



激光重熔热障涂层TGO生长与 抗高温氧化机制

安国升^{1,2}, 李文生^{1,2}, 冯力^{1,2}, 成波^{1,2}, 李子钰², 周兰³, 王智平²

1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
3. 兰州理工大学 机电工程学院, 兰州 730050)

摘要: 激光重熔是提高热障涂层(TBC)陶瓷层致密度进而减少氧气传输通道的有效途径。本文将TBC陶瓷层表面进行激光重熔, 通过1100 °C高温氧化实验, 研究重熔层对TBC热生长氧化物(TGO)的影响规律, 阐明了激光重熔对提高TBC抗高温氧化性能的作用机理。结果表明: 喷涂态TBC(AS-TBC)、重熔态TBC(LR-TBC)的TGO厚度及氧化增重均随氧化时间的延长而增长。重熔层能消除部分喷涂缺陷, 降低陶瓷层表面粗糙度, 减少涂层与氧气的接触面积。经过激光重熔的陶瓷层更加致密, 促使层内粒子间隙愈合, 而且重熔层的裂纹缩小甚至闭合提高了LR-TBC的应变容限, 从而抑制了LR-TBC中氧通过孔隙与裂纹向黏接层的渗透, 延缓了氧化中后期TGO的生长, 使其直至氧化结束始终保持单一Al₂O₃层的TGO结构。最终, LR-TBC的抛物线氧化速率 K_p 相比AS-TBC下降了9.00%。

关键词: 激光重熔; 热障涂层; 热生长氧化物; 高温氧化

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3780-12

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

引文格式: 安国升, 李文生, 冯力, 等. 激光重熔热障涂层TGO生长与抗高温氧化机制[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3780-3791. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42411

AN Guo-sheng, LI Wen-sheng, FENG Li, et al. TGO growth behaviors and high-temperature oxidation resistance mechanism of thermal barrier coating after laser remelting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3780-3791. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42411

镍基合金凭借其优异的性能已经广泛应用于航空发动机燃烧室、涡轮叶片等热端部件^[1]。由于发动机要获得更大的推重比, 其涡轮前进口温度必然不断提高, 因此仅依靠镍基合金本身的承温能力已经难以满足人们对叶片高温性能增长的需求。而在镍基合金表面涂覆热障涂层(Thermal barrier coating, TBC), 成为有效提高热端部件高温工况使用寿命的途径之一^[2]。作为现代高性能航空发动机

涡轮叶片制造的三大关键技术之一^[3], TBC可实现有效降温50~300 K^[4], 大幅提高了热端部件的工作效率与使用寿命^[5-7]。典型的TBC由陶瓷层、热生长氧化物层(Thermally grown oxide, TGO)、黏接层与镍基合金基体组成^[8-12]。目前, TBC陶瓷层与黏接层最理想的材料分别为YSZ(Y₂O₃部分稳定ZrO₂)^[13-14]与NiCoCrAlY^[15]。位于陶瓷层与黏接层界面处的TGO是TBC在高温工况下不可避免产生

基金项目: 国家重点研发计划国际科技合作项目(2016YFE0111400); 丝绸之路经济带金属表面工程技术国际科技合作基地(2017DO1003); 国家自然科学基金资助项目(51901093, 52075234)

收稿日期: 2021-09-26; **修订日期:** 2021-11-09

通信作者: 李文生, 教授, 博士; 电话: 0931-2976706; E-mail: liws@lut.edu.cn

的氧化物层,由于其热膨胀系数与陶瓷层存在较大差异,高温工况下持续增厚的TGO层将引起热失配应力不断累积,极易造成陶瓷层剥落^[16]。TGO的过度生长已成为导致TBC失效的主要因素之一。

TGO层的增厚源于氧气与黏接层中金属元素发生的氧化反应。与限制 Al^{3+} 、 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 等在黏接层的扩散相比,显然,抑制外界氧气在陶瓷层的渗透,阻碍其到达反应界面更加易于实现。氧在陶瓷层的传播形式主要包括气体渗透与离子扩散^[17]。FOX等^[18]研究表明,当TBC工作温度为1100~1150℃、YSZ层厚度为250 μm时,通过气体渗透方式参与反应的氧气数量是离子扩散的6.6倍。由此可见,抑制TBC中的氧气渗透是提高TBC抗高温氧化性能、延长涂层使用寿命的有效途径。

大气等离子喷涂(Atmospheric plasma spraying, APS)凭借低成本与高效率的特点,成为应用最广泛的TBC制备技术^[19]。但是,通过APS制备的TBC陶瓷层均为有利于氧气渗透的层状结构。因为在APS制备过程中,陶瓷粒子急速冷却、凝固会产生体积收缩,在造成包含细微裂纹与孔隙的层状结构出现的同时,扁平粒子间隙也会贮藏部分气体。当TBC处于高温工况时,这些微裂纹与孔隙不仅为氧气的渗透提供了便捷通道,而且贮藏在扁平粒子间隙的气体也通过陶瓷层裂纹的发展与合并逐步渗透到反应界面,从而促进了TGO的快速生长。

针对以上问题,众多学者提出采用激光重熔YSZ陶瓷层以减少APS缺陷,进而提高TBC服役性能的方法。YI等^[20]通过实验与模拟结合的手段分析了激光重熔YSZ陶瓷层的工艺参数、裂纹扩展与应力分布情况,结果表明当激光功率为1500 W、扫描速度为9 mm/s时,所获重熔层残余应力与裂纹最少。MORKS等^[21]发现重熔层晶粒尺寸为2~9 μm时,晶粒尺寸与涂层硬度均随着激光功率的增长而增长。PAKSERESHT等^[22]与FENG等^[23]的研究表明,激光重熔处理能够提高传统TBC的高温耐腐蚀性能,降低涂层中TGO生长应力与热失配

应力。GHASEMI等^[24]发现,激光重熔前后的TBC物相组成相同,且重熔后TBC隔热性能较喷涂态TBC有所下降。综上所述,激光重熔处理有益于提高TBC服役性能。但是,目前相关研究主要集中在重熔工艺、应力分布与耐腐蚀性能等方面,对于由激光重熔引起的TBC陶瓷层微观结构改变,进而对TGO生长规律的影响机理尚不明确。因此,为了实现激光重熔TBC的工程化应用,有必要进一步开展其抗高温氧化机理的研究。

文中主要研究了激光重熔对APS制备TBC陶瓷层微观结构的影响,分析了高温氧化过程中TGO的生长与演变规律。通过激光重熔TBC产生减少氧气渗透、抑制TGO生长的有益作用,旨在提高重熔TBC的抗高温氧化性能。

