

真空热处理双粘结层热障涂层抗氧化性能

高明浩, 栾胜家, 徐娜, 周恬伊, 常辉, 朱宏博, 张甲, 侯万良, 常新春
(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 传统单层结构粘结层热障涂层抗氧化性能不足寿命短, 采用超音速火焰喷涂 (high velocity oxy-fuel, HVOF) 和大气等离子喷涂 (atmosphere plasma spray, APS) 制备双层结构粘结层, 对粘结层进行真空热处理, 研究热障涂层的抗氧化性能。结果显示, 经过 1050 °C × 3 h 真空热处理, 粘结层组织中 β -(Co, Ni)Al 相含量从 13.91% 升高至 27.78%, 分布更加均匀; HVOF 粘结层真空热处理后粗糙度降低, 等离子层的引入, 使真空热处理态粘结层粗糙度 R_a 由 7.2 μm 提升至 10.4 μm , 热障涂层结合强度达到 39.4 MPa; 热障涂层 1050 °C × 200 h 氧化速率低至 0.1719 $\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$, 达到了航空工业标准的“抗氧化级”; 等离子粘结层优先发生氧化反应, 起到牺牲作用, 并提高了粘结层/面层界面的应力容忍度, 延长了涂层的使用寿命。

关键词: 热障涂层; 真空热处理; 抗氧化; 等离子喷涂; 超音速火焰喷涂

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0719-08

典型热障涂层 (TBC) 由 MCoCrAlY 粘结层和 8% (质量分数) Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (8YSZ) 陶瓷面层构成^[1], 被广泛用于燃气轮机和航空发动机热端部件, 以提高使用温度和延长寿命^[2]。 MCoCrAlY 粘结层一方面缓解陶瓷层与高温合金基材由于热膨胀系数差异大引起的应力, 另一方面为热障涂层体系提供抗热腐蚀和高温氧化能力^[3-5]。当热障涂层暴露在高温氧化气氛中, 粘结层表面会形成一层热生长氧化物 (TGO), 其主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 连续致密的 TGO 可有效阻隔氧气的扩散, 防止 TGO 快速增厚导致面层剥落^[6]。

真空热处理是改善粘结层组织, 延长热障涂层寿命的有效措施^[7]。相关研究指出随着真空热处理温度的提高, NiCoCrAlY 涂层晶粒平均尺寸由喷涂态的 200 nm 增加至 500 nm, 涂层中残余应力得到释放; 经 700~750 °C 真空热处理, γ' 含量达到峰值, 具有最佳的析出强化效果^[8]。对 CoNiCrAlY 涂层进行 1050 °C × 4 h 的真空预氧化处理, 涂层相结构由 γ 单相结构转变为 $\gamma+\beta$ 双相结构, 改善粒子间结合, 提高涂层致密度, 减缓 S 等腐蚀性元素扩散^[9]。此外, 真空热处理可以调整组织中 β 相的尺寸和分布, 有利于 Al 元素缓慢均匀扩散^[10], 提高粘结层抗氧化能力。本课题组前期研究发现真空热处理可使 CoNiCrAlY 粘结层组织均匀化, 促进孔隙愈合, 经过真空热处理, 粘结层与基体之间发生元素互扩散, 结合方式由机械结合转变为冶金结合, 显著提高了涂层的抗热震性能^[11]。大气等离

子喷涂 NiCoCrAlY/YSZ 热障涂层经整体真空热处理, TGO 生长受到抑制, 粘结层内部产生大量片状氧化物, 降低热膨胀系数, 缓解由于与陶瓷层热膨胀系数不匹配导致的应力集中^[12], 然而经过 1380 次循环之后, 面层与粘结层之间依然发生了整体开裂剥落现象。

对粘结层与面层界面的调控是控制 TGO 生长, 提高结合强度, 延长热障涂层使用寿命的关键。刘敏等采用电化学阻抗谱研究了燃气热循环条件下 TGO 生长与 YSZ 陶瓷层微观组织的演变关系, 随热循环次数增加, TGO 不断生长变厚, YSZ 间隙阻抗不断增加, 产生不可愈合微裂纹, 最终导致 YSZ 涂层失效^[13]。采用 PS-PVD 制备 YSZ 热障涂层, 随 $\text{NiCoCrAlYTaNiCoCrAlYTa}$ 粘结层表面粗糙度的提高, 柱状晶生长过程受到抑制, 形成较大间隙, 导致陶瓷层组织疏松表面粗糙度升高^[14], 然而对于大气等离子喷涂, 粘结层粗糙度的提高有利于改善结合强度。李霄等采用 HVOF 与 APS 相结合的方式, 制备下层多孔、上层高氧化物含量的双层粘结层, 氧化层改善金属粘结层与陶瓷层热匹配关系, 同时抑制 TGO 生长速率, 使尖晶石结构延迟析出, 提高抗氧化寿命^[15,16]。

