

# 纳米结构热障涂层研究进展

## Research Progress on Nanostructured Thermal Barrier Coatings

黄亮亮, 孟惠民, 唐 静

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

HUANG Liang-liang, MENG Hui-min, TANG Jing

(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**摘要:** 本文主要综述了目前制备纳米结构热障涂层的三种方法,即大气等离子喷涂、溶液前驱体等离子喷涂和悬浮液等离子喷涂,并对这三种方法的工艺过程、制备原理、涂层的微观结构特征和研究现状进行了归纳。最后,总结了纳米结构热障涂层研究目前存在的问题,并对其发展趋势进行了展望。

**关键词:** 纳米结构;热障涂层;等离子喷涂;溶液前驱体;悬浮液

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.08.019

**中图分类号:** V254.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)08-0105-10

**Abstract:** There were mainly three methods used to prepare the nanostructured thermal barrier coatings, which were atmospheric plasma spraying, solution precursor plasma spraying and suspension plasma spraying. This paper reviewed preparation process and principles, microstructure characteristics and research status of these three methods. At last, the problems of nanostructured thermal barrier coatings at present study were summarized, and the development direction of nanostructured thermal barrier coatings were also proposed.

**Key words:** nanostructure; thermal barrier coating; plasma spraying; solution precursor; suspension

热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是一种广泛应用于高温隔热部件的重要防护涂层<sup>[1-5]</sup>。目前最经典、使用最广泛的 TBCs 是氧化钇部分稳定二氧化锆(6-8YSZ, yttria stabilized zirconia),但是 YSZ 涂层的长期使用温度必须低于 1200℃<sup>[6]</sup>。开发新型 TBCs 材料,突破 YSZ 的使用温度限制是目前 TBCs 的主要研究方向:(1)包括掺杂一种或多种氧化物,如  $Gd_2O_3$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  和  $Nd_2O_3$  等,对 YSZ 进行进一步掺杂改性,来抑制非平衡四方相  $ZrO_2$  发生相变,提高其使用温度<sup>[7-11]</sup>;(2)开发新型 TBCs 材料,如烧绿石结构材料<sup>[12-15]</sup>、磁铅石型稀土铝酸盐化合物<sup>[16-21]</sup>和镧钛铝复合氧化物( $LaTi_2Al_9O_{19}$ )<sup>[22-25]</sup>等;(3)改进 TBCs 结构设计,采用双陶瓷层结构等<sup>[26-32]</sup>;(4)制备纳米结构 TBCs。与常规尺寸结构陶瓷相比,纳米材料本身具有小尺寸效应、量子尺寸效应、界面与表面效应等特性,具有大量界面而表现出极佳的塑性、韧性和延展性,甚至会出现超塑性现象<sup>[33,34]</sup>。在 TBCs 领域,纳米结构涂层同样具有一系列区别于传统材料的优异性

能。Lima 等<sup>[35]</sup>研究表明,TBCs 具有“双态效应”和“钉扎效应”,高温下出现优异的抗晶粒长大能力和热稳定性。纳米晶陶瓷产生抗晶界溶解的阻力,能在温度升高时抑制晶粒长大。

近几年,随着制备纳米结构 TBCs 方法的不断突破和发展,纳米结构涂层成为了 TBCs 研究领域的重要发展趋势和方向。国外一些研究机构及专家,如 Gadow<sup>[36]</sup>、Cottler<sup>[37]</sup>、Pontone<sup>[37]</sup>、Montavon<sup>[38,39]</sup>等,已经在实验室对研究纳米结构 TBCs 进行了大量的探索和研究,并开始对其商业化和产业化应用进行研究。本工作通过全面综述各种制备纳米结构 TBCs 的原理和工艺过程,介绍了使用不同方法所制备涂层的微观结构特征和研究现状,以期对纳米结构 TBCs 的深入研究提供一定的借鉴与参考。

### 1 大气等离子喷涂

#### 1.1 大气等离子喷涂制备原理与过程

大气等离子喷涂(Atmospheric Plasma Spraying,

APS)制备纳米结构 TBCs 的原理与常规的 APS 完全相同,都是由加载气体将  $20\sim 90\mu\text{m}$  的粉末送入到等离子体射流中,粉末颗粒在射流中被加速,并撞击到基板上形成涂层。然而,由于纳米颗粒具有质量小、比表面积大、惯性小、运动方向难以控制的特点,通过传统的 APS 方法制备的涂层,其沉积效率极低,涂层非常疏松;同时,这些微细的纳米颗粒会堵塞传输管件等,以及纳米颗粒在高温下容易发生晶粒生长,导致纳米结构的彻底丧失<sup>[40]</sup>。因此,为了喷涂纳米粉末,首先需要将纳米结构陶瓷粉末通过喷雾干燥法进行团聚造粒,得到  $20\sim 90\mu\text{m}$  的球形颗粒,然后再进行 APS 法制备纳米结构 TBCs<sup>[41,42]</sup>。

热喷涂过程本质上是与颗粒熔融相联系的,颗粒不发生熔融,是很难制备热喷涂涂层,尤其是陶瓷粉末。一定程度的熔融是必要的,这是为了使颗粒具有足够的黏结性和结合力。然而,这对喷涂纳米颗粒制备纳米结构涂层是非常不利的,因为如果颗粒完全融化,则纳米颗粒的特性将完全消失,那么涂层将不具有纳米结构特性。为此,精确地控制喷涂过程中颗粒的融化程度,使颗粒仅发生部分熔融,具有纳米结构特性的颗粒被熔融部分包裹,从而使涂层形成一个整体。因此,用这种方法制备纳米结构涂层,涂层的特性对喷涂参数非常敏感,即喷涂参数对涂层结构具有非常重要的影响。有研究也发现<sup>[43]</sup>,喷涂中颗粒的平均温度与其材料的熔点密切相关。这个特性对于保存涂层中部分纳米结构至关重要。然而,在高出材料熔点许多的温度下喷涂制备纳米结构涂层也是可以的,这需要大幅提高等离子体射流中颗粒速率,降低颗粒在喷嘴中的停留时间,以阻止颗粒的完全融化。

## 1.2 涂层结构特征

通过团聚纳米粉末进行 APS 制备纳米结构 TBCs 具有特殊的结构特征。这种涂层是由完全熔融颗粒包裹着半熔融颗粒组成的,完全熔融颗粒作为结合剂,维持着涂层的整体。这种由完全熔融和半熔融颗粒组成的涂层的结构特征被称为“双模结构”<sup>[44-49]</sup>。典型“双模结构”的示意图如图 1 所示<sup>[43]</sup>。