1 实验

本实验黏接层粉末为商用NiCoCrAlY(Amdry 365-2),粒径为45~75 μm。陶瓷层粉末为商用YSZ(METCO 204B-NS),粒径为38~75 μm。以加工尺寸为 d 25.4 mm×3 mm的Inconel 738作为基体材料。黏接层通过俄罗斯爆炸喷涂设备(ADM-4D)获得,其喷涂参数如表1所示。爆炸喷涂制备黏接层的技术优势在于能够精准控制气体氧燃比^[25],使涂层具有更高的结合强度。陶瓷层采用国产APS(GP-80,九江)制备,其喷涂参数如表2所示。随后利用光纤激光器(IPG YLS-4000)对喷涂YSZ表面进行激光重熔处理,其重熔参数如表3所示。由此得到如图1所示的喷涂态TBC(As-sprayed, AS-TBC)与重熔态TBC(Laser remelted, LR-TBC)系统。

将得到的AS-TBC与LR-TBC投入马弗炉进行1100℃高温氧化实验,氧化时间分别为10 h、25 h、50 h与100 h,升温与降温速率均设置为10℃/min。每个时间节点设置3个平行样品,通过电子天平(精度0.1 mg, Mettler Toledo)计算氧化增重。

涂层微观形貌与元素分布采用带有X射线能谱

表1 爆炸喷涂工艺参数^[17]

Table 1 Parameters of detonation gun spraying^[17]

Coating	Movement speed of gun/(m·min ⁻¹)	Frequency/Hz	C ₂ H ₂ flow rate/(L·min ⁻¹)	O ₂ flow rate/(L·min ⁻¹)	Spray distance/mm
NiCoCrAlY	10	4	20	5.5	180

表2 大气等离子喷涂工艺参数^[17]Table 2 Parameters of atmospheric plasma spraying^[17]

Coating	Arc current/ A	Arc voltage/ V	Argon flow rate/ (L·min ⁻¹)	Hydrogen flow rate/ (L·min ⁻¹)	Spray distance/ mm
YSZ	650	60	60	5.5	80

表3 YSZ层激光重熔工艺参数

Table 3 Parameters of laser remelting

Power/W	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	Overlap rate/%	Spot diameter/mm
400	50	50	3

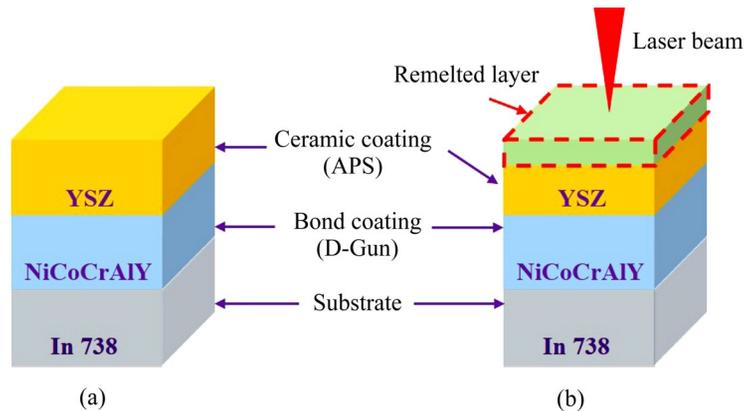


图1 YSZ热障涂层系统

Fig. 1 YSZ TBC system: (a) As-sprayed TBC (AS-TBC); (b) Laser remelted TBC (LR-TBC)

仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG 450)获取;采用D/MAX2500PC型X射线衍射仪(XRD)对涂层表面进行相结构分析;涂层表面粗糙度由激光共聚焦显微镜(LSCM, Zeiss LSM 800)测定;不同氧化时间TGO生长厚度与陶瓷层孔隙率均通过图像分析软件(Image-Pro Plus 6.0),统计并计算10张同一时间SEM截面图的平均值。

2 分析与讨论

2.1 沉积态微观形貌

图2所示为氧化前AS-TBC与LR-TBC的微观形貌。由图2(a)可见,AS-TBC由厚度均为(100±20) μm的YSZ陶瓷层、NiCoCrAlY黏接层以及Inconel 738基体组成。其截面的孔隙与层状结构都是APS制备涂层时的典型特征,因为在喷涂过程中,熔融或半熔融状态的陶瓷粉末首先以200~600 m/s^[26]高速连续撞击黏接层表面形成扁平粒子的堆叠,然后再以106~107 K/s^[27]的冷却速度快速凝固。

粒子的层层堆叠即为涂层不断增厚的过程,这是层状结构产生的根源;同时,部分半熔融粒子的不完全堆叠导致层状结构之间产生孔隙^[28]。而在涂层表面,这种不完全堆叠则体现为凸起与孔洞,使得YSZ表面粗糙度达到5.28 μm,如图2(b)所示。较大的表面粗糙度显著增加了氧化时涂层与氧气的接触面积,将影响TBC使用寿命。

经过激光重熔处理的LR-TBC具有与AS-TBC相同的组成与涂层厚度,且YSZ层未重熔区域同样呈现孔隙与层状结构的特征,而重熔区域则明显更加致密,如图2(c)所示。但是,激光重熔消除了YSZ层原有的表面喷涂缺陷,使其表面粗糙度仅为1.62 μm,这将大大减少重熔YSZ层与氧气的接触面积,有助于提高TBC的抗高温氧化性能。此外,由于重熔过程极高速的热能输入与冷却^[29],重熔YSZ层表面出现了能够提高TBC应变容限的网状裂纹^[30],如图2(d)所示。更重要的是,激光重熔使得陶瓷层孔隙率由AS-TBC的13.20%下降到LR-TBC的4.20%,如图3所示。这将显著减少氧气在

