

混合氧化物对等离子喷涂热障涂层热循环寿命的影响^{*}

董 会, 杨冠军, 雒晓涛, 李长久

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用梯度热循环试验与理论模型相结合的方式研究了混合氧化物对热障涂层寿命的影响。喷涂态热障涂层系统由 Inconel 738 基体、冷喷涂沉积的 NiCoCrAlTaY 粘结层(BC)及大气等离子喷涂制备的 $ZrO_2 + Y_2O_3$ (8%) 陶瓷层组成。在 1 150 ℃ 空气气氛条件下, 经过保温 20 h 制备了含有混合氧化物的涂层。每个热循环包括 70 s 的加热, 50 s 的保温及 120 s 的压缩空气冷却。陶瓷层表面最高温度为 1 150 ℃, 此时 250 μm 厚的陶瓷层隔热 150 ℃。结果表明: 涂层中存在混合氧化物时, 其寿命显著降低, 且涂层寿命降低程度与混合氧化物和 $\alpha-Al_2O_3$ 生长诱发的 YSZ 应变变量, 以及混合氧化物的覆盖率有关。与 $\alpha-Al_2O_3$ 相比, 较高生长速率的混合氧化物易诱发 YSZ 产生较高的应变, 过早地诱发涂层未结合界面扩展、合并, 进而导致涂层快速失效。

关键词: 热障涂层(TBC); 混合氧化物; 热生长氧化物(TGO); 梯度热震

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)01-0021-08

Effects of Mixed Oxides on Thermal Cyclic Lifetime of Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings

DONG Hui, YANG Guan-jun, LUO Xiao-tao, LI Chang-jiu

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: The influence of mixed oxides on durability of atmospheric plasma-sprayed (APS) thermal barrier coatings (TBCs) in gradient thermal cycling test was quantitatively examined through equivalent thermally grown oxide(TGO) thickness. The TBC system consisted of Inconel 738 substrate, cold-sprayed NiCoCrAlTaY bond coat (BC) and APS 8% yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic topcoat. Mixed oxides were fabricated by high temperature oxidation of TBC samples at 1 150 ℃ for 20 h in air atmosphere. Each thermal cycle consisted of a 70 s heating, a hold of 50 s followed by 120 s cooling by compressed air. The peak temperature of YSZ surface was 1 150 ℃ with 150 ℃ temperature gradient across 250 μm thick YSZ during the gradient thermal cycling test. The results show that the thermal cyclic lifetime of TBCs significantly reduces when mixed oxides form in TBCs, and the reduced trend of lifetime is related to YSZ strain caused by mixed oxides and $\alpha-Al_2O_3$ and coverage of mixed oxides. Compared with $\alpha-Al_2O_3$, mixed oxides prematurely induce propagation and coalescence of the non-bonded interfaces between YSZ lamella because of the higher strain in YSZ caused by higher growth rate, which induce the premature failure of TBCs.

Keywords: thermal barrier coating (TBC); mixed oxides; thermally grown oxide (TGO); gradient thermal shock

收稿日期: 2014-10-14; 修回日期: 2015-01-07; 基金项目: * 国家重点基础研究计划(973 计划)(2012CB625100)

通讯作者: 李长久(1962—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 热喷涂、表面改性与成形、热障涂层等; Tel: (029) 8266 0970; E-mail: licj@mail.xjtu.edu.cn

网络出版日期: 2015-01-09 15:37; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.3969/j.issn.1007-9289.2015.01.001.html>

引文格式: 董会, 杨冠军, 雒晓涛, 等. 混合氧化物对等离子喷涂热障涂层热循环寿命的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 21-28.
Dong H, Yang G J, Luo X T, et al. Effects of mixed oxides on thermal cyclic lifetime of plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 21-28.

0 引言

等离子喷涂热障涂层系统由四层结构组成^[1-3]:基体、粘结层(BC)、陶瓷隔热层及热生长氧化物(TGO)。基体通常选用镍基或钴基合金,粘结层由 MCrAlY 高温合金粉末沉积,陶瓷隔热层典型成分为氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)。

在高温运行中,粘结层表面将氧化形成随运行时间不断增厚的氧化膜(TGO)^[4]。TGO 主要包含两种典型氧化物: α - Al_2O_3 及混合氧化物,其生长是影响涂层寿命的最重要因素之一。由于 α - Al_2O_3 具有高的化学和热稳定性,并且氧离子及金属离子通过 α - Al_2O_3 的扩散速率较低,因此, α - Al_2O_3 对粘结层后续氧化起到明显的延缓作用^[4-5]。混合氧化物主要包含 NiO、 Cr_2O_3 及尖晶石类氧化物($(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al}_2)_2\text{O}_4$)^[6-8]。与 α - Al_2O_3 相比,混合氧化物不仅对粘结层没有保护作用,而且由于具有疏松结构及生长速率高的特点,混合氧化物更易引起涂层开裂^[9]。NiO 生长速率显著高于 α - Al_2O_3 ^[10],诱发涂层应力快速升高。尖晶石类氧化物的高生长速率及区域性生长特性^[11]在影响 YSZ/BC 界面结构平衡性的同时,还能在涂层界面诱发巨大的应力,导致涂层界面过早开裂^[9]。因此,与均匀、连续的 α - Al_2O_3 相比,混合氧化物对热障涂层寿命的影响更为显著。

