

## 热震中 7YSZ 热障涂层结构演变

张小锋<sup>1,2,3</sup>, 周克崧<sup>1,2,3</sup>, 张吉阜<sup>2,3</sup>, 张永<sup>2,3</sup>, 刘敏<sup>2,3</sup>, 邓春明<sup>2,3</sup>

(1.华南理工大学 材料科学与工程学院 广州 510640; 2.广州有色金属研究院 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广州 510650; 3.广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510650)

**摘要:** 采用低温超音速等离子喷涂(LT-HVOF)在镍基高温合金基体上制备了NiCoCrAlYTa粘结层, 使用大气等离子喷涂(APS)在粘结层上制备了7wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (7YSZ) 陶瓷层。基于动态试验即热震实验研究了粘结层的扩散氧化机制, 探讨了陶瓷层的烧结及相变过程并观察了涂层的结构演变。实验结果表明: 动态热循环下随着热震次数的增加, 粘结层组元扩散氧化形成热生长氧化物(TGO)且厚度逐渐增加。此外, 粘结层组元在温度梯度下沿陶瓷层内部裂纹向高温区扩散, 最终在陶瓷层表面裂纹区域出现大量的金属氧化物, 同时粘结层组元的扩散有助于陶瓷层的烧结, 导致其显微硬度逐渐增大, 而粘结层由于 Kirkendall 效应, 其内部出现大量的孔洞导致其显微硬度逐渐降低。另外, 陶瓷层在相变及热循环应力的作用下表面出现了大尺度的宏观裂纹。

**关键词:** 热震; 热生长氧化物; 失效机理; 结构演变

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Structure Evolution of 7YSZ Thermal Barrier Coating During Thermal Shock Testing

ZHANG Xiao-Feng<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Ke-Song<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Ji-Fu<sup>2,3</sup>, ZHANG Yong<sup>2,3</sup>, LIU Min<sup>2,3</sup>, DENG Chun-Ming<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China; 3. Institute of New Materials, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** Bond coating NiCoCrAlYTa was prepared on nickel-based superalloy by low temperature-high velocity oxygen flame (LT-HVOF). Then 7wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> ceramic coating was fabricated on bond coating by air plasma spray (APS). Diffusion principles of bond coating were investigated under thermal cycle by using multi-functional flame tester. Sintering and phase transformation of ceramic coating were studied. The experiment results show that with thermal cycle increase, thermally grown oxide (TGO) forms at the interface of ceramic-bond coating and its thickness continuously increases. Besides, the bond coating further diffuses to surface of ceramic coating. Lots of oxides appears on the surface of ceramic coating nearing microcrack. Diffusion of bond coating to surface contributes to sintering of ceramic coating, which leads to increase of microhardness. Additionally, plenty of voids were appeared in bond coating for Kirkendall effect resulting in decrease of microhardness. Large-scale cracks are observed after thermal cycle due to phase transformation and thermal residual stress.

**Key words:** thermal shock; TGO; failure mechanism; structure evolution

收稿日期: 2015-04-23; 收到修改稿日期: 2015-06-09

基金项目: 国家“973”计划项目(2012CB625100); 国家“863”计划项目(2012AA03A512)

National Basic Research Program of China (2012CB625100); National High-tech Research and Development Program of China (2012AA03A512)

作者简介: 张小锋(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: zxf200808@126.com

通讯作者: 周克崧, 教授. E-mail: kszhou200404@163.com

热障涂层已广泛应用于航空、航天涡轮发动机以及地面燃机<sup>[1-2]</sup>, 它一般由陶瓷面层和金属粘结层(也称中间层)构成, 面层一般为低热导的 7wt%-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (7-8YSZ) 等陶瓷材料组成, 主要用于隔热和耐腐蚀, 而粘结层一般为 MCrAlY(M: Ni、Co 或 Ni+Co)等合金粉末, 用于金属基体的高温抗氧化<sup>[3-4]</sup>。当涡轮叶片上涂有厚 100~500 μm 热障涂层并伴有气冷时, 该涂层能降低基体表面温度 100~300℃, 这使得发动机能在高于叶片使用温度下工作, 从而提高发动机的效率及性能, 并增加发动机热端部件的寿命<sup>[5]</sup>。

