

YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层等温氧化性能研究

李文生, 张 义, 安国升, 成 波, 冯 力, 杨乐馨

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 对比研究了 YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷热障涂层体系的抗高温氧化性能。采用爆炸喷涂 (D-GUN) 在 310S 耐热不锈钢基体上制备粘结层 (NiCoCrAlY), 用大气等离子喷涂 (APS) 分别在粘结层试样上制备 YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷热障涂层, 利用 SEM 和 XRD 分析涂层氧化前后截面与表面特征, 对比研究 2 种热障涂层体系在 1100 °C 等温氧化不同时间后的氧化增重动力学、YAG 陶瓷层微观结构与物相及 TGO 生长过程和生长动力学。结果表明, YAG 陶瓷层在 1100 °C 等温氧化 200 h 后无明显相结构转变, 孔隙率稍有降低; YAG/8YSZ 双陶瓷层体系较 8YSZ 单陶瓷层体系氧化增重速率降低 1.7 倍, TGO 生长速率降低 1.4 倍, 粘结层 β -NiAl 相消耗速度及岛状氧化物生长速度更低, 表现出更好的抗高温氧化性能。

关键词: 热障涂层; 等温氧化; APS; TGO; YAG

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-3961-08

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 被应用于燃气轮机高温热端部件, 使合金可在其熔点以上温度范围服役。TBCs 也可保护其底层高温合金免受高温氧化等危害, 从而提高了燃气轮机的效率和耐久性^[1-4]。通常, TBCs 系统主要由等离子喷涂 (air plasma spraying, APS) 或电子束物理气相沉积 (electron beam-physical vapor deposition, EB-PVD) 制备的面层陶瓷层 (top coat, TC)、冷喷涂 (cold spray, CS) 与爆炸喷涂 (detonation gun spraying, D-Gun) 等制备的粘结层 (bond coat, BC) 及高温合金基体组成^[5]。目前应用最广泛的面层陶瓷层材料为质量分数 6%~8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (8YSZ), 主要因其较高的韧性和热膨胀系数、相对较低的热导率及与 Al_2O_3 良好的化学相容性^[6]等优点; 粘结层材料一般为 $MCoCrAlY$ ($M=Co, Ni, NiCo$), 主要功能是缓和陶瓷层与基体之间的热膨胀不匹配。热障涂层每层发挥其对应功能并相互协同, 从而保证了 TBCs 系统在高温条件下长时、稳定工作。

高温条件下, 热障涂层体系粘结层表面不可避免地会氧化生成热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO)。文献报道认为, 当 TGO 增厚至 5~6 μm 时, 会引起陶瓷层整体剥落失效, 这种由 TGO 引起的失效被认为是 TBCs 失效的主要原因^[7,8], 因此 TGO 生长的控制是提高 TBCs 耐久性的关键因素^[9,10]。1000 °C 以上时, 传统的面层陶瓷层材料 YSZ 氧离子电导率

($0.1 S \cdot cm^{-1}$) 较高^[11], 氧易透过面层陶瓷层到达粘结层表面, 从而导致粘结层表面 TGO 增厚速率加快, 引起传统的 YSZ 单陶瓷 TBCs 体系多在粘结层附近失效^[7,8]。另外, YSZ 在大于 1200 °C 服役时, 会发生 T 到 M 的相结构转变, 同时伴随 3%~5% 的体积膨胀^[12], 进一步诱发 TBCs 的失效。新型热障涂层材料锆酸镧 ($La_2Zr_2O_7$, LZO)、钇铝石榴石 ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) 等因其具有优异的高温相稳定性 (直到熔点保持良好的相稳定)、较高的抗烧蚀性^[13,14]及良好的隔氧性等优点被广泛关注。研究表明, $La_2Zr_2O_7$ 在 1000 °C 时, 氧离子电导率为 $9.2 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$, 比 YSZ 的低 3 个数量级^[11], 而 YAG 氧扩散速率 ($10^{-20} m^2 \cdot s^{-1}$), 比 YSZ 的氧扩散速率 ($10^{-10} \sim 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$) 低 10 个数量级左右^[15,16], 其优异的隔氧性能使其成为很有潜力的热障涂层材料。Padture 和 Klemens^[17]通过第一性原理计算得出石榴石的高温导热系数低至 $2.4 W \cdot m^{-1} K^{-1}$, 并最先提出将 YAG 作为 TBCs 系统中更高温度服役的陶瓷层材料。然而多数新材料 (LZO、YAG 等) 因其较低的热膨胀系数及与 Al_2O_3 之间化学相容性差^[18,19]等原因, 无法直接替代 YSZ 陶瓷材料。因此, Vaßen 等学者^[20-24]提出了双陶瓷层结构, 底层陶瓷层为传统的 YSZ, 面层为新型热障涂层材料 (LZO、YAG 等)。YSZ 层可以缓和陶瓷面层与粘结层之间的热膨胀不匹配, 并将其与 Al_2O_3 隔绝, 新陶瓷面层材料可以降低底层 YSZ

