

腐蚀与防护

CoNiCrAlY 黏结层结构设计及其对热障涂层结合强度和抗热震性能的影响

王博^{1,2}, 刘洋³, 栾胜家⁴, 彭新⁵, 程玉贤²

(1.北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191; 2.中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043; 3.鲁迅美术学院, 沈阳 110004; 4.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 5.空装驻沈阳地区第二军事代表室, 沈阳 110042)

摘要:目的 设计热障涂层黏结层结构,改善涂层结合强度和抗热震性能。方法 制备了5种结构的CoNiCrAlY黏结层,即超音速火焰喷涂(HVOF)底层+等离子喷涂(APS)上层的双层结构黏结层试样,对其进行1050℃真空热处理3h后的试样,APS黏结层试样,HVOF黏结层试样及其真空热处理试样。再在以上5种试样表面制备Y₂O₃部分稳定ZrO₂(YSZ)陶瓷层,研究黏结层的表面粗糙度、相组成、微观组织结构及其对涂层试样结合强度、热震性能的影响。结果 制备态的黏结层由 γ/γ' 和 β -NiAl两相组成,真空热处理后 β 相含量增多,表面粗糙度下降。在所有涂层试样中,双黏结层的涂层试样的结合强度最低,为28.43 MPa;对其真空热处理后得到的涂层试样的结合强度最高,达到39.42 MPa,主要原因在于热处理促进了两黏结层之间的扩散,提高了界面强度。双黏结层的涂层试样的抗热震性能最好,200次热震后涂层无明显剥落,而APS黏结层的涂层试样的抗热震性能最差,涂层抗热震性能的差异在于黏结层微观结构的不同。结论 双黏结层的结构设计综合了APS、HVOF两种黏结层制备方法的优点,能显著提高热障涂层的抗热震寿命。

关键词:热障涂层;金属黏结层;微观结构;结合强度;热震性能

中图分类号: TQ174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)02-0263-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.024

Microstructure Design of CoNiCrAlY Bonding Coating and Its Influence on the Bonding Strength and Thermal Shock Resistance of Thermal Barrier Coatings

WANG Bo^{1,2}, LIU Yang³, LUAN Sheng-jia⁴, PENG Xin⁵, CHENG Yu-xian²

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. AECC Shenyang Liming Aero-Engine Co., Ltd., Shenyang 110043, China; 3. Luxun Academy of Fine Arts, Shenyang 110004, China; 4. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 5. Shenyang Area 2nd Military Representative Room of Air Force Equipment Department, Shenyang 110042, China)

收稿日期: 2021-12-26; 修订日期: 2022-04-28

Received: 2021-12-26; Revised: 2022-04-28

基金项目: 国家科技重大专项(2017-VII-0007-0100)

Fund: National Science and Technology Major Projects (2017-VII-0007-0100)

作者简介: 王博(1985—),男,博士。

Biography: WANG Bo (1985-), Male, Doctor.

通讯作者: 刘洋(1986—),女,硕士,助理研究员,主要研究方向为工业涂层设计。

Corresponding author: LIU Yang (1986-), Female, Master, Assistant researcher, Research focus: industrial coating design.

引文格式: 王博, 刘洋, 栾胜家, 等. CoNiCrAlY 黏结层结构设计及其对热障涂层结合强度和抗热震性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 263-271.

WANG Bo, LIU Yang, LUAN Sheng-jia, et al. Microstructure Design of CoNiCrAlY Bonding Coating and Its Influence on the Bonding Strength and Thermal Shock Resistance of Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 263-271.

ABSTRACT: Thermal barrier coatings (TBCs) have advantages of decreasing the surface temperature of aero-engine blades, improving oxidation resistance of blades, prolonging blades service lifetimes, and reducing fuel consumption of engines, which have been widely used for decades. A typical TBC system is composed of a metallic bond coat and a ceramic top coat. The former is usually made of MCrAlY (M: Ni, Co or Ni+Co) and PtAl, and the latter is made of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 (YSZ). Metallic bond coats can be prepared by high velocity oxygen-fuel (HVOF) or atmospheric plasma spraying (APS) methods. APS bond coats have rough surfaces and good adhesion to the ceramic top coat, but their porosities are high and the cohesive force is relatively, while the HVOF ones have dense microstructure, excellent oxidation resistance, good adhesion to the substrate, but the surface roughness is low and the adhesion to the ceramic top coats is not high enough. Before, the preparation of ceramic top coats, the substrates with bond coats need vacuum heat treatment, which could promote to formation a thermally grown oxide (TGO) layer on the bond coat leading to enhanced oxidation resistance and interface bond strength. Usually, it is considered that the abnormal growth of the TGO layer is a key factor causing TBCs failure.

In order to improve the bonding strength and thermal shock resistance of TBCs, we designed some new bond coat microstructures, namely the sample with a double-layer structure consisting of APS bottom layer + HVOF upper layer (1#), the sample prepared from sample 1# by vacuum heat treatment at 1050 °C for 3 h (2#), the sample with the bonding layer prepared by APS (3#), the sample with the bonding layer prepared by HVOF (4#), and the sample prepared from sample 4# by vacuum heat treatment. YSZ ceramic top coats were prepared on the surfaces of samples 1#—5#, and the surface roughness, phase composition, microstructure of the bonding layers were studied as well as their influence on bonding strength and thermal shock performance of coating samples. Results reveal as-prepared bonding layers was composed of two phases, γ/γ' and β -NiAl. After vacuum heat treatments, the content of β -phase increased, and the surface roughness of bond coats decreased to the lowest value of 7.20 μm . Among all the coating samples, the bonding strength of coating sample 1# with a double bonding layer was the lowest, only 28.43 MPa. The bonding strength of coating sample 2# obtained from 1# by vacuum heat treatment was the highest, reaching 39.42 MPa. The main reason was that the heat treatment promoted the diffusion between the two bonding layers and thus improves the interface strength. Coating sample 2# exhibited the highest thermal shock resistance, and no obvious peeling could be observed on the coating after 200 thermal shocks, while coating sample 3# showed the lowest thermal shock resistance. The difference in thermal shock resistance performance of the coatings could be ascribed to the difference in the microstructure of the bonding layers. It is considered that the design of double-layer structure combines the advantages of APS and HVOF bond coats, which is beneficial to prolong thermal shock lifetime of TBCs significantly. One could believe that this work can provide theoretical basis for optimizing microstructures of metallic bond coats and developing TBCs with long lifetimes.