目前已有相关报道指出混合氧化物对涂层寿命存在显著影响^[1,9,12],并初步探明了涂层失效后界面混合氧化物覆盖率与涂层寿命的关系^[12]。为提高涂层使用的可靠性,需要明确失效前混合氧化物含量对涂层后续寿命的作用,但是截止到目前,尚未有这方面的研究报道。为研究混合氧化物对涂层寿命的影响、提高涂层使用安全性,文中采用恒温氧化制备了含有混合氧化物的热障涂层,并利用梯度热循环试验对涂层进行寿命表征,通过对比混合氧化物与 α - Al_2O_3 诱发的 YSZ 应变量,并结合混合氧化物覆盖率,表征了混合氧化物对热障涂层寿命的影响。同时,还研究了混合氧化物对涂层失效模式的影响。

1 材料及制备

1.1 材料及涂层沉积方法

采用西安交通大学自主研发的 CS-2000 冷喷涂系统在 Inconel 738 基体($\Phi 25.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)上

沉积了 $100 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$ 的粘结层。冷喷涂粉末采用球形 MCrAlTaY 粉末(Amdry 997),颗粒形貌如图 1(a)所示。冷喷涂中采用 He 作为加速气体,其它参数见表 1。采用等离子喷涂沉积厚度约 $250 \text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷隔热层,粉末采用空心、球形的 8%YSZ(Metco 204B-NS),颗粒形貌如图 1(b)所示。等离子喷涂参数如表 2 所示。

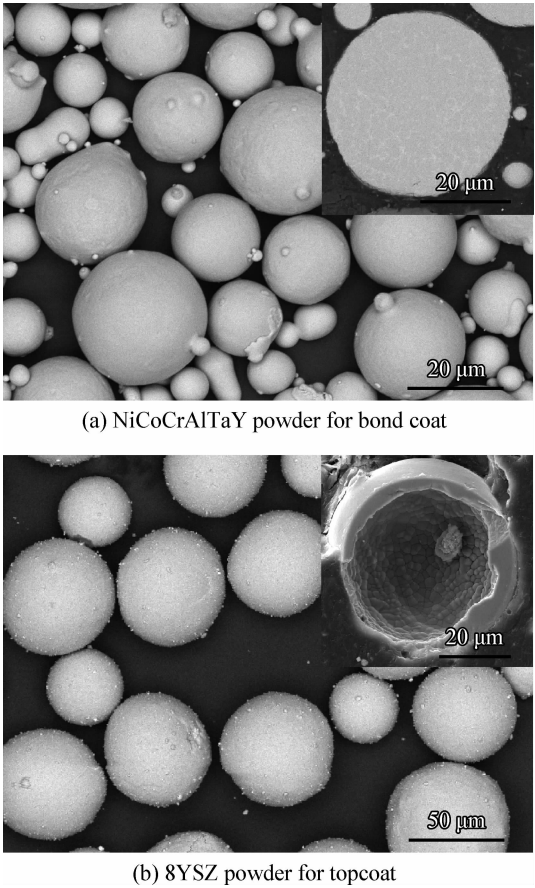


图1 喷涂粉末形貌

Fig. 1 Morphologies of sprayed powders: the insets in (a) and (b) exhibit the cross section feature of sprayed powders

表1 冷喷涂 NiCoCrAlTaY 粘结层的工艺参数

Table 1 Parameters of the cold sprayed NiCoCrAlTaY bond coating

Parameters	Value
Accelerating gas pressure/MPa	2.0
Powders carrier gas pressure/MPa	2.3
Accelerating gas temperature/℃	730±20
Standoff distance/mm	20
Gun traverse speed/(mm·s ⁻¹)	150

表 2 大气等离子喷涂 YSZ 的工艺参数

Table 2 Parameters of the atmospheric plasma-sprayed YSZ

Parameters	Value
Arc current/A	650
Arc voltage/V	60
Spray distance/mm	80
Primary plasma gas, Ar/(L·min ⁻¹)	60
Secondary plasma gas, H ₂ //(L·min ⁻¹)	4.0

