

# Eu<sup>3+</sup>掺杂对 YSZ 热障涂层隔热性能与涂层界面断裂韧性的影响研究

刘延宽, 许 婧, 李 尧, 王志平

(中国民航大学 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

**摘 要:** 使用大气等离子喷涂法制备传统 YSZ 涂层与 2mol%Eu<sup>3+</sup>掺杂 YSZ 涂层。使用扫描电镜观察并测量 2 种涂层的微观形貌与孔隙率。采用闪光导热仪分别测量 2 种涂层在 100~1100 °C 范围内的热导率。采用氧化循环试验箱分别对 YSZ 涂层与 YSZ:Eu 涂层进行 30 次、50 次的氧化循环处理并计算 2 种涂层未处理试样与氧化循环试样的界面断裂韧性, 氧化循环试验环境温度为 1100 °C。结果表明, 在相同温度下, YSZ:Eu 涂层热导率低于 YSZ 涂层热导率, 说明 2mol%Eu<sup>3+</sup>掺杂可有效降低 YSZ 热障涂层的热导率; YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层的界面断裂韧性均随氧化循环次数的增加而下降, TGO 厚度随氧化循环次数的增加而增大; 相同热处理条件下 YSZ:Eu 涂层界面断裂韧性大于 YSZ 涂层, TGO 厚度更小, 说明 2mol%Eu<sup>3+</sup>掺杂抑制了 TGO 的生长, 提高了涂层界面性能。

**关键词:** 热障涂层; Eu<sup>3+</sup>掺杂; 热导率; 氧化循环; 断裂韧性

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1699-07

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 作为起隔热与保护作用的陶瓷涂层被广泛应用于先进汽轮机系统、飞机发动机核心部件等热端部件<sup>[1-3]</sup>。它在使基体材料免受热腐蚀和高温氧化的同时, 可以提高热端部件的热效率, 是实现发动机大推力、高效率、长寿命的关键技术<sup>[4, 5]</sup>。一个典型的 TBCs 系统由 3 个部分组成: (1) Ni 基高温合金基体; (2) 由 MCrAlY (M 为 Ni, Co 等元素) 组成的金属粘接层; (3) 用于热保护的氧化钇稳定的氧化锆 (yttria stabilized zirconia, YSZ) 陶瓷面层。

随着民用航空领域的快速发展、飞机数量的大幅度增加及大飞机的研制, 国际航空产业正处于大转移的历史机遇和挑战之中, 开展航空发动机热障涂层状态监控、涂层寿命预测对航空产业持续健康的发展会起到重要作用, 同时蕴含着巨大的经济效益和社会效益。解决这一问题的主要方法是对涂层进行无损检测, 目前针对热障涂层的无损检测方法主要有涡流法、红外热成像法、超声法、激光拉曼法和稀土光致发光法等<sup>[3, 6]</sup>。各种无损检测方法中, 稀土光致发光法为非接触的, 受发动机中焰流、污染物等影响较小, 并且稳定性好, 是近年来热点研究的一项无损检测方法<sup>[7, 8]</sup>。

近年来, 将稀土元素三价离子的荧光效应应用于传统 YSZ 涂层的状态监控与寿命预测的方法得到了广泛的应用<sup>[9-11]</sup>。稀土光致发光法的无损检测主要依靠它的 2 种效应, 一种是稀土荧光寿命的温度效应 (弛豫时间), 另外一种为稀土荧光的强度效应<sup>[12, 13]</sup>。早期的工作证明了可通过电子束物理气相沉积法 (EB-PVD) 进行 Eu 元素或 Dy 元素掺杂 YSZ 热障涂层的制备<sup>[14, 15]</sup>。Feist 等<sup>[16]</sup>采用大气等离子喷涂法 (APS) 制备的稀土掺杂热障涂层, 由于在热喷涂过程中粉末经历了一次高温烧结反应, 有效提高了镧系三价离子的离子活性, 在涂层中产生更多的发光中心, 其光致发光效应产生的光信号寿命更长、强度更高, 有利于进行准确的信号采集, 同时由于 APS 法制备的热障涂层结合强度高于 EB-PVD 法制备的涂层, 因此其被广泛应用于航空发动机等热部件。L. Pin 等<sup>[17]</sup>利用 Sm<sup>3+</sup>的荧光寿命描述了热障涂层的温度, 在涂层厚度最大为 50 μm 的情况下, 精确地测量了 400~700 °C 之间的温度。Yang 等<sup>[18]</sup>通过 APS 法分别制备了 YSZ:Eu 和 YSZ:Dy 涂层, 发现通过记录光致发光的弛豫时间, 2 种涂层均可获得涂层内部的温度梯度, 有效温度范围分别为 400~800 °C 和 500~900 °C, 最大