收稿日期: 2018-12-12

作者简介: 李文生, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn

的相变与烧结速率,同时提高粘结层抗氧化性能,使得双陶瓷 TBCs 体系表现出比单陶瓷 TBCs 体系更好的综合性能^[12]。王铀等人^[25]采用 APS 制备了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷 TBCs,结果表明,与 8YSZ 单陶瓷 TBCs 体系相比, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 双陶瓷 TBCs 体系隔热性上升 35%,抗热震性提高 1 倍并且热氧化失效时间延长 100 h。但是,等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 时, La_2O_3 的优先挥发导致非化学计量比的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 生成,从而可能导致陶瓷层过早剥落失效^[26]。而 APS 制备 YAG 涂层相结构稳定,且 YAG 有着更好的隔氧性等特征,是一种很有潜力的新型热障涂层材料。制备以 YAG 为顶层、8YSZ 为底层的双陶瓷层结构热障涂层,应用于如镍矿顶吹熔炼炉喷枪(不锈钢材质)等高温富氧工况,将有效延长顶吹炉连续工作时间、降低现场更换氧枪的劳动强度,具有良好的社会效益和经济价值。

综上所述,为明确 YAG 层对 TBCs 中粘结层抗氧化性的影响,本研究采用 APS 在基体(310S 耐热不锈钢)上制备了 YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷 TBCs;对比分析 2 种 TBCs 体系的抗高温氧化性能;研究了 YAG 陶瓷层对 TGO 生长的影响及自身微观结构的变化规律,为 YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 应用于高温富氧工况提供理论和实验参考。

1 实验

陶瓷层材料采用厦门百嘉祥微晶材料科技有限公司的 YAG(粒径为 12~40 μm)和 Oerlikon Metco 生产的 METCO 204B-NS 8YSZ(粒径为 35~86 μm),粘结层材料采用 Oerlikon Metco 生产的 AMDRY 365-2 NiCoCrAlY(粒径为 45~75 μm),其成分如下(质量分数):Ni 46.22%,Co 23.28%,Cr 17.20%,Al 12.66%,C 0.01%,T.A.O. <0.20%,Y 余量。喷涂基体选用 310S 耐热不锈钢,经切割打磨为 10.0 mm×10.0 mm×10.0 mm。为进一步增加 YAG 粉末的流动性及改变其微观形貌,采用喷雾造粒法对其进行团聚,具体工艺为:用去离子水将 YAG 粉末配为固定含量比为 50%的悬浮液,球磨 1 h 后添加 3%聚乙烯醇、1%分散剂、1%消泡剂(添加剂质量为干粉质量比),继续球磨 0.5 h 后用 LX-5 系列离心喷雾干燥机二次造粒,经团聚后 YAG 粉末粒径为 20~56 μm ,流动性较好,适合等离子喷涂。

喷涂前对基体表面进行超声波除油和喷砂粗化处理,粘结层(NiCoCrAlY)采用俄罗斯生产的 A Д М-4 型爆炸喷涂(D-GUN)制备,厚度为 100 μm 左右,工艺参数如表 1 所示。陶瓷层采用中国九江生产的 GP-80 型大气等离子喷涂(APS)制备,其中 8YSZ 单陶瓷层厚度在 300 μm 左右,YAG/8YSZ 双陶瓷体系

表 1 爆炸喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of D-GUN spraying

Parameter	C_2H_2 feed rate/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	O_2 feed rate/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	N_2 feed rate/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	Distance/ mm	Frequency/ Hz
NiCoCrAlY	20	65	2	180	4

中 8YSZ 层厚 200 μm 左右,YAG 层厚 80 μm 左右,工艺参数见表 2。

通过等温氧化实验表征涂层抗高温氧化性能。将未喷涂基体、NiCoCrAlY/基体、8YSZ 单陶瓷和 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层 4 组试样分别放入刚玉坩埚,采用分析天平(精确到 0.0001 g)对上述 4 组试样进行称重测量并记录(每组取 3 个平行试样);然后将试样连同坩埚置于箱式电阻炉中,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 1100 $^\circ\text{C}$ 进行等温氧化实验,保温时间分别为 1、3、5、10、15、25、50、100、200 h;不同保温时间后,将试样从炉中取出空冷至室温,进行再次称重测量并记录。本实验中,对含粘结层试样而言,相对氧化增重认为是由 TGO 生长引起。TGO 厚度和涂层孔隙率分别采用 Image Proplus 和 Image J 软件进行测量,氧化实验前后陶瓷层相结构采用 X 射线衍射仪(Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射)进行表征,氧化前后热障涂层截面微观形貌和元素分布采用自带能谱装置的 QUANTA FEG 450 场发射扫描电子显微镜进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化增重规律

图 1 为 4 种试样 1100 $^\circ\text{C}$ 条件下的等温氧化增重曲线。由图 1 可知,4 种试样都经历了快速增重和缓慢增重 2 个阶段。YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层试样在 5 h 内快速增重,5 h 后增重速度开始降低;而未喷涂基体、NiCoCrAlY/基体、8YSZ 单陶瓷层热障涂层试样均在 25 h 后进入缓慢增重阶段。分析认为,未喷涂基体试样无涂层保护,200 h 内氧化增重速度最快;NiCoCrAlY/基体试样因粘结层的存在提高了金属基体的抗氧化性^[27],所以其氧化增重速率较纯基体试样慢;而 8YSZ 因其高温下较高的氧扩散速率,高温环境 YSZ 几乎是氧透明材料,故 8YSZ 单陶瓷热障涂层试样氧化增重趋势与 NiCoCrAlY/基体试样几乎相同;

