

不同厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 双陶瓷层热障涂层的水淬-热震循环行为及失效机理

梅 娇¹, 薛召露¹, 郑 越¹, 于海原², 刘广华³, 巩秀芳⁴, 孙 健³, 张振亚¹, 张世宏¹

(1. 安徽工业大学先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

2. 北京北冶功能材料有限公司, 北京 100192; 3. 中国联合重型燃气轮机有限公司, 北京 100015;

4. 东方电气集团东方汽轮机有限公司, 四川 德阳 618000)

摘 要:多元稀土掺杂氧化锆是超高温热障涂层的理想候选材料之一, 并且双陶瓷层热障涂层由于具有优良的综合性能而受到了广泛关注。通过设计 4 种不同陶瓷层厚度比[Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃ 共掺杂 ZrO₂ (GdYb-YSZ): 质量分数为 6%~8%的 Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂ (8YSZ)为 5:1, 2:1, 1:1, 1:2]的 GdYb-YSZ/8YSZ 双陶瓷层热障涂层, 随后采用大气等离子喷涂技术制备了 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 双陶瓷层热障涂层, 研究了 GdYb-YSZ/8YSZ 陶瓷层厚度比对热障涂层微观组织、结合强度和水淬-热震循环性能的影响, 探讨了 4 种热障涂层在 1150 °C 水淬-热震循环下的失效机理。结果显示: 绝大部分 GdYb-YSZ 和 8YSZ 喷涂粉末材料都已熔化, 有少部分粉末未熔或半熔化状态, 导致涂层的表面由光滑组织和粗糙组织构成。GdYb-YSZ 陶瓷顶层均是由 c-ZrO₂ 相和少量 m-ZrO₂ 相组成, GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5:1 时的涂层的平均结合强度最大。在陶瓷层总厚度约 300 μm 不变的情况下, 随着 GdYb-YSZ 陶瓷层的厚度减小, GdYb-YSZ/8YSZ 涂层体系在 1150 °C 的抗热震循环性能越来越好, 当 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1:2 时, 水淬-热震循环达到了 205 次, 抗热震性能最好。在 1150 °C 的水淬-热震循环过程中, 随着 8YSZ 陶瓷层厚度的增加, 8YSZ 涂层内的残余应力越大, 微裂纹容易在 8YSZ/TGO(热生长氧化物层)界面处靠近 8YSZ 一侧形成; 加上热循环过程中 TGO 形成并伴随有压应力的产生, 随着热循环次数的增加, TGO 不断增长, 涂层中的微裂纹也会进一步扩展至 TGO 内, 降低涂层的结合力, 最终导致涂层发生剥落失效。

关键词:热障涂层; 大气等离子喷涂技术; 氧化钪-氧化镱-氧化钇共掺杂氧化锆; 热循环失效机理

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0985-13

网络出版时间: 2025-03-24



随着航空技术的不断发展以及对各方面需求的提升, 要求航空发动机向大推力、高推重比、高热效率、低油耗和长寿命方向发展^[1-2]。这势必带来燃气涡轮前进口温度不断提高, 使得高温构件的服役环境愈加严苛复杂。热障涂层(TBCs)作为一种表面防护技术, 可应用在飞机和燃气涡轮发动机涡轮叶片等热端部件表面, 其具有低热导率、高稳定性、高热膨胀系数等特点, 降低热端部件的表面工作温度, 提高腐蚀寿命, 从而提高发动机的服役寿命和能效^[3-7]。目前, 质量分数为 6%~8%的 Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂(8YSZ)是应用最成功且最广泛的热

障涂层陶瓷材料, 但当长期服役温度超过 1200 °C 时, 8YSZ 会发生相变、严重烧结等不利现象而引起过早失效^[8-9]。因此, 有必要开发出新型超高温热障涂层陶瓷材料。

近年来, 多元稀土氧化物共掺杂 ZrO₂ 因其优异的性能而受到广泛关注, 经研究发现 Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃ 共掺杂 ZrO₂ (GdYb-YSZ)具有比 YSZ 更好的高温相稳定性、抗烧结能力和更低的热导率^[10-11]。Bobzin 等^[12]通过等离子喷涂制备出了多孔的 GdYb-YSZ TBCs。多孔 GdYb-YSZ TBCs 在高温下相较于 YSZ 表现出更好的抗热震性能和更低

收稿日期: 2024-10-29。 修订日期: 2024-12-14。

基金项目: 安徽省高校自然科学基金重点项目(KJ2021A0389); 国家重点研发计划(2019YFE0107500)。

第一作者: 梅 娇(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 薛召露(1984—), 男, 博士, 讲师;

张世宏(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-29. Revised date: 2024-12-14.

First author: MEI Jiao (2000—), female, Master candidate.

E-mail: meijiao8280L@163.com

Correspondent author: XUE Zhaolu (1984—), male, Ph.D., Lecturer.

ZHANG Shihong (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaoluxue@163.com; shzhang@ahut.edu.cn

的热导率($\lambda < 1.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。Zhang 等^[13]采用大气等离子喷涂技术制备了 GdYb-YSZ 热障涂层, 涂层具有良好高温相稳定性。由于 GdYb-YSZ 的断裂韧性较低, 热膨胀系数(CTE)仍然低于基材和粘结层, 与粘结层的热膨胀系数不匹配, 热循环过程中易产生热应力, 导致 GdYb-YSZ 单陶瓷层热障涂层的热循环性能比 YSZ 差^[14]。双陶瓷层 (DLC)热障涂层的设计能够缓解热应力失配, 有效解决这一问题。在 GdYb-YSZ 陶瓷层与粘结层之间添加 YSZ 中间层, YSZ 断裂韧性高且 CTE 相对较高, 可以有效缓解 GdYb-YSZ 顶层与粘结层之间 CTE 的不匹配, 而且顶层也可以提供更好的隔热保护^[15–17]。Wei 等与 Xiang 等^[18–19]报道了 EB-PVD GdYb-YSZ/YSZ 双陶瓷层热障涂层具有良好的高温结构稳定性和热循环寿命。Shi 等^[20]采用大气等离子喷涂技术制备出 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs, 在 1300°C 热冲击下热障涂层的循环次数高(2050 ± 70)次, 具有良好的相稳定性和更长的寿命。此外, 在 DLC TBCs 体系中, 陶瓷层之间的厚度比例也会严重影响涂层的隔热效果和热循环寿命。然而, 目前还没有研究陶瓷层 GdYb-YSZ/8YSZ 比例对 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系的力学性能和热循环寿命的影响的报道。

采用大气等离子喷涂技术制备 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系, 设计了 4 种不同 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比的 DLC TBCs 体系, 研究了陶瓷层厚度 4 种不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系的微观组织、力学性能和水淬-热震循环性能, 分析了其在 1150°C 的失效行为和失效机理, 为长寿命高隔热 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系的设计和应用提供技术支撑。

1 实验

1.1 样品制备

本实验采用 GH4169 镍基高温合金为基体、NiCoCrAlY 为粘结层、8YSZ 为第 1 陶瓷层, GdYb-YSZ 为第 2 陶瓷层(顶层工作层)设计了 4 种不同陶瓷层厚度比(GdYb-YSZ : 8YSZ=5 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2)的 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系, 如图 1 所示。所有热障涂层体系均采用配有 F4MB-XL 喷枪(喷嘴口径 6 mm)的大气等离子喷涂系统(Oerlikon Metco UniCoatPro™)在尺寸为 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的镍基高温合金基体上制备。3 种喷涂粉末材料 NiCoCrAlY、8YSZ (METCO 204NS-1)、GdYb-YSZ (METCO 206A)均来自 Oerlikon Metco 公司。图 2 为 8YSZ 与 GdYb-YSZ 2 种陶瓷层喷涂粉末材料的微观形貌。2 种喷涂粉末均呈现球形, 粒度在 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间。图 3 为 8YSZ 与 GdYb-YSZ 2 种喷涂粉末材料的 XRD 谱。由图 3 可见, 原始 8YSZ 粉末主要由 t-ZrO_2 相和少量 m-ZrO_2 相组成。GdYb-YSZ 粉末主要由 c-ZrO_2 相和少量 m-ZrO_2 相组成, XRD 谱未检测出单相稀土氧化物, 说明 Gd^{3+} 和 Yb^{3+} 完全固溶进了 ZrO_2 晶格中。

