

PS-PVD 制备粘结层及其对热障涂层性能的影响

张啸^{1,2}, 刘敏¹, 毛杰¹, 刘飞¹, 邓子谦¹, 邓春明¹, 郑黎²

(1.广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650; 2.沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘要: **目的** 探究真空热处理对 PS-PVD 制备的粘结层的影响, 并研究 PS-PVD 制备粘结层对热障涂层性能的影响。**方法** 采用 PS-PVD 技术在高温合金基体上制备不同材料体系的粘结层和陶瓷层, 采用真空热处理和高温氧化试验, 对粘结层与基体界面间的元素扩散过程以及不同材料粘结层对热障涂层抗氧化性能的影响进行研究, 并通过 X 射线衍射和 EDS 能谱对涂层的物相及元素分布进行分析。**结果** 通过 PS-PVD 制备的不同粘结层体系的热障涂层试样, 在近粘结层处的陶瓷层物相组成并无明显区别。粘结层与基体的元素扩散情况受真空热处理时间和温度的影响, 随着真空热处理时间的延长, 基体一侧的富铝相逐渐增多。当热处理 8 h 后, 形成的扩散区的宽度已超过 20 μm; 随着热处理温度的提高, 同样也形成了更宽的扩散区。NiCoCrAlYTa/7YSZ 热障涂层氧化 100 h 后, TGO 层的厚度达到 4.0 μm, 氧化 150 h 时, 涂层发生脱离。NiCrAlY/7YSZ 热障涂层氧化 150 h 后, TGO 层的厚度达到 4.4 μm, 但未出现脱离现象。**结论** 热处理的时间越长, 温度越高, 粘结层与基体的元素扩散行为越剧烈。不同的粘结层材料会影响热障涂层的氧化动力学过程。

关键词: PS-PVD 热障涂层; 粘结层; 真空热处理; 元素扩散; 氧化动力学

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)06-0236-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.028

Preparation of Bond Coating by PS-PVD and Effect on Performance of Thermal Barrier Coating

ZHANG Xiao^{1,2}, LIU Min¹, MAO Jie¹, LIU Fei¹, DENG Zi-qian¹, DENG Chun-ming¹, ZHENG Li²

(1.Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

ABSTRACT: The paper aims to investigate the effect of vacuum heat treatment on the bond coating prepared by PS-PVD, and

收稿日期: 2019-11-07; 修订日期: 2020-01-07

Received: 2019-11-07; Revised: 2020-01-07

基金项目: 国家重点研究计划 (2017YFB0306100); 国家科技重大专项 (2017-VI-0010-0081); 广东省重点领域计划 (2019B010936001); 广东省科技计划项目 (2017A070701027, 2014B070705007); 广东省科学院项目 (2019GDASYL-0104022)

Fund: Supported by National Key Research Program (2017YFB0306100); National Science and Technology Major Project (2017-VI-0010-0081); R & D Program in Key Fields of Guangdong Province (2019B010936001); Science and Technology Project of Guangdong Province (2017A070701027, 2014B070705007); Sciences Project of Guangdong Academy (2019GDASYL-0104022)

作者简介: 张啸 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: ZHANG Xiao(1995—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 毛杰 (1979—), 男, 博士, 教授级高工, 主要研究方向为高温功能涂层。邮箱: maojie@gdinm.com

Corresponding author: MAO Jie (1979—), Male, Doctor, Professor level senior engineer, Research focus: high temperature functional coating. E-mail: maojie@gdinm.com

引文格式: 张啸, 刘敏, 毛杰, 等. PS-PVD 制备粘结层及其对热障涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 236-243.

ZHANG Xiao, LIU Min, MAO Jie, et al. Preparation of bond coating by PS-PVD and effect on performance of thermal barrier coating[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 236-243.

the effect of the bond coating prepared by PS-PVD on the performance of thermal barrier coating. Bond coatings and ceramic coatings of different material systems were deposited on the high-temperature alloy substrate by PS-PVD technology. And the vacuum heat treatment experiment and high temperature oxidation test were conducted to analyze the bond coating/substrate interface elements diffusion behavior and the effect of different bond coatings on oxidation resistance of thermal barrier coating, respectively. The phase compositions and elements distribution of the coating were characterized by X-ray diffraction and EDS analysis. There was no significant difference in the phase composition of the ceramic layer near the bond coating of the obtained thermal barrier coatings with different bond coating. The elements diffusion of the bond coating and the substrate was affected by the vacuum heat treatment time and temperature. With the extension of the vacuum heat treatment time, the aluminum-rich phase of near the substrate gradually increased. The width of the diffusion zone exceeded 20 μm after heat treatment of 8 h. And as the heat treatment temperature increased, a wider diffusion zone also formed. For NiCoCrAlYTa/7YSZ thermal barrier coating, the TGO thickness reached 4.0 μm after 100 h of oxidation and the coating detached after oxidation of 150 h. While for the NiCrAlY/7YSZ thermal barrier coating, the thickness of the TGO layer was 4.4 μm and no detachment was detected after 150 h of oxidation. The longer the heat treatment time, the higher the temperature, the more intense the elements diffusion behavior of the bond coating and the matrix. Different bond coatings materials can affect the oxidation kinetics of the thermal barrier coatings.