KEY WORDS: thermal barrier coating; metal bonding layer; microstructure; bonding strength; thermal shock performance

热障涂层 (Thermal barrier coatings, TBC) 具有降低航空发动机叶片表面温度、提高叶片抗高温氧化腐蚀能力、延长叶片服役寿命、降低发动机油耗等优点^[1-3], 主要由金属黏结层和陶瓷隔热层组成。目前 TBC 普遍采用的制备方法有热喷涂和物理气相沉积^[4-6], 两种工艺各有其优点和不足。热喷涂方法制备 TBC 的金属黏结层通常采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 或等离子喷涂 (APS), 制备陶瓷层采用 APS, 优点是生产效率高、隔热效果好, 缺点是涂层结合强度和抗热震性能较差^[7-8]。物理气相沉积工艺制备金属黏结层通常采用真空电弧镀, 制备陶瓷层采用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法, 优点是涂层结合强度和抗热震性能好, 缺点是成本高、效率低、隔热效果差^[9-10]。

目前 TBC 的金属黏结层主要有 MCrAlY (M 是指 Ni、Co 或 Ni+Co 等) 系列涂层和 PtAl 系列涂层^[11-14],

其中热喷涂方法制备的主要为 MCrAlY 系列涂层。APS 方法制备的 MCrAlY 黏结层的表面粗糙度大, 与陶瓷层的结合力好, 但是黏结层的孔隙率高, 内部结合力较差^[15]。HVOF 方法制备的 MCrAlY 黏结层结构致密, 抗氧化性能好, 与基体结合强度高, 但是表面粗糙度低, 与陶瓷层的结合强度不高^[16]。

针对上述问题, 本研究设计了一种新型的双层黏结层结构, 即底层 MCrAlY 黏结层采用 HVOF 方法制备, 上层 MCrAlY 黏结层采用 APS 方法制备, 这样的结构设计综合了两种黏结层制备方法的优点, 其中 HVOF 黏结层结构致密, 与基体结合强度高, APS 黏结层表面粗糙度大, 与陶瓷层的结合力好。作为对比, 还制备了 HVOF 黏结层和 APS 黏结层试样。

Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (YSZ) 是目前最广泛使用的 TBC 陶瓷层材料^[17-18]。在制备 YSZ 陶瓷层之前, 一般需要对带有基体的黏结层试样进行真空热处理,

促使 MCrAlY 黏结层表面形成一层连续生长的 TGO, 提高黏结层与陶瓷层的界面结合。通常认为 TGO 的形成与异常长大是热障涂层失效的一个重要原因^[19-25]。本研究中, 对上述 3 种试样进行真空热处理, 研究热处理导致的黏结层的相组成、表面粗糙度、微观结构变化。在带基体的 HVOF+APS 黏结层、HVOF 黏结层、APS 黏结层及其真空热处理后的试样表面制备 YSZ 陶瓷层, 研究黏结层结构特征和热处理对涂层试样结合强度和热震性能的影响, 为优化热障涂层的黏结层结构、发展长寿命热障涂层奠定理论基础。

1 试验

以钴基定向凝固高温合金 DZ40M 为基体材料, 选用的黏结层材料为 CoNiCrAlY, 陶瓷层材料为 8YSZ。采用 Praxair JP8000 超音速火焰 (HVOF)、Metco Unicoat 等离子喷涂 (APS) 两种方法依次在基体表面制备黏结层得到双黏结层试样 (1#试样), 对其进行真空热处理 (1 050 ℃, 3 h) 得到 2#试样。分别采用 APS 和 HVOF 在基体表面制备 3#试样 (APS 黏结层) 和 4#试样 (HVOF 黏结层), 对 4#试样进行 1 050 ℃真空热处理 3 h 得到 5#试样。所有试样标号及其对应的内容如表 1 所示。

制备 1#—5#试样的黏结层喷涂工艺参数如表 2 (HVOF) 和表 3 (APS) 所示。喷涂时, HVOF 用

表 1 5 组试样黏结层制备方法
Tab.1 Fabrication methods of bonding coatings for samples 1#-5#

Sample	Preparation method of adhesive layer	Heat treatment system
1#	HVOF+APS	No heat treatment
2#	HVOF+APS	Vacuum, 1 050 ℃, 3 h
3#	APS	No heat treatment
4#	HVOF	No heat treatment
5#	HVOF	Vacuum, 1 050 ℃, 3 h

表 2 HVOF 黏结层喷涂工艺参数
Tab.2 Preparation parameters for the bonding coatings by HVOF

Parameters		Value
Barrel length (inch)		8
Jet fuel	Pressure (psi)	113
	Flow (scfh)	7.0
O ₂	Pressure (psi)	131
	Flow (scfh)	1 700
Type of powder gas		Ar
Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)		60
Spraying distance/mm		360
Spraying angle/(°)		90

Note: 1 psi=6.895 kPa, 1 scfh=28.3L/h, 1 inch=2.54 cm.

表 3 APS 黏结层喷涂工艺参数
Tab.3 Preparation parameters for the bonding coatings by APS

Parameters		Value
Nozzle diameter/mm		6
Main gas (Ar)	Pressure/MPa	0.9
	Flow/(L·min ⁻¹)	75
Secondary gas (H ₂)	Pressure/MPa	0.9
	Flow/(L·min ⁻¹)	13
Electric current/A		500
Voltage/V		85
Type of powder gas		Ar
Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)		30
Spraying distance/mm		130
Spraying angle/(°)		90

的粉末粒度范围为 15~45 μm, APS 用的粉末粒度范围为 45~96 μm。喷涂的单层涂层厚度为 150~200 μm, 双黏结层结构试样的 HVOF 层和 APS 层的厚度分别为 120~180 μm 和 40~70 μm。