收稿日期: 2020-04-17

基金项目: 民航局重大专项 (MHRD20130104); 天津市自然科学基金 (18JCQNJC05400); 中央高校基本科研业务费项目中国民航大学专项 (3122018D032)

作者简介: 刘延宽, 男, 1988 年生, 博士生, 助理研究员, 中国民航大学, 天津 300300, 电话: 022-24092114, E-mail: liuyankuan314@163.com

涂层厚度可达到 300  $\mu\text{m}$ 。Eldridge 等<sup>[19]</sup>通过实验证实了利用光致发光发射峰强度检测涂层内部缺陷(孔隙、裂纹、分层等)的可行性。这种方法主要通过光致发光信号强度的变化来确定涂层内部缺陷的位置和大小,绘制内部缺陷的轮廓尺寸。

综上所述,国内外对于稀土掺杂热障涂层的研究集中于利用其荧光效应对涂层进行实时测温、状态监控与无损检测,针对稀土元素掺杂对热障涂层本征性能的影响研究较少。本实验通过使用大气等离子喷涂法(APS)制备传统 YSZ 涂层与  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂 YSZ 涂层(YSZ:Eu 涂层),研究  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂对 YSZ 热障涂层隔热性能的影响,并通过测试计算 2 种涂层的界面断裂韧性,建立  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂对涂层导热率与界面断裂韧性之间的变化关系,有助于为稀土掺杂热障涂层在航空发动机关键部件的应用提供理论基础与使用依据。

## 1 实验

### 1.1 试验材料

本试验基体材料为直径 25.4 mm、厚度 6 mm 的哈氏合金,选取 CoCrAlY 粉末进行试样金属粘结层的制备,选取纯 YSZ 粉末( $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量 10mol%)与  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的 YSZ:Eu 粉末(8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ +2mol%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )作为原始材料进行热障涂层陶瓷面层的制备。

### 1.2 试样的制备与表征

喷涂设备选用美国 Praxair 公司生产的 3710 型大气等离子喷涂控制系统。为了保证喷涂过程的稳定性,选用美国 ABB 公司生产的 2400M 型六轴自动机械手进行喷涂过程的控制。制备 2 种不同类型的热障涂层试样,分别为 YSZ:Eu 涂层和传统 YSZ 涂层。2 种试样的金属粘接层均喷涂为厚度 100  $\mu\text{m}$  的 CoCrAlY。A 型试样陶瓷层使用 YSZ:Eu 粉末进行喷涂制备;B 型试样陶瓷面层使用纯 YSZ 粉末进行喷涂制备。2 种试样陶瓷面层厚度均为 160  $\mu\text{m}$ ,其结构如图 1 所示。

采用德国 Zeiss 公司生产的 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察所制备的 2 种涂层的致密度并通过日本 Olympus 公司生产的 OLYCIA LEXT 材

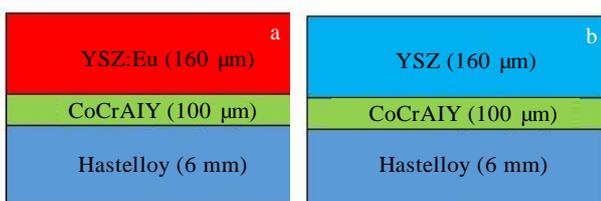


图 1 YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层试样结构

Fig. 1 YSZ:Eu coating (a) and YSZ coating (b) specimens

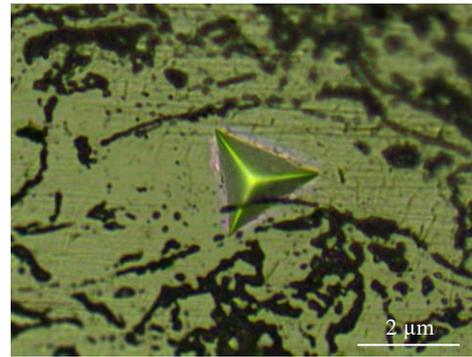


图 2 纳米压痕显微形貌

Fig. 2 Berkovich nano-indentation imprint

料分析软件测量其孔隙率。涂层金属粘结层与陶瓷面层的硬度和杨氏模量由配备 Berkovich 纳米压头的 CSM 纳米压痕测试仪进行测量,压痕显微形貌如图 2 所示。