通过控制纳米区域的大小、形状和双模分布的形态,可以使涂层具有非常不一样的微观结构特性和力学性能。热喷涂过程中,如果完全熔融的颗粒未完全渗入到未熔融颗粒中,则涂层中存在多孔纳米结构;若半熔融颗粒的熔融部分或者完全熔融颗粒渗入到未熔融区时,则形成密实的纳米结构区域<sup>[43]</sup>。Lima 等<sup>[35]</sup>研究发现,原料颗粒粒径分布范围越宽,喷涂得到的涂层越能保持其纳米结构;相反,颗粒粒径分布窄,将失去大部分纳米结构特征。细小的颗粒发生熔融并围绕

着未熔融颗粒,可以成为粘接剂,使涂层保持完整性。可以发现,热喷涂纳米结构陶瓷材料过程中,为了获得较好的涂层结合强度,必须有一部分纳米颗粒发生熔融。这种“双模结构”涂层并非严格意义上的纳米结构涂层。然而,“纳米结构热喷涂涂层”的表述仍然被广泛采用。

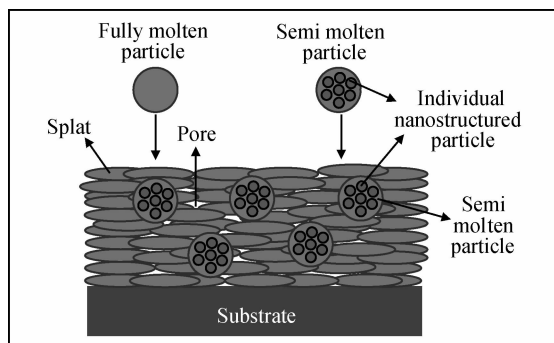


图 1 典型“双模结构”示意图<sup>[43]</sup>

Fig. 1 Typical schematic of the “bimodal microstructure”<sup>[43]</sup>

## 1.3 研究现状

目前,通过团聚纳米粉末进行 APS 制备纳米结构 TBCs 的研究比较多,且主要集中于 YSZ 涂层。研究表明,通过这种方法制备的 YSZ 涂层具有典型的层状结构,且由  $100\text{nm}$  左右的柱状晶组成,包含熔融的片层柱状晶、部分熔融区(团聚的粉末形貌)和等轴晶等。涂层中气孔分布均匀,并且含有大量  $10\mu\text{m}$  左右的细小裂纹<sup>[50,51]</sup>。

纳米结构 YSZ TBCs 在高温下的稳定性、纳米晶材料的加速烧结问题和烧结过程中伴随的性能改变一直受到材料界的关注。研究表明<sup>[52,53]</sup>,晶粒尺寸随退火温度和时间的增加而增加,然而纳米结构特有的“双模结构”能够一定程度上抵消烧结的影响,产生了一个显著的空隙网络微观结构。 $600\sim 1150^\circ\text{C}$ 退火实验表明,纳米结构二氧化锆涂层晶粒生长的激活能较低,这主要是由于涂层中存在的微米级气孔,晶粒旋转诱导晶粒联通机制。这有利于纳米结构 TBCs 在高温环境下的使用。与传统 APS 方法制备的涂层相比较,这种“双模结构”的纳米结构 TBCs 具有更加优异的使用性能。传统涂层中,完全熔融喷涂到基板上的颗粒界面含有微裂纹。而纳米结构涂层中,半熔融颗粒与基板间结合良好,没有微裂纹和空隙,同时微裂纹的扩展会被纳米结构区阻止,因而具有较高的界面韧性和结合强度<sup>[54]</sup>。纳米涂层的弹性模量、显微硬度、维氏硬度都具有双峰分布结构,而传统涂层为单峰分布。纳米结构涂层的弹性模量要比传统涂层低,但纳米涂层具有更好的弹性恢复力<sup>[55,56]</sup>。Wu 等<sup>[57]</sup>研究了纳米结

构 YSZ 在 1200℃ 下暴露不同时间后发现,涂层的烧结过程可分为两个过程:第一阶段,随着涂层的致密化和晶粒长大,硬度和弹性模量快速增加,且弹性模量和纳米硬度的双峰分布现象开始消失,裂纹开始愈合;第二阶段,由于微裂纹和气孔维持在了一个基本不变的水平,YSZ 的结构并未发生根本性的变化,硬度和弹性模量略有增加。纳米结构 YSZ 的热导率仅为传统涂层的 90%,氧化动力学遵从抛物线规律,较传统结构涂层具有更优良的抗氧化性、热稳定性和抗热腐蚀性性能<sup>[58,59]</sup>。热循环过程中,垂直裂纹、晶间断裂的形成及四方相向单斜相的转变导致了纳米结构 YSZ 具有更好的抗热震性能<sup>[55,58,60]</sup>。与传统涂层的失效机理相同,纳米结构涂层的失效主要发生于表面陶瓷层和 YSZ/TGO 界面附近<sup>[61-63]</sup>,金属黏结层和表层陶瓷层的热膨胀系数不匹配而产生的热应力是造成 TBCs 失效的主要原因<sup>[60,64]</sup>,有限元分析表明纳米结构 YSZ TBCs 中应力较低是导致其热循环寿命高于传统结构涂层的直接原因<sup>[65,66]</sup>。在其他 TBCs 材料方面,Wang 等<sup>[67]</sup>研究了纳米结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  涂层,Gong 等<sup>[68]</sup>,Yu 等<sup>[69,70]</sup>研究了  $\text{CeO}_2$ , 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺杂 YSZ TBCs,发现这些纳米结构 TBCs 均具有“双模结构”特征,较传统 TBCs 具有更优良的热循环寿命。Chen 等<sup>[71]</sup>研究发现激光后处理能提高纳米结构 TBCs 的抗热震性能。

## 2 溶液前驱体等离子喷涂

通过溶液前驱体热喷涂方法制备 TBCs 主要包括溶液前驱体等离子喷涂 (Solution Precursor Plasma Spray, SPPS) 和溶液前驱体高速氧燃料火焰喷涂 (Solution Precursor-Velocity Oxy-Fuel Suspension Spraying, SP-HVOF),这两种方法的不同之处在于前者通过等离子体射流加热加速液滴,而后者则是通过高速氧燃料火焰来加速加热液滴。目前的研究主要集中于 SPPS。