在上述 1#—5#试样表面制备 YSZ 陶瓷层, 得到的样品记为 1#—5#涂层试样, 喷涂工艺参数列于表 4。喷涂使用的 YSZ 粉末的粒度为 11~64 μm, 喷涂设备为 Metco Unicoat 等离子喷涂系统, 涂层厚度为 300~350 μm。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Panalytical X'Pert Pro MPD) 对样品进行物相分析。采用 SAPHIR 550 自动磨抛机和 LEICA DMI5000M 徕卡金相显微镜进行涂层显微组织的试样制备及金相分析。采用 SJ201 粗糙度测试仪测量涂层的表面粗糙度, 每个试样选取 10 个位置测量其线粗糙度, 求得线粗糙度 (Ra) 的平均值。采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS SUPER-55, German) 对涂层样品进行微观结构分析, 采用图像分析方法测量涂层的孔隙率。

表 4 APS 方法制备 YSZ 陶瓷层工艺参数
Tab.4 Preparation parameters for YSZ ceramic coatings by APS

Parameters		Value
Nozzle diameter/mm		6
Main gas (Ar)	Pressure/MPa	1.0
	Flow/(L·min ⁻¹)	40
Secondary gas (H ₂)	Pressure/MPa	1.0
	Flow/(L·min ⁻¹)	17
Electric current/A		650
Voltage/V		80
Type of powder gas		Ar
Powder feeding rate/(g·min ⁻¹)		20
Spraying distance/mm		90
Spraying angle/(°)		90

涂层试样的结合强度测试按 HB 5476—1991《热喷涂涂层结合强度试验方法》执行,在 TY8000 万能试验机上进行,加载速率为 1 mm/min;拉伸时每种试样取 5 个样品,涂层结合强度取 5 次拉伸的平均值。热震试验是将制备好的涂层试样放入箱式电阻炉中加热到 1 050 °C,保温 5 min 后快速投入室温下的冷水中进行水淬,待试样冷却后再次放入炉中试验,如此为 1 次热循环。反复进行直至涂层面积脱落 10% 时停止试验。

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成和微观结构

图 1 为 APS 和 HVOF 喷涂用 CoNiCrAlY 合金粉末的 XRD 图谱。从图中可看出,两种喷涂粉末的物相组成相同,主要包括 γ/γ' 和 β -NiAl 两相。采用 APS、HVOF 两种喷涂方法制备 CoNiCrAlY 涂层,对涂层进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。涂层主要由 γ/γ' 和 β -NiAl 两相组成,但与喷涂粉末相比,涂层 XRD 中的 β 相峰更弱,表面涂层中的 β 相相对含量更少。

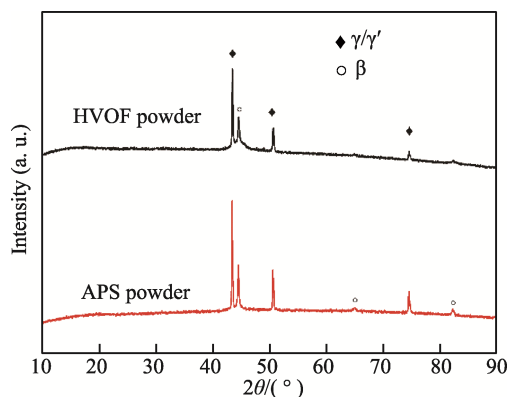


图 1 APS、HVOF 喷涂用 CoNiCrAlY 合金粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CoNiCrAlY powders for APS and HVOF spraying

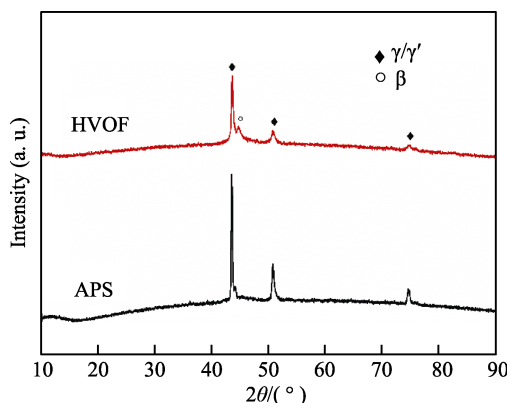


图 2 APS、HVOF 喷涂制备的 CoNiCrAlY 黏结层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CoNiCrAlY coatings produced by APS and HVOF spraying

图 3 为 1#、2#、4#和 5#试样的 XRD 图谱。比较 4#和 5#试样的 XRD 图谱可发现,热处理前后,HVOF 黏结层的相组成未发生变化,仍然是 γ/γ' 和 β -NiAl 两相,但是热处理后两相的衍射峰变得更加尖锐,可能是热处理使得涂层的结晶程度增加;此外,热处理后黏结层中的 β 相含量提升。比较 1#和 2#试样的 XRD 图谱可发现,两种黏结层的相组成是 γ/γ' 和 β -NiAl 两相,但 2#样品的 XRD 衍射峰更尖锐,且 β 相衍射峰增强,这都是由于 1 050 °C 真空热处理所导致。

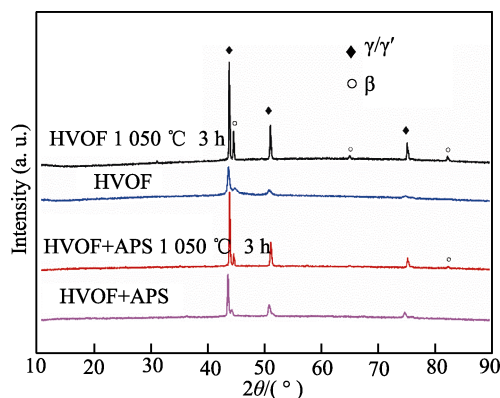


图 3 1#、2#、4#和 5#试样的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of sample 1#, 2#, 4# and 5#

对 1#和 2#试样进行截面微观结构观察,结果如图 4 所示。在 1#样品的截面照片中(图 4a),可观察到黏结层由白色和灰色衬度两种相组成,其中白色为 γ 相,灰色为 β -NiAl 相^[20],且前者的含量明显多于后者。经过 1 050 °C 真空热处理 3 h 后的 2#试样截面照片如图 4b 所示,可发现灰色衬度的 β -NiAl 相明显增多,这与图 3 的 XRD 结果相符合。黏结层经过真空热处理,促使形成更多的 β -NiAl 相,这有利于提高黏结层的抗高温氧化性能。