表 2 大气等离子喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of air plasma spraying

Parameter	Ar flow/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	H_2 flow/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	Arc voltage/V	Arc current/A	Distance/ mm
8YSZ	60	5.5	60	650	100
YAG	50	6.5	55	650	85

YAG 具有较低的氧透过性,使得 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层试样相对氧化增重最为缓慢。

将各涂层体系的氧化增重曲线进行拟合,结果如图 2 所示,其等温氧化增重曲线基本符合抛物线规律,这与文献报道一致^[28-30],即符合公式:

$$(\Delta M/A)^2 = K_p t \quad (1)$$

式(1)中: $(\Delta M/A)^2$ 为单位面积氧化增重; K_p 为抛物线速度常数; t 为氧化时间; K_p 值反应了氧化速度的快慢,其值越大氧化增重速度越快。

本研究根据相应的抛物线 K_p 值大小,定量分析了基体与各涂层试样的氧化趋势。由图 2 中 1100 °C 等温氧化动力学拟合曲线看出,8YSZ 单陶瓷和 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层氧化增重速率常数 K_p 分别为 0.059 775 和 0.033 907 $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,8YSZ 单陶瓷热障涂层体系氧化增重速率是 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层体系的 1.7 倍,YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层体系表现出更好的抗高温氧化性能。分析认为,相对氧化增重主要为 TGO 的生长增重,YAG 层低的氧扩散速率,使得到达粘结层表面的氧含量最低,进一步减缓了粘

结层的氧化,因此 TGO 生长最为缓慢,故 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层体系抗氧化性能最好。为进一步研究 YAG 层阻氧性能,并排除 TC 相变等干扰因素,对 YAG 层物相及微观结构进行了分析。

2.2 YAG 陶瓷层相分析及微观结构

图 3 为 YAG 粉末、YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 喷涂态、1100 °C 等温氧化 100 及 200 h 后表面 XRD 图谱。由图 3 可知,YAG 在等温氧化前后均为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相,均保持着良好的相稳定性,这也保证了 YAG 整个氧化实验过程中低的氧透过性。图 3 中粉末态 YAG 衍射峰强度明显高于喷涂态,因为等离子喷涂过程中发生了快速淬火,可以产生非平衡相和非晶相所致^[31]。等温氧化 200 h 后,YAG 衍射峰明显增强,因为随着高温氧化的进行,YAG 层中的非晶区域发生了再结晶现象,结晶度越高,涂层隔氧性能越好^[16,31],这对于 TBCs 抗氧化是有利因素。

图 4a 和 4b 分别为 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层喷涂态与 1100 °C 等温氧化 200 h 后截面照片。由图可知,陶瓷层在喷涂态和氧化 100 h 后均存在较多细小的孔隙,为典型的 APS 喷涂陶瓷层结构。计算得喷涂态和氧化 200 h 后 YAG 陶瓷层平均孔隙率由 11.7% 降至 10.3%,这是由于高温下 YAG 层发生了一定的烧结所致^[16,31],致密的 YAG 涂层更有利于阻止氧的透过。分析认为,随氧化时间延长,YAG 涂层越致密,阻氧性能越好。为了验证以上 YAG 层阻氧对粘结层抗氧化行为的推测,进一步量化表征了 TGO 生长过程及增厚规律。

2.3 TGO 生长过程与氧化动力学分析

图 5 为 8YSZ 单陶瓷热障涂层喷涂态和 1100 °C 等温氧化不同时间后的 TGO 微观形貌。由图 5 可知,喷涂态试样已在粘结层表面生成了一层连续的氧化薄膜(TGO),这层氧化膜在后续的等温氧化过程中不断生长增厚。文献认为,粘结层中深灰色为富 Al 的 β -NiAl 相^[32,33],且 1100 °C 等温氧化 200 h 过程中,随着 TGO 增厚,还伴随有 β -NiAl 相的消失,表明粘结层在氧化过程中发生了相变和元素的扩散。此外,由图 5b~5d 可知,氧化前期 β -NiAl 相并未快速消失,由于生成的致密的氧化薄膜覆盖在粘结层表面,有效阻止了粘结层元素的进一步扩散而导致的快速氧化。由图 5e 可知,随着氧化的不断进行,8YSZ 单陶瓷热障涂层等温氧化 50 h 后,8YSZ/TGO 界面出现了浅灰色物质,且随着氧化的进行,其分布不断增多,如图 5f 所示。

为分析氧化过程中元素扩散及 TGO 成分,对图 5 中 8YSZ 单陶瓷层热障涂层氧化 50 h 显微形貌进行了 EDS 面扫分析。如图 6 所示,8YSZ 单陶瓷热障涂层经 1100 °C 氧化 50 h 后出现不连续的浅灰色物质,下

