results indicate that the composition of LZ7C3 coating deviates from the ingot through energy dispersive spectroscopy (EDS) detection, however, the X-ray diffraction (XRD) pattern of the coating is similar with the ingot. By CeO₂ adulteration, the linear thermal expansion coefficient (TEC) of LZ7C3 bulk is larger than that of La₂Zr₂O₇(LZ), and the isothermal oxidation performance of the LZ7C3 coating is superior to that of traditionally zirconia containing 8% (mass fraction) yttria (8YSZ) after isothermally oxidized at 1100℃ for 890h. The failure of the LZ7C3 coating is mainly a result of the TEC mismatch, the abnormal oxidation of bond coat and the occurrence of micro-cracks inside ceramic topcoat.

Key words: thermal barrier coating; EB-PVD; isothermal oxidation; La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇

随着航空工业的发展,对飞机发动机涡轮叶片的使用温度要求越来越高,现有的先进高温合金,已经难以满足高性能、高推重比发动机的工作要求,新型高性能隔热涂层——热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是克服这一难题的有效可行途径^[1]。传统意义上的TBCs涂层体系包括^[2]:(1)隔热的陶瓷面层,通常为7%~8%(质量分数)Y₂O₃部分稳定的ZrO₂(7-8YSZ);(2)沉积在高温合金基体上的粘结涂层(Bond Coat, BC),通常为MCrAlYX(M=Ni, Co或它们的组合, X=Hf, Ta, Re, Si等)涂层;(3)位于TBCs和BC之间的在制备和使用过程中生成的热生长氧化物层(Thermally Grown Oxide, TGO)。目前广泛应用的8YSZ涂层材料长期服役的表面最高

耐热温度在1200℃左右,随着温度的进一步提高,涂层出现严重的结构不稳定^[3]。一方面,当温度大于1200℃,t'相向c相和平衡t相的转变会出现;当冷却时,又会发生平衡t相向m相的相变,相变应力导致涂层中微裂纹的形成^[4]。另一方面,高温下涂层的进一步烧结导致涂层弹性模量的增大,这些微观结构的改变将导致涂层内张应力的增加,从而降低了涂层的抗热疲劳寿命^[5]。为了克服8YSZ涂层材料的不利因素,近些年来一些陶瓷材料,像Al₂O₃、TiO₂、莫来石、CaO/MgO+ZrO₂、CeO₂+YSZ、锆石、La₂Zr₂O₇和LaAlO₃等已经被认为是有潜力的热障涂层材料^[3]。目前,新型热障涂层的选材受到以下几个方面的制约^[6]:1)高熔点;2)从室温到使用温度之间没有相变;

3) 低热导率; 4) 化学稳定; 5) 与金属基体热膨胀匹配; 6) 与金属基体结合力好; 7) 具有多孔微观结构材料的低烧结速率。可用于热障涂层的材料非常有限, 迄今为止, 仍然没有发现单一的材料可以同时满足上述要求。

具有立方烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) 是目前被认为最有前景的热障涂层材料之一^[3, 4, 7, 8]。它在熔点 (2300℃) 以下保持相稳定, 并且其热导率值 ($1.56 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 1000℃) 也比 8YSZ 低 ($2.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 1000℃)。但是这种材料的涂层比 8YSZ 涂层的热循环寿命短, 原因可以归结为它的热膨胀系数相对较低, 韧性较差。据早期文献报道^[9, 10], CeO_2 具有较高的热膨胀系数, 这意味着通过 CeO_2 的掺杂, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数可能会有所提高。此外, CAO 等^[9, 11]已经证实 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZ7C3) 作为涂层材料比 LZ 涂层具有更长的热循环寿命。

电子束物理气相沉积 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD) 是热障涂层的主要制备技术之一^[8]。EB-PVD 技术制得的陶瓷面层凭借着其独特的柱状晶羽毛状显微结构, 使涂层具有更高的应变容限, 热循环寿命比 PS 热障涂层提高近 8 倍^[12]。

然而, 迄今为止, 通过 EB-PVD 技术制得的 LZ7C3 涂层, 在其性能评价方面仍然没有详细的报道, 并且涂层的组分、显微结构和恒温氧化行为也没有相关文献报道。为此, 本研究利用 EB-PVD 法制备 LZ7C3 涂层, 对其组分、相结构和抗氧化性能进行系统研究, 并对其可能的失效机理进行分析。