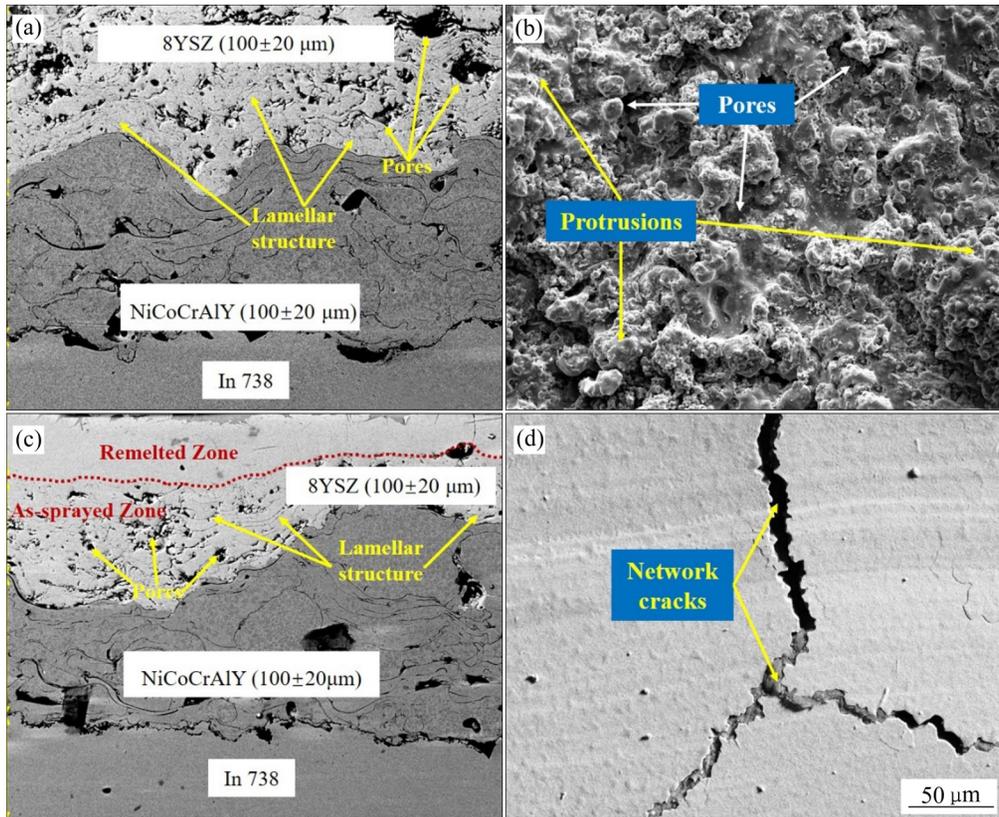


图2 氧化前 AS-TBC 与 LR-TBC 微观形貌

Fig. 2 Microstructural morphologies of AS-TBC and LR-TBC before oxidation: (a), (b) Cross-section and surface morphologies of AS-TBC, respectively; (c), (d) Cross-section and surface morphologies of LR-TBC, respectively

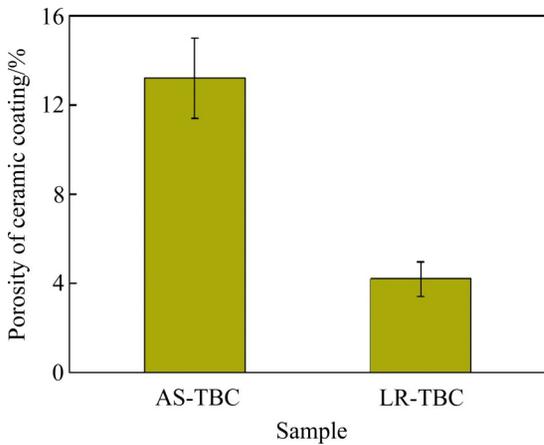


图3 AS-TBC 与 LR-TBC 陶瓷层孔隙率

Fig. 3 Ceramic coating porosity of AS-TBC and LR-TBC

LR-TBC 的渗透通道, 从而推迟氧化反应时间, 延长涂层使用寿命。此外, 激光重熔处理并没有改变 YSZ 层表面物相, 如图 4 所示。

2.2 TGO 的形成与生长

图 5 所示为 1100 °C 氧化 10 h 时 AS-TBC 与 LR-

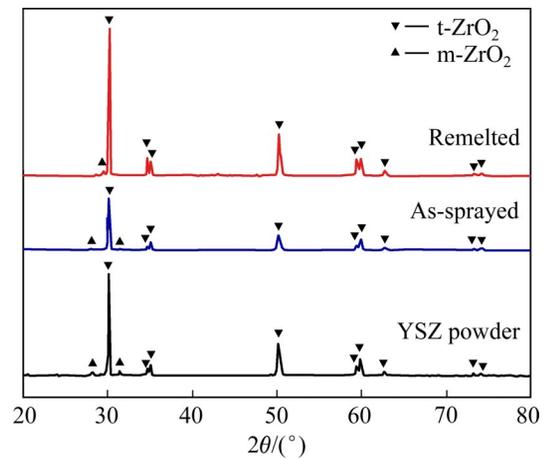


图4 YSZ 粉末及其涂层重熔前后 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of YSZ powder and coating before and after laser remelted

TBC 的微观形貌及元素分布情况。如图 5(a)所示, 虽然经过 10 h 氧化的 AS-TBC 截面仍然保持有孔隙的层状结构, 但是在其陶瓷层/黏接层界面出现一层厚度为 1.57 μm 黑色致密氧化物, 其放大形貌如图 5(b)所示。结合 EDS 结果与文献[17, 31-35]分析

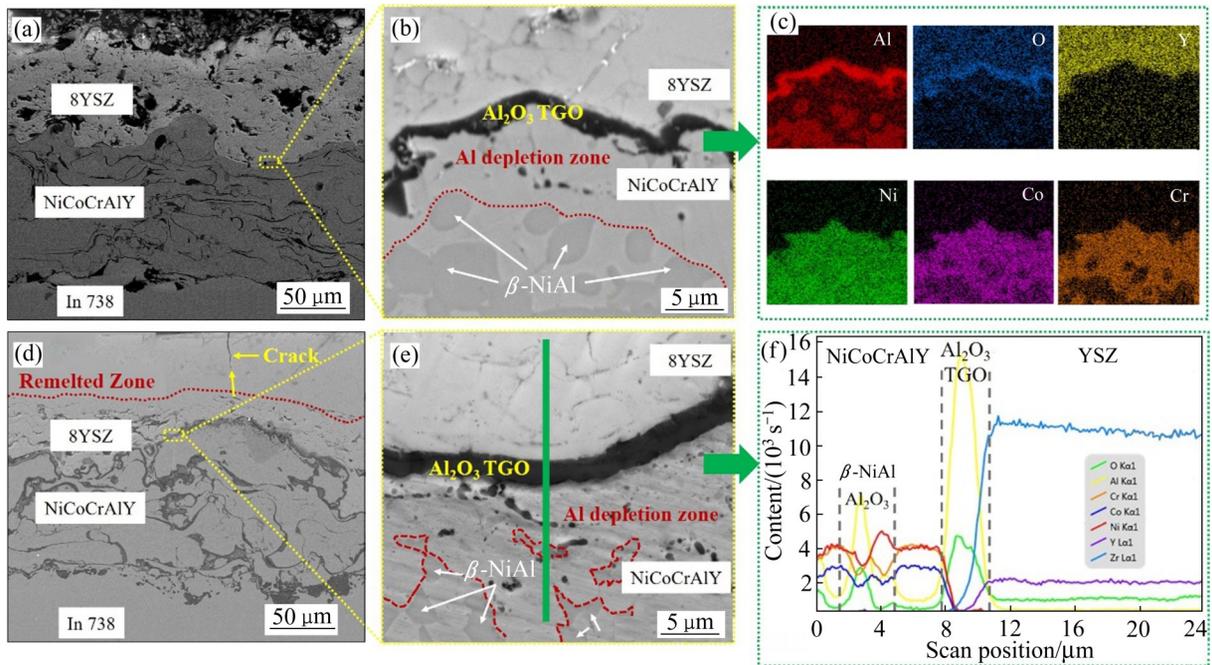


图5 AS-TBC与LR-TBC经过1100 °C氧化10 h时微观形貌及元素分布

Fig. 5 Microstructural morphologies and element distributions of AS-TBC and LR-TBC after oxidation at 1100 °C for 10 h: (a) Cross-section of AS-TBC; (b) Amplified TGO morphology in (a); (c) EDS mapping image of (b); (d) Cross-section of LR-TBC; (e) Amplified TGO morphology in (d); (f) EDS line-scan profile along green line marked in (e)