在等离子喷涂前, 依次使用 240、600 目的砂纸打磨基体, 去掉附着在基体表面的杂物和氧化物, 用丙酮作为介质进行超声波清洗 10 min, 以除去基体表面的油污; 然后采用 24#棕刚玉砂对基体进行喷砂处理, 以增加基体的粗糙度; 随后在无水乙醇中进行超声波清洗以去除基体表面的砂砾。采用大气等离子喷涂设备在喷砂后的镍基合金基体上依次制备设计的 NiCoCrAlY 粘结层、8YSZ 第 1 陶

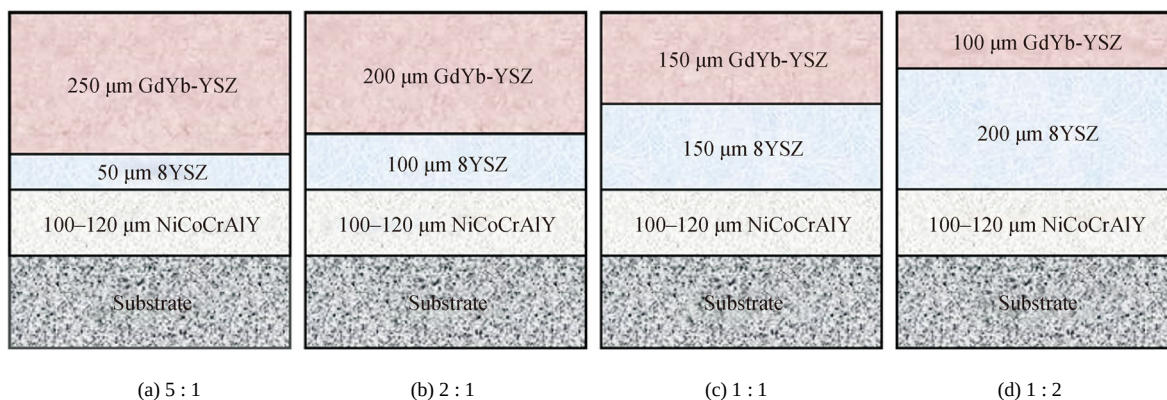


图 1 陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs with different ratios of ceramic layer thicknesses

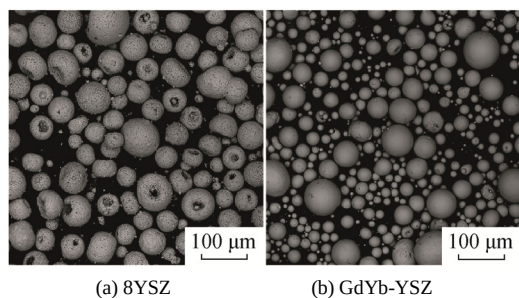


图 2 8YSZ 与 GdYb-YSZ 2 种喷涂粉末的微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of 8YSZ and GdYb-YSZ two spraying powders

瓷层, GdYb-YSZ 第 2 陶瓷层, 制备得到 4 种不同陶瓷层厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系。大气等离子喷涂 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系的喷涂工艺参数见表 1。

文献[21-23]报道了带有热障涂层的试样在 1000~1100 °C 保温 5 min 后冷却至室温的热震循环

试验。4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在高温下的水淬-热震循环实验: 将喷涂有热障涂层的试样置于不带盖的 100 mm×40 mm×20 mm 的方形高纯氧化铝坩埚(99%氧化铝)中, 再将坩埚置于已校温 1150 °C 的 GSL-1400X 型高温管式炉中, 此时即为实验开始, 保温 5 min 后迅速将试样放入室温蒸馏水中冷却至室温, 吹干、观察样品表面, 记为完成 1 个循环实验。重复以上步骤, 直至涂层表面有明显的开裂或表面剥落面积大于 5% 时, 即为涂层失效, 停止实验, 记录下 4 种热障涂层体系的热震循环次数。为减小高温水淬-热震循环实验的误差而增加其重复性和准确性, 每种涂层体系均采用 3 个平行试样同时进行实验, 最后取平均值。经高温红外测温仪验证试验样品在放入 1150 °C 的高温环境下保温 1 min 内即可达到 1150 °C 的热平衡。

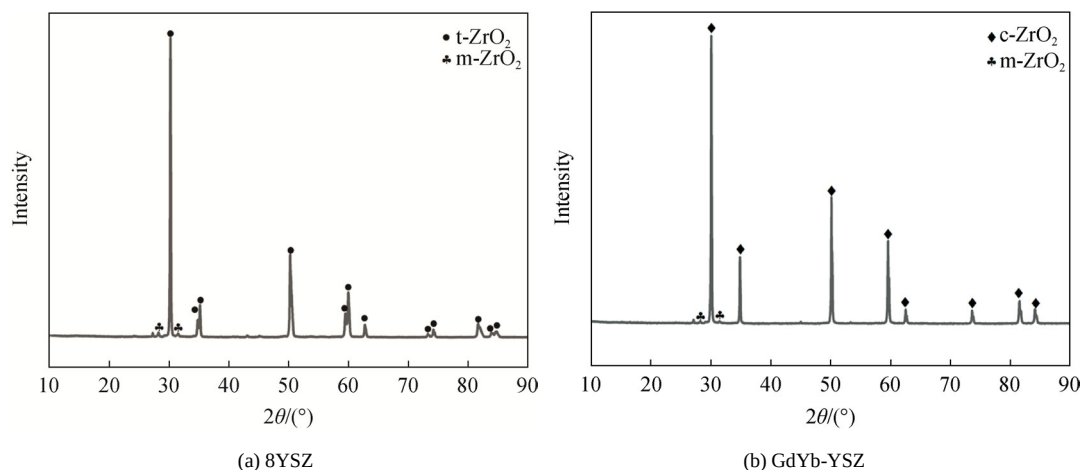


图 3 8YSZ 与 GdYb-YSZ 2 种喷涂粉末的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of 8YSZ and GdYb-YSZ two spraying powders

表 1 大气等离子喷涂 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系的喷涂工艺参数
Table 1 Spraying process parameters of APS GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs system

Paintcoat	Spray power/kW	Spray current/A	Spray distance/mm	Flow rate of argon/(L·min ⁻¹)	Flow rate of H ₂ /(L·min ⁻¹)	Feeding rate/(g·min ⁻¹)	Spray gun movement speed/(mm·s ⁻¹)	Step length/mm
NiCoCrAlY	33	460	120	40	11.3	32	800	4
8YSZ	36	600	80	40	9.6	30	500	3
GdYb-YSZ	36	600	80	40	9.5	30	500	3

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV, Japan, Cu K_α, λ=1.541 78 Å)对样品进行物相分析, 扫描速率为 10 (°)/min, 角度范围在 10°~90°。采用激光共聚 Raman 光谱仪(Renishaw in Via Raman Microscope)进一步表征样品的相组成, 氦

离子激光波长 532 nm, 最小分辨率 1 cm⁻¹ 且测试波数范围介于 100 ~700 cm⁻¹ 之间)。为减小实验的误差, 每个样品测试 3 次。使用带有能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, TESCAN MIRA, Czech Republic)对试样的表面形貌和截面形貌进行观察, 并对相应的区域或点进行能谱成分

分析。此外,依据 GB/T8642—2002《热喷涂抗拉结合强度的测定》使用微机控制电子万能试验机(WDW-5E)测试热障涂层的结合强度,拉伸速度为 5 mm/min,粘结剂为 E-7 胶。结合强度的试样是在 $\Phi 25.4\text{ mm} \times 4.0\text{ mm}$ 的 GH4169 镍基高温合金基体上制备 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs 体系。为了减小实验误差,每个试样测试时设置 3 组平行样,测试的结合强度取平均值。利用 Image J 图片处理软件对整个涂层体系的截面孔隙率进行计算。为了减小实验误差,选取 12 张不同部位的截面图片(放大倍数为 300 倍)计算出孔隙率,删除其中的最大值和最小值,剩余 10 个并取平均值,得出整个涂层体系的孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的微观组织结构

图 4 为不同厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系的表面形貌和截面形貌。从图 4 可以观察到涂层表面呈现出绝大部分的致密光滑微观组织和部分喷涂粉末颗粒不完全熔化后组成的组织以及少量的孔隙与微裂纹,整体形貌不均匀,粗糙度较大。产生这种现象的主要原因是绝大部分喷涂粉末在高温等离子焰流中被加热熔化,在高速射流的作用下与基体相互作用铺展成光滑的组织;