热障涂层的服役环境极为苛刻, 包括高频热循环、超长服役时间以及外界粒子冲刷、沉积物腐蚀等<sup>[6-7]</sup>, 因此热障涂层的失效机制主要有以下几种<sup>[5]</sup>: 一是陶瓷-金属热膨胀系数不匹配引起的界面应力; 二是粘结层氧化产生的生长应力; 三是陶瓷层在外界因素和自身因素引起的结构变化。近些年来, 人们对涡轮发动机热端部件中的热障涂层典型服役环境进行了大量研究, 并建立了多种模拟环境试验方法, 以期揭示热障涂层在模拟服役环境中的失效机制<sup>[8-10]</sup>。虽然热障涂层中陶瓷面层具有较好的高温稳定性和抗热冲击疲劳性能, 金属粘结层具有较高的抗氧化性以及塑韧性, 但在高温动态氧化过程中, 涂层仍然会出现多种失效形式。

目前, 热障涂层系统的主要失效形式是涂层的早期层离和剥落。这些现象一般会发生在 TGO 层及其相关的界面、陶瓷层和粘结层等部位。基于以上分析, 本实验通过多功能燃气冲击实验仪对热障涂层进行热震试验, 模拟高频率热循环作用下的服役环境, 研究该条件下 TGO 的形成机制以及陶瓷层、粘结层的结构演变, 包括烧结、相变及扩散, 为人们进一步理解热障涂层失效机制提供佐证。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

试验以  $\phi 25$  mm $\times$ 5 mm 的镍基高温合金为基体, 基体表面边沿进行倒角(R1.5 mm), 基体断面加工凹槽, 宽 2 mm, 深 1 mm; 基体背面打孔, 直径 3.1 mm, 深度 3 mm, 样品的加工尺寸如图 1 所示。

依次用汽油、酒精对基体超声清洗。采用 120 号刚玉砂砾在 0.2 MPa 空气压力下对基体进行喷砂粗化, 再通过高压气体对喷砂表面进行吹扫以去除表面的残余砂砾。采用低温超音速火焰喷涂(HVOF, Low Temperature- High Velocity Oxygen Flame, K2, GTV), 以 NiCoCrAlYTa 粉末(Amdry 997, Sulzer-Metco)为原料, 在喷砂过的基体表面制备~100 μm 的粘结层, 试验参数如表 1 所示。再以 7wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (7YSZ, AMPERIT<sup>TM</sup> 827, HC Starck)为原料, 采用大气等离子喷涂(APS, MF-P1000, GTV, Germany)在粘结层上制备~300 μm 陶瓷面层, 喷涂参数如表 2 所示, 以上为燃气热冲击实验样品的制备过程。

### 1.2 热震试验

将制备好的 7YSZ 热障涂层试样放置在多功能燃气冲击实验仪夹具上进行热震试验, 由于试样带有凹槽, 夹具带有凸槽, 两者相互咬合固定可以防止燃气冲击时样品脱离, 其中夹具为钛合金材料, 其表面也制备有 7YSZ 热障涂层以防止夹具高温变形。试验时, 热障涂层表面温度通过红外仪测量, 背面温度用热电偶测量, 测温时将热电偶放入试样背面小孔内以确保测温的准确性。热震试验条件设置为: 高温 1250℃保温 2 min, 升温 13 s, 压缩空气急冷 30 s, 同时, 样品背面一直用冷空气吹扫, 以上温度制度为一次热循环。燃气冲击实验仪安装有四个工位, 喷枪以丙烷和氧气为燃料并通过导轨依次对四个工位进行循环热震。喷枪采用室温水进行冷却以确保长时间工作。采用计算机控制整个试验且实时记录试验数据, 试验设备如图 2 所示。

### 1.3 涂层表征

采用附带能谱仪(EDS)的场发射-扫描电子显微镜(FE-SEM, Nova-Nano-430, FEI)对热震前后热障

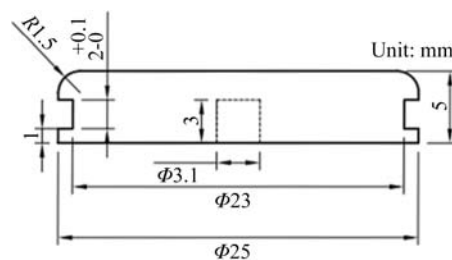


图 1 高温合金基体加工尺寸

Fig. 1 Processing size of superalloy substrate

表 1 LT-HVOF 喷涂粘结层参数

Table 1 Parameters of NiCoCrAlYTa coating by LT-HVOF

Materials	Petrol (L·h <sup>-1</sup> )	Oxygen (L·min <sup>-1</sup> )	Combustor chamber pressure /MPa	Feed rate ( $\times 10^{-3}$ , m <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	Stand-off distance /mm
NiCoCrAlYTa	13	800	60	8	150