### 1.3 涂层隔热性能的测试与计算

涂层的隔热性能采用热导率作为衡量参数,采用美国 TA 公司生产的 DXF-900 型闪光导热仪对以上 2 种涂层试样进行热导率测试,测试参照 ASTM E1461-01 和 GJB 120.1-91 两部标准。本试验设置从 100  $^{\circ}\text{C}$  开始,每间隔 100  $^{\circ}\text{C}$  为 1 个测试点,直到 1100  $^{\circ}\text{C}$ 。每 1 测试温度进行 3 次脉冲(激光脉冲宽度为 0.5 ms)打点测试,取 3 次平均值作为最终的热导率测试值。

### 1.4 试样的热处理

将所制备的试样分为 3 组,每组均包含 YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层,将其中 2 组试样放置于 CARBOLITE-BLF16/3 型高温氧化循环试验箱中分别进行 30 次、50 次的氧化循环处理,热处理温度为 1100  $^{\circ}\text{C}$ ,氧化循环过程为升温(10 min)+保温(60 min)+降温(10 min)。另一组试样作为未处理的原始试样供参考比对。

### 1.5 涂层界面断裂韧性的测试与计算

断裂韧性是指材料防止裂纹扩展断裂的能力,是材料抵抗脆性断裂的韧性参数,是衡量材料韧性的重要指标,它的大小只跟材料自身及其加工工艺有关。通常韧性材料内部裂纹的扩展有限,具有比较大的断裂韧性值,而脆性材料的断裂韧性值就相对较小。

当材料中存在的裂纹尺寸一定时,材料本身的断裂韧性越大,材料内部裂纹向四周扩展需要提供的应力就会越大;当外加应力一定时,材料断裂韧性越大,材料内部裂纹向四周扩展时的临界尺寸就越大<sup>[19, 20]</sup>。

对于双层材料热障涂层系统, D. Chicot 等<sup>[21]</sup>基于混合规则提出了一种定量测量界面的表观韧性的模

型。结果表明,界面的断裂韧性 ( $K_{ca}$ ) 可以通过公式 (1) 计算:

$$K_{ca} = 0.015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_1^{1/2} \quad (1)$$

式中:  $P_c$  是在陶瓷面层和金属粘结层之间的界面处使用维氏硬度压头施加的临界载荷 (N);  $a_c$  是临界裂纹尺寸 (m), 对应于引起界面出现开裂的载荷 ( $P_c$ ) 所对应的裂缝尺寸。 $\left(\frac{E}{H}\right)_1^{1/2}$  与金属粘接层和陶瓷面层之间的界面相关, 其值由公式 (2) 给出, 下标 BC 和 TC 分别代表金属粘结层和陶瓷面层,  $E$  与  $H$  分别对应为杨氏模量和硬度。

$$\left(\frac{E}{H}\right)_1^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{BC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{BC}}{H_{TC}}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{TC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{TC}}{H_{BC}}\right)^{1/2}} \quad (2)$$

由公式 (1) 可知, 测量界面断裂韧性  $K_{ca}$  的值, 关键在于确定诱发临界尺寸  $a_c$  的裂纹长度及所需的临界载荷  $P_c$ 。

因此为确定这 2 个值, 首先使用美国 INSTRON 公司生产的 TUKON 2500-6 型全自动显微硬度计在界面处打压一系列载荷不同的压痕, 所施加载荷可分别为 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 g。在每个载荷值下打压 4~5 个压痕, 再通过扫描电镜 (SEM) 测量压痕和裂纹的尺寸。载荷  $P$  产生具有对角线长度为  $2b$  的菱形压痕印记, 并且当  $P$  大于  $P_c$  时, 产生长度为  $a$  ( $a > a_c$ ) 的裂纹, 当  $P$  小于  $P_c$  时, 不产生裂纹, 如图 3 所示。

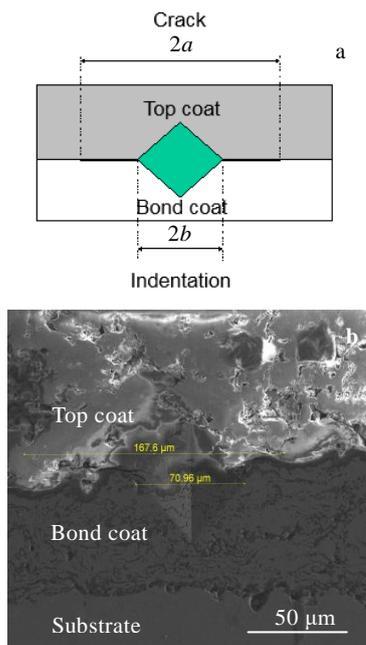


图 3 界面压痕和裂纹示意图

Fig. 3 Schematic of interface indentations (a) and cracks (b)