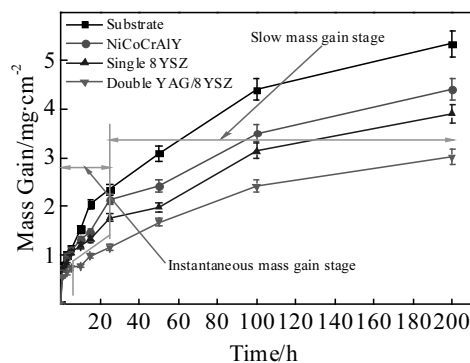


图 1 1100 °C 等温氧化增重曲线

Fig.1 Isothermal oxidation mass gain curves at 1100 °C

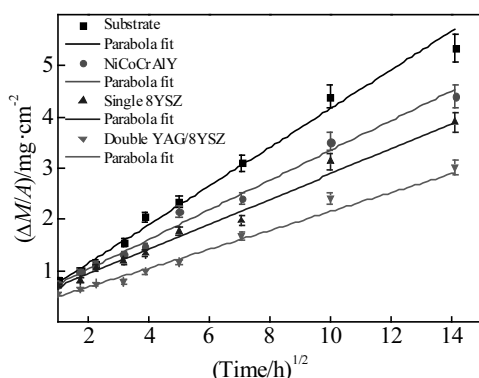


图 2 1100 °C 等温氧化动力学拟合曲线

Fig.2 Fitted isothermal oxidation kinetics curves at 1100 °C

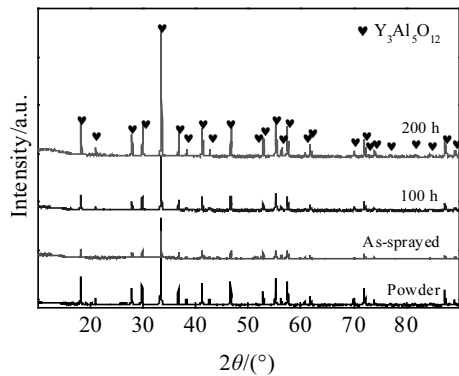


图 3 YAG 粉末、YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 喷涂态、1100 °C 等温氧化 100 及 200 h 后表面 XRD 图谱

Fig.3 Surface XRD patterns of YAG powder, YAG/8YSZ double ceramic TBCs as-sprayed and after isothermal oxidation at 1100 °C for 100 and 200 h

层深灰色物质富集 Al 元素和 O 元素，而浅灰色物质 Al 和 O 的含量较低，Ni、Co、Cr 元素富集。说明 TGO 生成过程中主要由 Al 和 O 反应生成 Al_2O_3 ，Ni、Co、Cr 元素经深灰色膜扩散至上方与 O 反应生成浅灰色的混合氧化物。

图 6 中 Al 元素面扫显示出 TGO 下方浅层区域 Al 含量少，而 Ni、Co、Cr 元素含量较多，因为金属氧化次序或形成金属氧化物的稳定性为 $\text{Al} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni}^{[34]}$ ，即 Al 最易氧化，与氧结合所需激活能最小，形成稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化物。长时间的高温氧化会导致 Al 的大

量消耗，致使 Al 严重不足，活度降低，Al 的选择性氧化将受到抑制，此时 Ni、Co、Cr 元素扩散与 O 结合生成 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、NiO 和其它尖晶石氧化物，同时 TGO 呈现出外侧为混合氧化物内侧为 Al_2O_3 膜的双

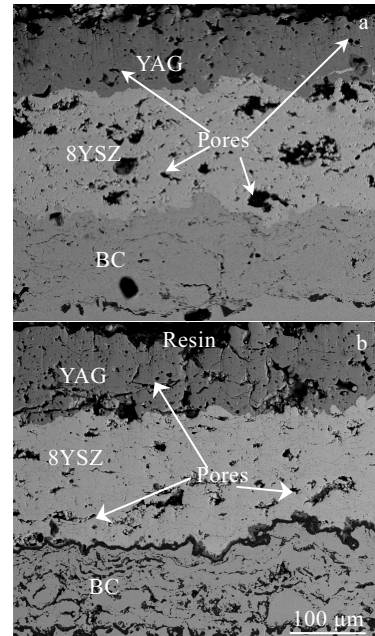


图 4 YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 喷涂态和 1100 °C 等温氧化 200 h 截面图

Fig.4 Cross-section morphologies of YAG/8YSZ double ceramic TBCs as-sprayed (a) and after isothermal oxidation at 1100 °C for 200 h (b)

