

隔热防护涂层在低散热内燃机中的应用

王志坚¹, 白柳扬^{2, 3}, 马飞^{1*}, 易戈文², 郭灵燕¹, 万善宏^{2*}, 赵敬伟^{4, 5}

1. 潍柴动力内燃机可靠性国家重点实验室 山东潍坊 261061

2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室 甘肃兰州 730000

3. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院 北京 100049

4. 太原理工大学机械与运载工程学院 山西太原 030024

5. 太原理工大学先进金属复合材料成形技术与装备教育部工程研究中心 山西太原 030024

摘要: 随着内燃机向高温高效方向发展, 内燃机燃烧系统中关键零部件运行工况苛刻, 经受更为苛刻的高温氧化、热冲击、燃气腐蚀和粒子冲蚀等多重作用。以氧化锆基陶瓷复合涂层 (YSZ) 为代表的隔热防护涂层 (TBCs), 可有效降低内燃机关键部件 (活塞、缸盖及气缸套等) 的受热, 保证工作的可靠性和延长其使用寿命, 已在现代增压内燃机关键涉热部件得到应用。根据文献资料和专利调研, 全面概述了近10年内燃机关键零部件用隔热防护涂层的研究进展, 对防热损伤涂层跨尺度结构设计及材料组成升级、隔热涂层制备技术及其优缺点、以及防热损伤涂层的失效演变机制等进行了总结, 着重阐述了防热保护层在内燃机工况环境的损伤演变规律。最后对采用等离子喷涂技术在内燃机关键部件表面制备强韧化多元复合热防护涂层的研究和发展进行了展望。

关键词: 防热损伤涂层; 材料组成与结构设计; 制备技术; 热腐蚀

1 序言

当前, 内燃机效率一般在38%~45%, 其余大部分能量以散热和摩擦造成的热损失^[1]。燃烧室中约20%的能量由于加热冷却剂而损失, 30%的能量伴随废气而耗散, 如图1所示。热损失越低, 燃料室温度和压力越高, 能量效率就越大。为降低热损失, 提高发动机能量效率, 目前提升发动机热效率优化的主要技术路径为改善燃烧方式、优化进气效率、降低热量损耗和减少摩擦。如涡轮增压、电控高压共轨等先进技术, 以及废气再循环、选择性催化还原等发动机技术, 确实在排气、泵气、摩擦及燃烧等方面不同程度地降低了热损失。但是, 据统计, 仍有15%~20%的能量损失在热传递过程中, 有效管理热传递过程中的热效率则是提升发动机燃油经济性的另一技术途径和车辆制造业重点攻关的方向之一。特别是在无法改变发动机组件及整

体系统情况下, 如何提升发动机关键部件服役适应性, 实现发动机整体热效率的高效管理, 则更受当前发动机汽配企业及发动机零部件商关注。为了提高在“均质压燃, 低温燃烧”理论下内燃机的热效率, 采用隔热防护涂层减少内燃机关键部件表面传向冷却系统的热量, 则是进一步提升增压内燃机热效率及燃油经济性的可行途径之一。

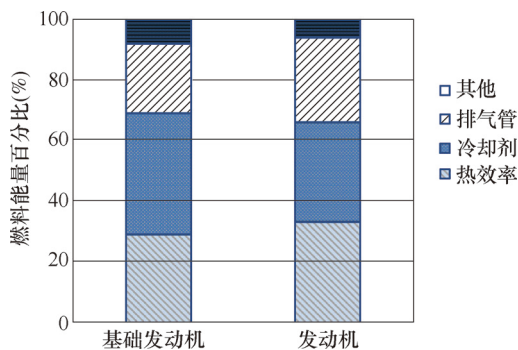


图1 有无TBCs的内燃机燃烧室能量分布^[1]

基金项目: 内燃机可靠性国家重点实验室开放基金资助项目 (SLER-201906)。

通信作者: 马飞, 高级工程师, 博士, 研究方向: 内燃机关键部件表面处理, Email: mafei01@weichai.com。

万善宏, 研究员, 博士, 研究方向: 内燃机关键部件表面处理, shwan@licp.cas.cn。

隔热防护涂层也就是热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs), 多用于燃气轮机和航空发动机的热端部件, 如燃烧室固定导叶、旋转叶片、叶冠 (约 $100\mu\text{m}$ 厚^[2]); 在民用内燃机方面, 陶瓷涂层可用于柴油或汽油发动机的活塞、气缸盖、缸套、排气管及进排气门 (约 1mm 厚^[2]) 等主要部件, 如图2所示^[3]。内燃机关键部件涂覆隔热防护陶瓷涂层, 可以降低热损失, 减少热疲劳, 使得在压缩行程后的温度更高, 点火延迟缩短, 因而发动机

能以较低的压缩比工作, 提高发动机效率^[1], 同时降低油耗^[4]。有报道显示, 在活塞顶部涂覆 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 陶瓷层, 发动机省油6%^[5]; 在常规发动机活塞顶部等离子喷涂 $100\mu\text{m}\text{TiO}_2$ 涂层, 与无涂层的发动机相比, 有效热效率提高约3%, 机械效率增加约2%, 排气温度升高约 40°C 。通过在内燃机关键部件表面涂覆隔热防护涂层, 有望实现内燃机燃烧室温度从现如今 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 向 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 的跨越^[6]。



图2 内燃机关键部件隔热防护涂层^[3]

2 隔热防损伤涂层材料组成及结构设计

隔热防损伤涂层一般是在高温金属基底上制备具有一定厚度的陶瓷面层和金属黏结层的复合涂层^[7], 利用复合涂层材料较高的耐热性、良好的抗腐蚀性和较低的导热性, 以保护基底合金材料^[8]。因此, 隔热防护涂层应当满足以下几个要求^[9, 10]:

- ①高熔点 ($>1727^\circ\text{C}$)。②热导率较低 ($<2.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。
- ③具有良好的化学稳定性, 抗腐蚀, 使用寿命长。
- ④高热稳定性, 在服役温度区间内不发生相变。
- ⑤与基底合金的热膨胀系数相匹配 (热膨胀系数 $>10 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)。
- ⑥与金属基底结合强度大。
- ⑦良好的抗烧结性能。
- ⑧与金属黏结层有良好的相容性。

2.1 隔热防损伤涂层结构

从隔热防损伤涂层结构上来讲, 主要有三种形式: 双层结构、多层结构和梯度结构, 如图3a~c所示。目前, 最常用的双层结构主要由金属黏结层和陶瓷面层组成^[11], 其截面形貌如图3d所示。陶瓷面层作为主要隔热层, 使陶瓷面层以上的区域与高温金属基底有一定的温度差; 金属黏结层缓解陶瓷面层和金属基底间的热膨胀不匹配, 并为TGO层提供铝源, 防止基底氧化等。双层结构工艺相对成熟、

结构简单, 但是陶瓷面层与金属黏结层的热膨胀系数以及弹性模量并不完全匹配, 在冷热交替循环服役过程中将会剥落^[12]。

为缓解双层结构涂层内部的应力集中, 可以将隔热防损伤涂层设计为多层结构, 主要由金属黏结层、扩散阻挡层、多层陶瓷隔热层和封阻层等构成^[13]。扩散阻挡层可选择性阻挡某些元素透过金属黏结层渗透到高温金属基底^[14], 如硅酸盐层作为阻氧层, 可以改善黏结层的抗氧化性能。在高温工作环境下, 封阻层也可以降低透过陶瓷面层的氧扩散速率, 防止黏结层氧化, 同时阻止外界腐蚀性介质的侵蚀。其中, 常用的封阻层材料有水玻璃、NiCrBSi涂层以及有机硅树脂等^[13]。

梯度结构复合涂层是在黏结层和陶瓷面层间, 由黏结层材料和陶瓷面层材料组成、化学成分沿涂层厚度呈梯度变化、具有热应力缓冲的过渡涂层^[15]。与以上两种结构涂层相比, 该结构涂层的组织结构与力学性能沿着涂层厚度逐渐变化, 以达到陶瓷面层与黏结层的最佳性能, 进而减小涂层内热应力^[16], 但是多组分匹配增加了整体涂层可靠性服役的风险^[17]。

