

LZO 对热障涂层中粘结层氧化的抑制行为研究

李文生, 杨乐馨, 安国升, 成波, 冯力, 张义

(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: 为了阐明 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) 对热障涂层 (TBCs) 中粘结层氧化的抑制作用, 利用爆炸喷涂 (D-gun) 在 310S 基体上制备 NiCoCrAlY 粘结层, 大气等离子 (APS) 制备单陶瓷 8YSZ 涂层和双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层。采用 SEM、EDS 和 XRD 表征了不同结构 TBCs 喷涂态及高温氧化后的微观组织和相结构。结果表明: 1100 °C 下等温氧化 (100 h) 后双陶瓷 LZO/8YSZ 与单陶瓷 8YSZ 热障涂层相对氧化增重分别为 2.82 和 3.13 mg/cm^2 , 热生长氧化物(TGO)生长速率常数 K_p 分别为 5.79×10^{-2} 和 $6.26 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, 厚度分布范围分别为 3.75~5.25 μm 和 5~5.5 μm 。相比单陶瓷 TBCs, LZO/8YSZ 双陶瓷 TBCs 中粘结层表现出氧化增重少、TGO 生长速率低、粘结层中 β 相转变慢等明显特征。

关键词: 爆炸喷涂; LZO/8YSZ 双陶瓷涂层; 1100 °C 等温氧化; TGO

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3527-08

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是由高温合金基体、粘结层 (Bond-Coat, BC)、陶瓷隔热涂层 (Top-Coat, TC) 以及高温运行中在粘结层与陶瓷隔热层界面产生的热生长氧化物 (Thermally Grown Oxide, TGO) 构成^[1-5]。氧化钇部分稳定氧化锆 (8YSZ) 因其较低的热导率 [$0.69 \sim 2.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ (1273 K)], 高的强度和断裂韧性 ($1.3 \sim 3.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[6], 被广泛应用于热障涂层陶瓷领域。研究表明, YSZ 的使用温度在 1100 °C 以下时, 其涂层主要由非相变的四方相 (t' 相) 和少量的单斜相、立方相 (m 相、 c 相) 组成, 冷却过程中 t' 到 m 相变伴随的体积膨胀同 c 相发生的体积收缩抵消, 使得 YSZ 具有更好的抗热冲击性, 可长期使用^[6]。但是, 当温度大于 1100 °C 时, 陶瓷层中高氧扩散速率^[6]导致的金属粘结层氧化加速及 YSZ/TGO 界面晶格参数失配等问题^[7]成为热障涂层失效的主要原因。烧绿石结构的锆酸镧 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LZO) 因其具有比 YSZ 更低的热导率、更好的高温相稳定性和低氧透过性^[8]被广泛研究。然而, LZO 存在低热膨胀系数、低断裂韧性, 同 TGO 层材料相比 Al_2O_3 的化学稳定性差^[9,10]等问题, 还无法直接替代 YSZ 使用。为此, Cao^[11-13]等人提出 LZO/YSZ 双陶瓷结构, LZO 承担高温段隔热, YSZ 层缓和 LZO 与粘结层之间的热膨胀不匹配, 2 种材料实现优势互补。

粘结层作为基体与陶瓷层间的过渡层, 可有效地起到可靠连接陶瓷层与基体并抵抗氧化的作用。同时,

在氧化的前期阶段 (即 TGO 厚度小于 5 μm 时) TGO 能防止粘结层金属的进一步氧化和高温腐蚀, 对稳定整个热障涂层系统起主要作用。而当 TGO 厚度继续增加到一定临界值 (TGO 引起陶瓷层失效的临界厚度 5~6 μm) 时, 热障涂层就会失效。Dong 等^[14]发现热障涂层的热循环寿命随着 TGO 厚度的增大而迅速减小, 而且粘结层中 β 相转变^[15]会导致拉应力形成, 造成粘结层内部形成孔洞并可能引起粘结层内氧化。因此, 抑制 TGO 的增厚、减缓粘结层的氧化对于提高热障涂层寿命至关重要。Zhang^[16]用 LPPS 制备含氧量低且致密的粘结层, 并提出两步法预处理粘结层的技术, 实现了连续 TGO 的低速生长。关于减小 TGO 生长主要是利用预处理技术, 即喷涂态粘结层表面形成致密连续的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。研究表明, 新型热障涂层材料 LZO 本身是氧离子绝缘体 (1000 °C 氧离子导电率仅为 $9.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 YSZ 低 3 个数量级^[17]), 但是关于 LZO 对 LZO/YSZ 双陶瓷体系中, 粘结层氧化行为的影响鲜有报道。

本研究针对 TGO 氧化问题, 利用 LZO 材料本身的氧不透过性设计制备了双层 LZO/8YSZ 热障涂层, 对比了单层 8YSZ 和双层 LZO/8YSZ TBCs 中粘结层的氧化行为, 分析了 LZO 的隔氧作用对于 TGO 生长的抑制作用, 为减缓 TBCs 中 TGO 的生长提供了数据参考。

1 实验

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 国家国际科技合作项目 (2015DFR51090); 甘肃省重点研发计划项目 (17YF1WA159); 科技特派计划 (17JR7WA017)

