

热处理对等离子喷涂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 微观结构和力学性能的影响

麻忠宇, 王丽爽, 王喆锦, 董 会, 姚建洮, 周 勇

(西安石油大学材料科学与工程学院, 西安市高性能油气田材料重点实验室, 油气田腐蚀防护与新材料陕西省高等学校重点实验室, 西安 710065)

摘 要: 采用大气等离子喷涂技术制备 3 种不同喷涂距离的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)涂层, 并在 1 300 °C 条件下进行不同时间的高温热处理, 对涂层进行物相分析, 表征涂层微观结构及力学性能, 阐明高温热处理过程中力学性能变化与孔隙结构变化的相关性。结果表明: 喷涂态 GZO 涂层为典型的层状结构, 随着热处理时间的增加, 涂层孔隙率的下降呈现多阶段变化规律, 即热处理初期(0~20 h)下降较快, 热处理中期(20~100 h)下降缓慢, 热处理后期(100~200 h)基本保持稳定。经过 200 h 的热处理之后, GZO 涂层的孔隙率均稳定在 7%~9%。另外, 随着热处理时间增加, GZO 涂层 H_V 硬度和弹性模量的增加也呈现多阶段变化规律, 与孔隙率的变化规律相似。随着喷涂距离的增加, 涂层孔隙率逐渐增加, H_V 硬度和弹性模量逐渐减小。另外, 热处理前后 GZO 涂层的相结构不变。因此, GZO 涂层在高温热处理过程中孔隙结构的变化将影响力学性能的变化。

关键词: 大气等离子喷涂; 钆酸钪; 热处理; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2995-08

网络出版时间: 2024-09-01



目前广泛应用于航空航天的现代燃气轮机在不断追求着高隔热和长寿命的发展趋势, 使得涡轮叶片的工作温度不断升高^[1-2]。然而, 传统的镍基高温合金能承受的温度不超过 1 100 °C, 而燃气轮机的工作温度预计达到 1 700 °C, 已经达到高温合金的极限。热障涂层(TBCs)是一种具有耐高温、高隔热作用的涂层, 主要应用于燃气轮机涡轮叶片的热端部件表面, 从而起到保护合金基体^[3-4]。热障涂层通常由 4 个部分组成, 包括陶瓷层、黏结层和热生长氧化物和合金基体组成。其中, 陶瓷层为其重要的部分, 主要起到隔热的作用, 对于热障涂层的稳定运行起着至关重要的作用^[5]。

目前, 广泛应用的陶瓷层材料由氧化钇(Y_2O_3)部分稳定的氧化锆陶瓷(ZrO_2)材料组成(YSZ)。但 YSZ 在高于 1 200 °C 长期服役时, 会发生相变引起体积的变化, 导致涂层剥落失效。涂层发生高温烧结导致孔隙率的减小以及隔热性能的降低, 从而使得热障涂层的服役寿命减少^[6]。近年来, 钆酸钪

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)复合稀土氧化物陶瓷($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)具有低热导率 and 高温相稳定性, 是新一代热障涂层的候选材料之一^[7]。

大气等离子喷涂(APS)是将陶瓷粉末加热到熔化或半熔化的状态, 高速沉积到基体表面并形成涂层的技术。APS 涂层通常表现出层状结构, 这种层状结构能够降低涂层热导率, 基于 APS 可以制备隔热性能良好的陶瓷涂层, 因此, APS 是目前制备热障涂层陶瓷层主流的技术之一^[8]。

然而, APS 制备的陶瓷涂层的多孔结构在长期的高温服役过程中, 会不可避免的发生烧结致密化, 导致涂层的隔热性能下降, 同时, 涂层 H_V 硬度和弹性模量增加, 从而易引发涂层剥落失效^[9-13]。TBCs 中微观结构的变化通常是由于涂层发生烧结而导致的, 孔隙结构对涂层性能有着显著影响^[14]。Huang 等^[15]研究了等离子喷涂 YSZ 涂层, 结果表明, YSZ 涂层发生烧结而逐步硬化, 涂层的弹性模量逐渐增加。Tang 等^[16]研究了等离子喷涂 LZO 涂层经过长

收稿日期: 2023-12-04。 修订日期: 2024-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金(51901181); 陕西省摩擦焊接重点实验室开放课题; 西安石油大学研究生创新与实践能力的培养计划(YCS21212140)。

第一作者: 麻忠宇(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王丽爽(1989—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-12-04. Revised date: 2024-01-08.

First author: MA Zhongyu (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 18342546177@163.com

Correspondent author: WANG Lishuang (1989—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lswang@xsyu.edu.cn

时间的高温热处理后孔隙率和涂层 H_V 硬度的变化, 结果表明涂层的孔隙率随热处理时间的增加而减小, 而涂层 H_V 硬度随热处理时间的增加而增加。因此, 对于等离子喷涂, 在高温服役过程中, 涂层的微观结构和力学性能的变化具有一定的相关性。

APS 喷涂涂层的过程中, 熔融颗粒的温度和速度是影响涂层结构的重要因素^[1, 17]。研究表明, 随着喷涂距离的增加, 由于颗粒在等离子体区外飞行的时间变长, 所以颗粒的温度呈明显降低趋势^[18]。当喷涂距离在 80~100 mm 时, 涂层的结合率为 32%, 而随着喷涂距离的增加, 涂层的结合率将进一步减小^[19]。因此, 通过改变喷涂距离可以同时影响颗粒撞击基体前的温度和速度, 进而影响涂层的结合和孔隙率等微观结构。

