

## YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 热障涂层及其高温自愈合行为

孙旭轩, 陈宏飞, 杨 光, 刘 斌, 高彦峰

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要:** 采用 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 作为新型自愈合剂, 利用大气等离子喷涂将混合均匀的 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉体制成厚涂层。为观测高温下涂层氧化及裂纹的自愈合行为, 通过外加载荷的方式在涂层表面预制裂纹, 并将样品置于 1050℃ 空气气氛中进行热处理。通过分析涂层制备、热处理前后的物相和形貌演变发现: 涂层中的部分 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 在喷涂后分解为 TiC, 热处理后涂层表面形成外层为 TiO<sub>2</sub>, 内层为 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物的双层结构。在自愈合过程中, 裂纹内的愈合剂氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与低密度的 TiO<sub>2</sub>, 随着扩散控制的氧化反应不断进行, 氧化物逐渐积累并填补裂纹。此外, 在 TiO<sub>2</sub> 生成的同时引起的体积膨胀使裂纹周围产生一定的压应力, 强化愈合效果, 最终完全愈合裂纹。

**关 键 词:** 热障涂层; 等离子喷涂; 自愈合

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## YSZ- Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Thermal Barrier Coating and Its Self-healing Behavior under High Temperatures

SUN Xu-Xuan, CHEN Hong-Fei, YANG Guang, LIU Bin, GAO Yan-Feng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> acting as a new self-healing agent was added into yttria-stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings. By atmospheric plasma spraying (APS), thick coatings were prepared using YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> mixing powder. To observe oxidation and self-healing behavior, cracks were prefabricated on the surface of YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> coating by uniform external load. The prepared samples were then isothermal treated at 1050℃ in air. The phase and morphology evolution of the coatings, as well as the self-healing behavior were investigated *via* several analyzing methods. The results showed that a part of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> was decomposed into TiC after spraying and a double layered structure composed of a TiO<sub>2</sub> outer layer and a TiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inner layer was formed after isothermal treatment. In the process of self-healing, oxidation of the healing agent in the coating led to the growth of alumina and low-density titanium oxide in the cracks. These oxides gradually filled the cracks due to the diffusion-controlled oxidation. Meanwhile, the compressive stress induced by the volume expansion of TiO<sub>2</sub> growth in the crack enhanced the healing effect. And eventually the prefabricated cracks were healed.

**Key words:** thermal barrier coatings; atmospheric plasma spraying; self-healing

通过在航空发动机涡轮叶片表面喷涂一层热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs), 可以实现 150~200℃ 温降, 防止合金基体性能过早劣化, 从

而提高金属基热端部件的耐热温度和服役寿命, 提升发动机工作效率, 减少燃油消耗, 降低 CO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 等有害气体的排放<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2017-03-02; 收到修改稿日期: 2017-04-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51402183, 51602187, 51602188)

National Natural Science Foundation of China (51402183, 51602187, 51602188)

作者简介: 孙旭轩(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: sunxuxuanvip@sina.com