最后通过绘制 2 条直线来确定  $K_{ca}$  的值, 即由  $\ln b - \ln P$  (主曲线 master curve) 和  $\ln a - \ln P$  (裂纹曲线), 通过计算 2 条曲线的交点可得出临界载荷  $P_c$  和临界裂纹尺寸  $a_c$  的值。此处使用对数函数作为表征方法是为了获得线性相关的直线, 便于获得交点坐标和  $P_c$ 、 $a_c$  值的计算<sup>[22]</sup>。

将获得的  $P_c$ 、 $a_c$  值代入公式 (2) 可确定  $\left(\frac{E}{H}\right)_1^{1/2}$  的值, 再将公式 (2) 代入公式 (1) 可以计算得到涂层的界面断裂韧性  $K_{ca}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的微观形貌分析与表征

图 4 所示为通过扫描电镜观察到的未处理的 YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层的截面形貌。采用 OLYCIA LEXT 软件系统对 2 种涂层的孔隙率进行测试, 2 种涂层的孔隙率基本一致, 测量结果分别为  $(8.41 \pm 1.16)\%$ 、 $(8.37 \pm 1.21)\%$ , 由此可知, 2mol% Eu<sup>3+</sup> 掺杂对 YSZ 涂层的致密度未造成影响; 通过纳米压痕法测量 2 种涂层的维氏硬度与杨氏模量, 结果说明 Eu<sup>3+</sup> 掺杂对 YSZ 涂层力学性能未造成影响, 2 种涂层试样其维氏硬度和杨氏模量值基本保持一致, 如表 1 所示。

热障涂层中孔隙的数量, 孔隙的形状和分布对涂层的热导率有很大的影响。孔隙的存在会降低陶瓷材料致密度, 同时降低涂层的热导率<sup>[23-25]</sup>, 由本小节可知,

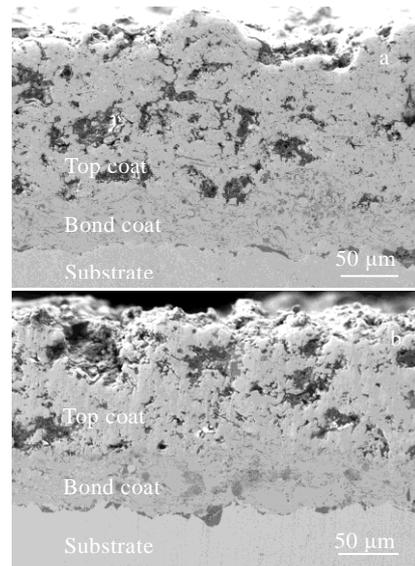


图 4 YSZ:Eu 和 YSZ 涂层的微观形貌

Fig. 4 Micro morphologies of YSZ:Eu coating (a) and YSZ coating (b)

表 1 2 种涂层试样孔隙率、维氏硬度与杨氏模量值

Table 1 Porosity ratio, Vickers hardness and Young's modulus of the two types of coating specimens

Specimen	Porosity/%	Hardness, HV/ × 10 MPa	Modulus/GPa
YSZ:Eu	8.41 ± 1.16	437 ± 93	74 ± 3
YSZ	8.37 ± 1.21	432 ± 77	74 ± 4

所制备的 YSZ:Eu 和 YSZ 2 种涂层的孔隙率基本一致, 且通过图 4 观察可知, 2 种涂层孔隙的形状及分布也基本一致。说明  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂对涂层的孔隙率影响不明显。

## 2.2 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂对涂层隔热性能的影响

通过章节 1.3 中所述试验方法, 获得 100~1100 °C 范围内 YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层的热导率, 2 种涂层的热导率变化趋势如图 5 所示。

结果表明, 在 100~1100 °C 范围内, 对于所有类型的涂层, 热导率均随温度的升高而降低。当温度从 100 °C 升高到 1100 °C 时, 2 种涂层的热导率均降低 10% 以上。在相同温度下, 涂层的热导率由于  $\text{Eu}^{3+}$  的加入而降低 (YSZ:Eu 涂层热导率低于 YSZ 涂层热导率)。当温度达到 1100 °C 时, YSZ 涂层的热导率为 0.92306 W/(m·K), 而 YSZ:Eu 涂层的热导率为 0.79314 W/(m·K), 降低了近 15%。这是因为理论上大质量离子是声子弥散的更有效来源<sup>[26]</sup>, 将三价镧系离子 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 引入到氧化锆中, 其质量几乎是锆离子 ( $\text{Zr}^{4+}$ ) 的 2 倍, 并且离子半径更大, 势必会降低涂层的热导率。

