

NiCoCrAlY 粘结层喷涂工艺对 8YSZ 热障涂层抗氧化性能的影响

李文生^{a,b}, 王裕熙^a

(兰州理工大学 a.材料科学与工程学院 b.省部共建有色金属先进加工
与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: **目的** 提高热障涂层粘结层的抗高温氧化性能。**方法** 分别采用爆炸喷涂和等离子喷涂工艺制备了不同结构的 NiCoCrAlY 粘结层, 之后通过等离子喷涂制备 8YSZ 陶瓷层, 分析了两种粘结层结构的热障涂层的抗高温氧化性能。利用 XRD、SEM 和 EDS 对涂层物相、微观结构和成分进行分析, 并对其与基体结合状态、抗高温氧化性能进行研究。**结果** 爆炸喷涂粘结层内部组织致密, 缺陷较少, 与基体结合处孔隙少; 而等离子喷涂粘结层内部的层状特征明显, 孔隙较多, 表面粗糙度较低。爆炸喷涂粘结层氧化 5 h 后, 表面生成了一层富 Al_2O_3 的致密氧化物膜; 而等离子喷涂粘结层表面形成了富 NiO、CoO、 Cr_2O_3 和 $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 的氧化物层, 并出现了许多微裂纹和片层状氧化物。爆炸喷涂制备的热障涂层试样在前 5 h 氧化增重速率高于等离子喷涂试样, 随后变平缓, 而等离子喷涂试样氧化速率依然较高。爆炸喷涂热障涂层的热生长氧化物层 (Thermally grown oxide, TGO) 经 50 h 氧化后, 仍呈连续状, 厚度均匀, 粘结层内氧化物缺陷较少。**结论** 爆炸喷涂粘结层组织均匀、致密, 喷涂时涂层的氧化以及热处理的内氧化较少, 使得足够的 Al 较快速地在粘结层表面形成致密的氧化铝, 表面一定厚度的氧化铝层抑制了氧和其他金属原子的相向扩散反应, 提高了涂层的抗高温氧化性能。

关键词: 热障涂层; 爆炸喷涂; 等离子喷涂; 高温氧化; 热生长氧化物

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0263-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.035

Influence of NiCoCrAlY Spraying Process on Oxidation Resistance of 8YSZ Thermal Barrier Coatings

LI Wen-sheng^{a,b}, WANG Yu-xi^a

(a.School of Materials Science and Engineering, b.State Key Laboratory of Advanced Processing and
Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the high temperature oxidation resistance of thermal barrier coatings. NiCoCrAlY bond coats with different structures were prepared by detonation spraying (DS) and air plasma spraying (APS). Then, 8YSZ ceramic coatings was prepared by APS to analyze the high temperature oxidation resistance of thermal barrier coatings on bond coats with two different structures. The phase composition, microstructure and chemical composition of coatings were analyzed

收稿日期: 2018-12-19; 修订日期: 2019-06-28

Received: 2018-12-19; Revised: 2019-06-28

基金项目: 国家国际科技合作项目 (2015DRF51090); 国家自然科学基金 (51674130)

Fund: Supported by International Cooperation Project of National Ministry of Science and Technology (2015DRF51090), and the National Natural Science Foundation of China (51674130)

作者简介: 李文生 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: chengbo@lut.edu.cn

Biography: LI Wen-sheng (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: chengbo@lut.edu.cn

by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and energy disperse spectroscopy. The interfaces between the coatings and substrate and high temperature oxidation resistance of TBCs were investigated. DS-bond coat was dense and uniform and had less internal defects and interfacial pores with substrate, while the APS-bond coat presented more pores and low surface roughness and apparently exhibited a layered structure. A layer of Al_2O_3 -rich oxide was formed on the surface of DS-bond coat after oxidation for 5 hours, while a layer of mix oxides (e.g. NiO , CoO , Cr_2O_3 and $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$) was formed on the surface of APS-bond coat. Additionally, a number of micro cracks and layered oxides were found in the APS-bond coat. The weight gain of DS thermal barrier coating sample was faster than that of the APS sample in the first 5 hours oxidation and then became slowly, while the APS thermal barrier coating sample still showed high oxidation rate. Thermally grown oxide (TGO) of detonation sprayed coating still remained uniform oxide layer after 50 h oxidation. TGO layer closed to bond coat had less oxide defect. The bond coat of detonation sprayed coating has uniform and dense structure, thus preventing the oxidation during spraying and inner-oxidation during heat treatment, and promoting the formation of a dense Al_2O_3 layer. Finally, the diffusion between oxygen and metal atom is suppressed and the high temperature oxidation resistance of TBCs is improved dramatically.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; detonation spraying; plasma spraying; thermal growth oxide

热障涂层 (Thermal barrier coatings, TBCs) 被广泛应用于航空发动机及燃气轮机的高温热端部件中, 保护其不受高温燃气侵蚀, 从而实现对合金基体的保护^[1-5]。热障涂层通常由具有隔热作用的陶瓷面层和保护高温合金基体氧化的粘结层 (Bond Coat, BC) 构成。粘结层材料通常为 MCrAlY ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 NiCo), 其制备过程中会在陶瓷层与粘结层界面不可避免地形成热生长氧化物层 (Thermally grown oxide, TGO), 若 TGO 层是由致密连续的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成, 会明显阻隔氧气向基体侧传输, 从而提高涂层的抗高温氧化性能^[6]。

然而, 当粘结层中 Al 元素被过分消耗, 局部区域会出现 NiO 、 $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 氧化物^[7]。 NiO 的生长速度是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜 (具有抗氧化保护作用) 生长速度的 3 倍, 这将加速热障涂层的剥落失效。 $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ 是一种复合的尖晶石型氧化物, 生长通常伴随着局部的快速体积膨胀, 此类氧化物的生长会引起较大的应力集中, 导致粘结层与陶瓷面层发生剥离, 诱发热障涂层失效。研究表明, TGO 层的成分、厚度等特征决定着 YSZ/BC 界面处的应力大小和分布, 而粘结层的制备工艺能显著影响其结构, 进而决定 TGO 的生长特征^[7-12]。

目前, 热障涂层粘结层的制备工艺主要为冷喷涂^[11]、低压等离子喷涂^[8]、超音速火焰喷涂和等离子喷涂^[10]。根据涂层使用条件的不同选用合理的制备工艺, 对于涂层各个功能层的匹配及整体成本的控制有重要意义。Li 等^[11]采用冷喷涂-等离子喷涂工艺制备了 $\text{NiCoCrAlY}+\text{YSZ}$ 涂层, 利用不同预处理工艺, 获得了不同物相结构的 TGO 层, 发现优化冷喷涂工艺制备的粘结层为自由态组织, TGO 由连续的氧化铝构成时, 其热循环寿命远超 TGO 层。杨焜等^[8]采用低压等离子喷涂和大气等离子喷涂在 K4169 基体上制备 NiCoCrAlYTaN 粘结层, 结果表明, 低压等离子喷涂的粘结层组织致密且氧含量低, 而大气等离子喷涂的涂层孔隙率和氧含量均较高, 其制备的热障涂层的