KEY WORDS: PS-PVD thermal barrier coatings; bond coatings; vacuum heat treatment; elemental diffusion; oxidation kinetics

等离子喷涂-物理气相沉积 (PS-PVD) 是基于低压等离子喷涂而发展起来的一种新型多功能喷涂技术,是目前最先进和最具有发展前景的热障涂层制备技术之一^[1-5]。和低压等离子喷涂相比,PS-PVD 具有更低的工作压力 (50~150 Pa), 等离子喷枪功率更高 (最高达 180 kW)。在这种条件下等离子射流会发生急剧的膨胀,长度达到 2000 mm,直径可达 400 mm。这种独特的等离子射流特征使其具有了制备不同结构涂层的能力。

近年来,一些学者对 PS-PVD 制备热障涂层的沉积机理进行了深入的研究。张小锋等^[6]基于原子聚集理论对 PS-PVD 羽-柱状结构涂层的生长机理进行了研究。结果表明,等离子射流将原始的 ZrO_2 粉末加热直至气化,变成 ZrO_2 分子, ZrO_2 分子在基体上扩散迁移,发生形核,并生长成岛状结构,相邻的岛状结构相互聚集,形成树枝状结构,随着射流的作用和阴影效应, ZrO_2 分子吸附在树枝状结构上,并不断生长,最终生长为羽-柱状结构。GAO 等^[7]也对 PS-PVD 制备羽-柱状结构涂层的沉积机理进行了研究,并建立了沉积模型。其研究指出,在实际的喷涂过程中,不是所有的粉末都可以被射流加热到气化,所以在实际的涂层沉积过程中,除气相粒子外,射流中还存在熔融或半熔融、纳米、微米颗粒等。这些粒子相互影响,最终生长成独特的羽-柱状结构。

在热障涂层体系中,粘结层同样是至关重要的组成部分。由于高温合金基体与陶瓷层之间的热膨胀系数相差过大,若直接在高温合金上制备陶瓷层,在使用过程中受到高温的作用,极易发生涂层脱落现象。因此需要粘结层改善热障涂层体系的物理相容性,并且粘结层材料大多为 Ni 基或 Co 基合金材料,在热障涂层使用过程中起到提供抗氧化性的重要作用。目前

在实际生产中大多采用大气等离子喷涂 (APS) 制备粘结层,但这种粘结层制备方法存在一些不可避免的缺点。由于 APS 制备涂层是在大气环境下进行,制备出的涂层可能会出现夹杂物,并且熔融粒子在大气中飞行会发生氧化现象,造成涂层中氧化物的夹杂,最终会导致涂层的孔隙率偏高,可达到 90%~95%,并且存在较多缺陷。PS-PVD 制备粘结层采用大功率等离子喷枪 (180 kW) 在超低压的环境下 (50~150 Pa) 进行喷涂,并且其等离子射流速度也是极高的,在这种条件下制备出的粘结层可以避免粘结层中夹杂物与氧化物的出现。大功率等离子喷枪可以使原材料更充分地熔化,大幅度减少涂层中半熔融或未熔融粒子的存在。在极高的等离子射流速度的作用下,熔融粒子撞击到基体后得到充分的铺展,与基体的结合会更紧密,所得的涂层也会更致密。

至今,研究人员已经对 PS-PVD 制备的羽-柱状结构陶瓷层进行了大量的研究,但是对热障涂层体系中粘结层的研究相对较少,而在实际的实验过程中发现,热障涂层的使用寿命和粘结层有很大的关系。本文采用 PS-PVD 技术制备了三种不同材料的 MCrAlY 系列的粘结层 (CoCrAlSiY、NiCoCrAlYTa 和 NiCrAlY), 研究粘结层与基体之间的元素互扩散行为及不同粘结层材料对热障涂层性能的影响,对进一步拓宽热障涂层的使用寿命及新型涂层体系的设计具有重要的指导意义。

1 实验

1.1 材料

实验中共涉及两种基体材料、三种粘结层材料和一种陶瓷层粉末,其成分见表 1。基体材料为 K452g、

DZ40M 高温合金。粘结层材料分别为由沈阳金属所提供的 CoCrAlSiY 合金粉末和 Metco 公司提供的 NiCoCrAlYTa (Amdry 997)、NiCrAlY (Amdry 9624) 合金粉末, 三种粘结层合金粉末的粒径分布分别为 5~38 μm ($d_{50}=24.0 \mu\text{m}$)、15~45 μm ($d_{50}=30.4 \mu\text{m}$) 和 15~48 μm ($d_{50}=32.4 \mu\text{m}$)。陶瓷层材料为 Metco 公司提供的 $\text{ZrO}_2\text{-7Y}_2\text{O}_3$ (7YSZ) 纳米团聚粉末 (Metco

6700TM), 粉末粒径分布为 5~22 μm ($d_{50}=10 \mu\text{m}$)。 $\text{ZrO}_2\text{-7Y}_2\text{O}_3$ 粉末的微观形貌如图 1 所示, 粉末大多为球形颗粒, 同时也存在着一些破碎了的球形颗粒。本文采用 K452g 高温合金+CoCrAlSiY 粘结层的体系进行真空热处理实验, 采用 DZ40M 高温合金+NiCoCrAlYTa/NiCrAlY+7YSZ 的体系探究粘结层材料对 PS-PVD 热障涂层抗氧化性能的影响。

表 1 基体与粘结层的主要化学成分
Tab.1 Main chemical composition of the substrate and bond coatings

	Ni	Co	Cr	Al	Fe	Ti	W	Y	Si	Ta	wt%
K452g	Bal.	10.3~12.0	20.0~21.8	2.1~2.9	≤ 0.5	3.1~3.9	3.0~4.0	—	—	—	
DZ40M	9.5~11.5	Bal.	24.5~26.5	0.7~1.2	≤ 2.0	0.05~0.30	7.0~8.0	—	—	—	
CoCrAlSiY	—	Bal.	28.52	8.84	—	—	—	0.81	1.99	—	
NiCoCrAlYTa	Bal.	23	20	8.5	—	—	—	0.6	—	4.0	
NiCrAlY	Bal.	—	22	10	—	—	—	1.0	—	—	