表 2 APS 喷涂 7YSZ 陶瓷层参数  
Table 2 Parameters of 7YSZ coating by APS

Materials	Current/A	Voltage/V	Ar/slpm	H <sub>2</sub> /slpm	Carrier gas Ar /slpm	Feed rate /(r·min <sup>-1</sup> )	Stand-off distance/mm
7YSZ	680	67	45	5	4	2	110

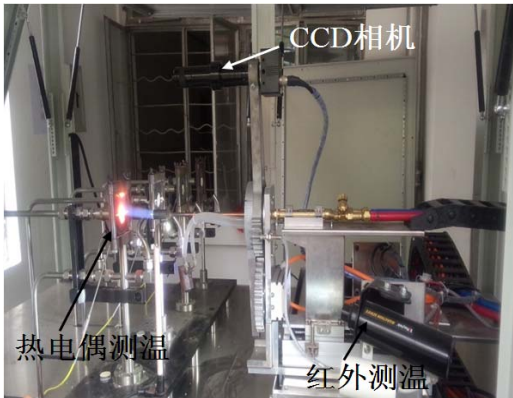


图 2 多功能燃气冲击实验仪  
Fig. 2 Multi-functional flame tester

涂层的形貌及成分变化进行观察和分析。采用附带 FE-SEM 的双束聚焦离子束设备(FIB, 450S, FEI)对陶瓷层进行切割, 原位观察涂层内部形貌, 其中 FIB 以 Ga 液体金属为离子源, 在 FIB 切割前先在涂层表面离子溅射一层碳以防止高能 Ga 离子破坏涂层表面。采用 X 射线衍射(XRD, D8-Advance, Bruker)对 7YSZ 粉末及热震前后陶瓷层表面进行物相分析, 步长 0.02° (Cu-Kα, 20°~80°)。采用维氏硬度测试仪根据 Nadcap 标准对热震过程中陶瓷-金属界面附近的陶瓷层及粘结层的硬度进行测量, 载荷 300 g, 加载时间 15 s, 每个样品测量 15 个数据。

2 结果与讨论

2.1 热震过程中 TGO 的形成

粘结层 NiCoCrAlYTa 主要用于防止金属基体高温下的快速氧化, 服役过程中, 粘结层表面即陶瓷-金属界面会形成 TGO 层, 其主要成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 但还会生成一些脆性有害氧化物, 如 NiO、(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、尖晶石 Ni(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等<sup>[11-12]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较低的氧离子迁移率, 因此它可作为扩散障防止其它有害合金氧化物的形成, 减缓粘结层组元进一步氧化, 提高热障涂层的服役寿命<sup>[13]</sup>。

喷涂态热障涂层和经过热处理的样品粘结层也存在氧化, 首先, 在粘结层制备过程中由于与空气接触导致其内部形成一些非连续性的富 Cr 氧化物; 另外, 由于 7YSZ 陶瓷层含有大量的孔洞和裂纹, 在热障涂层热处理过程中粘结层与外界扩散的氧分

子结合, 因此在金属-界面形成一层连续的 TGO 层, 其主要成分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[14]</sup>, 如图 3(a)所示。其中 TGO 厚度为(583±43) nm。随着热震次数的增加, TGO 厚度会明显地增加, 并且粘结层金属组元在高温下出现 Kirkendall 扩散效应, 除了在原富 Cr 氧化区继续富集外, 粘结层内部同时还会出现大量的孔洞。另外, 在 TGO 层上方也会出现富 Ni 氧化物<sup>[12, 15]</sup>, 如图 3(b)所示的热震 1000 次后涂层的陶瓷-金属界面形貌, 其中 TGO 厚度为(1.41±0.02) μm。