1.2 TGO 制备

混合氧化物的制备通过气体保护热处理及恒温氧化两步实现。气体保护热处理在氩气(O₂ 体积分数<10⁻⁵)气氛中进行,Ar 处理过程中试样随炉升温到 1 000 ℃,保温 4 h,然后升温至 1 080 ℃,再保温 4 h,最后试样随炉冷却至室温。处理后在粘结层与 YSZ 界面处形成了分布均匀的平均厚度约 1.3 μm 的 α-Al₂O₃^[13]。为了获得含有混合氧化物的热障涂层,对该试样在 1 150 ℃进行了 20 h 的恒温氧化。为避免切割或磨抛过程中损伤涂层及 TGO,金相制样前,先采用真空浸渗固定涂层组织。

1.3 梯度热循环试验

热循环试验采用西安交通大学自主研发的梯度热循环试验机完成。采用氧气-丙烷火焰对 YSZ 表面加热。YSZ 表面温度采用波长为 8~12 μm 的红外测温仪(AR892A, SMART SENSOR)测定,发射率标定为 0.95。基体温度采用波长为 1.6 μm 红外测温仪(312ML3U, RAY-TEK)测定,发射率标定为 0.91。单次循环过程中基体和 YSZ 表面温度变化如图 2 所示。单次热循环包括 2 min 加热和 2 min 冷却。经历 70 s 加热后 YSZ 表面温度约为 1 150 ℃(此时基体温度约为 935 ℃),保温 50 s,随后经 120 s 空气冷

却至约 100 ℃。YSZ 表面温度为 1 150 ℃时,YSZ/BC 界面温度约为 1 000 ℃,即厚度为 250 μm 的 YSZ 层隔热约 150 ℃。

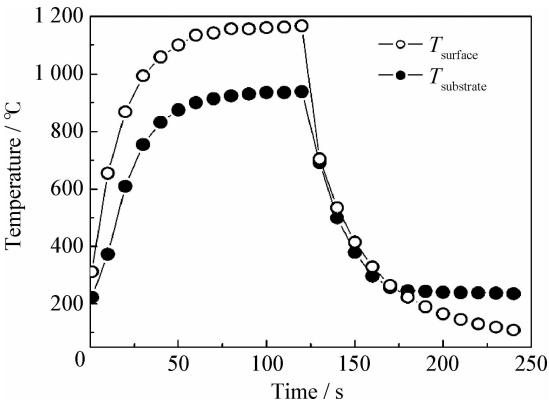


图 2 单次热循环基体及 YSZ 温度曲线

Fig. 2 Temperature curves of the substrate and YSZ surface during each thermal cycling test

1.4 涂层组织结构分析

文中采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对预处理后 TGO 厚度、形貌、成分及失效涂层结构进行表征。

2 结果及讨论

2.1 TGO 特征分析

图 3(a)为氩气预处理后,冷喷涂粘结层的表面形貌。粘结层表面粗糙,部分区域保留了喷涂粒子的球形形貌。从图 3(a)似乎可以推断粘结层表面附着有一定量的结合相对较弱的球形粒子。但是,已有试验经证实大部分球形粒子与粘结层基体结合较好^[14]。且在经历氩气预处理后,这些粒子能够与基体形成冶金结合。放大观察显示 TGO 主要包含等轴 α-Al₂O₃,如图 3(b)所示。涂层断面形貌显示,氩气预处理形成的 α-Al₂O₃具有均匀、连续的特征,如图 3(c)所示。

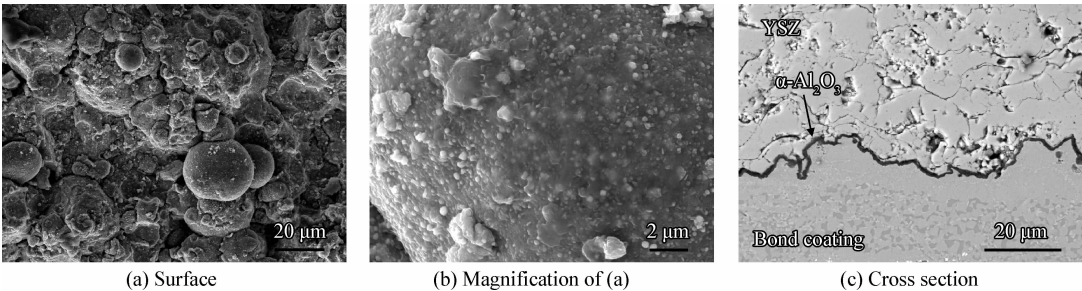


图 3 氩气预处理后 TGO 表面及断面形貌

Fig. 3 Surface morphologies and cross section microstructure of the TGO after Ar gas pretreatment