粘结层的制备方法丰富, 考虑到设备成本, 工艺难度等因素, 最常用的是 HVOF 和 APS^[17-19]。本研究采用 HVOF、APS 相结合的方式制备双层结构金属粘结层, APS 工艺提高了粘结层表面粗糙度, 有利于提高热障涂层结合强度, 并通过真空热处理对粘结层组

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 装备预研 (6142703190303)

作者简介: 高明浩, 男, 1989 年生, 博士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971865, E-mail: mhgaol5b@imr.ac.cn

织进行优化, 改善涂层抗氧化性能。

1 实验

采用 Praxair JP8000 超音速火焰喷涂和 Praxair 7700 等离子喷涂设备制备 2 种结构热障涂层, 粘结层采用中国科学院金属研究所研制的 CoNiCrAlY 合金粉末, 其化学成分如表 1 所示, HVOF 选用粒度 15~45 μm 粉末, APS 采用粒度 56~106 μm 粉末; 陶瓷面层选用 8%Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 粉末, 粉末粒度为 11~125 μm。2 种结构热障涂层分别具有 HVOF 制备的单层结构粘结层, 以及下层 HVOF、上层 APS 制备的双层结构粘结层, 陶瓷面层采用 APS 进行制备。另外, 在喷涂陶瓷面层前, 分别将 2 种结构粘结层放入管式炉中进行真空热处理, 温度为 1050 °C, 保温时间为 3 h, 并与未做真空热处理的样品进行对比, 不同状态热障涂层参数如表 2 所示。

采用扫描电子显微镜对 2 种结构热障涂层真空热处理前后的截面组织进行观察, 对粘结层真空热处理前后进行 X 射线衍射测试, 扫描区间为 10°~90°, 利用 Jade 6.0 软件对物相进行标定。采用 MITUTOYO SJ-201 对粘结层表面的粗糙度进行测试; 依据航空工业标准 HB 5476-91, 采用拉伸法对不同状态热障涂层结合强度进行测试。分别采用 HVOF 和 APS 喷涂粘结层块体, 并进行 1050 °C × 3 h 真空热处理, 将真空热处理后的块体打磨成尺寸为 Φ6 mm × 2 mm 的圆片, 利用 NETZSCH DIL 402 C 热膨胀仪, 通过顶杆示差法对粘结层室温至 1100 °C 热膨胀系数进行测试。

选用 K444 高温合金为基材, 加工成 Φ10 mm × 20 mm 的圆柱, 为了防止剥落, 圆柱端面圆周进行倒角处理, 采用 4 号工艺对圆柱的侧面及 2 个端面喷涂粘结层和

面层。将样品放入陶瓷坩埚中, 烘干箱烘干 24 h, 待冷却后称重; 将 5 个装有圆柱样品的坩埚放入瓷舟内, 整体置于箱式电阻炉均温区进行氧化实验; 为了防止坩埚炸裂, 样品随炉加热至 1050 °C, 保温至不同时间暂停, 并称量质量变化, 每组数据保证 5 个平行样品, 最长保温至 200 h。部分样品测试后将表面陶瓷层打磨掉, 进行 X 射线衍射测试并标定物相。对氧化试验后的样品切割打磨, 利用 SiC 砂纸和粒径为 0.5 μm 的金刚石抛光膏对截面进行抛光。采用 SUPRA 55 场发射扫描电子显微镜对粘结层/面层界面形貌及元素分布进行观察; 采用 Apreo 扫描电镜对粘结层组织进行 EBSD 观察, 分析氧化过程的组织演变机制。

2 结果与讨论

2.1 真空热处理对粘结层组织的影响

单层粘结层和双层粘结层喷涂态组织分别如图 1a 和 1c 所示, 等离子层的厚度在 40~50 μm 范围内。HVOF 粘结层呈现层状堆积的特征, 部分未完全熔化粉末形成半球状组织, 除含有大量熔融液滴之间形成的氧化线, 无明显孔隙, 孔隙率仅为 0.3vol%, 与陶瓷层接触面较为平整; APS 粘结层呈现层片状组织与颗粒混杂的特征, 与超音速火焰喷涂相比组织中氧化物、孔隙等缺陷含量明显增多, 孔隙率为 3.0vol%, 等离子喷涂粘结层与陶瓷层界面起伏较大。2 种结构粘结层经过 1050 °C × 3 h 真空热处理后, 组织的背散射电子照片如图 1b 和 1d 所示, HVOF 和 APS 喷涂的 CoNiCrAlY 粘结层经过真空热处理, 析出大量弥散分布的 β 相 (浅灰色为 γ/γ' 固溶体基体, 灰色斑点为 β 相)。此外 APS 层中孔洞、间隙等缺陷发生愈合, 孔隙率降低为 1.46vol%, 特别是 APS 层与 HVOF 层界面几乎无法分辨, 热处理过程中金属粘结层发生熔融和互扩散, 加强了层与层之间的冶金结合, HVOF 粘结层真空热处理后孔隙率变化不大, 约为 0.27vol%, 由于热处理在真空环境下进行, 粘结层/面层界面未形成明显的 TGO。

表 1 CoNiCrAlY 粉末化学成分

Ni	Cr	Al	Y	Co
31.4	21.94	8.7	0.59	Bal.