本工作采用 APS 在不同喷涂距离下制备 GZO 涂层并进行不同时间的高温热处理, 通过表征其微观形貌结构和力学性能, 揭示 APS GZO 涂层热处理过程中力学性能随微观结构的变化, 为发展新一代抗烧结的热障涂层提供理论基础。

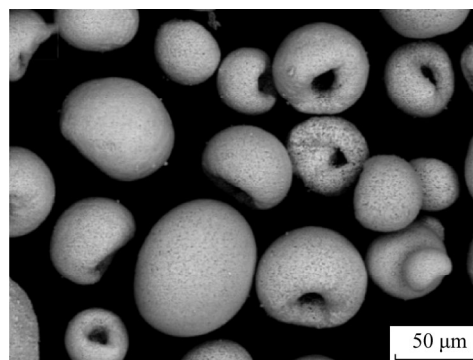
1 实验

1.1 样品制备

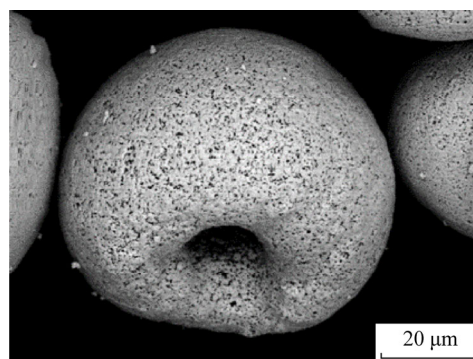
陶瓷层粉末选用中空球形结构的 GZO 粉末 (27~126 μm , 平均粒径为 68.4 μm), 微观形貌见图 1。基体材料选用 304 不锈钢($\phi 25$ mm), 并在喷涂前对基体进行喷砂处理, 以增加基体表面粗糙度, 增强涂层与基体之间的结合。采用大气等离子喷涂设备(GP-80, 80 kW 级)在不同喷涂距离下沉积厚度约为 300 μm 的 GZO 涂层, 喷涂工艺参数如表 1,

喷涂距离设定为 80~120 mm。在涂层制备结束后, 将涂层置入盐酸中浸泡 2 h 以去除不锈钢基体, 然后进行超声清洗去除表面残留酸, 以获取自由态的 GZO 涂层。

将制备得到的 GZO 涂层置于马弗炉中进行高温热处理试验, 热处理温度设定为 1 300 $^{\circ}\text{C}$, 时间分别设定为 10、20、50、100 h 和 200 h。



(a) Low magnification



(b) High magnification

图 1 GZO 喷涂粉末形貌

Fig. 1 Morphology of GZO spray powder

表 1 APS GZO 喷涂工艺参数

Table 1 Spraying process parameters of APS GZO coatings

Arc power/kW	Plasma gas (Ar) flow/S ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Plasma gas (H_2) flow/S ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	Spray distance/mm	Torch traverse speed/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)
42	50	7	80,100,120	800

1.2 样品表征

采用 TESCAN MIRA 3 型扫描电子显微镜 (SEM,)观察 GZO 涂层的微观结构。采用 Image-J 图像分析法统计得到涂层的孔隙率, 首先通过 SEM 获取至少 10 张涂层抛光断面的背散射电子衍射图, 统计并计算孔隙率的平均值, 作为涂层的孔隙率。采用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析 GZO 涂层的相结构, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描角度 20° ~ 80° , 扫描速率 $8(^{\circ})/\text{min}$ 。采用美国 Micromet-5104 型显微 Vickers 硬度计测试涂

层的抛光断面上的 Vickers 硬度, 测试过程中选取载荷 300 g, 保载时间为 30 s。涂层的弹性模量采用 Knoop 压痕法测量得到, 载荷同样选取 300 g, 保载时间为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 GZO 涂层物相分析

涂层相结构变化是影响力学性能变化的一个重要因素, 有研究称其相结构变化通常伴随 3%~5% 的体积变化, 并在热循环中产生应力, 导致涂层

失效^[20]。

图 2 为喷涂态 GZO 涂层及在不同时间热处理后涂层的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 喷涂态 GZO 涂层为缺陷萤石(F 相)结构, 涂层中存在少量的 ZrO_2 杂质, 该 ZrO_2 杂质可能是粉末制备过程中引入的。在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 经过 10 h 和 200 h 的热处理后, GZO 涂层仍然呈现缺陷萤石(F 相)结构, 因此, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理后, GZO 涂层的相结构并未发生明显变化。

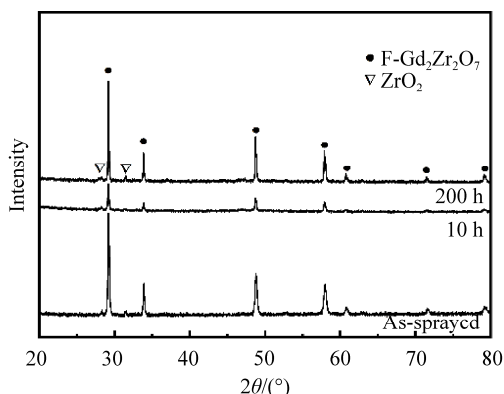


图 2 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理前后 GZO 涂层的相结构

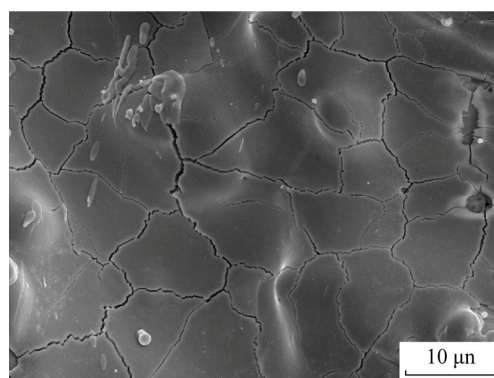
Fig. 2 Phase structure of GZO coating before and after thermal exposure at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 喷涂态及热处理后的涂层形貌