作者简介: 李文生, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn

粘结层粉末采用 Oerlikon Metco 生产的 AMDRY365-2 NiCoCrAlY, 粒径为 38~75 μm 。陶瓷层粉末采用 Oerlikon Metco 生产的 METCO 204B-NS 8YSZ 和湖南兆益热喷涂材料有限公司生产的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 粒径分别为 45~75 μm , 12~47 μm 。喷涂基材选用 310S 耐热钢 (0Cr25Ni20), 线切割为 10 mm×10 mm×10 mm 尺寸的立方块, 涂层沉积前按照 GB11373-89 《热喷涂金属件表面预处理通则》对试样进行表面处理及活化。NiCoCrAlY 粘结层和 8YSZ、LZO/8YSZ 单双陶瓷层分别采用俄罗斯生产的 АДМ-4Д 型爆炸喷涂设备(喷涂频率 4 Hz)和中国九江生产的 GP-80 型大气等离子设备制备。涂层沉积前需喷枪预热试样, 用接触式热电偶测试以使喷涂基体的喷涂温度达到 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右。喷枪与试样表面呈 90 $^{\circ}$, 具体喷涂参数如表 1、表 2 所示。

采用箱式电阻炉对喷涂有 8YSZ、LZO/8YSZ 单双陶瓷涂层试样及无保护的 310S 喷涂基材的试样进行 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下的等温氧化试验(具体参照 HB5258-2000 标准)。保温结束后随炉冷却至室温, 选取精度为 10^{-4} g 的分析天平不连续称重计算氧化前后各时间段增重和样品的增重量, 每组试样设置 3 个平行试样。同时为减少未喷涂陶瓷层面对氧化增重的影响, 用单位面积相对氧化增重描述涂层的抗氧化性能。

采用维氏硬度仪 HV-1000 测量涂层截面硬度值, 加载力为 0.5 kg, 加载时间 10 s, 每个样测试 8 组取平均值; 采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对涂层的表、截面进行相结构分析, 扫描速度为 5 $^{\circ}$ /min, 扫描范围 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 加速电压为 40 kV, 电流 30 mA; 采用 Quanta FEG 450 场发射扫描电镜 (SEM) 观察粉体、涂层微观组织形貌及元素分析。氧化后的试样观测前需依次进行环氧树脂 (如图 4 中 Epoxy) 镶嵌、打磨、抛光、喷金; 采用图像法 (Image J) 测量涂层孔隙率, 同状态下取 5 张 SEM 照片测试求平均值; 采用 6SLD-100 轮廓薄膜仪测试喷涂态试样面层的粗糙度; 采用 Image-pro plus 6.0 软件进行等间距取值, 10 张相同放大倍数的 TGO 局部 SEM 图像处理计算求平均值, 如图 1 所示。

2 结果与讨论

表 1 大气等离子喷涂参数

Parameters	YSZ	LZO
Arc current/A	650	650
Arc voltage/V	60	60
Primary plasma gas (Ar) flow/L·min ⁻¹	60	50
Secondary plasma gas (H ₂) flow/L·min ⁻¹	5.5	7
Spray distance/mm	80	80

表 2 爆炸喷涂参数

Parameters	NiCoCrAlY
Air flow/L·min ⁻¹	20
C ₃ H ₈ flow/L·min ⁻¹	60
Oxygen flow/L·min ⁻¹	55
Spray distance/mm	180

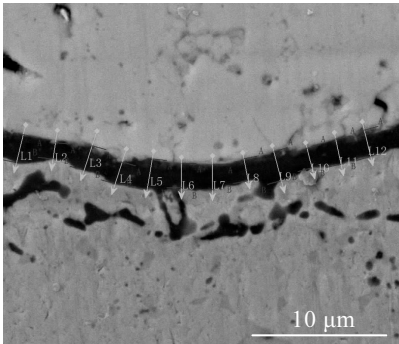


图 1 TGO 厚度测量方法示意图

Fig.1 Reference picture of TGO thickness measurement method

2.1 涂层结构及微观形貌

表 3 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 喷涂态试样涂层厚度, 2 种涂层总厚度均约为 400 μm 。图 2 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系喷涂态截面 SEM 形貌。图 2a 中爆炸喷涂制备的 NiCoCrAlY 粘结层呈现一定的波浪组织结构^[18] (图 2b 放大图), 孔隙裂纹少, 除少量组织间发现的深灰色 Al、Cr 的氧化物外 (图 2b 中 A、B 两点) 再无明显氧化结构, 均匀且致密。这是由于爆炸喷涂过程中喷涂气流温度高、冲击力大、粉末飞行速度快 (可达 1200~1500 m/s)^[19]。而图 2 中大气等离子制备的单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层内部存在明显的孔隙、裂纹及等离子喷涂形成的典型层状组织 (如图 2d 放大图)。这是由于大气等离子喷涂过程中部分载气滞留及陶瓷颗粒变形不充分, 产生大小不一的孔隙, 导致涂层组织不均匀^[20, 21]。为了表征不同涂层喷涂态的基本性能, 分别测试了 NiCoCrAlY 粘结层、单陶瓷 8YSZ 层、双陶瓷 LZO/8YSZ 层喷涂态硬度、粗糙度及孔隙率, 如表 4 所示。爆炸喷涂工艺制备的 NiCoCrAlY 粘结层孔隙率最小 (约 3.5%), 粗糙度最大 (约 10.23); 而大气等离子喷涂工艺制备的陶瓷层孔隙率相近 (单层 8YSZ 约 11.8%、双层 LZO/8YSZ 约 12.2%), 且陶瓷层内均无明显贯通孔隙。因此, 可以认为氧气通过陶瓷层内孔隙和裂纹传播的量远小于通过陶瓷材料内部氧空位传播的量^[18]。