抗氧化性能差。曲飞等^[10]通过 HVOF 和等离子喷涂制备 NiCrAlY 粘结层, 研究发现, 通过优化 HVOF 喷涂工艺参数, 可制备致密、结合强度较高的粘结层, 致密的粘结层有利于提高与 YSZ 涂层的结合强度和 TBC 抗热震性能。

基于此, 少的氧化及致密结构可以在很大程度上提高粘结层的抗高温氧化性能, 从而进一步提高涂层的服役寿命。目前广泛应用的冷喷涂以氦气作为加速气体时, 粒子速度才能大大提高, 从而形成致密涂层, 然而制备过程中气体成本非常昂贵。超音速火焰喷涂设备不仅主体昂贵, 且制备过程中气体消耗量也很大, 无疑为制备过程增加了成本。相比冷喷涂、超音速火焰喷涂, 爆炸喷涂以独特的气体爆燃波方式加速喷涂粉末, 使得粉末粒子的飞行速度最高可达 1200 m/s, 并且爆炸喷涂过程中金属粒子温度低, 金属氧化程度极小, 获得的致密涂层 (孔隙率可低至 1% 以内) 结合强度高, 非常适用于制备热障涂层粘结层^[12-13], 成本低, 但其目前还未在热障涂层粘结层制备领域广泛应用。

本文采用爆炸喷涂和等离子喷涂工艺制备 NiCoCrAlY 粘结层, 分别获得两种不同结构的粘结层, 研究了不同孔隙结构对热障涂层组织和高温过程中 TGO 层的形成、抗高温氧化性能的影响, 对提高热障涂层的抗高温氧化性能、使用寿命、设备安全可靠方面具有重要意义。

1 实验

1.1 实验材料与涂层制备

实验基材为 310S 耐高温不锈钢 ($0\text{Cr}25\text{Ni}20$), 试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 喷涂前采用 20 目的刚玉砂对基材表面进行粗化处理。金属粘结层粉末为 NiCoCrAlY 合金粉末 (Amdry 365-2, Sulzer Metco), 其化学成分如表 1 所列, 粉末形貌如图 1a

所示,粉末呈球形,粒径分布范围为 35~75 μm。陶瓷层粉末材料为 8%Y₂O₃-ZrO₂ 复合粉末(8YSZ, 204B-NS, Sulzer Metco),粉末形貌如图 1b 所示,该粉末呈球形,粒径分布范围为 45~75 μm。

采用 ADM-4Д 型爆炸喷涂设备制备 NiCoCrAlY 粘结层,以乙炔作为燃料,氧气作为助燃气。实验中以获得最小孔隙率的粘结层为优化目标,通过调节乙炔与氧气比例,获得最优喷涂工艺参数,如表 2 所列(涂层标记为 DS-B)。采用 DH-2080 型等离子喷涂设备制备粘结层(涂层标记为 APS-B)。在上述两种

粘结层上分别用 DH-2080 等离子喷涂制备 8YSZ 陶瓷层(涂层分别标记为 DS-APS-C 和 APS-APS-C),陶瓷层的制备工艺参数如表 3 所列。上述粘结层和陶瓷层厚度分别为 80~120 μm 和 250~300 μm。

表 1 NiCoCrAlY 粉末的化学组成
Tab.1 Chemical composition of the NiCoCrAlY powder wt. %

Element	Co	Cr	Al	Y	Ni
Content	23	17	12	0.5	Bal.

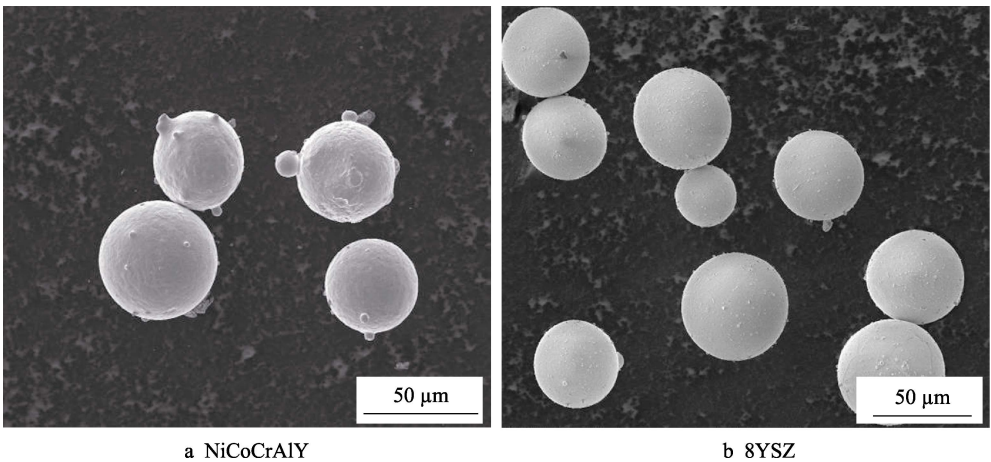


图 1 NiCoCrAlY 和 8YSZ 粉末形貌
Fig.1 SEM images of NiCoCrAlY powder and 8YSZ powder

表 2 爆炸喷涂参数
Tab.2 Parameters of detonation spraying

C ₂ H ₂ : O ₂	Diameter of spot/mm	Frequency/(shot·s ⁻¹)	Feed rate/(g·min ⁻¹)	Spray distance/mm
1 : 1.3	20	5	15	150

表 3 等离子喷涂参数
Tab.3 Parameters of atmospheric plasma spraying

Sample	Voltage/V	Current/A	Primary gas, Ar /(L·min ⁻¹)	Secondary gas, H ₂ /(L·min ⁻¹)	Feed rate/(g·min ⁻¹)	Spray distance/mm
APS-B	130	380	110	30	70	195
DS-APS-C	160	410	120	40	50	180
APS-APS-C	160	410	120	40	50	180

1.2 组织表征与性能测试

采用 Rigaku D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD),对粘结层粉末、陶瓷粉末和涂层进行物相结构分析,阳极靶为 Cu 靶,电压 35 kV,电流 220 mA,扫描速度 1 (°)/min,扫描范围 10°~90°。利用 FEI Quanta FEG 250 型场发射扫描电子显微镜(SEM),对粉末、喷涂态涂层及氧化后涂层的微观组织进行观察,并使用附带的 EDS 进行成分分析。采用 KLA Tencor D-100 型二维轮廓仪,测量粘结层表面粗糙度(Ra)。采用图像灰度法测量粘结层截面的孔隙率^[14]。