此外, 由图 5 可以看出, 2 种涂层的热导率下降趋势随温度的升高而趋于平缓。这是由于在温度未达到热辐射占主导的光子热传导条件时 (1200 °C 以上), 声子热传导仍然是以上 2 种涂层在热导率测试中的主

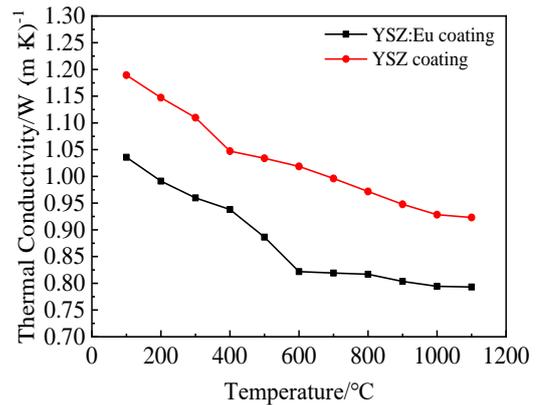


图 5 2 种涂层的热导率随温度变化曲线

Fig. 5 Curves of thermal conductivity vs temperature of the two coating specimens

要传热方式, 固态  $\text{ZrO}_2$  陶瓷材料的热传导主要是由晶格之间的非共振相互作用引起的声子传导, 其热导率随温度的升高而缓慢降低, 温度越高, 下降速率越慢<sup>[27, 28]</sup>。

结合 2.1 节中的结论可知, 在 100~1100 °C 范围内, 2mol%  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂可有效降低 YSZ 热障涂层的热导率, 提高其隔热性能, 这可以有效提高涂层的抗热震性能。

## 2.3 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂对涂层界面断裂韧性的影响

通过 1.5 节所述试验方法, 运用 Origin 软件线性拟合, 可首先获得 YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层在 1100 °C 氧化循环作用下的临界载荷-临界裂纹曲线 ( $\ln b - \ln P$  和  $\ln a - \ln P$ ), 如图 6 所示。

通过以上得出的所有氧化循环条件下 (包含未处理试样) 的直线方程与主曲线方程 (master curve) 的交点, 可获得涂层金属粘结层与陶瓷面层界面处的临

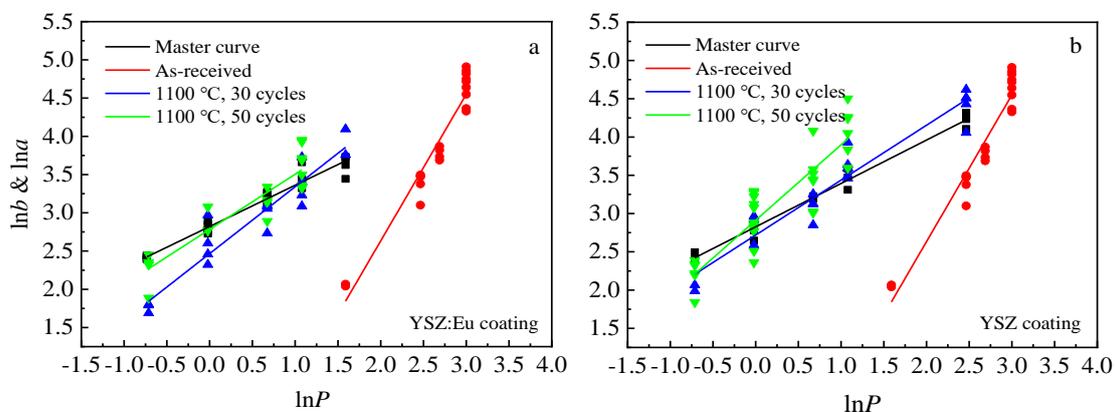


图 6 2 种涂层在 1100 °C 氧化循环作用下的临界裂纹-临界载荷曲线

Fig. 6 Interfacial cracking-critical loads curves of thermal barriers coatings under condition of 1100 °C oxidation cycle: (a) YSZ:Eu coating and (b) YSZ coating

界载荷 ( $P_c$ ) 与临界裂纹长度 ( $a_c$ ) 值, 再结合公式 (1) 与公式 (2) 可计算得出 YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层在不同氧化循环条件下的涂层界面断裂韧性, 如表 2 所示。