### 2.1 SPPS 原理与过程

SPPS 原理示意图如图 2 所示<sup>[72]</sup>。将液相前驱体溶液通过泵输送到液体喷嘴或液体雾化器,雾化器将溶液前驱体分散或雾化后喷射到等离子喷嘴出口的等离子体射流中,氩气和氢气被分别用作主要和二次等离子体工作气体<sup>[73]</sup>。

溶液前驱体从进入到等离子体射流中到最终形成涂层,依次经历了一系列的物理和化学变化,如图 3 所示<sup>[74]</sup>。经历的步骤主要有<sup>[73,75-77]</sup>:(1)雾化器将溶液前驱体分散成无数细小的液滴,并快速喷射到高温高速的等离子体射流中;(2)在等离子体射流的高速冲击作用下,小液滴进一步被分散,形成比原始液滴小十几

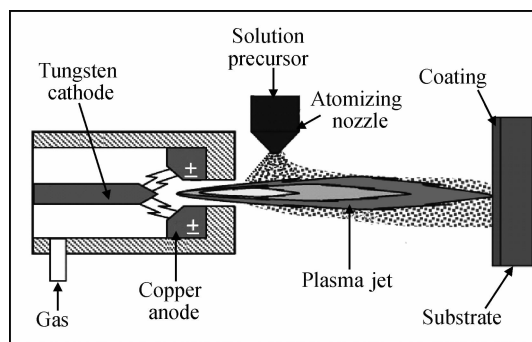


图 2 溶液前驱体等离子喷涂工艺过程示意图<sup>[72]</sup>

Fig. 2 Schematic of solution precursor plasma spray process<sup>[72]</sup>

倍的更细小液滴;(3)在热的等离子体射流中,溶剂被蒸发,细小液滴浓度提高并发生沉淀,形成凝胶状物质;(4)凝胶状颗粒进一步受热升温并发生热解反应;(5)热解反应产物受热形成纳米固态颗粒;(6)在几毫秒的时间内固态颗粒发生部分或完全熔融;(7)熔融的颗粒撞击金属基板形成板条状涂层。

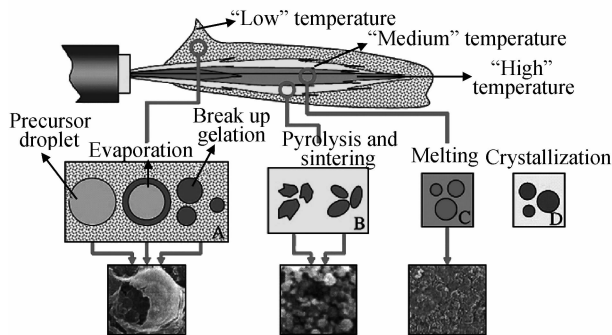


图 3 SPPS 涂层沉积过程示意图<sup>[74]</sup>

Fig. 3 Scheme of SPPS coating deposition process<sup>[74]</sup>

### 2.2 涂层结构特征

SPPS TBCs 的最显著特征是其使用寿命远高于通过传统方法制备的涂层,这与 SPPS TBCs 所具有的全新的微观结构密切相关<sup>[78,79]</sup>:(1)陶瓷层中含有纳米和微米空隙,且气孔率分布均匀;(2)含有超细板状晶(等效直径约为 0.5~5μm);(3)含有垂直于涂层表面的裂纹;(4)陶瓷层和黏结层黏结良好。同时,SPPS 还是一种可以制备厚度超过 2mm、使用寿命较长的 TBCs 有效方法。

SPPS 方法制备的涂层的另一重要特征是其包含有多孔区和密实区两种微观结构,这与前驱体溶液液滴在等离子射流中的运动轨迹密切相关。根据温度的不同,可以将等离子射流分成内部高温区和边缘低温区。前驱体溶液液滴进入等离子体射流的深度对涂层的微观结构和沉积效率有重要影响。若液滴进入等离子射流高温区,则颗粒将发生熔融,甚至进一步烧结,

最终形成微细的板条状涂层，涂层致密，沉积效率高；若液滴只进入到等离子体射流的边缘区，则球形颗粒将不能充分熔融，甚至未热解完全，从而形成结构疏松多孔的涂层，涂层沉积效率低<sup>[73]</sup>。研究表明<sup>[78]</sup>，由于

等离子体射流温度从中心到边缘是连续变化的，因此，沉积涂层的厚度和结构从喷嘴中心线到边缘也呈连续变化，如图 4 所示，越靠近沉积层边缘，涂层厚度越低，结构越疏松，沉积效率也越低。