通讯作者: 陈宏飞, 助理研究员. E-mail: hfchen@i.shu.edu.cn; 高彦峰, 教授. E-mail: yfgao@shu.edu.cn

热致生长氧化物层(TGO)是涂层裂纹产生的主要源头与扩散通道, TGO 的过度生长会使 TGO/粘结层和 TGO/陶瓷层界面处聚集较大的残余应力, 从而产生横向裂纹, 这是造成陶瓷层脱落的一个主要因素<sup>[2]</sup>。在 TBCs 中添加一定量的自愈合剂, 通过氧化愈合裂纹可以有效阻止氧气的渗透, 抑制 TGO 的生长速度, 提高涂层的使用寿命<sup>[3]</sup>。对于各类自愈合材料, Vand 等<sup>[4]</sup>进行了一定的总结, 他们认为由于陶瓷材料本身的强共价键, 陶瓷材料需要通过高温氧化生成氧化物来达到“愈合”效果。陶瓷的自愈合应至少满足下列一点: (1)生成的氧化物具有良好的物理性能, 能够改善并恢复基体性能; (2)生成的氧化物不具有良好的物理性能, 但氧化时具有体积膨胀效应, 从而填补裂纹及缺陷。满足上述性能要求的自愈合剂材料目前有 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 它们在高温氧化过程中生成的 SiO<sub>2</sub> 是良好的愈合材料<sup>[5]</sup>, 但在实际应用环境中 SiO<sub>2</sub> 会与水蒸气反应, 生成易挥发的 Si(OH)<sub>4</sub>, 削弱对裂纹的填充。而 MoSi<sub>2</sub> 和 CrMoSi 等块体材料虽然具有一定自愈合能力, 且氧化后能继续与 ZrO<sub>2</sub> 反应生成硅酸锆, 然而其存在低温粉化现象, 即未填充裂纹便有部分愈合剂力学性能劣化, 从而与基质材料失去结合能力<sup>[6]</sup>。此外, 加入 Si 元素将在一定程度上促进涂层的高温烧结, 增加其弹性模量, 提高涂层的应力水平, 降低涂层的服役性能。TiC 作为自愈合材料, 在氧化过程中通过体积膨胀填充裂纹, 但填充物多以颗粒形态出现, 无法有效屏蔽氧气渗入, 所以在制备自愈合涂层时需要混合一定量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 以提高对氧气的隔绝能力<sup>[7-8]</sup>。因此, 自愈合热障涂层的有效应用在于填充裂纹的同时能形成对氧气的阻隔。通过对潜在自愈合材料的筛选, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 可满足上述要求。Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 属于三元层状化合物<sup>[9]</sup>, 既具有金属的性能又具有陶瓷的性能。Lee 等<sup>[10]</sup>通过对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 氧化行为的研究发现, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 块体材料在 900 °C 等温处理会生成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护层, 阻止氧气向内扩散, 保护基体免受

进一步氧化。在此基础上, Song 等<sup>[11]</sup>研究了 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 块体材料的愈合性能, 发现除了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 高温下氧化生成的金红石相 TiO<sub>2</sub> 可以进一步填补裂纹, 强化愈合效果。因此 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 可作为自愈合热障涂层的愈合剂备选材料。但是, 对于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 在 TBCs 中的应用以及涂层愈合机制等方面的研究尚未有报道。

本实验将 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 作为自愈合剂与 YSZ 复合后得到 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合粉末, 采用大气等离子喷涂法制备 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 厚涂层。在 1050 °C 对带有预制裂纹的涂层进行等温热处理, 研究涂层在高温下的物相、结构演变和裂纹自愈合行为。

## 1 实验方法

将 10wt% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末(福斯曼科技有限公司, 中国), 90wt% YSZ 粉末(Metco-204B, USA)混以一定量的聚乙烯醇溶液(10wt% PVA)和乙醇, 通过造粒获得喷涂所需粒径和流动性的粉体。如图 1 所示, YSZ 粉末的粒径为 10~25  $\mu$ m, 造粒后的 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 喷涂粉末呈类球形, 粉体粒径在 30  $\mu$ m 左右(激光粒度仪, Topsize, 欧美克, 中国)。采用大气等离子喷涂设备(Oerlikon Metco, Multicoat<sup>TM</sup>, F4MB-XL spray torch, Switzerland)在 1.5 mm×100 mm×100 mm 的合金基底表面制备厚涂层, 厚度约为 1~2 mm, 具体喷涂参数见表 1。

喷涂后从合金基底剥离厚涂层, 为观察涂层的自愈合行为, 在其表面预制裂纹: 通过显微硬度仪(HXD-1000TMC/LCD, 宝菱, 中国)在涂层表面施加载荷为 9.8 N 的恒定压力并持续 10 s(图 2(a)), 使压痕边缘产生向四周自然扩散的微裂纹, 宽度约为