图 7 为 2 种涂层界面断裂韧性随氧化循环次数的变化趋势。结合表 2 及图 7 可知, YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层在 1100 °C 氧化循环作用下, 其界面断裂韧性值均随氧化循环次数的增加而下降, 这与前期研究一致<sup>[22, 29]</sup>。同时, 通过对比 YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层在相同氧化循环条件下的断裂韧性值发现, 2 种涂层在未经任何热处理的初始条件下其断裂韧性, YSZ:Eu 的为(1.86±0.07) MPa m<sup>1/2</sup>, YSZ 为(1.87±0.03) MPa m<sup>1/2</sup> 基本一致, 这说明稀土 Eu 元素的掺杂并未对涂层的界面断裂韧性产生影响, 但是在氧化循环处理 30 次、

表 2 涂层在 1100 °C 氧化循环作用下临界载荷  $P_c$ 、临界裂纹长度  $a_c$ 、界面断裂韧性  $K_{ca}$  值

Table 2 Critical load  $P_c$ , critical crack size  $a_c$ , and interfacial fracture toughness  $K_{ca}$  of coatings specimens under various oxidation cycles at 1100 °C

Cycles	$P_c/N$	$a_c/\mu m$	$K_{ca}/MPa m^{1/2}$
YSZ:Eu-as received	24.37	90.02	1.86±0.07
YSZ-as received	19.71	91.19	1.87±0.03
YSZ:Eu-30 cycles	2.88	29.73	1.17±0.11
YSZ-30 cycles	2.04	25.28	1.06±0.07
YSZ:Eu-50 cycles	1.23	18.73	0.99±0.15
YSZ-50 cycles	0.81	15.03	0.93±0.17

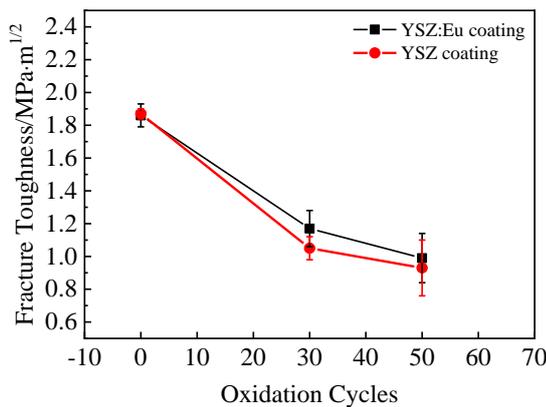


图 7 1100 °C 条件下 YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层界面断裂韧性随氧化循环次数的变化趋势

Fig. 7 Evolution of the interfacial fracture toughness as a function of the oxidation cycles at 1100 °C for YSZ:Eu and YSZ coatings

50 次的条件下, YSZ:Eu 涂层的断裂韧性均大于 YSZ 涂层的断裂韧性: 氧化循环 30 次情况下, YSZ:Eu 涂层断裂韧性为(1.17±0.11) MPa m<sup>1/2</sup>, YSZ 涂层断裂韧性为(1.06±0.07) MPa m<sup>1/2</sup>; 氧化循环 50 次情况下, YSZ:Eu 涂层断裂韧性为(0.99±0.15) MPa m<sup>1/2</sup>, YSZ 涂层断裂韧性为(0.93±0.17) MPa m<sup>1/2</sup>。

图 8 所示为 1100 °C 氧化循环作用下 2 种涂层经历 30 次氧化循环处理后的热生长氧化物 TGO 形貌, 可知 YSZ:Eu 涂层与 YSZ 涂层在经历 30 次氧化循环处理后在金属粘结层与陶瓷面层界面处均生成一层连续的 TGO, 但 2 种涂层的 TGO 在厚度上存在差异, YSZ:Eu 涂层 TGO 厚度小于 YSZ 涂层的 TGO 厚度; 图 9 所示为 2 种涂层 TGO 厚度随氧化循环次数的变化趋势, 在相同的处理条件下, YSZ:Eu 涂层 TGO 厚度均小于 YSZ 涂层 TGO 厚度: 氧化循环 30 次情况下, YSZ:Eu 涂层 TGO 厚度为(4.5±0.6) μm, YSZ 涂层厚度为(5.3±0.8) μm; 氧化循环 50 次情况下, YSZ:Eu 涂层 TGO 厚度为(5.3±0.9) μm, YSZ 涂层 TGO 厚度为(5.8±0.6) μm。这是因为由于 Eu<sup>3+</sup>掺杂降低了 YSZ 涂层的热导率, 从而提高了涂层的隔热性能 (2.2 节结论), 抑制了 TGO 的生长, 少量的 Eu<sup>3+</sup>掺杂 (2mol%) 改善了涂层的界面性能, 抑制了氧化循环作用后涂层界面断裂韧性的下降趋势。