少量没有熔化和部分熔化的颗粒在沉积过程中就会形成粗糙的微观组织,同时伴随有微裂纹和孔隙的产生。从 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的截面形貌(图 4b~图 4e)也可看到,涂层中有少量的孔隙和微裂纹存在,这主要是由于部分喷涂粉末颗粒熔化不充分,液滴在冷热收缩时产生的应力所造成的。此外,GdYb-YSZ/8YSZ/NiCoCrAlY/基体热障涂层体系中各层界面之间结合紧密,分界明显,界面处的凹凸不平可以增大界面接触面积,有利于提高涂层的结合强度。图 5 为 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的结合强度值。由图 5 可见,4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系的平均结合强度都大于 40 MPa。从图 5 右上角拉伸试验棒的断裂的宏观图像可以看出,断裂绝大部分发生在 8YSZ 与 NiCoCrAlY 的界面。当 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5 : 1 时,GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的平均结合强度值最大为 56.5 MPa。此外,通过 Image J 软件计算出 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系中涂层的平均孔隙率分别为 3.39%, 2.65%, 4.00%, 2.64%。

图 6 是 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的 XRD 谱与 Raman 谱。由图 6a 可见,GdYb-YSZ 顶层陶瓷层均是由立方相氧化锆($c\text{-ZrO}_2$)相和少量单斜相氧化锆($m\text{-ZrO}_2$)组成,无其他氧化物相存在,这一

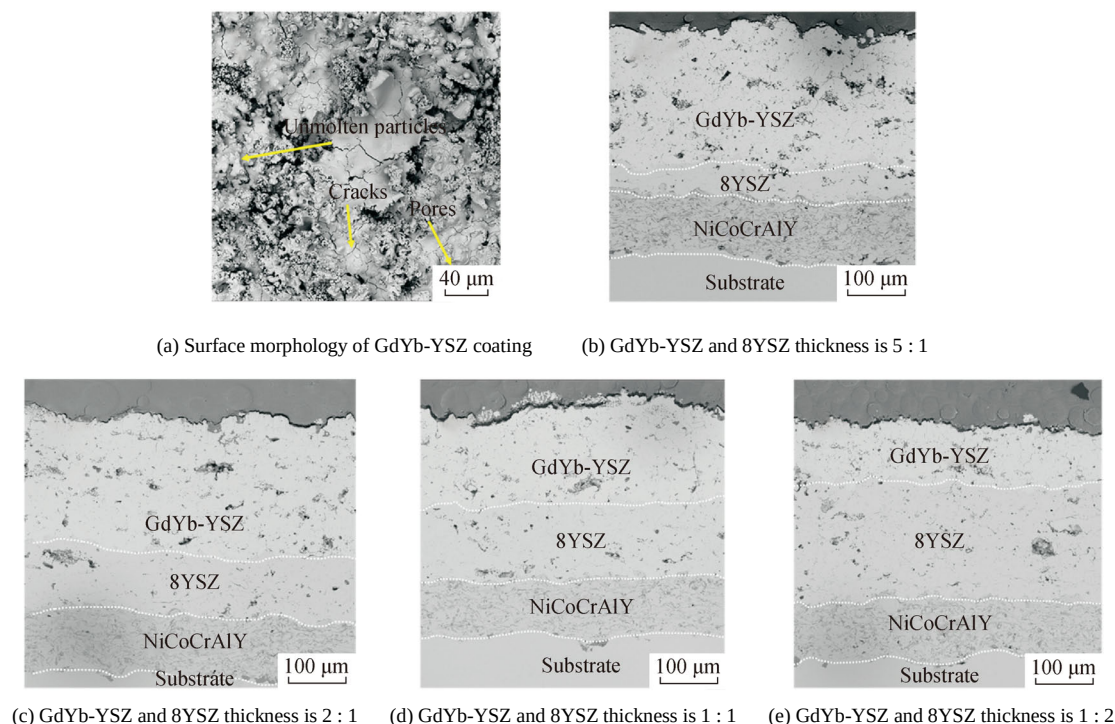


图 4 陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的表面形貌和截面形貌

Fig. 4 Surface morphology and cross-section morphologies of GdYb-YSZ/8YSZ TBCs with different ratios of ceramic layer thicknesses

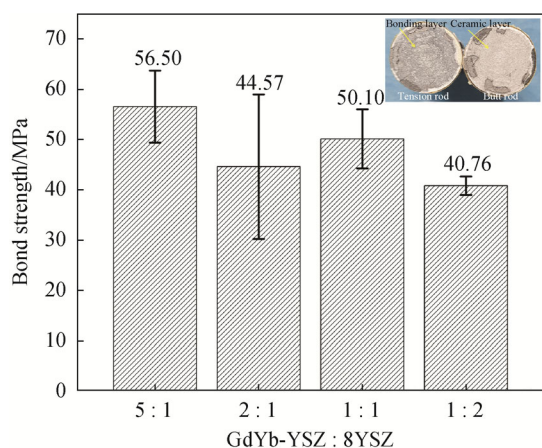


图 5 不同陶瓷层厚度比例的 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层结合强度

Fig. 5 Bond strength of four GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ceramic layer thicknesses ratios

结果与文献[24]的研究结果一致。根据 Miller 公式^[25]计算 4 种制备态涂层顶层陶瓷层中的相含量。

$$\frac{M_m}{M_{c,t}} = 0.82 \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_{c,t}(111)} \quad (1)$$

式中: M_m 和 $M_{c,t}$ 分别是指 m 相和 c, t' 两相的摩尔分数; $I_m(\bar{1}11)$ 、 $I_m(111)$ 和 $I_{c,t}(111)$ 分别是各相相应晶面指数的衍射峰强度。通过式(1)计算得到: GdYb-YSZ 陶瓷层中含有 98% (摩尔分数) c-ZrO₂ 相和 2% m-ZrO₂ 相。此外, 从等离子喷涂 GdYb-YSZ 陶瓷层的 Raman 谱(图 6b)中只观察到在波数 617 cm⁻¹ 附近有明显的 Raman 振动峰, 此振动峰属于 c-ZrO₂ 相的特征峰。由于涂层中 m-ZrO₂ 相的含量很少, 在 Raman 谱中没有观察到 m-ZrO₂ 相的特征峰。

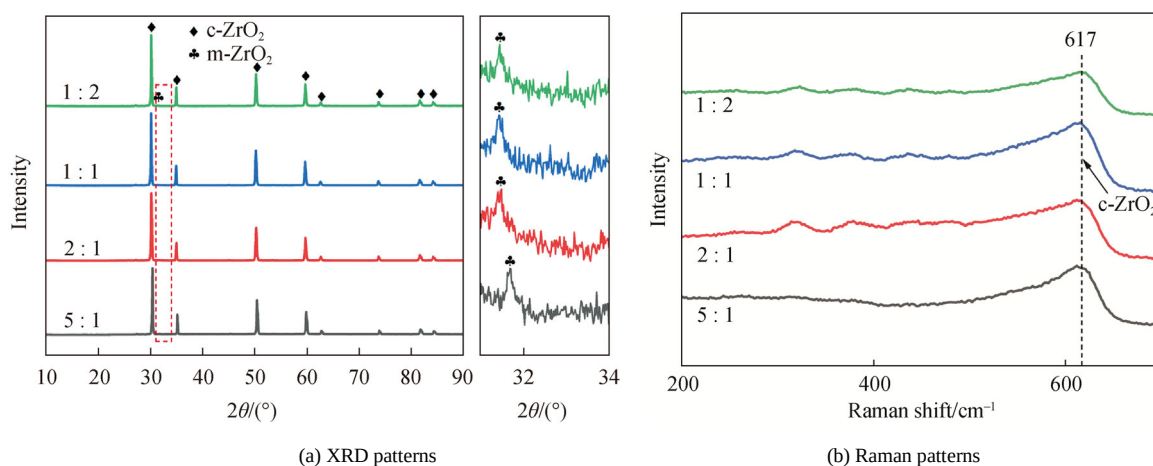


图 6 4 种陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的 XRD 谱与 Raman 谱

Fig. 6 XRD patterns and Raman patterns of four GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ratios of ceramic layer thicknesses

2.2 陶瓷层厚度不同比例 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的水淬-热震循环行为及失效机理

图 7 为不同厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震过程中不同循环次数的宏观形貌。由图 7 中可见, 4 种不同厚度比例的热障涂层在 1150 °C 水淬-热震循环 80 次后都完好无损。GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5 : 1 的涂层在 85 次后在涂层边缘开始剥落, 随着热循环次数的增加, 剥落面积在增大, 在热循环次数达到 125 次时涂层的剥落面积已达 5%, 即认为该涂层发生失效。对于 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 2 : 1 的涂层体系在 1150 °C 水淬-热震循环 160 次后依然完好, 但是 165 次热循环后在涂层边缘有少许剥落; 随着水淬-热震循环次数的增加, 剥落面积缓慢增大, 当热循环

195 次时, 涂层的边缘已发生较大面积的剥落, 总的剥落面积也已到 5%, 即涂层失效。相似的是, GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1 : 1 的涂层体系在 100 次热循环后完好, 在热循环 120 次后边缘有少量的剥落, 在水淬-热震循环 200 次后失效。GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1 : 2 的涂层体系在 160 次热循环后完好, 在热循环 195 次后边缘有少量的剥落, 在水淬-热震循环 205 次后失效。在陶瓷层总厚度一定的情况下, 随着 GdYb-YSZ 陶瓷层的厚度的减小, 8YSZ 陶瓷层厚度的增大, GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系的抗水淬-热震循环性能越来越好, 当 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1 : 2 时, 涂层体系在 1150 °C 的热循环性能最好。

图 8 为 4 种不同厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障

涂层在水淬热震循环失效后的 XRD 谱和 Raman 光谱。由图 8a 可见, 在 1150 °C 经过多次热震循环失效后, 4 种涂层体系的顶层涂层仍以 $c\text{-ZrO}_2$ 相为主和少量 $m\text{-ZrO}_2$ 相组成, 与制备态涂层保持一致的相结构, 同时, 也没有新物相的生成或析出。通过计算得出: 4 种涂层体系的顶层涂层含有 98%

$c\text{-ZrO}_2$ 相和 2% $m\text{-ZrO}_2$ 。此外, 由水淬-热震循环失效后顶层的 Raman 光谱(图 8b)可以看出: 4 种涂层体系均在波数 617 cm^{-1} 附近有明显的振动特征峰, 与 $c\text{-ZrO}_2$ 的振动特征峰相对应, 这与 4 种涂层体系制备态的 Raman 光谱一致, 说明 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在 1150 °C 具有良好的高温相稳定性。

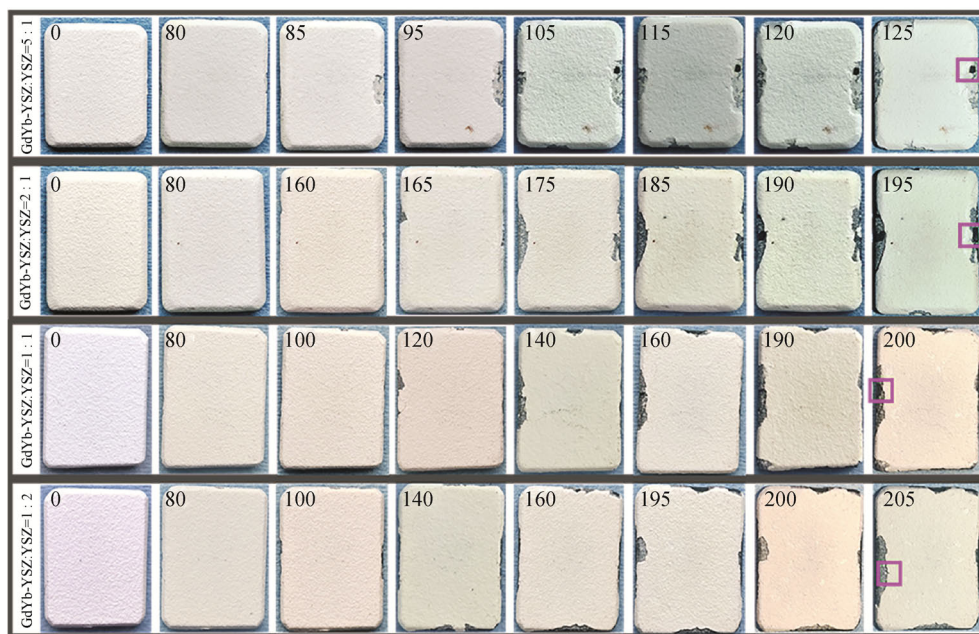


图 7 陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震过程中不同循环次数的宏观形貌

Fig. 7 Macroscopic morphology of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ratios of ceramic layer thicknesses for different number of cycles during water quenching-thermal shock at 1150 °C

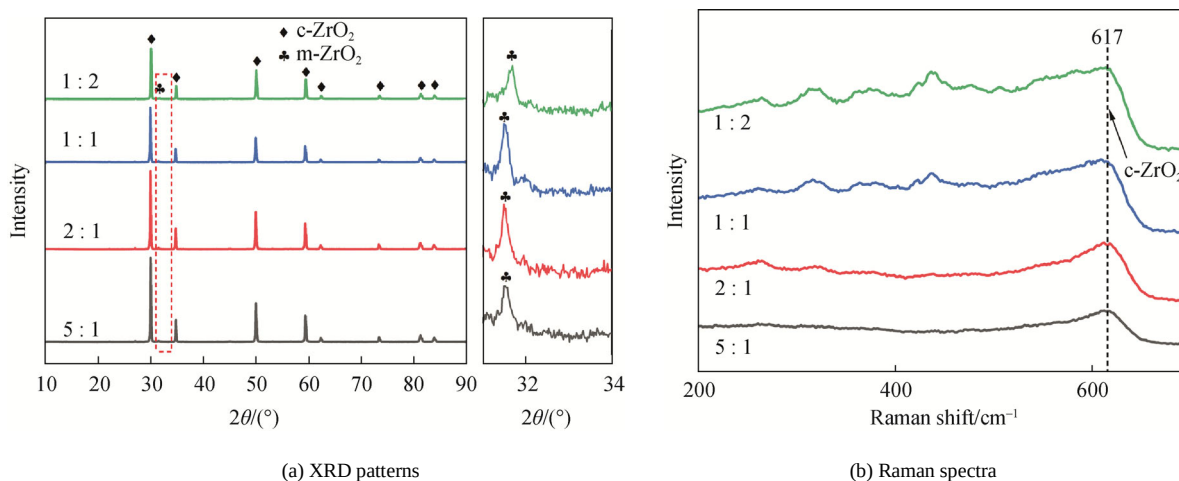


图 8 陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震失效后的 XRD 谱和 Raman 光谱

Fig. 8 XRD patterns and Raman spectra of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ratios of ceramic layer thicknesses after water quenching-heat shock failure at 1150 °C

图 9 和表 2 分别是陶瓷层厚度 4 种不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在 1150 °C 水淬-热震失效后剥落处的表面形貌及相应点的 EDS 结

果。由图 9 可见, 4 种热障涂层体系表面在水淬-热震后存在明显的高低不平的微观组织, 说明水淬-热震过程中 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在

不同位置及不同层之间均都发生了一定程度地明显剥落。当 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5:1 时, 涂层体系剥落处有 3 种不同颜色的微观形貌, 其中: 灰色区域(A 点)主要是由 O、Zr、Y、Gd、Yb 元素组成, 说明此处是 GdYb-YSZ 顶层陶瓷层; 灰白色区域(B 点)主要是由 O、Zr 和 Y 3 种元素组成, 即为 YSZ 陶瓷层; 黑色区域(C 点)富含 Ni、Co、Cr、Al、O 等元素, 此处是 NiCoCrAlY 粘结层发生了氧化所致, 说明 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5:1 的涂层体系在水淬-热震循环后是逐层剥落, 且涂层剥落已达粘结层。同样地, 图 9b~图 9c 中 F 点和 I 点都富含 Ni、Co、Cr 等元素, 则 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 2:1 和 1:1 的涂层体系剥落深度也达到了粘结层。不同的是, 从剥落处各层的形貌可以看出 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1:1 的涂层体系发生了脆性断裂, 而 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 2:1 的涂层体系是逐层剥落。与其他 3 个涂层体系不同的是, 在 GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 1:2 的涂层体系中失效后的表面形貌中灰色的组织(点 K)主要是由 O、Zr、Y、Gd、Yb 5 种元素组成, 而相邻的区域(L 点)却是由 O、Zr、Y 3 种元素构成, 可以看出是明显的脆性断裂, 说明水淬-热震循环过程中 GdYb-YSZ 层发生了脆性断裂。同时, 表面灰白色组织(J 点)也是由 O、Zr、Y、Gd、Yb 5 种元素构

成, 即是 GdYb-YSZ 陶瓷层, 表明在 1150 °C 水淬-热震循环过程中 GdYb-YSZ 陶瓷顶层本身也会发生少许的表面剥落。上述 4 种不同厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在 1150 °C 水淬-热震循环过程中均是以陶瓷层的剥落为主。

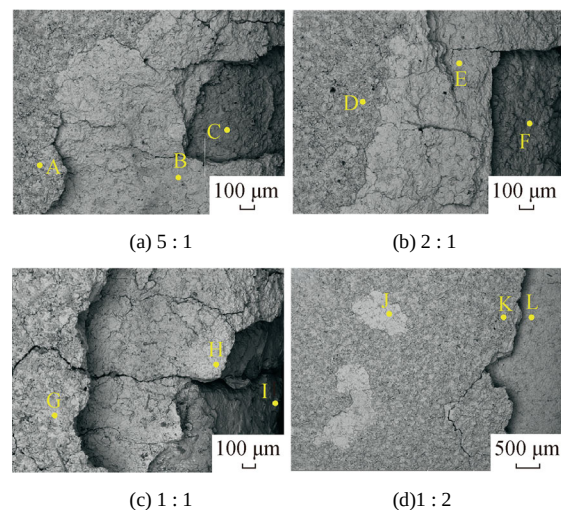


图 9 陶瓷层厚度不同比例的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震失效后的剥落处的表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ratios of ceramic layer thicknesses at the flaking place after water quenching-heat shock failure at 1150 °C

表 2 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系在水淬-热震失效后剥落处(图 9)相应点的 EDS 结果

Table 2 EDS results of four GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coating systems at the corresponding points of spalling after water quenching-heat shock failure (Fig. 9)

Points	O	Zr	Y	Gd	Yb	Ni	Cr	Al	Co
A	26.39	50.73	7.26	12.41	3.21				
B	21.39	72.89	5.72						
C	9.66	7.07	1.33	1.56	0.71	9.83	58.27	2.93	8.65
D	18.66	59.62	4.56	14.52	4.56				
E	27.44	69.17	2.38				0.69	0.03	0.29
F	15.98	6.73			0.23	14.39	40.03	2.21	20.42
G	16.87	64.63	7.26	6.84	4.39				
H	64.17	29.61			6.22				
I	11.71	3.95	0.39	0.94	0.40	59.48	0.82	15.55	6.76
J	31.21	54.24	6.89	3.83	3.84				
K	27.19	56.20	7.44	4.32	4.86				
L	13.80	78.93	6.88	0.26	0.12				

x is mole fraction.

为了进一步探究 4 种不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的热循环失效机理, 对失效涂层的截面微观形貌进行了分析。图 10 为 4

种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后的截面形貌以及对对应区域放大图。从 1150 °C 迅速冷却至室温过程中, GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系内会产生较

大的热应力, 导致涂层内有垂直的微裂纹形成(图 10)。垂直的微裂纹虽然能够释放一定的热应力, 但也为热流和氧的扩散提供了便利的通道, 进而造成粘结层氧化甚至加速涂层的剥落失效^[26]。从厚度比为 5 : 1 的 GdYb-YSZ/8YSZ 涂层截面形貌可以明显地看到在 GdYb-YSZ 涂层内有明显的横向裂纹(图 10a), 同时 GdYb-YSZ 涂层发生了脆性断裂。厚度比为 1 : 1 和 2 : 1 的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层均从 8YSZ/NiCoCrAlY 界面处发生了脆性断裂。厚度比为 2 : 1 的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 8YSZ/NiCoCrAlY 界面处靠近 8YSZ 一侧发生了渐进式剥落。此外, 从 4 种不同厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后的截面形貌放大照片可以清晰的观察到在 8YSZ/NiCoCrAlY 界面处形成了明显的热生

长氧化物(TGO)层。根据 8YSZ/NiCoCrAlY 界面形貌及相应点的 EDS 分析结果(表 3)可知: 点 1 是由 O、Zr 和 Y 3 种元素组成, 为 8YSZ; 点 3 和点 4 均是由 Ni、Co、Cr 和少量的 O 元素组成, 可以推断是 NiCoCrAlY; 点 2 含有大量的 O 和 Cr 以及少量的 Ni、Co、Al 元素, 表明粘结层已发生氧化。在其他不同厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层截面形貌也有相似的发现, S2、S3、S4 区域中的点 5、点 7 和点 9 3 点的元素组成和含量基本与点 A 的一致, 是 8YSZ; 点 6、点 8 和点 10 3 点的元素组成和含量与点 B 的基本一致, 表明 4 种厚度比不同的涂层的粘结层在 1150 °C 水淬-热震循环下均有一定程度的氧化, 形成了(Ni,Co)(Cr,Al)₂O₄ 尖晶石氧化物。

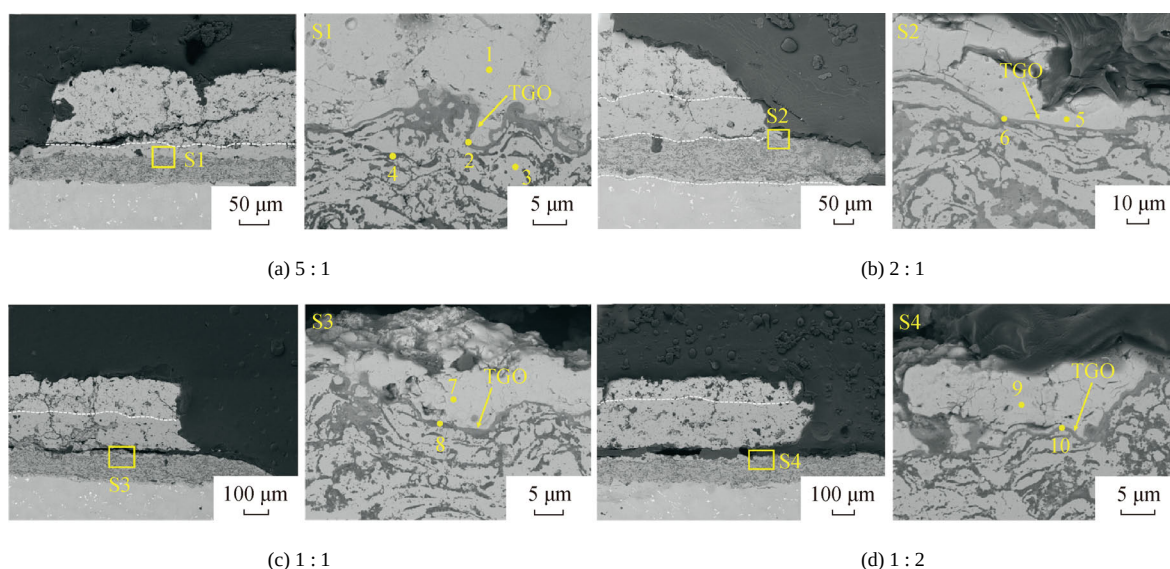


图 10 不同厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震循环失效后的截面形貌照片

Fig. 10 Cross-sectional morphology of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different thickness ratios after failure in water quenching-heat shock cycle at 1150 °C

表 3 图 10 中相应点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results for the corresponding points in Fig. 10

x/%

Points	O	Zr	Y	Ni	Cr	Al	Co
1	19.57	74.01	6.42				
2	21.17			3.88	60.26	9.28	5.41
3	0.55			37.11	14.74		47.61
4	9.36		2.63	29.75	15.07	11.68	31.50
5	8.73	85.03	6.24				
6	21.08			3.15	57.46	14.35	3.96
7	24.23	69.46	6.31				
8	35.91			7.42	7.26	40.39	9.02
9	20.87	72.78	6.34				
10	23.56			3.57	55.15	11.83	5.89