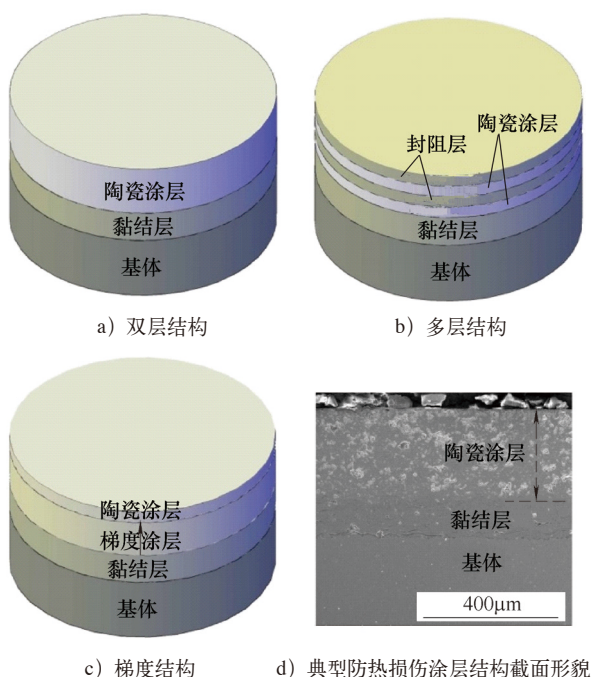


图3 隔热防护涂层三种典型结构

2.2 隔热防护涂层材料

(1) 陶瓷面层材料 ZrO_2 具有熔点高 ($2680^\circ C$)、热导率低 (约 $1.2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) [18], 与钢或铸铁的热膨胀系数相近 (约 $10.7 \times 10^{-6} K^{-1}$), 以及化学稳定性较好等性能优势, 被广泛应用于陶瓷面层。图4所示为 ZrO_2 的三种晶型结构随温度演变过程, 室温到 $1100^\circ C$ 为单斜相 (m), $1100 \sim 2300^\circ C$ 为四方相 (t), $2370 \sim 2715^\circ C$ 为立方相 (c) [19]。纯 ZrO_2 在降温时从四方相 (t) 变为单斜相 (m), 会有 $3\% \sim 5\%$ 体积膨胀 [20], 即在热循环测试中发生相变并伴随着体积变化, 导致涂层开裂或剥落。早期采用 MgO [21] 或 CaO [22] 稳定剂提高 ZrO_2 高温稳定性, 但在使用过程中会部分析出 MgO 和 CaO , 减弱了该类稳定剂对 ZrO_2 相的稳定作用, 导致涂层热循环寿命降低; 随后发现 Y_2O_3 在保证 ZrO_2 高温稳定性的同时提高涂层热循环寿命。YSZ 涂层中 Y_2O_3 质量分数通常控制在 $6\% \sim 8\%$, 因为 Y_2O_3 含量较低时不能抑

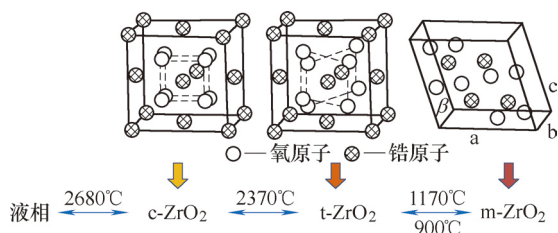


图4 ZrO_2 晶型转变示意 [19]

制 ZrO_2 四方相向单斜相转变; Y_2O_3 含量较高时, ZrO_2 四方相含量高, 其强度和韧性有所降低。

在YSZ涂层中, 异价掺杂的 Y^{3+} 占据 Zr^{4+} 位点, 并形成氧空位, Zr^{4+} 和 Y^{3+} 的原子质量相近, 因此热导率的降低主要是由氧空位引起的 [23]。Anders等 [11] 对APS法制备的YSZ涂层进行了排气管服役工况模拟测试, 结果表明当温度高于 $1200^\circ C$ 时, t' 亚稳相将分解为 Y_2O_3 含量较低的t相和 Y_2O_3 含量较高的立方相 (c) [24], 但在冷却过程中t相转变为m相并伴随体积膨胀, 致使涂层内部产生裂纹进而导致涂层失效 [25]。为进一步改善 ZrO_2 涂层性能, 一些学者尝试其他的稳定剂, 如 CeO_2 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Yb_2O_3 、 Nd_2O_3 , 改善涂层的高温性能 [23, 26, 27]。 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 稳定的 ZrO_2 可以降低热导率, 但它们涂层中相稳定性不如YSZ。 CeO_2 - ZrO_2 的性能较好, 其热膨胀系数高、热导率低 [28], 但 CeO_2 在高温下会发生 +4 价 (CeO_2) 和 +3 价 (Ce_2O_3) 的循环转变, 影响 CeO_2 - ZrO_2 涂层的力学性能和高温热稳定性 [29]。此外, CeO_2 - ZrO_2 抗烧蚀性能较差, 使得高温工况下的使用寿命受到影响。另一些学者则尝试在YSZ涂层基础上加入其他稳定剂, 如在YSZ涂层中加入 CeO_2 制备 CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 (CYSZ), 可以有效地提高涂层热循环寿命 [30]; 在YSZ涂层中加入 Ta_2O_5 , 可以提高涂层高温相稳定性 [29]; 在YSZ涂层中加入 La_2O_3 可以降低涂层热导率, 但引入 La_2O_3 使 La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 体系的热膨胀系数降低, 不利于提高涂层热循环寿命 [31]。除了以上 ZrO_2 基陶瓷面层外, 还有许多材料也可用于隔热防护涂层, 见表1。

有报道显示, 在YSZ涂层表面喷涂约 $10\mu m$ 的 $Y_3Al_5O_{12}$ 涂层, 可以降低黏结层氧化速率, 提高界面附近的YSZ涂层相稳定性 [39]。根据这个思路, 可以制备出具有多层结构的涂层, 如在加入 CeO_2 的YSZ涂层表面依次喷涂一层较薄的 $Y_3Al_5O_{12}$ 层和 $LaMgAl_{11}O_{19}$ 层: 在YSZ涂层中掺杂一定量 CeO_2 以提高涂层热循环寿命, 而 $Y_3Al_5O_{12}$ 层可以减缓黏结层的氧化, 将 $LaMgAl_{11}O_{19}$ 喷涂在最外层, 以利用其良好的抗烧蚀性能延长高温服役寿命。

(2) 金属黏结层材料 金属黏结层是陶瓷面层和金属基底间的过渡层, 通常具有与基底相近的物理化学性质; 可以增强陶瓷与金属基底的机械结

表1 用于隔热防护涂层的其他陶瓷面层材料及其优缺点

涂层	典型材料	优点	缺点
A ₂ B ₂ O ₇ 型(稀土钽酸盐)	La ₂ Zr ₂ O ₇ ^[32] ; La ₂ Ce ₂ O ₇ ^[33]	化学稳定性好,比YSZ的热导率低20%	热膨胀系数较小,如La ₂ Zr ₂ O ₇ 的热膨胀系数仅为 $9.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
独居石型(稀土磷酸盐)	LaPO ₄ ^[34]	热导率相对较低($1.5 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	固溶度较低,难以喷涂制备 ^[32]
磁铅石型	LaMgAl ₁₁ O ₁₉ ^[35]	抗烧结性能、高温相稳定性较好;热导率较低 ^[36] ,热循环寿命与YSZ相当	热膨胀系数较低;涂层存在无定形组织,使用过程中出现重结晶现象 ^[35]
石榴石型	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ ^[37]	相稳定和热稳定性好;氧扩散系数比YSZ的低约10个数量级 ^[38] ,	热导率相对较高($3 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$);热膨胀系数较低($9.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

合,同时不与陶瓷面层发生反应;可以阻隔已经透过陶瓷面层的氧元素,避免基底氧化;协调陶瓷面层与高温合金基底热膨胀系数,避免涂层在宽温域范围内过早的分离、剥落等。根据加工方法和使用时间的不同而变化,黏结层厚度通常为75~150 μm ^[11]。

金属黏结层材料可以为MCrAlY(M为Fe、Co、Ni或Co+Ni)、NiPtAl、 β -NiAl等。早期的黏结层成分为NiAl,它的热膨胀系数与绝大多数的钢材相近且与金属基底的热物理性能匹配性较好。NiAl材料熔点高(约1638 $^{\circ}\text{C}$),密度仅为 $5.9 \text{g}/\text{cm}^3$,高温服役寿命长,在1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上还能形成具有保护作用的Al₂O₃膜。在NiAl中加入稀土元素RE(如Y、Hf、Th、Ce、La、Ru等),可以显著提高Al₂O₃膜黏附性,促使氧化膜由等轴晶变为柱状晶结构,进而改善NiAl合金和涂层的抗高温氧化性能,即表现出活性元素效应(REE)。但RE的添加量不能过高,也不能过低,一般为0.1%~1%(质量分数),添加量过低起不到增强黏附作用,高于此含量反而会加速氧化膜的剥落。GUO等^[40]在NiAl中加入稀土元素Dy,发现Dy主要分布于相界面,它可以改变不同相的分布状态,使晶粒细化,同时提高氧化膜的抗热循环氧化能力。此外,Dy比之前提到的Zr、Hf的活性高,更容易与有害元素S和O反应,因此可以保护NiAl不受污染,提高氧化膜的黏附性。在NiAl中加入Pt制得的NiPtAl涂层,显著提高了TBCs的抗氧化性能,但该涂层成分不易调控,且易发生褶皱,导致涂层失效^[41]。总之,NiAl材料由于脆性大、易开裂、抗硫化性能较差,不仅高温下形成的氧化膜与基底的黏结强度小,而且Ni、Al原子向基底扩散较快等原因而被舍弃。