在 SX-G1823 型箱式电阻炉中进行 DS-APS-C 和 APS-APS-C 热障涂层的静态氧化实验。将试样放置在氧化铝坩埚中,加热到 1150 ℃(电热炉管服役的最高工况温度),分别保温 2.5、5、10、15、20、30、40、50 h 后,随炉冷却至室温。每类试样在各保温时间点分别取 3 个平行试样进行称重(精度 10⁻⁴ g),为消除试样未喷涂热障涂层面对涂层抗氧化性能的影响,计算单位面积相对氧化增重(ΔW),并以此表征涂层的抗氧化性能。为分析 DS-B 和 APS-B 粘结层表面高温氧化组织特征,将这两种粘结层试样单独放入箱式炉进行 1150 ℃、5 h 的等温氧化实验。

2 实验结果及分析

2.1 NiCoCrAlY 粘结层和 8YSZ 陶瓷层微观组织

图 2 所示为 NiCoCrAlY 粘结层喷涂表面形貌。由图可知, DS 粘结层表面存在较多数量的未熔或半熔化颗粒, 表面粗糙度较大 ($Ra=8.26\ \mu\text{m}$, 见图 3),

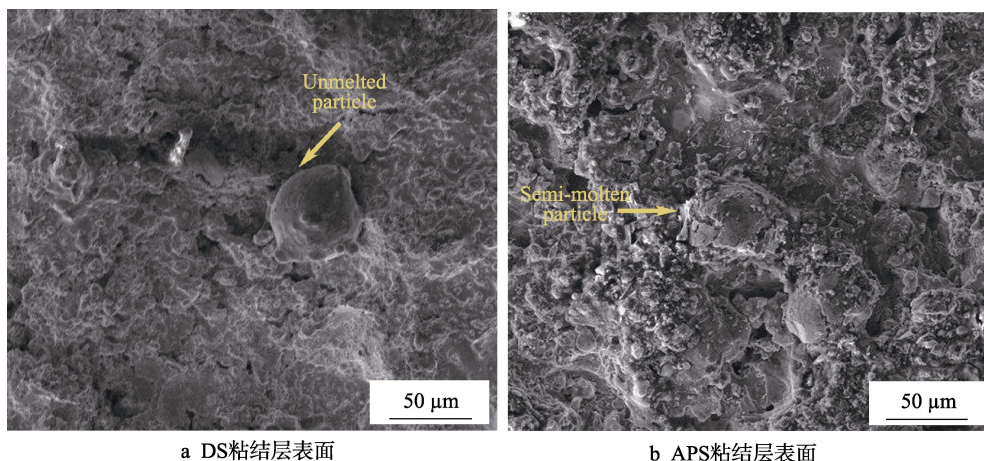


图 2 NiCoCrAlY 粘结层喷涂表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of NiCoCrAlY bond coats: a) surface of DS bond coat; b) surface of APS bond coat

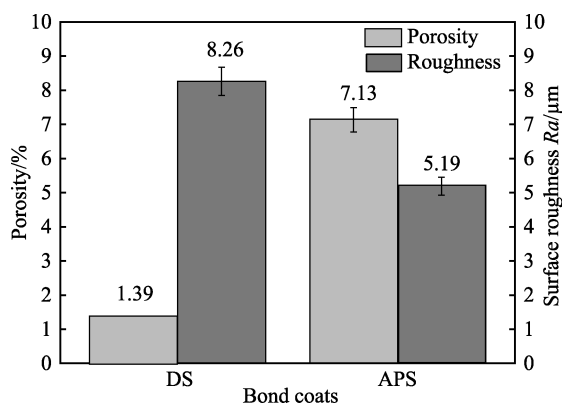


图 3 NiCoCrAlY 粘结层的孔隙率和表面粗糙度

Fig.3 Porosity and surface roughness of NiCoCrAlY bond coats

图 4 所示为不同工艺制备粘结层的截面形貌。由图可知, DS 粘结层组织无明显层状结构, 组织均匀致密, 与基体结合处无明显孔洞 (见图 4a、b)。这是由于爆炸喷涂过程中, 高速颗粒撞击基体或预沉积层后扁平化变形充分, 加之乙炔燃料的还原性气氛, 沉积层之间无明显氧化界面, 与基体结合力大^[16]。同时, DS 粘结层内可见少数颗粒边界 (见图 4b), 这与图 2a 中观察的表面未熔颗粒一致。而 APS 粘结层呈典型的层状结构, 层间界面明显。进一步观察发现, 层内含有不同尺寸的孔洞和少量微裂纹 (见图 4c、d)。对比涂层孔隙率可知, APS 粘结层的孔隙率 (7.13%) 远大于 DS 粘结层 (1.39%)。

图 5 所示为 NiCoCrAlY 粉末和不同工艺制备粘

而 APS 粘结层表面存在少量的半熔化颗粒, 粗糙度较低 ($Ra=5.19\ \mu\text{m}$)。这是由于爆炸喷涂的焰流温度 ($3500\sim 4500\ ^\circ\text{C}$) 低于等离子喷涂 ($10\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上), 颗粒经爆炸冲击波加速后获得的速度大^[15], NiCoCrAlY 粉末在高温区停顿时间短, 受热熔化不充分, 涂层表面未熔或半熔化颗粒较多。EDS 对涂层表面成分分析表明, DS 粘结层与 APS 粘结层的成分分布基本相同。

结层的 XRD 图谱。从图谱可知, NiCoCrAlY 粉末和 DS-B、APS-B 粘结层的物相组成相同, 均为 γ' -AlNi₃ 和 β -AlNi 相。其中, 粉末与粘结层在 $2\theta=44.5^\circ$ 附近的 β -AlNi 相衍射峰强度均高于 $2\theta=43.4^\circ$ 的 γ' -AlNi₃ 衍射峰, 说明 NiCoCrAlY 粉末与粘结层中 β -AlNi 相含量高于 γ' -AlNi₃ 相, DS 粘结层与 APS 粘结层基本保留了粉末的物相结构。上述粉末和粘结层中均未出现含 Co、Cr 和 Y 的物相, 主要是由于粉末和涂层制备过程中, 凝固速度快 (冷却速率在 $10^6\ \text{K/s}$ 以上^[17]), 形成了非晶或固溶体结构^[18], 而含量较低的 Y 元素主要起细化晶粒的作用。此外受快速冷却和喷涂过程中片层间热胀冷缩的残余应力引起的晶格畸变的影响^[19], 两种粘结层中的 γ' -AlNi₃ 和 β -AlNi 相衍射峰均出现宽化, 衍射峰强度也较粉末低。

图 6 所示为 8YSZ 热障涂层截面组织。由图可知, 热障涂层由厚度为 $230\ \mu\text{m}$ 左右的陶瓷层和厚度为 $140\ \mu\text{m}$ 左右的粘结层构成。APS 陶瓷涂层的组织较疏松, 层内存在少量孔洞和未熔颗粒。由于 APS 过程中, 球状陶瓷颗粒表面吸收大量热发生熔化, 而内部却未熔, 撞击预沉积层后扁平化变形不充分, 涂层中保留了部分未熔颗粒, 并形成了较多的孔隙, 多孔组织能形成较高的温度梯度, 有利于提高热障涂层的隔热性能^[20]。此外, 陶瓷层与 DS 喷涂粘结层界面未出现明显的孔隙和裂纹, 粗糙的粘结层表面 (这与图 3 中粗糙度对应) 增强了陶瓷层与粘结层的界面结合力, 对提高热障涂层的热循环性能和使用寿命有利^[12]。

