

带气膜冷却孔热障涂层的氧化机理研究

高超^{1,2}, 王森源³, 刘玲^{1,2}, 马壮^{1,2}, 杨茗佳⁴

(1. 北京理工大学, 北京 100081)

(2. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401120)

(3. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

(4. 北京星航机电装备有限公司, 北京 100074)

摘要: 针对目前带气膜冷却孔热障涂层中氧化机理不明确的问题, 本工作利用飞秒激光加工热障涂层气膜冷却孔, 观察了气膜冷却孔的微观形貌, 对带孔热障涂层进行 1000 和 1150 °C 条件下的静态氧化研究。带孔涂层经 1000 °C 静态氧化实验后, 热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO) 生长速率常数为 $0.372 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 随着氧化时间的延长, TGO 厚度先快速增加, 后缓慢增加; 经 1150 °C 静态氧化实验后, 带孔涂层 TGO 生长速率常数为 $1.26 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, 略大于无孔涂层, 氧化 100 h 后, 陶瓷层和粘结层界面处的 TGO 厚度为 $11.610 \mu\text{m}$, 与无孔涂层接近。研究表明, 随着氧化温度的提高, 带孔涂层陶瓷层和粘结层界面处的 TGO 生长速率显著提升, 氧化进程加快。相同氧化温度条件下, 气膜孔在短时氧化过程中加快了 TGO 的生长速率, 对于 TGO 在 100 h 氧化后的厚度影响不大。

关键词: 热障涂层; 飞秒激光; 气膜冷却孔; 静态氧化

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0191-11

现代航空发动机性能的提升使得航空发动机热端部件需要承受更高温度^[1]。在提高发动机热端部件承温能力方面主要有 3 大技术^[2], 包括高温合金、热障涂层、气膜冷却。气膜冷却孔是气膜冷却技术中的重要结构, 内部冷气流通过气膜孔在涂层表面形成气膜结构, 可以对受热部件起到良好保护效果^[3]。近年来, 为提高冷却效率, 对于气膜孔加工精度要求不断提高, 传统电火花加工和电化学加工只能采用先加工气膜孔再喷涂涂层的方式, 除了极大降低加工效率, 传统加工还会造成重铸层、热影响区和材料分层等缺陷^[4-6]。直到飞秒激光器的问世, 涂层-基体一体化加工成为可能, 由于飞秒激光具有非接触、无材料选择性、热影响区极小、加工效率高和成本低等加工优势, 成为气膜冷却孔制备的新手段^[7-9]。

飞秒激光虽然可以减小激光加工时产生的残余应力, 但在带孔热障涂层服役期间, 由于自由边缘效应和热障涂层层间热失配, 冷却孔结构使得孔周围的热障涂层中产生高局部应力集中^[10-11]。Hsueh 等^[12]发现在热障涂层自由边缘附近的区域会产生界面剥离应力(垂直于界面)和剪切应力; Kim 等^[13]把冷却孔边缘的最大温度和最大分离应力值作为热障涂层厚度和主流温度的函数, 阐述了带孔热障涂层和基体之间界面分离机理。不仅如此, 长时服役情况下, 热障涂层中会发生热生长氧化物

(thermally grown oxide, TGO) 的形成和生长, 给孔周涂层引入新的应力变化。陶倩楠等^[14]基于有限元法计算了热障涂层-基体系统的孔边应力, 将模型设定为圆盘带孔, 计算结果表明: 长时服役情况下 TGO 对孔周应力分布有影响, 界面法向正应力和切应力变化取决于 TGO 厚度; Li 等^[15]使用经验证的模型评估各种设计参数对热载荷下冷却孔变形的影响, 用田口法得出在 20 个热震期间, 生长应变 ϵ_g 是孔附近最终环向应变的主要影响参数, 其次是 TGO 室温压缩屈服强度和高温下的拉伸屈服强度。因此, TGO 的生长使得气膜孔周围产生复杂的应力分布, 加之脆性尖晶石类 TGO 的生成, 导致带孔涂层在使用过程中更易发生开裂、脱落等现象, 影响涂层使用寿命^[16]。

目前, 国内外对于热障涂层氧化机理研究的对象大多为无孔涂层^[17-20], 对于带孔涂层的研究较少。与无孔涂层相比, 带气膜冷却孔的通孔结构涂层, 由于孔壁部分的粘结层直接暴露于热空气中, 会加快粘结层氧化进程, 导致 TGO 的形成方式、分布状态可能发生改变。因此, 研究带孔热障涂层在高温环境下的氧化过程和机理对气膜冷却孔的制备和带孔热障涂层的设计及应用具有重要的理论意义。

本工作采用前期优化的激光加工参数制备出带孔热

障涂层,分析涂层在 1000 和 1150 °C 恒温静态氧化后 TGO 微观界面处的形态变化、元素迁移及化学反应过程,并与无孔涂层进行比较,揭示带孔涂层中的 TGO 生长机制。

1 实验

选用 50 mm×50 mm×1 mm 的 GH4099 镍基高温合金为基体,选取球形度良好,粒径分别为 15~45 μm 的 8YSZ 喷涂粉末和 25~60 μm 的 NiCrAl 喷涂粉末,采用大气等离子喷涂工艺(APS)制备 NiCrAl 粘结层和 8YSZ 表面陶瓷层,喷涂设备为美国生产的 Praxair GTS-5500 型大气等离子喷涂设备,等离子喷枪型号为 F4。喷涂前对高温合金基体进行表面喷砂处理,以提高基体的表面粗糙度,随后在送粉器中装入喷涂粉末,采用表 1 中的喷涂参数进行喷涂,其中气体流量是在标准温度和压力下的数值。NiCrAl 粘结层厚度为 80 μm,8YSZ 陶瓷层厚度为 300 μm。

利用飞秒激光在涂层上加气膜孔通孔,得到带孔涂层。加工设备产于西安中科微精光子制造科技有限公司,为五轴超快激光微加工设备,使用 LC 激光器 PHAROS PH2-20W,其主要参数由表 2 所示。选择四光楔光束模块,实现对激光光束加工路径的控制,通过自转使光束做圆周运动,前 2 个光楔之间的距离保持不变。通过调节光楔间角度改变圆的半径,使上偏光楔与下偏光楔之间的夹角周期性变化,即可实现光束螺旋式加工,其螺旋加工路径如图 1 所示。

将加工后涂层在乙醇溶液中超声清洗,烘干后置于马弗炉中进行 1000 和 1150 °C 恒温静态氧化实验,升温速率为 10 °C/min,保温时间分别为 1、2、10、20、50 和 100 h,随炉冷却后超声清洗得到不同氧化状态的涂层。

表 1 大气等离子喷涂参数

Table 1 Parameters of atmospheric plasma spraying

Parameter	8YSZ	NiCrAl
Current/A	580	550
Flow of Ar/L·min ⁻¹	45	7
Flow of H ₂ /L·min ⁻¹	6.5	12
Flow of N ₂ /L·min ⁻¹	4	4
Powder feed rate/r·min ⁻¹	5	12
Spraying distance/mm	120	110

表 2 激光器参数

Table 2 Parameters of the laser equipment

Parameter	Value
Input energy/W	8
Pulse width/fs	200
Pulse repetition frequency/MHz	1