此外, 通过图 9 的 TGO 厚度的变化趋势可以看出, YSZ:Eu 涂层和 YSZ 涂层的 TGO 厚度均随氧化循环次

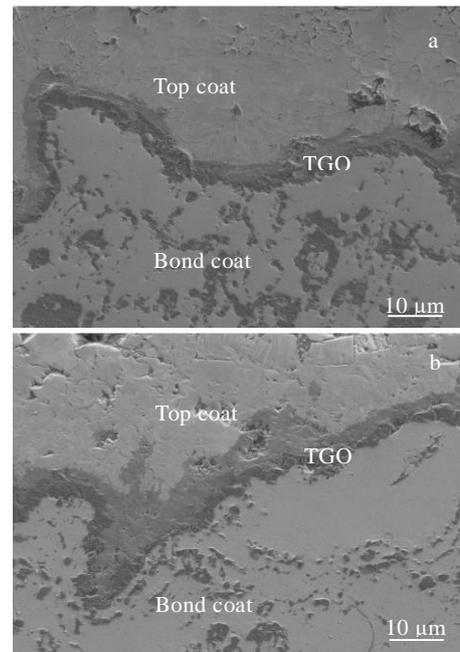


图 8 1100 °C 和 30 次氧化循环作用下 2 种涂层 TGO 微观形貌  
Fig. 8 TGO morphologies of YSZ:Eu coating (a) and YSZ coating (b) under condition of 1100 °C and 30 oxidation cycles

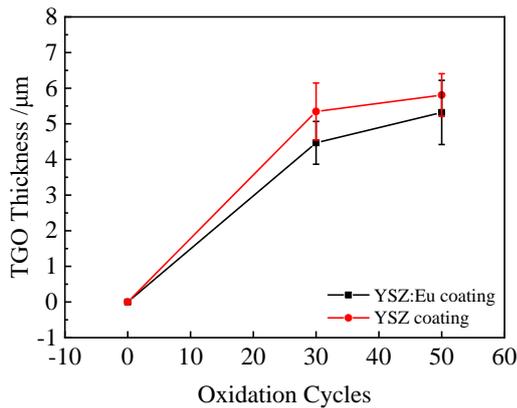


图9 1100 °C条件下YSZ:Eu和YSZ涂层TGO厚度随氧化循环次数的变化趋势

Fig. 9 Evolution of the TGO thickness as a function of oxidation cycles at 1100 °C for YSZ:Eu and YSZ coatings

数的增加而增大,这种变化是与涂层的界面断裂韧性值相对应的,即涂层TGO厚度越大,断裂韧性值越小。

### 3 结 论

1) 使用大气等离子喷涂法在相同工艺参数条件下制备的YSZ:Eu涂层和YSZ涂层微观形貌、孔隙率、硬度、杨氏模量等具有一致性。

2) 在100~1100 °C范围内,YSZ:Eu涂层和YSZ涂层热导率均随温度的升高而降低。

3) 在相同温度下,YSZ:Eu涂层热导率低于YSZ涂层热导率,说明2mol%Eu<sup>3+</sup>掺杂可有效降低YSZ热障涂层的热导率,提高其隔热性能。

4) 在1100 °C氧化循环作用下,YSZ:Eu涂层与YSZ涂层的界面断裂韧性均随氧化循环次数的增加而下降,TGO厚度随氧化循环次数的增加而增大。

5) 未经处理的YSZ:Eu涂层与YSZ涂层界面断裂韧性值基本相同,分别为(1.86±0.07) MPa m<sup>1/2</sup>和(1.87±0.03) MPa m<sup>1/2</sup>;但由于2mol%Eu<sup>3+</sup>掺杂降低了YSZ涂层的热导率,从而提高了涂层的隔热性能,抑制了TGO的生长,在相同氧化循环处理条件下,YSZ:Eu涂层界面断裂韧性值高于传统YSZ涂层的界面断裂韧性。

6) 由此可知,Eu<sup>3+</sup>的加入有助于提高YSZ涂层的隔热性能,抑制TGO的生长,在高温环境作用下提高涂层界面断裂韧性,Eu<sup>3+</sup>作为一种优良的标记元素,未来可通过其发射的荧光信号变化判断热障涂层的热历史及对涂层进行实时测温等工作,对于提高热障涂层的使用寿命、通过荧光测试法对涂层进行原位无损检、对热障涂层部件进行预防性维修具有重要的意义。