经历 1 150 ℃ 高温氧化后, 氩气预处理形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长增厚, 仍具有均匀、连续的特征, 如图 4 所示。同时在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方有混合氧化物形成, 其成分如图 5 所示。结果表明混合氧化物呈近似球形存在, 这表明在高温状态下, 短时间内形成混合氧化物的主要机制与粘结层表面弱结合粒子有关。氧化前期, 弱结合粒子的外表面氧化, 优先形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 与此同时, 粒子内部 Al 元素扩散至粒子外表面。随着氧化时间延长, 粒子内部 Al 元素耗尽。在随后的氧化过程中, 由于 Al 元素的耗尽, 其它元素, 如 Cr、Ni、Co 等开始氧化, 并且已经形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 也会与这些元素反应形成混合氧化物^[15]。当粒子内部所有元素完全被氧化时, 弱结合粒子整体转变为混合氧化物, 如图 4 所示。

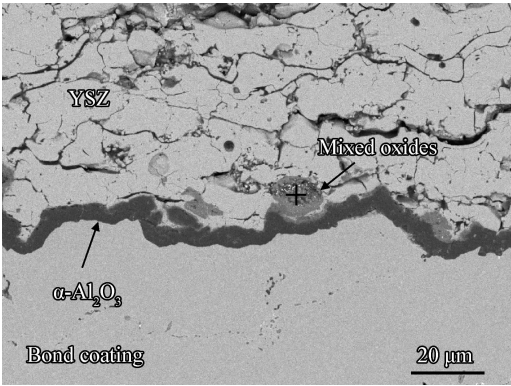


图 4 恒温氧化处理后 TGO 断面组织

Fig. 4 Cross section microstructure of the TGO after isothermal oxidation

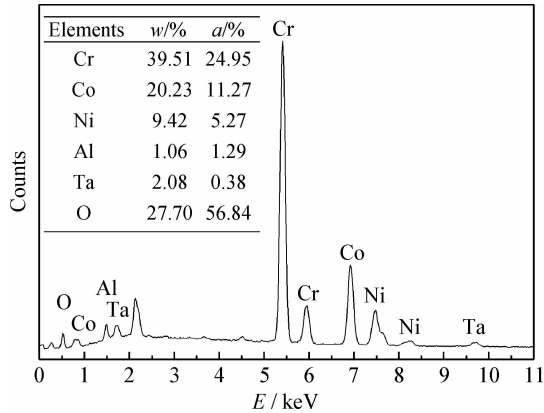


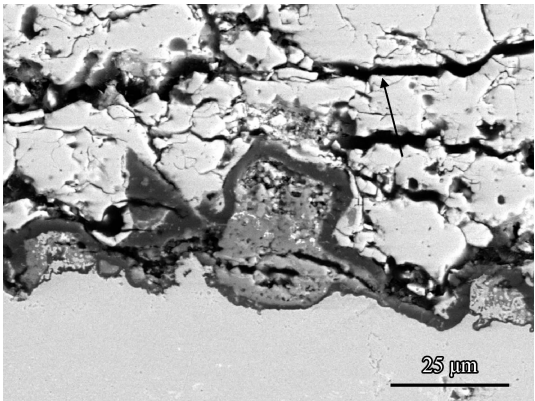
图 5 图 4 中灰色区域的能谱分析

Fig. 5 Energy spectra analysis of the gray contrast in Fig. 4

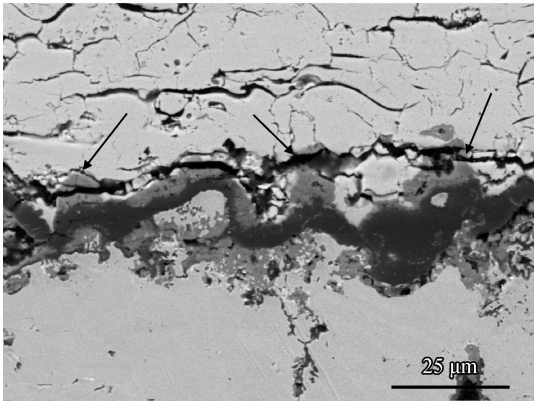
2.2 失效模式分析

图 6 所示为两种不同的 TGO 时涂层开裂位

置的观察结果。等离子喷涂 YSZ 层内部存在大量未结合界面, 这些未结合界面相当“预置裂纹”^[16-17]。因此, 涂层服役过程中, 失效裂纹的扩展主要是指这些“预置裂纹”的扩展。经过 1 080 ℃、20 h 的恒温氧化, 涂层中 TGO 主要为均匀、连续的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 且厚度约为 2.7 μm ^[13]。前期研究结果表明, 梯度热循环试验前, 涂层仅含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始厚度小于 5.0 μm 时, 裂纹主要沿着靠近 YSZ/BC 界面的 YSZ 内部未结合界面扩展^[13]。研究结果表明, 由于等离子喷涂热障涂层界面具有较大的粗糙度, 涂层热膨胀不匹配引起的应力在界面分解为垂直界面的应力及平行界面的应力^[4]。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长初期, YSZ 内部垂直界面的拉伸应力主要集中在波峰上方^[4,18]。同时, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长初期, YSZ 内部所受的最大平面压缩应力也分布在波峰上方, 因此, 当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度较薄时, 裂纹易沿着界面上方 YSZ 未结合界面扩展。当出现混合氧化物时, 失效裂纹与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方的混合氧化物有着