表 2 4 种热障涂层的喷涂方法及热处理状态

Code	Spray process of bond coating	Thickness of bond coating/mm	Vacuum heat treatment of bond coating	Spray process of top coating	Thickness of top coating/mm
1#	HVOF	0.15~0.20	-		
2#	HVOF	0.15~0.20	1050 °C × 3 h		
3#	HVOF APS	0.12~0.18 0.04~0.05	-	APS	0.30~0.35
4#	HVOF APS	0.12~0.18 0.04~0.05	1050 °C × 3 h		

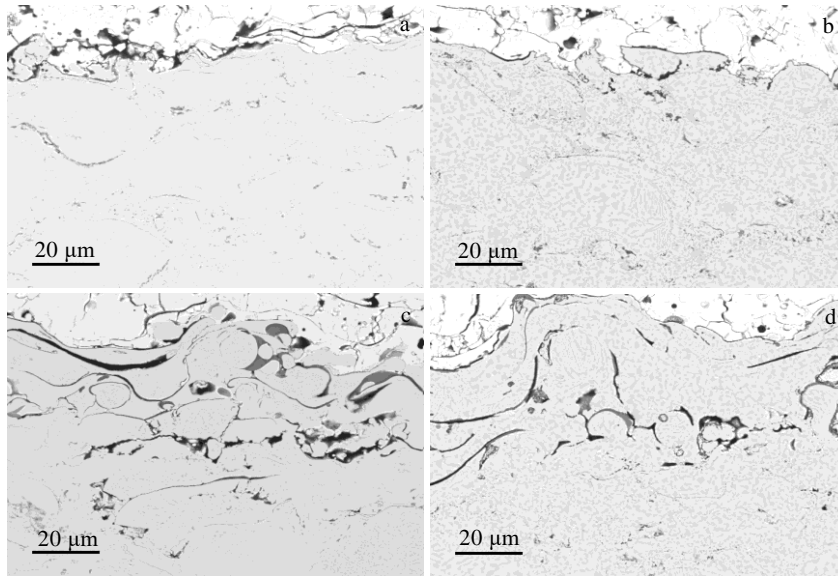


图 1 4 种不同粘结层组织的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the bond coatings: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

2.2 涂层的 X 射线衍射分析

CoNiCrAlY 粉末由基体 γ/γ' 相和 β -(Co, Ni)Al 相构成, 喷涂过程中合金粉末受到高温和高塑性变形作用, 富集 Al 元素的 β 相溶于基体中, 当涂层再次受到高温作用, β 相会重新从基体中析出^[20]。图 2 为 HVOF 和 APS 制备的粘结层真空热处理前后的 X 射线衍射图谱。不同喷涂方式得到的 CoNiCrAlY 粘结层均由基体 γ/γ' 相和 β 相构成, 经过 1050 °C × 3 h 真空热处理, 涂层的 X 射线衍射峰发生锐化, 表明粘结层经过真空热处理宏观应力得到释放, 残余应力减小^[21]。

真空热处理前后, 不同状态粘结层衍射峰位置没有发生变化, 且未产生新物相的衍射峰, 但 β 相衍射

峰增强, 含量增加。通过衍射峰面积对相含量进行计算, HVOF 制备的单层结构粘结层经过真空热处理, β 相含量由 18.47% 增加至 30.86%。HVOF 和 APS 制备的双层结构粘结层真空热处理前 β 相含量为 13.91%, 真空热处理后含量为 27.78%, β 相含量的增加有利于 Al 元素的缓慢释放, 从而控制氧化反应过程中 Al_2O_3 (TGO) 的形成速率。

2.3 粘结层粗糙度与热障涂层结合强度

4 种状态粘结层表面粗糙度及其对应的热障涂层结合强度如图 3 所示, HVOF 粘结层喷涂态表面粗糙度 R_a 为 7.6 μm , 经过真空热处理, 表面粗糙度降低为 7.2 μm , 与其对应的热障涂层结合强度由 40.5 MPa 降低为 36.9 MPa。大气等离子喷涂粘结层表面粗糙度明显高于超音速火焰喷涂, 经过真空热处理, 粘结层表