1 实验

1.1 靶材制备

首先把所需原料粉末分别放入不同的刚玉坩埚, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1000℃保温 2h, 目的是除去原料中的吸附水、结晶水; 然后将不同的粉末和阿拉伯胶粉按一定的比例混合、加入适量的去离子水和 ZrO_2 小球、机械球磨 24h; 接着把料浆注入石膏模具, 待成型后把样品取出, 放入马弗炉内 1600℃煅烧 24h, 可得尺寸约为 $\phi 120\text{mm} \times 35\text{mm}$ 的靶材。

1.2 涂层制备

基体材料为定向凝固铸造镍基高温合金 DZ125 ($30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.5\text{mm}$, 粗糙度 $0.63 \sim 1.25$), 黏结层为 NiCrAlSiY, 其成分见表 1。

表 1 DZ125 合金基体和 NiCrAlSiY 涂层的名义组分(质量分数/%)
Table 1 The nominal compositions of the DZ125 substrate and the NiCrAlSiY coating (mass fraction/%)

Superalloy	Al	Cr	Co	Y	Si	Ta	Ti	W	Mo	Ni
Substrate(DZ125)	4.8-5.4	8.4-9.4	9.5-10.5	—	—	3.5-4.1	0.7-1.2	6.5-7.5	1.5-2.5	Bal
Bond coat(NiCrAlSiY)	6-10	20-25	—	0.08-0.4	0.4-0.8	—	—	—	—	Bal

制备黏结层前, 按照 GB11373—89《热喷涂金属件表面预处理通则》, 对基体试片进行表面处理及活化。采用 A-1000 真空电弧镀制备 NiCrAlSiY 金属黏结层, 黏结层厚度为 $25 \sim 55\mu\text{m}$, 沉积后进行高温真空扩散处理。在黏结层上用 EB-PVD 法制备陶瓷面层, 陶瓷层材料为 LZ7C3, 厚度约为 $100 \sim 150\mu\text{m}$ 。

1.3 实验方法

恒温静态氧化按照 HB 5258—200《钢及高温合金的抗氧化性测试试验方法通则》进行, 试验前瓷舟在 1150℃下烧至恒重, 试样氧化温度为 1100℃。

1.4 测试及表征

采用 FEI-Quanta 600 环境扫描电镜(SEM), 分别对涂层横截面和表面的组织形貌进行分析。用 IN-CAX-sight 6427 能量分散谱仪(EDS)测试 LZ7C3 粉末和涂层的元素百分含量。用 D8 Advance X 射线衍射(XRD)分析 LZ7C3 粉末和涂层的相结构。用 402C 热膨胀仪测试 LZ7C3 和 LZ 体材料热膨胀系数(TEC)。样品尺寸为: $25\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 涂层组分

表 2 所示为 LZ7C3 靶材和沉积态涂层的化学成分。在误差考虑的范围内, LZ7C3 靶材的成分基本上符合化学计量比 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 。然而, 沉积态涂层中的 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 的质量分数与原始成分相比存在偏离。主要原因可能为: 1) 在沉积过程中靶材的表面温度非常高, 当靶材被加热时组分的不同蒸发速率可能会导致化学计量比的变化; 2) 三种氧化物存在不同的蒸气压, 在 2500℃时, La_2O_3 , ZrO_2 和 CeO_2 的蒸气压分别为 8.106Pa , $9.119 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 和 $2.026 \times 10^3\text{Pa}$ ^[13]。3) 晶格能理论计算表明, P 结构 ($A_2B_2O_7$) 中的 BO_6 多面体的晶格能比 AO_8 的大 (LZ 中 $A = \text{La}$, $B = \text{Zr}$), 说明 ZrO_2 比 La_2O_3 更稳定^[4]。这合理地解释了沉积过程中 La_2O_3 的蒸发速率要比 ZrO_2 快。

4) 由于存在较高的蒸气压, 沉积过程中 CeO₂ 的损失量也相应地比 La₂O₃ (或者 ZrO₂) 多。此外, 在沉积过程中, 靶材的熔点和蒸发行为、靶材的致密度、沉积效率、沉积能量和真空室的真空度等都能影响涂层的组分^[13]。

表 2 LZ7C3 靶材和涂层的化学组分(质量分数/%)