(a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



(b) Mixed oxides

图 6 TGO 类型引起的开裂模式

Fig. 6 Cracking path caused by different TGO

直接的关系,如图 6(b)所示。当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方出现混合氧化物后,由于混合氧化物具有区域性快速生长特点,与混合氧化物接触的 YSZ 承受的拉伸应力远大于其它区域的 YSZ 承受的应力。因此,涂层服役过程中,与混合氧化物接触的未结合界面优先扩展,形成裂纹。并且,随着混合氧化物的进一步生长,裂纹沿着未结合界面继续扩展。由于混合氧化物区域性生长特点,当涂层中出现混合氧化物时,YSZ/BC 界面存在大量的这种局部突出的混合氧化物“簇”。几乎所有的“簇”都会在 YSZ 涂层中产生尺寸不一的局部裂纹,当众多相邻氧化物“簇”产生的裂纹发生连接时,YSZ 发生脱离,如图 6(b)中箭头所示。

YSZ 脱落区域的表面形貌如图 7 所示。YSZ 脱落后,裂纹面的 YSZ 呈现平滑的形态(如图 7 箭头所示),这是喷涂态 YSZ 扁平粒子间未结合界面的典型特征。在背散射模式下,通常混合氧化物呈灰色对比度,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈黑色对比度。因此,通过图 7 可以初步判断裂纹表面氧化物为混合氧化物,YSZ 脱落区域表面元素分布如图 8 所示,元素含量如表 3 所示。结果表明裂纹

表面主要由 YSZ 和 TGO 构成,氧化物内部含有少量分布相对均匀的 Al 元素,不存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中明显的条带状分布。与图 7 结果相结合可知,Al 元素以混合氧化物的形式存在,不存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因此,TGO 主要为混合氧化物,这与图 6(b)所示涂层的开裂模式有关。综上所述,涂层失效裂纹扩展主要由区域性生长的混合氧化物诱发,且裂纹扩展主要沿着 YSZ 层间未结合界面。