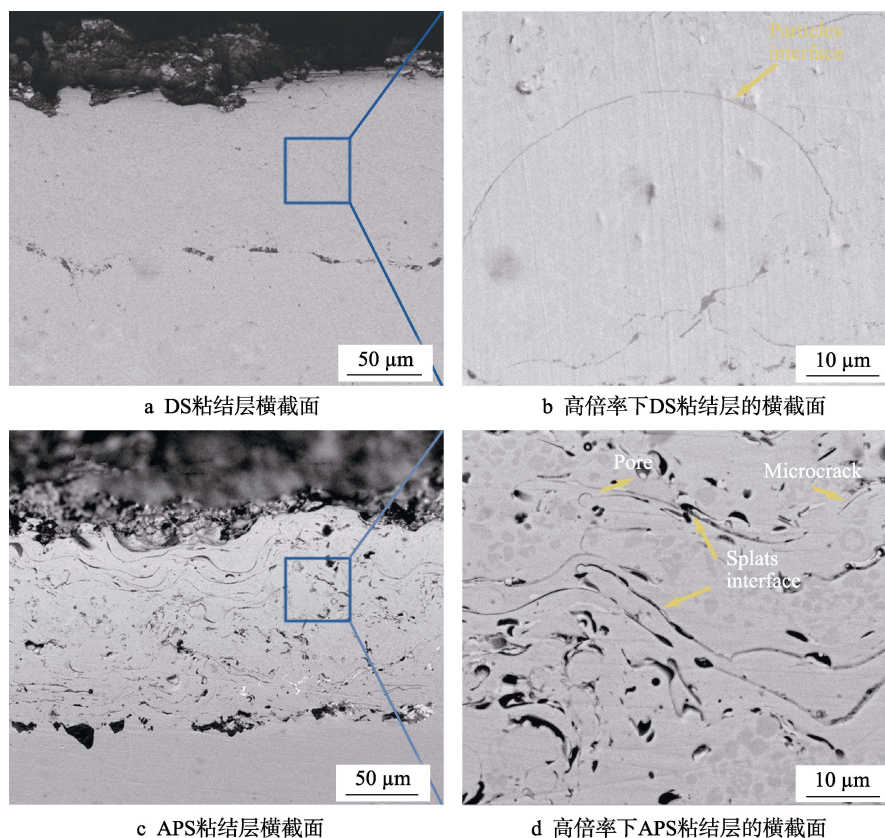


图 4 NiCoCrAlY 粘结层截面组织

Fig.4 Cross-sectional microstructure of NiCoCrAlY bond coats: a) cross section of DS bond coat; b) cross section of DS bond coat at high magnification; c) cross section of APS bond coat; d) cross section of APS bond coat at high magnification

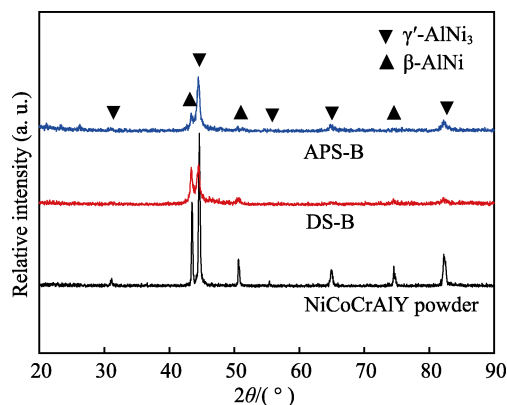
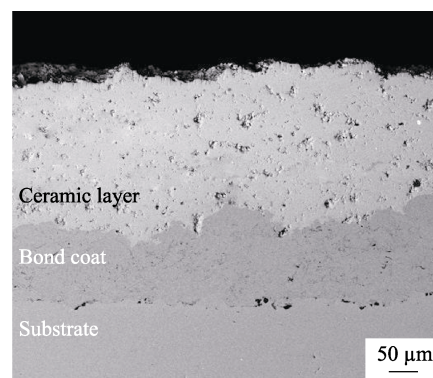


图 5 NiCoCrAlY 粉末和喷涂态粘结层的 XRD 图谱

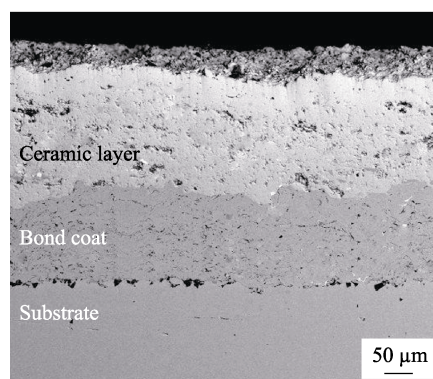
Fig.5 XRD patterns of the NiCoCrAlY alloy powder and as-sprayed bond coats

2.2 NiCoCrAlY 粘结层的高温氧化组织特性

图 7 所示为 NiCoCrAlY 粘结层经 1150 °C、5 h 氧化后的表面形貌。氧化后两种粘结层的表面较粗糙，而 APS 粘结层表面还存在许多颗粒尺寸较大的氧化物（见图 7c）。进一步观察发现，两种粘结层表面均有晶须状的氧化物（见图 7b 和图 7d），经分析为 θ - Al_2O_3 （与文献[21]中观察的氧化物形态一致），其中 DS 粘结层表面的含量较多。EDS 分析表明，DS 粘结层氧化后，表面 Al、O 元素含量高于 APS 粘结层，而 Ni、Co、Cr 元素含量均低于 APS 粘结层（见



a DS-APS热障涂层横截面



b APS-APS热障涂层横截面

图 6 8YSZ 热障涂层截面组织

Fig.6 Cross-sectional microstructure of 8YSZ TBCs: a) cross section of DS-APS TBCs; b) cross section of APS-APS TBCs