现如今,MCrAlY(M为Fe、Co、Ni或Co+Ni)

作为金属黏结层的应用最为广泛。MCrAlY黏结层组分可控,可通过调控它的组分来实现抗氧化型和抗热腐蚀型的转变^[42],以满足不同用途的内燃机。MCrAlY的相组成通常主要是 γ (Co、Ni或Co+Ni)固溶体与 β -NiAl金属间化合物^[43]。在高温氧化过程中,MCrAlY黏结层中的Al、Cr等元素在靠近陶瓷面层的黏结层表面与透过陶瓷面层的O发生化学反应,同时生成致密的氧化物保护膜(主要为 α -Al₂O₃,此外还有Cr₂O₃)阻止燃烧室中其他有害元素扩散进入金属基底,进而延长涂层的使用寿命。在涂层零件热循环过程中,具有保护作用的 α -Al₂O₃和Cr₂O₃膜不断被破坏,而黏结层中的Al、Cr会向黏结层/陶瓷面层界面扩散予以弥补。随着黏结层中Al含量进一步降低,黏结层中 β -NiAl相逐渐转变为 γ -Ni₃Al相^[43],与此同时Cr将会在金属黏结层与 α -Al₂O₃膜间生成Cr₂O₃,进一步屏蔽高温合金基底,并促进 α -Al₂O₃膜的形成^[44]。当黏结层中 β 相的完全转变时,Al元素含量已经降至最低,黏结层的抗氧化能力将大大减弱^[43]。

金属黏结层中的Al含量一般为8%~12%,因为较高的Al含量虽然可以延长涂层在高温条件下的服役时间,但是这也会使涂层的脆性增加^[45]。Cr可以提高金属黏结层中的抗氧化性和抗硫化性、促进Al₂O₃膜的生成,减少Al的消耗。但是较高的Cr含量会降低涂层韧性,因此需要保证抗氧化性和抗腐蚀性的前提下,使Cr的含量尽可能低^[14]。Ni可以改善合金的高温抗氧化性能。Co元素不仅可以提高涂层耐腐蚀性能,而且Co比Ni具有更好的耐高温软化性能和良好的抗磨损性能。加入其他合金化元素如Hf、Ta、Zr、Si等,还可以改善涂层的力学性能和抗氧化性能,并提高热疲劳寿命。

(3) TGO层 正如前面所述,在内燃机工作过

程中,黏结层中的部分元素氧化后在金属黏结层/陶瓷面层界间形成主要成分为 α - Al_2O_3 的TGO层,如图5所示^[46]。在早期,TGO可以减缓合金基底氧化,但随着TGO层不断增厚,陶瓷面层/黏结层间黏结强度降低。当TGO层达到临界厚度,陶瓷面层开始剥落,失去隔热防护能力。因此,TGO层的生长速率对涂层热循环服役寿命影响极大。

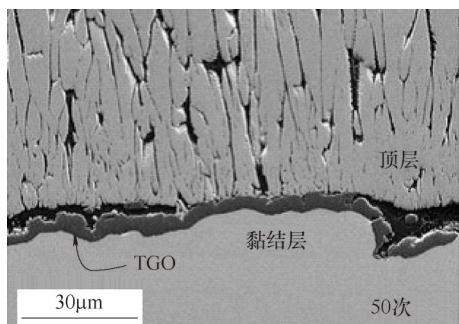


图5 经过50次热循环后形成的TGO层^[46]

由于内燃机常用的YSZ陶瓷面层是氧的良好导体,这将加速TGO层的增厚,不利于涂层使用寿命的提高。为延缓黏结层的氧化,延长TGO生长到临界厚度的所用的时间,其中一个方法是降低TGO层氧离子的扩散系数^[47]。在 MCrAlY 黏结层中加入氧活性元素,如Y、Zr和Hf,这些离子半径较大,倾向于分散在TGO晶界处,他们可以阻碍Al元素的扩散,改变 α - Al_2O_3 膜的生长状态,影响TGO的生长机制,减缓TGO的生长速度,提高涂层的寿命。但是氧活性元素提高涂层寿命的程度很有限,而且当其含量 $>1\%$ 时还会出现负面影响。

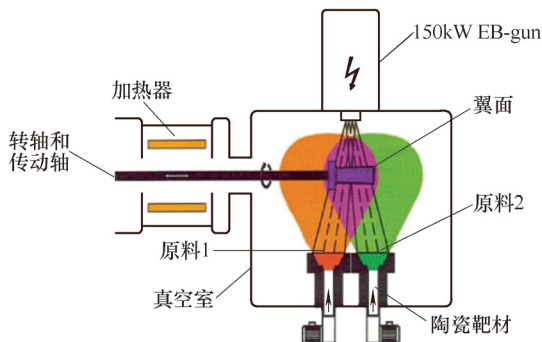
3 TBCs制备技术

TBCs主要由大气等离子喷涂法(APS)和电

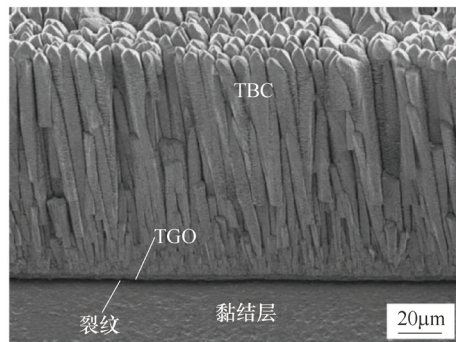
子束-物理气相沉积法(EB-PVD)制备而成^[48],此外还有它们衍生的方法,如低压等离子喷涂(LPPS)、超音速火焰喷涂(HVOF)、悬浮液等离子体喷涂(SPS)、液相等离子喷涂(SPPS)、极低压等离子喷涂(VLPPS)以及等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)等。

EB-PVD属于溅射镀,在真空腔室中,以电子束作为蒸发源,将高能电子束照射TBC材料,使之熔融并蒸发或升华到预热过的高温合金基底表面,如图6a所示^[48],随着时间的延长逐渐沉积为一定厚度的涂层,其沉积速率一般为 $4\sim 10\mu\text{m}/\text{min}$ ^[49]。该法的沉积温度约 1000°C ^[50],相对较高,不适用于部分柴油发动机熔点较低或存在相转变的合金部件,因而EBPVD TBCs常用于飞机发动机的热端旋转涡轮叶片。EB-PVD TBCs通常呈 $\phi 2\sim \phi 10\mu\text{m}$ 的柱状或垂直分隔的羽毛状微观结构^[11],如图6b所示^[49],柱状晶体之间相互依靠在一起但又彼此分离,而且每个晶体牢固地黏结在金属黏结层上,在柱晶与柱晶间存在细微孔隙。在热循环过程中,涂层可以在基体上完全膨胀或收缩而不产生裂纹,即该结构具有良好的应变容限特性^[51],从而显著提高涂层的热循环寿命。但该涂层也有以下不足^[14, 48, 52]。

- 1) 由于垂直裂纹与热流方向平行,因此热导率略高。
- 2) 喷涂速度慢,涂层沉积速率较低。
- 3) 涂层塑性较差。
- 4) 重复率低。
- 5) 原材料的利用率低,而且要求真空环境而导致成本高。
- 6) 当涂层组分较复杂且涂料中各组成元素的蒸



a) EB-PVD喷涂示意^[48]



b) EB-PVD TBC典型的柱状结构^[49]

图6 EB-PVD喷涂制备技术

发压力不同,制得的涂层成分不易控制。

7) 受工件形状限制。

APS法是利用氮气和氩气等离子体提供4400~5500℃的加热温度,将金属和陶瓷颗粒以粉末的形式加热到熔融或半熔融状态,以30~500m/s的速度撞击并快速堆积变形、凝固在高温合金基底上形成涂层^[14],如图7a所示^[48]。它是制备TBCs使用最早、最广泛也是目前最常用的方法。APS法制备的涂层不可避免地存在孔洞、孔隙和裂纹,如图7b~c所示。虽然在一定程度上降低颗粒粉末粒度,减少喷涂距离,可以有效降低涂层孔隙率,但其孔隙率仍较高,通常为10%~20%^[53]。熔融或半熔融状态的球形粉末,加热并熔融后撞击并黏附在零件表面时发生塑性变形,呈厚度为2~5μm、直径为100~150μm的扁平粒子状,不同颗粒间通过塑性变形机械咬合在一起,因而涂层组织一般为典型的片层结构。由于熔融的扁平粒子冷却时,其速率超过10⁵K/s,因而在单个扁平粒子中发生垂直基体方向的定向凝固和晶粒生长^[54],如图7d所示。APS法喷涂中,原料粉末的颗粒大小和形态决定了粉末能否喷涂成功,通常情况下,粉末颗粒尺寸约40μm^[55],粉末形态为球形。但由于粉末粒度的限制,APS法难以制得精细结构,如纳米结构的涂层或者<10μm的薄涂层。需要指出的是,APS TBCs可用于汽车发动机部件如燃烧室、活塞等,也可以用于大型陆基发电电动机的旋转和固定部件。