表 3 单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 涂层厚度

Table 3 Thickness of the single 8YSZ and double LZO/8YSZ coating of TBCs

Samples	Single layer 8YSZ	Double layer LZO/8YSZ
NiCoCrAlY/ μm	140 $\pm$ 20	140 $\pm$ 20
8YSZ/ μm	260 $\pm$ 10	130 $\pm$ 20
LZO/ μm	-	130 $\pm$ 20
Total thickness/ μm	400	400

2.2 TBCs 等温氧化行为

2.2.1 氧化对陶瓷层相变的影响

图 3 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层 XRD 图。图 3a 中单陶瓷 8YSZ 涂层喷涂前粉末、喷涂态表面及等温氧化 100 h 后相成分主要由非相变四方 ZrO_2 (t' - ZrO_2) 和少量立方 ZrO_2 (c - ZrO_2) 相组成。喷涂过程与氧化实验后的相成分并没有发生变化。原因是四方

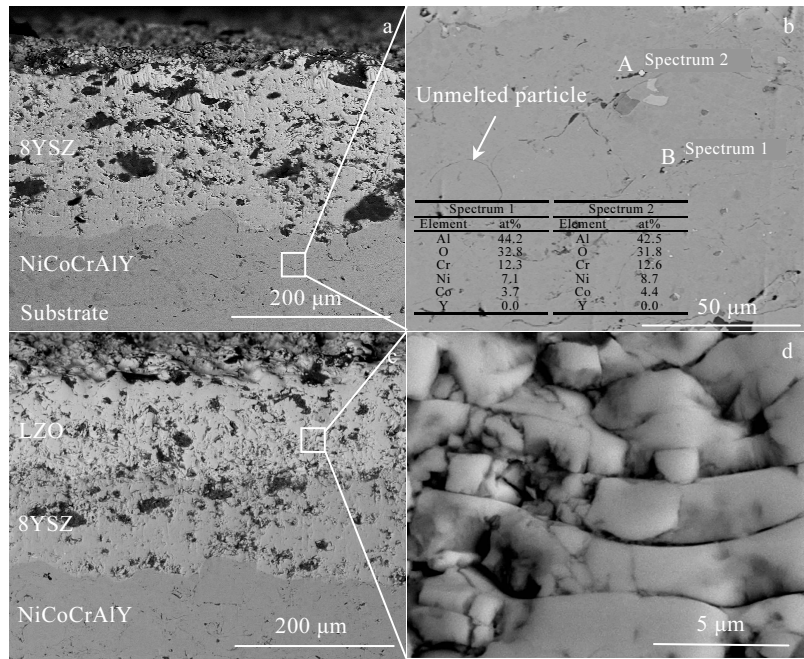


图 2 TBCs 喷涂态形貌

Fig.2 As-deposited cross-sectional microstructures of TBCs: (a) single 8YSZ, (b) local amplification of bond-coat, (c) double LZO/8YSZ, and (d) local amplification of top-coat

表 4 TBCs 中不同成分的硬度、表面粗糙度及孔隙率

Table 4 Hardness, surface roughness and porosity values of TBCs

Coatings	Hardness/ GPa	R_a / μm	Porosity/ %
NiCoCrAlY bond-coat	3.62	10.23	3.5
8YSZ single top-coat	7.20	6.77	11.8
LZO/8YSZ double top-coat	7.85/7.20	9.26	12.2

结构的 ZrO_2 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 具有高的稳定性^[22]。图 3b 中双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层喷涂前粉末、喷涂态表面及等温氧化 100 h 后相成分主要由稳定的烧绿石结构相组成,喷涂及氧化前后也未发现烧绿石向萤石相结构的转变。故可认为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 1100 $^{\circ}\text{C}$ /100 h 的等温氧化后均无来自陶瓷层相变产生的应力,因而 TGO 生长受陶瓷层相变影响可忽略。

2.2.2 氧化形貌及增重曲线

图 4 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层 TBCs 氧化 100 h 后的截面 SEM 照片。经过 100 h 等温氧化后,单双结构陶瓷层内大的孔隙消失,层状结构部分消失,未见明显贯通性的纵向裂纹。从图 4a 中可以明显看到变厚、连续的黑灰色 TGO,粘结层内部条带状氧化物及孔洞等内氧化现象。图 4b 中 TGO 薄而不连续,粘结层内氧化物更细小且无内氧化产生的明显孔洞。这是由于随着氧化时间的增加,陶瓷层内裂纹、孔隙因烧结(单陶瓷 8YSZ 涂层孔隙率下降为 7.0%,双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层中 LZO 层孔隙率下降为 6.2%)而变得致密,加之 LZO 的阻氧保护,使得双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系中粘结层相对单陶瓷 8YSZ 涂层体系中粘结层接触到的氧气少。表现为双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系中粘结层/陶瓷层(8YSZ)界面 TGO 增厚慢,粘结层内部氧化程度低,元素扩散产生的 Kiekendall 孔隙^[23]也更少。