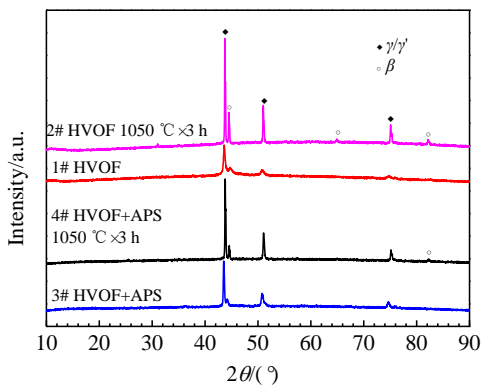


图 2 CoNiCrAlY 粘结层真空热处理前后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the CoNiCrAlY coatings before and after vacuum heat treatment

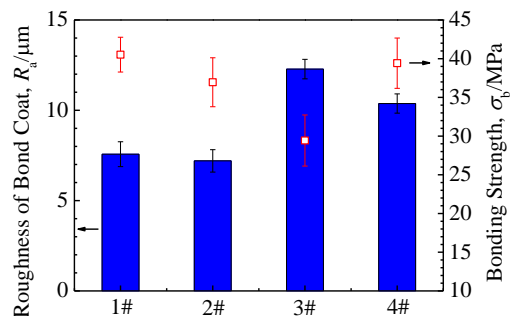


图 3 粘结层表面粗糙度和热障涂层结合强度

Fig.3 Roughness of the bond coating and bonding strength of the TBCs

面粗糙度由喷涂态的 12.3 μm 降低至 10.4 μm，然而相应的热障涂层结合强度由喷涂态的 29.4 MPa 升高至 39.4 MPa。真空热处理过程使未熔颗粒熔融并均匀化，孔隙发生愈合，喷涂态粘结层表面凸起位置平整化^[22]，因此真空热处理后，2 种结构粘结层的表面粗糙度均有所降低。

然而真空热处理对 2 种结构热障涂层结合强度影响不一致，决定热障涂层结合强度因素包括粘结层内部的结合力以及粘结层/面层界面结合力，由于 HVOF 单层粘结层孔隙率仅有 0.3vol%，真空热处理产生的组织致密化作用有限，因此粘结层/面层结合力成为主要因素，随着界面粗糙度降低，粘结层与面层的机械嵌合作用减弱，导致热障涂层结合强度下降。对于 HVOF+APS 双层结构粘结层，由于 APS 层缺陷含量较高，经过真空热处理粘结层组织致密度提高，其作用强于界面粗糙度的降低，因此热障涂层结合强度显著升高，且高于热处理后的单层粘结层热障涂层。

2.4 真空热处理后粘结层热膨胀系数匹配关系

对合金基体、真空热处理后 HVOF 和 APS 制备的粘结层以及 8YSZ 陶瓷面层热膨胀系数进行测试，结果如图 4 所示。在温度变化的环境中，粘结层或面层中产生的应力可以通过 σ_{xx} 公式^[23,24]计算：

$$\sigma_f = E_f \Delta T \Delta \alpha \quad (1)$$

其中， σ_f 为粘结层或面层中的应力，N/m²； E_f 为粘结层或面层的弹性模量，N/m²； ΔT 为热循环温度差，K； $\Delta \alpha$ 是相接触 2 种材料同一温度下的热膨胀系数之差，K⁻¹。由此可知，对于某种涂层材料，在相同的温差条件下，内应力决定于其与相接触的另一种材料的热膨胀系数差 $\Delta \alpha$ ，热膨胀系数差越小，涂层内应力越低，涂层服役过程中脱落的风险越低。

由室温至 1100 °C 的热膨胀系数曲线可知，经过真

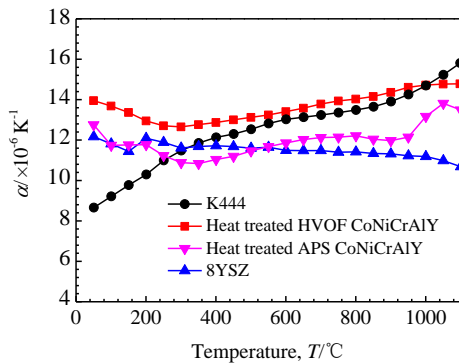


图 4 热障涂层各层热膨胀系数

Fig.4 Thermal expansion coefficient of each layer of the thermal barrier coating

空热处理的 HVOF 喷涂 CoNiCrAlY 粘结层热膨胀系数与 K444 合金相当，甚至在 1000 °C 以下热膨胀系数超过了合金基材，这与 8YSZ 陶瓷层高温段的热膨胀系数形成较大差异，导致涂层内应力升高；真空热处理后的 APS 喷涂 CoNiCrAlY 粘结层热膨胀系数恰好介于陶瓷层与 HVOF 粘结层之间，从而降低了热膨胀系数梯度，减小涂层体系中层与层之间热膨胀系数差，有利于降低涂层内应力。