Table 2 Chemical compositions of LZ7C3 ingot and its coating(mass fraction/ %)				
Sample	La ₂ O ₃	ZrO ₂	CeO ₂	Composition
Theoretical value	54.16	28.68	17.16	La ₂ Zr _{1.4} Ce _{0.6} O ₇
Starting ingot	53.86	28.19	17.82	La _{1.98} Zr _{1.37} Ce _{0.62} O ₇
As deposited coating surface	59.51	24.99	14.71	La _{2.18} Zr _{1.21} Ce _{0.51} O ₇

图 1 为 LZ7C3 靶材和沉积态涂层的 XRD 结果。比较图 1a 和 1b 的结果可知, 涂层的 XRD 衍射峰与靶材非常相似。虽然在沉积过程中, EB-PVD 沉积能量过高导致 LZ7C3 靶材部分分解, 图 1b 中出现了一个弱的 La₂O₃ 衍射峰。但是, 立方烧绿石 (pyrochlore) 和萤石 (fluorite) 结构仍然是该涂层的主相。对于靶材而言, 属于烧绿石的 XRD 衍射峰强度要比萤石的强。然而, 对于涂层而言结果刚好相反。这表明, 与烧绿石结构相比, La₂Ce₂O₇ 和 LZ 固溶形成的萤石结构在 LZ7C3 涂层中优先形成, 并且萤石结构的优先定向生长是出现在 <001> 晶向。这与文献[8, 11] 所报道的结果是相一致的。同时, 由图 1 的结果还发现, 与靶材相比, 涂层的衍射峰都稍微向小角度方向偏移, 也就是说它的 *d* 值是逐渐增大的。这主要是归因于涂层中 La₂O₃ 含量过多, La³⁺ (0.106nm) 的离子半径比 Zr⁴⁺ (0.079nm) 和 Ce⁴⁺ (0.092nm) 离子半径大的缘故。

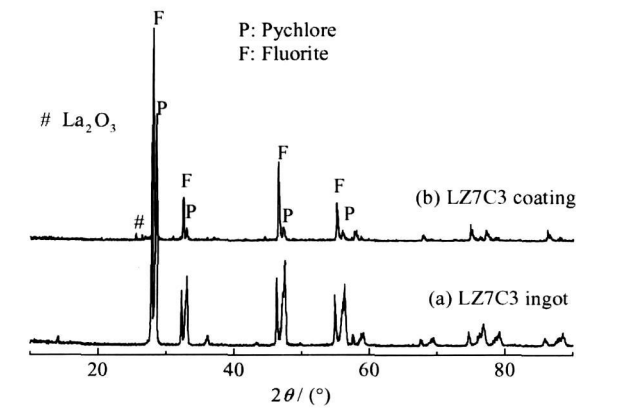


图 1 LZ7C3 靶材和沉积态涂层的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of LZ7C3 ingot and the as deposited coating

2.2 涂层显微结构

涂层断裂面及垂直于涂层生长方向的显微结构分别示于图 2 和图 3。涂层沉积时, 首先在黏结层上形

成一层薄的等轴晶区。随着等轴晶区的增厚, 部分晶粒择优生长, 沿垂直于涂层/基体界面方向形成许多彼此分离的柱状晶, 每个柱状晶体与底层牢固结合。在物理气相沉积过程中, 基体的旋转导致柱状晶与柱状晶之间形成密闭的气孔, 并且由于阴影效应, 在柱状晶的外围还会形成羽毛状的亚晶(图 4)。

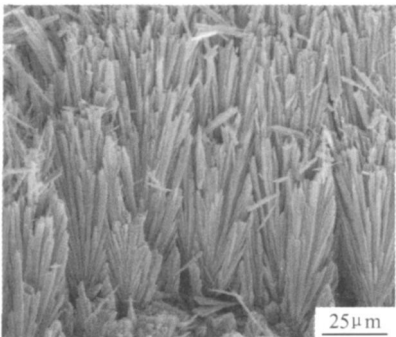


图 2 EB-PVD TBCs 柱状结构
Fig. 2 Columnar microstructure of EB-PVD TBCs

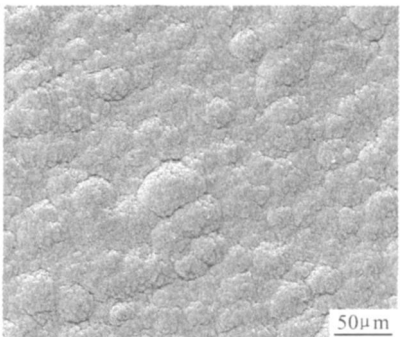


图 3 垂直于涂层生长方向的显微形貌
Fig. 3 Micrography of coatings in the orientation perpendicular to crystal growth