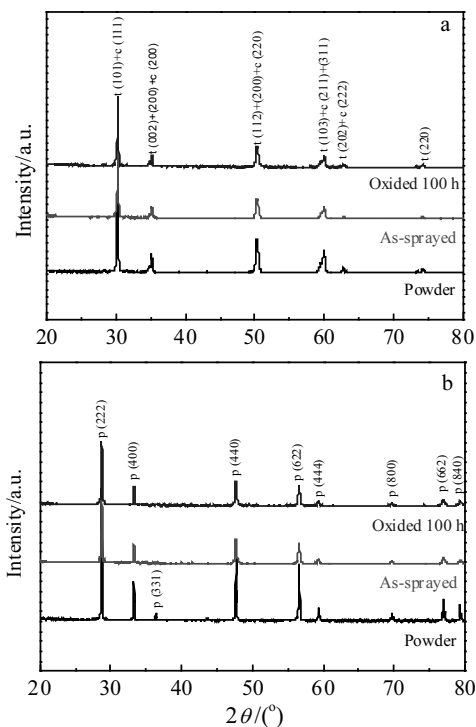


图 3 涂层氧化前后表面 XRD 图谱

Fig.3 Surface XRD patterns of single 8YSZ (a) and double LZO/8YSZ (b) TBCs before and after isothermal oxidation

图 5 为 1100 °C 310S 喷涂基材、单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系相对氧化增重曲线。由图可以看出,氧化分为 3 个阶段,即快速氧化阶段、缓慢氧化阶段和稳定氧化阶段。单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 的快速氧化阶段均处在 5~15 h 之间,且双陶瓷 LZO/8YSZ 体系相对氧化速率小于单陶瓷 8YSZ。由于试样的氧化增重是 TGO 生长的宏观反映,所以图 5 相对氧化增重曲线图也大致符合瓦格纳 (C.Wagner) 抛物线规律^[24]。100 h 后 310S 基材相对氧化增重值达 3.51 mg/cm²,单陶瓷 8YSZ 涂层体系相对氧化增重值 3.13 mg/cm²,双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系相对氧化增重为 2.82 mg/cm²。双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系具有更低的相对氧化增重值,主要是因为陶瓷层中若无明显纵向贯通裂纹时,氧气通过 LZO 材料中的氧通道传播成为主要的传导方式,但是 LZO 自身是氧不透过材料,所以到达粘结层的氧扩散通道减少,TGO 生长减缓,宏观表现为双陶瓷体系相对氧化增重值较单陶瓷体系更小。

2.2.3 氧化对 TGO 生长及厚度的影响

图 6a~6d 和 6e~6h 分别为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系氧化 5、25、50、100 h 后 TGO 截面 SEM 照片。图 6a~6d 和 6e~6h 中 TGO 厚度均随着氧化时间的增加而增加,且不同时间点对应双陶瓷

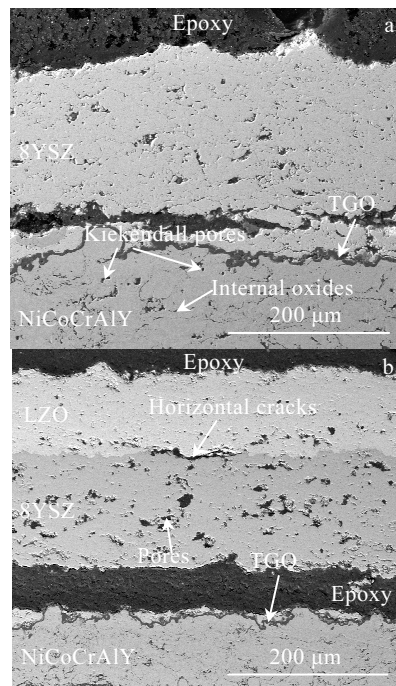


图 4 单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 氧化 100 h 后截面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of cross-section of single 8YSZ (a) and double LZO/8YSZ (b) TBCs after oxidation for 100 h

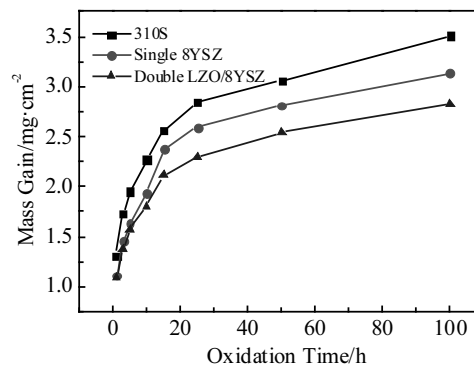


图 5 310S 喷涂基材、单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 1100 °C 不同氧化时间相对增重曲线