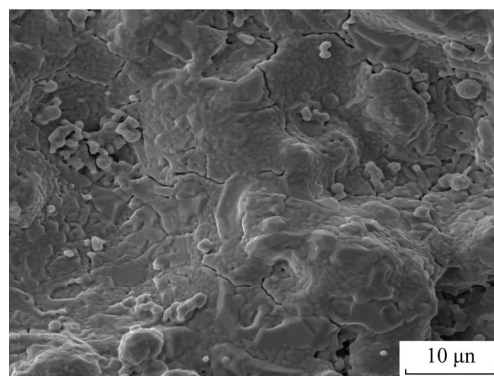
$1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理前后等离子喷涂 GZO 涂层(喷涂距离为 120 mm)的表面形貌如图 3 所示。由图 3a 可以看出, 涂层表面凹凸不平, 并在涂层表面发现存在大量微裂纹。这是因为在喷涂过程中, 喷枪内的等离子射流温度可达 $12000\text{ }^\circ\text{C}$, 当熔融的粉末液滴沉积在基体上时, 温度急剧下降, 由于急速冷却, 涂层中液相-固相相变冷凝收缩, 故在表面形成了大量的微裂纹^[21]。由图 3b 可以看出, 经过长时间的高温热处理之后, 涂层发生烧结导致涂层表面的微裂纹数量显著减少。

图 4 为 GZO 涂层(喷涂距离 120 mm)经过不同时间热处理后的断面形貌。由图 4a 可以看出, 涂层呈现典型的层状结构, 涂层内部包含多种类型的微观孔隙: 层间孔隙、层内垂直裂纹和球状孔隙^[22-24]。层间孔隙如图 4a 中实心箭头所示, 这种孔隙是由于沉积过程中气体的卷入和粒子的不完全结合而成^[25]; 另外 1 种是层内垂直裂纹, 如图 4a 中空心箭头所示。在喷涂过程中, 融化的粉末液滴为层层堆叠凝固, 并且冷却凝固的速率很快, 涂层会发生收缩, 产生层内垂直裂纹^[26]。层内垂直微裂纹与涂层表面的微裂纹相一致, 是扁平粒子高速撞击基体

或已沉积涂层形成的。球状孔隙是由熔融的液滴不完全填充而形成的三维微孔。另外, 涂层内部的柱状晶横贯一层或多层扁平粒子。由图 4b 可以看出, 相比于喷涂态涂层, 经过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理 10 h 后涂层内柱状晶发生了生长, 晶粒尺寸增加。同时, 涂层内部层间孔隙和层内垂直裂纹的数量减少^[27]。进一步增加热处理时间, 由图 4c~图 4f 可以看出, 随着热处理时间增加, 涂层内柱状晶生长更加明显, 孔隙数量显著下降。当热处理时间增加到 200 h 时, 涂层内柱状晶基本贯穿整个涂层断面, 涂层内也难以观察到层内垂直裂纹和层间孔隙。



(a) 0 h



(b) 200 h

图 3 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理前后 GZO 涂层表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of GZO coating before and after thermal exposure at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 高温热处理后涂层的微观结构变化

图 5 为喷涂距离分别为 80 mm 、 100 mm 和 120 mm 的 GZO 涂层在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理不同时间的抛光断面微观结构。由图 5 可以看出, 喷涂态涂层的抛光断面微观结构(图 5a、图 5d 和图 5g)和断面(图 4a)形貌相一致, 涂层内部均含有层间孔隙、层内垂直裂纹和球状孔隙。经过 20 h 高温热处理后, 如图 5b、图 5e 和图 5f 所示, 涂层内部一些裂纹数量减少, 一些小尺寸的层间裂纹和层内裂纹愈合消失, 而球