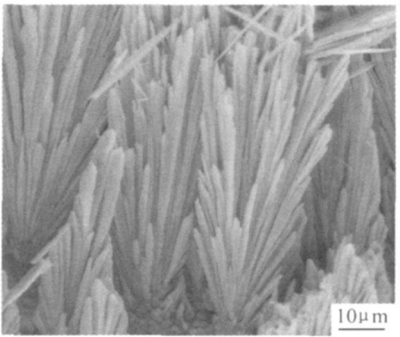


图 4 晶间密闭气孔及羽毛状亚晶结构
Fig. 4 SEM image of intra-columnar closed porosity and feather-like sub-columnar structure

当涂层受热膨胀或冷却收缩时, 彼此分离的柱状晶的通过张合, 能够缓解涂层加热膨胀和冷却收缩时

的应力, 提高涂层的应变容限, 增加涂层的服役寿命。各分离柱状晶间的密闭气孔及亚晶间的微孔可以有效阻挡热流的传输, 起到降低热扩散系数、增加涂层的隔热效果的作用。

2.3 热膨胀系数

热膨胀系数是评价热障涂层材料的关键热物理性能指标之一。LZ7C3 和 LZ 两种体材料的热膨胀系数与温度的变化关系如图 5 所示。

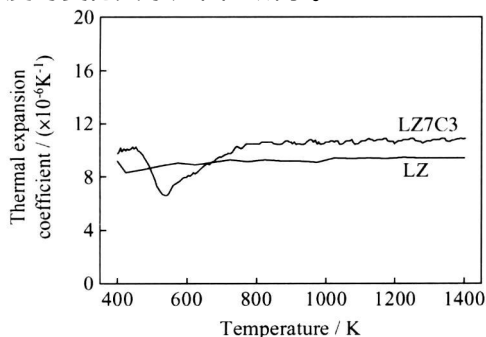


图 5 热膨胀系数与温度关系曲线

Fig. 5 Thermal expansion coefficient as a function of temperature

LZ7C3 的平均热膨胀系数为 $10.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (500~1100℃), 大于 LZ ($9.21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 120~1100℃) 的热膨胀系数, 但较 MCrAlY 的热膨胀系数小 ($1.54 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 25~1000℃), 其原因可以归结为 Ce^{4+} 的离子半径大以及 $\text{Ce}-\text{O}$ 键能弱。因此在一定温度范围内(500~1100℃)可以有效地降低陶瓷层、粘结层和金属基体的热膨胀不匹配性。但是在 175~500℃范围内, LZ7C3 的热膨胀系数有一个剧烈的下降过程, 在 265℃附近出现最小值。这是因为在 LZ7C3 中有大量的氧空位, 原子的振动强度和横向振动运动控制晶体的热膨胀行为, 在中等温度范围内, 原子的横向运动与其振动强度接近甚至更强, 从而造成晶体的热收缩^[14]。

2.4 恒温氧化行为

为了进行比较, 同时对 8YSZ 涂层样品在相同条件下也进行恒温氧化实验。图 6 是 LZ7C3 和 8YSZ 重量变化随恒温氧化时间变化曲线。从图中可以看出, LZ7C3 涂层在 71h 恒温氧化前质量明显地增加, 71~890h 之间重量的变化是逐渐地增加, 890h 后质量又发生明显地增加, 增重为 1.54 mg/cm^2 (1089h), 该阶段可能是涂层发生剥落所导致的。而在整个恒温氧化过程中 8YSZ 涂层并没有发生明显地质量增加现象, 只是 165h 前有个明显的增重过程, 恒温氧化 1089h 后样品的增重为 2.42 mg/cm^2 。对于两种涂层

样品, 恒温过程均增重, 这是由于在高温条件下, 外界的氧通过柱状晶间隙进入到黏结层表面, 与黏结层金属元素发生反应生成了金属氧化物(如 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$), 从而使得随着氧化时间的增加样品质量也逐渐增加^[15]。相比而言, 炉内恒温氧化条件下 LZ7C3 涂层的长时间抗氧化性能比 8YSZ 的差, 但抗氧化增重的量却优于 8YSZ。这可能与材料较低的热导率值有关。