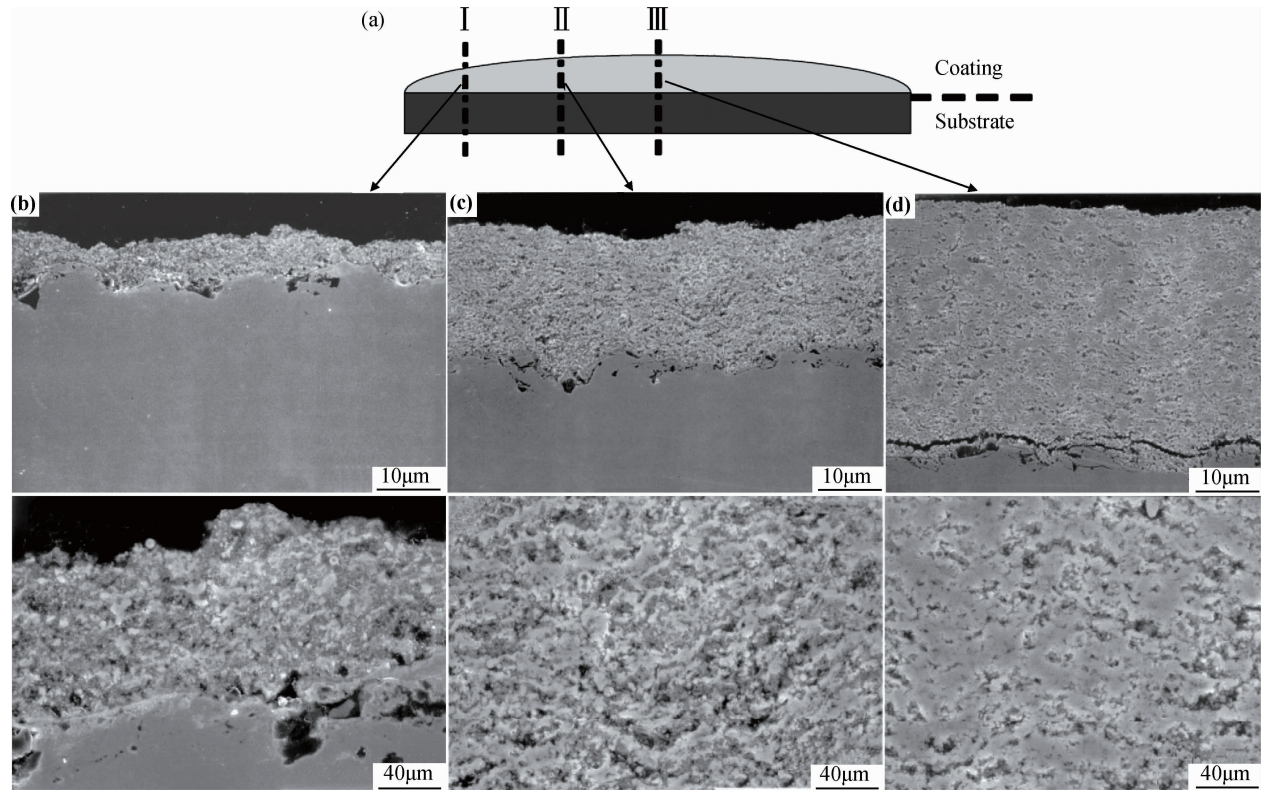


图 4 距离喷嘴中心线不同距离处涂层厚度和微观结构示意图<sup>[78]</sup>

(a)涂层系统截面示意图；(b)，(c)，(d)分别为 I，II 和 III 位置的低倍和高倍截面形貌

Fig. 4 The schematic diagram of coating thickness and microstructure with different distances to the centerline of the nozzle<sup>[78]</sup>

(a)cross section schematic of coating system；(b)，(c) and (d) are low and high magnification cross section morphologies at position I，II and III

涂层的微观结构受喷涂过程中各种参数的影响，包括液滴的动量、等离子体温度、液滴在等离子体中的运行轨迹和停留时间、基板的温度等<sup>[73]</sup>。同时，前驱体溶液的浓度对涂层的微观结构及液滴在等离子体中的变化机理也具有重要影响。Chen 等<sup>[72]</sup>研究发现，随着溶液浓度增加，溶液的黏度增加，表面张力降低。

如图 5 所示，低浓度的前驱体经历表面沉淀，并导致外层硬壳的形成。沉积层由半热解材料形成，涂层孔隙度高，结构疏松。高浓度溶液有利于颗粒全部发生沉淀，形成固态颗粒，最后发生熔融，撞击基板形成片状涂层，涂层结构致密。溶液的浓度对前驱体热解和结晶温度没有影响。

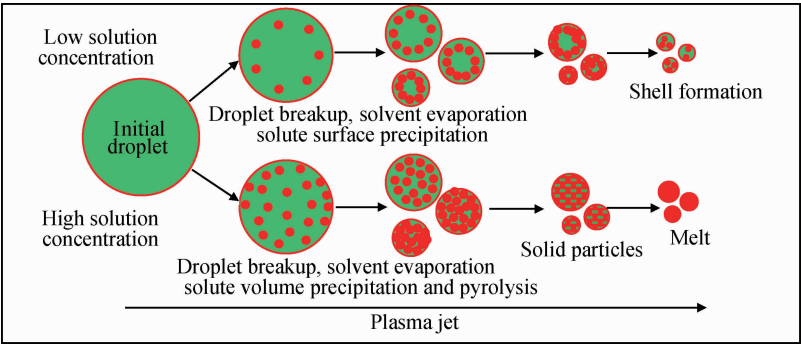


图 5 溶液前驱体浓度对涂层沉积机理的影响<sup>[72]</sup>

Fig. 5 The effect of solution precursor concentration on the coating deposition mechanism<sup>[72]</sup>



2.3 研究现状

目前关于 SPPS 制备 TBCs 的研究主要集中于 YSZ 涂层,包括涂层的微观结构、影响因素、抗氧化性、抗热震性以及失效机理。Xie 等<sup>[80]</sup>通过 SPPS 法制备得到了理想的非相变四方相 YSZ 涂层,并且其在热循环过程中能一直保持稳定,涂层的典型截面形貌如图 6 所示。热循环过程中,未热解的前驱体发生热分解并结晶,涂层的硬度也因此而增加。热循环初期,硬度从大约 3GPa 增加到 4.5~5.5GPa。随后,硬度一直保持在这个水平直至失效。经过 1090 次热循环后,未发现超细板条晶发生烧结。贯穿涂层的垂直裂纹长度随着热循环的进行并未发生改变,而裂纹的宽度在 40 次循环后从 0.4 $\mu\text{m}$  增加到了 1.7 $\mu\text{m}$ ,800 次热循环后增加到了 3.1 $\mu\text{m}$ <sup>[81]</sup>。

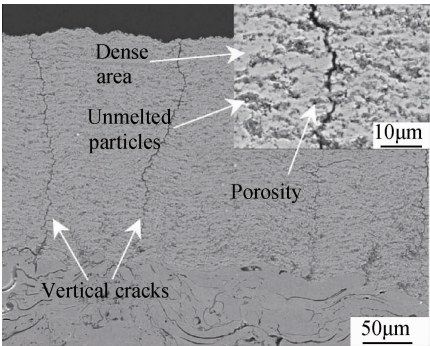


图 6 SPPS 涂层典型的截面微观结构<sup>[80]</sup>

Fig. 6 Typical cross section microstructure of SPPS coating<sup>[80]</sup>

SPPS YSZ 的热循环寿命为相同条件下 APS 制备的涂层的 2.5 倍,EB-PVD 的 1.5 倍<sup>[74,82]</sup>。在制备厚 TBCs 方面,SPPS 的这种长寿命特征显得更加明显。Jadhav 等<sup>[83]</sup>研究发现,用 SPPS 方法制备的厚度为 4mm 涂层的热循环寿命为相同厚度和成分条件下 APS 涂层的 20 倍以上,且表面压痕断裂强度为 APS 涂层的 5 倍以上。这与 SPPS 涂层中存在的垂直裂纹增强了涂层的应变容限密切相关。Xie 等<sup>[84]</sup>对 SPPS