TGO 厚度与热震次数的关系如图 4 所示, 在热震初期 TGO 厚度增长速率较快, 经过 600 次热震后 TGO 增长趋于平缓。图 3(b)显示当热震 1000 次后陶瓷-金属界面无裂纹出现, 一方面是由于 TGO 的形成降低了氧离子的扩散速率, 另一方面是由于粘结层中加入了活性元素 Y 和 Ta, 不仅能抑制 TGO 的生长, 而且还减缓了涂层界面裂纹的产生<sup>[15-16]</sup>。尽管活性元素在粘结层成分含量较少, 但在氧浓度梯度下, 活性元素向界面扩散, 高温下与氧离子形成高键能的极性共价键并弥散分布在氧化铝晶界, 阻碍了铝离子扩散, 从而抑制 Al<sup>3+</sup> 与 O<sup>2-</sup> 结合, 降低了 TGO 生长速率, 因此减缓了陶瓷-金属间的生长应力的增加。另外, 活性元素形成的极性共价键可以阻碍氧化铝晶界滑移从而抑制了氧化铝晶粒间的高温蠕变, 降低 TGO 与粘结层界面垂直方向的拉应力, 这有助于减缓涂层的剥落。

2.2 热震前后涂层结构变化

粘结层组元扩散以化学位梯度为驱动力, 在陶瓷-金属界面形成 TGO。此外, 粘结层组元继续向陶瓷层表面扩散, 扩散除了在晶粒内部进行, 还会沿着表面和界面进行<sup>[17]</sup>。已知喷涂态热障涂层表面存在大量相互交织的微裂纹, 如图 5(a)所示。同样在陶瓷层内部也存在着相互交织的微裂纹, 如图 5(b)所示, 该图为 FIB 原位切割后的陶瓷层断面, 根据图 5(a)和(b)可以推断表面裂纹可以贯穿到涂层内部甚至到粘结层表面。基于此, 粘结层组元可通过这些微裂纹作为扩散通道, 向陶瓷层表面扩散。热震过程中表面温度为 1250℃, 在垂直方向存在温度梯度, 温度越高原子扩散系数越大, 因此热震后发现陶瓷层表面微裂纹附近出现了大量金属氧化物, 如图 6(a)所示, 其为热震 1000 次后涂层表面形貌, 在涂层表面存在着富 Ni 氧化物(图 6(b))。

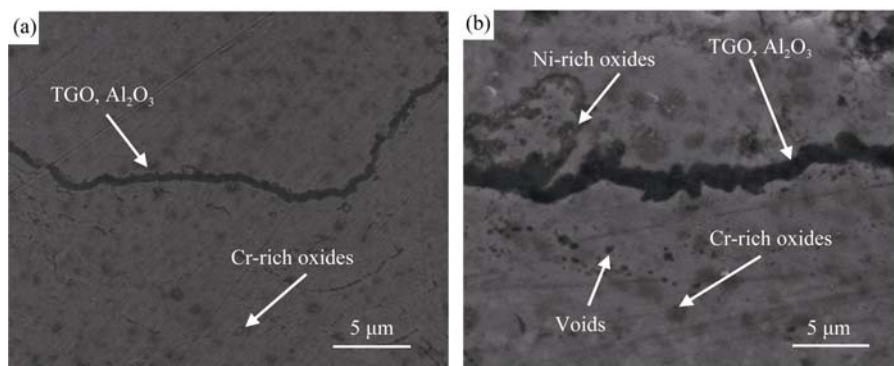


图 3 (a)原始喷涂态陶瓷-金属界面和(b)热震 1000 次后陶瓷-金属界面形貌  
Fig. 3 Interface micrographs of as-sprayed TBC (a) and TBC after 1000 cycles(b)