Fig.5 Relative mass gain curves of 310S substrate, single 8YSZ and double LZO/8YSZ TBCs at 1100 °C

LZO/8YSZ 体系中 TGO 厚度小于单陶瓷 8YSZ 体系。5、25 h TGO 成分主要为 Al₂O₃; 50 h 时单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系粘结层界面 TGO 均出现了少量浅灰色混合型氧化物,推测为 Cr₂O₃、NiO 和 (Ni, CO)(Cr, Al)₂O₄ 尖晶石化合物^[24, 25]; 100 h 后单陶瓷 8YSZ 粘结层 TGO 生长出现了明显的分层现象(图 6d 及图 7a EDS 元素面扫描),即 Al₂O₃ 和上层连续的

浅灰色混合型氧化物,但双陶瓷 LZO/8YSZ 粘结层未见明显的 TGO 分层现象(图 6h 及图 7b EDS 元素面扫描)。对于粘结层而言,存在于其界面上生长的 TGO 本质为粘结层 (NiCoCrAlY) 中元素同氧气不断反应的产物,其主要成分为 Al_2O_3 和混合氧化物 (Cr_2O_3 、 NiO 和 $(\text{Ni}, \text{CO})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 尖晶石化合物)^[26, 27]。TGO 生长主要包括^[28-30]: 前期为活性较大的元素 Al 同 O_2 反应生成 Al_2O_3 , 连续致密的 Al_2O_3 膜可以防止下层粘结层的进一步氧化; 当 Al 元素浓度小于生成 Al_2O_3 所需的临界浓度时, 开始反应生成混合氧化物 (Cr_2O_3 、

NiO 和 $(\text{Ni}, \text{CO})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 尖晶石), 这类混合氧化物常生长于 Al_2O_3 之上, 呈多孔结构, 不具有抗氧化保护的作用, 且其在温度变化中产生的快速体积膨胀将降低界面间的结合力, 导致 TBCs 过早失效。文献 [30, 31]表明, 成分单一 (Al_2O_3) 且形貌薄 (小于 TGO 失效的临界厚度) 而连续的 TGO 是延长 TBCs 寿命的关键。所以, 双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 由于 LZO 的阻氧保护, 相比单层 8YSZ TBCs 表现出 TGO 厚度小, 其成分中混合氧化物少的特点。

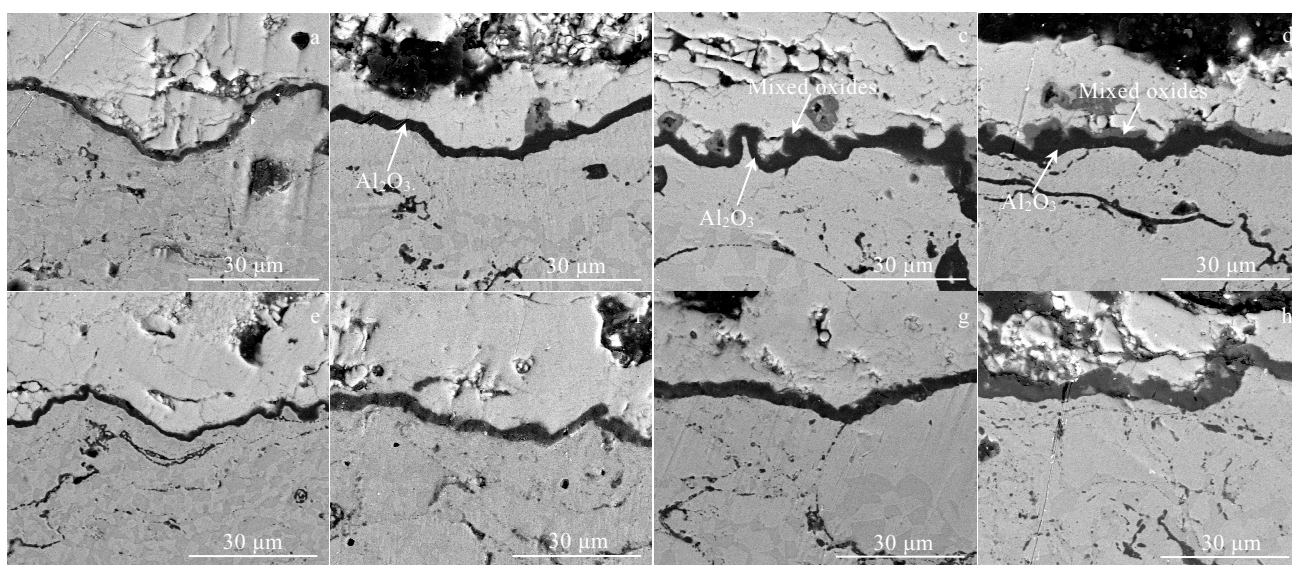


图 6 单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ 氧化不同时间后 TGO 截面 SEM 照片

Fig.6 SEM images of TGO after 5 h (a, e), 25 h (b, f), 50 h (c, g) and 100 h (d, h) oxidation: (a~d) 8YSZ and (e~h) LZO/8YSZ