可知, 该氧化层为Al、O元素高度重叠区域, 即形成TGO的初始氧化物 Al_2O_3 , 如图5(c)所示。因为APS制备的TBC陶瓷层不但有孔隙、突起及裂纹的缺陷, 而且YSZ晶格本身也具有氧空位。因此, 空气中的氧气既能从涂层外部通过APS缺陷渗透到涂层内部(气体渗透), 同时游离在YSZ内部的氧离子也能通过扩散或者离散跃迁的方式到达反应位置(离子扩散)^[36]。于是, 造成大量 O^{2-} 在陶瓷层/黏接层界面聚集。而 Al^{3+} 在黏接层的金属元素中与 O^{2-} 的亲势最高(1675.7 kJ/mol^[36]), 且TGO的生成吉布斯自由能均为负值, 这就为氧化产物的自发形成提供了热力学条件^[37]。因此, Al^{3+} 将首先与 O^{2-} 反应生成 Al_2O_3 , 其方程式为^[38]:



与此同时, 由于Al的消耗, 在黏接层靠近 Al_2O_3 的区域出现了贫Al区, 如图5(b)红色虚线所示。而在红色虚线以下的非贫Al区, 根据图5(c)EDS结果显示, 深灰色斑点状位置均为Ni与Al元素的富集区域, 说明黏接层中仍然有大量 $\beta\text{-NiAl}$ ^[39]相存在。

图5(d)所示为经过10 h氧化的LR-TBC截面形

貌。由图5(d)可以看出, 重熔层不但有明显的垂直裂纹存在, 且仍旧保持较高的致密度; 而未熔的陶瓷层与AS-TBC具有相似的层状结构。同样, 在LR-TBC陶瓷层/黏接层界面处出现黑色致密的 Al_2O_3 层, 但其厚度达到2.39 μm , 如图5(e)所示。此外, 黏接层中呈现更少的 $\beta\text{-NiAl}$ 与相应更多的贫Al区域。这说明: 在氧化0~10 h阶段, LR-TBC的TGO生长速率更大。图5(f)所示为图5(e)中绿色实线的线扫描结果, 黏接层、 Al_2O_3 层及陶瓷层分别位于线扫描X轴0~7.9 μm 、7.9~10.3 μm 及10.3~22.9 μm 区域。值得注意的是, 在黏接层内部(即X轴0.7~4.4 μm 区域), 还有少量的 $\beta\text{-NiAl}$ 与 Al_2O_3 存在。结合图5(e)中绿色实线位置可以发现, LR-TBC黏接层内部的贫Al区域已经发生了微弱的内氧化, 进一步说明LR-TBC在前10 h的氧化速率比AS-TBC的速率更高。

在黏接层成分、结构相同(即两组TBC为氧化反应提供的 Al^{3+} 相同)的前提下, O^{2-} 参与反应的数量直接决定了氧化速率。而更大的TGO厚度、更多的贫Al区域与黏接层内氧化都说明, 在氧化前10 h内, LR-TBC内部有相比AS-TBC中更多 O^{2-} 到

达陶瓷层/黏接层界面参与氧化反应。由于重熔前后,两组TBC的陶瓷层成分及物相组成均相同,因此氧离子扩散在两组YSZ层应该是相同的。而产生差异的根本原因在于气体渗透的不同,尽管AS-TBC存在孔洞、突起等喷涂缺陷为氧气的渗透提供了通道,但是 O^{2-} 在LR-TBC可以通过重熔层的网状裂纹与垂直裂纹更直接地到达陶瓷层/黏接层界面参与氧化反应,导致在前10 h的高温氧化过程中,LR-TBC呈现更大的TGO厚度与更快的氧化速率。

当1100 °C高温氧化进行到25 h时,虽然AS-TBC与LR-TBC的 Al_2O_3 层厚度均有所增长,分别达到2.45 μm 与2.63 μm ,且相比氧化10 h时,AS-TBC与LR-TBC的TGO厚度增幅分别达到56.05%与10.04%,如图6(a)、(a')所示,但是AS-TBC的TGO生长在10~25 h时间段内相比LR-TBC更快。这源于经过持续氧化以后,氧气渗透速率在AS-TBC与LR-TBC中分别呈现加速与减速的不同趋势。在高温氧化过程中,来自黏接层、TGO与陶瓷层三者的热失配应力^[40],以及由TGO生长造成的热应力不断积累^[12],导致陶瓷层中产生微小的水平裂纹。在AS-TBC中,这些水平裂纹的生长遇到层状结构能够与之合并,使得裂纹尺寸延长,这有利于氧气通过YSZ层继续渗透;而且AS-TBC的表面喷涂缺陷会随着氧化时间的延长、氧气穿透量的加大遭到破坏,增大表面凸起与孔隙的尺寸,从而增加氧气渗透的通道。因此,氧气渗透速率在AS-TBC中呈现加速的趋势。而在LR-TBC中,由于已有的网状裂纹与垂直裂纹提供了比AS-TBC更大的应变容限,通过裂纹的缩小、甚至闭合,不但缓解部分热应力,抑制水平裂纹的扩展,使其保持相对较小的尺寸,有利于减少氧气渗透,而且重熔层闭合的裂纹也减少了氧气直接渗透的通道。因此,氧

气在陶瓷层中的渗透速率明显减缓,LR-TBC的TGO厚度增幅较小。当然,在整个25 h的氧化周期内,两组TBC都有大量 Al^{3+} 参与反应,所以此时的 β -NiAl相比10 h时显著减少,SEM视野范围内的黏接层几乎都已经成为贫Al层。

当1100 °C高温氧化进行到50 h时,AS-TBC与LR-TBC的TGO形貌仍然呈现持续增厚的黑色致密状,如图6(b)、(b')所示,但是增幅相比之前显著减小。这是因为两组TBC均已形成稳定、致密的 Al_2O_3 层,而O及黏接层的金属元素在 α - Al_2O_3 中扩散系数最低,如表4所示^[36],所以两组TBC的氧化速率均有所下降。LR-TBC陶瓷层保持着裂纹缩小、闭合,低粗糙度与低孔隙率,以及减少氧气渗透的状态,因此,经过50 h氧化后,LR-TBC能够保持较低的氧化速率。而AS-TBC中随着氧化时间的延长,氧气渗透通道逐步增多,导致 Al_2O_3 层厚度达到3.04 μm ,超过LR-TBC的 Al_2O_3 层厚度2.85 μm 。此时,两组TBC的黏接层在SEM视野范围内都已经完全呈现贫Al的状态,说明经过50 h氧化,两组黏接层中的Al元素都有大量消耗。