图 1 $\text{ZrO}_2\text{-7Y}_2\text{O}_3$ 粉末微观形貌
Fig.1 Microscopic morphology of $\text{ZrO}_2\text{-7Y}_2\text{O}_3$ powder

1.2 实验样品制备及表征

粘结层和陶瓷层制备均使用广东省新材料研究所的 PS-PVD 设备。喷涂粘结层之前, 将基体进行喷砂处理, 采用 46#砂, 压力选用 0.3~0.5 MPa。再用酒精对基体进行超声清洗, 清洗后用压缩空气吹干。喷涂陶瓷层之前要对基体进行打磨抛光处理, 使表面粗糙度 $\leq 3 \mu\text{m}$, 这有利于羽-柱状晶的生长。PS-PVD 技术制备粘结层和陶瓷层, 除工艺参数不同外, 其他步骤基本一致。将样品装至载物台后, 对机器人程序进行设定和调试, 确认无误后, 关闭舱门进行抽真空, 当压力到达预设值时, 进行基体预热和喷涂。

高温氧化性能采用静态氧化的方式, 将试样放入温度 1050 $^{\circ}\text{C}$ 的电阻炉中进行加热, 保温不同的时间后, 将样品取出分析。采用扫描电镜观察 TGO 的生长情况, 分析涂层的高温氧化性能。测量 TGO 的厚度, 并计算平均厚度值, 最后绘制出氧化动力学曲线。

采用 Nova-Nano-430 场发射电子显微镜及其自带的能谱仪观察和分析样品的微观形貌及成分。采用

X 射线衍射仪进行物相分析。

2 结果及分析

2.1 近粘结层处陶瓷层物相分析

为探究粘结层材料是否会对陶瓷层沉积过程的物相组成造成影响, 实验各取一个 NiCoCrAlYTa/7YSZ 体系和 NiCrAlY/7YSZ 体系试样进行分析。将陶瓷层抛磨到 20~30 μm 厚时, 对两个样品进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。可以看出, 两种粘结层体系的试样距粘结层 20~30 μm 处的物相组成均为 t' - ZrO_2 相, 说明粘结层材料对此处的陶瓷层物相组成并无影响。后续实验将进一步选取靠近粘结层位置的陶瓷层进行物相分析, 探究其物相组成是否受粘结层材料的影响。

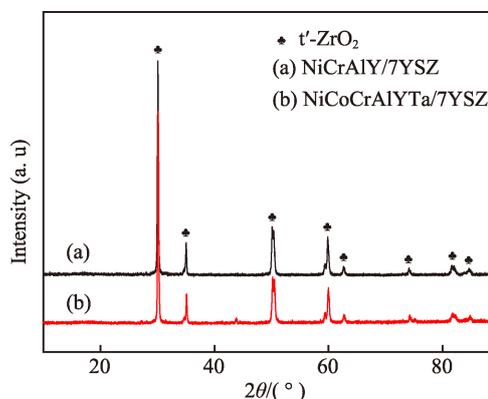


图 2 近粘结层处陶瓷层 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of ceramic coating near the bond coating

2.2 APS 粘结层与 PS-PVD 粘结层结构对比

采用 APS 和 PS-PVD 制备出的 MCrAlY 粘结层

的截面形貌如图 3 所示。从图 3a 中可以看出,由 APS 制备出的粘结层存在着大量的孔洞。这是由于 APS 的等离子射流速度较慢,并且射流温度较低,在喷涂

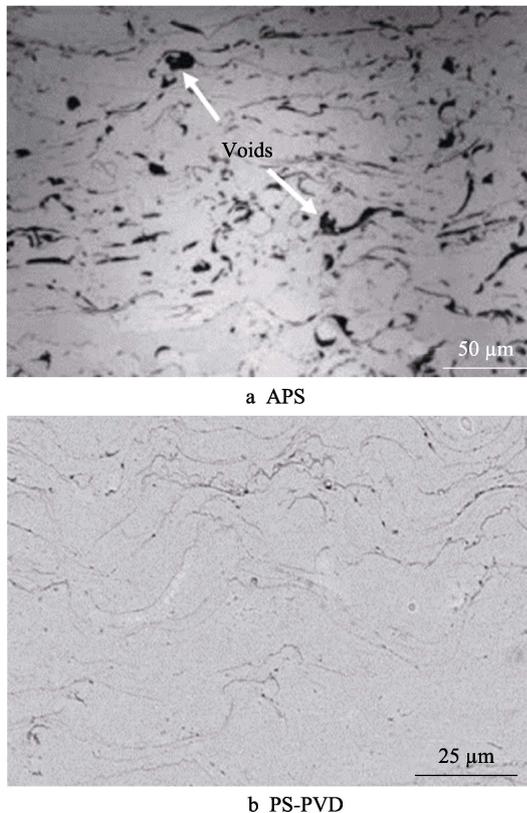


图 3 APS 粘结层和 PS-PVD 粘结层截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of bond coating deposited by APS (a) and PS-PVD (b)