表 1 大气等离子喷涂参数

Table 1 Parameters of atmospheric plasma spraying

Pa-rameter	Cur-rent/A	Ar/NL-PM	H <sub>2</sub> /NLPM	Spraying distance/mm	Carrier Ar/NLPM
Value	550	50	8	150	3.2

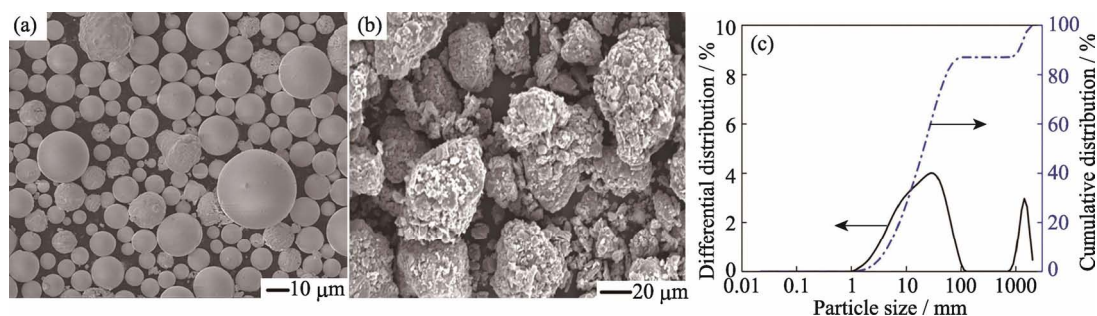


图 1 YSZ 粉末(a)和 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 喷涂粉末(b)的 SEM 照片, (c)YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 喷涂粉末粒径分布图

Fig. 1 SEM images of YSZ powder (a) and YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> powder (b), particle size distribution (c) of YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> powder

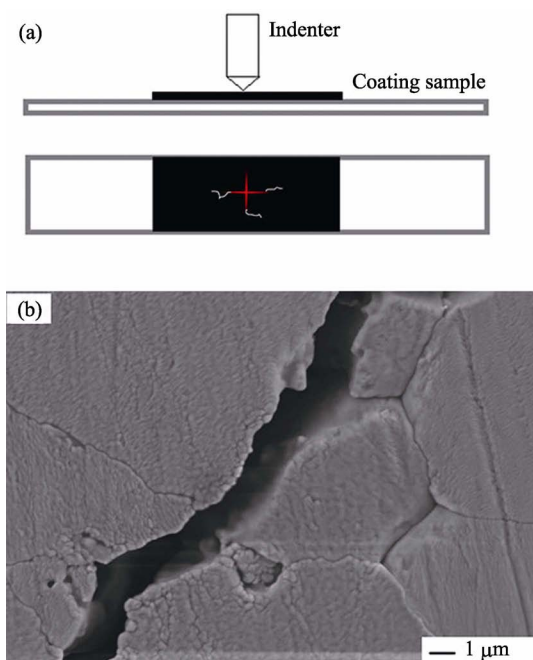


图 2 (a)预制裂纹制备示意图和(b)预制裂纹形貌图  
Fig. 2 (a)Schematic diagram of prefabricating cracks and (b) image of prefabricated crack

1~2 μm(图 2(b)), 裂纹深度约为 3~5 μm。表征自愈合性能时, 将带有预制裂纹的涂层样品置于 1050℃ 的马弗炉中热处理 4 h(此温度低于 YSZ 的极限使用温度 1200℃, 可以避免 YSZ 相变对涂层性能的影响)。采用 X 射线衍射仪(XRD, 3KW D/MAX2200V PC, Rigaku, Japan)表征涂层样品热处理前后的物相变化, 并用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Ultra55, Carl Zeiss NTS GmbH, Germany)观察涂层表面形貌, 通过其配套的能谱仪(EDS, X-MAX50)分析涂层表面的元素组成与分布。此外, 采用差示扫描量热仪(STA449C, Netzsch, Germany)测试涂层在高温下的质量变化以及相应的热效应, 用以表征裂纹愈合后涂层隔绝氧气的能力, 设定参数为从室温到 1100℃, 升温速率 3℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层氧化分析