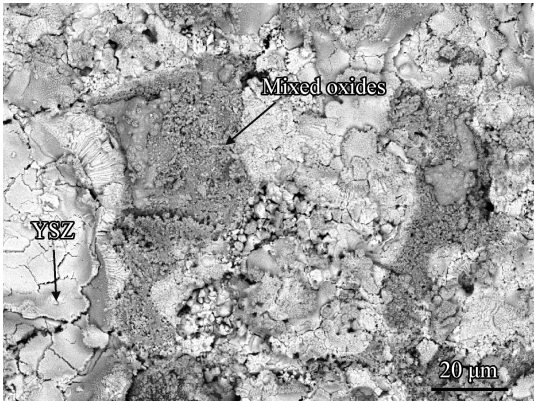


图 7 YSZ 脱落区域的表面形貌
Fig. 7 Surface morphology after YSZ spallation

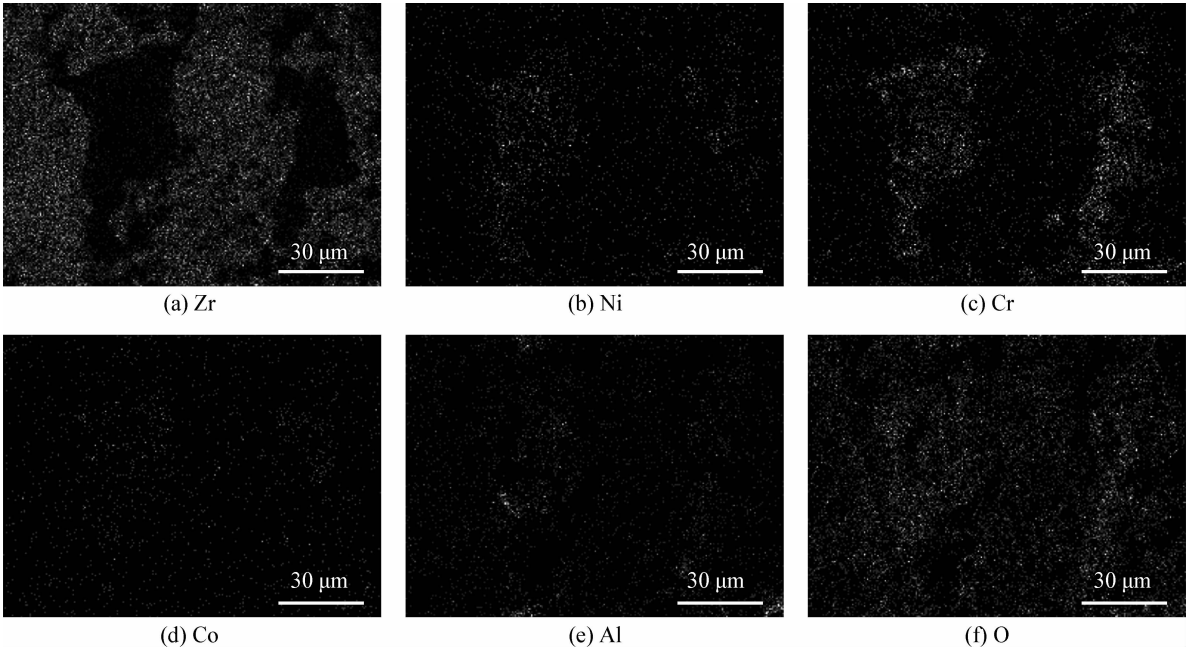


图 8 YSZ 脱落区域表面的元素分布
Fig. 8 Distribution of elements on YSZ spallation surface

2.3 混合氧化物对涂层热循环寿命的影响

相关研究报道指出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度对涂层寿命存在显著影响^[1,13]。初始 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度为 1.3 μm

时,涂层热循环寿命约为 10 000 次, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长至 3.0 μm 时,涂层热循环寿命减小至约 4 000 次^[13],其失效模式如图 6(a)所示。梯度热循环试

验结果表明混合氧化物出现后,涂层的热循环寿命分别为 1 841、1 483 及 801 次,平均寿命为 1 375 次。恒温氧化后,涂层 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度约为 $(3.0 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 。因此,混合氧化物对涂层寿命存在显著影响。前文研究结果表明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与混合氧化物共存时,失效机制由混合氧化物控制,而混合氧化物具有高生长速率及区域性生长的特点,这导致涂层的寿命降低明显。然而,由于具有区域性生长特性,不能直观描述混合氧化物对涂层寿命的影响。因此,文中以混合氧化物导致 YSZ 发生高应变为基础,研究混合氧化物对涂层寿命的影响。

表 3 图 8 中 YSZ 脱落区域表面元素及含量
Table 3 Elements and contents on YSZ spallation surface in Fig. 8

Elements	$w/\%$	$a/\%$
Zr	43.94	15.99
Ni	6.00	3.39
Cr	11.52	7.36
Co	1.79	1.01
Al	0.87	1.07
O	33.96	70.47
Y	1.92	0.72
Total	100.00	100.00

研究报道表明^[19] $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发的裂纹均匀分布于涂层内部,另外,当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 初始厚度小于 $5.0 \mu\text{m}$ 时,失效裂纹主要沿 YSZ/BC 界面附近的 YSZ 内部未结合界面扩展^[13],其开裂模式如图 6(a)所示,对应的示意图如图 9(a)所示。由于与混合氧化物接触的 YSZ 承受的拉伸应力远大于其它部位 YSZ 承受的应力。因此,涂层服役过程中,与混合氧化物接触的未结合界面优先扩展。单独混合氧化物“簇”诱发的裂纹形式如图 9(b)所示。在界面粗糙度的作用下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度增加诱发的热膨胀失配应变在 YSZ 内部产生的应变导致裂纹扩展^[1,4,20-21]。另一方面,混合氧化物快速生长诱发 YSZ 高应变,进而导致裂纹扩展。因此,文中通过对比上述二者对裂纹扩展的作用,研究混合氧化物对涂层寿命的影响。文中假设混合氧化物生长应变是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变

的 n 倍。可以推断混合氧化物诱发的 YSZ 应变是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发的 YSZ 有效应变的 n 倍。涂层失效模式表明,裂纹主要沿着 YSZ 层间未结合界面扩展。当涂层中出现混合氧化物时,区域性生长的混合氧化物可以直接诱发 YSZ 层间未结合界面扩展,进而形成裂纹。另外,由于 YSZ 具有较高的硬度,而裂纹形成后主要沿着 YSZ 层间未结合界面扩展,因此,开裂区域的 YSZ 发生变形的程度较小。所以,可以认为混合氧化物诱发的裂纹中心张开量(L_m)为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发裂纹张开量(L_a)的 n 倍。S. Ahmadian 与 E. H. Jordan^[22]统计了裂纹的长度与其张开量的关系,结果表明随中心张开量增加,裂纹长度呈正比增加 ($L/d \approx 50$)。因此,混合氧化物诱发的裂纹扩展速率(V_m)是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发裂纹扩展速率(V_a)的 n 倍。