过程中,熔融粒子撞击到基体上,不能得到完全的铺展使熔融粒子保持平整状态,而且其中可能还会夹杂未熔或半熔融粒子。这会使涂层表面产生凹坑部位,而此时后续的熔融粒子已经开始进行沉积,并且会沉积在凹坑部位。当凹坑不能被完全填充时,便产生了孔洞。从图 3b 中可以看出,由 PS-PVD 制备出的粘结层几乎不存在孔洞。一方面,PS-PVD 具有大功率等离子喷枪,这也意味着 PS-PVD 的等离子射流温度更高,在这种条件下,粉末粒子会被充分加热至熔融状态,并沉积到基体;另一方面,PS-PVD 的等离子射流速度相比于 APS 要高得多,熔融粒子在等离子射流的作用下高速撞击到基体,此时熔融粒子在基体上的铺展更为完全、平整。在这两方面的共同作用下,由 PS-PVD 制备出的粘结层是非常致密的。

2.3 真空热处理时间对 PS-PVD 粘结层的影响

采用 CoCrAlSiY/K452g 高温合金体系进行真空热处理实验。在 1030 °C 下,分别经过 2、4、8 h 真空热处理后,粘结层/基体界面附近的涂层截面组织形貌如图 4 所示。真空热处理 2 h 后,基体上的黑色相数量很少。经 EDS 分析可知,粘结层中黑色相为富铝相,界面两侧的组织形貌没有发生明显的变化,说明此时粘结层与基体发生的互扩散行为还不强烈。随着真空热处理时间的延长,基体黑色富铝相逐渐增多,扩散的区域逐渐加大。到 8 h 时,部分扩散区域的宽度已超过 20 μm,并且界面两侧附近的物相形貌逐渐趋于一致,这间接说明界面两侧附近的成分逐渐趋于一致。

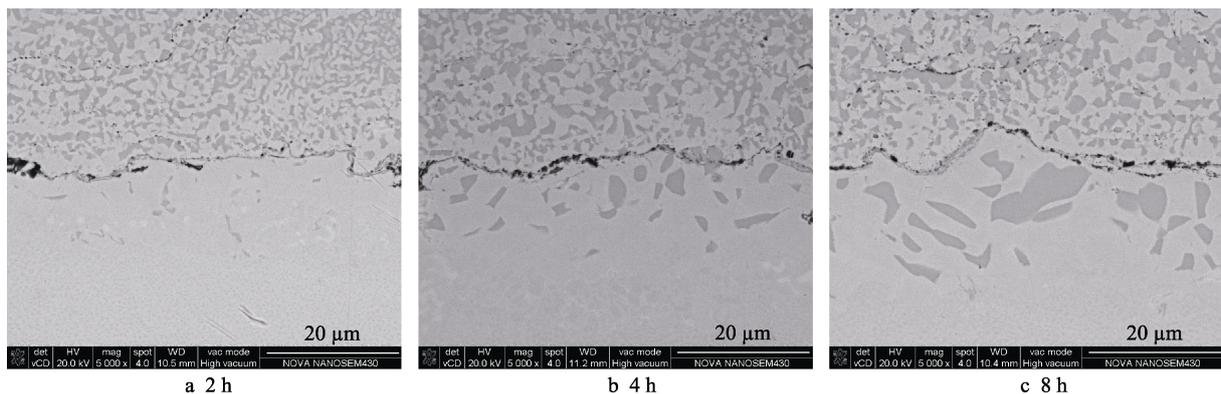


图 4 经 1030 °C 真空热处理不同时间后 CoCrAlSiY/K452g 界面形貌

Fig.4 Morphology of CoCrAlSiY/K452g interface after vacuum heat treatment for different time at 1030 °C

在 1030 °C 下,分别经过 2、4、8 h 真空热处理后,粘结层/基体界面附近的涂层截面线扫描分析结果如图 5 所示,各元素标注见图 5a。根据元素线扫描结果可以看出,真空热处理后,三个试样都发生明显的元素互扩散现象,粘结层中大量的 Co 元素扩散到了合金基体中,同时基体中的大量 Ni 元素也扩散

至粘结层,并且元素互扩散程度随着真空热处理时间的增加而增加。随着元素互扩散程度的加剧,粘结层/基体界面两侧的物相逐渐趋于一致,并且结合逐渐紧密,但这也带来新的问题。粘结层中的 Al 元素会与基体中的 Ni 元素形成 β -NiAl 相或 γ' -Ni₃Al, Cr 元素也会在一定的热力学条件下形成富 Cr 的 α -Cr

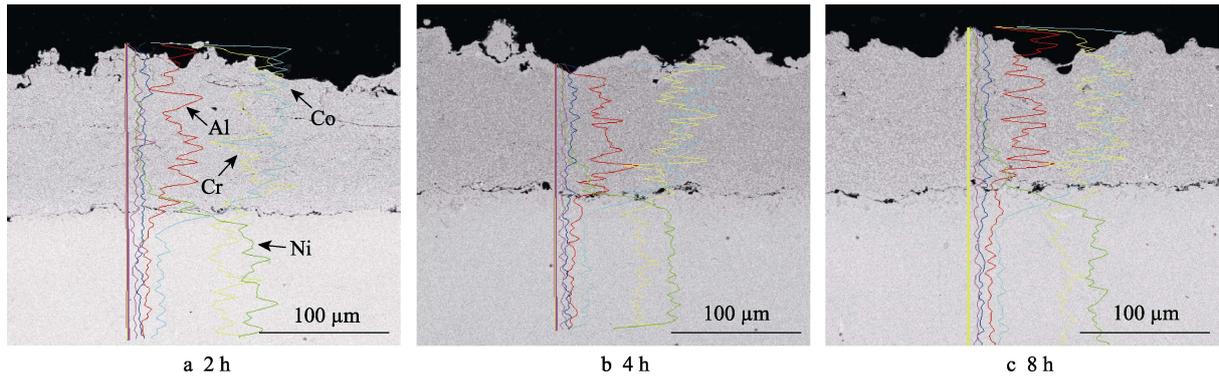


图5 经 1030 °C 真空热处理不同时间后 CoCrAlSiY/K452g 线扫描结果

Fig.5 Line scanning results of CoCrAlSiY/K452g after after vacuum heat treatment for different time at 1030 °C