图 3 为 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合粉体、喷涂后涂层以及热处理后涂层表面的 XRD 图谱, 由图可知: 复合粉体由 YSZ(四方相及少量单斜相)和 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 组成; 喷涂后 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 衍射峰变弱, 并出现 TiC 的衍射峰; 涂层样品经 1050℃ 热处理 4 h 后, TiC 氧化生成 TiO<sub>2</sub>。在整个实验过程中, 由于热效应发生了一系列氧化反应, 并在 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 涂层表面形成氧化物层, 如图 4(a, b)所示。

在 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 结构中, Ti-C 之间的共价键<sup>[11]</sup>强度大于 Ti-Al 之间的金属键<sup>[12]</sup>, 且由于 Al 相比 Ti 相具有更高的氧亲和能, 因此在等离子喷涂过程中, 由于高温作用(火焰温度 8000~10000℃), 部分 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 发生分解, 生成 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在随后的热处理过程

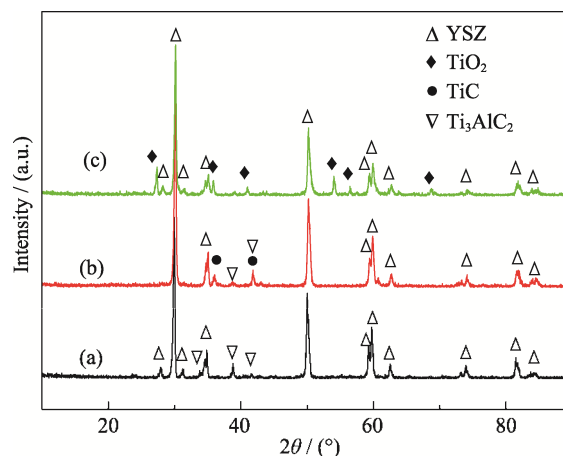


图 3 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 喷涂粉末(a), 喷涂后涂层(b)和涂层在 1050℃ 等温热处理 4 h(c)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> powder(a), as-sprayed coating(b) and coating after isothermal treatment at 1050℃ for 4 h(c)

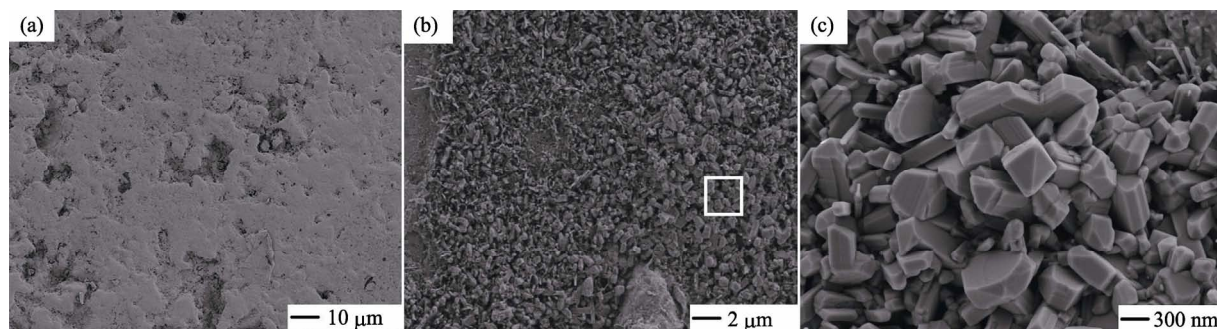
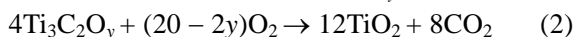
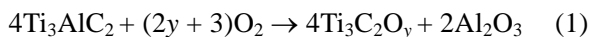


图 4 热喷涂后涂层表面形貌(a), 1050℃ 等温热处理 4 h 后涂层表面形貌(b)和(b)图方框区域的局部放大图(c)

Fig. 4 SEM images of as-sprayed coating surface(a), coating surface after isothermal treated at 1050℃ for 4 h (b) with enlarged view (c) of square area in Fig. 4 (b)