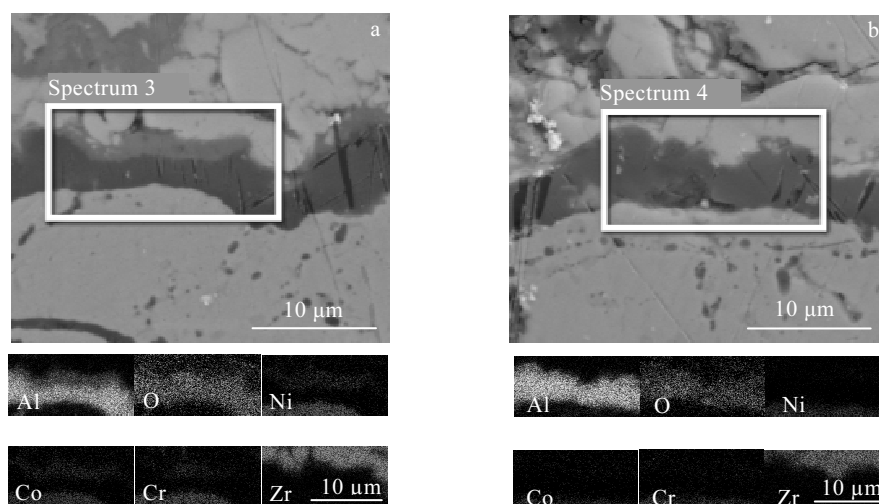


图 7 单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 氧化 100 h 后 TGO 截面 EDS 元素面扫描

Fig.7 EDS element mapping of different zones of single 8YSZ (a) and double LZO/8YSZ (b) TBCs after 100 h oxidation

图 8 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 不同时间段 TGO 厚度分布图。采用参考图 1 方法绘制所得。图 8a 单陶瓷 8YSZ 体系中, TGO 厚度主要分布于: 5 h 在 1.75~2.25 μm , 25 h 在 2.5~3 μm , 50 h 在 3.5~4 μm , 100 h 在 5~5.5 μm 范围内。相同时间点厚度分布相对集中, 薄厚差异大。图 8b 双陶瓷 LZO/8YSZ 体系中, TGO 厚度主要分布于: 5 h 在 0.75~1.75 μm , 25 h 在 1.25~3.0 μm , 50 h 在 2.5~3.75 μm , 100 h 在 3.75~5.25 μm 范围内。相同时间点厚度分布相对分散, 薄厚差异小。TGO 厚度分布图总体呈现出随着氧化时间的增加, TGO 厚度逐渐增加的趋势。

图 9 为单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层 TBCs 5、25、50、100 h 氧化后的 TGO 厚度散点及拟合曲线图。等效 TGO 厚度 δ_{eq} 参照下式(1)^[32]计算:

$$\delta_{\text{eq}} = \frac{\sum(\text{Cross sectional area of TGO})}{\sum(\text{Cross sectional length of TGO})} \quad (1)$$

而散点拟合曲线参照如下的公式(2)拟合:

$$\delta_{\text{eq}} = K_p t^{1/2} + c \quad (2)$$

式中, δ_{eq} 为 TGO 厚度, t 为氧化时间, K_p 为 TGO 生长速率常数, 单位为 $\mu\text{m}^2/\text{h}$, c 为常数。拟合所得单陶

而双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中 TGO 生长速率 K_p 为 $5.79 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$ 。双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs K_p 小于单陶瓷 8YSZ TBCs, 且拟合曲线变化趋势平稳, 说明在双陶瓷 LZO/8YSZ 体系中 TGO 生长速率更小, 双层结构抗氧化性更好。文献[33]表明对于 MCrAlY 型粘结层材料百小时内的氧化中, 其 TGO 层的生长符合抛物线稳态生长的规律, 故用抛物线拟合所得能较好的反映 TGO 的生长动力学行为。

2.2.4 氧化对粘结层相变的影响

图 10 为粘结层局部放大图和其内部 β -NiAl 相转变消耗距离随氧化时间的变化关系。喷涂态 NiCoCrAlY 粘结层主要由 β -NiAl、 γ -Ni 和 γ' -Ni₃Al 组成^[19] (如图 10a 中标示, 深灰色为 β -NiAl、浅灰色为 γ -Ni 和 γ' -Ni₃Al)。在高温氧化过程中, 由于 Al 的选择性氧化使涂层内 Al 含量减少, β 相将转变为 γ / γ' 相^[34], 即 β 相逐渐呈现出退化现象, 表现为图 10b 中退化距离的增加。图 10b 中前 5 h 单陶瓷 8YSZ、双陶瓷 LZO/8YSZ 体系粘结层内 β 相转变速率基本相近, 自 5 h 以后相的转变速率出现差异, 100 h 后达到最大。关系图整体表现为前 5 h 转变速率最大, 然后依次减小的趋势。双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层体系中 β 相转变速率低于单陶瓷 8YSZ 涂层体系。因为 β 相作为 Al_2O_3 中 Al 元素的主要提供者, 其退化距离一定程度上说明了贫 Al 现象及混合氧化物的形成开始。即氧化刚开始的时间段内, 粘结层中存在大量 β 相且靠近界面, 为 Al_2O_3 的形成提供了足够多的物质供给, β 相转变速率快, 主要生成物为 Al_2O_3 ; 氧化中期, 随着氧化时间的增加, 接近界面处的 β 相全部完成相变, 而继续形成 Al_2O_3 就需要来自距离较远处的 β 相提供, 增加了扩散所需要的能量, Al_2O_3 生成速率变慢; 氧化后期, 粘结