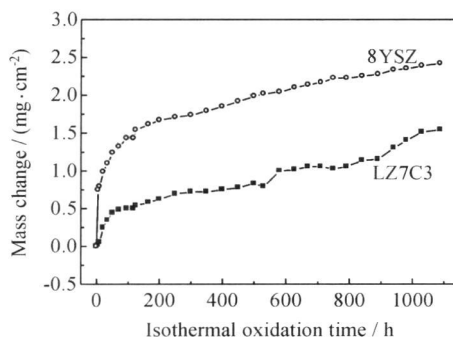


图 6 1100℃下 LZ7C3 涂层质量变化与恒温氧化时间的关系

Fig. 6 Mass change of LZ7C3 coating versus isothermal oxidation time at 1100℃

图 7 是 LZ7C3 涂层在 1100℃恒温氧化 1089h 的 SEM 表面形貌图和相应的 EDS 结果。从图中 7 可以看出, 涂层表面仍然存在 EB-PVD 法典型的“花椰菜”形貌, 这表明 LZ7C3 材料具有非常好的抗烧结能力。表面柱晶间的空隙和少量微观裂纹的存在, 能够释放涂层的应力集中, 从而提高涂层长期抗氧化的性能^[16]。由图 7bEDS 点扫描的结果可知, 区域“A”中含有 La, Ce, Zr 和 O 元素, 这说明涂层的剥落位置可能是发生在陶瓷涂层的内部。同时, 图 7c 中 Al, Ni 和 O 元素的相对含量比较高, 其余元素比如 Cr, Co, Zr, Ti 和 Si 则较低, 这意味着陶瓷涂层的剥落有可能是发生在陶瓷层/黏结层的界面。另一方面, 恒温氧化中形成的脆性 $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 尖晶石相也可能是导致涂层脱落失效的原因。

LZ7C3 涂层经 1089h 恒温氧化后的截面形貌如图 8 所示。从截面显微形貌可以看出, 在陶瓷层和黏结层之间形成了厚约 $8\mu\text{m}$ 的一层均匀致密的热生长氧化物(TGO)层, TGO 的生成能有效地阻挡外界的 O^{2-} 通过陶瓷层与粘结层金属元素发生反应, 同时也阻止内部金属元素向外扩散^[17]。从图 8 中也看出, 不仅在陶瓷层内部存在垂直裂纹, 而且在 TGO 与陶瓷层界面处还存在横向裂纹。由于陶瓷层具有较高的硬度和有限的应变容限, 因此在陶瓷层内部产生较大的残余应力和较高的应变能密度。由于 TGO 生长产生

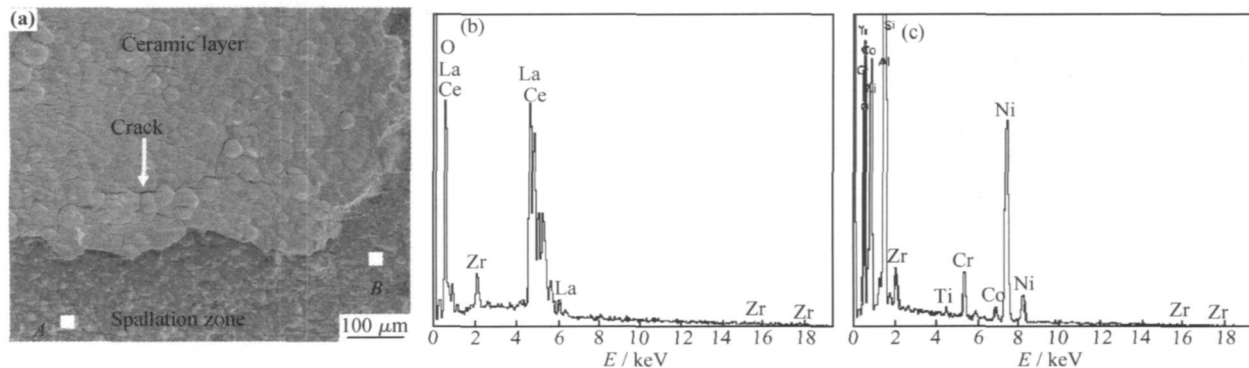


图7 1100℃恒温氧化1089h后 LZ7C3 涂层的 SEM 表面形貌图(a), 区域“A”(b)和“B”(c)的 EDS 谱图

Fig. 7 SEM surface morphology of the LZ7C3 coating after 1089h isothermal oxidation test at 1100℃ (a), and EDS spectra of area “A” (b) and area “B” (c)