由于区域性生长特性,混合氧化物分布存在偏聚特征,这导致其不能够完全覆盖涂层界面。尽管影响区域较大,但与完全覆盖的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比,混合氧化物仅能影响一定比率的区域。因此,需要修正上述系数。实际涂层中含有众多的混合氧化物“簇”,文中以周期性边界为前提,采用单位长度(W)内含有一个“簇”的模型分析混合氧化物的作用,如图 9(b)所示。假设涂层混合氧化物的覆盖率为 $C(2a/W)$,当 C 趋近于 1 时,混合氧化物诱发的裂纹数量接近于单纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的裂纹数量。因此,当 C 小于 1 时,单纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的裂纹数量是混合氧化物诱发裂纹数量的 $(1/C)$ 倍。以图 9 为例,当混合氧化物覆盖率为 25% 时,单位长度内仅产生一个裂纹,则 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发裂纹数量为 4 个。当裂纹合并时,涂层发生脱落,则单位长度(W)内, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 诱发涂层失效时间为 $(C \times W)/V_a$,混合氧化物诱发涂层失效时间为 $W/(n \times V_a)$ 。因此,仅含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的涂层寿命为混合氧化物涂层寿命的 $(n \times C)$ 倍。

混合氧化物形成于涂层内部,因此,当混合氧化物形成后,其最高的尺寸为 YSZ 的应变量。文中的统计结果显示,恒温氧化后,混合氧化物的平均高度约为 $7.3 \mu\text{m}$,因此,YSZ 产生 $7.3 \mu\text{m}$ 的应变量。由于粗糙界面的影响, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长产生的应变可以分解过平面应变及增厚应变。文献报道, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变介于 $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ 之间^[9,23]。文中取 2.5×10^{-3} ,与有限元模拟中选取的应变接近^[9]。因此,平面生长应变诱发

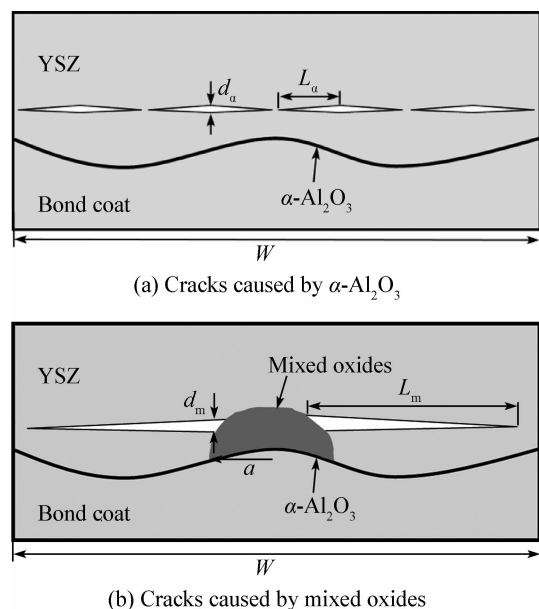


图 9 失效裂纹扩展示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of the crack propagation

的 YSZ 的应变变量可以利用 YSZ 的厚度乘以应变计算。文中 YSZ 厚度为 $250\ \mu\text{m}$ 。因此, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变诱发的 YSZ 的应变量为 $0.63\ \mu\text{m}$ 。文献报道指出^[23], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长产生的有效增厚应变有限, 约为平面应变的十分之一, 所以, 文中忽略增厚应变。因此, 混合氧化物诱发的 YSZ 的应变变量约为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 11.6 倍。研究报道指出, 相同服役条件下, 混合氧化物生长应变是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变的 10 倍以上, 甚至 30 倍^[9]。由于文中计算选取 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变为中间值, 仅能半定量的说明应变量的区别, 而文中在制备混合氧化物前, 预先制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这对后续混合氧化物的生成速率有明显降低作用。因此, 文中选取 10 倍作为理论计算系数。为了与模型中覆盖率定义一致, 选取恒温氧化后涂层的断面统计混合氧化物覆盖率, 并且, 由于涂层失效主要与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方混合氧化物有关, 因此, 文中仅统计 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方混合氧化物的覆盖率。统计结果显示, 恒温氧化后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方混合氧化物的平均覆盖率约为 24.6%。因此, 混合氧化物导致涂层寿命降低了约 2.5 倍。当涂层仅含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚度为 $3.0\ \mu\text{m}$ 时, 涂层热循环寿命约为 4 000 次, 则在文中的条件下, 涂层理论计算寿命约为 1 600 次。与试验过程中涂层的平均寿命(1 375 次)相比, 基本相当。实验室前期结果显示混合氧化物对涂层寿