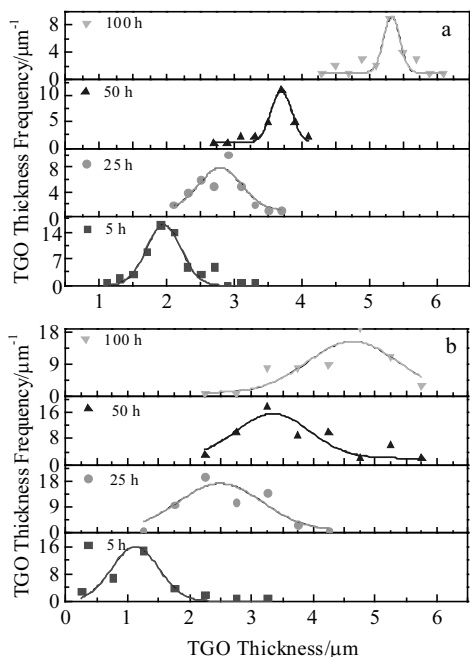


图 8 单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中 TGO 厚度分布

Fig.8 TGO thickness distribution chart of single 8YSZ (a) and double LZO/8YSZ TBCs (b)

瓷 8YSZ TBCs 中 TGO 生长速率 K_p 为 $6.26 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$,

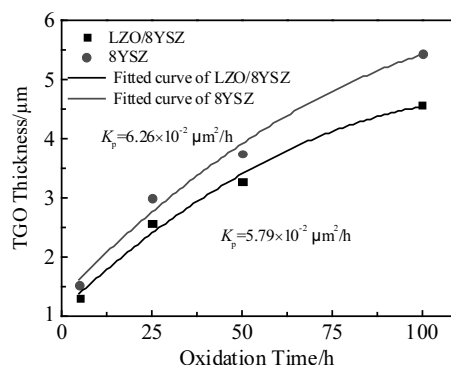


图 9 1100 °C 单陶瓷 8YSZ 和双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中 TGO 生长动力学曲线

Fig.9 TGO growth kinetics of single 8YSZ and double LZO/8YSZ TBCs after isothermal oxidation at 1100 °C

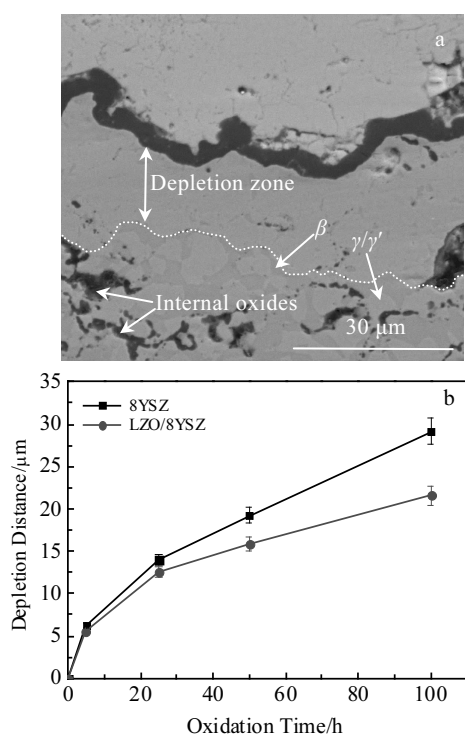


图 10 粘结层形貌和 β 相消耗距离同氧化时间关系

Fig.10 SEM image of bond-coat (a); the relationship between β phase depletion distance of bond-coat and the oxidation time (b)

层外生成了一定厚度的连续 Al_2O_3 膜,加之粘结层内部出现内氧化产物的阻隔作用,增大了 Al 扩散的难度,而其它近表面的 Ni、Co、Cr 元素扩散与氧接触生成混合氧化物, β 相退化距离减缓;最后,直到粘结层中的 β 相完全相变完,距离不再变化^[25]。

3 结 论

1) 1100 $^{\circ}\text{C}$ 等温氧化 100 h 后,单陶瓷 8YSZ 涂层、双陶瓷 LZO/8YSZ 涂层表面均未发生相变,单双陶瓷 TBCs 中 TGO 生长受到来自陶瓷层相变产生的应力影响较小。

2) 相比 1100 $^{\circ}\text{C}$ 等温氧化 100 h 后单陶瓷 8YSZ TBCs 中的粘结层,双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中粘结层内未见氧化产生的条带状氧化物及孔洞等明显现象。单、双陶瓷 TBCs 相对氧化增重为 3.13 和 2.82 mg/cm^2 。由于 LZO 的阻氧保护,使得双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中粘结层氧化程度小,宏观表现为相对氧化增重值小。