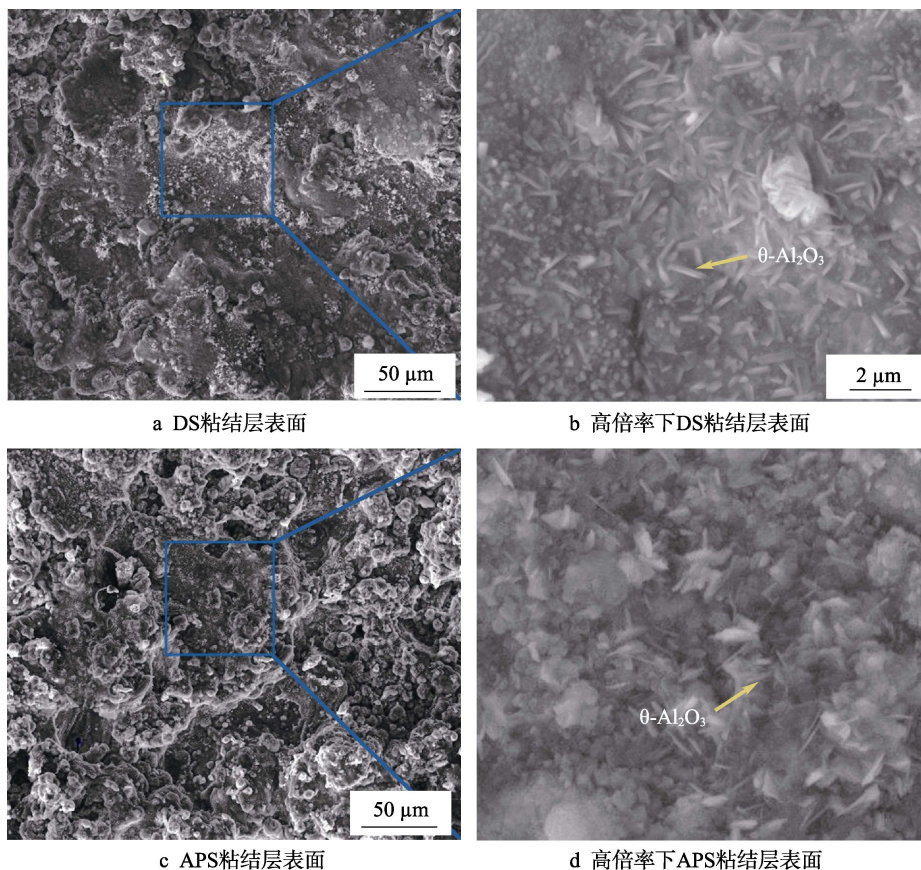


图7 NiCoCrAlY 粘结层经 1150 °C、5 h 氧化后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of NiCoCrAlY bond coat after oxidation at 1150 °C for 5 h: a) surface of DS bond coat; b) surface of DS bond coat at high magnification; c) surface of APS bond coat; d) surface of APS bond coat at high magnification

表4)。NiCoCrAlY 粘结层氧化可能存在的几种产物 (Al_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ 、 NiO 等) 中, 以 Al_2O_3 中 O 的相对质量分数最高, 为 47%, 故氧化产物中 O 含量越高, 说明 Al_2O_3 含量越高。Al 的亲氧能力优于其他元素, 但是在大气条件下, 氧气供给充分, Al 元素在表面反应形成 Al_2O_3 的同时, Ni、Co、Cr 等元素会与氧反应生成 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ 、 NiO 等有害氧化物。

图8所示为 1150 °C、5 h 氧化后的 NiCoCrAlY

表4 NiCoCrAlY 粘结层经 1150 °C、5 h 氧化后的表面微区成分

Tab.4 Composition of surface micro-area on the NiCoCrAlY powder bond coats after oxidation at 1150 °C for 5 h

Sample	wt. %				
	O	Al	Ni	Cr	Co
DS-B	29.9	37.7	15.2	7.5	9.7
APS-B	26.6	30.4	20.1	11.1	11.7

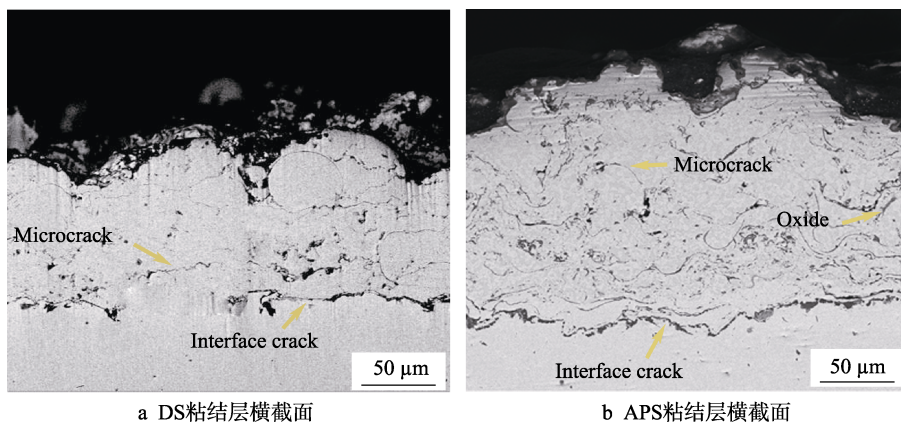


图8 NiCoCrAlY 粘结层经 1150 °C、5 h 氧化后的截面组织

Fig.8 Cross-sectional microstructure of the as-sprayed NiCoCrAlY bond coats after oxidation at 1150 °C for 50 h: a) cross section of DS bond coat; b) cross section of APS bond coat

粘结层的截面组织。由图 8a 可见, DS 粘结层截面组织中存在少量微裂纹和氧化物夹杂, 与基体结合处出现了不连续的界面裂纹。APS 粘结层截面中可见许多微裂纹和氧化物片层, 与基体结合处出现了较大尺寸的裂纹、孔洞和氧化物 (EDS 分析黑色条带主要含有 Al、O 及少量 Ni、Cr 元素, 见图 8b), 这将降低粘结层内聚力和界面结合力, 并且靠近表面的粘结层出现了块状剥落。

图 9 所示为 1150 °C、5 h 氧化后 NiCoCrAlY 粘结层的 XRD 图谱。氧化后, NiCoCrAlY 粘结层的物相由 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO、CoO 和尖晶石 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 氧化物构成。由于 NiCoCrAlY 粘结层氧化后形成的氧化膜较薄, 故 γ' - AlNi_3 衍射峰具有较高的强度。对比可知, 氧化后 DS 粘结层表面存在较多的 Al_2O_3 、NiO 和 Cr_2O_3 相, 而 APS 粘结层表面出现了较多的 NiO、 Cr_2O_3 、CoO 和 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 等氧化物。此外, 图谱中并未观察到 θ - Al_2O_3 峰 (图 7 中观察到 θ - Al_2O_3), 说明粘结层表面氧化物中 θ - Al_2O_3 含量很低或分布不均匀。上述物相分析结果与图 7 及表 4 中观察分析结果一致。

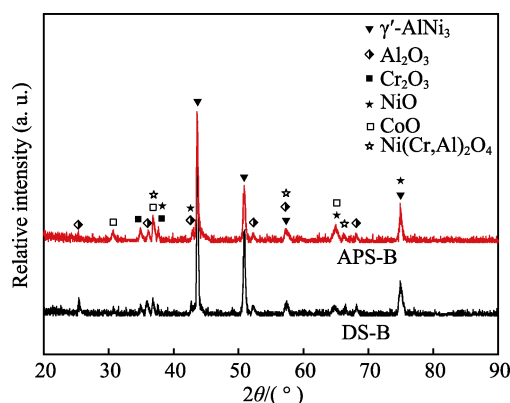


图 9 1150 °C、5 h 氧化后 NiCoCrAlY 粘结层的 XRD 图谱
Fig.9 XRD patterns of NiCrAlY bond coats after oxidation at 1150 °C for 5 h

2.3 热障涂层的高温氧化行为分析

图 10 所示为 1150 °C、50 h 氧化后 8YSZ 热障涂层的截面组织。由图 10a、b 可见, 高温氧化后, 陶瓷涂层均出现了垂直于基体方向的微裂纹, DS 喷涂粘结层/陶瓷层间存在连续、厚度均匀的 TGO 层, 其厚度约为 1.1 μm (黑色条), 粘结层和粘结层/基体间的裂纹尺寸较 5 h 氧化后的粘结层 (见图 8) 增大。而 APS 粘结层/陶瓷层间的 TGO 层的厚度不均匀 (厚度为 1.2~2.3 μm), 其间存在不连续的断点, 且 APS 粘结层中裂纹尺寸较 DS 粘结层大。如图 10c、d 所示, DS 粘结层/陶瓷涂层间的 TGO 层的背散射图像呈深黑色, APS 粘结层/陶瓷层间的 TGO 层背散射图像呈灰色。由 EDS 分析 (见表 5) 知, 黑色组织 A 区与灰色组织 B 区含有较多的 Al、O 元素, 且 A 区

Al、O 含量较 B 区高, 而 B 区的 Ni、Co、Cr 相对质量分数要高于 A 区近两倍, 说明 B 区灰色组织含有较多的 NiO、 Cr_2O_3 和尖晶石 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 。靠近 TGO 下方的 C、D 区的 Al 元素含量大致相等 (质量分数 5% 左右), 较其在 NiCoCrAlY 粉末中的含量 (质量分数 12%) 低。通过两种热障涂层截面的 Al 和 O 元素分布 (见图 10e—h) 可见, TGO 下方出现贫 Al 带, 且 DS 粘结层贫 Al 带较 APS 喷涂粘结层窄。DS 热障涂层 O 元素主要集中在 TGO 处, 而 APS 热障涂层在粘结层缺陷处出现了 O 元素的聚集区, 说明后者发生了内氧化。

研究表明, 氧化锆协助氧向粘结层传输机制有两种^[22]: 1) 氧离子沿晶格中的缺位进行反向移动到达粘结层; 2) 氧气通过连通的微裂纹和孔隙扩散到达粘结层。APS 粘结层内部缺陷使得涂层内部在热处理时, 发生明显的内氧化, 消耗了局域的 Al (局部氧化), 造成 Al 向界面的长程有序扩散被抑制了。所以 APS 制备粘结层的 Al 消耗更快, 优先参与氧化的 Al 消耗完之后 (Al 与 O 的反应活性比较强), 则其他金属元素扩散加剧, 最后导致有害尖晶石氧化物的生成。而 DS 喷涂涂层致密, 喷涂时涂层的氧化以及热处理的内氧化较少, 使得足够的 Al 较快速地在粘结层表面形成致密的氧化铝, 一定厚度的氧化铝抑制氧和其他金属原子的相向扩散反应。而 APS 粘结层表面没有连续且具有一定厚度的氧化铝, 并且后期氧化主要生成多孔结构的复杂氧化物, 有利于元素的扩散。因此随着氧化时间的增加, APS 涂层氧化速率相对 DS 涂层快^[23]。

图 11 所示为两种试样在 1150 °C 恒温氧化时的动力学曲线。由图可知, 两种涂层具有相似的变化趋势, 在氧化初期 (0~15 h), 涂层氧化质量增加速率快, 其中前 5 h 内, DS-APS-C 热障涂层质量增加速率高于 APS-APS-C 涂层。继续增加氧化时间 (15~50 h), 氧化质量增加量曲线逐渐变得平缓, 50 h 时, DS-APS-C 热障涂层的高温氧化增量 (1.06 mg/cm^2) 较 APS-APS-C 热障涂层 (1.59 mg/cm^2) 降低了 33%。分析上述现象产生的原因主要有两方面: 一方面, 在 APS 喷涂过程中, 陶瓷涂层中的氧能够与辅气中的氢结合, 从而消除涂层中大量的氧, 随后氧化实验中失氧的陶瓷涂层又再次吸氧, 增加涂层质量; 另一方面, 氧气通过陶瓷层中的层状边界、裂纹和孔隙或氧离子扩散的传输方式, 到达陶瓷层/粘结层界面, 与粘结层金属反应生成氧化物, 加之 DS-APS-C 涂层中粘结层的粗糙度较大, 与氧接触反应面积大, 使得前 5 h 内, 涂层氧化质量增速较 APS-APS-C 涂层快。热障涂层经 1150 °C 保温 10 h 氧化后, 由于 DS-APS-C 涂层中粘结层与陶瓷层界面处 TGO 产物主要为 Al_2O_3 , 均匀而连续, 阻碍了氧的进一步扩散氧, 涂层质量增量已趋于平稳。APS-APS-C 涂层中, 内氧化导致 Al

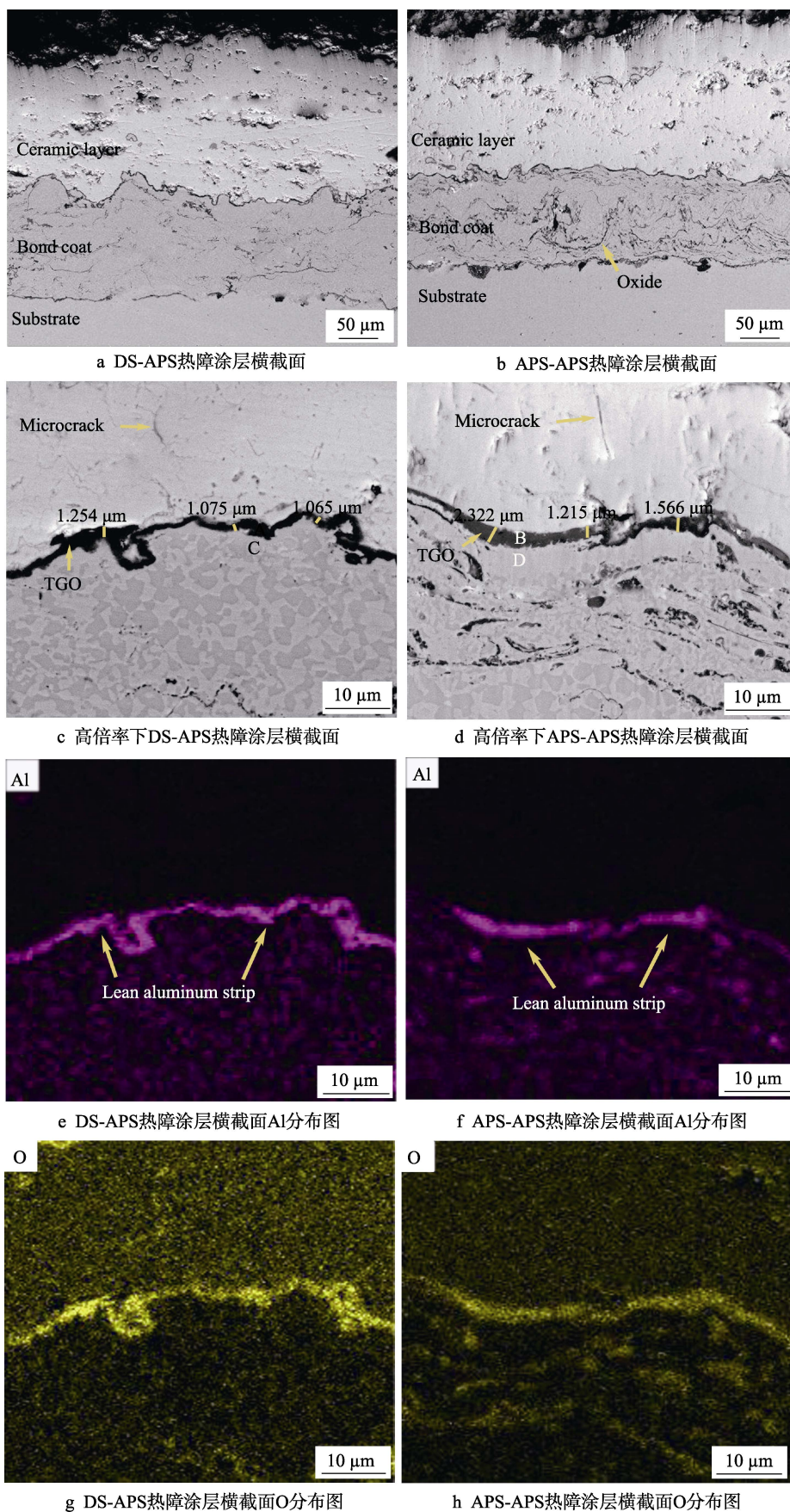


图 10 8YSZ 热障涂层经 1150 °C、50 h 氧化后的截面组织及相应微区的元素分布
Fig.10 Cross-section structure (a—d) and element distribution in corresponding micro-area (e—h) of 8YSZ thermal barrier coatings oxidized at 1150 °C for 50 h

表 5 粘结层与陶瓷层界面 1150 ℃、50 h 氧化后的微区成分

Tab.5 Chemical composition of micro areas on the bond coats and ceramic coats after oxidation at 1150 ℃ for 50 h wt. %

Area	O	Al	Ni	Cr	Co	Zr	Y
A	38.2	45.1	5.3	4.0	5.9	1.4	0.1
B	26.5	31.8	11.7	14.7	13.9	1.3	0.1
C	0	5.3	44.6	21.7	28.4	0	0
D	0	5.0	40.4	24.8	29.8	0	0

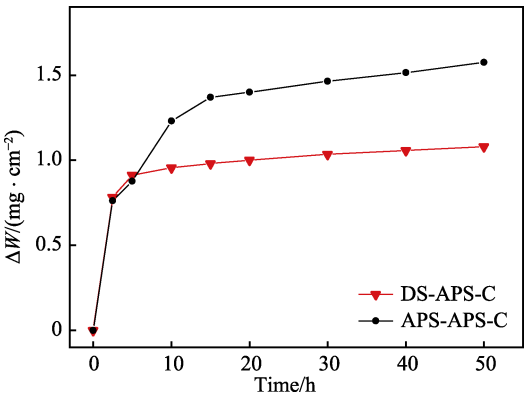


图 11 两类热障涂层 1150 ℃恒温氧化动力学曲线
Fig.11 Oxidation kinetics curve of the DS-APS-C and APS-APS-C TBCs at 1150 ℃

元素的快速消耗,氧在粘结层内和界面处与 Ni、Co、Cr 等元素继续反应,且沿着粘结层孔隙、裂纹等缺陷继续向内扩散,涂层整体氧化增重速率较高。

3 结论

1) 与等离子喷涂相比,爆炸喷涂粘结层组织结构致密,与基体结合处无明显孔隙。爆炸喷涂工艺改善了粘结层的组织结构,有效抑制了涂层中缺陷的产生,并提高了粘结层内聚力及与陶瓷层的结合力。

2) 爆炸喷涂粘结层在 1150 ℃氧化 5 h 后,表面形成了富 Al₂O₃ 的致密氧化物膜,粘结层内部仅出现少量内氧化现象。而等离子喷涂粘结层的表面生成了富 NiO、CoO、Cr₂O₃ 和 Ni(Cr,Al)₂O₄ 的氧化物层,粘结层内部出现了因内氧化产生的微裂纹和氧化物夹层,涂层表现出较差的抗高温氧化性能。

3) 爆炸喷涂热障涂层热生长氧化物层初始阶段的高速氧化时间较短,经高温氧化 50 h 后,粘结层与陶瓷层界面处的热生长氧化物仍呈连续状,厚度均匀,降低了粘结层内氧化缺陷的产生。爆炸喷涂时涂层的氧化以及热处理的内氧化较少,使得足够的 Al 能较快速地在粘结层表面形成致密的氧化铝,一定厚度的氧化铝抑制氧和其他金属原子的相向扩散反应。

参考文献:

[1] PINT B A, WRIGHT I G, LEE W Y, et al. Substrate and

bond coat compositions: Factors affecting alumina scale adhesion[J]. Materials science and engineering: A, 1998, 245(2): 201-211.

[2] CAO X Q, VASSEN R, STOEVE R D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European ceramic society, 2004, 24(1): 1-10.

[3] 朱晨, 于建海, 郭亚飞. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 13-19.

ZHU Chen, YU Jian-hai, GUO Ya-fei. Problems of aircraft engine thermal barrier coating and its developing direction[J]. Surface technology, 2016, 45(1): 13-19.

[4] 李磊, 段力, 秦格华. 应用于航空发动机涡轮叶片的热障涂层材料研究[J]. 功能材料, 2017, 48(2): 2084-2090.

LI Lei, DUAN Li, QIN Ge-hua. Reduced thermal conductivity for possible thermal buffer coating application in aero engine turbine blade[J]. Functional materials, 2017, 48(2): 2084-2090.

[5] 吕涛, 丁芝琴, 陈飞. 陶瓷热障涂层在石油化工行业中的应用[J]. 北京石油化工学院学报, 2007, 15(1): 17-21.

LV Tao, DING Zhi-qin, CHEN Fei. Application of ceramic thermal barrier coating in petrochemical industry[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, 2007, 15(1): 17-21.

[6] HESNAWI A. The effects of Zr and Hf additions on the high temperature oxidation of NiCoCrAlY bond coat for TBC system[D]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006(1): 44-50.