中,  $\text{TiC}$  进一步与氧气反应生成  $\text{TiO}_2$ 。而等离子喷涂过程中未分解的部分  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  在热处理过程中  $\text{Al}$  逐渐消耗,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  转变为  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_y$ <sup>[11,13]</sup>, 反应方程如式(1)所示。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_y$  中的  $\text{O}$  以溶解氧的形式进入  $\text{TiC}_x(x<1)$  晶胞中, 氧的进入仅使  $\text{TiC}_x$  晶胞参数发生微小偏移, 即  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_y$  结构上与  $\text{TiC}$  无差别<sup>[13]</sup>。而后随着氧化的进行,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_y$  继续氧化生成  $\text{TiO}_2$ , 反应方程如式(2)所示<sup>[14]</sup>:



综合式(1)与式(2), 在热处理过程中, 等离子喷涂后未分解的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的氧化反应方程式可写为:



实验中作为愈合剂加入的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  含量仅为 10wt%, 其中  $\text{Al}$  元素的含量相对于整个  $\text{YSZ-Ti}_3\text{AlC}_2$  体系而言较少, 因而 XRD 未检测到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相。但针对热处理后涂层表面的元素分析则证明存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (图 5(a))。热处理后涂层表面形貌如图 4(b), (c)所示, 可以发现涂层表面经等温热处理形成了一层氧化物, 通过涂层表面的 EDS 面扫描(图 5)可以进一步发现, 氧化物层主要由  $\text{Ti}$  和  $\text{Al}$  的氧化物组成, 推测为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。从空间分布上看,  $\text{Ti}$  元素的分布区域和  $\text{Al}$  元素的分布区域高度重合, 但  $\text{Ti}$  元素的分布面积和颜色深度大于  $\text{Al}$  元素, 说明两种氧化物为混合状态, 且  $\text{TiO}_2$  的量大于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量。由此可以确定: 等温热处理使  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中的  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$  发生了氧化反应, 并形成混合的氧化物层。图 6 为涂层氧化后截面的背散射 SEM 照片, 采用 EDS 沿涂层截面方向依次进行元素分析, 结果如表 2 所示:

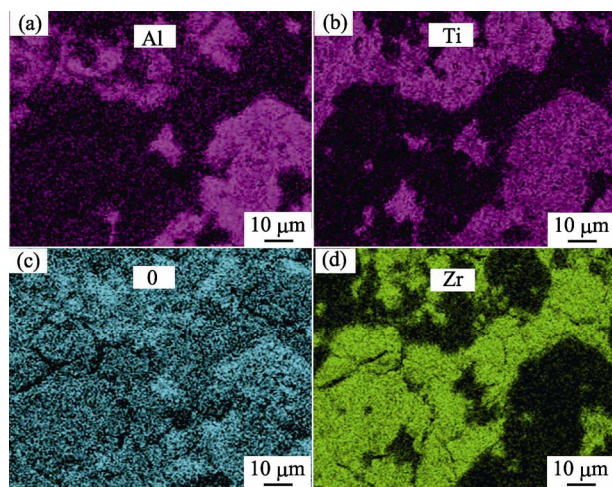


图 5 涂层经 1050℃ 热处理 4 h 后表面元素扫描分析图谱  
Fig. 5 Element analysis on the surface of coating after isothermal treatment at 1050℃ for 4 h

(a) Al map; (b) Ti map; (c) O map; (d) Zr map

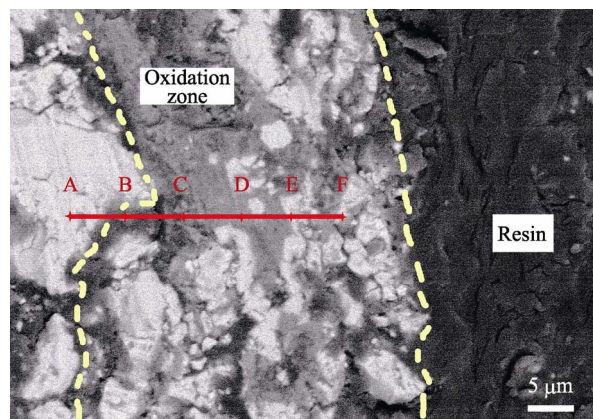


图 6 热处理后涂层截面的背散射扫描电镜照片

Fig. 6 BSE image of cross section morphology of the coating after isothermal treatment