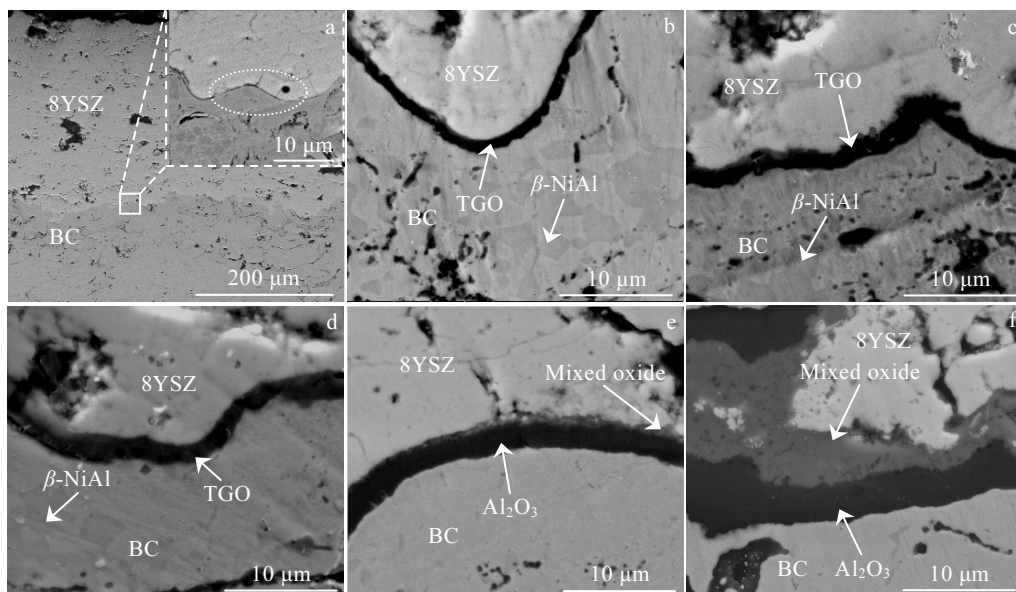


图 5 8YSZ 单陶瓷热障涂层喷涂态、1100 °C 等温氧化 1、5、10、50 和 200 h 后的 TGO 微观形貌

Fig.5 Morphologies of TGO for 8YSZ single ceramic thermal barrier coating as-sprayed (a), and after isothermal oxidation at 1100 °C for 1 h (b), 5 h (c), 10 h (d), 50 h (e) and 200 h (f)

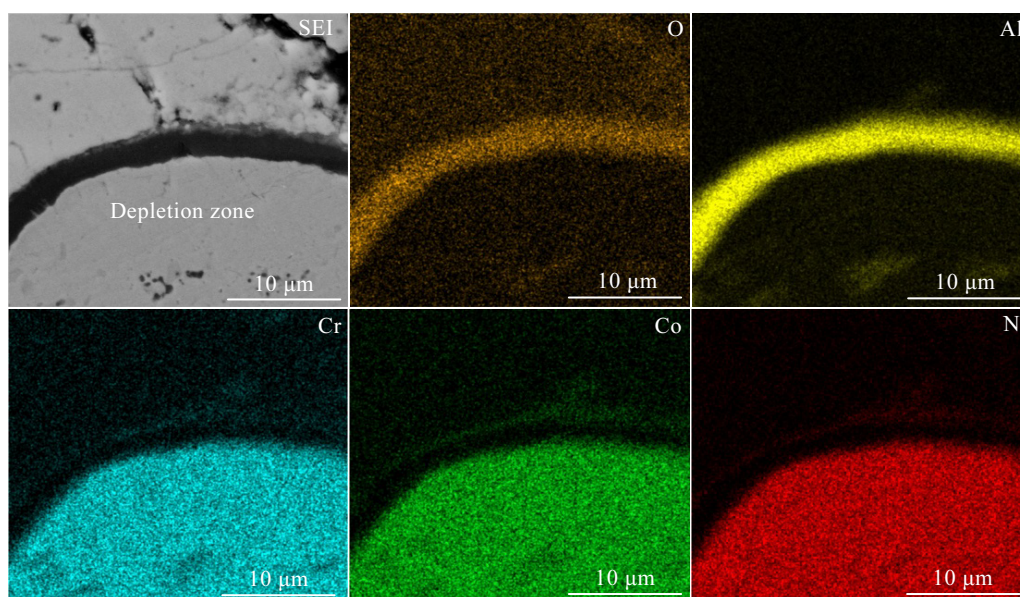


图 6 1100 °C 等温氧化 50 h 后 8YSZ 单陶瓷热障涂层的 EDS 面扫描

Fig.6 EDS plane scan of 8YSZ single ceramic thermal barrier coatings after isothermal oxidation at 1100 °C for 50 h

层结构,如图 5f 所示;随后续氧化的进行,高热膨胀系数的尖晶石等混合氧化物快速长大,形成孔洞和裂纹,在界面造成较大的应力集中,使涂层开裂失效,这是因 TGO 生长造成 TC 剥落的最主要原因^[35]。

图 7 分别为 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层喷涂态、1100 °C 等温氧化不同时间后的 TGO 微观形貌。由于 YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷 TBCs 只在陶瓷层

上存在差异,故氧透过陶瓷层到达粘结层表面的速率和含量不同,进而导致粘结层氧化速率和 TGO 厚度生长的快慢不同。由图 5b 与图 7b 可知, YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷体系 1100 °C 等温氧化 1 h 后,粘结层中均可明显观察到 β -NiAl 相;而氧化 5 和 10 h 后, YAG/8YSZ 双陶瓷体系粘结层中 β -NiAl 相分布明显多于 8YSZ 单陶瓷体系,如图 5c, 5d 和图 7c, 7d