的这种应变能密度是裂纹产生的驱动力, 它促使裂纹在最薄弱的部位产生, 比如陶瓷层内部、TGO 或者二者的界面处^[17]。当微观裂纹发展到一定程度, 就会促使陶瓷层发生剥离, 从而造成热障涂层失效。此外, 在陶瓷层内部也有不同程度的剥落现象产生, 主要有三种可能的原因导致陶瓷层内部剥落^[18]: 1) 由于穿过陶瓷层的热流引起陶瓷层内部发生分离, 继而发生内部剥落; 2) 在热梯度冲击下边缘内部发生剥落; 3) 由于部分烧结产生的应力导致陶瓷层内部剥落。另一方面, 由于低温段 LZ7C3 的热膨胀系数较低, 造成陶瓷层与黏结层热膨胀不匹配性较大, 使涂层产生较大的残余应力, 这可能也是导致涂层剥落失效的一个主要原因。

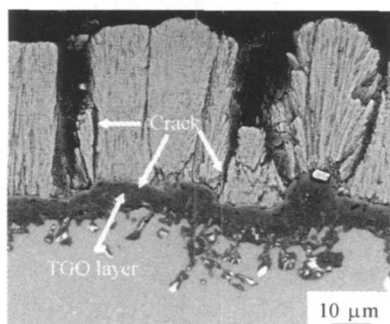


图8 1100℃恒温氧化1089h后 LZ7C3 涂层的 SEM 截面图

Fig. 8 Cross sectional SEM image of the LZ7C3 coating after 1089h isothermal oxidation test at 1100℃

3 结论

(1) 沉积态涂层中 La₂O₃/ZrO₂/CeO₂ 的相对含量与原始成分相比存在偏离, 可通过靶材组分调节和工艺参数变化实现涂层组分的优化, 涂层 XRD 相结构与靶材基本一致。

(2) 陶瓷层呈明显的柱状晶结构, 柱状晶结构使涂

层具有优异的应变容限和更长的服役寿命。

(3) LZ7C3 的平均热膨胀系数比 LZ 大, 较 MCrAlY 小。可以有效地降低陶瓷层、黏结层和金属基体的热膨胀不匹配性。

(4) 经过 890h 恒温氧化 LZ7C3 涂层的抗氧化增重性能优于 8YSZ 涂层。

(5) 热膨胀不匹配、粘结层氧化和陶瓷涂层内部微观裂纹的出现可能是导致 LZ7C3 涂层恒温氧化失效的主要原因。

参考文献

- [1] GOWARD G W. Recent developments in high temperature coatings for gas turbine airfoils [A]. High Temperature Corrosion [C]. Los Angeles: National Association of Corrosion Engineers, 1983. 553– 560.
- [2] HE L M. Effects of EB-PVD process on TGO formation and growth within thermal barrier coatings [J]. Materials Science Forum, 2007, 546– 549: 1781– 1788.
- [3] CAO X Q. Application of rare earths in thermal barrier coating materials [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2007, 23: 15– 35.
- [4] CAO X Q, VASSEN R, JUNG W, et al. Thermal stability of lanthanum zirconate plasma sprayed coating [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(9): 2086– 2090.
- [5] TRAEGER F, AHRENS M, VASSEN R, et al. A life time model for ceramic thermal barrier coatings [J]. Materials and Sciences Engineering A, 2003, 358: 253– 264.
- [6] VASSEN R, TIETZ F, KERKHOFF G, et al. New materials for advanced thermal barrier coatings [A]. Proceedings of the 6th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering [C]. Belgium: Universite de Liege, 1998. 1627– 1635.
- [7] SARUHAN B, FRANCOIS P, FRITSCHER K, et al. EB-PVD processing of pyrochlore structured La₂Zr₂O₇-based TBCs [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 175– 183.