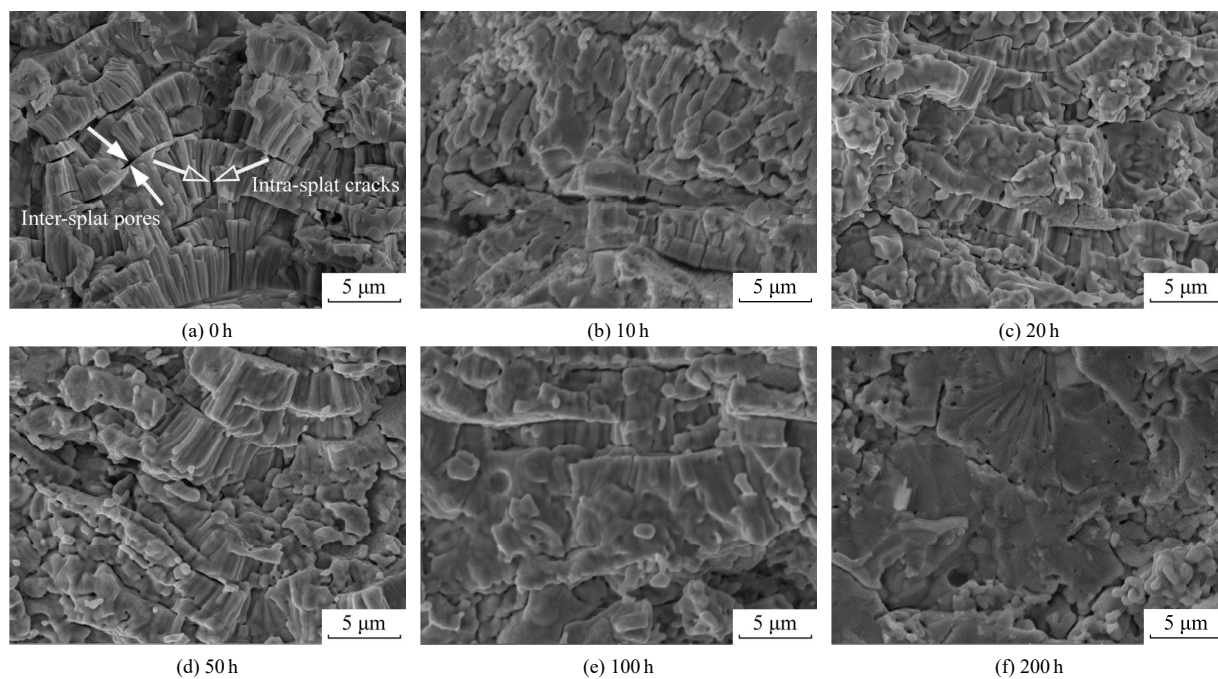


图4 GZO涂层经过不同时间热处理后的断面形貌

Fig. 4 Fracture morphology of GZO coating during thermal exposure

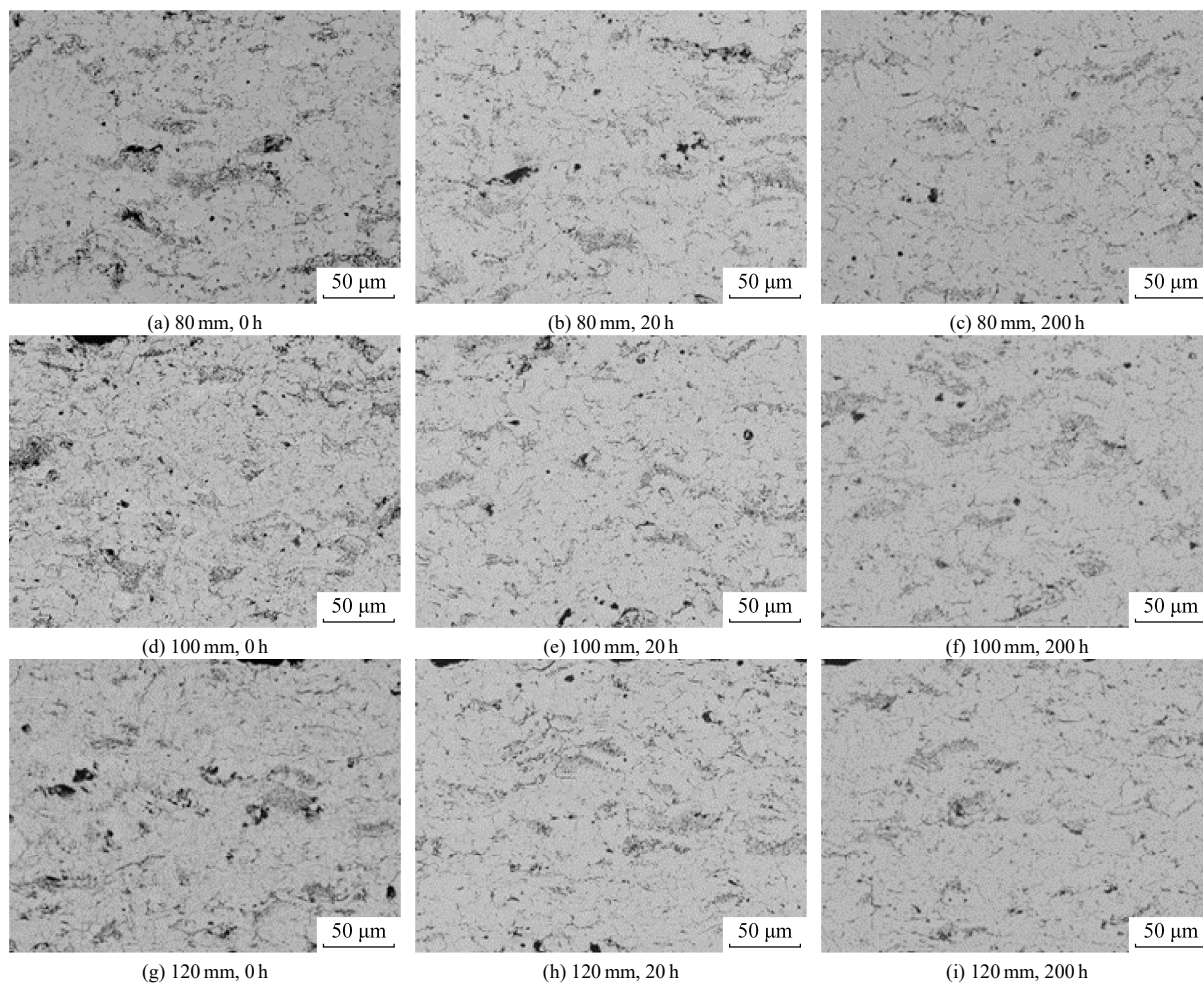


图5 不同喷涂距离条件下GZO涂层经过不同时间热处理后的抛光断面微观结构

Fig. 5 Polished cross-section microstructure of GZO coatings deposited at different spray distance after thermal exposure for different hours

状孔隙基本不发生变化。当热处理时间达到 200 h 时,如图 5c、图 5f 和图 5i,涂层内部裂纹的数量进一步减少,层间和层内一些较大尺寸的孔隙逐渐的变成点线状,涂层致密度明显增加,而三维孔洞依然保留。因此,在热处理过程中,小尺寸的层间和层内裂纹优先愈合,随热处理时间增加,一些较大尺寸的层间和层内裂纹部分愈合,而球状孔隙在整个热处理过程中基本不发生变化。