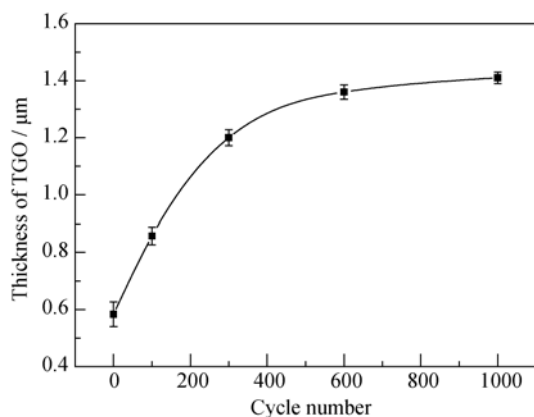


图 4 TGO 厚度随热震次数的变化  
Fig. 4 Relationship between TGO thickness and cycle number

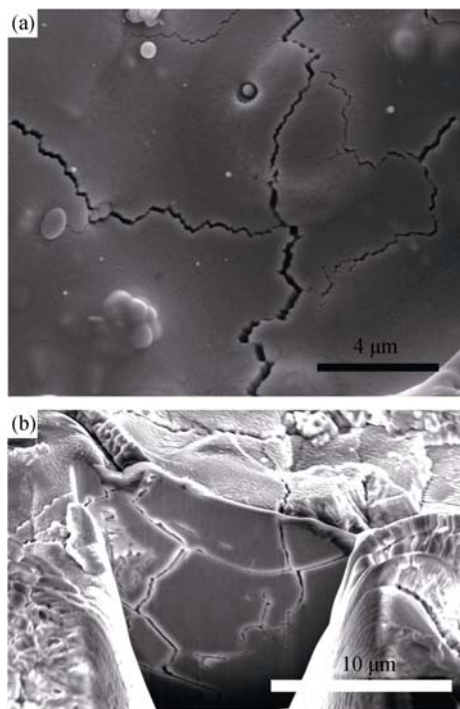


图 5 (a)喷涂态陶瓷表面和(b)FIB 切割后涂层断面形貌  
Fig. 5 Morphologies of (a) surface of as-sprayed ceramic coating and (b) cross section milled by FIB

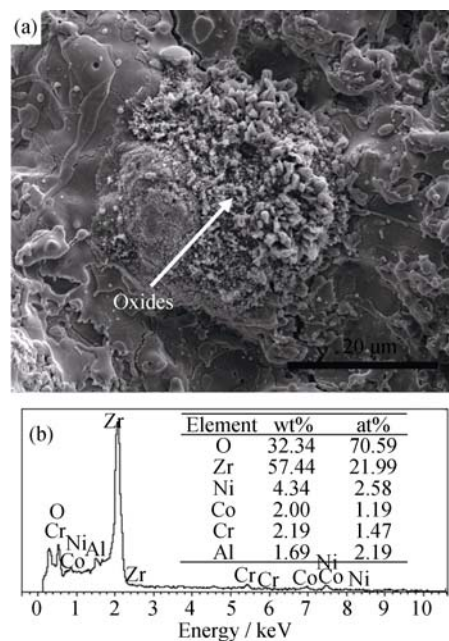


图 6 热震 1000 次后涂层表面形貌(a)和其表面疏松反应物 EDS 分析(b)  
Fig. 6 Surface morphology of ceramic coating after 1000 cycles (a) and EDS analysis of the reaction on the surface (b)

虽然活性元素能抑制粘结层金属元素向陶瓷-金属界面扩散,但随着热震次数增加,粘结层金属组元仍以低扩散速率向陶瓷层表面扩散,氧离子向粘结层内部扩散<sup>[18]</sup>,基于 Kirkendall 效应,在粘结层存在净空位流,因此靠近 TGO 层的粘结层中出现孔洞。一般而言,低熔点组元具有较高的扩散速率,因此孔洞往往位于铝元素所占位置,导致粘结层显微硬度随热震次数的增加逐渐降低,如图 7 所示。已知喷涂态陶瓷层中存在大量的微裂纹,它为粘结层组元向陶瓷层表面扩散提供了通道,扩散组元一方面与氧结合形成氧化物,另一方面金属组元(如 Al)会与 ZrO<sub>2</sub> 发生热化学反应导致陶瓷层烧结,造成部分微裂纹愈合,因此随热震次数增加, TGO 层附近陶瓷层硬度逐渐增大,如图 7 所示。



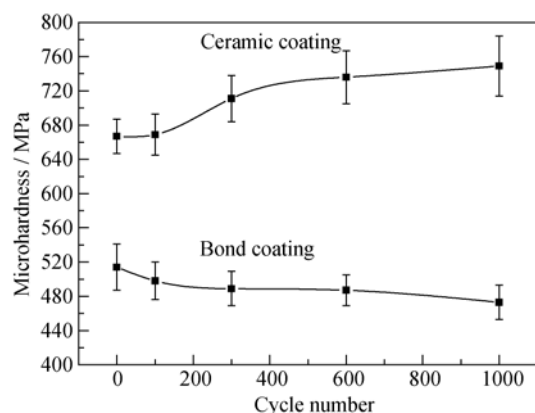


图 7 陶瓷层与粘结层断面显微硬度与热震次数的关系

Fig. 7 Relationship between microhardness and cycle number consisted of ceramic and bond coating

### 2.3 热震过程中涂层物相变化

四方氧化锆( $T\text{-ZrO}_2$ )一般在 $\sim 950^\circ\text{C}$ 时发生相变转变为单斜相( $M\text{-ZrO}_2$ ), 在 $\sim 2370^\circ\text{C}$ 时转变为立方相( $C\text{-ZrO}_2$ )。微米尺度 7YSZ 粉末中  $T\text{-ZrO}_2$  相在室温较难存在, 而代之以亚稳相  $T'\text{-ZrO}_2$  存在<sup>[19]</sup>, 图 8(a)显示 7YSZ 粉末主要由  $C\text{-ZrO}_2$  和  $T'\text{-ZrO}_2$  相组成。7YSZ 热障涂层由原始粉末经等离子焰流高温加热、加速沉积而成, 沉积过程中  $T'\text{-ZrO}_2$  首先转化成  $T\text{-ZrO}_2$ , 然后再向其它相结构( $M\text{-ZrO}_2$  和  $C\text{-ZrO}_2$ )转变。已知喷涂态 7YSZ 涂层主要由  $C\text{-ZrO}_2$ 、 $T'\text{-ZrO}_2$  和  $M\text{-ZrO}_2$  相组成, 如图 8(b)所示。热震过程中涂层表面温度从  $1250^\circ\text{C}$  到室温多次热循环, 在此过程中  $T'\text{-ZrO}_2$ 、 $T\text{-ZrO}_2$  和  $M\text{-ZrO}_2$  间将发生相变。如图 9(c~f)分别为热震 100、300、600 及 1000 次后陶瓷层表面 XRD 图谱, 由图显示随着热震次数的增加, 涂层中的  $M\text{-ZrO}_2$  相逐渐增加。

热震过程中 7YSZ 涂层的相变将会诱发涂层微裂纹的产生。已知  $T\text{-ZrO}_2$  到  $M\text{-ZrO}_2$  相变为无扩散马氏体相变, 相变过程中伴随有 4%~6% 的体积膨胀和 9% 的剪切应变<sup>[19]</sup>。通过分析热震过程中的 7YSZ 涂层的 XRD 衍射峰发现,  $M\text{-ZrO}_2$  相衍射峰并没有发生明显宽化, 因此  $\text{ZrO}_2$  晶格内马氏体相变主要以滑移方式进行。晶格的滑移将产生位错, 随着热震的进行马氏体相变将不断增加, 位错也随之增加, 当晶格内出现刃型位错塞积时则导致晶体内部产生微裂纹, 因此涂层内将产生新的微裂纹, 并在热循环作用下热应力累加导致裂纹逐渐扩展。原涂层表面的微裂纹则将在相变及热应力双重作用下向宏观裂纹发展。图 9 所示为热震 1000 次后陶瓷层的表面形貌, 与喷涂态表面对比, 显示出宽  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的大尺寸宏观裂纹。

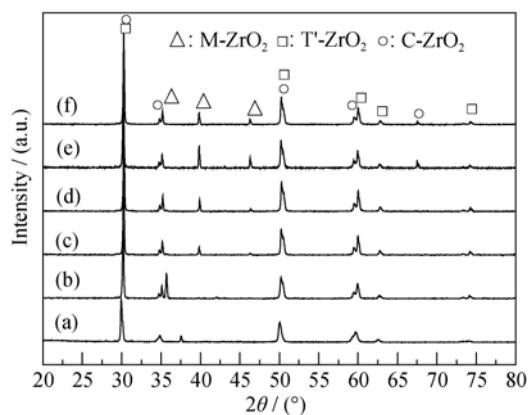


图 8 涂层的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of powders and ceramic coating  
(a) 7YSZ powders; (b) as-sprayed TBC; (c) 100 cycles; (d) 300 cycles; (e) 600 cycles; (f) 1000 cycles