2.5 涂层的氧化增重与相演变

对经过真空热处理的双层粘结层热障涂层进行抗氧化性能测试，图 5a 为涂层在 1050 °C 条件下的氧化增重曲线。氧化试验初期，粘结层表面未形成完整 TGO，氧元素向涂层内部扩散，因此增重速率较快，曲线斜率较大；涂层经过 100 h 氧化后，粘结层中形成了完整连续的 TGO，并发挥隔绝氧元素扩散作用，氧化增重速率放缓。根据航空工业标准 HB5258 氧化增重和氧化速率的计算公式：

$$G^+ = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (2)$$

$$K^+ = \frac{G^+}{t} \quad (3)$$

其中： m_2 是试验后试样与容器的质量，g； m_1 是试验前试样与容器的质量，g； S 为表面覆有热障涂层的圆

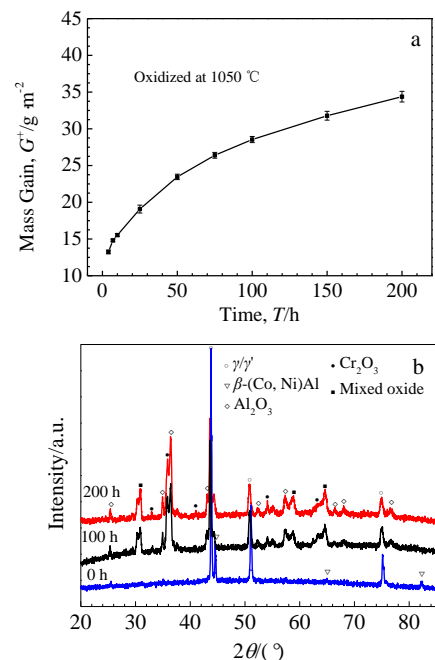


图 5 热障涂层的氧化增重曲线与粘结层的 XRD 图谱

Fig.5 Mass gain of the thermal barrier coating during oxidation (a) and XRD patterns of the bond coating (b)

柱形样品表面积, m^2 ; G^+ 是单位面积氧化增重量, $\overline{G^+}$ 为其平均值, g/m^2 ; t 为氧化时间, h ; $\overline{K^+}$ 为平均氧化增重速率, $g/m^2 h$ 。经过计算, 该涂层 200 h 的氧化增重速率为 $0.1719 g/m^2 h$, 氧化速率达到了抗氧化级。

在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下经过 100 和 200 h 氧化的 HVOF+APS 粘结层 X 射线衍射谱如图 5b 所示。氧化后粘结层的物相以 γ/γ' 为基体, 经过 100 h 氧化后, β 相对应的衍射峰被削弱, 含量与原始态相比大幅降低; 粘结层表面形成了以 Al_2O_3 为主的金属氧化物, 并含有 Cr_2O_3 和其它具有尖晶石结构的混合氧化物^[25]。 β 相含量的降低会导致氧化过程中 Al 元素供给不足, 尖晶石结构的产生是贫 Al 现象的标志, 由于 XRD 测试深度有限, 因此其体现的是接近粘结层/面层界面的物

相特征, 采用扫描电镜和 EBSD 对内层组织进一步观察。

2.6 真空热处理粘结层氧化过程组织演化

经过真空热处理的 APS 粘结层, 氧化 100 h 后粘结层与陶瓷层界面的元素分布如图 6 所示。陶瓷层成分为 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 , 因此形成了 Zr、Y 元素的富集; 氧化过程中在陶瓷层/粘结层界面以及粘结层的孔隙中, 形成了金属氧化物的富集, 其中黑色区域以 Al_2O_3 为主, 浅灰色区域以 NiO 、 Cr_2O_3 等混合氧化物为主^[20]; 此外, 少量 Y 元素从粘结层中析出扩散至界面形成氧化物, 对 TGO 起到了钉扎作用^[26,27]。由 O 元素分布可知, 经过 100 h 氧化, APS 粘结层与陶瓷层之间形成了较为致密的热生长氧化物, 元素分布测试与 XRD 物相结构标定结果相一致。

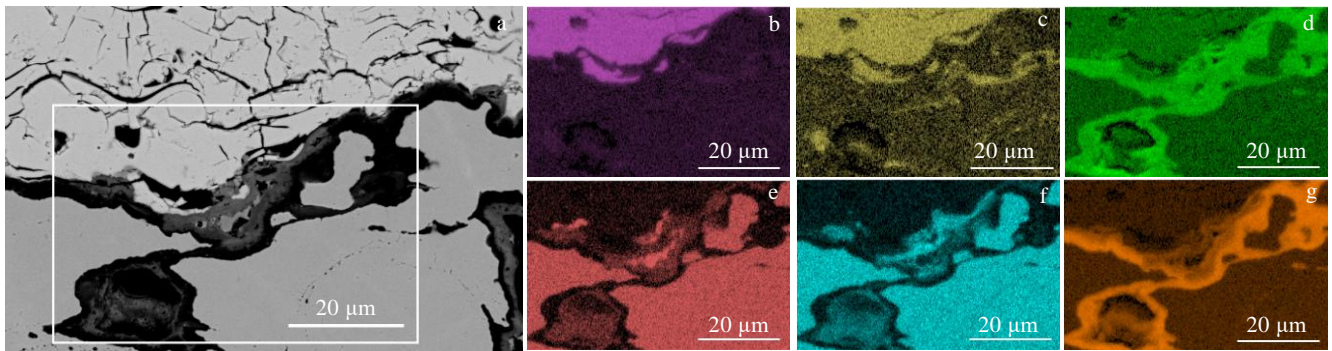


图 6 真空热处理 APS 粘结层氧化 100 h 的 EDS 面扫描分析

Fig.6 SEM image (a) and corresponding EDS area scanning of the vacuum heat treated APS bond coating after 100 h oxidation: (b) Zr, (c) Y, (d) O, (e) Ni, (f) Cr, and (g) Al

经过真空热处理的 HVOF+APS 双层结构粘结层在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下氧化的组织演化如图 7a~7c 所示, 分别为原始态和经过 10 和 100 h 氧化的粘结层 SEM 拼照片。粘结层由 HVOF 层和 APS 层构成, 经过真空热处理, 粘结层组织呈现以 γ/γ' 固溶体为基体, 弥散分布细小均匀的 β 相, 为 TGO 生长提供稳定的 Al 元素供给; APS 层中 β 相与界面距离近, Al 元素扩散路径较短, 因此经过 10 h 氧化便迅速在粘结层/面层界面及孔隙中形成 TGO, β 相逐渐被消耗。随着氧化时间的延长, 氧元素进一步向涂层内部渗透, HVOF 层中 β 相开始发挥作用, 继续提供 Al 元素形成 TGO。经过 100 h 氧化, 尽管相比原始状态 HVOF 层中 β 相分散密度降低, 尺寸长大, 但氧化 100 h 后含量依然较高。此外, 氧化过程 APS 层中孔隙闭合, 致密度提高, 增强了隔绝氧扩散的作用, 提高了热障涂层整体的抗氧化能力。

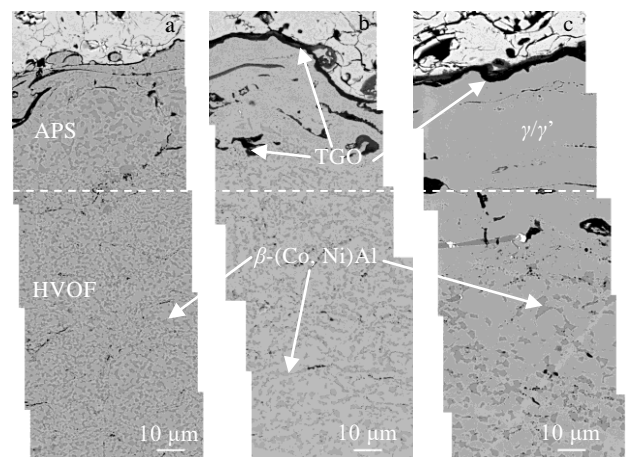


图 7 氧化后的粘结层组织

Fig.7 Microstructures of the bond coating after oxidizing for different time: (a) 0 h, (b) 10 h, and (c) 100 h

采用 EBSD 对 HVOF 粘结层原始态组织及经过 100 h 氧化组织进行表征, 图 8a 和 8d 为 2 种状态粘结层的晶界分布图, 含有大量孪晶界, 原始态组织中能够观察到明显的熔滴界面, 氧化过程粘结层发生熔融扩散, 组织发生愈合, 因此熔滴间隙消失。图 8b 和 8e 为 2 种状态粘结层的反极图, 原始态和氧化态粘结层的取向分布是随机的, 经过 100 h 氧化粘结层发生再结晶, 晶粒长大, 平均尺寸由 0.9 μm 生长至 1.2 μm , 图 8c 和 8f 为 2 种状态粘结层中晶粒等效直径的分布图。

无论是超音速火焰还是等离子喷涂, 其喷涂态粘结层的物相均以 γ/γ' 为主, 粘结层截面组织中很难观察到 β 相。经过 1050 $^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ h}$ 真空热处理, 组织中弥

散析出大量 β 相, 有助于 Al 元素的缓慢释放, 促进 TGO 的均匀稳定生长。然而, 真空热处理过程中, 粘结层组织熔融并均匀化, 孔隙等缺陷发生愈合, 粘结层表面凸起部位扁平化, 降低了粘结层/面层界面粗糙度, 削弱了层与层之间的机械嵌合作用, 因此真空热处理后 HVOF 粘结层对应热障涂层结合强度降低。通过在粘结层中引入 APS 层, 有效提高粘结层表面粗糙度, 从而改善热障涂层整体的结合强度。

单纯采用 HVOF 制备 CoNiCrAlY 粘结层, 其 TGO 沿着涂层垂直方向单向生长, 尽管连续性较好, 但是随着 TGO 的增厚, 造成粘结层/面层应力集中^[28], 导致面层剥落的风险提高。具有双层结构粘结层的热障涂层如图 9 所示, 由于 APS 粘结层缺陷含量较高, 孔

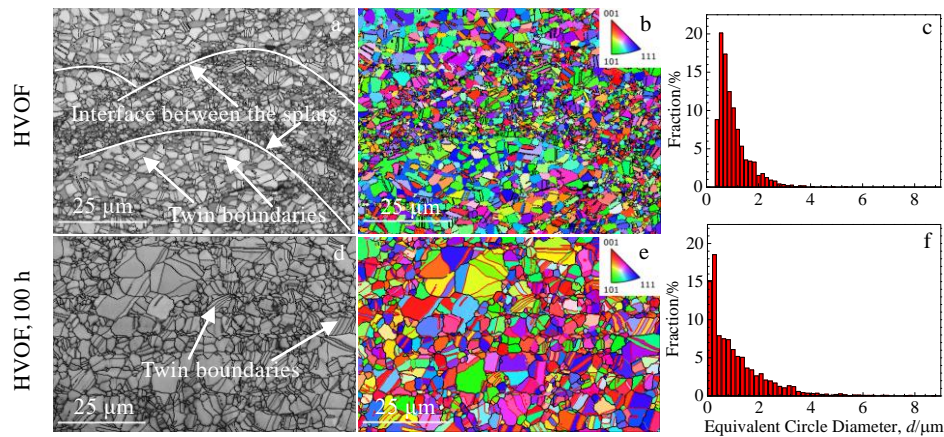


图 8 氧化后粘结层的 EBSD 表征

Fig. 8 Grain boundaries networks topology (a, d), inverse pole figures (b, e) and distribution of equivalent circle diameter (c, f) for the vacuum heat treated bond coating before (a~c) and after (d~f) 100 h oxidation

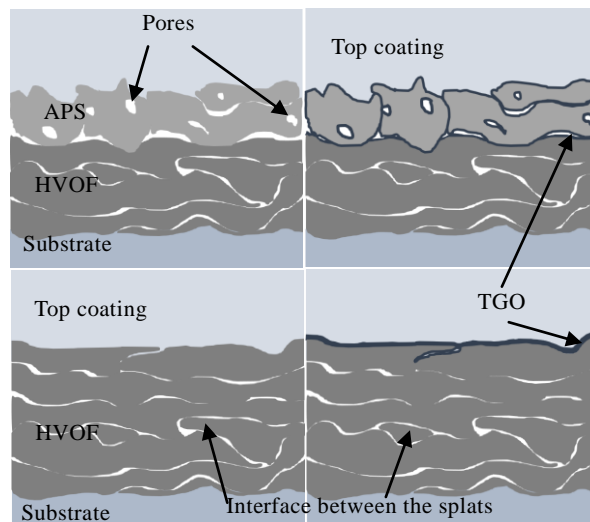


图 9 HVOF+APS 和 HVOF 粘结层的氧化机制模型

Fig.9 Schematic diagrams of the oxidation mechanism of the bond coatings prepared by APS+HVOF and HVOF

隙率达到 3vol%，氧的渗透作用较强，氧隔绝作用较 HVOF 粘结层较差，因此氧化初期涂层整体的增重较大，氧化速率较高。但是 APS 层中 β 相距离粘结层表面及孔隙更近，Al 元素的扩散路径短，作为一个牺牲层迅速在界面和孔隙中形成 TGO，并且能够降低下层 HVOF 层表面 TGO 的生长速率；随着氧化时间的延长，APS 层的孔隙发生愈合，致密度提高，开始发挥隔绝氧气的作用，氧化速率逐渐降低^[29]。此外，APS 粘结层的 TGO 是多方向生长的，TGO 厚度较薄，且组织中孔隙等缺陷为 TGO 生长提供一定容忍空间，有效避免粘结层/面层应力集中。综上所述，通过真空热处理并设计双层结构粘结层，在保证涂层结合强度的同时，有效提高抗高温氧化性能，延长热障涂层使用寿命。

3 结 论

1) 通过 HVOF 与 APS 结合的方式制备双层结构粘结层，在陶瓷面层喷涂之前进行 1050 °C ×3 h 的真空热处理，结果显示真空热处理使粘结层组织中 β 相含量从 13.91% 升高至 27.78%，分布更加均匀，降低了 Al 元素的扩散路径，有利于 TGO 的均匀缓慢生长。

2) 等离子层的引入，使真空热处理后粘结层粗糙度 R_a 由 7.2 μm 提升至 10.4 μm ，粘结层孔隙率愈合，真空热处理态结合强度达到 39.4 MPa。

3) 利用 HVOF+APS 方式制备粘结层，并搭配真空热处理，1050 °C ×200 h 氧化速率为 0.1719 $\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ ，达到了航空工业标准的“抗氧化级”；等离子粘结层作为牺牲层，减缓了 HVOF 层 TGO 的生长速率，提高了粘结层/面层界面的应力容忍度，延长了涂层的使用寿命。