对于喷涂态涂层,随着喷涂距离的增加,孔隙率增加。当喷涂距离较短时,粒子处于等离子火焰高温区域,粒子熔化状态较好,扁平粒子撞击基体后充分铺展,涂层孔隙率较低。而随着喷涂距离的增加,涂层孔隙率增加是因为随喷涂距离增加,粒子在空气中的飞行时间变长,沉积过程中会进入空气,涂层中会产生较多的未熔颗粒和球形孔隙^[28]。

图 6 为不同喷涂距离下获得的 GZO 涂层在热处理过程中的孔隙率变化曲线。由图 6 可以看出,随着热处理时间的增加,涂层的孔隙率均呈现多阶段变化。以喷涂距离 120 mm 为例,在热处理初期(0~20 h),孔隙率从 $12.1\%\pm 0.6\%$ 下降到 $9.4\%\pm 0.3\%$,下降幅度为 22.3%,在热处理中期(20~100 h),孔隙率从 $9.4\%\pm 0.3\%$ 下降到 $8.8\%\pm 0.4\%$,下降幅度为 6.4%,在热处理后期(100~200 h),孔隙率从 $8.8\%\pm 0.4\%$ 下降到 $8.6\%\pm 0.5\%$,下降幅度仅为 2.3%。

随热处理时间的增加,孔隙率下降的趋势缓慢,这表明 GZO 涂层在热处理过程中的微观结构变化主要集中在热处理初期。3 种喷涂距离下获得 GZO 涂层在热处理 200 h 后的孔隙率均稳定在 7%~9%。经过高温热处理后,涂层发生烧结,大量的微裂纹和微小孔隙在热处理过程中减少,导致涂层孔隙率的下降。

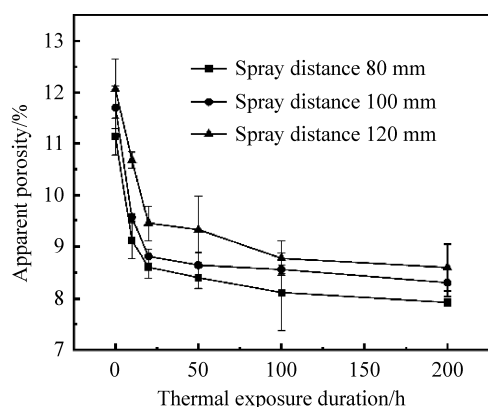


图 6 GZO 涂层经过不同时间热处理后的孔隙率变化曲线
Fig. 6 Changes of porosity of GZO coatings during thermal exposure at 1300 °C

2.4 高温热处理对涂层力学性能的影响

图 7 为 GZO 涂层经过不同时间热处理后涂层 H_V 硬度的变化曲线。通常涂层的孔隙率大小会影响涂层力学性能的改变^[29]。由图 7 可以看出,与涂层的孔隙率变化相似,涂层 H_V 硬度呈现多阶段变化。以喷涂距离 120 mm 为例,在热处理初期(0~20 h),涂层 H_V 硬度从 (3383 ± 73.6) MPa 增加到 (6429 ± 308.9) MPa,增加幅度为 47.4%。在热处理中期(20~100 h),涂层 H_V 硬度从 (6429 ± 308.9) MPa 增加到 (7042.3 ± 258.4) MPa,增加幅度为 8.7%;在热处理后期(100~200 h),涂层 H_V 硬度从 (7042.3 ± 258.4) MPa 增加到 (7104.7 ± 658.2) MPa,增加幅度仅为 0.9%。GZO 涂层 H_V 硬度的变化主要集中在热处理初期。这与 YSZ 涂层 H_V 硬度的变化相似^[30]。并在经过 200 h 的热处理之后,喷涂距离 80、100、120 mm 的涂层 H_V 硬度分别达到了 (8020 ± 502.7) 、 (7660.1 ± 400.1) 、 (7104.5 ± 658.2) MPa, GZO 涂层 H_V 硬度分别较喷涂态增加了 55.0%、55.8%、52.4%。

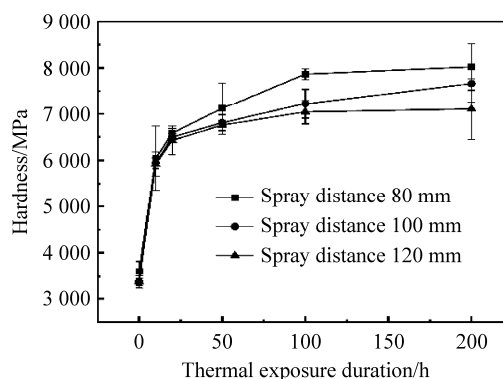


图 7 GZO 涂层经过不同时间热处理后的 H_V 硬度变化曲线
Fig. 7 Changes of hardness of GZO coatings during thermal exposure at 1300 °C

图 8 为不同喷涂距离下获得的 GZO 涂层在不同时间热处理后的弹性模量变化曲线。由图 8 可以看出, GZO 涂层的弹性模量也是呈现多阶段变化。以喷涂距离 120 mm 为例,在热处理初期(0~20 h),弹性模量从 (15.4 ± 3.5) GPa 增加到 (35.4 ± 1.5) GPa,增加幅度为 56.5%;在热处理中期(20~100 h),弹性模量从 (35.4 ± 1.5) GPa 增加到 (39 ± 1.0) GPa,增加幅度为 9.2%;在热处理后期(100~200 h),弹性模量从 (39 ± 1.0) GPa 增加到 (40.1 ± 1.6) GPa,增加幅度仅为 2.7%。因此, GZO 涂层弹性模量的变化也主要集中在热处理初期。经过 200 h 的高温热处理后,喷涂距离 80、100、120 mm 的涂层弹性模量分别达到 (46.3 ± 1.5) 、 (43.4 ± 2.1) 、 (40.1 ± 1.5) GPa, GZO 涂层

的弹性模量分别较喷涂态增加 56.2%、56.4%、62.4%。在高温热处理后, APS GZO 涂层的弹性模量和 H_V 硬度提高, 涂层发生刚化。Cheng 等^[31]对以 APS YSZ 为陶瓷层的热障涂层进行了高温热循环, 热障涂层失效后, 发现 YSZ 涂层 H_V 硬度和弹性模量均增加, 弹性模量提高了约 21.4%。因此, 等离子喷涂涂层在高温热循环过程中发生烧结致密化, 使得涂层 H_V 硬度和弹性模量提高, 进而容易导致热障涂层发生失效。

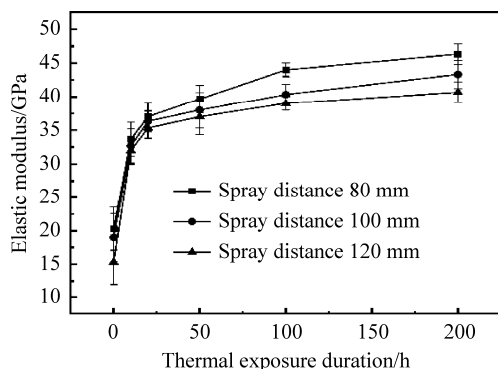


图 8 GZO 涂层经过不同时间热处理后的弹性模量变化曲线
Fig. 8 Changes of elastic modulus of GZO coating during thermal exposure at 1300 °C

APS GZO 涂层经过 1300 °C 高温热处理后, 涂层力学性能(H_V 硬度和弹性模量)的变化与孔隙率的变化相似, 经过高温热处理后, 涂层孔隙率降低, H_V 硬度和弹性模量增加。Yang 等^[32]采用 APS 制备 YSZ 涂层, 在高温下(温度)热处理不同时间后, 涂层孔隙率下降, H_V 硬度和弹性模量增加。Liu 等^[33]采用 APS 制备 LZO 涂层, 并在 1200 °C 和 1300 °C 进行高温热处理, 涂层的 H_V 硬度和弹性模量的变化与涂层孔隙的变化相一致。高温热处理后孔隙率降低导致涂层 H_V 硬度提高在一定程度上反映了应变容限的降低^[34–35]。陶瓷层的应变容限是影响 TBCs 热循环寿命的重要因素, 应变容限的降低容易引起 TBCs 界面开裂, 影响涂层服役寿命^[36–37]。

GZO 涂层经过高温热处理后, 涂层内层间裂纹、层内垂直裂纹减少, 涂层孔隙率降低, 涂层弹性模量和 H_V 硬度的增加, 涂层发生烧结刚化。涂层孔隙率与 H_V 硬度和弹性模量的变化规律相似, 均呈现多阶段的变化, 并均在热处理初期变化明显, 热处理后期趋于稳定。这是由于在热处理初期, 存在于层间裂纹尖端的孔隙以及一些较小的层内裂纹优先通过多点连接愈合, 因此, 对于孔隙率, 在热处理初期变化幅度明显。而在热处理后期, 涂层

内尺度较小的裂纹已经完全愈合, 涂层内部残余的大裂纹难以通过多点连接愈合, 这些孔隙的愈合将通过单一连接进行, 导致在这个阶段的变化幅度较低^[9–10, 30]。另外, 球形孔隙尺寸较大, 高温热处理过程中不会发生愈合, 而保留下来。APS GZO 涂层高温热处理后孔隙率降低导致涂层 H_V 硬度和弹性模量增加, 涂层发生刚化, 高温服役过程中涂层容易发生剥落失效。

3 结论

采用大气等离子喷涂具有层状结构的 GZO 陶瓷涂层, 研究了 GZO 涂层在 1300 °C 热处理不同时间后, 其微观结构和力学性能的变化, 为发展新一代抗烧结的热障涂层提供理论基础。得出如下结论:

1) 经过 1300 °C 长时间高温热处理, GZO 涂层的相结构仍为缺陷萤石(F 相)结构, 与喷涂态保持一致, 未发生相变。

2) 另外, 喷涂距离会对熔滴沉积基体前的温度和速度产生影响, 喷涂距离越大, 熔滴温度越低, 导致层间未熔颗粒及未结合的区域增多, 从而涂层孔隙率升高, H_V 硬度和弹性模量降低。

3) APS GZO 经过长时间的高温热处理, 孔隙率呈现多阶段的变化。GZO 涂层孔隙率的变化主要集中在热处理初期(0~20 h)。经过 200 h 的热处理之后, 不同喷涂的孔隙率基本都可以稳定在 7%~9% 之间。

4) APS GZO 经过长时间的高温热处理, 与孔隙率变化一致, H_V 硬度和弹性模量也呈现多阶段的变化。GZO 涂层 H_V 硬度和弹性模量的变化主要集中在热处理初期(0~20 h)。经过 200 h 的热处理之后, 喷涂距离 120 mm 的涂层 H_V 硬度达到了(7104.5±658.2) MPa, 弹性模量达到(40.1±1.5) GPa。

参考文献:

- [1] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better[J]. Science, 2009, 326(5956): 1068–1069.
- [2] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nat Mater, 2016, 15(8): 804–809.
- [3] HARDWICKE C U, LAU Y C. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review[J]. J Therm Spray Technol, 2013, 22(5): 564–576.
- [4] CLARKE D R, PHILLIPS S R. Thermal barrier coating materials[J]. Mater Today, 2005, 8(6): 22–29.
- [5] SONG J B, WANG L S, YAO J T, et al. Multi-scale structural design and advanced materials for thermal barrier coatings with high thermal insulation: A review[J]. Coatings, 2023, 13(2): 343.
- [6] 薛召露, 郭洪波, 宫声凯, 等. 新型热障涂层陶瓷隔热层材料[J]. 航空材料学报, 2018, 38(2): 10–20.