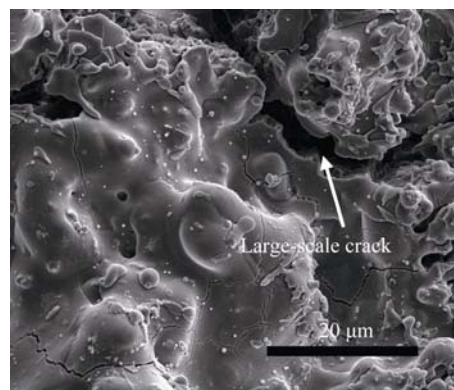


图 9 热震 1000 次后涂层表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of ceramic coating after 1000 cycles

## 3 结论

1)  $1250^\circ\text{C}$  到室温热震过程中, 粘结层扩散、氧化在陶瓷-金属界面形成 TGO 层且厚度逐渐增加。此外, 粘结层组元在温度梯度下会沿陶瓷层内部裂纹继续向陶瓷层表面扩散, 最终在陶瓷层表面裂纹附近出现了大量的金属氧化物。

2) 在热震过程中, 随着热震次数增加, 陶瓷层表面在相变及热应力作用下会出现大尺度宏观裂纹。另外, 粘结层向陶瓷表面扩散的过程将促进陶瓷层烧结并导致其断面显微硬度逐渐增大, 而粘结层由于 Kirkendall 效应在内部出现大量孔洞导致其显微硬度逐渐降低。

## 参考文献:

- [1] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual Review Mater. Research*, 2003, **33**: 383-417.

- [2] GURRAPP A I, RAO A S. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201(6)**: 3016–2029.
- [3] MIHM S, DUDA T, GRUNER H, *et al.* Method and process development of advanced atmospheric plasma spraying for thermal barrier coatings. *J. Ther. Spray Technol.*, 2012, **21(3/4)**: 400–408.
- [4] GUAN H R, LI M H, SUN X F, *et al.* Investigation on oxidation and failure of the thermal barrier coating deposition on superalloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, **38(11)**: 1133–1140.
- [5] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, **296(5566)**: 280–284.
- [6] EVANSA A G, MUMMA D R, HUTCHINSOR B J W, *et al.* Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Mater. Sci.*, 2001, **46(5)**: 505–553.
- [7] HUA J J, ZHANG L P, LIU Z W, *et al.* Progress of research on the failure mechanism of thermal barrier coatings. *J. Inorg. Mater.*, 2012, **27(7)**: 680–686.
- [8] OKAZAKI M, YAMAGISHI S, YAMAZAKI Y, *et al.* Adhesion strength of ceramic top coat in thermal barrier coatings subjected to thermal cycles: Effects of thermal cycle testing method and environment. *International J. Fatigue*, 2013, **53**: 33–39.
- [9] MAGNUS J, HAKAN B. Crack initiation and propagation in air plasma sprayed thermal barrier coatings, testing and mathematical modeling of low cycle fatigue behavior. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **379(1/2)**: 45–57.
- [10] SU L C, ZHANG W X, SUN Y L, *et al.* Effect of TGO creep on top-coat cracking induced by cyclic displacement instability in a thermal barrier coating system. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, **254(15)**: 410–417.
- [11] MA K K, M J L. Isothermal oxidation behavior of cryomilled NiCrAlY bond coat: homogeneity and growth rate of TGO. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205(21/22)**: 5178–5185.
- [12] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, *et al.* Pre-oxidation and TGO growth behavior of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202(16)**: 3787–3796.
- [13] ZHU D M, MILLER R A. Investigation of thermal high cycle and low cycle fatigue mechanisms of thick thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, **245(2)**: 212–223.
- [14] CAO X Q, Vassen S R D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24(1)**: 1–10.
- [15] HERNANDEZA M T, KARLSSON A M, BARTSCH M. On TGO creep and the initiation of a class of fatigue cracks in thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203(23)**: 3549–3558.
- [16] MARTENAA M, BOTTOB D, FINOA P, *et al.* Modelling of TBC system failure: stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch. *Eng. Failure Analysis*, 2006, **13(3)**: 409–426.
- [17] MARINO K A, BERIT H, EMILY A. *et al.* Atomic-scale insight and design principles for turbine engine thermal barrier coatings from theory. *PNAS*, 2011, **108(14)**: 5480–5487.
- [18] TOMIMATSU T, ZHU S, KAGAWA Y. Effect of thermal exposure on stress distribution in TGO layer of EB-PVD TBC. *Acta Materialia*, 2003, **51(8)**: 2397–2405.
- [19] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel? *Nature*, 1975, **258(25)**: 703–704.