图 5 为 1#—5#试样的表面粗糙度 (R_a)。比较 1#和 2#试样以及 3#和 4#试样,可发现 1 050 °C 真空热处理 3 h 后,试样表面的粗糙度均值分别由 12.28 μm 、8.97 μm 降低到 10.38 μm 、7.20 μm 。比较 3#和 4#试样,可发现 HVOF 黏结层表面粗糙度要低于 APS 黏结层,这是由两种喷涂方法的工艺特征决定。HVOF 喷涂时,粒子飞行速度快,与基体的撞击力大,再加上本研究 HVOF 喷涂采用的粉末粒径也小于 APS 粉末,从而使 HVOF 喷涂得到的黏结层更致密,表面更光滑。

图 6 为采用 APS 方法在 1#—5#试样表面制备 YSZ 陶瓷层后的涂层试样截面照片。图 6a 中,HVOF 和 APS 制备的 MCrAlY 黏结层的厚度分别为 150 μm 和 50 μm ,其中 HVOF 黏结层更致密,而且两层黏结层的界面结合良好。APS 黏结层表面有明显的结构起伏,这种结构特征有利于陶瓷层与黏结层的结合。如图 6a 所示,YSZ 陶瓷层与黏结层界面结合良好,陶

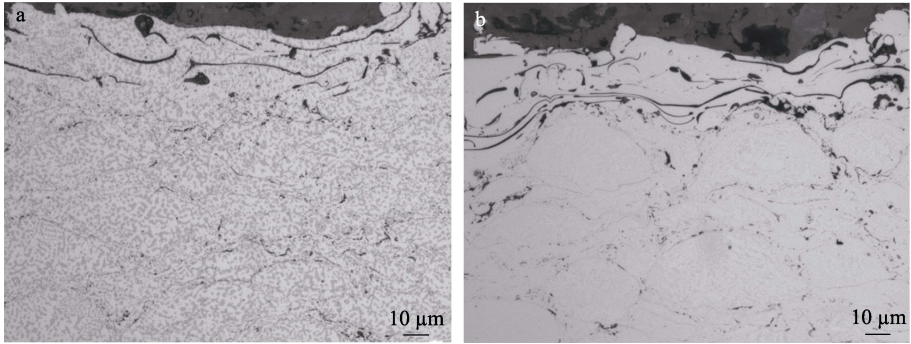


图 4 1# (a) 和 2# (b) 试样的截面 SEM 照片
Fig.4 Cross-sectional SEM images of samples 1# (a) and 2# (b)

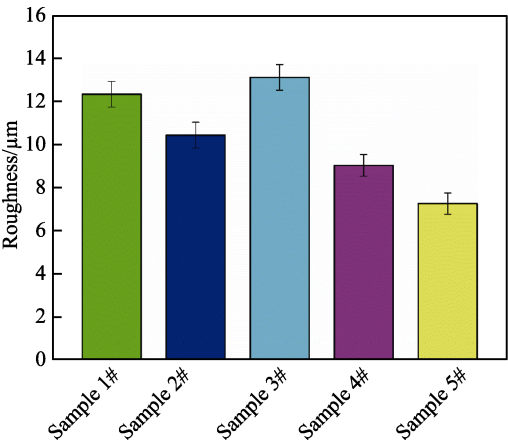


图 5 1#—5#试样的粗糙度
Fig.5 Roughness of samples 1#-5#

瓷层结构疏松, 其中的孔隙分布均匀, 孔隙率在 12%~14% 范围内, 这种结构可赋予涂层优异的隔热性能和良好的热循环寿命。图 6b 是在 2# 试样表面 APS

制备 YSZ 陶瓷层后的涂层试样截面微观结构, 它的黏结层、陶瓷层结构与图 6a 中的相似, 只是 APS 黏结层表面的结构起伏程度减弱了。

图 6c 和图 6d 分别为 3#、4# 涂层样品的截面照片。它们的黏结层厚度相近, 约为 150 μm, 但图 6c 中的黏结层比图 6d 更疏松, 且存在一定的氧化物, 这是由两种黏结层的喷涂方法所决定的。与 APS 相比, HVOF 喷涂时粒子速度高、温度低, 高速使得粒子撞击基体更猛烈, 导致黏结层的微观结构更致密, 低温使得喷涂粒子受氧化程度更低, 导致 HVOF 黏结层中的氧化物比 APS 黏结层少。图 6c 和图 6d 中的 YSZ 陶瓷层结构相似, 且二者的 YSZ/黏结层界面结构也无大的差异。图 6e 为 5# 样品表面涂覆 YSZ 陶瓷层后的截面微观结构, 与图 6d 相比, 差别主要在于黏结层表面的结构起伏程度较低, 可能是由于对试样进行真空热处理引起的。

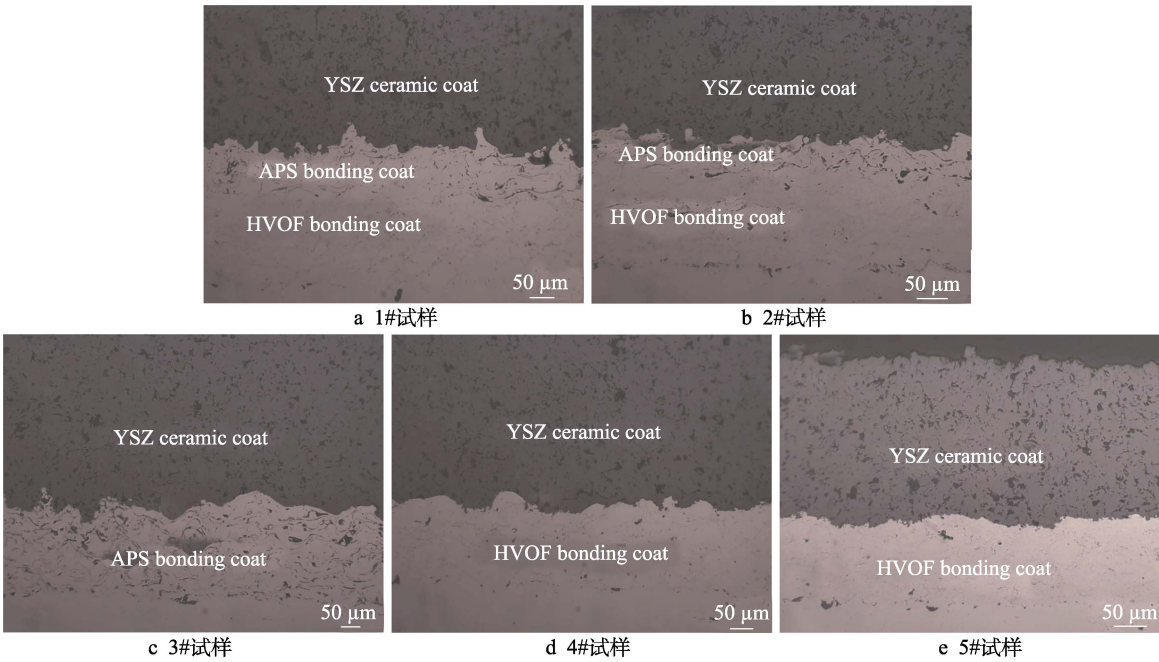


图 6 1#—5# 涂层试样显微组织照
Fig.6 Microstructure images of coating samples 1#-5#

2.2 涂层结合强度和热震性能

图 7 为 1#—5#涂层试样的结合强度。拉伸试验后观察断面,发现 1#涂层试样断裂在 HVOF 黏结层和 APS 黏结层界面,2#涂层试样断裂在 APS 黏结层与 YSZ 陶瓷层界面,3#涂层试样断裂在 APS 黏结层内部,4#、5#涂层试样的断裂都发生在 HVOF 黏结层与 YSZ 陶瓷层界面。从图 7 可得知,1#涂层试样的结合强度最低,仅为 28.43 MPa;2#涂层样品的结合强度最高,为 39.42 MPa;采用 APS 制备黏结层的 3#涂层试样的结合强度低于采用 HVOF 制备黏结层的 4#涂层试样;对 4#涂层试样进行真空热处理后得到的 5#涂层试样的结合强度由 36.10 MPa 降低到 32.96 MPa。

涂层的拉伸结合强度和喷涂工艺以及界面之间的结合状况紧密相关。1#涂层样品的结合强度最低,断裂发生在两层黏结层之间,这主要是由于两种喷涂方法制备的黏结层界面匹配性较差,存在薄弱区域。对 1#试样进行 1 050 °C 真空热处理 3 h 得到 2#试样,两层黏结层之间发生了充分扩散,减少了薄弱区域,再喷涂 YSZ 陶瓷层后得到的 2#涂层试样的结合强度明显提高,达到 39.42 MPa。3#涂层试样的结合强度低于 4#涂层试样,且二者的断裂部位也不同,这是由于喷涂黏结层的方法不同所致。HVOF 喷涂时粒子飞行速度高,撞击基体更剧烈,使得基体变形更严重,从而可产生更强的界面结合。5#涂层试样的结合强度

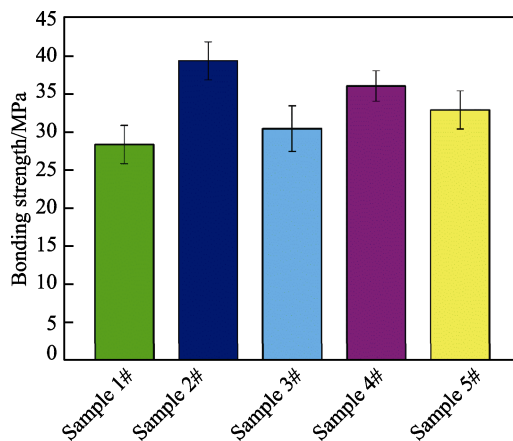


图 7 1#—5#涂层试样的结合强度
Fig.7 Bonding strength of coating samples 1#-5#

比 4#涂层试样低,可能的原因在于真空热处理降低了黏结层表面粗糙度,削弱了界面结合。

图 8 为 1#—5#涂层试样热震试验后的表面宏观照片。200 次热震后,1#涂层试样表面的 YSZ 陶瓷层发生局部剥落,2#涂层试样基本完好,3#涂层试样经过 124 次热震试验后发生了较为明显的剥落。同样是经过 200 次热震试验,4#涂层试样表面的剥落区域明显多于 5#涂层试样。通过热震试验可发现,2#工艺制备的涂层具有最佳的抗热震性能。

图 9 为 1#和 2#涂层试样 200 次热震试验后的截面微观照片。如图 9a—b 所示,1#涂层试样的 APS 黏结层内部存在明显的 TGO。从图 1b 可发现,TGO

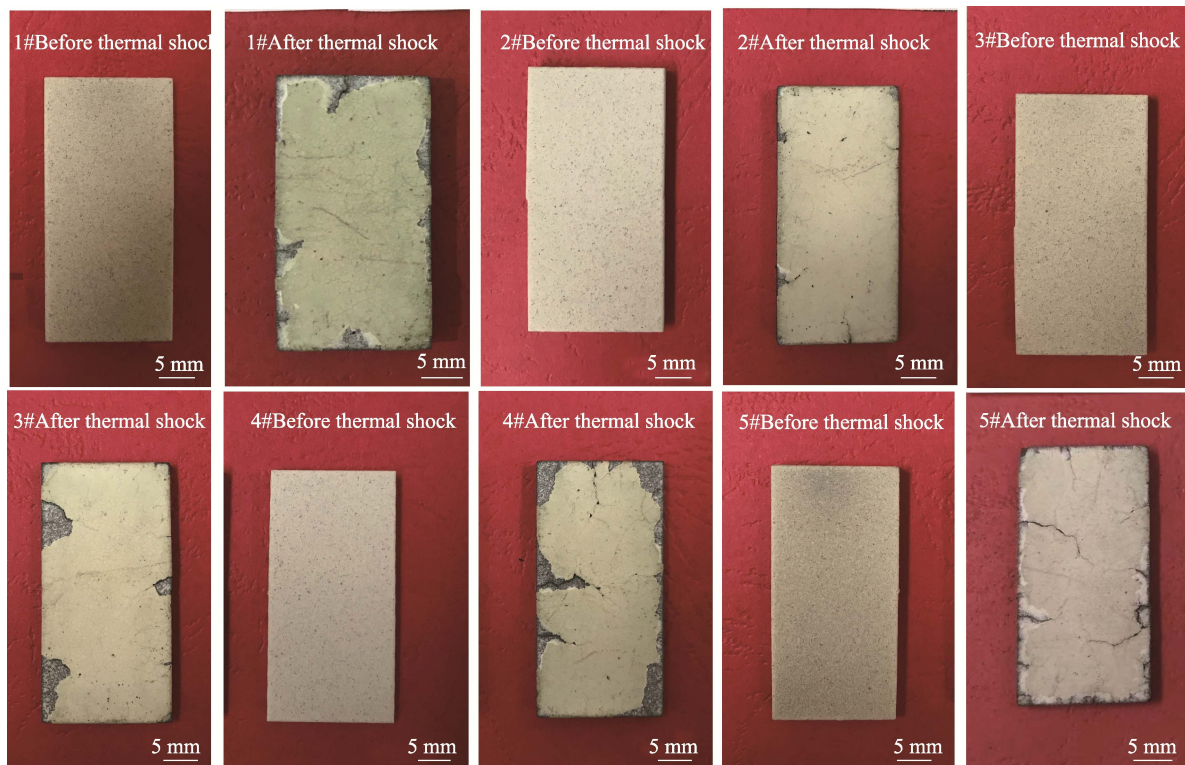


图 8 1#—5#涂层试样热震试验照片
Fig.8 Images of coating samples 1#-5# before and after thermal shock tests

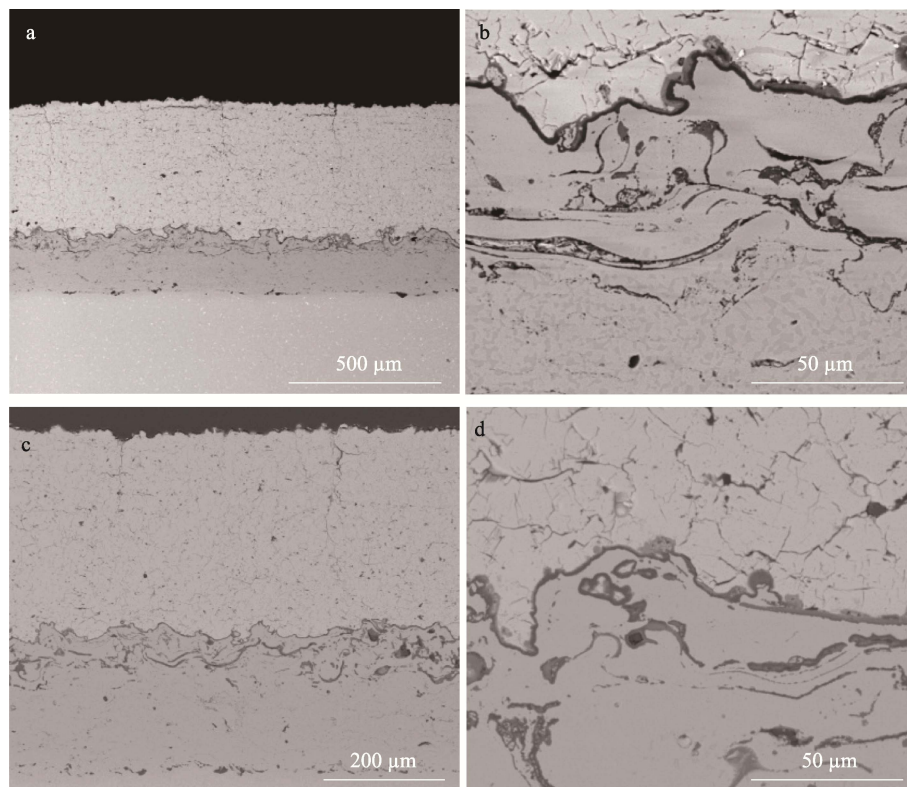


图 9 1# (a、b) 和 2# (c、d) 涂层试样 200 次热震试验后的截面形貌

Fig.9 Cross-sectional images of coating samples 1# (a, b) and 2# (c, d) after 200 thermal shock tests

层包括黑色衬度的 Al_2O_3 和深灰色衬度的其他氧化物, 其中 Al_2O_3 层连续致密, 但深灰色衬度的氧化物分布不连续, 只是在某些区域的 Al_2O_3 层上方存在。这样, 整个 TGO 层厚度不均、组成不匀, 最厚处的 TGO 层可达 $7\text{ }\mu\text{m}$, 产生较大的内应力, 这是涂层热震失效的一个重要原因。与 1# 涂层试样相比, 2# 涂层试样中的 TGO 较薄且连续, 如图 9c—d 所示。这是由于该涂层试样在喷涂陶瓷层之前进行了真空热处理, 降低了黏结层中的孔隙率, 提高了 $\beta\text{-NiAl}$ 相含量, 使得黏结层的抗氧化性能提升, TGO 生长减慢, 因此涂层的热震应力较小, 从而具有更好的抗热震性能。

图 10a 为 3# 涂层试样 124 次热震试验后的截面

微观照片。从图中可看出, YSZ 陶瓷层中出现了一条粗大的横向裂纹, 此外还有一些较细的横向裂纹和纵向裂纹。对黏结层/陶瓷层界面处进行放大观察, 如图 10b 所示。在黏结层上方的陶瓷内部发生了开裂, 黏结层内部形成了较多的 TGO, 这些氧化物形状不规则, 分布不连续。3# 涂层试样的黏结层采用 APS 方法制备, 其中孔隙率大, 而且 $\beta\text{-NiAl}$ 相数量少, 分布不均匀, 热震过程中没有足够的 Al 参与 TGO 生长, 无法在表面及时形成连续致密的 TGO 层以阻挡内部结构持续氧化。此外, 氧化产生的 TGO 生长速率快, 容易造成对 YSZ 陶瓷层的挤压, 使 YSZ 内部应力过大, 导致陶瓷层开裂和剥落失效。

图 11 为 4# 和 5# 涂层试样 200 次热震试验后的截

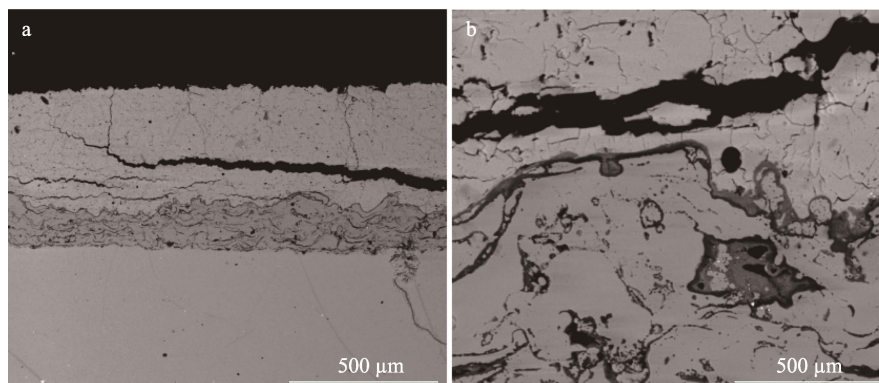


图 10 3# 涂层试样 124 次热震后的截面形貌

Fig.10 Cross-sectional images of the coating sample 3# after 124 thermal shock tests

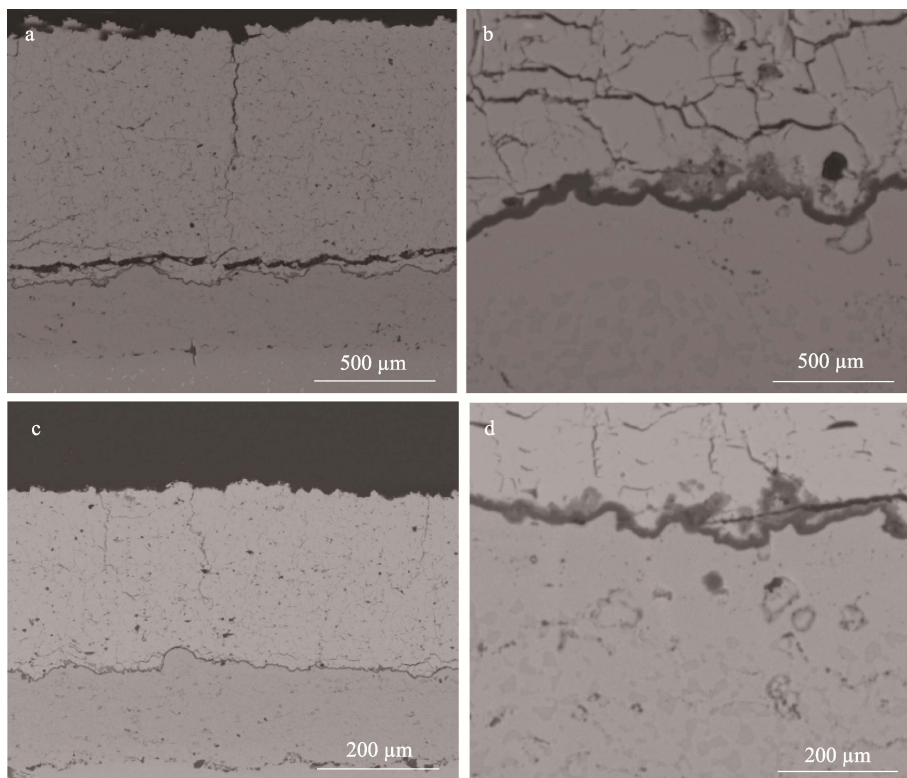


图 11 4# (a、b) 和 5# (c、d) 涂层试样 200 次热震试验后的截面形貌
Fig.11 Cross-sectional images of coating samples 4# (a, b) and 5# (c, d) after 200 thermal shock tests

面微观形貌。如图 11a 所示, 4#涂层试样的 YSZ 陶瓷层中有一条明显的纵向裂纹, 黏结层表面形成了一层连续致密的 TGO 层, 在 TGO 层上方可发现一条连续的横向裂纹。对 TGO/黏结层界面进行放大, 如图 11b 所示, TGO 层附近可观察到明显的混合氧化物, 它们的形成使得界面处产生较大应力, 在热震过程中应力积累, 从而使得 YSZ 陶瓷层底部开裂。图 11c—d 为 5#涂层试样热震试验后的截面微观结构, YSZ 陶瓷层基本保持完好, 只是其中出现了一些细小的纵向裂纹, 这些裂纹在一定程度上可以提高涂层的应变容限, 有利于抗热震性能。黏结层表面的 TGO 连续致密, 厚度均匀, 约为 3 μm , 这是因为经过了真空热处理, 黏结层中的 β -NiAl 相增多, 且更加致密均匀, 提供了稳定的 Al 元素来源, 促使形成具有保护性的 TGO 层, 有效阻止氧元素向涂层内部扩散, 延缓混合氧化物的出现, 减小 YSZ 内部应力, 增加了涂层的抗热震性能^[8,26-27]。

3 结论

1) 在高温合金基体上采用 APS、HVOF 两种喷涂方法成功制备了 CoNiCrAlY 金属黏结层, 黏结层由 γ/γ' 和 β -NiAl 两相组成, 经过 1 050 $^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ 真空热处理后, 黏结层中 β 相增多。

2) 与 APS 方法相比, HVOF 方法制备的金属黏结层结构更致密, 表面粗糙度更低, 内部含有的氧化

物更少。1 050 $^{\circ}\text{C}$ 真空热处理 3 h 后, APS+HVOF 双层黏结层试样的表面粗糙度由 12.28 μm 下降到 10.38 μm , HVOF 黏结层试样表面粗糙度由 8.97 μm 降低到 7.20 μm 。对于双层黏结层试样, 真空热处理可促使两黏结层之间的扩散。

3) 所有涂层试样中, 1#涂层试样的结合强度最低, 仅为 28.43 MPa, 经过真空热处理的 2#涂层试样结合强度大幅提高, 达到 39.42 MPa, 主要原因在于热处理提高了两黏结层之间的界面结合强度。3#—5#涂层试样的结合强度均低于 2#涂层试样, 表明双黏结层结构设计有利于涂层结合强度。

4) 具有双黏结层结构的 2#涂层试样的抗热震性能最佳, 200 次热震试验后涂层无明显剥落, 表明双黏结层的结构设计对提高涂层抗热震性能有利。

参考文献:

- [1] 徐惠彬, 宫声凯, 陈立强, 等. 热、力耦合作用下热障涂层的失效机制[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(10): 919-924.
XU Hui-bin, GONG Sheng-kai, CHEN Li-qiang, et al. Failure Process of Thermal Barrier Coatings under Thermal and Mechanical Loading[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004, 30(10): 919-924.
- [2] 郭磊, 高远, 叶福兴, 等. 航空发动机热障涂层的

- CMAS 腐蚀行为与防护方法[J]. 金属学报, 2021, 57(9): 1184-1198.
- GUO Lei, GAO Yuan, YE Fu-xing, et al. CMAS Corrosion Behavior and Protection Method of Thermal Barrier Coatings for Aeroengine[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(9): 1184-1198.
- [3] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(S2): 18-26.
- GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in Thermal Barrier Coatings for Advanced Aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(S2): 18-26.
- [4] 张继豪, 宋凯强, 张敏, 等. 高性能陶瓷涂层及其制备工艺发展趋势[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 96-103.
- ZHANG Ji-hao, SONG Kai-qiang, ZHANG Min, et al. Development Trend of High Performance Ceramic Coatings and Preparation Technologies[J]. Surface Technology, 2017, 46(12): 96-103.
- [5] 郭洪波, 彭立全, 宫声凯, 等. 电子束物理气相沉积热障涂层技术研究进展[J]. 热喷涂技术, 2009, 1(2): 7-14.
- GUO Hong-bo, PENG Li-quan, GONG Sheng-kai, et al. Progress in EB-PVD Thermal Barrier Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2009, 1(2): 7-14.
- [6] GUO Lei, ZHANG Cheng-long, HE Qing, et al. Corrosion Products Evolution and Hot Corrosion Mechanisms of REPO₄ (RE= Gd, Nd, La) in the Presence of V₂O₅ + Na₂SO₄ Molten Salt[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 1496-1506.
- [7] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-Barrier Coatings for more Efficient Gas-Turbine Engines[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 891-898.
- [8] CHEN W R, WU X, DUDZINSKI D. Influence of Thermal Cycle Frequency on the TGO Growth and Cracking Behaviors of an APS-TBC[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(6): 1294-1299.
- [9] FEUERSTEIN A, KNAPP J, TAYLOR T, et al. Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(2): 199-213.
- [10] 李国浩, 巴德纯, 倪岩松, 等. 黏结层粗糙度对 YSZ 涂层热震性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 310-317, 336.
- LI Guo-hao, BA De-chun, NI Yan-song, et al. Effect of Bonding Layer Roughness on Thermal Shock Performance of YSZ Coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 310-317, 336.
- [11] DEMASI-MARCIN J T, GUPTA D K. Protective Coatings in the Gas Turbine Engine[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68-69: 1-9.
- [12] NICKEL H, CLEMENS D, QUADAKKERS W J, et al. Development of NiCrAlY Alloys for Corrosion-Resistant Coatings and Thermal Barrier Coatings of Gas Turbine Components[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 1999, 121(4): 384-387.
- [13] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Surface Rumpling of a (Ni, Pt)Al Bond Coat Induced by Cyclic Oxidation[J]. Acta Materialia, 2000, 48(13): 3283-3293.
- [14] XU T, FAULHABER S, MERCER C, et al. Observations and Analyses of Failure Mechanisms in Thermal Barrier Systems with Two Phase Bond Coats Based on NiCoCrAlY[J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1439-1450.
- [15] 李文生, 王裕熙. NiCoCrAlY 黏结层喷涂工艺对 8YSZ 热障涂层抗氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 263-271, 279.
- LI Wen-sheng, WANG Yu-xi. Influence of NiCoCrAlY Spraying Process on Oxidation Resistance of 8YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(8): 263-271, 279.
- [16] OGAWA K, ITO K, SHOJI T, et al. Effects of Ce and Si Additions to CoNiCrAlY Bond Coat Materials on Oxidation Behavior and Crack Propagation of Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 640-651.
- [17] VASSEN R, CAO Xue-qiang, TIETZ F, et al. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8): 2023-2028.
- [18] 曹学强. 新型热障涂层材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1622-1635.
- CAO Xue-qiang. Development on New Thermal Barrier Coating Materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(10): 1622-1635.
- [19] RICHER P, YANDOUZI M, BEAUVAIS L, et al. Oxidation Behaviour of CoNiCrAlY Bond Coats Produced by Plasma, HVOF and Cold Gas Dynamic Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(24): 3962-3974.
- [20] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. Pre-Oxidation and TGO Growth Behaviour of an Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(16): 3787-3796.
- [21] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. The Growth and Influence of Thermally Grown Oxide in a Thermal Barrier Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1074-1079.
- [22] 郭磊, 辛会, 张馨木, 等. 激光表面改性对熔盐环境下热障涂层相稳定性和微观结构的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 41-48.
- GUO Lei, XIN Hui, ZHANG Xin-mu, et al. Effects of Laser Surface Modification on Phase Stability and Microstructures of Thermal Barrier Coatings in V₂O₅ Molten Salt[J]. Surface Technology, 2020, 49(1): 41-48.
- [23] HERNANDEZ M T, KARLSSON A M, BARTSCH M. On TGO Creep and the Initiation of a Class of Fatigue Cracks in Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(23): 3549-3558.
- [24] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, KARAOGLANLI A C. TGO Growth and Kinetic Study of Single and Double Layered TBC Systems[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 415: 127135.
- [25] SHI Jia-qi, ZHANG Tie-bang, SUN Bing, et al. Isothermal Oxidation and TGO Growth Behavior of NiCoCrAlY-YSZ Thermal Barrier Coatings on a Ni-Based Superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 844: 156093.
- [26] POZA P, GÓMEZ-GARCÍA J, MÚÑEZ C J. TEM Analysis of the Microstructure of Thermal Barrier Coatings after Isothermal Oxidation[J]. Acta Materialia, 2012, 60(20): 7197-7206.
- [27] GÓRAL M, SWADZBA R, KUBASZEK T. TEM Investigations of TGO Formation during Cyclic Oxidation in Two- and Three-Layered Thermal Barrier Coatings Produced Using LPPS, CVD and PS-PVD Methods[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125875.