相或者与 Co 形成 σ -CoCr 相。其中 β -NiAl、 α -Cr 和 σ -CoCr 相均为脆性相，脆性相过多会严重影响涂层的力学性能，使涂层的使用寿命下降^[8-9]。同时随着元素互扩散的进行，粘结层中的 Al 元素向基体合金中扩散，这使得粘结层中的 Al 元素含量下降。涂层在实际工况下使用的过程中，粘结层表面会生长 TGO。若 Al 元素充足，则会生长为致密的 α -Al₂O₃ 组成的 TGO 层；若 Al 元素不充足，则会生成其他亚稳态的 Al₂O₃（如 γ 、 δ 和 θ 相）。过渡态 Al₂O₃ 组成的氧化膜不是致密的，不能阻挡粘结层的进一步氧

化。而且亚稳态的 γ 、 δ 和 θ 相向稳态的 α -Al₂O₃ 转化时，会造成 8%~13% 的体积收缩，这会使 TGO 附近应力情况发生变化，并有可能因此产生裂纹，影响涂层的使用^[10-12]。

2.4 真空热处理温度对粘结层的影响

在 980 °C 和 1030 °C 下真空热处理 4 h 后，粘结层/基体界面附近的涂层截面形貌如图 6 所示。对比 980 °C 和 1030 °C 真空热处理后的试样发现，980 °C 真空热处理后，只在紧邻界面处的基体出现了互扩散

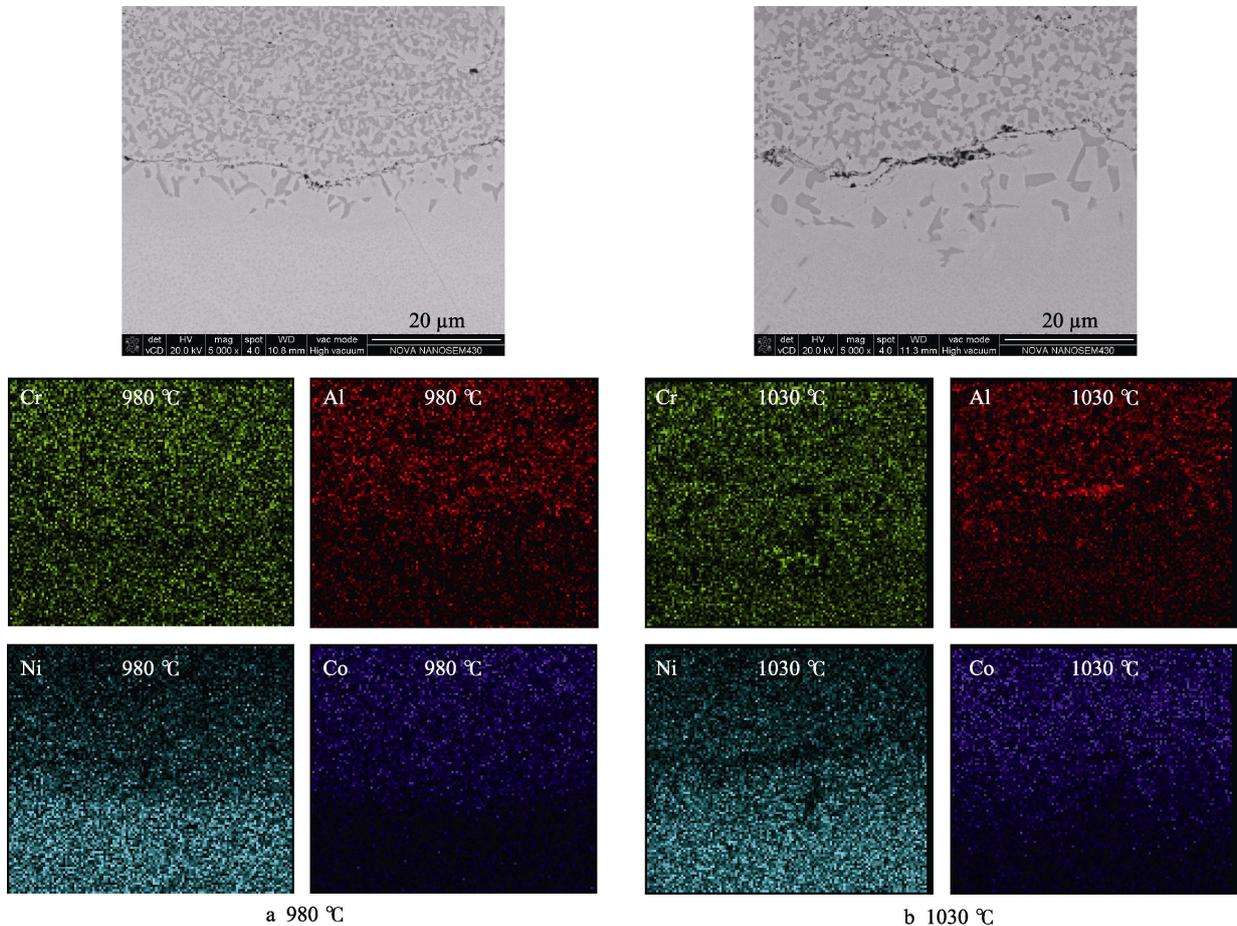


图6 不同温度下真空热处理 4 h 后的面扫描结果

Fig.6 Surface scan results after vacuum heat treatment at different temperatures for 4 h