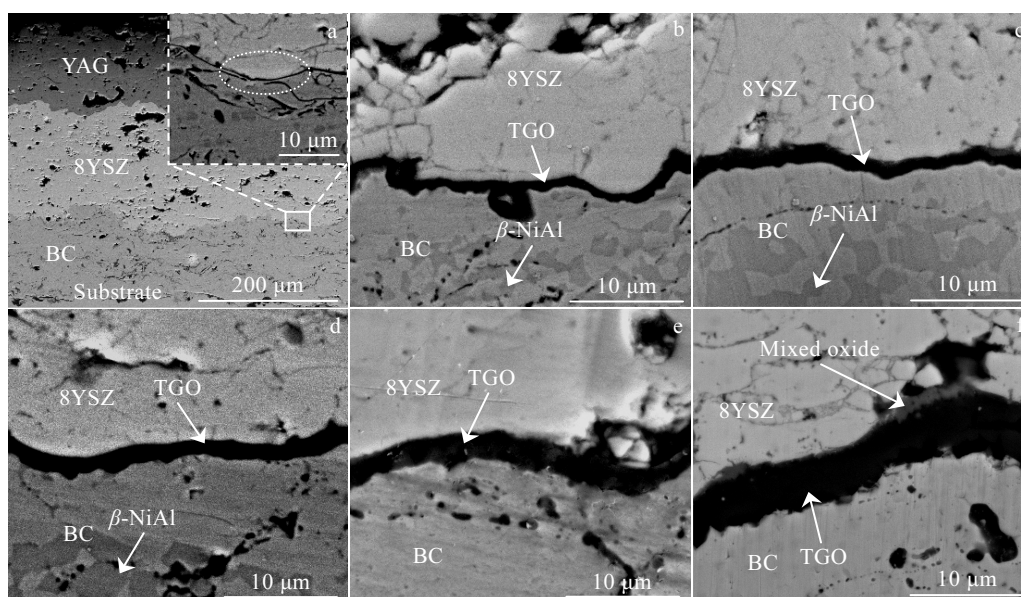


图 7 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层喷涂态、1100 °C 等温氧化 1、5、10、50 和 200 h 后的 TGO 微观形貌

Fig.7 Morphologies of TGO for YAG/8YSZ double ceramic thermal barrier coating as-sprayed (a), and after isothermal oxidation at 1100 °C for 1 h (b), 5 h (c), 10 h (d), 50 h (e) and 200 h (f)

所示。对比图 5 和图 7 的 TGO 厚度可知,不同氧化时间 8YSZ 单陶瓷体系均相对 YAG/8YSZ 双陶瓷体系的较厚。这是由于 YAG 层良好的阻氧性能,使得 YAG/8YSZ 双陶瓷层热障涂层粘结层中 β -NiAl 相的消耗及 TGO 生长速度较 8YSZ 单陶瓷热障涂层缓慢。综上所述认为, YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 体系表现出更好的抗高温氧化性能。

图 8 为 8YSZ 单陶瓷和 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层 1100 °C 等温氧化 TGO 生长曲线。由图 8 可知,2 种热障涂层 TGO 厚度随氧化时间的延长不断增厚,都经历了快速生长阶段和缓慢生长阶段。8YSZ 热障涂层 1100 °C 等温氧化 25 h 内 TGO 快速增厚,25 h 后生长增厚速度缓慢;而 YAG/8YSZ 双陶瓷层热障涂层 TGO 15 h 以后就进入了缓慢生长阶段。

图 8 中的数据点总体上与抛物线较好地吻合。为定量揭示 TGO 生长动力学,对 TGO 厚度生长曲线进行了拟合,如图 9 所示。等温氧化前 200 h 内 TGO 厚度与等温氧化时间呈现出较好的抛物线关系。因此等温氧化前 200 h 内,热障涂层 TGO 生长动力学可用传统 Wagner 氧化理论进行描述,如下式^[36-38]所示:

$$\delta^2 = 2k't \quad (2)$$

式中: δ 为 TGO 的厚度 (μm); k' 为氧化速率常数 ($\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$); t 为氧化时间 (h)。由公式 (2) 可得到 TGO 的生长速率 (氧化速率, $\frac{d\delta}{dt}$) 如下所示:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k'}{\delta} \quad (3)$$

由公式 (3), 根据 Wagner 氧化理论, 氧化过程中 k' 是某一个定值, TGO 生长速率与其厚度值成反比。

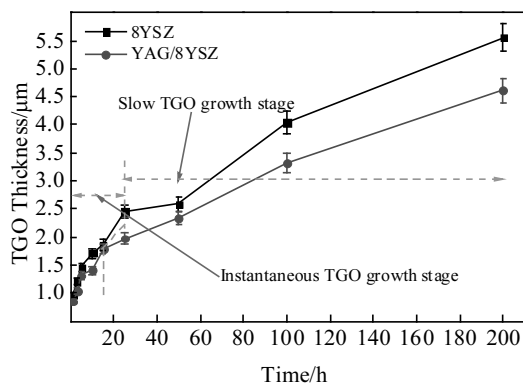


图 8 8YSZ 单陶瓷和 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层 1100 °C 等温氧化 TGO 生长曲线

Fig.8 TGO growth curves of 8YSZ single ceramic and YAG/8YSZ double ceramic thermal barrier coatings after isothermal oxidation at 1100 °C

经拟合计算得出 8YSZ 单陶瓷热障涂层和 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层 TGO 生长速率常数分别约为 0.051 435 和 0.034 489 $\mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 1100 °C 等温氧化 200 h 内 8YSZ 单陶瓷热障涂层 TGO 生长速率常数约为 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层的 1.4 倍, 此结果与等温氧化增重动力学结果相近。前文分析认为由于氧化增重主要表现在氧化膜的增加, 而氧化膜的增加只在厚度上发生变化, 其厚度与整体氧化膜的质量呈正相关关系, 故 TGO 厚度生长动力学与等温氧化增重动力学结果基本相符。由此表明, YAG 层的加入对热障涂层抗高温氧化性能有积极的作用, YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层比传统意义的 8YSZ 单陶瓷热障涂层具有更好的抗高温氧化性能。