当1100 °C高温氧化进行到100 h时,AS-TBC中TGO区域呈现明显的上层灰色(2.43 μm)、下层黑色(3.30 μm)的双层结构,总厚度达到5.73 μm ,如图6(c)所示。通过点a的扫描结果发现,上层区域为尖晶石混合氧化物层^[12]。这说明前期氧化已经使得黏接层中 Al^{3+} 含量降到很低水平,不足以完全消耗到达陶瓷层/黏接层界面的 O^{2-} ,所以黏接层中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 与 Cr^{3+} 将会扩散通过已有的 Al_2O_3 层,开始参与氧化反应,并生成单质氧化物^[37,41]:



然后,单质氧化物与已有的 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 层继

表4 TBC部分元素在氧化物中的扩散系数(1100 °C)^[36]

Table 4 Diffusion coefficient of TBC elements in oxides^[36]

Element	Diffusion coefficient/($cm^2 \cdot s^{-1}$)			
	α - Al_2O_3	Cr_2O_3	NiO	Ni(Al,Cr) $_2O_4$
O	3.236×10^{-22}	1.331×10^{-15}	4.294×10^{-13}	6.493×10^{-13}
Al	2.175×10^{-18}	6.012×10^{-17}	9.786×10^{-17}	1.258×10^{-16}
Cr	5.711×10^{-17}	2.575×10^{-11}	5.321×10^{-11}	2.091×10^{-12}
Ni	1.137×10^{-17}	3.456×10^{-12}	9.876×10^{-12}	2.987×10^{-13}

续反应生成尖晶石混合氧化物^[37,42]:



在尖晶石形成过程中, TGO中原有的 Al_2O_3 层因参与反应导致其产生内部孔洞, 如图6(c)所示。这将有利于黏接层金属离子通过 Al_2O_3 层快速扩散; 而尖晶石本身具有疏松多孔的特性, 并且氧与黏接层金属离子在混合氧化物中具有较高的扩散系数, 如表4所示。因此, 尖晶石混合氧化物一旦形成将迅速生长。此外, 纯金属或合金转变为氧化物通常伴随着体积变化, 用 Pilling-Bedworth ratio(PBR)来表征^[43], 而Ni、Co、Cr及Al氧化后的PBR值均大于1^[44], 如表5所示。说明TGO中氧化物的持续生长将导致TBC体积加速膨胀、氧化层中的压应力不断集中, 使得陶瓷层裂纹持续扩展, 最终导致TBC失效。

但是LR-TBC的TGO结构经过100 h高温氧化后仍然保持单一的 Al_2O_3 层, 如图6(c')点b扫描结

果所示。此时 Al_2O_3 层厚度虽然增长至 $4.66 \mu\text{m}$, 但仅为AS-TBC同期TGO厚度的81.33%。更重要的是, LR-TBC经过100 h高温氧化后仍然没有出现混合氧化物, 说明就整个实验过程而言, LR-TBC比AS-TBC氧化速率更低, 具有更好的抗高温氧化性能。

图7所示为经过 1100°C 高温氧化100 h后AS-TBC与LR-TBC表面微观形貌。由图7可以看到, AS-TBC原有的表面孔洞等缺陷由于在氧化过程中不断被氧气穿透, 导致不同尺寸的裂纹非均匀分布在涂层表面, 最宽处达到 $8.61 \mu\text{m}$, 如图7(a)所示。而且AS-TBC原有的层状结构也在氧化过程中由于气体渗透与裂纹合并, 呈现越发松散的状态。都为氧气在AS-TBC的大流量传输、TGO的迅速生长提供了必要条件。与此同时, LR-TBC的表面经过 1100°C 高温氧化100 h后, 原有的网状裂纹在热应力作用下呈现裂纹闭合的状态, 如图7(b)所示。这就显著减少了氧气的渗透通道, 使得LR-TBC能够

表5 TBC黏接层金属元素的PBR^[44]

Table 5 PBR of metallic elements in TBC bond coating^[44]

Oxides	Ni→NiO	Co→CoO	Cr→Cr ₂ O ₃	Al→Al ₂ O ₃	Ni,Cr→NiCr ₂ O ₄
PBR	1.65	1.86	2.07	1.28	2.05

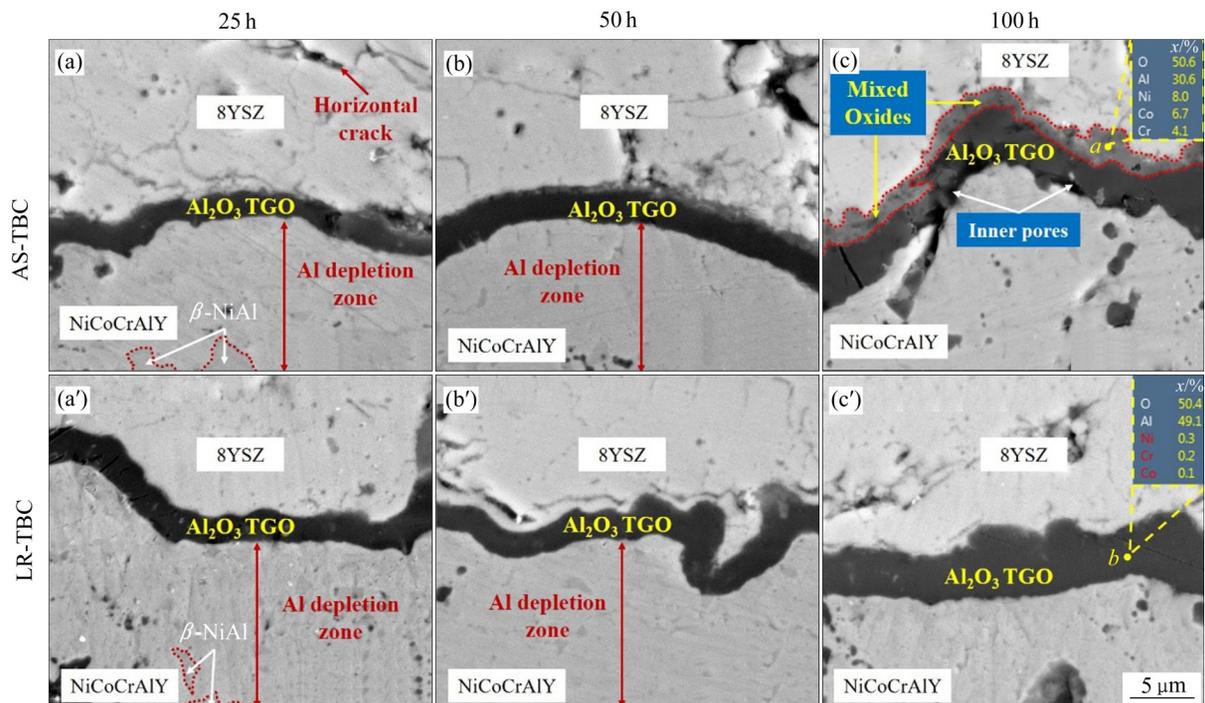


图6 AS-TBC与LR-TBC经过 1100°C 不同氧化时间TGO区域的放大微观形貌

Fig. 6 Amplified TGO morphologies of AS-TBC and LR-TBC after oxidized at 1100°C for different time: (a) AS-TBC, 25 h; (a') LR-TBC, 25 h; (b) AS-TBC, 50 h; (b') LR-TBC, 50 h; (c) AS-TBC, 100 h; (c') LR-TBC, 100 h