产生的黑色富 Al 相, 这说明只在界面附近发生了互扩散。粘结层元素向基体扩散形成的扩散区的宽度明显要比 1030 °C 下形成的扩散区小, 说明 980 °C 下元素的扩散速率要明显低于 1030 °C。由 Cr、Al、Ni、Co 元素的面扫描结果可以看出, 温度对元素互扩散有较大的影响。Cr 元素界面两侧图像明暗程度相差不大, 是因为原始的粘结层材料和基体材料中的 Cr 元素含量比较接近。剩下的 Al、Ni 和 Co 元素都发生了明显的元素互扩散现象。对比 980 °C 下的实验结果, 1030 °C 真空热处理 4 h 后, Al 元素的扩散程度没有很大的区别, 但 Ni 和 Co 元素的扩散行为要明显强于 980 °C 时的情况。Ni 和 Co 元素的亮区面积明显增大, 并且界面两侧的图像明暗程度已经变得不明显。说明经 1030 °C 真空热处理 4 h 后, 界面两侧的化学成分正逐渐趋于一致, 这也间接地说明了 1030 °C 下的真空热处理使粘结层和基体形成了更大程度的冶金结合。

2.5 不同粘结层材料的涂层高温氧化动力学行为

1050 °C 氧化不同时间后, NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层的截面形貌如图 7 所示。高温氧化 10 h 后, 就已经在粘结层和陶瓷层界面上生长了一层较厚的连续 TGO 层。随后随着氧化时间的增加, TGO 层继续生长增厚。到了氧化 100 h 时, 对 TGO 的厚度进行

测量, 此时 TGO 的平均厚度为 4.0 μm。当氧化时间达到 150 h 时, 在陶瓷层和 TGO 之间出现了明显的脱离, 此时涂层已经失效。这可能是由于 TGO 生长带来的应力和陶瓷层与 TGO 层之间的热膨胀系数差异过大所引起的^[13-14]。传统的热障涂层系统一般由粘结层、TGO 以及陶瓷层组成, 在加热过程中, 由于各层的热膨胀系数不同而导致应变大小存在差异, 致使相邻两层之间产生热失配应力。热失配应力是热障涂层中最主要的应力之一, 其计算公式为:

$$\sigma = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot E \quad (1)$$

式中: ΔT 表示温度的变化; $\Delta \alpha$ 表示相邻层热膨胀系数的差别; E 为材料的弹性模量。热障涂层中 ZrO₂ 层的热膨胀系数为 $(11 \sim 13) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, TGO 层为 $(8 \sim 9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 粘结层为 $(13 \sim 16) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。可以看出, TGO 层与粘结层的热膨胀系数相差较大, 导致二者之间会产生较大的热失配应力, 使粘结层与 TGO 层之间容易发生脱离^[15-16]。

1050 °C 氧化不同时间后, NiCrAlY/7YSZ 涂层的截面形貌如图 8 所示。可以看出, 与 NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层相似, 在短时间的高温氧化后, NiCrAlY/7YSZ 涂层也生长了一层较厚的连续 TGO 层。经高温氧化 10 h 后, 测得此时 TGO 层的平均厚度为 1.3 μm。氧化 100 h 后, TGO 层的平均厚度已达到 4.0 μm, 此时 TGO 层的厚度已经超越了 NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层同期的 TGO 厚度。氧化 150 h 后, TGO 层的平均厚

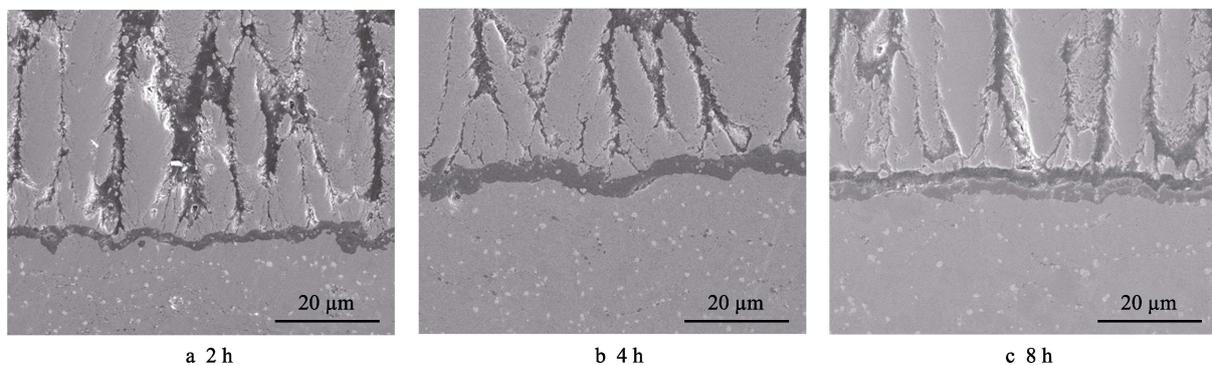


图 7 1050 °C 氧化不同时间后 NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层的截面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphology of NiCoCrAlYTa/7YSZ coating after oxidation for different time at 1050 °C