3) 相比 1100 $^{\circ}\text{C}$ 等温氧化 100 h 后单陶瓷 8YSZ TBCs 中的 TGO,双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 中 TGO 未见明显分层现象(下层为 Al_2O_3 ,上层为 Cr_2O_3 、NiO 和 $(\text{Ni},\text{CO})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$ 尖晶石化合物)。单、双陶瓷 TBCs

中 TGO 生长速率分别为 6.26×10^{-2} 和 $5.79 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, TGO 厚度值分别在 5~5.5 μm 和 3.75~5.25 μm 范围内。

4) 由于 LZO 材料的氧不透过性,减少了氧扩散的通道,双陶瓷 LZO/8YSZ TBCs 表现出 TGO 生长速率低、厚度小、尖晶石等混合氧化物少,粘结层中 β 相变速率慢的特点,最终降低了粘结层的氧化速率。

参考文献 References

- [1] Guo Hongbo(郭洪波), Gong Shenkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2009, 28(9): 18
- [2] Wang Tiejun(王铁军), Fan Xueling(范学领), Sun Yongle(孙永乐) et al. *Chinese Journal of Solid Mechanics*(固体力学学报)[J], 2016, 37(6): 477
- [3] Wang You(王 钊), Wang Liang(王 亮). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2009, 22(6): 8
- [4] Yang Kun(杨 焜), Deng Changguang(邓畅光), Liu Min(刘敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1148
- [5] Xu Z, He L, Mu R et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 473(1): 509
- [6] 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: 164
- [7] Wells J, Chapman N, Sumner J et al. *Oxidation of Metals*[J], 2017, 88(1-2): 97
- [8] Vassen R, Cao X, Tietz F et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 83(8): 2023
- [9] Wu J, Padture N P, Gell M. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(10): 1315
- [10] Leckie R M, Krämer S, Rühle M et al. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(11): 3281
- [11] Cao X Q, Vassen R, Tietz F et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26(3): 247
- [12] Hui D, Zhong X, Li J et al. *Materials Science & Engineering A* [J], 2006, 433(1): 1
- [13] Cheng B, Yang G J, Zhang Q et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 38(4): 1888
- [14] Dong H, Yang G, Li C et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(4): 1226
- [15] Du Zhong(杜 仲), Wang Quansheng(王全胜), Liu Yanbo(柳彦博) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2015, 35(5): 27
- [16] Zhang B Y, Meng G H, Yang G J et al. *Applied Surface Science*[J], 2017, 397: 125
- [17] 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
- [18] Fox A C, Clyne T W. *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 184(2-3): 311
- [19] 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
- [20] Wang Jing(王 璟), Bai Shuxin(白书欣), Li Shun(李 顺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 824
- [21] Cao X, Ma Z, Liu Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(6): 1134
- [22] Mahade S, Li R, Curry N *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2016, 13(3): 443
- [23] Bobzin K, Brögelmann T, Kalscheuer C *et al. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*[J], 2017, 48(6): 502
- [24] Liu Y Z, Zheng S J, Zhu Y L *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(7): 1765
- [25] Doleker K M, Ahlatci H, Karaoglanli A C. *Oxidation of Metals*[J], 2017, 88(1-2): 109
- [26] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al. Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(5): 505
- [27] Ogawa K, Ito K, Shoji T *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2006, 15(4): 640
- [28] Yang G J, Xiang X D, Xing L K *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2012, 21(3-4): 391
- [29] Chen W R, Irissou E, Wu X *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(1-2): 132
- [30] Li Y, Li C J, Zhang Q *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(1-2): 168
- [31] Xu R, Fan X L, Zhang W X *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 253(9): 139
- [32] Chen W R, Wu X, Marple B R *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(3): 1074
- [33] Pulci G, Tirillò J, Marra F *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2015, 268: 198
- [34] Rabiei A, Evans A G. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(15): 3963

Inhibition Behavior of LZO on the Oxidation of Bond-coat in Thermal Barrier Coatings

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

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

Abstract: In order to clarify the inhibitory effect of LZO ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) on the oxidation of bond-coat in thermal barrier coatings (TBCs), NiCoCrAlY bond-coat was deposited on 310S substrate by detonation gun spraying, and single ceramic 8YSZ coating and LZO/8YSZ double ceramic coating were deposited by air plasma spraying. The microstructure and phase structure of TBCs before and after high temperature oxidation were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that the relative oxidation mass gain of the double ceramic LZO/8YSZ and the single ceramic 8YSZ structure are 2.82 and 3.13 mg/cm^2 , respectively. Their TGO (thermally grown oxide) growth rate constant K_p is 5.79×10^{-2} and $6.26 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, respectively. And the corresponding thickness distribution range is 3.75~5.25 μm and 5~5.5 μm , respectively after isothermal oxidation (100 h) at 1100 °C. Compared with the single ceramic 8YSZ TBCs, TGO exhibits obvious characteristics which are less oxidation mass gain, lower growth rate, and slower β phase transition in bond-coat of the LZO/8YSZ double ceramic TBCs.

Key words: D-gun; LZO/8YSZ double ceramic coating; 1100 °C isothermal oxidation; TGO

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