命存在显著影响^[12]。文中利用前期试验结果验证本次理论计算的准确性。对于涂层未经历 Ar 处理而直接在空气中高温氧化的试样, 混合氧化物的生长应变将远高于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 平面生长应变, 因此, 为提高验证的有效性, 仅选取与文中具有类似热处理工艺(经历 Ar 预处理)的涂层进行验证。由于混合氧化物覆盖率统计方式不同, 文中将前期统计结果转变为本次统计方式的结果。结果表明当涂层测试寿命分别为 168 次及 84 次时, 对应的混合氧化物覆盖约为 0.12 及 0.19。采用本次的统计方式时, 覆盖率约为 0.35 和 0.44。涂层中仅含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 涂层寿命约为 434 次。因此, 对应于覆盖率约为 0.35 和 0.44 的涂层寿命分别为 124 次和 98 次, 与测试寿命相当。因此, 对于 Ar 预处理后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上方生成混合氧化物的涂层, 混合氧化物对涂层寿命的影响可以通过系数($10\times C$)进行表征。

3 结 论

(1) 出现混合氧化物后, 涂层失效机制由 TGO 厚度控制转变为由混合氧化物控制: 区域性生长的混合氧化物“簇”可以直接诱发 YSZ 层间未结合界面扩展, 进而形成裂纹。当众多相邻氧化物“簇”产生的裂纹发生连接时, YSZ 发生脱离。

(2) 混合氧化物能够显著降低涂层寿命。与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比, 混合氧化物的高生长速率能够诱发 YSZ 高应变率, 这会显著降低涂层寿命。同时, 混合氧化物覆盖率也显著影响涂层寿命, 即覆盖率越高, 涂层寿命越低。

参考文献

- [1] Rabiei A, Evans A G. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(15): 3963-76.
- [2] Cheruvu N S, Chan K S, Viswanathan R. Evaluation, degradation and life assessment of coatings for land based combustion turbines [J]. *Energy Materials*, 2006, 1(1): 33-47.
- [3] Gleeson B. Thermal barrier coatings for aeroengine applications [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2006, 22(2): 375-383.
- [4] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296: 280-284.
- [5] Prescott R, Graham M J. The formation of aluminum ox-

- ide scales on high-temperature alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 1992, 38(3/4): 233-254.
- [6] Ogawa K, Ito K, Shoji T, et al. Effects of Ce and Si additions to CoNiCrAlY bond coat materials on oxidation behavior and crack propagation of thermal barrier coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(4): 640-651.
- [7] Poza P, Gómez-García J, Múnez C J. TEM analysis of the microstructure of thermal barrier coatings after isothermal oxidation [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(20): 7197-206.
- [8] Daroonparvar M, Hussain M S, Yajid M A M. The role of formation of continuous thermally grown oxide layer on the nanostructured NiCrAlY bond coat during thermal exposure in air [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 287-297.
- [9] Xu R, Fan X L, Zhang W X, et al. Interfacial fracture mechanism associated with mixed oxides growth in thermal barrier coating system [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 253: 139-147.
- [10] Maier R D, Scheuermann C M, Andrews C W. Degradation of a two-layer thermal barrier coating under thermal cycling [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1981, 60(5): 555-561.
- [11] Ali M S, Song S H, Xiao P. Degradation of thermal barrier coatings due to thermal cycling up to 1150 °C [J]. *Journal of Material Science*, 2002, 37(10): 2097-102.
- [12] Li Y, Li C J, Zhang Q, et al. Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1): 168-77.
- [13] Dong H, Yang G J, Li C X, et al. Effect of TGO thickness on thermal cyclic lifetime and failure mode of plasma-sprayed TBS [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(4): 1226-32.
- [14] Li Y, Li C J, Zhang Q, et al. Effect of chemical compositions and surface morphologies of MCrAlY coating on its isothermal oxidation behavior [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1/2): 121-131.
- [15] Yang G J, Xiang X D, Xing L K, et al. Isothermal oxidation behavior of NiCoCrAlTaY coating deposited by high velocity air-fuel spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(3/4): 391-399.
- [16] Chen W R, Wu X, Marple B R, et al. TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coat [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2677-83.
- [17] Chen W R, Wu X, Marple B R, et al. Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(16): 3787-96.
- [18] Seo D, Ogawa K, Nakao Y, et al. Influence of high-temperature creep stress on growth of thermally grown oxides in thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(14): 1979-83.
- [19] Li C J, Li Y, Yang G J, et al. Evolution of lamellar interface cracks during isothermal cyclic test of plasma-sprayed 8YSZ coating with a columnar-structured YSZ interlayer [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(8): 1374-82.
- [20] Vaßen R, Kerkhoff G, Stöver D. Development of a micro-mechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 303(1/2): 100-109.
- [21] Miller R A. Oxidation-based model for thermal barrier coating life [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(8): 517-521.
- [22] Ahmadian S, Jordan E H. Explanation of the effect of rapid cycling on oxidation, rumpling, microcracking and lifetime of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 244: 109-116.
- [23] Karlsson A M, Evans A G. A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier coatings [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(10): 1793-804.

(责任编辑: 陈茜)