表 2 图 6 中各标记点的元素分析  
Table 2 EDS analysis of the points in Fig. 6

Spot	Al	Ti	Zr	O
	at%			
A	0	5.84	27.31	66.85
B	4.14	9.54	24.49	61.83
C	10.07	16.58	14.51	58.84
D	13.84	18.12	6.31	61.73
E	2.46	30.89	4.78	61.87
F	0.56	34.46	0.52	64.76

氧化区外侧白色区域主要组成为  $\text{TiO}_2$ (E、F 点), 而内侧灰色区域为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的混合物(B、C、D 点)。该结果与文献[9, 15]报道  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  氧化后会在表面形成外层为  $\text{TiO}_2$ , 内层为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合氧化物层的结论相吻合, 这也是为什么 XRD 分析中难以检测到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的另一个原因。该氧化物层的形成有利于抑制氧气的进一步渗入, 从而抑制 TGO 的过度氧化, 提高热障涂层的使用寿命。

## 2.2 涂层的自愈合行为

为观测涂层在高温环境中的自愈合行为, 将带有预制裂纹的涂层样品在 1050℃ 下热处理 4 h, 热处理后裂纹处的形貌如图 7(a)所示。由图 7(a)可见, 经过高温处理后, 预制裂纹内部被氧化物填满而愈合。结合上述分析以及裂纹内物质的 EDS 分析结果(图 7(b))可知, 氧化物的主要成分为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由裂纹处愈合物质的形貌可以推测, 裂纹的愈合是通过两种氧化产物的生长协同完成的, 其具体氧化愈合机制如图 8 所示。等温热处理前,  $\text{YSZ-Ti}_3\text{AlC}_2$  涂层中的  $\text{TiC}$  以及未分解  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  以离散方式分布其中(图 8(a))。当涂层中出现裂纹时, 裂纹界面处的愈合剂将暴露在空气中, 等温热处理时界面处的  $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$  与氧气反应生成氧化物(图 8(b))。 $\text{TiC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$

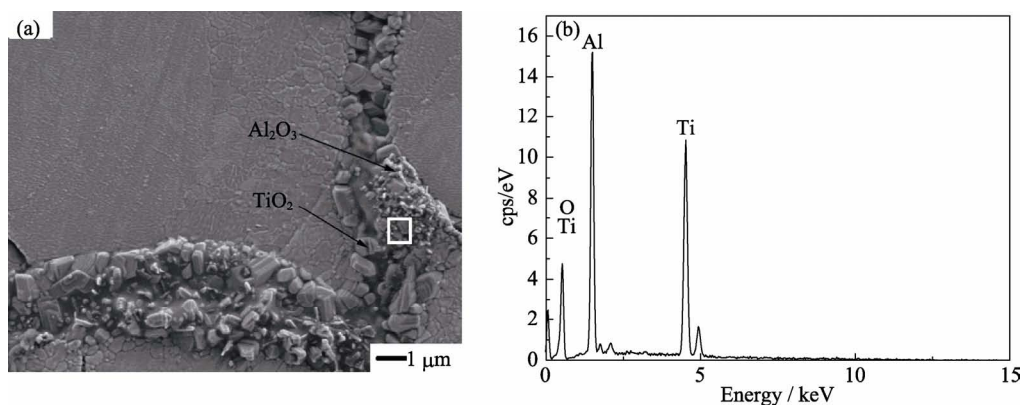


图 7 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 涂层在空气中 1050℃ 热处理 4 h 后裂纹处的表面形貌(a)和愈合区的元素分析(b)