图 10 为 8YSZ 单陶瓷 TBCs 和 YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 等温氧化 50、100 与 200 h 截面图。由图 10 中 A、B、C、D、E 和 F 区域可知, 2 种涂层氧化 50 h 后均有不连续混合氧化物出现, 且部分区域的混合氧化物呈岛状形式分布。如图 10a~10c 所示, 8YSZ 单陶瓷热障涂层 1100 °C 等温氧化 50 h 后, 岛状的混合氧化物上方已有明显的裂纹产生, 氧化 100 和 200 h 后, TGO 附近陶瓷层内横向裂纹已明显扩展, 这是由于岛状混合氧化物向陶瓷层凸起生长产生的应力和 TGO 波峰处拉应力共同导致附近陶瓷层裂纹的萌生与扩展^[35], 随着氧化的进行, 最终可能将引起陶瓷层开裂, 进而加速陶瓷层剥落失效。然而 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层 1100 °C 等温氧化 50、100 及 200 h 后, 这种岛状氧化物相对分布较少, 且其上方陶瓷层内并未见明显裂纹生成 (见图 10d~10f), 分析认为由于 YAG 层的隔氧性, 使得 TGO 生长缓慢, 阻止了混合氧化物的快速生长, 增加了涂层的耐久性, 这与前文分析结果一致。

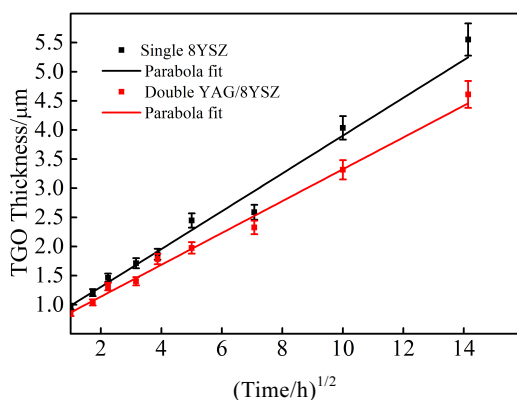


图 9 1100 °C 等温氧化 TGO 拟合动力学曲线

Fig.9 Fitting kinetics curves of TGO after isothermal oxidation at 1100 °C

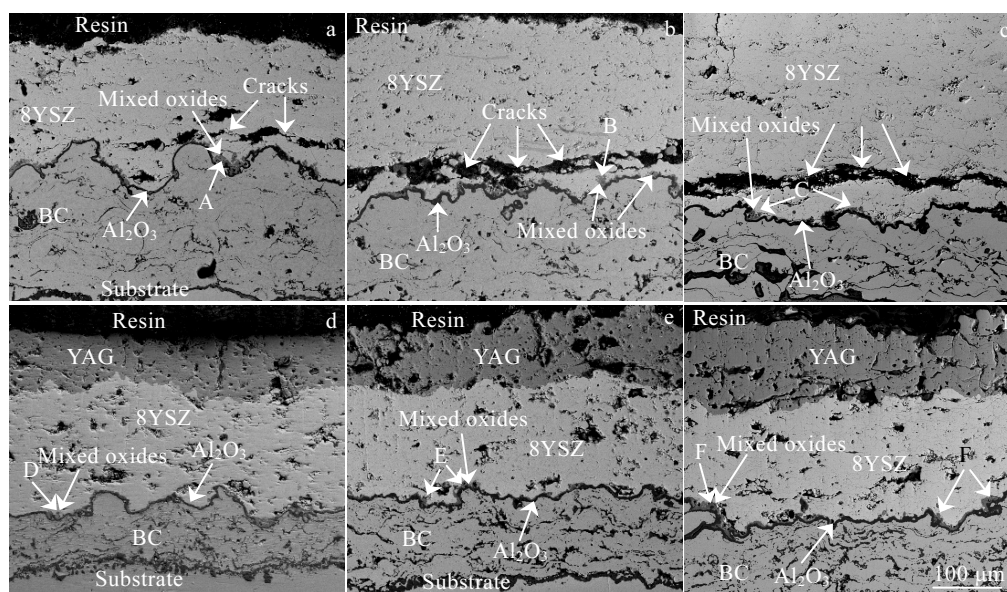


图 10 8YSZ 单陶瓷 TBCs 和 YAG/8YSZ 双陶瓷 TBCs 等温氧化 50、100 与 200 h 截面图

Fig.10 Cross-section morphologies of 8YSZ single ceramic TBCs (a~c) and YAG/8YSZ double ceramic TBCs (d~f) after isothermal oxidation for 50 h (a, d), 100 h (b, e) and 200 h (c, f)

3 结 论

1) 1100 °C 等温氧化 200 h 内, APS 制备的 YAG/8YSZ 双陶瓷和 8YSZ 单陶瓷热障涂层等温氧化增重均遵循抛物线规律, 且 YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层氧化增重较 8YSZ 单陶瓷热障涂层低 1.7 倍。

2) 1100 °C 等温氧化 200 h 内, YAG/8YSZ 双陶瓷热障涂层中 YAG 陶瓷层保持着很好的相稳定性。YAG 层高温下发生再结晶和烧结现象, 孔隙率由 11.7% 降至 10.3%, 有利于提高涂层阻氧性能。