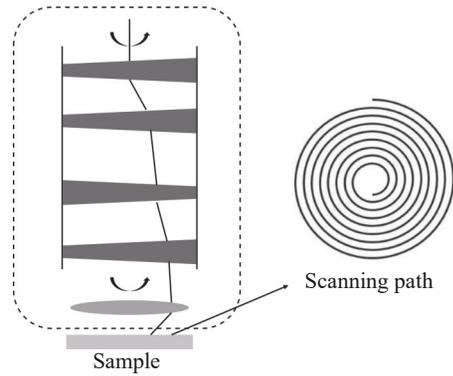


图 1 飞秒激光加工示意图

Fig.1 Schematic diagram of femtosecond laser processing

利用日本高新技术株式会社生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对涂层的微观形貌进行观察,采用扫描电镜自带的能谱仪(X-ray energy dispersive spectrometer, EDS)研究涂层中的元素分布,测试条件为真空环境,施加电压为 15 kV,工作距离为 15 mm。

2 结果与讨论

2.1 静态氧化前带孔热障涂层截面微观形貌

图 2 为静态氧化前带孔涂层的微观图像,其中图 2a、2b 分别为激光加工后气膜孔入口、出口光镜图。图 2c 为带孔涂层剖面的 SEM 照片,从放大的剖面图可以看到,靠近孔壁的粘结层较为致密,无明显缺陷。这是因为在飞秒激光加工过程中,孔中产生大量被去除材料的液态纳米碎片,部分纳米碎片附着在孔壁上冷却和固化,形成致密层^[21-22]。

2.2 1000 °C 静态氧化后带孔热障涂层 TGO 微观形貌和成分分析

图 3 为 1000 °C 氧化 1 和 10 h 后带孔涂层截面的 SEM 照片和 EDS 谱图。1000 °C 氧化 1 h 后,陶瓷层和粘结层界面处形貌如图 3a 所示,可以看到横向连续的 TGO,主要由黑色区域和浅灰色区域构成,对不同区域进行成分分析,可以发现黑色 TGO 主要由 Al 和 O 元素构成,应为 Al₂O₃,TGO 中还存在着少量 Zr 元素,含量约为 8.26%,说明氧化过程中界面处先形成连续致密 Al₂O₃ 层,Zr 元素发生从陶瓷层向粘结层的扩散;浅灰色区域的点 2 处元素种类同点 1 处相同,但 Al 元素含量减少,Ni 和 Cr 元素含量增加,说明粘结层在该处发生 Ni 和 Cr 元素优先氧化。图 3b 为 1000 °C 氧化 10 h 后的 TGO 形貌,可以看到,红色区域的陶瓷层和粘结层界面处,同蓝色区域的粘结层和基体界面处皆形成横向连续的 TGO,黄色区域的粘结层纵向氧化区域厚度为 14 μm。点 2、3 处均为灰色氧化物,主要形成 Ni、Cr 和 Co 的复杂氧化物,该

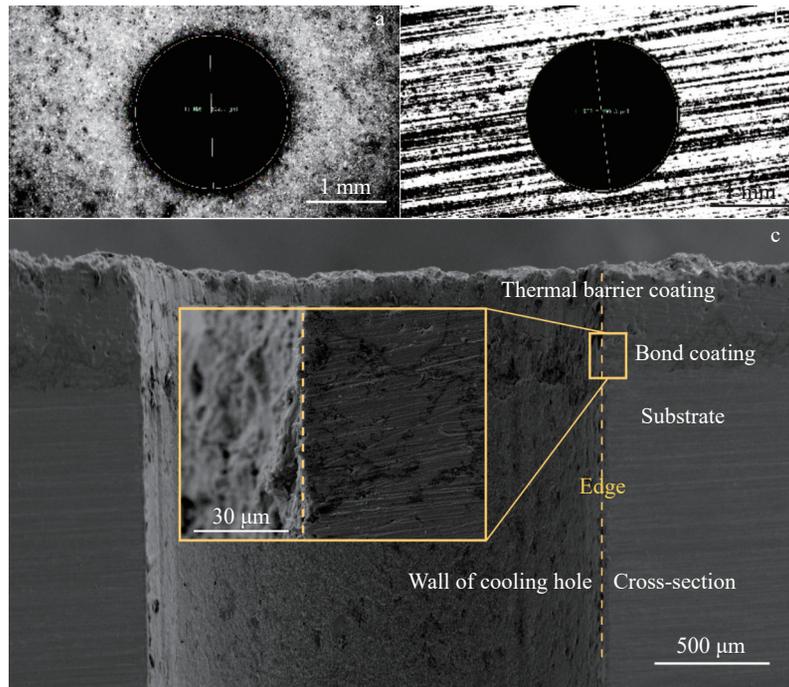


图2 静态氧化前带孔涂层的形貌

Fig.2 Morphologies of the perforated coating before static oxidation: (a) OM image of laser inlet; (b) OM image of laser outlet; (c) SEM image of the cross-section

成分与无孔涂层 TGO 研究结果相似^[23-24]。点 4 处则是以 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 为主要成分的氧化物,说明此时点 4 处 Al_2O_3 阻碍孔内氧气的横向扩散,氧气扩散依赖从涂层表面向内部的通道。对于冷却孔周边基体而言,由于其元素种类与粘结层相似,氧化 10 h 后形成如图 3c 所示的黄色区域氧化层,氧化层致密且无孔洞和裂纹,外侧表现为灰色,内侧表现为黑色,结合 EDS 分析,点 5 黑色部分是以 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 为主的氧化物,点 6 灰色部分以 Cr_2O_3 为主的氧化物,两处分别存在少量 W 和 Ti 元素,含量不足 1%,说明在该条件下 2 种元素的氧化物生成相对困难。从图 3j 中可以看到,氧化 10 h 后,黑色区域的粘结层纵向 TGO 主要由 O 和 Cr 元素构成,应为 Cr_2O_3 ,黑色区域左侧边缘主要由 O 和 Al 元素构成,应为 Al_2O_3 保护层,红色区域中的 Al 元素并非向右侧孔内扩散,而是向上或者向下扩散到粘结层中的微裂纹位置,说明 Al 元素扩散受氧气影响较大。

图 4 为 1000 °C 氧化 50 和 100 h 后带孔涂层截面的 SEM 照片和 EDS 图谱。图 4a 中的 A、B、C 区域分别为陶瓷层、粘结层、基体,可以看到,氧化 50 h 后红色区域的陶瓷层和粘结层界面处与蓝色区域的粘结层和基体界面形成横向连续 TGO,黄色区域的粘结层纵向氧化层同样连续。图 4b 为图 4a 中 A 区域局部放大图,从图中可以看到,氧化 50 h 后,陶瓷层和粘结层界面处的横向 TGO 由黑色和灰色区域构成,结合图 4g-4i 的 EDS 谱图分析,点 1 处 Al 含量为 0.11%,点 2 处为 20.62%,点 3 处为 10.93%,