在 GdYb-YSZ/8YSZ/NiCoCrAlY 热障涂层体系中, GdYb-YSZ 陶瓷层与 NiCoCrAlY 粘接层的热膨胀系数相差较多, 中间层 8YSZ 具有高的热膨胀系数和高的断裂韧性, 能够很好的缓解了热膨胀系数不匹配的问题。根据 4 种不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层的热循环失效后的形貌及相应 EDS 分析结果可以得出: GdYb-YSZ 陶瓷层越厚在冷热交变循环产生的热应力下越容易形成裂纹, 随着循环次数的增加, 涂层中的裂纹开始扩展, 直到涂层发生剥落失效。在陶瓷层总厚度一定的情况下, 随着 GdYb-YSZ 陶瓷层的厚度降低, 8YSZ 涂层的厚度增加, 可以缓解热膨胀系数不匹配引起的裂纹扩展, 涂层总体的应变损伤容限在提高, GdYb-YSZ 陶瓷层的热应力也会减小。此外, GdYb-YSZ 是稀土离子 Gd^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Y^{3+} 3 种离子固溶进入了 ZrO_2 晶格, 相应的产生了一定数量的氧空位, 因为 GdYb-YSZ 中稀土离子的浓度大于 8YSZ 中 Y^{3+} 浓度, 进而 GdYb-YSZ 中氧空位的浓度大于 8YSZ 晶格中氧空位的浓度。在总陶瓷层厚度一定的情况下, 随着 GdYb-YSZ 涂层厚度的降低, 高温下 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系内氧的扩散能力也会有所减弱, 进而在一定程度上会降低粘结层的氧化, 也会在一定程度上提高涂层的热循环寿命。但是, 对于等离子喷涂 GdYb-YSZ 和 8YSZ 涂层来说, 涂层中存在孔隙和微裂纹, 这些缺陷在高温下为氧分子的扩散提供了便利的通道。涂层中的微裂纹和孔隙在氧分子扩散方面的作用远大于晶格缺陷中氧空位的迁移。

热应力是导致热障涂层失效的主要因素之一, 尤其是从 1150 °C 迅速冷却至室温的水淬热震的冷热交替过程中, 短时间甚至是瞬间内温差较大, 因热膨胀系数的差异, 在涂层内及界面处产生较大的热失配应力 σ_R , 造成裂纹在涂层中萌生和扩展, σ_R 可用式(2)来计算:

$$\sigma_R \approx \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_C}{1 - \nu_C} \quad (2)$$

式中: $\Delta\alpha$ 为基体与涂层(或不同材料)之间的热膨胀系数差; ΔT 为温差; E_C 和 ν_C 分别为涂层的 Young's 模量和 Poisson 比。利用 Raman 光谱法表征陶瓷层的残余应力, 其计算公式为^[27-28]:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \Delta\omega / (2\Pi_u) \quad (3)$$

式中: σ_{xx} 和 σ_{yy} 为 $\alpha-Al_2O_3$ 层的残余应力; $\Delta\omega$ 为 Raman 频移, cm^{-1} ; Π_u 是压电光谱系数(PSC), $\Pi_u = 25 cm^{-1}/GPa$ ^[28], 通过 Raman 光谱仪可以测试出热

障涂层陶瓷层的 Raman 频移, 即可计算出陶瓷层内的残余应力。另外, 也可以通过光激发荧光压电光谱(PLPS)计算出热障涂层中 TGO 层的残余应力大小^[29]。选择合适的激光照射, 可以检测出 TGO 在激光激励下产生的荧光, 它是双线光谱, 双峰分别被称为 R_1 峰和 R_2 峰, 其中 R_2 峰波数的偏移与 TGO 内残余应力存在比较好的线性关系, 见式(4)^[30]:

$$\Delta\nu = \frac{1}{3} \Pi_{ij} \sigma_{ij} \quad (4)$$

式中: $\Delta\nu$ 是 R_2 荧光峰频率位移, cm^{-1} ; Π_{ij} 为 $\alpha-Al_2O_3$ 的应力系数, cm^{-1}/GPa ; σ_{ij} 为参考标准某方向上的应力, GPa 。假定 TGO 是各向同性的, 频率偏移可以用下式表示:

$$\Delta\nu = \frac{1}{3} (\Pi_{11} + \Pi_{22} + \Pi_{33}) (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (5)$$

式中: Π_{11} 、 Π_{22} 、 Π_{33} 的 1、2、3 分别对应坐标系中 x 、 y 、 z 轴方向, σ_{11} 、 σ_{22} 、 σ_{33} 为对应方向上的应力。

设涂层为平面应力状态, 且假定 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, $\sigma_{zz} = 0$, 则

$$\Delta\nu_{stress} = \frac{2}{3} \Pi_{ij} \sigma \quad (6)$$

通过测试可以得到 R_2 峰波数的精确位置, 从而求得热障涂层体系中 TGO 层的残余应力, 其中 $\Delta\nu_{stress}$ 指 R_2 峰波数的偏移量, $\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ 为 $\alpha-Al_2O_3$ 层的残余应力, 应力系数 Π_{ij} 的值为 $7.61 cm^{-1}/GPa$ ^[31]。

图 11 为不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后 GdYb-YSZ 和 8YSZ 涂层的 Raman 光谱。由图 11a 可见, 在 4 种 GdYb-YSZ 涂层的 Raman 光谱中均有明显的唯一的 Raman 特征峰(约 $615 cm^{-1}$); 热循环失效后 4 种 GdYb-YSZ 顶层的 Raman 光谱的频移不明显。制备态 8YSZ 陶瓷层的 Raman 峰拉曼位移 ω_0 为 $569 cm^{-1}$ 。由图 11b 可见, GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5:1、2:1、1:1、1:2 涂层体系中 8YSZ 陶瓷层的 Raman 频移分别为 0.367 2、4.058 6、5.902 3、7.748 0 cm^{-1} ; 根据式(3)计算出残余应力分别为 0.01、0.08、0.12、0.15 GPa 。随着陶瓷中间层 8YSZ 厚度的增加, 应力逐渐增大。这是因为 8YSZ 陶瓷中间层厚度增加, 涂层的边缘处可能会出现应力集中, 边缘轴向应力越大, 进而导致涂层的开裂和剥落。

图 12 为不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后 TGO 层的 Raman 光谱。由图 12 可见, TGO 的 R_1 和 R_2 2 个荧光特征峰。已知无应力

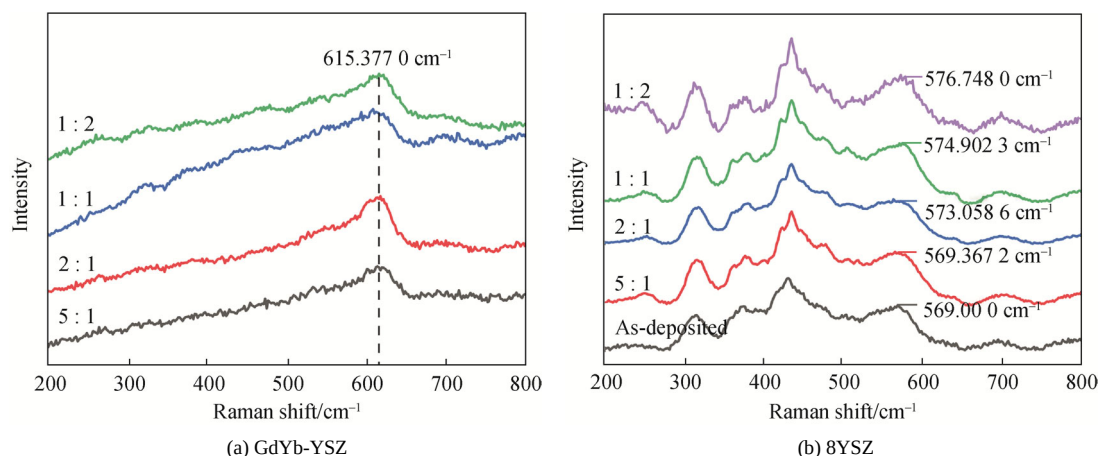


图 11 不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后的 Raman 谱

Fig. 11 Raman spectra of coatings after failure of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ceramic layer thickness ratios

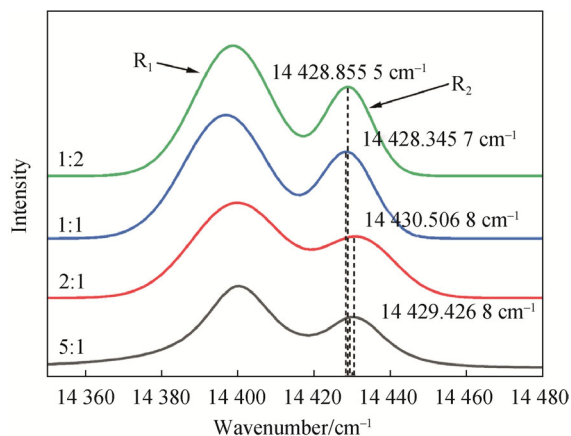


图 12 不同陶瓷层厚度比 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层失效后 4 种 TGO 层的 Raman 光谱

Fig. 12 Raman spectra of four TGO layers after failure of GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coatings with different ceramic layer thickness ratios

时, TGO 荧光光谱 R_2 峰波数为 $14\,432\text{ cm}^{-1}$ [32]。GdYb-YSZ/8YSZ 厚度比为 5:1、2:1、1:1、1:2 涂层体系内 TGO 层的 Raman 频移分别为 -2.57 、 -1.49 、 -3.65 、 -3.14 cm^{-1} 。根据式(5)计算出 TGO 层的残余应力分别为 0.51、0.29、0.72、0.62 GPa, 且均为压应力。TGO 层的压应力会导致 8YSZ/TGO 界面发生屈曲, 在波峰处产生张应力, 促使裂纹的产生。在 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在水淬-热震循环过程中, 在陶瓷层和 TGO 层内残余应力的共同作用下, 微裂纹容易在 8YSZ/TGO 界面处靠近 8YSZ 一侧形成(图 10)。随着 TGO 层的不断增长, 微裂纹进一步扩展至 TGO 层内, 严重削弱了陶瓷层和粘结层的界面结合力, 最终导致涂层剥落失效。

3 结论

1) 采用大气等离子喷涂技术制备了设计的 4 种不同陶瓷层厚度比(GdYb-YSZ:8YSZ 为 5:1、2:1、1:1、1:2)的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层。4 种涂层的 GdYb-YSZ 陶瓷顶层均是由 c-ZrO₂ 相和少量 m-ZrO₂ 组成。4 种涂层的结合强度均大于 40 MPa, 其中, GdYb-YSZ/8YSZ 厚度为 5:1 时, 涂层的平均结合强度最大。

2) 随着 GdYb-YSZ 陶瓷层的厚度减小, 8YSZ 陶瓷层的厚度增加, GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层体系的抗热震循环性能越来越好, 当 GdYb-YSZ/8YSZ 的厚度比为 1:2 时, 热障涂层在 1150 °C 的水淬-热震循环达到了 205 次, 抗热震性能最好。此外, 4 种不同陶瓷层厚度比的 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 的水淬-热震循环下都没有发生相变。

3) 不同陶瓷层厚度比的 4 种 GdYb-YSZ/8YSZ 热障涂层在 1150 °C 水淬-热震循环下的失效机理为: 在 1150 °C 的水淬-热震循环过程中, 随着 8YSZ 陶瓷层厚度的增加, 8YSZ 涂层内的残余应力越大, 微裂纹容易在 8YSZ/TGO 界面处靠近 8YSZ 一侧形成; 加上热循环过程中 TGO 形成并伴随有压应力的产生, 随着热循环次数的增加, TGO 不断增长, 涂层中的微裂纹也会进一步扩展至 TGO 内, 降低涂层的结合力, 最终导致涂层发生剥落失效。

参考文献:

- [1] CAO X Q. Development on New Thermal Barrier Coating Materials[J]. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1622–1635.
- [2] GUO L, HE W T, CHEN W B, et al. Progress on high-temperature

- protective coatings for aero-engines[J]. *Surf Sci Technol*, 2023, 1(1): 6.
- [3] LIU B, LIU Y C, ZHU C H, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(5): 833–851.
- [4] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. *Int Mater Rev*, 2013, 58(6): 315–348.
- [5] WU R T, KAWAGISHI K, HARADA H, et al. The retention of thermal barrier coating systems on single-crystal superalloys: Effects of substrate composition[J]. *Acta Mater*, 2008, 56(14): 3622–3629.
- [6] WU Y, ZHENG L, HE W T, et al. Effects of Yb³⁺ doping on phase structure, thermal conductivity and fracture toughness of (Nd_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(3): 3133–3139.
- [7] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296(5566): 280–284.
- [8] VASEN R, BAKAN E, MACK D, et al. Performance of YSZ and Gd₂Zr₂O₇/YSZ double layer thermal barrier coatings in burner rig tests[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(2): 480–490.
- [9] WEI Z Y, MENG G H, CHEN L, et al. Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(7): 985–1068.
- [10] GUO L, GUO H B, GONG S K, et al. Improvement on the phase stability, mechanical properties and thermal insulation of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ by Gd₂O₃ and Yb₂O₃ co-doping[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(8): 9009–9015.
- [11] GUO L, LI M Z, YE F X. Phase stability and thermal conductivity of RE₂O₃ (RE=La, Nd, Gd, Yb) and Yb₂O₃ Co-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(6): 7360–7365.
- [12] BOBZIN K, ZHAO L D, MEHMET Ö, et al. A highly porous thermal barrier coating based on Gd₂O₃-Yb₂O₃ Co-doped YSZ[J]. *Surf Coat Technol*, 2019, 366: 349–354.
- [13] ZHANG Y H, SUN Y N, TAN X, et al. High temperature stability and sintering resistance of Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (GYYZO) coating[J]. *Surf Coat Technol*, 2023, 459: 129405.
- [14] 李嘉, 谢铮, 何箫, 等. Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 热障涂层材料的热物理性能[J]. *表面技术*, 2015, 44(09): 18–22.
- LI Jia, XIE Zheng, HE Jing, et al. *Surface Technology*, 2015, 44(09): 18–22.
- [15] JARLIGO M O, MACK D E, VASSEN R, et al. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings[J]. *J Therm Spray Technol*, 2009, 18(2): 187–193.
- [16] CHEN S H, XIANG J Y, HUANG J H, et al. Microstructures and properties of double-ceramic-layer thermal barrier coatings of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇/8YSZ made by atmospheric plasma spraying[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 340: 173–181.
- [17] CHENG B, WEI Z Y, CHEN L, et al. Prolong the durability of La₂Zr₂O₇/YSZ TBCs by decreasing the cracking driving force in ceramic coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(16): 5482–5488.
- [18] WEI Q L, GUO H B, GONG S K, et al. Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5736–5739.
- [19] XIANG Y, YAN K, YU H Y, et al. Comparative investigation on the hot corrosion failure of YSZ and GdYb-YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings under Na₂SO₄+V₂O₅ molten salts[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 18678–18688.
- [20] SHI T J, BAI B T, PENG H R, et al. Improved thermal shock resistance of GYYZO-YSZ double ceramic layer TBCs induced by induction plasma spheroidization[J]. *Surf Coat Technol*, 2024, 477: 130372.
- [21] CHEN Z, CUI X F, WANG X, et al. Novel high-entropy (La_{0.35}Gd_{0.35}Y_{0.35}Sm_{0.35}Yb_{0.6})Zr₂O₇ thermal barrier coatings: Thermal cycling performance and failure behavior[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(24): 54716–54727.
- [22] WANG Y H, XU Y Y, CHEN M D, et al. Phase stability, thermophysical properties, thermal cycling, and CMAS resistance of 16Ce₄YbSZ coating[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1010: 177538.
- [23] ZHAO K R, HUANG W Z, DENG P H, et al. Mechanical properties, thermal shock resistance and stress evolution of plasma-sprayed 56 wt% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ thick thermal barrier coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2024, 494: 131352.
- [24] XUE Z L, ZHOU L, SHI M C, et al. Preparation and sintering behavior of GdYb-YSZ nanostructured thermal barrier coating[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 26: 7237–7247.
- [25] MILLER R A, SMIALEK J L, GARLICK R G. Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia yttria[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 3: 241–253.
- [26] KIM D J, SHIN I H, KOO J M, et al. Failure mechanisms of coin-type plasma-sprayed thermal barrier coatings with thermal fatigue[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 205: S451–S458.
- [27] MAO W G, CHEN Q, DAI C Y, et al. Effects of piezo-spectroscopic coefficients of 8wt.% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ on residual stress measurement of thermal barrier coatings by Raman spectroscopy[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 204(21/22): 3573–3577.
- [28] TANAKA M, HASEGAWA M, DERICIOGLU A F, et al. Measurement of residual stress in air plasma-sprayed Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coating system using micro-Raman spectroscopy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 419(1/2): 262–268.
- [29] LEE G, ATKINSON A, SELÇUK A. Development of residual stress and damage in thermal barrier coatings[J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 201(7): 3931–3936.
- [30] SELÇUK A, ATKINSON A. Analysis of the Cr³⁺ luminescence spectra from thermally grown oxide in thermal barrier coatings[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 335(1/2): 147–156.
- [31] 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]. *Surf Coat Technol*, 2008, 202(9): 1628–1635.
- [32] YAO Y M, CAI J, GAO J, et al. Thermal cycling behavior and stress distribution in TGO layer of MCrAlYX-type coatings via high-current pulsed electron beam modification[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 605: 154674.