Fig. 7 (a) Surface morphology of prefabricated crack in YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> coating after isothermal treatment at 1050℃ in the air for 4 h and (b) EDS image of self-healing zone in Fig. 7(a)

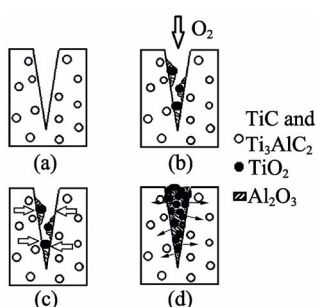
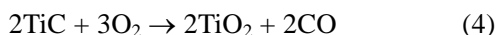


图 8 自愈合过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of self-healing process

的氧化是一个扩散控制的过程<sup>[16]</sup>, 由向外扩散的 Ti、Al 和向内扩散的 O<sub>2</sub> 共同作用, 随着界面处 Ti、Al 的消耗, 内部的 Ti、Al 经涂层中的空隙向界面运动 (图 8(c))。由涂层氧化分析的结果可知, 等温热处理时主要是 TiC 和未分解的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 发生氧化的过程。TiC 氧化反应方程式如(4)所示, 其中 TiC 与 TiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 1:1, 而 TiC 和 TiO<sub>2</sub> 的密度分别为 4.93 g/cm<sup>3</sup> 和 4.26 g/cm<sup>3</sup>。反应前后体积变化可以通过  $V_{\text{TiO}_2}/V_{\text{TiC}} = M_{\text{TiO}_2} \times \rho_{\text{TiC}} / (M_{\text{TiC}} \times \rho_{\text{TiO}_2})$  计算得到, 经计算可知氧化后 TiC 的体积最大可增加 53%。



由于 Ti 的氧化伴随着体积膨胀, 氧化后形成的 TiO<sub>2</sub> 颗粒起到了填补裂纹的作用, 而 Al 氧化形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则倾向于层状生长形成连续单元, 使得 TiO<sub>2</sub> 颗粒分布其中 (图 7(a)), 裂纹填充更加致密。随着氧化时间的增加, 氧化物会在裂纹处逐渐积累, 并伴随体积膨胀向周围扩展产生一定的压应力, 该压应力有利于强化新相与裂纹间的界面, 增强愈合效果。最终整个裂纹被愈合 (图 8(d)), 直至环境中的氧气无法穿透裂纹与愈合剂进一步反应。

图 9 为等离子喷涂后涂层的 TG-DTA 测试结果图, 样品为未破碎的涂层小样。由图 9 可知, 在室温

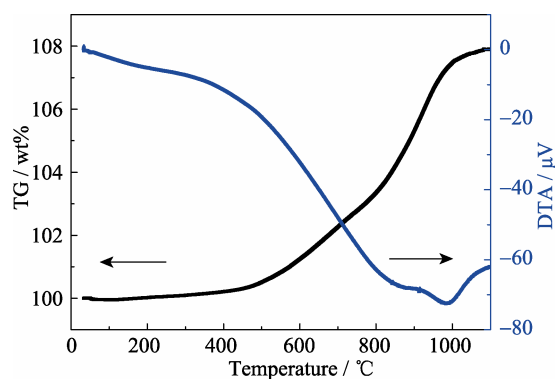


图 9 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 涂层的 TG-DTA 曲线

Fig. 9 TG-DTA curves of as-sprayed YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> coating

~1000℃ 的氧化过程中, 涂层随着温度的升高逐渐增重, 说明氧化反应在不断进行。在低温阶段 (室温 ~500℃), 由于尚未达到氧化反应进行的阈值温度, 氧化反应速率较慢, 曲线平缓, 增重较少; 当温度达到 500℃ 以后, 氧化反应加剧, 氧化速率加快, 涂层增重较大, 而当温度到 1000℃ 以上时, 曲线出现平台, 这是由于涂层表面以及裂纹已经形成致密的氧化层, 起到了氧扩散障的作用, 从而阻止涂层进一步氧化。相对应地, 从 DTA 曲线上可以看出, 整个反应是个吸热过程, 在 1000℃ 有个明显的吸热峰, 随着温度升高曲线一路向下, 直到 1000℃ 时达到最低点, 之后走势平缓, 无明显热效应, 与 TG 曲线 1000℃ 以后的平台阶段相对应, 说明氧化结束, 氧气无法继续穿透涂层, 裂纹愈合。