参考文献 References

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [2] Rajendran R. *Engineering Failure Analysis*[J], 2012, 26: 355
- [3] Shibata M, Kuroda S, Murakami H *et al. Materials Transactions*[J], 2006, 47(7): 1638
- [4] Daleo J A, Ellison K A, Boone D H. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2002, 124(3): 571
- [5] Yang Hongzhi(杨洪志), Zou Jianpeng(邹俭鹏), Shi Qian(石倩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2240
- [6] Girolamo G D, Alfano M, Pagnotta L *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2012, 21: 1989
- [7] Salehi Doolabi D, Rahimipour M R, Alizadeh M *et al. Vacuum*[J], 2017, 135: 22
- [8] Peng Xiaomin(彭小敏), Xia Changqing(夏长清), Wu Anru(吴安如) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属)[J], 2013, 23(11): 3147
- [9] Zhang Linwei(张林伟), Wang Lu(王鲁), Wang Quansheng(王全胜) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013(4): 12
- [10] Saeidi S, Voisey K T, McCartney D G. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2009, 18(2): 209
- [11] Li Chenxi(李晨希), Xie Zhimin(谢志敏), Zhang Jia(张甲) *et al. Journal of Shenyang University of Technology*(沈阳工业大学学报)[J], 2015, 37(4): 382
- [12] Xue Wenli(薛文利), Lu Tao(陆涛), Huang Jiahua(黄佳华) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2020, 45(12): 47
- [13] Chen Wenlong(陈文龙), Liu Min(刘敏), Zhang Jifu(张吉阜) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(10): 79
- [14] Zeng Wei(曾威), Mao Jie(毛杰), Ma Jingtao(马景涛) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(8): 161
- [15] Li Xiao(李霄), Peng Xinyu(彭芯钰), Zhang Shihu(张世虎) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(1): 157
- [16] Li Xiao, Peng Xinyu, Dong Hui *et al. Coatings*[J], 2019, 9(4): 241
- [17] Saeidi S, Voisey K T, McCartney D G. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(6): 1231
- [18] Ni L Y, Liu C, Huang H *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(5): 1133
- [19] Di Ferdinando M, Fossati A, Lavacchi A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(15): 2499
- [20] Karaoglanli A C, Ozgurluk Y, Doleker K M. *Vacuum*[J], 2020, 180: 109 609
- [21] Keller I, Naumenko D, Quadackers W J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 215: 24
- [22] Zhang B Y, Shi J, Yang G J *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(4): 611
- [23] Li Weizhou(李伟洲), Li Yueqiao(李月巧), Yi Danqing(易丹青) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(2): 417
- [24] Deadmore D L, Lowell C E. *Oxidation of Metals*[J], 1977, 11(2): 91
- [25] Richer P, Yandouzi M, Beauvais L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(24): 3962

- [26] Rhouta B, Pieraggi B. *Materials Science Forum*[J], 2001, 369-372(2): 687
- [27] Moskal G. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*[J], 2009, 37(2): 323
- [28] Chen W R, Wu X, Marple B R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(12): 2677
- [29] Yang Xiaotian(杨效田), Fu Xiaoyue(付小月), Feng Li(冯力) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1750

Oxidation Resistance of Thermal Barrier Coating with Vacuum Heat Treated Double-Layer Bond Coating

Gao Minghao, Luan Shengjia, Xu Na, Zhou Tianyi, Chang Hui, Zhu Hongbo, Zhang Jia, Hou Wanliang, Chang Xinchun

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The lifetime of traditional thermal barrier coating with one layer bond coating is limited by the insufficient oxidation resistance. A thermal barrier coating with a double-layer bond coating was prepared by HVOF and APS. Vacuum heat treatment was carried out prior to the top coating. Oxidation resistance of the thermal barrier coating was researched. The results show that the content of β -(Co, Ni)Al phase increases from 13.91% to 27.78% after 1050 °C×3 h vacuum heat treatment, and the distribution is more homogeneous. The roughness of HVOF sprayed bond coating is decreased by vacuum heat treatment. The roughness of vacuum heat treated bond coating increases from 7.2 μm to 10.4 μm by the introduction of APS layer, and the bonding strength of thermal barrier coating is up to 39.4 MPa. The mass gain rate of thermal barrier coating is 0.1719 $\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ after oxidizing at 1050 °C for 200 h, which is consistent with antioxidant level of aviation industry standard. The bond coating sprayed by APS is sacrificed to oxidize prior to HVOF layer. The stress tolerance of bond coating/top coating interface is improved, and the lifetime will be extended.

Key words: thermal barrier coating; vacuum heat treatment; oxidation resistance; APS; HVOF

Corresponding author: Chang Xinchun, Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971865, E-mail: xcchang@imr.ac.cn