在使用APS法喷涂金属粉末的过程中,由于粉末颗粒被加热后从等离子枪喷向基底的飞行途中或黏附在涂层上凝固期间会发生氧化,因而又开发出了其他的喷涂方法。

低压等离子喷涂(LPPS)^[56]法是采用Ar等离子体加热融合金粉末,并将其快速输送到基底表面进行凝固,从而可以制备成分复杂、多层结构的涂层,如图8a所示。这种方法是在低于大气压的密闭空间中进行等离子喷涂,其等离子束径粗且长,而且基底温度较高,因而致密度有所提高;在合理调控参数后可以有效抑制喷涂过程中黏结层粉末颗粒的氧化以及氮污染,减少孔隙率,降低表面粗糙度值,延长热涂层的使用寿命。但该方法需要较大的真空环境,制备成本较高,所制得的涂层结合力差,且需要进行后处理。

基于低压等离子喷涂法开发出等离子喷涂-物理气相沉积法(PS-PVD)^[1],此法既具有APS法的高沉积率、低热导率,又具备EB-PVD的高热循环寿命的特点,可以实现固、液、气多相沉积,也可以在几何结构复杂的基底表面进行沉积得到柱状、层状、混柱状等结构的涂层,如图8b所示^[1]。

超音速火焰喷涂(HVOF)法是将软化或部分熔化的粉末颗粒高速喷射在基底表面上,该法与APS法相似,其制得的YSZ涂层如图8c所示^[57]。由于喷涂的原料并非完全处于熔化状态、喷射速度较高,因此涂层的氧化程度较低。此外,该法还具有

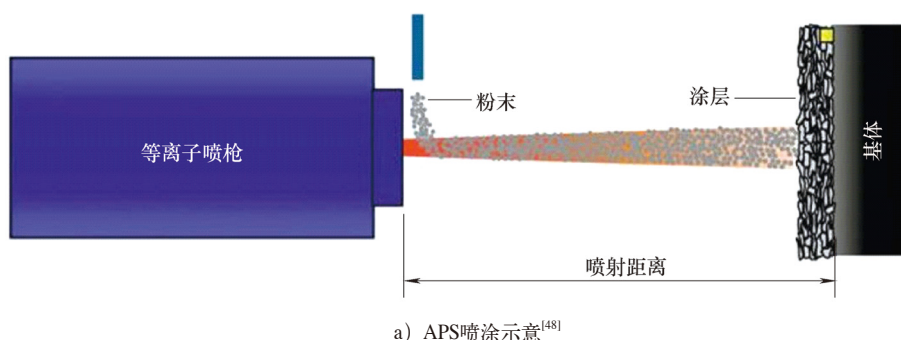
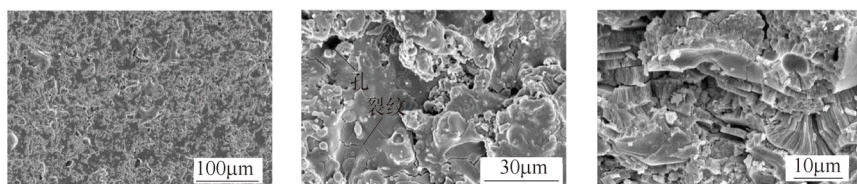


图7 APS法喷涂技术

以下优点：操作简单、成本较低、效率较高、氧化物杂质少；可获得形貌规则的黏结层表面。但是，制得的涂层表面粗糙度较差，无法抑制或缓解黏结层与陶瓷面层间界面裂纹的快速扩展，致使TBCs的使用寿命相应缩短。

悬浮液等离子体喷涂（SPS）^[48]：将固体分数为5%~30%的氧化物粉末分散在溶剂中（如乙醇），粉末在液体悬浮液中团聚为亚微米颗粒，然后可通过直接注入或雾化液滴而注入高压等离子体流中，由于等离子体流的剪切作用，液体将细化为更小的悬浮液滴^[60]。此后，溶剂蒸发，每个微小液滴中的粉末颗粒在等离子体中加速、熔化为熔融液滴，撞击基底表面凝固形成直径为0.2~6 μm 、厚度为20~300nm的扁平粒子，并压实为涂层^[61]。SPS TBCs具有呈周期性的垂直裂纹，如图8d所示。与传统的APS法相比，SPS TBCs中扁平粒子层与层间的界面增多，具有更精细的微观结构，因而涂层的热导率低。此外，该法制备的涂层强度高、晶粒与孔隙尺寸小、抗热震性能强^[62]，但是喷涂时沉积速度慢、难以制备较厚涂层。

液相等离子喷涂（SPPS）^[58]是将分子混合溶液，如钇盐和锆盐的混合水溶液，经过雾化注入喷枪，在等离子火焰的作用下，液体蒸发、液滴细化、凝胶化、热解，并在粉末液滴烧结前沉积在基底表面。SPPS TBCs是由细小的团聚体堆积起来的，界面较多，因而热导率较低。该涂层没有层片边界与裂纹，不过沉积温度较高时，将会出现垂直裂纹，如图8e所示。目前，该技术还不太成熟，所制备的涂层疏松、强度低、孔隙率较高^[63]。

极低压等离子喷涂（VLPPS）^[59]类似于PVD，在真空压力为50~200Pa的腔室中，热等离子体流将材料蒸发后沉积在热基底表面，其截面如图8f所示。该法制得的薄且致密的陶瓷涂层具有柱状结构，应变容限较好，热导率低。

4 隔热防护涂层的失效演变研究

随着隔热防损伤涂层服役时间的延长，防损伤涂层隔热效果逐渐减弱甚至完全失效，其主要失效机制如下^[55]。

- 1) 冷热交替循环过程中热失配导致涂层失效。
- 2) 黏结层与金属基底的氧化造成涂层剥落。

3) 燃油中有害元素燃烧后形成的熔融盐与涂层发生化学反应导致涂层分解失效。

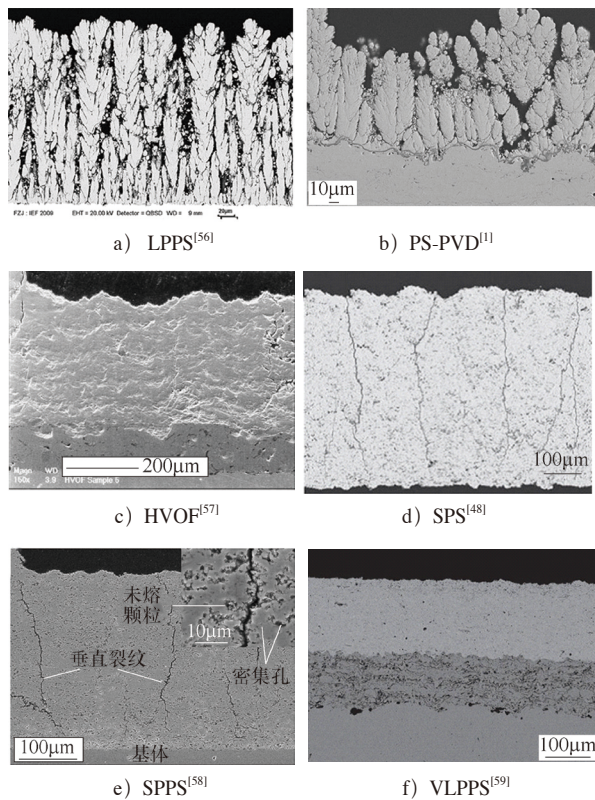


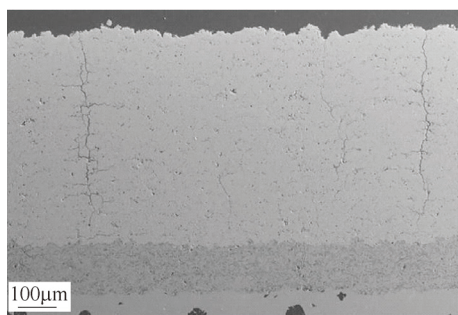
图8 不同制备方法制得的YSZ涂层截面

4.1 热失配致失效

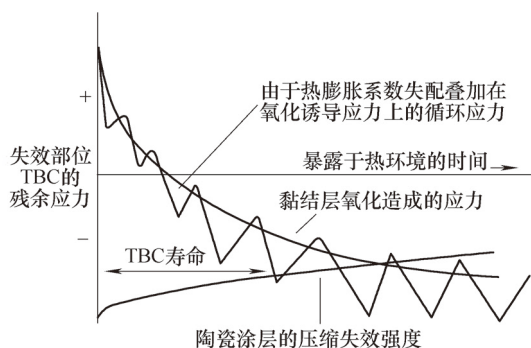
内燃机在冷热交替循环过程中，陶瓷面层温度瞬间变化，不匹配的TBCs层间热膨胀系数导致涂层内产生应力。一般情况下，陶瓷面层的热膨胀系数低于金属黏结层，因而在高温时陶瓷面层受到拉应力。此时蠕变和应力弛豫虽然在一定程度上降低了拉应力，但这又导致在降温过程中陶瓷面层受压应力，并随着循环次数的增加而增大^[64]。热失配应力将导致TGO层与黏结层界面附近形成裂纹^[65]，致使涂层剥落。

隔热防损伤涂层机械失效机理是TGO层厚度不均、界面起伏造成的。黏结层/TGO层界面具有一定波动起伏，在峰顶处为拉应力，在谷底处为压应力^[66]。此外，TGO的生长会导致体积膨胀受限，进而导致在整个温度下都存在压缩应力，在冷却时，TGO层与黏结层的热膨胀系数的不同导致TGO层中压缩残余应力比较高，约比陶瓷面层/金属黏结层间热膨胀系数失配导致的压应力大一个数量级。陶瓷面层中含有许多裂纹和空隙，因此相对于TGO

层,面层的应变容限更高。较高的应变容限可以使得涂层承受更大的应力,因而可以通过提高应变容限来延缓或阻止涂层的失效。增加陶瓷面层中垂直于金属/陶瓷面层界面方向的裂纹数目,以及在工作温度下抑制陶瓷面层的烧给可以提高TBC的应变容限。有报道显示^[54],垂直涂层方向的龟裂纹(见图9a^[11])会降低高温时表面的拉应力,这意味着涂层在接下来的降温阶段的压应力也会降低,因而涂层的循环寿命提高5~10倍。随着热循环次数的增加,涂层最终导致断裂,其中TGO生长和陶瓷面层/金属黏结层间热膨胀系数导致的应力变化如图9b所示^[1]。



a) 带有垂直裂纹的APS YSZ TBC^[11]



b) 热循环过程中的应力变化^[1]

图9 垂直涂层

隔热防损伤涂层化学失效机理是形成了富Ni氧化物,如尖晶石。 α - Al_2O_3 TGO层的形成与生长将消耗黏结层中的Al含量,多次热循环后,当Al消耗殆尽时,TGO层中就会形成其他氧化物,如Ni、Cr氧化物相互反应形成尖晶石结构的 NiCr_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 以及 Y_2O_3 ^[67, 68]。尖晶石类氧化物等的热膨胀系数与其他相差较大,它们的形成不仅削弱了陶瓷面层与黏结层间的韧性,还使得TCO层发生体积膨胀,损害TGO层的结构完整性,同时它们还提供快速氧扩散途径加速局部的氧化。TGO层厚度增

大和尖晶石的大量形成都将导致涂层内残余应力增大,进而导致涂层失效。

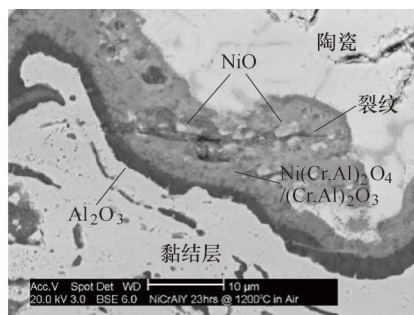
4.2 涂层氧化致失效

在TBCs中,通常希望黏结层与空气中的氧气或含氧分子,如 H_2O 、 CO_2 、 CO 等发生反应生成黏附性较好、稳定、生长缓慢的氧化层,如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 ,以保护金属基底。在TBCs的金属与氧化物体系中,由于金属所占的体积与金属被氧化后所占的体积不同、金属与氧化物间热膨胀系数的不同,所以在金属与氧化物界面会产生应力。对于在金属/氧化物界面的氧化物,压缩应力降低了阴离子(氧离子)的通量,因此氧离子向该界面的扩散减慢^[69]。当较多的氧进入基底引起应力造成膨胀,最终导致氧化物拉伸断裂。当金属黏结层成分为 MCrAlY 时,由于黏结层中多相的特点,即在早期黏结层中含有 γ -Ni和 β -NiAl相。随着温度的升高和热循环时间的延长,黏结层中出现 γ' - Ni_3Al 、 α -Cr、Ni-Y和 σ -CoCr相。在热处理、涂层制备和使用过程中,每种相都会形成不同的氧化物,如 α - Al_2O_3 、 θ/γ - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO、(Ni, Co)(Cr, Al) $_3\text{O}_4$ 等,因而TGO层在氧化过程的不同时期具有不同的成分与晶体形态,且这些氧化物在向 α - Al_2O_3 转化的过程中,将产生应力并导致裂纹萌生,如图10所示^[70]。

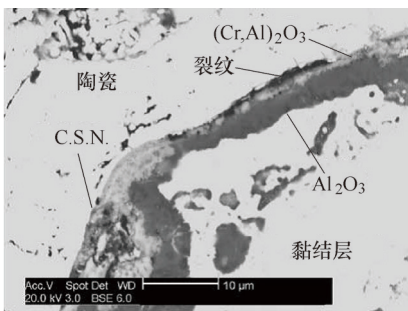
4.3 热腐蚀致失效

燃烧动力系统在工作过程中不可避免地受到热腐蚀作用,它是一种加速氧化的形式。杂质间发生反应,在高温受热金属部件表面生成并沉积一层混合熔融盐。这些熔融盐可以通过陶瓷面层中的孔隙进入陶瓷面层与金属黏结层发生反应或者进行机械作用,破坏陶瓷涂层的结构完整性,导致TBCs失效。

热腐蚀物质成分通常有NaCl、 V_2O_5 、碱金属或碱土金属硫酸盐以及CMAS熔融盐。通常实际工况热腐蚀成分是由多种物质混合而成的,其成分受具体的工艺流程、空气,以及燃料中的杂质和冷却剂成分的影响,如燃气轮机、锅炉等使用的低品质燃料中含有Na、S、V等杂质,他们在高温下形成具有强腐蚀的硫酸钠和钒酸钠^[71];空气中的灰尘、火山灰、砂石等一些微小的硅酸盐矿物颗粒杂质吸附在涂层表面^[72],在工作温度下熔化形成钙镁铝硅氧化物。



a) 在C.S.N中



b) 陶瓷面层/C.S.N界面间

图10 在C.S.N中和陶瓷面层/C.S.N界面间形成裂纹^[70]

注: C.S.N为 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 的简称。

(1) 硫酸盐、钒酸盐等腐蚀 燃油中的硫在燃烧室生成 SO_2 ，进而被部分氧化为 SO_3 ，它与空气或燃油中的杂质以及水蒸汽在燃烧室的工作温度下发生反应生成熔融态硫酸盐，并沉积在金属或合金表面^[73]。热腐蚀以 Na_2SO_4 单质熔点 884°C 为界限分为两种^[74]，即： 884°C 以上的高温热腐蚀和 $<884^\circ\text{C}$ 的低温热腐蚀。高温热腐蚀与Na和K等碱金属杂质密切相关，在燃烧过程中，反应生成的 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 等在涂层表面凝结成液体时，将会破坏并抑制具有保护作用氧化膜的形成。当这些熔融碱金属盐透过陶瓷面层和金属黏结层渗入金属基底，造成硫化^[75]，使金属快速腐蚀。低温热腐蚀是由 Na_2SO_4 和一些合金成分如Ni、Co组成的混合物形成的低熔点的共晶体引起的，尤其是 SO_3 含量较高时容易发生，其破坏速率比其他腐蚀形式大，表现为不均匀的点状腐蚀。

对于YSZ涂层，有研究显示，单纯硫化腐蚀不能使涂层失效^[76]，而是与劣质燃油中少量的钒在高温下氧化生成的 V_2O_5 共同作用，导致YSZ涂层失效，其失效机理为YSZ在 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 熔融盐中溶解，转化生成并析出 YVO_4 和Y贫化后形成的 ZrO_2 的单斜相，其热腐蚀过程如下^[76]。