### 3 结论

1) 采用大气等离子喷涂制备了具有自愈合效果的 YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 热障涂层。涂层在 1050℃ 等温热处理 4 h 后, 表面以及裂纹处生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 的混合

氧化物层, 氧化物层的形成有利于阻止氧气向涂层内部扩散;

2) 涂层表面生成的氧化层由外层  $\text{TiO}_2$ , 内层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  双相混合的结构组成;

3) 带有预制裂纹的涂层愈合机制为: 愈合剂  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中的 Ti、Al 以及  $\text{TiC}$  中的 Ti 在高温下与氧气逐步反应生成氧化物, 裂纹的愈合主要由生成  $\text{TiO}_2$  颗粒时引起的体积膨胀协同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的层状生长共同完成。

## 参考文献:

- [1] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, *et al.* Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Sci. Technol.*, 2003, **7(1)**: 73–80.
- [2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Mater. Sci.*, 2002, **296(5566)**: 280–284.
- [3] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, *et al.* Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Prog. Mater. Sci.*, 2001, **46(5)**: 505–553.
- [4] VAND Z S, VANDIJK N H, JONKERS H M, *et al.* Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 2009, **367(1894)**: 1689–1704.
- [5] OUYANG T, FANG X, ZHANG Y, *et al.* Enhancement of high temperature oxidation resistance and spallation resistance of  $\text{SiC}$ -self-healing thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2016, **286**: 365–375.
- [6] MEIJERINK M J. Coating of  $\text{MoSi}_2$  Healing Particles for Self-healing Thermal Barrier Coatings. Netherlands: Master's thesis in Chemical Engineering and Materials Science and Engineering at the Delft University of Technology, 2015.
- [7] GAO J, SUO J. Effects of heating temperature and duration on the microstructure and properties of the self-healing coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **206(6)**: 1342–1350.
- [8] OUYANG T, WU J, YASIR M, *et al.* Effect of  $\text{TiC}$  self-healing coatings on the cyclic oxidation resistance and lifetime of thermal barrier coatings. *J. Alloys Compd.*, 2016, **656**: 992–1003.
- [9] BARSOUM M W, ELRAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials. *Am. Sci.*, 2001, **89(4)**: 334–343.
- [10] LEE D B, PARK S W. High-temperature oxidation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  between 1173 and 1473 K in air. *Mater. Sci. Eng., A*, 2006, **434(1/2)**: 147–154.
- [11] SONG G M, PEI Y T, SLOOF W G, *et al.* Oxidation-induced crack healing in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ceramics. *Scripta Mater.*, 2008, **58(1)**: 13–16.
- [12] ZHOU Y, SUN Z, WANG X, *et al.* Ab initio geometry optimization and ground state properties of layered ternary carbides  $\text{Ti}_3\text{MC}_2$  (M, =, Al, Si and Ge). *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13(44)**: 10001–10010.
- [13] LEGZDINA D, ROBERTSON I M, BIRNBAUM H K. Oxidation behavior of a single phase  $\gamma$ -TiAl alloy in low-pressure oxygen and hydrogen. *Acta Mater.*, 2005, **53(3)**: 601–608.
- [14] WANG X H, ZHOU Y C. Oxidation behavior of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  at 1000–1400°C in air. *Corros. Sci.*, 2003, **45(5)**: 891–907.
- [15] SONG G M, PEI Y T, SLOOF W G, *et al.* Early stages of oxidation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **112(3)**: 762–768.
- [16] WANG X H, ZHOU Y C. Stability and selective oxidation of aluminum in nano-laminate  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  upon heating in argon. *Chem. Mater.*, 2003, **15(19)**: 3716–3720.