(下转第 78 页)

- 层组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2008, 35(1): 142–146.
- [4] SIDHU B S, PURI D, PRAKASH S. Characterisations of plasma sprayed and laser remelted NiCrAlY bond coats and Ni₃Al coatings on boiler tube steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 368(1): 149–158.
- [5] PARTES K, GIOILLI C, BARDI U. High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2208–2213.
- [6] IWAMOTO H, SUMIKAWA T, NISHIDA K, et al. High temperature oxidation behavior of laser clad NiCrAlY layer [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 241(1): 251–258.
- [7] WU Y N, ZHANG G, FENG Z C, et al. Oxidation behavior of laser remelted plasma sprayed NiCrAlY and NiCrAlY-Al₂O₃ coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138(1): 56–60.
- [8] WU Y N, QIN M, FENG Z C, et al. Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings [J]. Materials Letters, 2003, 57(16–17): 2404–2408.
- [9] 王东生, 田宗军, 沈理达, 等. TiAl 合金表面激光重熔等离子喷涂 MCrAlY 涂层热力耦合有限元分析 [J]. 应用激光, 2008, 28(2): 92–98.
- [10] 王东生, 田宗军, 沈理达, 等. 钛合金表面激光重熔等离子喷涂 MCrAlY 涂层温度场数值模拟 [J]. 应用激光, 2007, 27(6): 444–449.
- [11] MCPHERSON R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings [J]. Thin Solid Films, 1981, 83(13): 297–310.
- [12] 唐兆麟, 王福会. TiAlCr 涂层对 TiAl 金属间化合物抗高温氧化性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(1): 35–40.
- [13] IZUMI T, YOSHIOKA T, HATASUGU S. Oxidation behavior of sulfidation processed TiAl-2 at.% X (X = Si, Mn, Ni, Ge, Y, Zr, La, and Ta) alloys at 1173 K in air [J]. Intermetallics, 2005, 13(7): 694–703.
- [14] LIU X B, YU R L. Microstructure and high temperature wear and oxidation resistance of laser clad V/W₂C/TiC composite coatings on V-TiAl intermetallic alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 439(1–2): 279–286.
- [15] TANG Z L, WANG F H, WU W T. Effect of MCrAlY overlay coatings on oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 99(3): 248–252.
- [16] TANG Z L, WANG F H, WU W T. The effects of several coatings on cyclic oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110(1–2): 57–61.
- [17] WANG Q M, GUO M H, KEP L, et al. Oxidation protection of NiCoCrAlY coatings on gamma TiAl [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(2): 423–426.
- [18] WANG Q M, ZHANG K, GONG J, et al. NiCoCrAlY coatings with and without an Al₂O₃/Al interlayer on an orthorhombic Ti₂AlNb based alloy: oxidation and interdiffusion behaviors [J]. Acta Materialia, 2007, 55(4): 1427–1439.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59975046); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2004005)

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2008-09-10

作者简介: 王东生(1978—), 男, 博士研究生, 研究方向为激光表面改性技术, 联系地址: 南京市御道街 29 号南京航空航天大学 285 信箱(210016), E-mail: wangds@nuaa.edu.cn

(上接第 71 页)

- [8] MA W, GONG S K, XU H B, et al. The thermal cycling behavior of lanthanum cerium oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 5113–5118.
- [9] CAO X Q, VASSEN R, TIETZ F, et al. New double ceramic layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2006, 26: 247–252.
- [10] ZHOU H M, YI D Q, YU Z M, et al. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 438: 217–222.
- [11] CAO X Q, LI J Y, ZHONG X H, et al. La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ — a new oxide ceramic material with high sintering resistance [J]. Material Letter, 2008, 62: 2667–2669.
- [12] MILLER R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35–42.
- [13] SCHULZ U, SARUHAN B, FRITSCHER K, et al. Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 302–315.
- [14] SLEIGHT A. Negative thermal expansion materials [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998, 3(2): 128–131.
- [15] SCHULZ U, MENZBACH M, LEYENS C, et al. Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146: 117–123.
- [16] BI X F, XU H B, GONG S K. Investigation of the failure mechanism of thermal barrier coatings prepared by electron beam physical vapor deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130: 122–127.
- [17] EVANS A G, MUMMDR, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 505–553.
- [18] HUTCHINSON J W, EVANS A G. On the delamination of thermal barrier coatings in a thermal gradient [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149: 179–184.

收稿日期: 2009-02-10; 修订日期: 2009-05-15

作者简介: 牟仁德(1975—), 男, 博士, 主要从事 EB-PVD 热障涂层研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: murende@163.com