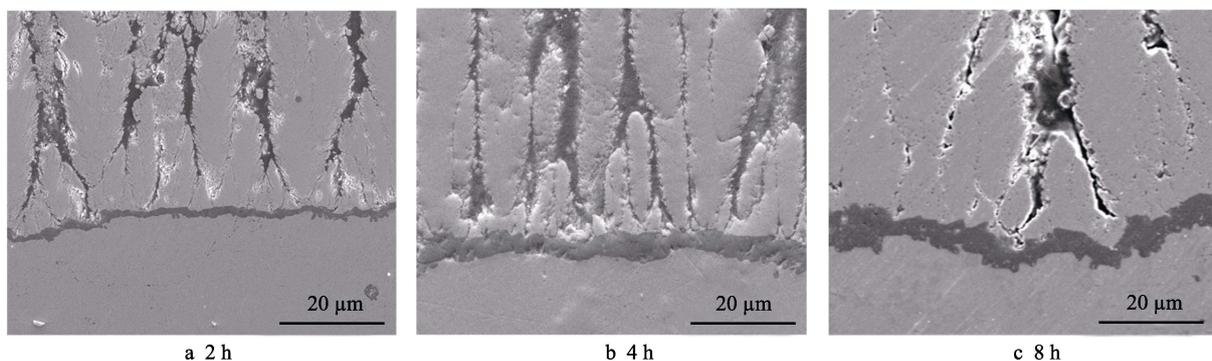


图 8 1050 °C 氧化不同时间后 NiCrAlY/7YSZ 涂层的截面形貌

Fig.8 Cross-sectional morphology of NiCrAlY/7YSZ coating after oxidation for different time at 1050 °C

度达到 4.4 μm ，但此时并未在 TGO 层与陶瓷层之间发现裂纹，二者的结合情况良好。根据不同氧化时间下 TGO 层的厚度可以看出，在 TGO 生长初期，其生长速率较快，但随着时间的推移，生长速率逐步放缓。

1050 $^{\circ}\text{C}$ 下 NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层和 NiCrAlY/7YSZ 涂层的氧化动力学曲线如图 9 所示。两种涂层的氧化动力学曲线变化趋势一致，都属于抛物线生长规律，只是 TGO 层的厚度变化有所不同^[17]。在氧化初期，TGO 层的厚度增加较快，所以曲线前段显示出较大的斜率。粘结层中含有较多的 Al 元素，与粘结层中的其他元素相比，Al 元素具有更高的活性，O 元素会先与 Al 元素发生反应生成 Al_2O_3 ，相比于其他粘结层元素的氧化物， Al_2O_3 的生长速度较快，所以在氧化过程初期，TGO 层的生长速率较快^[18-19]。随着氧化的进行，粘结层中的 Al 元素不断被消耗，使得生成 Al_2O_3 的速度不断降低，并且已经在粘结层和陶瓷层之间生成的致密 TGO 层会阻碍 Al 元素的扩散，使其与 O 元素的接触变得困难。基于这两方面原因， Al_2O_3 的生长速度降低，减缓了 TGO 层的生长速率^[20-21]。

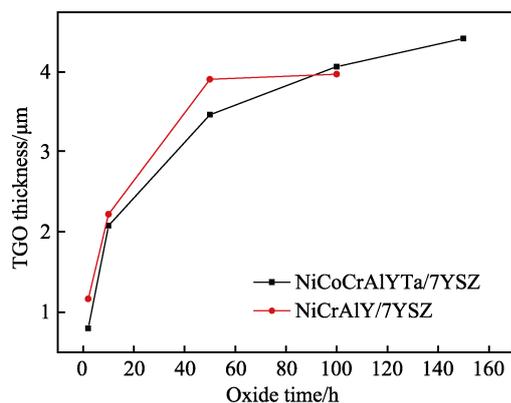


图 9 1050 $^{\circ}\text{C}$ 下两种涂层的氧化动力学曲线

Fig.9 Oxidation kinetics curves of two coatings at 1050 $^{\circ}\text{C}$

3 结论

1) 对 NiCoCrAlYTa/7YSZ 体系和 NiCrAlY/7YSZ 体系试样近粘结层处的陶瓷层物相进行分析，所得的结果一致，均为 $t\text{-ZrO}_2$ 相，粘结层对于陶瓷层的物相组成几乎没有影响。

2) 真空热处理会使粘结层与基体之间发生元素互扩散行为，使粘结层与基体的结合方式趋向于冶金结合，且互扩散程度随着时间和温度的增加而增加。真空热处理的时间不宜过长，否则会在界面附近处产生脆性相，影响涂层性能。

3) NiCoCrAlYTa/7YSZ 和 NiCrAlY/7YSZ 涂层的氧化动力学曲线都符合抛物线规律，TGO 的生长趋势都是氧化前期生长较快，但随着时间的延长，生

长速率降低。NiCoCrAlYTa/7YSZ 涂层在氧化 150 h 后，TGO 与陶瓷层之间出现裂纹，并且发生失效，而 NiCrAlY/7YSZ 涂层没有出现问题。

参考文献:

- [1] MAUER G, HOSPACH A, VABEN R. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD[J]. Surface & coatings technology, 2013, 220(15): 219-224.
- [2] NIESSEN K V, GINDRAT M, REFKE A. Vapor phase deposition using plasma spray-PVDTM[J]. Journal of thermal spray technology, 2010, 19(1-2): 502-509.
- [3] GORAL M, KOTOWSKI S, NOWOTNIK A, et al. PS-PVD deposition of thermal barrier coatings[J]. Surface & coatings technology, 2013, 237: 51-55.
- [4] NIESSEN K, GINDRAT M. Plasma spray-PVD: A new thermal spray process to deposit out of the vapor phase[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(4): 736-743.
- [5] HOSPACH A, MAUER G, VABEN R, et al. Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF)[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(1-2): 116-120.
- [6] 张小峰, 周克崧, 宋进兵, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层沉积机理及其 CMAS 腐蚀失效机制[J]. 无机材料学报, 2015, 30(3): 287-293.
ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, SONG Jin-bing, et al. Deposition and CMAS corrosion mechanism of 7YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. Journal of inorganic materials, 2015, 30(3): 287-293.
- [7] GAO L H, WEI L L, GUO H B, et al. Deposition mechanisms of yttria-stabilized zirconia coatings during plasma spray physical vapor deposition[J]. Ceramics international, 2016, 42(4): 5530-5536.
- [8] 刘建明, 陈美英, 任先京, 等. 合金元素在 MCrAlY 涂层中的作用[J]. 热喷涂技术, 2010(4): 30-34.
LIU Jian-ming, CHEN Mei-ying, REN Xian-jing, et al. The effects of alloy elements on the MCrAlY coatings[J]. Thermal spray technology, 2010(4): 30-34.
- [9] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 310-319.
WEN Shi-zhu, HUANG Ping. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 310-319.
- [10] GLEESON B. Thermal barrier coatings for aeroengine applications[J]. Aiaa journal of propulsion & power, 2006, 22(2): 375-383.
- [11] 周克崧, 梁兴华, 刘敏, 等. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化动力学[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 490-496.
ZHOU Ke-song, LIANG Xing-hua, LIU Min, et al. Oxida-

- tion kinetics of NiCoCrAlYTa coating by low pressure plasma spraying[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2009, 19(3): 490-496.
- [12] 梁兴华, 周克崧, 刘敏, 等. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 26-30.
LIANG Xing-hua, ZHOU Ke-song, LIU Min, et al. Oxidation resistance of NiCoCrAlYTa coating prepared by low pressure plasma spraying[J]. China surface engineering, 2009, 22(2): 26-30.
- [13] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. Progress in materials science, 2001, 46(5): 505-553.
- [14] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. International materials reviews, 2013, 58(6): 315-348.
- [15] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. Mrs bulletin, 2003, 28(9): 659-670.
- [16] 杜仲. 界面氧化对等离子喷涂热障涂层失效行为的影响研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
DU Zhong. Study on the influence of interfacial oxidation to failure behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [17] ROY M S. Reformulation of oxide growth equations for oxidation of silicon bond coat in environmental barrier coating systems[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(16): 5403-5409.
- [18] KAVEH T, ESMAEIL P. Effect of temperature and ceramic bonding on BC oxidation behavior in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 177-185.
- [19] ZOU Zhong-hua, JIA Li-bing, YANG Li-xia, et al. Role of internal oxidation on the failure of air plasma sprayed thermal barrier coatings with a double-layered bond coat[J]. Surface and coatings technology, 2017, 319: 370-377.
- [20] WANG Xin, CHEN Minghui, ZHU Shenlong, et al. Oxidation behavior of glass-based composite thermal barrier coating on K417G superalloy with a NiCoCrAlY bond coat at 1000 °C[J]. Surface and coatings technology, 2015, 270: 314-323.
- [21] 马飞. K465 镍基高温合金沉积 NiCrAlY 涂层抗高温氧化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
MA Fei. Research on high-temperature oxidation property of NiCrAlY coatings on nickel-base superalloy K465[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.

(上接第 176 页)

- [18] ZHANG F, YAO Z J, MOLLIAR O, et al. Preparation of a nanocrystalline Ni coating by droplet contact electrodeposition[J]. Materials research express, 2019, 6(10): 106411.
- [19] 兰新武. Ni-Co 合金镀层的制备及其应用于汽车缸套的可行性分析[J]. 电镀与环保, 2017, 37(1): 25-28.
LAN Xin-wu. Preparation of Ni-Co alloy coating and feasibility analysis of Ni-Co alloy coating applied on automobile cylinder liner[J]. Electroplating & pollution control, 2017, 37(1): 25-28.
- [20] 谷晓燕, 刘婧, 刘东锋, 等. 焊接能量对 Mg/Al 超声波焊接接头微观组织与力学性能的影响[J]. 机械工程学报, 2019, 55(6): 23-31.
GU Xiao-yan, LIU Jing, LIU Dong-feng, et al. Effect of welding energy on microstructure and mechanical properties of Mg/Al joints welded by ultrasonic spot welding[J]. Journal of mechanical engineering, 2019, 55(6): 23-31.
- [21] 贾卫平, 吴蒙华, 贾振元, 等. 磁场方向对脉冲电沉积制备 Ni-ZrO₂ 纳米复合镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 252-259.
- JIA Wei-ping, WU Meng-hua, JIA Zhen-yuan, et al. Effects of magnetic field direction on properties of Ni-ZrO₂ nanocomposite coatings prepared by pulse electrodeposition[J]. Surface technology, 2019, 48(9): 252-259.
- [22] 张剑锋, 周志芳. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1995.
ZHANG Jian-feng, ZHOU Zhi-fang. Friction and wear technology[M]. Tianjing: Tianjin Science & Technology Translation & Publishing Corp, 1995.
- [23] 孟庆波, 齐海东, 卢帅, 等. 糖精钠对脉冲电沉积 Ni-Sn-Mn 合金镀层性能的影响[J]. 电镀与环保, 2019, 39(1): 40-44.
MENG Qing-bo, QI Hai-dong, LU Shuai, et al. Effect of saccharin sodium on properties of Ni-Sn-Mn coatings prepared by pulse electrodeposition[J]. Electroplating & pollution control, 2019, 39(1): 40-44.
- [24] REZAEI-SAMETI M, NADALI S, FALAHATPISHEH A, et al. The effects of sodium dodecyl sulfate and sodium saccharin on morphology, hardness and wear behavior of Cr-WC nano composite coatings[J]. Solid state communications, 2013, 159: 18-21.