涂层中均匀的垂直微观裂纹的出现机理进行了探索,发现垂直的微裂纹来源于 SPPS 过程中或后处理过程中前驱体发生的高温分解。前驱体高温分解是 SPPS 过程和后处理过程中垂直微裂纹产生的主要驱动力。在涂层沉积/喷涂过程中,当温度高于其分解温度,前驱体就开始分解。一旦前驱体高温分解产生的拉应力超过涂层的抗拉强度,垂直的微裂纹就从涂层表面开始形成。这些微裂纹在 SPPS 沉积过程中或后继热处理过程中随着前驱体高温分解的进行而进一步扩展,并延伸至涂层和黏结层界面。在涂层失效机理方面,Gell 等<sup>[85]</sup>和 Wu 等<sup>[86]</sup>研究表明,涂层失效是由于裂纹沿着陶瓷/黏结层界面,以及与 Cr,Co 和富 Ni 的氧化物的界面处开始产生,随着热循环的进行,裂纹开始扩展和连结合并,黏结层中铝开始被大量消耗,TGO 的平均厚度不断增加,导致裂纹进一步发展。最后,当裂纹尺寸超过了临界尺寸后,存储于涂层中的应变能促使涂层开始出现宏观的剥落。

3 悬浮液等离子喷涂

通过悬浮液热喷涂方法制备 TBCs 主要包括悬浮液等离子喷涂 (Suspension Plasma Spray, SPS)、高速氧燃料悬浮液喷涂 (High Velocity Oxy-Fuel Suspension Spraying, HVOFSS) 和高速悬浮液火焰喷涂 (High Velocity Suspension Flame Spraying, HVSFS)。和溶液前驱体喷涂方法一样,这几种喷涂方法都是以纳米结构陶瓷粉末的悬浮液为喷涂原料,通过等离子体等不同的加热方式进行喷涂,其喷涂过程和机理基本相同。在 TBCs 制备方面,目前研究最多的是 SPS。

3.1 SPS 原理与过程

悬浮液经传输系统送至等离子喷嘴,在高压气体作用下产生一次分散或雾化并高速进入等离子体射流中<sup>[87]</sup>。悬浮液在等离子体射流中发生的物理化学变化同 SPPS 过程相似,如图 7 所示<sup>[88]</sup>,主要有<sup>[88,89]</sup>:

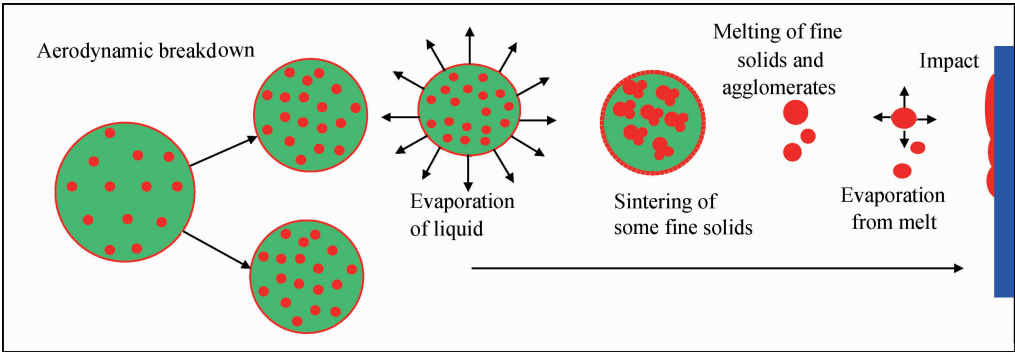


图 7 SPS 涂层沉积机理示意图<sup>[88]</sup>

Fig. 7 Scheme of SPS coating deposition mechanism<sup>[88]</sup>

(1)通过液体喷嘴分散的液滴与等离子体发生作用,再次被分散为更细小多乳液滴;(2)细小液滴被等离子体射流加速和加热,液滴中的溶剂被不断蒸发掉;(3)形成纳米颗粒,并发生一定程度的烧结和团聚;(4)超细颗粒和烧结团聚大颗粒发生熔融;(5)液相材料发生蒸发;(6)熔融颗粒撞击基板形成板条状涂层。从液体喷嘴中喷射出的颗粒或雾化形成的颗粒进入到高速等离子体射流中,液滴和等离子体间由于存在速率差,因而形成了阻力,阻力使液滴发生剪切变形。这使液滴进一步分散成更细小的液滴,分散的结果取决于液滴的大小和液体的表面张力。这种现象称为二次分散或气液动力学破裂过程<sup>[90]</sup>。悬浮液液滴进入高温等离子体射流中之后,蒸发过程即开始发生,由于悬浮液蒸发导致液滴尺寸的减小。水分蒸发后,超细颗粒的烧结过程开始发生。固态颗粒的烧结驱动力是通过消除固-气界面,从而降低表面积和表面自由能。

### 3.2 涂层结构特征

SPS涂层微观结构与SPPS涂层具有一定的相似性,都是由熔融纳米颗粒撞击基板形成的超细板条涂层堆积而成,含有较高的气孔率和垂直裂纹<sup>[91]</sup>。涂层中通常存在两种微观结构特征:一种是颗粒完全熔融形成的结构,另一种是纳米结构的晶粒烧结区<sup>[92]</sup>。孔隙平均尺寸与原始颗粒尺寸级别相当(50nm),80%的孔隙三维尺寸要小于30nm,SPS孔隙含量为13%~20%。大部分孔隙是开口的,大约1/10到1/3为闭口的<sup>[93]</sup>。与SPPS相似,SPS涂层的微观结构也受喷涂过程中各种参数的影响,包括喷涂距离、液滴的动量、等离子体温度、液滴在等离子体中的运行轨迹和停留时间、基板的温度等。当喷涂距离较近时,层间结合良好,涂层气孔率更低<sup>[88]</sup>。当使用流速较高的等离子气体和较小喷嘴喷涂时,涂层更加致密(>95%),并且渗透性更低,然而,这种喷涂条件导致涂层沉积效率降低<sup>[93]</sup>。Tingaud等<sup>[94]</sup>发现,通过降低喷涂距离、固含量比率和喷嘴内径,可以减少涂层堆积缺陷,形成更加密实、团聚性能更好的涂层。当等离子体热焓或分散的液滴在等离子体中的停留时间不够时,涂层中将会形成未熔融的亚微米级的团簇纳米尺寸粉末<sup>[95,96]</sup>。

### 3.3 研究现状

目前,对SPS制备TBCs的研究仅限于YSZ涂层,包括涂层的微观结构、基本的物理性能和热性能,以及应用SPS制备非晶涂层等。Carpio等<sup>[92]</sup>通过纳米压痕法对SPS涂层的显微硬度和弹性模量进行研究,发现涂层呈现明显的双模韦伯分布,具有两种不同的硬度和弹性模量,这与涂层中存在两种微观结构密切相关。颗粒完全熔融处涂层具有更高的硬度和弹性