- XUE Zhaolu, GUO Hongbo, GONG Shengkai, et al. *J Aeronaut Mater*, 2018, 38(2): 10–20.
- [7] 王星奇, 白雪, 刘宇阳, 等. 热障涂层陶瓷层材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(5): 839–852.
- WANG Xingqi, BAI Xue, LIU Yuyang, et al. *J Chin Soc Rare Earths*, 2023, 41(5): 839–852.
- [8] SONG J B, WANG L S, DONG H, et al. Long lifespan thermal barrier coatings overview: Materials, manufacturing, failure mechanisms, and multiscale structural design[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1–23.
- [9] LI G R, XIE H, YANG G J, et al. A comprehensive sintering mechanism for TBCs-Part I: An overall evolution with two-stage kinetics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(5): 2176–2189.
- [10] LI G R, XIE H, YANG G J, et al. A comprehensive sintering mechanism for TBCs-Part II: Multiscale multipoint interconnection-enhanced initial kinetics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(9): 4240–4251.
- [11] LI G R, YANG G J, LI C X, et al. A comprehensive sintering mechanism for thermal barrier coatings-Part III: Substrate constraint effect on healing of 2D pores[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(8): 3636–3648.
- [12] HUANG J B, WANG W Z, YU J Y, et al. Effect of particle size on the micro-cracking of plasma-sprayed YSZ coatings during thermal cycle testing[J]. *J Therm Spray Technol*, 2017, 26(4): 755–763.
- [13] ZHONG X H, ZHAO H Y, ZHOU X M, et al. Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 593: 50–55.
- [14] GOLOSNOY I O, CIPITRIA A, CLYNE T W. Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: A review of recent work[J]. *J Therm Spray Technol*, 2009, 18(5): 809–821.
- [15] HUANG J B, WANG W Z, LI Y J, et al. Improve durability of plasma-sprayed thermal barrier coatings by decreasing sintering-induced stiffening in ceramic coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1433–1442.
- [16] 唐春华, 李广荣, 刘梅军, 等. 等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层高温烧结的硬化行为[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 119–126.
- TANG Chunhua, LI Guangrong, LIU Meijun, et al. *China Surf Eng*, 2020, 33(2): 119–126.
- [17] ILAVSKY J, STALICK J K. Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ[J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 127(2/3): 120–129.
- [18] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, et al. Porosity–property relationships of plasma-sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(8): 2647–2654.
- [19] LI C J, OHMORI A, MCPHERSON R. The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(4): 997–1004.
- [20] OCHROMBEL R, SCHNEIDER J, HILDMANN B, et al. Thermal expansion of EB-PVD yttria stabilized zirconia[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(12): 2491–2496.
- [21] 程广贵, 唐荣荣, 杨诚, 等. 基于正交试验的热障涂层性能变化规律研究[J]. 热喷涂技术, 2019, 11(2): 49–57.
- CHENG Guanggui, TANG Rongrong, YANG Cheng, et al. *Therm Spray Technol*, 2019, 11(2): 49–57.
- [22] CHEN L, YANG G J. Epitaxial growth and cracking mechanisms of thermally sprayed ceramic splats[J]. *J Therm Spray Technol*, 2018, 27(3): 255–268.
- [23] ZHANG X, KULCZYK-MALECKA J, CARR J, et al. 3D characterization of porosity in an air plasma-sprayed thermal barrier coating and its effect on thermal conductivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(6): 2482–2492.
- [24] CHEN L, YANG G J, LI C X, et al. Hierarchical formation of intra-splat cracks in thermal spray ceramic coatings[J]. *J Therm Spray Tech*, 2016, 25(5): 959–970.
- [25] CHEN L, YANG G J, LI C X. Formation of lamellar pores for splats via interfacial or sub-interfacial delamination at chemically bonded region[J]. *J Therm Spray Technol*, 2017, 26(3): 315–326.
- [26] 于海原, 卞清, 薛召露. 基于正交试验设计的等离子喷涂8YSZ热障涂层的制备[J]. 粉末冶金工业, 2023, 33(3): 44–52.
- YU Haiyuan, BIAN Qing, XUE Zhaolu. *Powder Metall Ind*, 2023, 33(3): 44–52.
- [27] WANG L S, TANG C H, DONG H, et al. Dominant effects of 2D pores on mechanical behaviors of plasma sprayed ceramic coatings during thermal exposure[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6774–6781.
- [28] BAKAN E, MACK D E, MAUER G, et al. Porosity–property relationships of plasma-sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /YSZ thermal barrier coatings[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(8): 2647–2654.
- [29] SUN X M, DU L Z, LAN H, et al. Study on thermal shock behavior of YSZ abradable sealing coating prepared by mixed solution precursor plasma spraying[J]. *Surf Coat Technol*, 2020, 397: 126045.
- [30] LI G R, YANG G J, LI C X, et al. Sintering characteristics of plasma-sprayed TBCs: Experimental analysis and an overall modelling[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(3): 2982–2990.
- [31] CHENG B, YANG N, ZHANG Q, et al. Sintering induced the failure behavior of dense vertically crack and lamellar structured TBCs with equivalent thermal insulation performance[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(17): 15459–15465.
- [32] 杨二娟, 李太江, 李巍, 等. 烧结温度对热障涂层组织及性能的影响[J]. 金属热处理, 2017, 42(10): 170–173.
- YANG Erjuan, LI Taijiang, LI Wei, et al. *Heat Treat Met*, 2017, 42(10): 170–173.
- [33] LIU T, CHEN X, YANG G J, et al. Properties evolution of plasma-sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating induced by pore structure evolution during thermal exposure[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(14): 15485–15492.
- [34] ZHOU Y C, HASHIDA T. Coupled effects of temperature gradient and oxidation on thermal stress in thermal barrier coating system[J]. *Int J Solids Struct*, 2001, 38(24/25): 4235–4264.
- [35] WANG L S, SONG J B, DONG H, et al. Sintering-induced failure mechanism of thermal barrier coatings and sintering-resistant design[J]. *Coatings*, 2022, 12(8): 1083.
- [36] WANG L S, WEI Z Y, CHENG B, et al. Gradient stiffening induced interfacial cracking and strain tolerant design in thermal barrier coatings[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(2): 2355–2364.
- [37] 邹忠华. 等离子喷涂热障涂层结构控制、性能评价及寿命改善机制研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- ZOU Zhonghua. Structure control, properties assessment and durability improvement of air plasma sprayed thermal barrier coatings[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.