### 参考文献 References

- [1] Dorfman M R, Sharma A. *Journal of Thermal Spray Technology* [J], 2013, 25: 559
- [2] Zhu Chen(朱 晨), Yu Jianhai(于建海), Guo Yafei(郭亚飞) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(1): 13
- [3] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566), 280
- [4] Ma W, Jarligo M O, Mack D E et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 17(5-6): 831
- [5] Tang Shaoqiu(唐绍裘). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2002, 31(2): 46
- [6] Li Jianchao(李建超), He Qing(何 箐), Lv Yufen(吕玉芬) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2019, 32(2): 16
- [7] Portu G D, Micele L, Sekiguchi Y et al. *Acta Mater*[J], 2005, 53: 1511
- [8] Zhao Y, Ma C L, Huang F X et al. *J App Phys*[J], 2013, 114: 502
- [9] Eldgridge J I, Bencic T J, Spuckler C M et al. *J Am Ceram Soc* [J], 2006, 89: 3246
- [10] Pilgrim C C, Berthier S, Feist J P et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 209(9): 44
- [11] Wang Weize(王卫泽), Hong Huoxing(洪火星), Wei Jingjing(韦 静 静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 481
- [12] Gentleman M M, Clarke D R. *Surf Coating Technol*[J], 2004, 188: 93
- [13] Zhao Y, Yang L M, Zhang L et al. *Acta Polymerica Sinica*[J], 2000(4): 393
- [14] Nicolls J R, Wellman R G, Steenbakker R J L et al. *Adv Sci Technol*[J], 2010, 72: 65
- [15] Clarke D R. *The Regents of the University of California*[R]. California: University of California, 2006
- [16] Feist J P, Heyes A L, Andrew L. *Heat Transfer Eng*[J], 2009, 30: 1087
- [17] Pin L, Pilgrim C C, Feist J P et al. *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2013, 199(3): 289
- [18] Yang L X, Peng D, Zhao C S et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 316: 210
- [19] Zhang X F, Zhou K S, Song J B et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*[J], 2013, 41(12): 1674
- [20] Cai J, Guan Q F, Lv P et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2014, 337: 90
- [21] Chicot D, Demareceaux P, Lesage J. *Thin Solid Films*[J],

- 1996 (283): 151
- [22] Liu Y K, Liu Y H, Lour P *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2017, 313: 417
- [23] Zhao Tianmeng(赵甜梦), Long Yun(龙芸), Wang Yuzhang(王玉璋). *Journal of Ceramics(陶瓷学报)*[J], 2019, 40(3): 295
- [24] Liu Yanbo(刘彦博), Wang Quansheng(王全胜), Ma Zhuang(马壮) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(2): 783
- [25] Shen W, Wang F C, Fan Q B. *Applied Mathematical Modelling* [J], 2012, 36(1): 1995
- [26] Lehmann H, Pitzer D, Pracht G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2003, 86: 1338
- [27] Klemens P G, Gell M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 245: 143
- [28] Youchison D L, Gallis M A, Nygren R E *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 177: 158
- [29] Liu Y K, Copin E, Duluard S *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29: 433

## Effect of Eu<sup>3+</sup> Doping on Thermal Insulation Property and Interfacial Fracture Toughness of YSZ Thermal Barrier Coatings

Liu Yankuan, Xu Jing, Li Yao, Wang Zhiping

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

**Abstract:** Traditional YSZ coating and Eu<sup>3+</sup> doped YSZ coating were prepared by atmospheric plasma spraying APS method. SEM was used to observe and measure the morphology and porosity level of the two coatings. The thermal conductivity of the two coatings in the range of 100-1100 °C was measured by a flashlight heat conducting system. 30 cycles and 50 cycles of oxidation cycle treatment for both YSZ coating and YSZ:Eu coating were conducted by oxidation cycle test equipment at 1100 °C, and the interfacial fracture toughness of as-received and heat treated specimens were then calculated. The results show that the thermal conductivity of the YSZ:Eu coating is lower than that of the YSZ coating at the same temperature, indicating that 2mol% Eu<sup>3+</sup> doping can effectively reduce the thermal conductivity of the YSZ TBCs. For both types of coating, interfacial fracture toughness decreases while the TGO thickness increases with the oxidation cycle number increasing. At the same heat treatment conditions, the interfacial fracture toughness of the YSZ:Eu coating is greater than that of the YSZ coating, and the TGO thickness is thinner, indicating that 2mol% Eu<sup>3+</sup> doping inhibits the growth of TGO and improves the coating's interfacial properties.

**Key words:** thermal barrier coatings; Eu<sup>3+</sup> doping; thermal conductivity; oxidation cycle; fracture toughness

---

Corresponding author: Liu Yankuan, Candidate for Ph. D., Assistant Researcher, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, P. R. China, Tel: 0086-22-24092114, E-mail: liuyankuan314@163.com