[7] DAROONPARVAR M, HUSSAIN M S, YAJID M A M. The role of formation of continues thermally grown oxide layer on the nanostructured NiCrAlY bond coat during thermal exposure in air[J]. Applied surface science, 2012, 261: 287-297.

[8] 杨焜, 邓畅光, 刘敏. 热喷涂 NiCoCrAlYTa+7YSZ 热障涂层颗粒沉积行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1148-1155.

YANG Kun, DENG Chang-guang, LIU Min. Flattening behavior of thermally sprayed NiCoCrAlYTa+7YSZ particles in thermal barrier coatings[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(4): 1148-1155.

[9] 高俊国, 陆峰, 汤智慧. 喷涂距离对超音速火焰喷涂 CoCrAlYTa 涂层组织性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 1-13.

GAO Jun-guo, LU Feng, TANG Zhi-hui. The influence of spraying distance on structure and properties of CoCrAlYTa coating prepared by HVOF[J]. Surface technology, 2013, 42(1): 1-13.

[10] 曲飞, 袁福河. 一种新型的双层结构热障涂层及其性能[J]. 热喷涂技术, 2017, 9(4): 44-49.

QU Fei, YUAN Fu-he. Anovel double-layered thermal barrier coating and its properties[J]. Thermal spray technology, 2017, 9(4): 44-49.

[11] LI Y, LI C, ZHANG Q, et al. Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat[J]. Journal of thermal spray technology, 2010, 19(1): 168- 177.

- [18] QIAO Q, CHENG G X, WU W, et al. Failure analysis of corrosion at an inhomogeneous welded joint in a natural gas gathering pipeline considering the combined action of multiple factors[J]. *Engineering failure analysis*, 2016, 64: 126-143.
- [19] BORDBAR S, ALIZADEH M, HASHEMI S H. Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of welded joint in API X70 pipeline steel[J]. *Materials design*, 2013, 45: 597-604.
- [20] 伍远辉, 孙成, 张淑泉, 等. 湿度对 X70 管线钢在青海盐湖地区盐渍土中腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(2): 87-90.
WU Yuan-hui, SUN Cheng, ZHANG Shu-quan, et al. Influence of soil humidity on corrosion behavior of X70 pipeline steel in salting soils of Qinghai salt lake region[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2005, 17(2): 87-90.
- [21] WANG H R, DU C W, LIU Z Y, et al. Effect of alternating current on the cathodic protection and interface structure of X80 steel[J]. *Materials*, 2017, 10: 851-871.
- [22] PANOSIAN Z, FILHO S E, DEALMEIDA N L, et al. Effect of alternating current by high power lines voltage and electric transmission systems in pipelines corrosion [C]// *Corrosion*. Atlanta: NACE corrosion 2009, 2009.
- [23] MOHAMMADI F, ELIYAN F F, ALFANTAZI A. Corrosion of simulated weld HAZ of API X80 pipeline steel[J]. *Corrosion science*, 2012, 63(12): 323-333.
- [24] 田亚强, 张明山, 董福涛, 等. 低碳钢淬火等温碳配分中粒状贝氏体组织演变及性能[J]. *钢铁研究学报*, 2017, 29(5): 420-424.
TIAN Ya-qiang, ZHANG Ming-shan, DONG Fu-tao, et al. Granular bainite microstructure evolution and mechanical properties of low carbon steel in quenching isothermal carbon partition process[J]. *Journal of iron and steel research*, 2017, 29(5): 420-424.
- [25] CLOVER D, KINSELLA B, PEJCIC B, et al. The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2005, 35: 139-149.
- [26] SHIM D H, LEE T, LEE J, et al. Increased resistance to hydrogen embrittlement in high-strength steels composed of granular bainite[J]. *Materials science & engineering A*, 2017, 700: 473-480.
- [27] 武会宾, 唐荻, 蔡庆伍, 等. 重加热速率对 X80 级管线钢中 M/A 岛的影响[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(6): 100-104.
WU Hui-bin, TANG Di, CAI Qing-wu, et al. Effect of re-heating rate on M/A islands in high deformability pipeline steel X80[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2012, 33(6): 100-104.
- [28] WANG L W, LIU Z Y, CUI Z Y, et al. In situ corrosion characterization of simulated weld heat affected zone on API X80 pipeline steel[J]. *Corrosion science*, 2014, 85: 401-410.

(上接第 271 页)

- [12] KE P L, WU Y N, WANG Q M, et al. Study on thermal barrier coatings deposited by detonation gun spraying[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 200(7): 2271-2276.
- [13] 王超, 王丽莲, 姜卓. 爆炸喷涂工艺研究进展[J]. *热处理*, 2015, 30(2): 9-13.
WANG Chao, WANG Li-lian, JIANG Zhuo. Progress of research on detonation gun spraying[J]. *Heat treatment*, 2015, 30(2): 9-13.
- [14] SLÁMEČKA K, ČELKO L, SKALKA P, et al. Bending fatigue failure of atmospheric-plasma-sprayed CoNiCrAlY+YSZ thermal barrier coatings[J]. *International journal of fatigue*, 2015, 70: 186-195.
- [15] 张红松, 耿国强, 杜可可. 热喷涂及电子束物理气相沉积技术在热障涂层制备中的应用[J]. *材料导报*, 2009, 23(13): 98-101.
ZHANG Hong-song, GENG Guo-qiang, DU Ke-ke. Application of thermal-spraying and electron beam physical vapor deposition technologies on preparation of thermal barrier coatings[J]. *Materials review*, 2009, 23(13): 98-101.
- [16] 赵立英, 刘平安. 氧燃比对爆炸喷涂碳化钨涂层结构和性能的影响[J]. *材料工程*, 2016, 44(6): 50-55.
ZHAO Li-ying, LIU Ping-an. Effects of oxygen-fuel ratio on structure and property of detonation gun sprayed WC coating[J]. *Journal of materials engineering*, 2016, 44(6): 50-55.
- [17] DAVIS J R. Handbook of thermal spray technology[M]. Materials Park: ASM International, 2004: 54-73.
- [18] ZHANG Y J, SUN X F, ZHANG Y C, et al. A comparative study of DS NiCrAlY coating and LPPS NiCrAlY coating[J]. *Materials science and engineering: A*, 2003, 360(1): 65-69.
- [19] WITHERS P J, BHADESHIA H K D H. Residual stress. part 1—measurement techniques[J]. *Materials science and technology*, 2001, 17(4): 355-365.
- [20] AFRASIABI A, SAREMI M, KOBAYASHI A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃[J]. *Materials science and engineering: A*, 2008, 478(1): 264-269.
- [21] GEORGE C, RYBICK I, JAMES L, et al. Effect of the θ - α -Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of β -NiAl+Zr[J]. *Oxidation of metals*, 1989, 31(3-4): 275-304.
- [22] FOX A C, CLYNE T W. Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 184(2): 311-321.
- [23] LAMUTA C, DI GIROLAMO G, PAGNOTTA L. Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(7): 8904-8914.