模量,整个涂层的力学性能测量值介于两种不同结构区域测量值之间。涂层的耐磨性与密实性相关,涂层越密实,团聚性越好,其摩擦因数越低,耐磨性越好<sup>[94]</sup>。Kozerski等<sup>[90]</sup>用SPS制备了平均粒径38 $\mu\text{m}$ 的8YSZ,划痕实验发现其临界载荷为9~11N。试样在室温下的热扩散速率为 $2.95 \times 10^{-7} \sim 3.79 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ,相对应的热导率为 $0.69 \sim 0.97 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Stuke等<sup>[97]</sup>对APS和SPS涂层的辐射发射率进行研究,发现SPS可以改善涂层微观结构,降低涂层的热导率,增加辐射反射率。Ma等<sup>[91]</sup>研究一种SPS制备的多化学成分共掺杂 $\text{ZrO}_2$ 涂层,发现RT~1300 $^\circ\text{C}$ 范围内其热导率为 $0.55 \sim 0.66 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ ,仅为EB-PVD的1/3,循环寿命为APS的2.5倍,为EB-PVD的1.5倍。Guignard等<sup>[98]</sup>通过1400 $^\circ\text{C}$ 热循环实验发现,在开始烧结的几个小时内,SPS制备的YSZ涂层快速发生烧结,导致涂层孔隙粗化,刚度增加,但垂直裂纹一直存在。涂层使用寿命长归因与涂层中含有垂直裂纹,增加了涂层的应变容限。

Tarasi等<sup>[98-102]</sup>对APS和SPS两种方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 共掺杂 $\text{ZrO}_2$ TBCs进行了研究,发现APS和SPS方法在颗粒熔融和混合行为方面有一些相似性,在颗粒分散和涂层晶粒尺寸方面不同。在涂层相成分方面,颗粒温度并不是决定相类型的关键因素,由于其足够高而完全可以熔融颗粒,但会影响相含量。喂料颗粒的大小同样影响相的含量,颗粒越大,形成的稳定相越多。在SPS制备非晶涂层方面,喂料参数,如喂料速率、固含量等,会对颗粒温度产生影响。适度降低颗粒速率和温度可以得到更高的非晶相含量,黏结层对非晶形成没有影响。喷涂过程中的颗粒熔融和混合现象对非晶相的形成有重要影响,颗粒飞行速率越低,即在等离子体中停留的时间越长,发生熔融和混合的成分越多,涂层中非晶相含量也就越高。相反,增加喷枪喷涂的次数,对非晶形成不利。在HVOFSS和HVSFS方面,Berghaus等<sup>[103]</sup>通过HVOFSS制备了低气孔率和纳米结构莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )涂层,表面粗糙度 $R_a < 3\mu\text{m}$ ,结晶度超过20%,并且分布均匀,孔隙率低于2%。通过减少燃料供应或改变氢燃料来降低火焰温度并不能增加涂层中结晶相含量,推测决定颗粒飞行过程中熔融程度的主要因素是颗粒的停留时间而不是火焰温度。Gadow等<sup>[104]</sup>尝试了HVSFS,发现该方法灵活性高、成本低廉,可用于制备结构密实的纳米结构涂层。

## 4 展望

纳米结构TBCs具有特殊的微观结构和良好的使

用性能,它能大幅度提高涂层的使用寿命,是一类非常具有潜力的热障涂层材料。与 SPPS 和 SPS 法相比,APS 法制备纳米结构热障涂层工艺过程较为复杂,涂层微观结构对喷涂参数更加敏感,需要严格控制各喷涂参数才能得到纳米结构涂层。SPPS 和 SPS 两种方法的工艺过程和原理较为相似,制备的涂层寿命也较 APS 法制备的涂层更高,涂层具有分布均匀的纳米/微米孔隙结构,且 SPPS 法可以制备厚度超过 1mm 的涂层。

目前,纳米结构热障涂层研究领域存在的问题以及发展方向主要包括五个方面:(1)开发制备大量分散性高、稳定性持久的先驱体溶液和悬浮液的方法和检测技术,为纳米结构 TBCs 工业的应用提供前提;(2)深入研究纳米结构 TBCs 喷涂过程的各种物理和化学变化的机理,并加强过程检测技术发展,为涂层的制备提供理论支持;(3)加强计算机模拟研究溶液性能参数和喷涂工艺参数等因素对涂层形成机理、微观结构及性能的影响;(4)加强对 TBCs 纳米结构在高温环境下的老化问题研究;(5)研究其他材料的结构纳米 TBCs,如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 以及双陶瓷层结构 TBCs 等。

### 参考文献

- [1] XU Z H, HE L M, MU R, et al. Influence of the deposition energy on the composition and thermal cycling behavior of  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{-Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(9): 1771–1779.
- [2] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(5): 505–553.
- [3] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings[J]. Aerospace Science and Technology, 2003, 7(1): 73–80.
- [4] MUMM D R, EVANS A G, SPITSBERG I T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system[J]. Acta Materialia, 2001, 49(12): 2329–2340.
- [5] WRIGHT P K. Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 245(2): 191–200.
- [6] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 23–25, 231–245.  
CAO X Q. Thermal Barrier Coating Materials[M]. Beijing: Science Press, 2007. 23–25, 231–245.
- [7] FENECH J, DALBIN M, BARNABE A, et al. Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings[J]. Powder Technology, 2011, 208(2): 480–487.
- [8] RAUF A, YU Q, JIN L, et al. Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(2): 109–112.
- [9] RAHELEH A P, REZA S R, REZA M, et al. Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2012, 50(5): 780–786.
- [10] JIN L, NI L Y, YU Q H, et al. Thermal cyclic life and failure mechanism of nanostructured 13wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped YSZ coating prepared by atmospheric plasma spraying[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2983–2989.
- [11] PAN Z Y, WANG Y, WANG C H, et al. The effect of SiC particles on thermal shock behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /8YSZ coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8–9): 2484–2498.
- [12] ZHAO X D, ZENG K L, XIE J G, et al. Nanostructured lanthanum zirconate coating and its thermal stability properties[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2007, 14(5): 147–151.
- [13] LI J Y, DAI H, LI Q, et al. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering-resistance[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 133(1–3): 209–212.
- [14] CAO X, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications[J]. Advanced Materials, 2003, 15(17): 1438–1442.
- [15] FAN Q B, ZHANG F, W F C, et al. Molecular dynamics calculation of thermal expansion coefficient of a series of rare-earth zirconates[J]. Computational Materials Science, 2009, 46(3): 716–719.
- [16] LI Z P, GAO F. Bonding and hardness of  $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (Ln = La; Pr; Nd; Sm; Eu; Gd) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 625–628.
- [17] 黄亮亮, 孟惠民. 磁铅石结构六铝酸盐热障涂层的研究现状[J]. 材料工程, 2013, (12): 92–98.  
HUANG L L, MENG H M. Research status of hexaaluminate thermal barrier coatings with magnetoplumbite structure[J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (12): 92–98.
- [18] WANG Y H, OUYANG J H, LIU Z G. Influence of dysprosium oxide doping on thermophysical properties of  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ceramics[J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3353–3357.
- [19] WANG Y H, OUYANG J H, LIU Z G. Preparation and thermo-physical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1–2): 734–738.
- [20] GADOW R, LISCHKA M. Lanthanum hexaaluminate-novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and process development[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151–152: 392–399.
- [21] ZHANG J F, ZHONG X H, CHENG Y L, et al. Thermal-shock resistance of  $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd) with magnetoplumbite structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482(1–2): 376–381.