Effect of Thermal Exposure on Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

MA Zhongyu, WANG Lishuang, WANG Zhejin, DONG Hui, YAO Jiantao, ZHOU Yong

(Xi'an Key Laboratory of High Performance Materials for Oil and Gas Fields, Key Laboratory of Corrosion Protection and New Materials for Oil and Gas Fields, School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Extended Abstract

Introduction The modern gas turbines are constantly pursuing the development trend of high heat insulation and long service life, making the operating temperature of turbine blade continuously rising. Thermal barrier coatings (TBCs) have high temperature resistance and high heat insulation to protect metal alloy substrates. The ceramic topcoat layer is typically composed of yttria-stabilized zirconia (YSZ) material. However, the spallation failure of YSZ is easy to occur during high-temperature service. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) is one of the candidate materials for the new generation of thermal barrier coatings, due to its low thermal conductivity and phase stability at high temperatures. The porous structure of ceramic coatings inevitably undergoes sintering and densification during high-temperature service, the hardness and elastic modulus of coating were decreased.

Adjusting the spraying distance influence both the temperature and velocity of particles, thereby influencing the microstructure of the porous coating. In this work, three kinds of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO) coatings deposited at different spraying distances were prepared by atmospheric plasma spraying (APS). The as-deposited coatings were thermal exposure to 1300 °C for different hours. The phase structure, microstructure and mechanical properties of the obtained coatings were characterized. The relationships of pore structure and mechanical properties of GZO coatings were revealed during high temperature thermal exposure.

Methods Atmospheric plasma spraying equipment was used to deposit GZO coatings with a thickness of about 300 μm at different spraying distances. The GZO coatings were placed into a Muffle furnace to carry the thermal exposure tests at 1300 °C for 10, 20, 50, 100 h and 200 h, respectively. The microstructure of the as-prepared GZO coating was observed by SEM. The porosity of the coating was statistically obtained using Image-J software. The phase structure was analyzed by D8-Advance X-ray diffractometer (XRD) using Cu Kα radiation with an operating voltage and current of 40 kV and 40 mA, respectively. Vickers hardness tester (American Micromet-5104 microscopy) was used to test the hardness on the polished section of the coating, with a load of 300 g for 30 s. The elastic modulus of the coating was measured by Knoop indentation method, and parameters were similar with that of Vickers hardness.

Results and discussion Results show that the as-deposited GZO coatings exhibited a typical layered structure. After thermal exposure, the inter-splat cracks, intra-splat cracks and porosity of GZO coatings decreased, while the elastic modulus and hardness increased.

With the increase of thermal exposure time, the apparent porosity of GZO coatings decreased sharply in the early stage (0–20 h) then decreased slowly in the middle stage (20–100 h), and remained stable in the late stage (100–200 h). In the early stage, the crack tip and narrow cracks were preferentially healed by multi-point connection, which hindered the quickly decrease of apparent porosity in the followed two stages, and after 200 h thermal exposure, the apparent porosity of GZO coatings were maintained at 7%–9%. In addition, with the increase of thermal exposure time, varieties of hardness and elastic modulus of GZO coating also presented a multi-stage change rule, similar to that of apparent porosity. The apparent porosity of GZO coatings was increased with the spraying distance, while the hardness and elastic modulus were decreased. The phase structure of GZO coating remained the same before and after thermal exposure. Namely, the mechanical behavior of GZO coatings under high temperature thermal exposure process was mainly affected by its microstructure.

Conclusions When thermal exposure at 1300 °C, compositions of GZO coating were defective fluorite (F phase), in consistent with that of the as-sprayed coatings. When thermal exposure for different time, values of apparent porosity, elastic modulus and hardness of coatings all present multi-stage changes, varieties of these parameters mainly occurred in the early stage of thermal exposure (0–20 h). After thermal exposure at 1300 °C for 200 h, the porosity of coatings was remained at about 8%. The hardness and elastic modulus of coating prepared at a spray distance of 120 mm were about (7104.5±658.2) MPa, and (40.1±1.5) GPa.

Keywords atmospheric plasma spray; gadolinium zirconate; thermal exposure; microstructure; mechanical properties