Thermal Shock Cycling Behavior and Failure Mechanism of GdYb-YSZ/8YSZ Double Ceramic Layer Thermal Barrier Coatings with Different Thickness Ratios

MEI Jiao¹, XUE Zhaolu¹, ZHENG Yue¹, YU Haiyuan², LIU Guanghua³, GONG Xiufang⁴,
SUN Jian³, ZHANG Zhenya¹, ZHANG Shihong¹

(1. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China; 2. Beijing Beiyi Functional Materials Co., Ltd., Beijing 100192, China;
3. China United Gas Turbine Technology Co., Ltd., Beijing 100015, China;
4. Dongfang Electric Corporation Dongfang Turbine Co., LTD, Deyang 618000, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction With the development of aero-engine towards large thrust, high thrust-to-weight ratio, high thermal efficiency, low fuel consumption and long life, the turbine inlet temperature is bound to continuously increase. Thermal barrier coating (TBC) with high thermal insulation and long life becomes popular. Multi-rare-earth doped zirconia (especially Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃ co-doped ZrO₂, GdYb-YSZ) as one of the most potential candidate materials for ultra-high temperature TBCs has a better high-temperature phase stability and a lower thermal conductivity rather than YSZ. It is easy to generate thermal stress during thermal cycling due to GdYb-YSZ with a low fracture toughness, resulting in a poor thermal cycling performance of GdYb-YSZ/NiCrAlY TBC. The design of double ceramic layer (DCL) TBC can alleviate the thermal stress mismatch and effectively solve this problem. In the DLC TBCs system, the thickness ratio between ceramic layers can seriously affect the thermal insulation effect and thermal cycle life of the coating. However, little work on the effect of thickness ratio of GdYb-YSZ/8YSZ ceramic layers on the mechanical properties and thermal cycle life of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs system has been reported yet.

In this paper, four kinds of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs systems with different ceramic layer thickness ratios were prepared. The microstructure, mechanical properties and water quenching-thermal shock cycle properties of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs systems with different ceramic layers thickness ratios were investigated. The failure behavior and failure mechanism of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs at 1150 °C were also discussed.

Methods GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs systems with different ceramic layer thickness ratios (*i.e.*, GdYb-YSZ:8YSZ=5:1, 2:1, 1:1, and 1:2) were prepared with GH4169 nickel-based superalloy as a matrix, NiCoCrAlY as a bond coating, 8YSZ as the first ceramic layer, and GdYb-YSZ as the second ceramic layer., and then four TBC systems on the surface of GH4169 nickel-based superalloy were prepared by a model UniCoatProTM atmospheric plasma spraying system (Oerlikon Metco Inc., USA). Subsequently, the microstructure and phase composition of four kinds of GdYb-YSZ/8YSZ DLC TBCs systems were characterized. The bonding strength and water quenching-thermal shock cycle behavior at 1150 °C were tested, and the failure mechanism was analyzed. To analyze the water quenching-thermal shock cycle behavior at 1150 °C, the coated sample was kept in a high-temperature furnace at 1150 °C for 5 min and then quickly cooled in distilled water to room temperature. After drying, the sample surface was recorded as a cycle experiment. Repeating the steps above until the cracking or peeling area of the coating surface of greater than 5% was considered as the TBC failure.

Results and discussion Most of the GdYb-YSZ and 8YSZ spraying powders were melted in a high-temperature plasma flame flow, and interacted with the matrix to form the smooth structures *via* high speed jetting. A small number of unmelted and partially melted particles can form a rough microstructure during deposition, accompanied by micro-cracks and pores. The interfaces of each layer are closely bonded and clearly demarcated in GdYb-YSZ/8YSZ/NiCoCrAlY/substrate TBC system. The average bonding strength of the four GdYb-YSZ/8YSZ thermal barrier coating systems all is greater than 40 MPa. The macro-image of fracture after tensile test shows that most of the fracture occurs at the interface between 8YSZ and NiCoCrAlY. The average porosity of GdYb-YSZ/8YSZ TBC systems with different ceramic layer thickness ratios (*i.e.*, 5:1, 2:1, 1:1, and 1:2) calculated by a software named Image J is 3.39%, 2.65%, 4.0%, and 2.64%, respectively. The GdYb-YSZ ceramic layer is composed of 98% (mole fraction) c-ZrO₂ phase and 2% m-ZrO₂ phase, which is basically the same as the phase composition in the spraying powder.

Four kinds of TBCs with different thickness ratios are intact after 80 quenching-thermal shock cycles at 1150 °C. GdYb-YSZ/8YSZ TBC systems with four ceramic layer thickness ratios (5:1, 2:1, 1:1, and 1:2) begin to peel off at the edge of the coating after 85, 165, 120, and 195 water quenching-thermal shock cycles, respectively. The water quench-thermal shock cycle resistance of the GdYb-YSZ/8YSZ TBC system becomes better as the thickness of the GdYb-YSZ ceramic layer decreases and the thickness of the 8YSZ ceramic layer increases at a constant total thickness of the ceramic layer. The GdYb-YSZ/8YSZ TBC systems with different ceramic layer thickness ratios (*i.e.*, 5:1, 2:1, 1:1, and 1:2) have a quenching-thermal shock cycle life of 125, 195, 200, and 205 times at 1150 °C, respectively. The GdYb-YSZ/8YSZ TBC systems with different ceramic layer thickness ratios are mainly characterized *via* the peeling of ceramic layer during the water-quenching-thermal shock cycle at 1150 °C. The thermal stress is one of the main factors leading to the failure of TBCs. The residual stress of 8YSZ ceramic layer with different layer thickness ratios of 5:1, 2:1, 1:1 and 1:2 is 0.01, 0.08, 0.12 GPa and 0.15 GPa, respectively, after the water quenching-thermal shock cycle failure at 1150 °C. The stress increases gradually with the increase of the thickness of the ceramic interlayer 8YSZ. The residual stress (*i.e.*,

compressive stress) in the TGO layer in the coating system with different layer thickness ratios is 0.51, 0.29, 0.72 GPa and 0.62 GPa, respectively. The compressive stress of the TGO layer will cause the 8YSZ/TGO interface to buckle, and the tensile stress will be generated at the crest of the wave, thus promoting the generation of cracks. In the process of water quenching-thermal shock cycle of GdYb-YSZ/8YSZ TBCs, some micro-cracks are easy to form on one side of the 8YSZ ceramic layer near the 8YSZ/TGO interface under the combined action of residual stress in the ceramic layer and TGO layer. The microcracks can further spread into TGO layer as the TGO layer increases, seriously weakening the interface bonding force between ceramic layer and adhesive layer, and finally leading to the failure of coating spalling.

Conclusions GdYb-YSZ/8YSZ double ceramic layer thermal barrier coatings (*i.e.*, DCL TBC) with different layer thickness ratios (*i.e.*, GdYb-YSZ/8YSZ = 5:1, 2:1, 1:1, and 1:2) were prepared by an atmospheric plasma spraying technology. GdYb-YSZ ceramic top coated with four coatings were composed of c-ZrO₂ phase and a small amount of m-ZrO₂. The bonding strength of the four coatings was greater than 40 MPa, and the average bonding strength of the coatings was the maximum when the thickness of GdYb-YSZ/8YSZ was 5:1. The thermal shock cycle resistance of GdYb-YSZ/8YSZ TBC system became better as the thickness of the GdYb-YSZ ceramic coat decreased and the thickness of the 8YSZ ceramic coat increased. At the thickness ratio of GdYb-YSZ/8YSZ of 1:2, the water quenching-thermal shock of the TBC was up to 205 cycles at 1150 °C, having the optimum thermal shock resistance. In addition, GdYb-YSZ/8YSZ TBCs with different ceramic layer thickness ratios did not undergo a phase transformation under the water-quenching-thermal shock cycle at 1150 °C. The failure mechanism of GdYb-YSZ/8YSZ TBCs with different ceramic layer thickness ratios under the quench-thermal shock cycle at 1150 °C was as follows, *i.e.*, in the process of water quenching-thermal shock cycle at 1150 °C, the residual stress in 8YSZ coating increased with the increase of the thickness of 8YSZ ceramic layer, and micro-cracks were easy to form on one side of 8YSZ ceramic layer at near 8YSZ/TGO interface. In addition, the formation of TGO in the process of thermal cycling was accompanied by the generation of compressive stress. TGO further increased, and the micro-cracks in the coating expanded into TGO with the increase of the number of thermal cycles, reducing the binding force of the coating, and eventually causing the coating to flake and fail.

Keywords thermal barrier coating; atmospheric plasma spraying technology; gadolinium oxide-ytterbium oxide-yttrium oxide co-doped zirconia; thermal cycle failure mechanism