- [22] XIE X Y, GUO H B, GONG S K. Mechanical properties of  $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$  and thermal cycling behaviors of plasma-sprayed  $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(6): 1179—1185.
- [23] XIE X Y, GUO H B, GONG S K, et al. Lanthanum-titanium-aluminum oxide; A novel thermal barrier coating material for applications at 1300℃[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(9): 1677—1683.
- [24] XIE X Y, GUO H B, GONG S K, et al. Hot corrosion behavior of double-ceramic-layer  $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2012, 25(1): 137—142.
- [25] XIE X Y, GUO H B, GONG S K, 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[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(17—18): 4291—4298.
- [26] XU Z H, HE L M, MU R D, et al. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  deposited by electron beam-physical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(11): 3661—3668.
- [27] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 3595—3606.
- [28] XU Z H, HE L M, MU R, et al. Thermal cycling behavior of YSZ and  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  as double-ceramic-layer systems EB-PVD TBCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 525: 87—96.
- [29] XU Z H, HE L M, MU R, et al. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ deposited by electron beam-physical vapor deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1—2): 509—515.
- [30] XU Z H, HE S M, HE L M, et al. Novel thermal barrier coatings based on  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ /8YSZ double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(11): 4273—4283.
- [31] 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 Ceramic Society*, 2006, 26(3): 247—251.
- [32] MA W, DONG H G, GUO H B, et al. Thermal cycling behavior of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(21—22): 3366—3370.
- [33] KUSANO E, KITAGAWA M, SATOH A, et al. Hardness of compositionally nano-modulated TiN films[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12(5—8): 807—810.
- [34] HERNANDEZ-LOPEZ J L, BAUER R E, CHANG W S, et al. Functional polymers as nanoscopic building blocks[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2003, 23(1—2): 267—274.
- [35] LIMA R S, KUCUK A, BERNDT C C. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 313(1—2): 75—82.
- [36] KILLINGER A, GADOW R, MAUER G, et al. Review of new developments in suspension and solution precursor thermal spray processes[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(4): 677—695.
- [37] BIANCHI L, MEILLOT E. Summary of the round table on the present and future of solution and suspension thermal spraying applications[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(6): 1100—1103.
- [38] FAUCHAIS P, MONTAVON G. Latest developments in suspension and liquid precursor thermal spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1—2): 226—239.
- [39] FAUCHAIS P, RAT V, COUDERT J F, et al. Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(18): 4309—4317.
- [40] JIANG X L, LIU C B, LIN F. Overview on the development of nanostructured thermal barrier coatings[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2007, 23(4): 449—456.
- [41] 何笋, 屈轶, 汪瑞军, 等. DZ40M 合金表面纳米和垂直裂纹结构热障涂层的抗燃气腐蚀性能[J]. *材料工程*, 2014, (5): 66—72.  
HE Q, QU Y, WANG R J, et al. Gas hot-corrosion resistance of nanostructure and segmentation thermal barrier coatings on DZ40M superalloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014, (5): 66—72.
- [42] WANG N, ZHAO W X, WANG P W, et al. To develop nanostructured thermal barrier coatings[J]. *Journal of Modern Physics B*, 2006, 20(25—27): 4171—4176.
- [43] LIMA R S, MARPLE B R. 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.
- [44] LIN X H, ZENG Y, ZHOU X M, et al. Microstructure of alumina-3wt. % titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 357(1—2): 228—234.
- [45] GELL M, JORDAN E H, SOHN Y H, et al. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146—147: 48—54.
- [46] LIMA R S, KUCUK A, BERNDT C C. Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 327(2): 224—232.
- [47] GOBERMAN D, SOHN Y H, SHAW L, et al. Microstructure development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13wt. %  $\text{TiO}_2$  plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(5): 1141—1152.
- [48] LUO H, GOBERMAN D, SHAW L, et al. Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13wt. %  $\text{TiO}_2$  coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 346(1—2): 237—245.
- [49] BANSAL P, PADTURE N P, VASILIEV A. Improved interfacial mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13wt. %  $\text{TiO}_2$  plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(10): 2959—2970.