说明点 1 所在区域因为 Al 向上扩散,含量下降形成“贫铝区”,点 2 区域距离点 1 较近,点 3 处距离点 1 处较远,点 3 处 Al 元素含量小于点 2 处,即 Al 元素含量随着扩散距离增加而减小。图 4c 为图 4a 中 B 区域局部放大图,从图中可以看到,氧化 50 h 后,冷却孔侧壁粘结层的最右侧红色区域的氧化层高低起伏较大,中间黄色区域的氧化层呈现灰色且光滑,左侧为黑色区域。图 4d 为图 4a 中 C 区域局部放大图,从图中可以看到,氧化 50 h 后,冷却孔侧壁基体外侧光滑致密,与氧化 10 h 相比(图 3c),内侧出现孔洞,而非相对致密结构,结合点 5 处 EDS 可知,可能是一定量的 Ti 元素导致基体外侧较为致密^[25]。氧化 100 h 后,陶瓷层和粘结层界面处的横向 TGO 形貌如图 4e 所示,TGO 内部出现孔洞,结合 EDS 结果发现,Al 含量为 15.83%,Cr 元素含量为 13.91%与 Al 元素相差不多,O 元素含量最高为 60.56%,结合相关文献的研究结果进行分析,该处为复杂氧化物 $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 的混合相^[26-27]。随着氧化时间延长,TGO 陆续形成尖晶石组织和混合氧化物。从图 4f 中可以看到,氧化 100 h 后,黄色区域粘结层纵向氧化层致密度下降,橙色区域基体的纵向氧化物发生明显分层,可能是氧化 50 h 形成的孔洞之间相互连接形成裂纹。

综上所述,在 1000 °C 氧化条件下,陶瓷层和粘结层界面处的横向 TGO 生长机制同无孔涂层类似,仅靠近气膜孔侧的 TGO 厚度增加;在氧化初期,由于飞秒激光加工形成的孔壁较为致密,具有阻氧作用而未形成粘结层

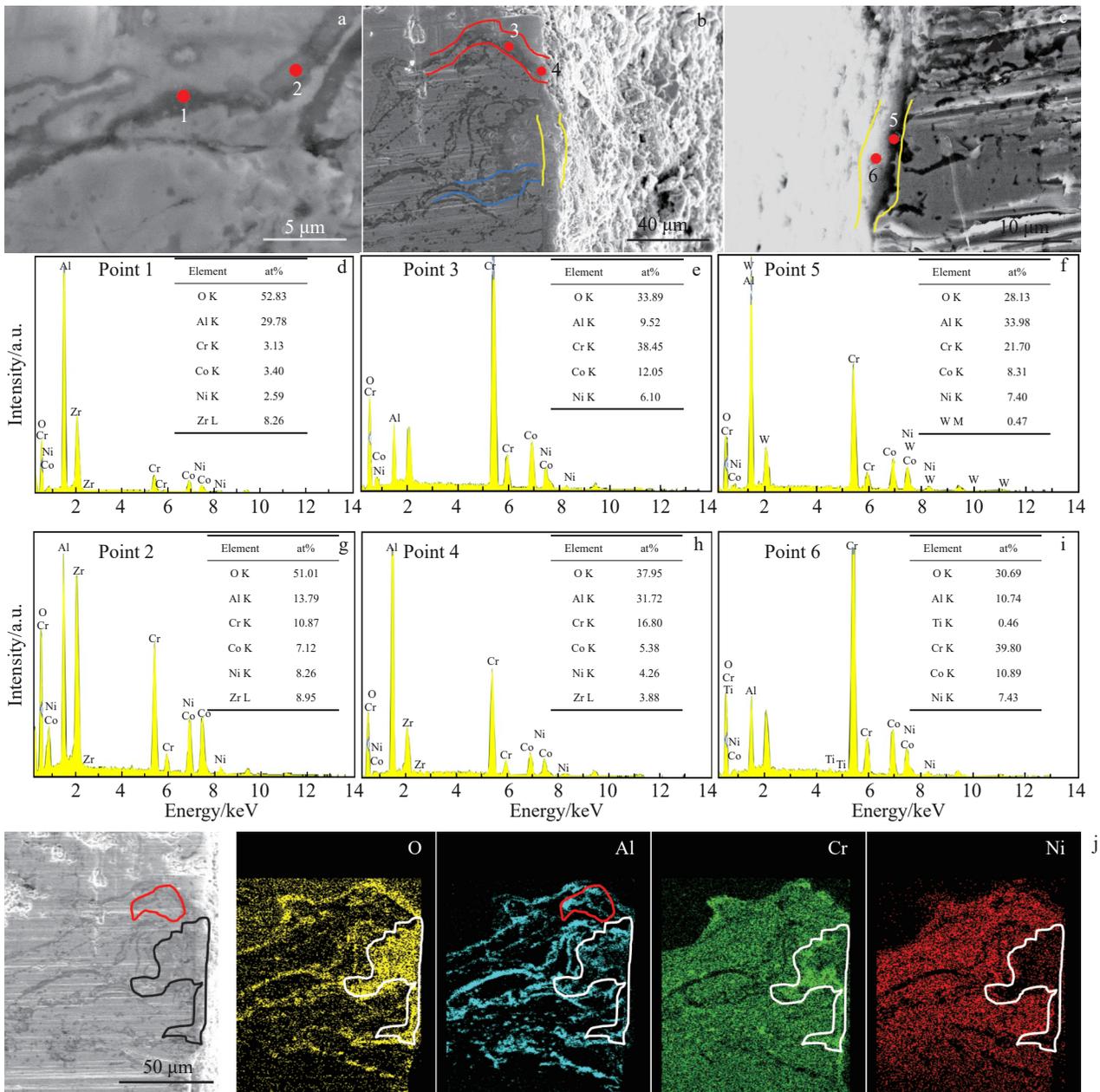


图3 1000 °C下经不同时间静态氧化后带孔涂层截面的SEM照片和EDS分析结果

Fig.3 SEM images of the cross-section of the perforated coating after static oxidation at 1000 °C for various durations: (a) 1 h and (b–c) 10 h; EDS spectra of point 1–6 in Fig.3a–3c (d–i); SEM image and EDS mappings of the cross-section of the perforated coating after static oxidation for 10 h (j)

纵向氧化层,随着氧化时间的延长,粘结层纵向氧化层厚度逐渐增加;基体纵向氧化层氧化过程同粘结层类似,但由于基体为致密结构,氧气向内部扩散阻力较大,氧化层未发生剥落,仅在内侧存在裂纹。

2.3 1150 °C静态氧化后带孔热障涂层TGO微观形貌和成分分析

图5为1150 °C不同时间静态氧化后带孔涂层截面的SEM照片和EDS谱图。从图5a可以看到,氧化1 h后,黄色区域孔侧壁的粘结层未发生纵向氧化;红色区域

粘结层和基体界面处出现黑色TGO但并不连续,说明此时由飞秒激光加工形成的孔壁致密层结构起到了阻隔氧气作用,氧气主要借助涂层裂纹和空隙沿垂直厚度方向扩散,未出现由孔内向涂层方向的横向扩散。从图5b中可以看到,氧化2 h后,黄色区域孔侧致密层纵向出现氧化层,对其厚度测量为5.78 μm,红色区域粘结层和基体界面处的TGO不连续,根据图5的EDS谱图,点1位置不存在Al元素,点2位置Al含量仅为7.60%,O元素含量较少,2个位置以Ni、Cr和Co为主,说明此时致密层依然具