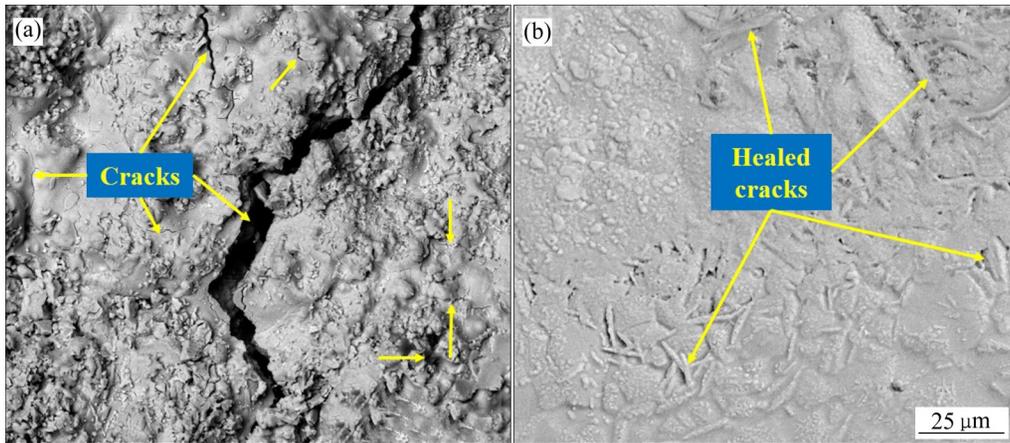


图7 经过 1100 °C 氧化 100 h 后 AS-TBC 与 LR-TBC 的 YSZ 层表面微观形貌

Fig. 7 Surface microstructural morphologies of YSZ coating in AS-TBC and LR-TBC after oxidation at 1100 °C for 100 h: (a) AS-TBC; (b) LR-TBC

保持较低的 TGO 生长速率。此外, 长时间氧化导致 AS-TBC 与 LR-TBC 的 YSZ 层表面粗糙度相比氧化之前均有所增大, 分别达到 8.09 μm(增幅 53.22%, AS-TBC) 与 2.17 μm(增幅 33.95%, LR-TBC), 如图 8 所示。显然较大的增幅进一步证明, AS-TBC 在整个实验过程中具有更高的氧化速率。

2.3 AS-TBC 与 LR-TBC 的氧化动力学曲线

经过 1100 °C 高温氧化 100 h, AS-TBC 与 LR-TBC 的单位面积氧化增重 Δm 为:

$$\Delta m = (m_n - m_0) / S \quad (7)$$

式中: m_n 为 TBC 试样经过不同氧化时间后的质量; m_0 为该试样氧化前的原始质量; S 为涂层覆盖面

积。氧化增重包括涂层面积、未包覆面积与合金基体共同产生的氧化质量增量。

如图 9(a) 所示, AS-TBC 与 LR-TBC 的单位面积氧化增重曲线符合抛物线氧化规律^[45]。在初始氧

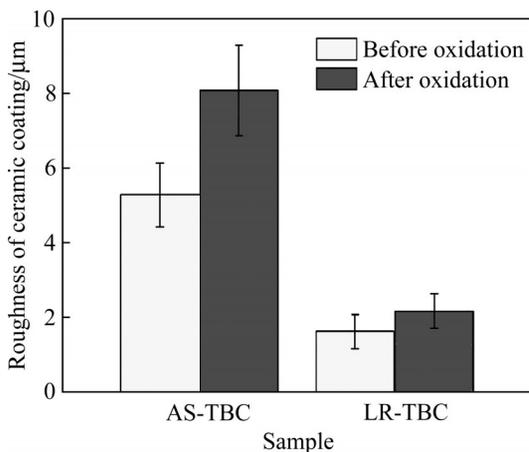


图 8 氧化前、后 AS-TBC 与 LR-TBC 的 YSZ 层表面粗糙度

Fig. 8 Surface roughness of YSZ coating in AS-TBC and LR-TBC before and after oxidation

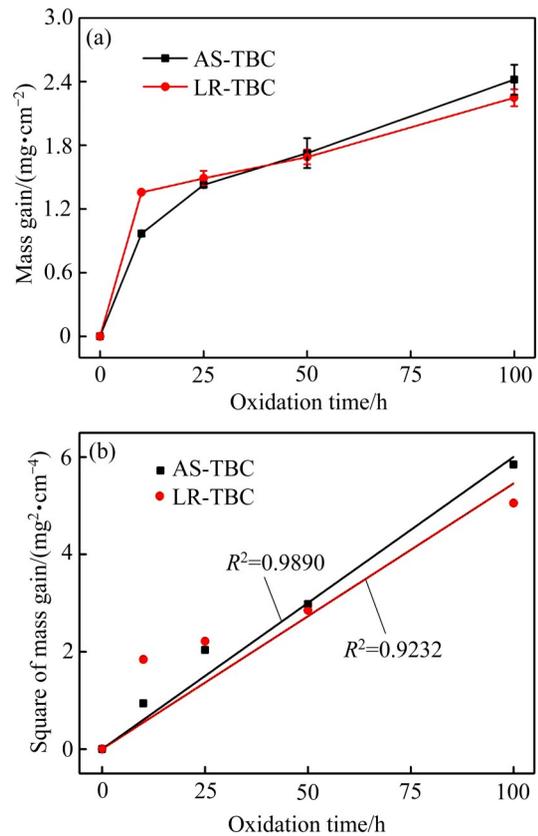


图 9 AS-TBC 与 LR-TBC 的氧化增重恒温氧化的动力学曲线以及拟合计算抛物线氧化速率常数 K_p

Fig. 9 Isothermal oxidation kinetics curves of mass gain of AS-TBC and LR-TBC(a), and parabolic constants K_p fitting of kinetic curves(b)