- [50] LIANG B, DING C X. Phase composition of nanostructured zirconia coatings deposited by air plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2-3): 267-273.
- [51] ZHOU H, LI F, HE B, et al. Nanostructured yttria stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spraying[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 389-393.
- [52] LIMA R S, MARPLE B R. Toward highly sintering-resistant nanostructured  $\text{ZrO}_2$ -7wt. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coatings for TBC applications by employing differential sintering[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5-6): 846-852.
- [53] WANG N, ZHOU C G, GONG S K, et al. Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating[J]. Ceramics International, 2007, 33(6): 1075-1081.
- [54] JAMALI H, MOZAFARINIA R, RAZAVI R S, et al. Fabrication and evaluation of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings[J]. Current Nanoscience, 2012, 8(3): 402-409.
- [55] GIROLAMO G D, MARRA F, BLASI C, et al. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia coatings[J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2711-2717.
- [56] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional  $\text{ZrO}_2$ -8wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thermal barrier coatings[J]. Vacuum, 2012, 86(8): 1174-1185.
- [57] WU Z L, NI L Y, YU Q H, et al. Effect of thermal exposure on mechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(1): 169-175.
- [58] ZHOU C G, WANG N, WANG Z B, et al. Thermal cycling life and thermal diffusivity of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(10): 945-948.
- [59] KEYVANI A, SAREMI M, SOHI H M. An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2-3): 208-216.
- [60] JAMALI H, MOZAFARINIA R, RAZAVI R S, et al. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6705-6712.
- [61] SUN J, ZHANG L, ZHAO D. Microstructure and thermal cycling behavior of nanostructured yttria partially stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(Suppl 1): 198-201.
- [62] KEYVANI A, SAREMI M, SOHI H M, et al. A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 541: 488-494.
- [63] YU Q H, RAUF A, WANG N, et al. Thermal properties of plasma-sprayed thermal barrier coating with bimodal structure[J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 1093-1099.
- [64] LIANG B, DING C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(2-3): 185-192.
- [65] ZHOU C G, WANG N, XU H B. Comparison of thermal cycling behavior of plasma-sprayed nanostructured and traditional thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 452-453: 569-574.
- [66] ABBAS M, GUOH B, SHAHID M R. Comparative study on effect of oxide thickness on stress distribution of traditional and nanostructured zirconia coating systems[J]. Ceramics International, 2013, 39(1): 475-481.
- [67] WANG X Y, ZHU Y P, DU L Z, et al. The study on porosity and thermophysical properties of nanostructured  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(21): 8945-8949.
- [68] GONG W B, SHA C K, SUN D Q, et al. Microstructures and thermal insulation capability of plasma-sprayed nanostructured ceria stabilized zirconia coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3109-3115.
- [69] YU Q H, RAUF A, ZHOU C G. Microstructure and thermal properties of nanostructured 4wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ coatings produced by atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(6): 1294-1300.
- [70] YU Q H, ZHOU C G, ZHANG H Y, et al. Thermal stability of nanostructured 13wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 889-897.
- [71] CHEN H, HAO Y F, WANG H Y, et al. Analysis of the microstructure and thermal shock resistance of laser glazed nanostructured zirconia TBCs[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(3): 558-565.
- [72] CHEN D Y, JORDAN E H, GELL M. Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2132-2138.
- [73] MA X Q, ROTH J, XIAO T D, et al. Solution precursor plasma spray: a promising new technique for forming functional nanostructured films and coatings[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2008, 25(4): 381-387.
- [74] JORDAN E H, XIE L D, GELL M, et al. Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13(1): 57-65.
- [75] XIE L D, MA X Q, JORDAN E H, et al. Deposition mechanisms of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178: 103-107.
- [76] XIE L D, MA X Q, JORDAN E H, et al. Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma-spray process using model spray experiments[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 362(1-2): 204-212.
- [77] BHATIA T, OZTURK A, XIE L D, et al. Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(9): 2363-2372.
- [78] XIE L D, MA X Q, ALPER O, et al. Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns

- [J.]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(1): 51—61.
- [79] GELL M, XIE L D, MA X Q, et al. Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177—178: 97—102.
- [80] XIE L D, JORDAN E H, PADTURE N P, et al. Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 381(1—2): 189—196.
- [81] CHEN D Y, GELL M, JORDAN E H, 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.
- [82] PADTURE N P, SCHLICHTING K W, BHATIA T, et al. Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray[J]. Acta Materialia, 2001, 49(12): 2251—2257.
- [83] JADHAV A, PADTURE N P, WU F, et al. Thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 405(1—2): 313—320.
- [84] XIE L D, CHEN D Y, JORDAN E H, et al. Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3—4): 1058—1064.
- [85] GELL M, XIE L D, JORDAN E H, et al. Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188—189: 101—106.
- [86] WU F, JORDAN E H, MA X, et al. Thermally grown oxide growth behavior and spallation lives of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1628—1635.
- [87] PAWLOWSKI L. Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: a review[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4318—4328.
- [88] KOZERSKI S, ŁATKA L, PAWLOWSKI L, et al. Preliminary study on suspension plasma sprayed  $\text{ZrO}_2 + 8\text{wt.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(12): 2089—2098.
- [89] PAWLOWSKI L. Suspension and solution thermal spray coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(19): 2807—2829.
- [90] BASU S, JORDAN E H, CETEGEN B M. Fluid mechanics and heat transfer of liquid precursor droplets injected into high-temperature plasmas[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(1): 60—72.
- [91] MA X Q, WU F, ROTH J, et al. Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4447—4452.
- [92] CARPIO P, RAYÓN E, PAWLOWSKI L, et al. Microstructure and indentation mechanical properties of YSZ nanostructured coatings obtained by suspension plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 237—243.
- [93] WALDBILLIG D, KESLER O. Effect of suspension plasma spraying process parameters on YSZ coating microstructure and permeability[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(23—24): 5483—5492.
- [94] TINGAUD O, BERTRAND P, BERTRAND G. Microstructure and tribological behavior of suspension plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(4): 1004—1008.
- [95] VANEVERY K, KRANE M J, TRICE R W. Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructures manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8—9): 2464—2473.
- [96] VAßEN R, KAßNER H, MAUER G, et al. Suspension plasma spraying: process characteristics and applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(1—2): 219—225.
- [97] STUKE A, KASSNER H, MARQUÉS J L, et al. Suspension and air plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings with high infrared reflectance[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012, 9(3): 561—574.
- [98] GUIGNARD A, MAUER G, VAßEN R, et al. Deposition and characteristics of submicrometer-structured thermal barrier coatings by suspension plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3—4): 416—424.
- [99] TARASI F, MEDRAJ M, DOLATABADI A, et al. Phase formation and transformation in alumina/YSZ nanocomposite coating deposited by suspension plasma spray process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(4): 787—795.
- [100] TARASI F, MEDRAJ M, DOLATABADI A et al. Enhancement of amorphous phase formation in alumina-YSZ coatings deposited by suspension plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 191—198.
- [101] TARASI F, MEDRAJ M, DOLATABADI A, et al. Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina-zirconia composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(5): 2903—2913.
- [102] CHEN D Y, JORDAN E H, GELL M. Suspension plasma sprayed composite coating using amorphous powder feedstock[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(11): 5935—5938.
- [103] BERGHAUS J O, MARPLE B R. High velocity oxy-fuel (HVOF) suspension spraying of mullite[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5—6): 671—678.
- [104] GADOW R, KILLINGER A, RAUCH J. New results in high velocity suspension flame spraying (HVSFS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4329—4336.

收稿日期: 2013-09-07; 修订日期: 2014-06-28

通讯作者: 孟惠民(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电化学、热喷涂、腐蚀与防护, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学腐蚀楼 223(100083), E-mail: menghm16@126.com