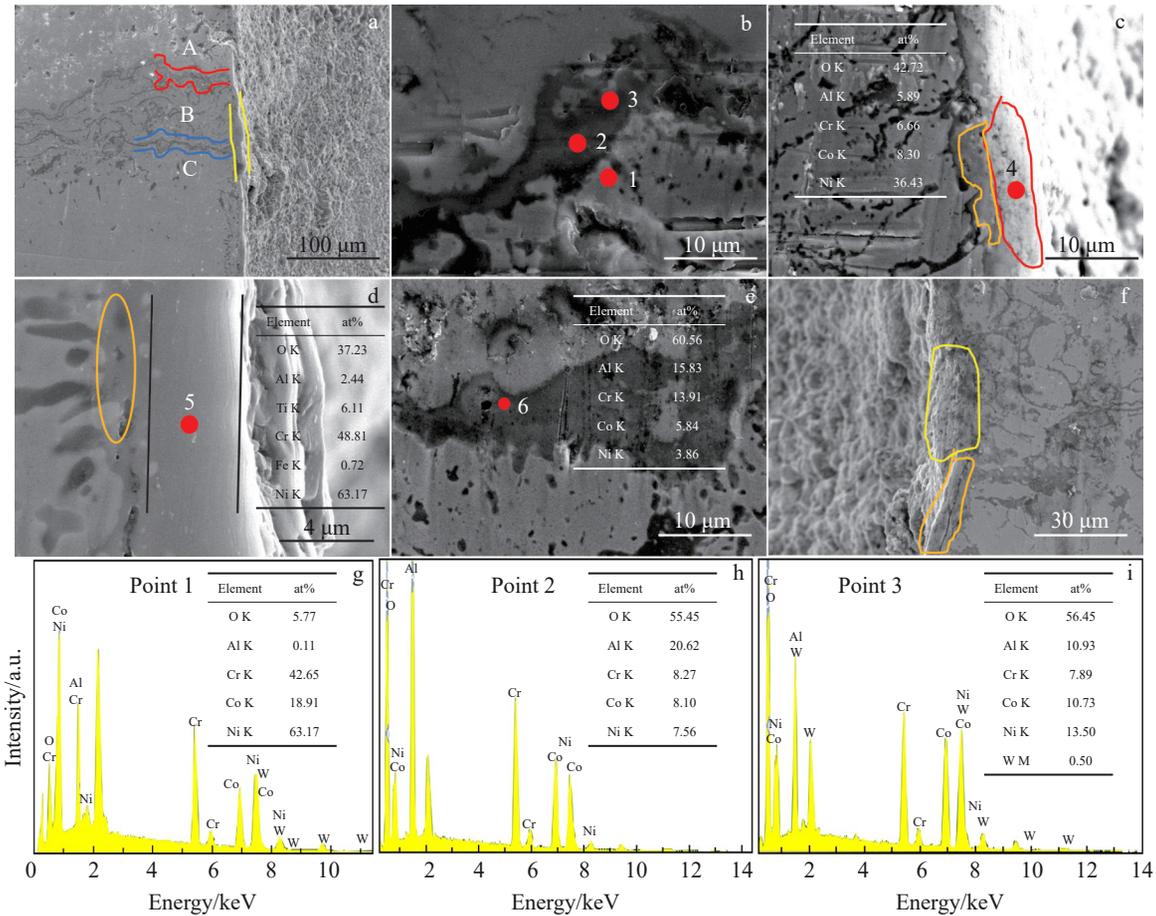


图4 1000 °C下经不同时间静态氧化后带孔涂层截面的SEM照片和EDS谱图

Fig.4 SEM images of the cross-section of the perforated coating after static oxidation at 1000 °C for various durations: (a) 50 h, (b) magnification of area A in Fig.4a, (c) magnification of area B in Fig.4a, (d) magnification of area C in Fig.4a, and (e-f) 100 h; EDS spectra of three points in Fig.4b (g-i)

有阻氧功能，但阻隔效果有所下降。从图5c可以看出，氧化10 h后，黄色区域孔侧壁的致密层发生剥落，可能是致密层同粘结层结合力不足，演化过程中又形成尖晶石组织导致的。从图5d中看出，氧化20 h后，致密层氧化层剥落，黄色区域纵向粘结层发生氧化，形成纵向TGO，说明致密层仅能在10 h前有效阻隔氧气横向扩散。

图5e为氧化50 h后带孔涂层截面的SEM照片，可以看到，黄色区域粘结层纵向TGO即将发生剥落，TGO为多孔状形貌，点3和点4位置主要为Cr元素和O元素，而Al和Ni元素较少，说明此时TGO主要为Cr₂O₃，点5位置处Al元素含量约是点3处的3倍，O元素含量约为点3处的0.5倍，说明粘结层纵向TGO起到了阻碍氧气横向扩散作用。从图5f中可以看到，氧化50 h后，陶瓷层和粘结层界面处出现了横向贯穿裂纹。氧化100 h后，粘结层和陶瓷层界面处出现黄色区域的横向裂纹和红色区域的部分陶瓷层剥落，裂纹和剥落主要集中在界面TGO处，如图5g所示。50~100 h内各处形成复杂氧化物，该条件下氧化物不致密，导致各界面之间应力不匹配，界面间出

现应力集中，形成TGO内部孔洞，并在孔洞处产生裂纹，裂纹扩展释放应力，造成粘结层和陶瓷层界面及粘结层纵向涂层剥落。

图6为1150 °C不同时间静态氧化后带孔热障涂层陶瓷层和粘结层界面处TGO的SEM照片和EDS谱图。图6a为氧化1 h后冷却孔陶瓷层和粘结层界面处横向TGO形貌，从图中可以看出，TGO由黑色区域和灰色区域构成，灰色区域位于黑色TGO与陶瓷层之间，根据EDS测试结果，点1位置主要为Al和O元素，应为Al₂O₃，点2处包括Ni、Co、Cr、Al和O几种元素，Al元素含量仅为1.35%，Cr元素含量为42.61%，O元素含量为53.91%，故浅灰色区域应为Cr₂O₃，说明即使在氧化时间较短的情况下，在某些位置也可优先生成Cr₂O₃。氧化2 h后，浅灰色区域厚度略有增加，黑色区域厚度大致不变，如图6b所示，说明此时致密Al₂O₃层可阻碍氧气向粘结层内部扩散。从图6c中可以看到，氧化10 h后，TGO内侧Al₂O₃层已不再连续，TGO较为不致密，且内部出现孔洞，根据EDS结果，TGO中Al元素含量为4.72%，Cr元素含量为