化的10 h, 网状裂纹与垂直裂纹使得氧气在LR-TBC的渗透能更加快速进入反应界面, LR-TBC的氧化增重(1.36 mg/cm^2)远远高于AS-TBC的氧化增重(0.97 mg/cm^2)。当氧化实验时间为10~25 h时, LR-TBC的网状裂纹与垂直裂纹缩小甚至闭合, 抑制了氧气渗透, 而且致密的重熔陶瓷层与较小的表面粗糙度也同时降低了氧化速率, 在此共同作用下, LR-TBC这一时间段的增重显著减小。但由于前10 h过高的增重基础, 氧化25 h时LR-TBC的氧化增重(1.49 mg/cm^2)仍然略高于AS-TBC(1.43 mg/cm^2)。当氧化至50 h时, 尽管两组TBC持续氧化增重, 分别达到 1.73 mg/cm^2 (AS-TBC)与 1.69 mg/cm^2 (LR-TBC), 但是致密的 Al_2O_3 层阻碍了氧气与金属离子的快速扩散, 使得两组TBC的TGO增长速率较10 h与25 h时都有所降低。最终, 当氧化延长至100 h时, AS-TBC与LR-TBC的氧化增重分别达到 2.42 mg/cm^2 与 2.25 mg/cm^2 。因此, LR-TBC在整个氧化阶段表现出了更好的抗高温氧化性能。根据图9(b)所示的拟合结果可知, AS-TBC与LR-TBC的抛物线氧化速率 K_p 分别为 $6.00 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ 与 $5.46 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$, 即经过1100 °C高温氧化100 h后, 激光重熔处理使得TBC的抛物线氧化速率下降了9.00%。这说明激光重熔YSZ陶瓷层表面是提高TBC抗高温氧化性能的有效途径。

3 结论

1) AS-TBC与LR-TBC的TGO厚度及单位面积氧化增重结果均随着氧化时间而呈现增长趋势。但是经过100 h的高温氧化, TGO在LR-TBC中始终保持单一 Al_2O_3 层, 而在AS-TBC中则呈现上层为混合氧化物、下层为 Al_2O_3 的双层结构。LR-TBC的抛物线氧化速率 K_p ($5.46 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$)相比AS-TBC($6.00 \times 10^{-2} \text{ mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$)下降9.00%。

2) 在激光重熔的作用下, LR-TBC陶瓷层孔隙率与氧化前后的表面粗糙度都更低, 同时在重熔区域产生了网状裂纹与垂直裂纹。在氧化前期, 因为这些裂纹为氧气的渗透提供了直接的通道, 所以LR-TBC氧化前10 h的TGO厚度与单位面积氧化增重都明显比AS-TBC的高。但是随着氧化时间的延长, LR-TBC的裂纹逐渐缩小甚至闭合, 显著减少

了氧气的渗透通道, 且更低的陶瓷层孔隙率与表面粗糙度都有利于降低氧化速率。而与之相反, 由于原有喷涂表面氧化反应严重, 导致AS-TBC陶瓷层表面粗糙度增大, 且层状结构愈发松散, 致使AS-TBC中氧气渗透通道随着氧化时间的延长而明显增多。最终当氧化至100 h结束时, LR-TBC的总体TGO厚度与单位面积氧化增重均小于AS-TBC。

3) 激光重熔能够为TBC陶瓷层提供较大的应变容限、较高的致密度与较小的表面粗糙度, 从而抑制氧气在涂层的渗透, 提升TBC的抗高温氧化性能。

REFERENCES

- [1] 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(9): 18-26.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9): 18-26.
- [2] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
- [3] ZHANG X F, NIU S P, DENG Z Q, et al. Preparation of Al_2O_3 nanowires on 7YSZ thermal barrier coatings against CMAS corrosion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(11): 2362-2370.
- [4] 唐春华, 李广荣, 刘梅军, 等. 等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层高温烧结的硬化行为[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 119-126.
TANG Chun-hua, LI Guang-rong, LIU Mei-jun, et al. Sintering-stiffening behavior of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings during high temperature exposure[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(2): 119-126.
- [5] 陶诗倩, 李伟, 杨加胜, 等. 等离子体喷涂厚热障涂层的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1195-1205.
TAO Shi-qian, LI Wei, YANG Jia-sheng, et al. Research progress on plasma sprayed thick thermal barrier coatings[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2021, 49(6): 1195-1205.
- [6] LIANG P P, DONG S J, ZENG J Y, et al. $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics as potential top-coat materials for thermal/environmental barrier coatings[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22432-22436.
- [7] CHENG B, YANG G J, ZHANG Q, et al. Gradient thermal

- cyclic behaviour of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ DCL-TBCs with equivalent thermal insulation performance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1888–1896.
- [8] WEI Q, YIN Z Y, LI H. Oxidation control in plasma spraying NiCrCoAlY coating[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(12): 5094–5099.
- [9] HABIBI M H, WANG L, GUO S M. Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{YSZ}$ composite thermal barrier coatings in $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ at 1050 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(8): 1635–1642.
- [10] DAROONPARVAR M, YAJID M A M, YUSOF N M, et al. Evaluation of normal and nanolayer composite thermal barrier coatings in fused vanadate-sulfate salts at 1000 °C [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 2013(1): 790318.
- [11] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(5): 505–553.
- [12] WANG X, ZHEN Z, HUANG G H, et al. Thermal cycling of EB-PVD TBCs based on YSZ ceramic coat and diffusion aluminide bond coat[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 873: 159720.
- [13] VOUDAS N, MARATHONITI E, PANDIS P K, et al. Evaluation of LaAlO_3 as top coat material for thermal barrier coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(8): 1582–1592.
- [14] ZHANG X F, ZHOU K S, DONG S J, et al. Effect of Al-deposition on erosion resistance of plasma sprayed thermal barrier coating[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(8): 2587–2593.
- [15] DENG W, AN Y L, HOU G L, et al. Effect of substrate preheating treatment on the microstructure and ultrasonic cavitation erosion behavior of plasma-sprayed YSZ coatings[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 46: 1–9.
- [16] 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.
- [17] AN G S, LI W S, FENG L, et al. Isothermal oxidation and TGO growth behaviors of YAG/YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 24320–24330.
- [18] FOX A C, CLYNE T W. Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(2/3): 311–321.
- [19] 晋小超, 侯成, 吉新阔, 等. 热障涂层系统损伤与断裂研究进展[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(11): 897–910.
- JIN Xiao-chao, HOU Cheng, JI Xin-kuo, et al. Advances in damage and fracture of thermal barrier coatings[J]. *Materials China*, 2020, 39(11): 897–910.
- [20] YI P, ZHU X Y, JIANG Y L, et al. Research of laser remelting on the thermal-mechanical behaviors and heat treatment of yttria-stabilized zirconia coatings[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(5): 2171–2181.
- [21] MORKS M F, BERNDT C C, DURANDET Y, et al. Microscopic observation of laser glazed yttria-stabilized zirconia coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(21): 6213–6218.
- [22] PAKSERESHT A H, KIMIAYI A, ALIZADEH M, et al. Microstructural study and hot corrosion behavior of bimodal thermal barrier coatings under laser heat treatment[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 19217–19227.
- [23] FENG Y, DONG T S, LI G L, et al. The roles of stress in the thermal shock failure of YSZ TBCs before and after laser remelting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154417.
- [24] GHASERMI R, SHOJA-RAZAVI R, MOZAFARINIA R, et al. Laser glazing of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9483–9490.
- [25] BATRAEV I S, ULIANITSKY V Y, DUDINA D V. Detonation spraying of copper: Theoretical analysis and experimental studies[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(11): 11346–11350.
- [26] 李秀燕, 潘俊德. 金属基陶瓷涂层的制备和应用[J]. *国外金属热处理*, 2000, 21(5): 43–46.
- LI Xiu-yan, PAN Jun-de. Preparation and application of metal-based ceramic coating[J]. *Heat Treatment of Metals Abroad*, 2000, 21(5): 43–46.
- [27] BAHAMIRIAN M, HADAVI S M M, FARVIZI M, et al. Thermal durability of YSZ/nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBC undergoing thermal cycling[J]. *Oxidation of Metals*, 2019, 92(5/6): 401–421.
- [28] 凌锡祥, 王玉璋, 王星, 等. 层状热障涂层孔隙微结构对其隔热性能影响的数值研究[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 408–414.
- LING Xi-xiang, WANG Yu-zhang, WANG Xing, et al.