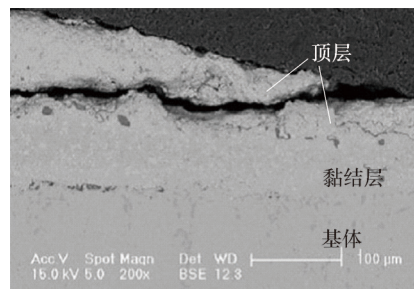
1) 生成熔点为 610°C 的 NaVO_3 ， $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5\rightarrow 2(\text{NaVO}_3)+\text{SO}_3$ 。

2) NaVO_3 与YSZ中的稳定相 Y_2O_3 反应生成 YVO_4 ， $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)+2(\text{NaVO}_3)\rightarrow \text{ZrO}_2+2(\text{YVO}_4)+\text{Na}_2\text{O}$ 。

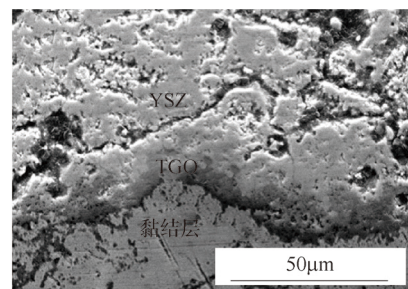
3) Na_2O 又可以与 V_2O_5 反应生成 NaVO_3 ， $\text{Na}_2\text{O}+\text{V}_2\text{O}_5\rightarrow 2\text{NaVO}_3$ ，即熔融态的 NaVO_3 提高 Y^{3+} 离子迁移率，加速YSZ中Y元素的消耗，并促进 YVO_4 晶体的生长^[20]。2)和3)犹如恶性循环，相互促进，直至 Y_2O_3 消耗殆尽， ZrO_2 发生相变并最终导致陶瓷面层分层、剥落，如图11a所示^[77]。

除了钒酸盐、硫酸盐及其混合物，其他固相或气相盐类也具有腐蚀性，如氯化物。 NaCl 及水等蒸汽渗透到YSZ层的孔隙，使得TGO快速增厚，如图11b所示^[78]，进而加速陶瓷面层的剥落。为提高涂层的抗热腐蚀性能，可以在涂层中加入缓蚀剂，如 MgO ^[79]、 Ta_2O_5 、 TiO_2 等。 MgO 通过与 V_2O_5 形成具有耐火性质的热稳定化合物（熔点高，约 1150°C ） $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ^[80]，显著降低金属表面腐蚀性熔融盐的浓度，减缓YSZ涂层的相变。不过 MgO 缓蚀剂可以与 SO_3 形成 MgSO_4 等硫酸盐，消耗部分 MgO ，致使一部分的 V_2O_5 与 Y_2O_3 发生反应（稳定剂 Y_2O_3 减少），引起涂层发生相转变^[80]。

缓蚀剂 Ta_2O_5 的加入可以降低在冷却过程中 ZrO_2



a) $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ ^[77]



b) NaCl 与水蒸汽^[78]对YSZ涂层的腐蚀

图11 YSZ涂层热腐蚀过程

相转变趋势。由于 ZrO_2 、 Y_2O_3 和 Ta_2O_5 按照碱性强度依次为： $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Ta}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2$ ， Ta_2O_5 更不易与熔融的 NaVO_3 反应，从而提高涂层的抗热腐蚀性能^[81]，当 Ta_2O_5 含量较低时，锆钽氧化物失稳、转变为单斜相；当涂层中 Y_2O_3 和 Ta_2O_5 含量相等时，涂层为单一的 ZrO_2 四方相体系^[82]，抗 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ 熔融盐腐蚀性能提高两倍以上；而当 Ta_2O_5 含量较高时（ Ta_2O_5 质量分数达50%以上），锆钽氧化物将不再发生相转变，即随着 Ta_2O_5 含量的增加，涂层的抗热腐蚀性增加^[55]。在YSZ涂层中加入 TiO_2 后，较小尺寸（约为 $5\mu\text{m}$ ）的带状 TiVO_4 的形成降低 YVO_4 的生成量，因此抗热腐蚀性得以提高。

(2) CMAS熔融盐腐蚀 CMAS可以润湿涂层材料，并沿着陶瓷面层的微裂纹和孔隙等逐渐渗透进入涂层内部并发生反应，如图12所示^[83]，降低陶瓷面层的断裂韧性，同时在循环氧化过程中诱发裂纹。CMAS中 CaO 的含量影响着YSZ的腐蚀机理^[84]。当熔体中 CaO 含量较低时， ZrO_2 和 Y_2O_3 都从YSZ中析出，且稳定剂 Y_2O_3 析出的量较多，YSZ中部分 ZrO_2 四方相转变为单斜相。当 CaO 含量较高时， Y_2O_3 析出的量较少，同时， CaO 扩散到 ZrO_2 基质中，即YSZ中 ZrO_2 倾向于以四方相结构存在。

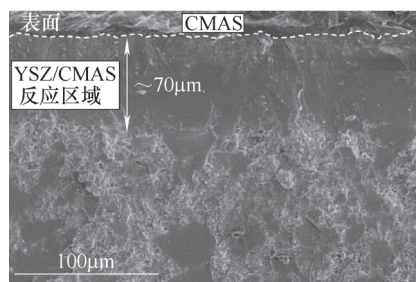


图12 CMAS对YSZ涂层的腐蚀^[83]

为提高涂层抗CMAS腐蚀性能，可以在涂层中加入稀土氧化物，使其与熔融态的CMAS发生化学反应生成密封层，如磷灰石结构的 $\text{Ca}_2\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ （Ln主要为La、Sm、Yb、Gd等元素）和钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 层，阻止熔融态的CMAS向涂层内部渗透^[85-88]，进而起到保护黏结层的作用，提高抗热腐蚀性能。此外还可以在TBC表面喷涂致密且为层状结构的 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （GYAG）层^[89]，因为该GYAG涂层与CMAS间的化学反应微弱，而且喷涂过程中由于GYAG成分偏析而生成的 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{AlO}_3$ 与熔融的CMAS发生化学反应生成具有耐火性的

$\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相，阻止熔融CMAS向TBCs渗透。

5 总结与展望

热障涂层的研究背景大多局限于燃气轮机和航空发动机，关于车用内燃机热障涂层的环境服役研究及其应用较少，但也有报道，如美国Cummins公司、Caterpillar公司、Detroit柴油机公司，日本Yanmar公司等。例如，汽油发动机的排气温度（ 1000°C ）要远高于柴油发动机（约 400°C ），VGT可变截面涡轮增压技术所使用的硬件材质很难承受如此高温的环境，保时捷的Variable Turbine Geometry可变涡轮叶片技术就是使用了耐高温的航空材料技术（隔热控温涂层），从而成功开发出了首款搭载可变截面涡轮增压器的汽油发动机。大众EA211 TSI evo1.5L涡轮增压发动机中关键部件气缸套采用了等离子喷涂涂层来提升燃油热效率。再比如，德国马勒公司（MAHLE）及美国辉门公司（Federal-Mogul）目前均致力于研发新型活塞隔热控温涂层，来提升内燃机效率，最大程度地降低排放，使汽车更易符合当前和未来的排放法规。相对来讲，我国在发动机热效率管理方面研究相对较缓慢，特别是关于发动机关键部件控温抗损伤表面工程化处理技术仍停留在实验室阶段，缺乏性能服役和可靠性关键数据。

随着人们对内燃机性能和节能减排的要求日益重视，尤其是2030年“碳达峰”、2060年“碳中和”目标的提出，以及“国六”标准的实施，将不断促使隔热防护涂层和相关技术领域的创新。越来越严格的排放标准，在进一步降低碳排放的同时，全面推动内燃机热效率向50%甚至更高的方向迈进。今后一段时间里，在进一步拓展隔热防护涂层在发动机关键部件的应用范围，延长涂层使用寿命，隔热防护涂层内燃机环境服役可靠性，以及复杂几何形状内燃机部件隔热防护涂层技术等方面，内燃机用隔热防损伤涂层还有很长的路要走。

以大气等离子体喷涂氧化锆（APS-YSZ涂层）为代表的隔热控温涂层已在航空发动机燃烧室和叶片上得到广泛高效的应用。目前，内燃机服役温度普遍 $< 1000^\circ\text{C}$ ，氧化锆基隔热控温陶瓷基涂层则是发动机高温工作部件隔热防损伤表面工程技术的主

流材料之一。根据目前等离子喷涂技术在汽车发动机行业的发展情况,等离子喷涂 ZrO_2 隔热控温涂层正在汽车发动机上的应用朝着规模化和实用化方向发展。然而,考虑到发动机关键部件基底材料承受温度有限,为达到理想地隔热效果,可以尝试其他热导率更小的陶瓷材料,以降低涂层厚度,节省燃烧室有限的空间,如莫来石、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ABS)、YSZ空心球等。

在氧化锆基陶瓷隔热防损伤涂层制备规模化生产及其服役可靠性及其规模化生产方面,可以利用数控智能和精确喷涂优势提高等离子喷涂能力,制备出可靠性强、体积大的复合/连续梯度功能热障涂层,可以容纳更大跨度的温差。因此,以下几个基础研究亟需解决。

1) 在复杂的发动机服役环境下,隔热防损伤涂层材料的高温稳定性、隔热控温效果及抗热震性能,尤其是环境沉积物CMAS作用下导致的涂层寿命和隔热性能下降等问题,需要积累系统深入的基础数据。特别是涂层可靠性评价,是否能够满足台架动态评价性能指标要求,如热导率、热容、热冲击、热疲劳及强度等。

2) 隔热控温涂层性能退化是烧结和热失配应力、机械冲击等交替综合作用,研究单方面很难清楚揭示隔热控温涂层跨尺度服役机理,需揭示涂层在多因素影响下的高温服役机理。

3) 侧重考虑宏观结构变化对涂层烧结和热失配应力对涂层组分和结构的影响,缺乏深入细致的涂层化学成分迁移和微观结构演变分析,隔热控温陶瓷层跨尺度服役机理研究及其化学组成和本征结构特征之间构效关联性研究仍需加强。

氧化锆基陶瓷隔热涂层的应用,可以提高内燃机燃烧室温度,一定程度上减少了碳氢化合物(HC)、CO的排放量,但陶瓷面层的孔隙直接影响未燃烧或部分燃烧的碳氢化合物的粒径和在孔径中的残留物。同时气缸中温度的升高使得 NO_x 排放量也增加,这些显然与更加强调节能减排的当今主流相悖。氧化锆基陶瓷隔热涂层应用于发动机中,与燃气轮机和航空发动机用热障涂层工况环境不同。如何兼顾氧化锆陶瓷涂层的隔热、控温及防化学腐蚀及冲蚀,最大程度地减少有毒物质(CO、碳氢化合物、烟气颗粒物及 NO_x)的排放,可以从下

述两个方面进行考虑:一是开发具有催化降解有毒物质功效的隔热防损伤新材料;二是采用纳米铜^[90]等催化剂填充隔热防损伤涂层表面层固有孔隙。

参考文献:

- [1] THIBBLIN A. Thermal barrier coatings for diesel engines[D]. Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2017.
- [2] KUMAR S, KANT S, SURI N, et al. Effects of thermal barrier coatings on diesel and gas turbine engines: A review[J]. International Research Journal of Engineering and Technology, 2016, 3 (6): 134-139.
- [3] KARTHICKEYAN V, BALAMURUGAN P, SENTHIL R. Environmental effects of thermal barrier coating with waste cooking palm oil methyl ester blends in a diesel engine[J]. Biofuels, 2019, 10 (2): 207-220.
- [4] HEJWOWSKI T, WERO SKI A. The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance[J]. Vacuum, 2002, 65 (3-4): 427-432.
- [5] RUPANGUDI S K, RAMESH C S, VEERABHADHRAPPA K, et al. 活塞涂层对柴油机性能影响的研究[J]. 国外内燃机, 2015, 47 (1): 63-65.
- [6] SAMADI H, COYLE T. In Alternative thermal barrier coatings for diesel engines: Proceedings of the 5th Congress of Iran Ceramic Society, Iranian Ceramic Society[C]. Tehran, Iran, 2004: 1-8.
- [7] PARK K Y, YANG B I, JEON S H, et al. Variation of thermal barrier coating lifetime characteristics with thermal durability evaluation methods[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27 (8): 1436-1446.
- [8] NICHOLLS J. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. MRS bulletin, 2003, 28 (9): 659-670.
- [9] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163: 67-74.
- [10] SCHULZ U. Phase transformation in EB PVD yttria

- partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing[J].Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83 (4) : 904-910
- [11] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J].Science, 2002, 296 (5566) : 280-284.
- [12] 张天佑, 吴超, 熊征, 等. 热障涂层材料及其制备技术的研究进展[J].激光与光电子学进展, 2014, 51 (3) : 31-36.
- [13] 王璟. 锆酸钡热障涂层研究[D].长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- [14] 于海涛, 牟仁德, 谢敏, 等. 热障涂层的研究现状及其制备技术[J].稀土, 2010, 31 (5) : 83-88.
- [15] 付超, 孔维凯, 廖文俊, 等. 应用于燃气轮机的热障涂层技术的研究现状[J].装备机械, 2014 (3) : 12-18.
- [16] 王伊卿, 方其先, 韩志海, 等. 热障涂层(TBCs)高温氧化及熔盐腐蚀性能的研究[J].腐蚀科学与防护技术, 1998 (1) : 8-12.
- [17] 文生琼. 航空发动机涡轮导向叶片热障涂层设计与试验研究[D].成都: 电子科技大学, 2009.
- [18] ORAIN S, SCUDELLER Y, BROUSSE T. Thermal conductivity of ZrO_2 thin films[J].International Journal of Thermal Sciences, 2000, 39 (4) : 537-543.
- [19] 任继文. 平板式氧化锆汽车氧传感器技术基础研究[D].长沙: 华中科技大学, 2007.
- [20] JONES R L. Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings[J].Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6 (1) : 77-84.
- [21] MEENA K L, KARUNAKAR D B. Effect of ZrO_2 and MgO added in alumina on the physical and mechanical properties of spark plasma sintered nanocomposite[J].International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 81: 281-290.
- [22] GARVIE R C, NICHOLSON P S. Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO- ZrO_2 system[J].Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55 (3) : 152-157.
- [23] PAN W, PHILLIPS S R, WAN C, et al. Low thermal conductivity oxides [J]. MRS Bulletin, 2012, 37 (10) : 917-922.
- [24] MILLER R A, GARLICK R G, SMIALEK J. Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria[J]. Advance in Ceramics, 1981 (3) : 241-253.
- [25] KVERNES I, FORSETH S. Corrosion mechanisms of ceramic coatings in diesel engines[J].Materials Science and Engineering, 1987, 88: 61-67.
- [26] MATSUMOTO M, KATO T, YAMAGUCHI N, et al. Thermal conductivity and thermal cycle life of La_2O_3 and HfO_2 doped ZrO_2 - Y_2O_3 coatings produced by EB-PVD[J].Surface and Coatings Technology, 2009, 203 (19) : 2835-2840.
- [27] WEI Q, GUO H, GONG S, et al. Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings[J].Thin Solid Films, 2008, 516 (16) : 5736-5739.
- [28] HARMSWORTH P, STEVENS R. Microstructure and phase composition of ZrO_2 - CeO_2 thermal barrier coatings[J].Journal of Materials Science, 1991, 26 (15) : 3991-3995.
- [29] 梁明德, 于继平, 张鑫, 等. 高温热障涂层陶瓷层材料研究进展[J].热喷涂技术, 2013, 5 (2) : 1-9.
- [30] LEE E Y, SOHN Y h, JHA S K, et al. Phase transformations of plasma-sprayed zirconia-ceria thermal barrier coatings[J].Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85 (8) : 2065-2071.
- [31] MATSUMOTO M, AOYAMA K, MATSUBARA H, et al. Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 coatings[J].Surface and Coatings Technology, 2005, 194 (1) : 31-35.
- [32] CAO X, VASSEN R, STÖVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J].Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (1) : 1-10.
- [33] MA W, GONG S, XU H, et al. The thermal cycling behavior of Lanthanum-Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD[J].Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (16-17) : 5113-5118.
- [34] DU A, WAN C, QU Z, et al. Effects of texture on the thermal conductivity of the $LaPO_4$ monazite[J].

- Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (9) : 2822-2827.
- [35] MA W, GONG S, XU H, et al. The thermal cycling behavior of Lanthanum-Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (16-17) : 5113-5118.
- [36] FRIEDRICH C, GADOW R, SCHIRMER T. Lanthanum hexaaluminate—A new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10 (4) : 592-598.
- [37] PADTURE N P, KLEMENS P G. Low thermal conductivity in garnets[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (4) : 1018-1020.
- [38] ZHAN X, LI Z, LIU B, et al. Theoretical prediction of elastic stiffness and minimum lattice thermal conductivity of $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ and $Y_4Al_2O_9$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95 (4) : 1429-1434.
- [39] SU Y, TRICE R, FABER K, et al. Thermal conductivity, phase stability and oxidation resistance of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)/ Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ) thermal-barrier coatings[J]. Oxidation of Metals, 2004, 61 (3-4) : 253-271.
- [40] GUO H B, WANG X Y, LI J, et al. Effects of Dy on cyclic oxidation resistance of NiAl alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19 (5) : 1185-1189.
- [69] 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.
- [41] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Surface rumpling of a (Ni, Pt) Al bond coat induced by cyclic oxidation[J]. Acta Materialia, 2000, 48 (13) : 3283-3293.
- [42] 程玉贤, 王璐, 袁福河. 航空发动机涡轮叶片热障涂层应用的关键技术和问题[J]. 航空制造技术, 2017, (15) : 28-34.
- [43] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007 (1) : 1-13.
- [44] 牟仁德. 热障涂层隔热性能研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2007.
- [45] 刘亮. YSZ热障涂层的层状组织调控及其对热导率和寿命的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [46] CLARKE D, OECHSNER M, PADTURE N. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. MRS Bulletin, 2012, 37 (10) : 891-898.
- [47] HAN Z, HAN J, JING Z. Surface microstructure of nanoaluminized CoCrAlY coating irradiated by HCPEB[J]. Journal of Nanomaterials, 2016, 7124218.
- [48] SAMPATH S, SCHULZ U, JARLIGO M O, et al. Processing science of advanced thermal-barrier systems[J]. MRS Bulletin, 2012, 37 (10) : 903-910.
- [49] 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.
- [50] HASS D D, PARRISH P A, WADLEY H N G. Electron beam directed vapor deposition of thermal barrier coatings[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1998, 16 (6) : 3396-3401.
- [51] RENTERIA A F, SARUHAN B, SCHULZ U, et al. Effect of morphology on thermal conductivity of EB-PVD PYSZ TBCs[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 (6) : 2611-2620.
- [52] RENTERIA A F, SARUHAN B, ILAVSKY J, et al. Application of USAXS analysis and non-interacting approximation to determine the influence of process parameters and ageing on the thermal conductivity of electron-beam physical vapor deposited thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (8) : 4781-4788.
- [53] QIAN G, NAKAMURA T, BERNDT C. Effects of thermal gradient and residual stresses on thermal barrier coating fracture[J]. Mechanics of Materials, 1998, 27 (2) : 91-110.
- [54] KARGER M, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process,

- microstructure and thermal cycling behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206 (1) : 16-23.
- [55] HABIBI M H. Hot corrosion behaviour of new candidates for thermal barrier coatings application in turbine simulated environments[D]. USA: Louisiana State University, 2014.
- [56] HOSPACH A, MAUER G, VABEN R, et al. Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF) [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20 (1-2) : 116-120.
- [57] DOBBINS T A, KNIGHT R, MAYO M J. HVOF thermal spray deposited Y₂O₃-stabilized ZrO₂ coatings for thermal barrier applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12 (2) : 214-225.
- [58] GELL M, XIE L, MA X, et al. Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177: 97-102.
- [59] ZHU L, BOLOT R, PLANCHE M P, et al. A comparison of thermal shock behavior between APS and low-energy VLPPS ZrO₂-7%Y₂O₃ thermal barrier coatings: Proceedings of the International Thermal Spray Conference [J]. USA: Springer-Verlag New York, 2012: 609-614.
- [60] DELBOS C, FAZILLEAU J, RAT V, et al. Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: zirconia particle treatment and coating formation[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, 26 (4) : 393-414.
- [61] KASSNER H, SIEGERT R, HATHIRAMANI D, et al. Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17 (1) : 115-123.
- [62] GANVIR A, CURRY N, MARKOCSAN N, et al. Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 268: 70-76.
- [63] ROUSSEAU F, AWAMAT S, MORVAN D, et al. Deposition of thick oxide layers from solutions in a low pressure plasma reactor[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202 (4-7) : 714-718.
- [64] MAO W G, ZHOU Y C, YANG L, et al. Modeling of residual stresses variation with thermal cycling in thermal barrier coatings[J]. Mechanics of Materials, 2006, 38 (12) : 1118-1127.
- [65] EVANS H, TAYLOR M. Delamination processes in thermal barrier coating systems[J]. Corrosion Science & Engineering, 2003, 6: 1-28.
- [66] GONG X Y, CLARKE D. On the measurement of strain in coatings formed on a wrinkled elastic substrate[J]. Oxidation of Metals, 1998, 50 (5-6) : 355-376.
- [67] LEE E, BIEDERMAN R, SISSON JR R. Diffusional interactions and reactions between a partially stabilized zirconia thermal barrier coating and the NiCrAlY bond coat[J]. Materials Science and Engineering A, 1989, 120: 467-473.
- [68] MUMM D, EVANS A. On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition[J]. Acta Materialia, 2000, 48 (8) : 1815-1827.
- [69] EVANS H E. Stress effects in high temperature oxidation of metals[J]. International Materials Reviews, 1995, 40 (1) : 1-40.
- [70] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197 (1) : 109-115.
- [71] ZHONG X H, WANG Y M, XU Z H, et al. Hot-corrosion behaviors of overlay-clad yttria-stabilized zirconia coatings in contact with vanadate-sulfate salts[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (6) : 1401-1408.
- [72] BOROM M P, JOHNSON C A, PELUSO L A. Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86: 116-126.
- [73] KHANNA A, JHA S. Degradation of materials under

- hot corrosion conditions[J].Transactions of the Indian Institute of Metals, 1998, 51 (5) : 279-290.
- [74] MOHANTY B P, SHORES D A. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies[J].Corrosion Science, 2004, 46 (12) : 2893-2907.
- [75] MCKEE D W, SIEMERS P A. Resistance of thermal barrier ceramic coatings to hot salt corrosion[J].Thin Solid Films, 1980, 73 (2) : 439-445.
- [76] MOHAN P, YUAN B, PATTERSON T, et al. Degradation of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by vanadium pentoxide, phosphorous pentoxide, and sodium sulfate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (11) : 3601-3607.
- [77] ZHONG X, WANG Y, XU Z, et al. Influence of laser-glazing on hot corrosion resistance of yttria-stabilized zirconia TBC in molten salt mixture of V_2O_5 and Na_2SO_4 [J]. Materials and corrosion, 2009, 60 (11) : 882-888.
- [78] SONG Y, ZHOU C, XU H. Corrosion behavior of thermal barrier coatings exposed to NaCl plus water vapor at 1050°C[J]. Thin Solid Films, 2008, 516 (16) : 5686-5689.
- [79] BAJPAI P, DAS A, BHATTACHARYA P, et al. Hot corrosion of stabilized zirconia thermal barrier coatings and the role of Mg inhibitor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98 (8) : 2655-2661.
- [80] TAIE I, AL-SHAHRANI A, QARI N, et al. High temperature corrosion resistant coatings for gas flare systems[J]. Ceramics International, 2018, 44 (5) : 5124-5130.
- [81] HABIBI M, WANG L, GUO S. Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ + YSZ composite thermal barrier coatings in Na_2SO_4 + V_2O_5 at 1050°C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (8) : 1635-1642.
- [82] BHATTACHARYA A K, SHKLOVER V, STEURER W, et al. Ta_2O_5 - Y_2O_3 - ZrO_2 system: experimental study and preliminary thermodynamic description[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31 (3) : 249-257.
- [83] PUJOL G, ANSART F, BONINO, J P, et al. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237 : 71-78.
- [84] STOTT F, DE WET D, TAYLOR R. Degradation of thermal-barrier coatings at very high temperatures[J]. Mrs Bulletin, 1994, 19 (10) : 46-49.
- [85] CUI J J, OUYANG J H, LIU Z G. Hot corrosion behavior of $LaMgAl_{11}O_{19}$ ceramic coated with molten CMAS deposits at temperature of 1250°C in air[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685 : 316-321.
- [86] JACKSON R W, ZALESKI E M, HAZEL B T, et al. Response of molten silicate infiltrated $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings to temperature gradients[J]. Acta Materialia, 2017, 132 : 538-549.
- [87] LI M, CHENG Y, GUO L, et al. Preparation of nanostructured $Gd_2Zr_2O_7$ - $LaPO_4$ thermal barrier coatings and their calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (10) : 3425-3434.
- [88] WEI L, GUO L, LI M, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant Ba_2REAlO_5 (RE= Yb, Er, Dy) ceramics for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37 (15) : 4991-5000.
- [89] SUN S, XUE Z, HE W, et al. Corrosion resistant plasma sprayed ($Y_{0.8}Gd_{0.2}$) $_3Al_5O_{12}$ /YSZ thermal barrier coatings towards molten calcium-magnesium-alumina-silicate[J]. Ceramics International, 2019, 45 (7) : 8138-8144.
- [90] RAMALINGAM S, RAJENDRAN S, GANESAN P. Performance improvement and emission control in a direct injection diesel engine using nano catalyst coated pistons[J]. Biofuels, 2016, 7 (5) : 529-535.