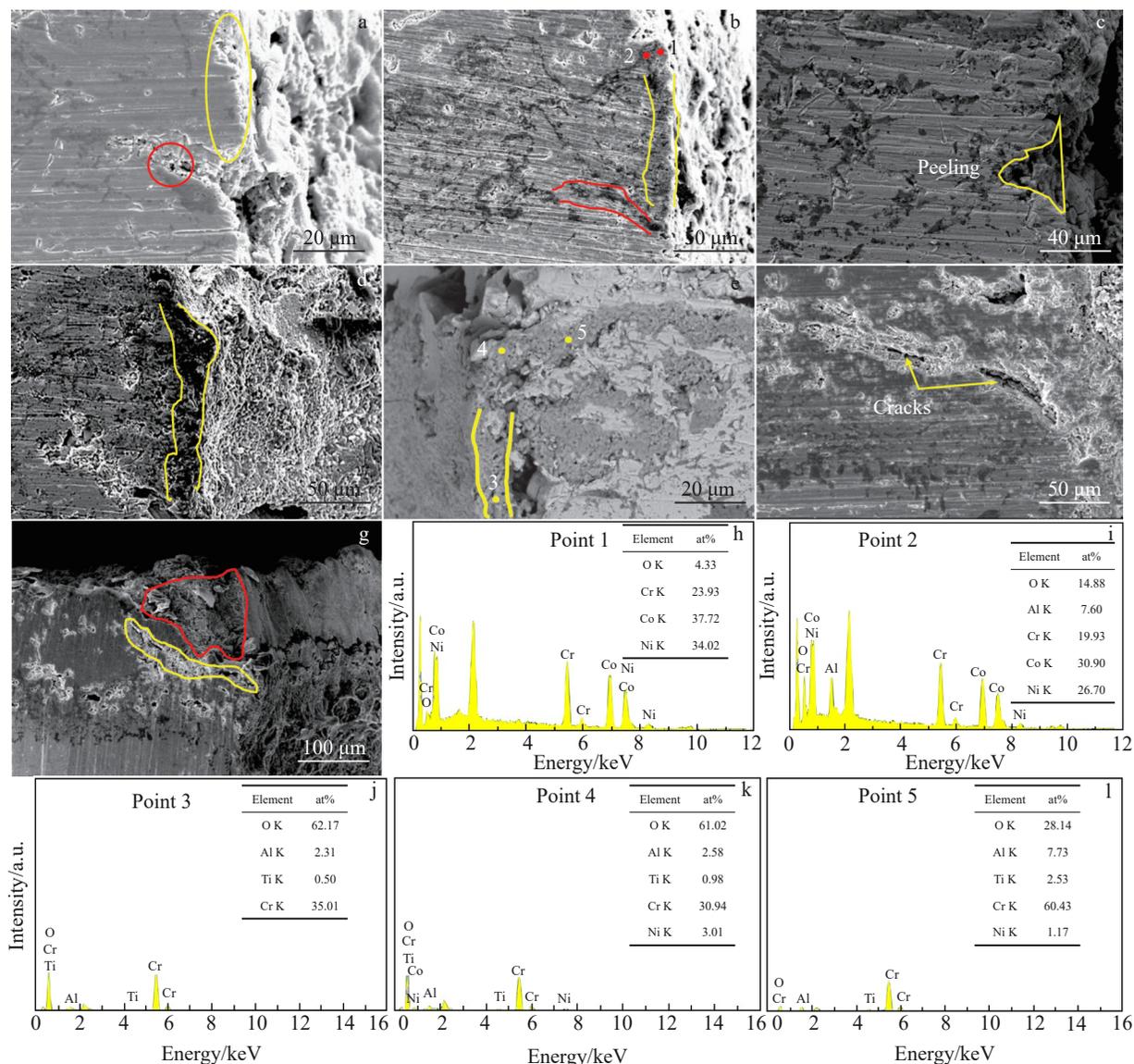


图5 1150 °C下经不同时间静态氧化后带孔涂层截面的SEM照片和EDS谱图

Fig.5 SEM images of the cross-section of the perforated coating after static oxidation at 1150 °C for various durations: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e-f) 50 h, and (g) 100 h; EDS spectra of two points in Fig.5b (h-i); EDS spectra of three points in Fig.5e (j-l)

42.65%, Al元素供应不足而使得Cr元素优先氧化,且含量增加,形成了尖晶石氧化物 $NiCr_2O_4$, TGO中出现Ti元素,说明基体中Ti元素可能向粘结层扩散。氧化20 h后, TGO的孔洞数量进一步增加,如图6d所示。从图6e中可以看到,氧化50 h后,内侧黑色TGO基本消失,并生成孔洞多的复杂氧化物,此时TGO应为 $(Ni, Co)Al_2O_3$ 、 $(Co, Ni)Cr_2O_4$ 和NiO的混合物。从图6f中可以看到,氧化100 h后, TGO形貌相对氧化50 h差别不大, TGO厚度有所增加。由此可知,带孔涂层1150 °C静态氧化进程快于1000 °C,在氧化1 h后, TGO中便出现 Cr_2O_3 ,此时1000 °C静态氧化TGO中仅存在 Al_2O_3 ;在1150和1000 °C静态氧化时,粘结层的氧化过程相似。

图7为1150 °C不同时间静态氧化后无孔涂层TGO

的SEM图。如图7a~7c所示,在1~10 h的氧化过程中,粘结层和陶瓷层界面处均形成了连续TGO,且随时间的延长, TGO不断增厚, TGO主要以黑色为主,结构相对致密。氧化20 h后, TGO部分变为灰色,且TGO附近出现孔洞,如图7d所示。从图7e和7f中可以看到,氧化50和100 h后,孔洞尺寸增加且发生合并。黑色TGO成分应为 Al_2O_3 ,孔洞的形成应是不致密尖晶石组织脱落导致的,氧化后期孔洞位置出现裂纹萌生,这和带孔涂层TGO形成机制相似。相较于无孔涂层,带孔涂层氧化进程加快, TGO会过早形成尖晶石氧化物。

2.4 带孔热障涂层截面TGO氧化动力学

图8为1000 °C带孔热障涂层静态氧化下TGO厚度与氧化时间关系曲线和TGO生长速率图。图8a中的曲

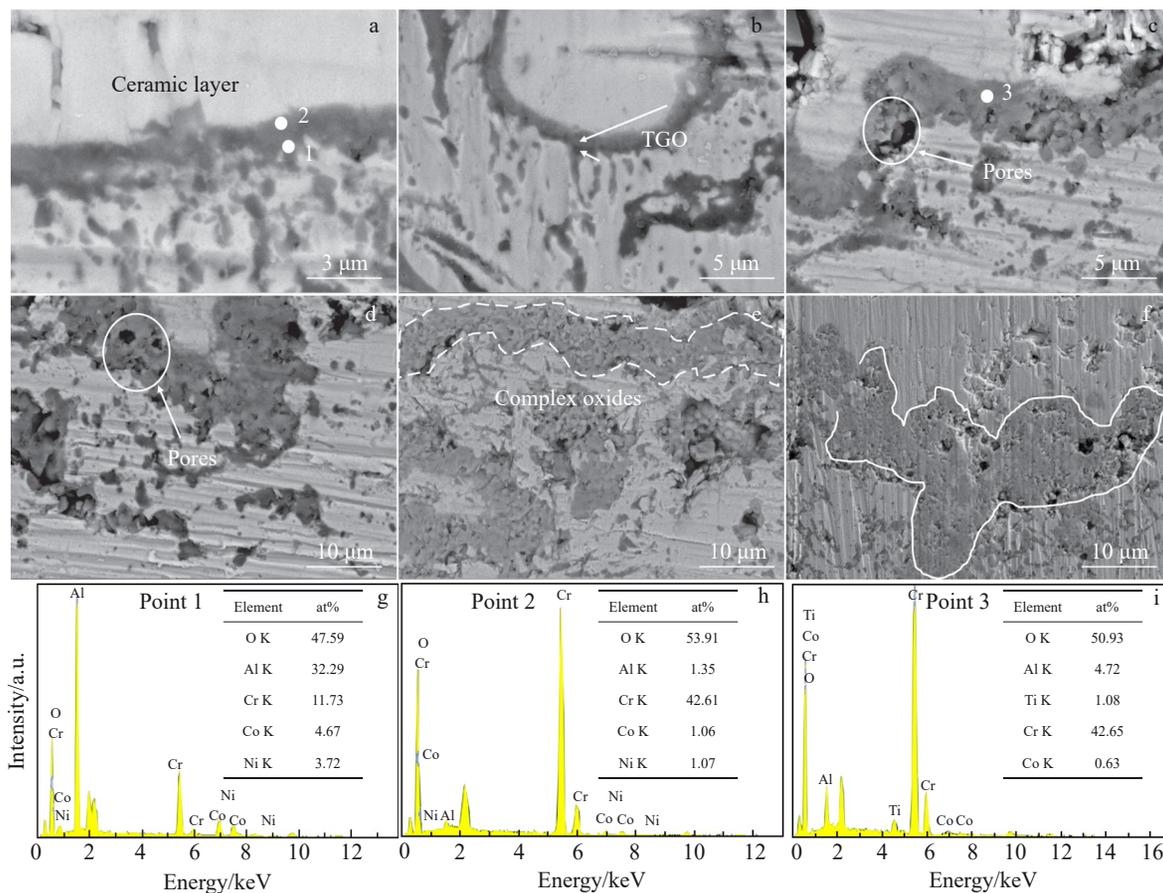


图6 1150 °C下经不同时间静态氧化后陶瓷层和粘结层界面处横向TGO的SEM照片和EDS谱图

Fig.6 SEM images of the TGO formed at the interface between the ceramic layer and the bonding layer in the perforated coating after static oxidation at 1150 °C for various durations: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 50 h, and (f) 100 h; EDS spectra of three points in Fig.6a and Fig.6c (g-i)

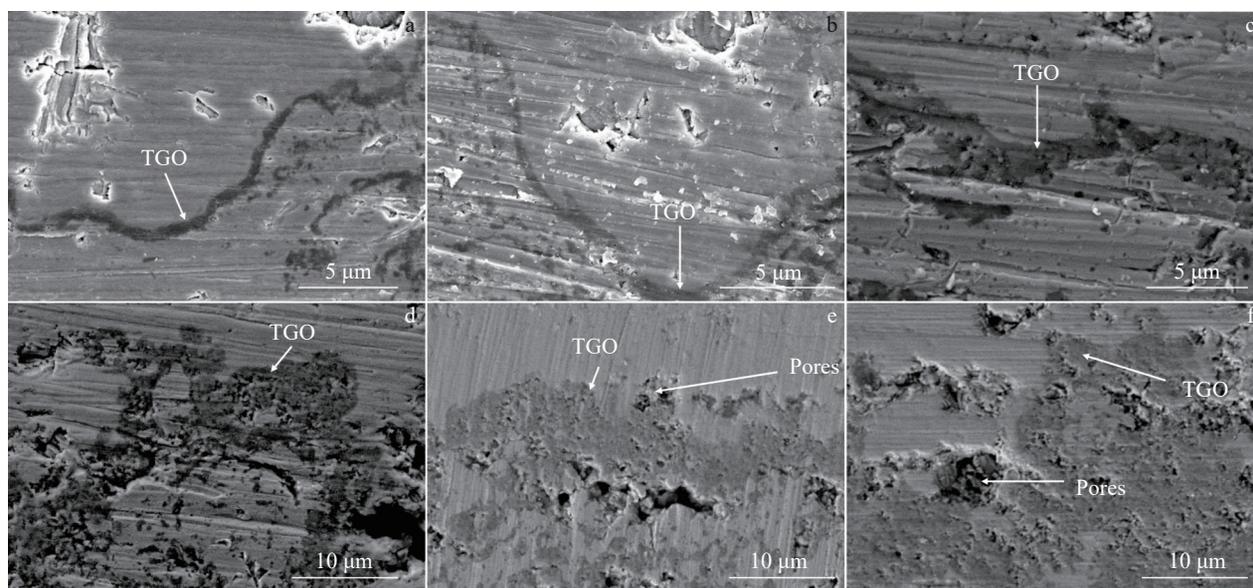


图7 1150 °C不同时间静态氧化后无孔涂层横向TGO的SEM照片

Fig.7 SEM images of the TGO formed in the unprocessed coating after static oxidation at 1150 °C for various durations: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 50 h, and (f) 100 h

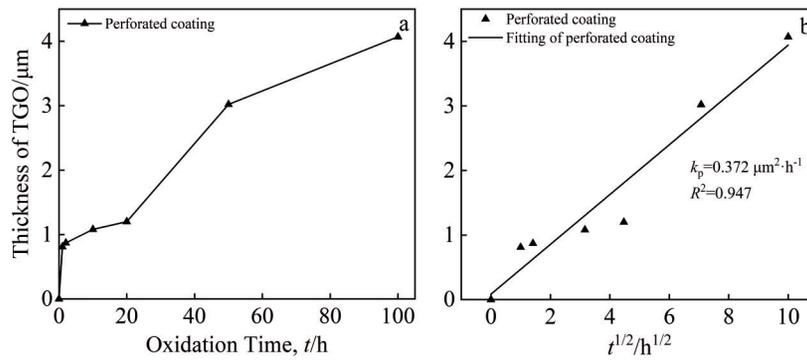


图8 1000 °C静态氧化后带孔涂层的TGO厚度与氧化时间曲线和TGO生长速率图

Fig.8 Thickness curve of TGO with different oxidation durations (a) and growth rate fitting line of TGO (b) of perforated coating after static oxidation at 1000 °C

线大致分为2个部分,快速氧化阶段(0~1 h)和稳定氧化阶段(2~100 h)。在0~1 h的快速氧化阶段,TGO厚度急剧增加,这是因为APS喷涂制备的涂层存在微裂纹、孔洞和表面突起,这些缺陷会加快表面氧气向内部扩散,粘结层和陶瓷层界面生成致密Al₂O₃层,阻碍氧气进一步渗入,故在2~20 h内TGO厚度变化不大。在20~50 h,Al₂O₃同其他金属元素如Cr和Ni反应生成尖晶石类氧化物,这种氧化物致密度不高,使氧元素快速扩散到粘结层,所以TGO厚度增加较快。在50~100 h内,TGO厚度增加相对缓慢,形成物相复杂的混合氧化物。为揭示TGO生长动力学,对TGO厚度与时间关系曲线进行拟合。由于在100 h内TGO厚度增加与氧化时间大致符合抛物线规律,TGO生长动力学可以用Wanger氧化理论解释,Wanger曲线进行拟合^[18,28]。计算公式如下所示:

$$\delta = k_p t^{1/2} + c \quad (1)$$

式中, δ 为TGO的厚度(μm), k_p 为氧化速率常数($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{0.5}$,即 $\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$), t 为氧化时间(h)。TGO厚度和氧化时间的二分之一次方成正比,斜率为氧化速率常数。

由图8b可知,经拟合计算得出带孔8YSZ热障涂层在1000 °C静态氧化时的TGO生长速率常数为 $0.372 \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$,相对无孔热障涂层氧化速率 $0.2 \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ 有所提高^[29],说明热障涂层制备气膜冷却孔后,由于孔内存在横向扩散氧化,氧化10 h后,陶瓷层和粘结层界面靠近气膜孔侧的TGO厚度明显大于远离气膜孔的TGO,使得带孔涂层TGO的平均生长速率提高。

图9为1150 °C带孔和无孔热障涂层静态氧化下TGO厚度与氧化时间关系曲线和TGO生长速率图。从图9a中可以看出,TGO厚度随氧化时间变化曲线大致呈抛物线形状。氧化时间0~1 h为氧化初期,粘结层开始氧化并形成连续TGO,该阶段粘结层元素与氧气充分反应。氧化时间1~20 h为稳定氧化期,该阶段氧化速率较初期减缓,TGO中的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,阻碍氧气扩散,该阶段为扩散控制氧化。在1~10 h内,带孔和无孔涂层的厚度增加相似。在10~20 h,无孔涂层TGO厚度的增加明显小于带孔涂层,可能是冷却孔的存在使 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加速形成,导致TGO厚度增加较快。氧化时间

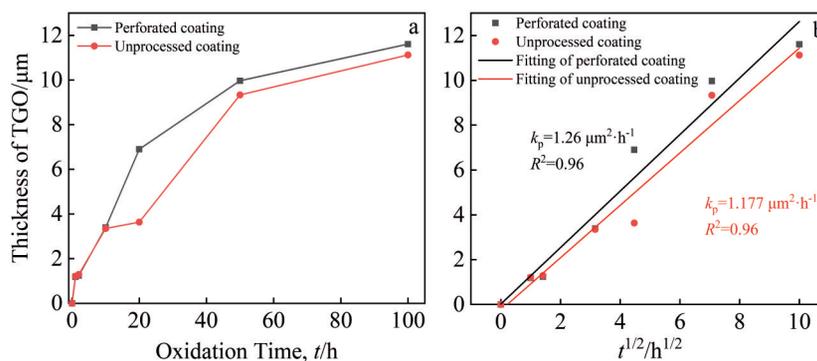
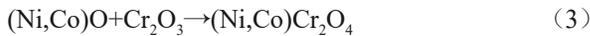


图9 1150 °C静态氧化后带孔涂层和无孔涂层的TGO厚度与氧化时间曲线和TGO生长速率图

Fig.9 Thickness curves of TGO with different oxidation durations (a) and growth rate fitting lines of TGO (b) of perforated and unprocessed coatings after static oxidation at 1150 °C

20~100 h为复杂氧化期,由于Al元素供给能力减弱,其他金属元素参与了高温反应,元素氧化过程复杂。综上所述,冷却孔的存在导致氧化速度加快,在氧化稳定期起主要作用,但对于氧化100 h后带孔涂层和无孔涂层的TGO厚度影响不大,分别为11.610和11.123 μm,仅相差0.487 μm。由图9b可知,经拟合计算得出带孔8YSZ热障涂层TGO生长速率常数为1.26 μm²·h⁻¹,无孔8YSZ热障涂层TGO生长速率常数为1.177 μm²·h⁻¹,前者略大于后者。这表明热障涂层制备气膜冷却孔后,由于孔内存在横向扩散氧化,在0~20 h范围内,氧气从孔内扩散到陶瓷层和粘结层界面,对粘结层氧化作用提高明显,在20 h以后带孔涂层氧化速率和无孔涂层相似,但就平均氧化程度而言,氧化100 h后TGO厚度提高程度不大,Al₂O₃、NiO和Cr₂O₃的标准生成吉布斯自由能数据如表3所示。在1150 °C不同时间恒温氧化过程中,氧化5 min后,TGO主要为过渡态的θ-Al₂O₃。这是因为Al₂O₃自由能最低,在3种氧化物中最易生成。氧化1 h后,发生Al₂O₃的晶型转变,生成了α-Al₂O₃、Cr₂O₃和少量NiO。氧化10 h后,发生式(2)反应,生成NiAl₂O₄尖晶石氧化物。随着氧化时间的增加,逐渐发生式(3)的化学反应,生成复杂的尖晶石氧化物,混合氧化物包括Cr₂O₃、尖晶石和NiO^[30]。所以TGO内化合物反应顺序一般为Al₂O₃→Cr₂O₃→NiCr₂O₄→NiO,说明Al³⁺、Ni²⁺和Cr³⁺3种离子遵循界面处氧化热力学和氧化动力学^[31]。

化学反应式为:



2.5 带孔热障涂层静态氧化行为和机理

图10为带孔热障涂层不同温度静态氧化机理示意图。对于横向TGO,氧化时间为0~1 h时,在1150和

表3 不同氧化物的标准生成吉布斯自由能

Table 3 Standard Gibbs free energy of different oxides (kJ/mol)

Oxidation product	Al ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃
Value	-1239.1	-122.8	-769.6

1000 °C这2种温度下,陶瓷层和粘结层界面处的横向TGO厚度变化区别不大,均形成连续TGO,横向TGO的形成归因于喷涂涂层存在表面突起、微裂纹和孔洞,氧气纵向扩散通道较多。该段时间形成了致密且连续的Al₂O₃层,氧化层氧扩散速率低,粘附性好,阻碍了其他金属阳离子的扩散。氧化时间为1~10 h时,1150 °C下陶瓷层和粘结层界面TGO逐渐出现尖晶石氧化物,且TGO内部出现孔洞。这是因为高温下其他氧化物如NiO和CoO不能稳定存在,当粘结层中Al³⁺含量低至阈值,其他金属阳离子会通过Al₂O₃层扩散,并形成尖晶石氧化物。1000 °C下,陶瓷层和粘结层界面TGO逐渐在Al₂O₃层上方生成Cr₂O₃。氧化时间为10~50 h时,1150和1000 °C下陶瓷层和粘结层界面TGO形貌不致密,厚度缓慢增加。氧化时间为50~100 h时,1150 °C下陶瓷层和粘结层界面TGO内部孔洞增加并形成裂纹;1000 °C下陶瓷层和粘结层界面TGO开始形成内部孔洞。由于冷却孔存在自由边缘效应,孔周边应力集中,裂纹易在孔边缘TGO处萌生,最终出现陶瓷层和粘结层界面横向裂纹扩展,并与垂直裂纹交汇,最终造成涂层剥落。对于纵向TGO,氧化时间为0~1 h时,1150和1000 °C这2种温度下,粘结层纵向不发生氧化,是因为冷却孔在飞秒激光加工后孔壁粘结层较为致密,对孔内氧气横向扩散起到阻碍作用。氧化时间为1~10 h时,1150 °C下粘结层附近的致密层经长时间氧化后发生剥落;1000 °C下致密层纵向氧化程度加深,厚度增加,但未发生剥落。由于尖晶石氧化物不致

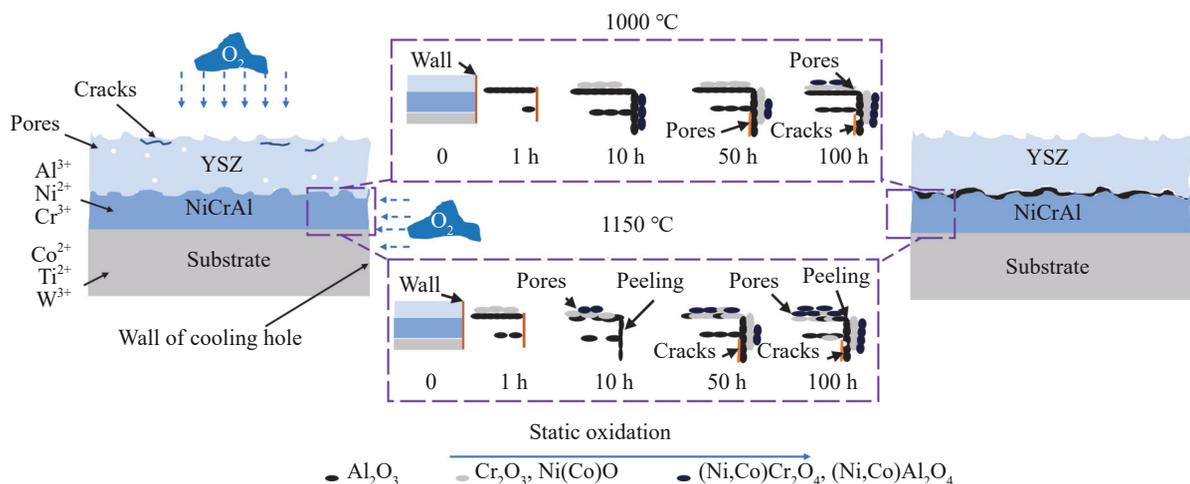


图10 带孔涂层静态氧化示意图

Fig.10 Schematic diagram of static oxidation process of perforated coating

密,导致氧扩散加快,TGO厚度稳定增加。氧化时间为10~50 h时,1150 °C下粘结层纵向生成复杂氧化物,粘结层纵向氧化层内部出现孔洞,且孔洞之间相互连接变成裂纹;1000 °C下,粘结层和致密层纵向生成复杂氧化物,粘结层纵向氧化层内部仅出现孔洞。氧化时间为50~100 h时,1150 °C下粘结层纵向氧化层发生剥落;1000 °C下粘结层纵向氧化层内部仅出现裂纹。

3 结论

1)在1000 °C氧化条件下,带孔涂层TGO生长速率常数为 $0.372 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。在1150 °C氧化条件下,带孔涂层TGO生长速率常数为 $1.26 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$,略大于无孔涂层。随着氧化时间的延长,TGO厚度先快速增加,后缓慢增加。

2)在1000 °C氧化条件下,带孔涂层的陶瓷层和粘结层界面处先形成连续致密 Al_2O_3 层,随着氧化时间的延长,TGO陆续形成尖晶石组织和混合氧化物;在氧化初期,由于飞秒激光加工形成的致密阻挡氧气横向扩散而未形成粘结层纵向TGO,随着静态氧化的进行,氧化层厚度逐渐增加;基体纵向氧化层变化过程同粘结层类似,由于基体为致密结构,氧气向内部扩散阻力较大,氧化100 h后氧化层仅存在扩展裂纹。

3)1000和1150 °C静态氧化时,粘结层的氧化过程相似,氧化温度提高,陶瓷层和粘结层界面处的TGO生长速率显著提升。相较于无孔涂层,带孔涂层氧化进程加快,TGO会过早形成尖晶石氧化物;氧化100 h后,1150 °C下陶瓷层和粘结层界面处的TGO厚度远大于1000 °C形成的TGO厚度,但与无孔涂层形成TGO的厚度相差不大。

参考文献 References

- [1] Okajima Y, Sakaguchi M, Inoue H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 313: 184
- [2] Schulz U, Leyens C, Fritscher K *et al. Aerospace Science and Technology*[J], 2003, 7(1): 73
- [3] Beck T. *Laser Technik Journal*[J], 2011, 8(3): 40
- [4] Hasan M, Zhao J W, Jiang Z Y. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2017, 29: 343
- [5] Qi H, Lai H K. *Physics Procedia*[J], 2012, 39: 603
- [6] Cheng W L, Liu Y Z, Wang W Z *et al. Optics and Lasers in Engineering*[J], 2021, 137: 106351
- [7] Zhang Y, Wang Y Q, Zhang J Z *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(5): 6525
- [8] Li M, Wen Z X, Wang P *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2023, 312: 117827
- [9] Wang X C, Zheng H Y, Chu P L *et al. Applied Physics A*[J], 2010, 101(2): 271
- [10] Meng Z W, Liu Y B, Li Y J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2021, 129(13): 135301
- [11] Jiang J S, Ma X F, Wang B. *Ceramics International*[J], 2020, 46(1): 331
- [12] Hsueh C H, Luttrell C R, Lee S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(5): 1632
- [13] Kim K M, Shin S, Lee D H *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2011, 54(25-26): 5192
- [14] Tao Qiannan(陶倩楠), Wang Yanrong(王延荣), Yang Shun(杨顺). *Journal of Aerospace Power(航空动力学报)*[J], 2022, 37(10): 2188
- [15] Li F X, Li Z Z. *International Journal of Fatigue*[J], 2018, 116: 293
- [16] Dong H, Liang X, Bai J *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2023, 467: 129694
- [17] Shamsipoor A, Farvizi M, Razavi M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126239
- [18] Liu X J, Wang T, Li C C *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2016, 26(1): 103
- [19] Zulkifli I S M, Yajid M A M, Idris M H *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(14): 22438
- [20] Yu Y Q, Zhou L C, Cai Z B *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2021, 133: 106555
- [21] Huang H, Zheng H Y, Lim G C. *Applied Surface Science*[J], 2004, 228(1-4): 201
- [22] Jia W, Zhang D X, Li X *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 516(8): 2260
- [23] Liu Lintao(刘林涛), Li Zhengxian(李争显), Wang Yanfeng(王彦峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属与材料工程)*[J], 2019, 48(11): 3657
- [24] Ma K, Schoenung J M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(21-22): 5178
- [25] Zhao P P, Shen M L, Gu Y *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 126: 317
- [26] Seraffon M, Simms N J, Sumner J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(7): 1529
- [27] Stott F H, Wood G C. *Corrosion Science*[J], 1971, 11(11): 799
- [28] Jackson R D, Taylor M P, Evans H E *et al. Oxidation of Metals*[J], 2011, 76(3): 259
- [29] Richer P, Yandouzi M, Beauvais L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(24): 3962
- [30] Li L J, Wang L, Liang Z D *et al. Materials & Design*[J], 2022, 224: 111291
- [31] Daroonparvar M, Hussain M S, Yajid M A M. *Applied Surface Science*[J], 2012, 261: 287

Oxidation Mechanism of Thermal Barrier Coatings with Air-Film Cooling Holes

Gao Chao^{1,2}, Wang Senyuan³, Liu Ling^{1,2}, Ma Zhuang^{1,2}, Yang Mingjia⁴

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China)

(3. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(4. Beijing Xinghang Electro-mechanical Equipment Co., Ltd, Beijing 100074, China)

Abstract: Aiming to explore the oxidation mechanism of thermal barrier coatings with air-film cooling holes, in this research, femtosecond laser was used to prepare the thermal barrier coatings with air-film cooling holes. The microscopic morphology of the air-film cooling holes was observed, and the static oxidation of the perforated thermal barrier coatings was studied at 1000 and 1150 °C. The growth rate constant of thermally grown oxide (TGO) of the perforated coating is $0.372 \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ after the static oxidation at 1000 °C. The thickness of TGO is increased rapidly and then slowly with the prolongation of the oxidation time. After the static oxidation at 1150 °C, the growth rate constant of TGO of the perforated coating is $1.26 \mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, which is slightly larger than that of the unprocessed coating. After oxidation for 100 h, the thickness of TGO at the interface of the ceramic layer and the bonding layer is 11.610 μm , which is close to that of the unprocessed coating. The results show that the growth rate of TGO at the interface of the ceramic layer and the bonding layer is significantly increased and the oxidation process is accelerated with the increase in oxidation temperature. At the same oxidation temperature, the air-film cooling holes accelerate the growth rate of TGO during the short-time oxidation process, which has little effect on the thickness of TGO after oxidation for 100 h.

Key words: thermal barrier coating; femtosecond laser; air-film cooling hole; static oxidation

Corresponding author: Liu Ling, Ph. D., Associate Professor, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: richard@bit.edu.cn