- Numerical study of effect of pore microstructure of layered thermal barrier coatings on thermal insulation performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 408–414.
- [29] FENG Y, DONG T S, LI G L, et al. High temperature oxidation resistance and TGO growth mechanism of laser remelted thermal barrier coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154266.
- [30] ZHANG P P, ZHANG X F, LI F H, et al. Hot corrosion behavior of YSZ thermal barrier coatings modified by laser remelting and Al deposition[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28(6): 1225–1238.
- [31] 李文生, 张义, 安国升, 等. YAG/8YSZ双陶瓷热障涂层等温氧化性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(12): 3961–3968.
- LI Wen-sheng, ZHANG Yi, AN Guo-sheng, et al. Isothermal oxidation properties of YAG/8YSZ double ceramic thermal barrier coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(12): 3961–3968.
- [32] 李文生, 杨乐馨, 安国升, 等. LZO对热障涂层中粘结层氧化的抑制行为研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(11): 3527–3534.
- LI Wen-sheng, YANG Le-xin, AN Guo-sheng, et al. Inhibition behavior of LZO on the oxidation of bond-coat in thermal barrier coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(11): 3527–3534.
- [33] CAI J, YAO Y M, GAO C Z, et al. Comparison of microstructure and oxidation behavior of NiCoCrAlYSi laser cladding coating before and after high-current pulsed electron beam modification[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160651.
- [34] 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.
- [35] JIANG P, YANG L Y, SUN Y L, et al. Nondestructive measurements of residual stress in air plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(3): 1455–1464.
- [36] 刘跃专. 氧化对热障涂层微观力学性能和界面微结构的影响[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- LIU Yue-zhuan. Effects of oxidation on micromechanical properties and interfacial microstructures of thermal barrier coatings[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [37] SHI J Q, ZHANG T B, SUN B, 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.
- [38] LIU Y Z, HU X B. Segregation and microstructural evolution at interfaces of atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings during thermal cycling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153026.
- [39] LUO L R, SHAN X, ZOU Z H, et al. A high performance NiCoCrAlY bond coat manufactured using laser powder deposition[J]. *Corrosion Science*, 2017, 126: 356–365.
- [40] GUO L, XIN H, ZHANG Z, et al. Microstructure modification of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings by laser glazing and the effects on the hot corrosion resistance[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(2): 232–242.
- [41] LIU Y Z, ZHENG S J, ZHU Y L, et al. Microstructural evolution at interfaces of thermal barrier coatings during isothermal oxidation[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(7): 1765–1774.
- [42] HU Y, CAI C Y, WANG Y G, et al. YSZ/NiCrAlY interface oxidation of APS thermal barrier coatings[J]. *Corrosion Science*, 2018, 142: 22–30.
- [43] STRINGER J. Stress generation and relief in growing oxide films[J]. *Corrosion Science*, 1970, 10(7): 513–543.
- [44] 余春堂. 热障涂层体系金属粘接层界面失效及改性机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- YU Chun-tang. Research on BC/TC interfacial failure and modification mechanism of metallic bond coat for thermal barrier coatings[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [45] DAROONPARVAR M, YAJID M, KAY C M, et al. Effects of Al_2O_3 diffusion barrier layer (including Y-containing small oxide precipitates) and nanostructured YSZ top coat on the oxidation behavior of HVOF NiCoCrAlTaY/APS YSZ coatings at 1100 °C[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 13–34.

TGO growth behaviors and high-temperature oxidation resistance mechanism of thermal barrier coating after laser remelting

AN Guo-sheng^{1,2}, LI Wen-sheng^{1,2}, FENG Li^{1,2}, CHENG Bo^{1,2}, LI Zi-yu², ZHOU Lan³, WANG Zhi-ping²

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metal,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. School of Mechatronics Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Laser remelting is an effective way to improve ceramic coating compactness of thermal barrier coatings (TBC) and further decrease the channels of oxygen permeation. In this study, the TBC ceramic coating surface was modified by laser remelting, then isothermal oxidation tests were performed at 1100 °C to investigate the influence law of remelted layer on thermally grown oxide (TGO) of TBC, and clarify the mechanism of laser remelting on improving the TBC high-temperature oxidation resistance. The results show that TGO thickness and oxidation mass gain of the as-sprayed TBC (AS-TBC) and the laser remelted TBC (LR-TBC) increase with increasing isothermal oxidation time. The remelted layer eliminates part of sprayed defects, decreases the surface roughness of ceramic coating, and reduces the contact area between oxygen and TBC. The laser remelted ceramic coating with high compactness is beneficial to splats healing, and the cracks in the remelted layer improve the strain tolerance of the LR-TBC by narrowing and even healing. Thus, the permeated behaviors of oxygen through splats and cracks to bond coating are inhibited in the LR-TBC, and the TGO growth is postponed at the middle and final oxidation steps. That is contributed to TGO structure of the LR-TBC that keeps the single Al₂O₃ layer until the end of test. Ultimately, the parabolic oxidation rate (K_p) of the LR-TBC is decreased by 9.00% compared with that of the AS-TBC.

Key words: laser remelting; thermal barrier coating; thermally grown oxide; high-temperature oxidation

Foundation item: Project(2016YFE0111400) supported by the International Science and Technology Cooperation Projects of National Key R&D Programs, China; Project(2017DO1003) supported by the Science and Technology International Cooperation Demonstrative Base of Metal Surface Engineering along the Silk Road, China; Projects(51901093, 52075234) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-09-26; **Accepted date:** 2021-11-09

Corresponding author: LI Wen-sheng; Tel: +86-931-2976706; E-mail: liws@lut.edu.cn

(编辑 刘锦伟)