3) 单、双陶瓷层体系均在等温氧化 50 h 后产生岛状氧化物, 但单层体系有裂纹产生并在氧化 100 和 200 h 后明显扩展, 而双层体系氧化 200 h 内无明显裂纹产生, 且双陶瓷热障涂层 TGO 生长速率常数为 $0.034\ 489\ \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 相比 8YSZ 单陶瓷热障涂层降低 1.4 倍。

参考文献 References

- [1] Karaoglanli A C, Doleker K M, Demirel B *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 354: 314
- [2] Wang Shixing(王世兴), Yuan Tao(袁 涛), Zhan Hua(詹 华) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2013, 42(1): 21
- [3] Wang Fenghui(王峰会), Wang Yongjun(王勇军), Wu Yingxi(吴应喜). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2122
- [4] Clarke D R, Phillpot S R. *Materials Today*[J], 2005, 8(6): 22

- [5] Richer P, Yandouzi M, Beauvais L *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(24): 3962
- [6] Fergus J W. *Metallurgical & Materials Transactions E*[J], 2014, 1(2): 118
- [7] Li C J, Li Y, Yang G J *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(8): 1374
- [8] Zhang W W, Li G R, Zhang Q *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2017, 6(3): 230
- [9] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(5): 505
- [10] Zhang B Y, Meng G H, Yang G J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 397: 125
- [11] Liu Chao(刘 超), Peng Jin(彭 瑾), Zhang Wei(张 微) *et al.* *Aerospace Manufacturing Technology*(航天制造技术)[J], 2012(4): 10
- [12] Cao Xueqiang(曹学强). *New Material and Structure of Thermal Barrier Coating*(热障涂层新材料和新结构)[M]. Beijing: Science Press, 2016: 74
- [13] Huang Yihua, Jiang Dongliang, Zhang Jingxian *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2014, 32(5): 416
- [14] Vassen R, Cao X Q, Tietz F *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(8): 2023
- [15] Sakaguchi I, Haneda H, Tanaka J *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(6): 1627
- [16] Su Y J, Trice R W, Faber K T *et al.* *Oxidation of Metals*[J],

- 2004, 61(3-4): 253
- [17] Padture N P, Klemens P G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1997, 80(4): 1018
- [18] Cheng B, Yang G J, Zhang Q *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1888
- [19] Leckie R M, Krämer S, Rühle M *et al. Acta Materialia*[J], 2005, 53(11): 3281
- [20] Vaßen R, Traeger F, Stöver D. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2004, 1(4): 351
- [21] Gok M G, Goller G. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2016, 36(7): 1755
- [22] Liu K, Tang J J, Bai Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 625: 177
- [23] Girolamo G D, Marra F, Schioppa M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 268: 298
- [24] Ma W, Dong H Y, Guo H B *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(21-22): 3366
- [25] Wang You(王 钊), Wang Liang(王 亮), Liu Saiyue(刘赛月) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2016, 29(1): 16
- [26] Mauer G, Jarligo M O, Mack D E *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(5): 646
- [27] Richer P, Yandouzi M, Beauvais L *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(24): 3962
- [28] Jiang J, Zhao H Y, Zhou X M *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(1): 69
- [29] Nath S, Manna I, Majumdar J D. *Corrosion Science*[J], 2014, 88: 10
- [30] Huang W, Zhu C, Liu X Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 235: 853
- [31] Weyant C M, Faber K T. *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(24): 6081
- [32] Wei Xufeng(卫旭峰), Xu Tao(徐 涛), Li Deyuan(李德元) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(4): 127
- [33] Song Peng(宋 鹏), Lu Jiansheng(陆建生), Lv Jianguo(吕建国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 613
- [34] Wang Yingya(王迎亚). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2015
- [35] Evans H E. *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 206(7): 1512
- [36] Zhou L, Mukherjee S, Huang K *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 637: 98
- [37] Seo D, Ogawa K, Nakao Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 203(14): 1979
- [38] Pulci G, Tirillò J, Marra F *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 268: 198

Isothermal Oxidation Properties of YAG/8YSZ Double Ceramic Thermal Barrier Coatings

Li Wensheng, Zhang Yi, An Guosheng, Cheng Bo, Feng Li, Yang Lexin

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The high temperature oxidation resistance of YAG/8YSZ double ceramic and 8YSZ single ceramic thermal barrier coatings system were analyzed. The bond-coat (NiCoCrAlY) was deposited on a 310S heat-resistant stainless steel substrate by detonation gun spraying, and YAG/8YSZ double ceramic and 8YSZ single ceramic thermal barrier coatings were deposited on the bond-coat by air plasma spraying (APS). The cross-section and surface characteristics of the coating were analyzed by SEM and XRD before and after oxidation. The oxidative mass gain kinetics, microstructure, phase of the YAG ceramic layer, and the TGO growth process and growth kinetics of the two thermal barrier coating systems were comparatively investigated after isothermal oxidation at 1100 °C. The results show that the YAG ceramic layer shows no obvious phase transformation after isothermal oxidation at 1100 °C for 200 h, and the porosity is slightly reduced. The oxidation mass gain rate and TGO growth rate of YAG/8YSZ double ceramic layers system are 1.7 times and 1.4 times lower than those of 8YSZ single ceramic layer system, respectively. The double ceramic layer system shows lower β -NiAl phase consumption rate and island oxide growth rate, which results in a better high temperature oxidation resistance.

Key words: thermal barrier coatings; isothermal oxidation; APS; TGO; YAG

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn