

引用格式: 李超, 程玉贤, 黎红英, 等. Al含量对HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ热障涂层热循环行为的影响[J]. 航空材料学报, 2026, 46(3): 87-96.

LI Chao, CHENG Yuxian, LI Hongying, et al. Influence of Al content on thermal cycling behavior of HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(3): 87-96.

Al含量对HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ热障涂层热循环行为的影响

李超¹, 程玉贤², 黎红英^{3,4}, 王璐⁵, 陈卫杰^{5*}

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司技术中心, 沈阳 110043; 3. 西北工业大学动力与能源学院, 西安 710129; 4. 中国航发航空科技股份有限公司, 成都 610500; 5. 辽宁材料实验室燃氢防护技术研究所, 沈阳 110167)

摘要: NiCrAlY是燃气轮机热障涂层经常采用的金属黏结层材料, 本工作研究用于制造燃气轮机两种Al含量的NiCrAlY粉末对HVOF-NiCrAlY+APS-纳米结构YSZ(nanostructured YSZ, nYSZ)热障涂层在室温和1150℃之间热循环行为的影响。结果表明, HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y表面Al₂O₃-TGO的生长速率低于HVOF-Ni22Cr10Al1Y。与微米结构YSZ(microstructured YSZ, mYSZ)/mYSZ界面相同, nYSZ/mYSZ界面也可成为裂纹源, 导致在nYSZ层中形成局部裂纹网络。两种HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ热障涂层的失效方式与传统APS/HVOF-MCrAlY(M=Ni和Co)+APS-mYSZ相同, 主要由于靠近HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ界面nYSZ层裂纹扩展与合并, Ni25Cr5Al0.5Y+nYSZ热循环寿命比Ni22Cr10Al1Y+nYSZ略高。同时, 提高APS-YSZ层中YSZ/YSZ界面结合力, 避免YSZ/YSZ界面和APS-YSZ外表面开裂, 可以有效提高HVOF-MCrAlY+APS-YSZ热障涂层热循环寿命。

关键词: 燃气轮机; 热障涂层; HVOF-NiCrAlY; Al含量; APS-nYSZ; 热循环行为

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000045

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000045

中图分类号: TB37; V259

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)03-0087-10

Influence of Al content on thermal cycling behavior of HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ thermal barrier coatings

LI Chao¹, CHENG Yuxian², LI Hongying^{3,4}, WANG Lu⁵, CHEN Weijie^{5*}

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. R & D Center, AECC Shenyang Liming Aero-Engine Co., Ltd., Shenyang 110043, China; 3. School of Power and Energy, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 4. AECC Aero Science and Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China; 5. Institute of Coating Technology for Hydrogen Gas Turbines, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110167, China)

Abstract: NiCrAlY is a commonly used metallic bond coat material for thermal barrier coating in gas turbines. This study investigates the effect of two NiCrAlY powders with different aluminum contents for gas turbine fabrication on the thermal cycling behavior of HVOF-NiCrAlY+APS-nanostructured YSZ (nYSZ) thermal barrier coatings (TBCs) within the temperature range from room temperature to 1150 °C. The results show that the growth rate of the Al₂O₃ thermally grown oxide (TGO) on the surface of HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y is lower than that of HVOF-Ni22Cr10Al1Y. Similar to the microstructured YSZ (mYSZ)/mYSZ interface, the nYSZ/mYSZ interface can also act as a crack initiation site, leading to the formation of a local crack network in the nYSZ layer. The failure mechanism of two HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs is consistent with that of the traditional APS/HVOF-MCrAlY (M=Ni and Co)+APS-mYSZ system, which is mainly attributed to the propagation and coalescence of cracks in the nYSZ layer

adjacent to the HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ interface. The thermal cycling lifetime of the Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ coating is slightly longer than that of the Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ coating. Meanwhile, it can effectively improve the thermal cycling life of HVOF-MCrAlY+APS-YSZ TBCs to increase the bonding strength of the YSZ/YSZ interface in the APS-YSZ layer and avoid cracking at the YSZ/YSZ interface and the outer surface of the APS-YSZ.

Key words: gas turbine; thermal barrier coating; HVOF-NiCrAlY; Al content; APS-nYSZ; thermal cycling behavior

采用大气等离子喷涂 (atmospheric plasma spraying, APS) 和超音速火焰喷涂 (high-velocity oxygen-fuel, HVOF) 技术制备的 APS/HVOF-MCrAlY ($M=Ni$ 和 Co) + APS-YSZ (8% (质量分数, 下同) Y_2O_3 的 ZrO_2) 热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 常用于燃气轮机热端部件的表面, 使燃气轮机能够在更高温度下运行, 提高工作效率。其中, MCrAlY 层为 YSZ 层和高温合金基体之间提供黏着力, 并为高温合金基体提供氧化和热腐蚀防护^[1-7]。国际燃气轮机制造商 (original equipment manufacturer, OEM) 和维修商 (maintenance, repair, and overhaul, MRO) 常用的具有较好抗氧化和抗热腐蚀性能的 MCrAlY 粉末中 Al 含量通常高于 8%, 并向使用更高 Al 含量的 MCrAlY 趋势发展。在 MCrAlY 系列产品中, NiCrAlY 常被用于制造航空发动机燃烧室的内衬表面, 目前最常用的 NiCrAlY 粉末为含有 10%Al 的 Ni22Cr10Al1Y, 常见牌号有欧瑞康美科 (Oerlikon Metco, OM) 的 Amdry 962^[8]、普莱克斯 (Praxair) 的 NI-164/NI-211^[9]、赫格纳斯 (Höganäs) 的 Amperit 413^[10] 和粉末合金公司 (Powder Alloy Corporation, PAC) 的 9620^[11], 国产 Ni22Cr10Al1Y 粉末有矿冶科技集团的 KF-308 和中国科学院金属所的 TS-02A。Ni22Cr10Al1Y 的主要使用方为通用电气 (GE)、斯奈克玛 (Snecma) 和维修商。

另外两种 NiCrAlY 也可用作热障涂层的黏结层, 分别为含有 6%Al 的 Ni24.5Cr6Al0.4Y (常见牌号为 OM Amdry 963、Praxair NI-278、PAC 9630 和 IMR TS-02B/C) 和含有 11%Al 的 Ni31Cr11Al0.6Y (常见牌号为 OM Amdry 964、Praxair NI-246 和 PAC 9640), 这两种黏结层分别向罗斯罗伊斯 (Rolls-Royce) 和霍尼韦尔 (Honeywell) 提供使用, 但是,

采用这两种 NiCrAlY 作为黏结层的热障涂层高温行为的报道尚不多见。而且, 目前燃气轮机制造商的 APS-NiCrAlY 技术标准很多^[8]; 但 HVOF-NiCrAlY 技术标准少见。由于 Ni24.5Cr6Al0.4Y 中的 Al 含量非常低, 它的长期抗氧化能力显然不及 Ni22Cr10Al1Y。本工作通过分析采用不同 Al 含量 NiCrAlY 制备的 HVOF-NiCrAlY + APS-纳米结构 YSZ (nanostructured YSZ, nYSZ) 热障涂层的热循环行为, 探讨 NiCrAlY 中 Al 含量对热障涂层中热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO) 生长行为、裂纹扩展行为以及热循环寿命的影响。

1 实验材料与方法

本研究使用的热障涂层试样具有一层传统的 NiCrAlY 黏结层和一层纳米结构 YSZ 陶瓷层。NiCrAlY 层厚度为 50~100 μm , 采用的两种 NiCrAlY 粉末分别为欧瑞康美科公司生产的高 Al 含量 Ni22Cr10Al1Y 和中国科学院金属所生产的低 Al 含量 Ni25Cr5Al0.5Y, 其化学成分和颗粒尺寸见表 1。使用型号为 Tafa JP-5000 的 HVOF 喷枪将 NiCrAlY 粉末喷涂在直径 25 mm、厚度 5~6 mm 的 Hastelloy X 合金圆片表面, 使用型号为 F4 的 APS 喷枪在 HVOF-NiCrAlY 层表面喷涂厚度为 100~200 μm 的陶瓷层, 采用的陶瓷粉末为山东淄川照新化工有限公司制备的含有 8% Y_2O_3 的纳米结构 ZrO_2 。黏结层和陶瓷层均采用中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司的工艺参数制备, 随后在低于 2×10^{-3} Pa 和 1100 $^{\circ}C$ 的条件下进行 2 h 真空热处理 (vacuum heat treatment, VHT)。

表 1 NiCrAlY 粉末化学成分 (质量分数/%) 和颗粒尺寸
Table 1 Chemical composition (mass fraction/%) and particle size of NiCrAlY powders

Powder	Manufacturer and product	Chemical composition				Particle size/ μm
		Cr	Al	Y	Ni	
Ni22Cr10Al1Y	OM Amdry 9624	21.0-23.0	9.0-11.0	0.8-1.2	Bal.	11-37
Ni25Cr5Al0.5Y	IMR TS-02B	24.0-26.0	4.0-6.0	0.3-0.7	Bal.	20-45

在型号为 CM 1610BL 的快速升温底部加载热循环试验器中进行 1 h/1150 °C 热循环测试(furnace cycling test, FCT), 使用流量为 500 CFM 的冷却风扇。每个热循环包括 50 min 升温+保温和 10 min 风扇冷却, 其中室温至 1150 °C 的升温时间为 8~10 min, 每 1 h 热循环在 1150 °C 的实际保温(累计热暴露)时间为 40 min 左右。试样表面上方空气和试样内部黏结层下方的最大冷却速率分别高于 60 °C/s 和不低于 10 °C/s, 每次风扇冷却后试样温度降至 200 °C 以下。每经过 20 次热循环后检查 1 次试样的表面状况, 热循环寿命设定为涂层表面积脱落大于 20% 前的循环次数。

热循环测试的试样经过预定的循环次数后取出并冷镶嵌、解剖、再冷镶嵌, 然后进行机械抛光。使用型号为 EM-30PLUS 的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)结合型号为 AZtecOne 的能量色散谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析系统进行观察分析。每个试样拍摄 50~120 张 SEM 照片用以测量表面粗糙度、TGO 厚度、裂纹长度和 β -NiAl 相含量。由 Image J 软件测量的大于 10 张放大倍数为 200 的真空热处理态试样横截面扫描电镜照片中 HVOF-NiCrAlY/APS-YSZ 界面的粗糙度平均值, 作为 NiCrAlY 的表面粗糙度 R_a 。平均裂纹长度 a 定义为试样横截面上 APS-YSZ 表面形成的裂纹之外, 测量得到所有长度大于 100 μm 的裂纹中最长的 10 个裂纹长度的平均值。HVOF-NiCrAlY 中初始 β -NiAl 相含量为 Image J 软件根据真空热处理态试样横截面上扫描电镜背散射照片的衬度测定的高 Al 相的面积分数平均值。

由于 TGO 生长不均匀并且具有三维形貌, 涂层横截面并不一定完全垂直于 TGO, 观测到的 TGO 厚度通常大于实际厚度。因此, TGO 厚度 δ_{TGO} 定义为在样品横截面测量的近似平行段 TGO 总面积 A 与总长度 l 之比, 其中忽略出现概率极小的粗厚部分。为保证采样数量足够, 共测量 N 段近似平行的 TGO, 第 i 段 TGO 的平均厚度 $\delta_{\text{TGO}, i}$ 和 TGO 厚度计算公式分别见式(1)和式(2):

$$\delta_{\text{TGO}, i} = \frac{A_i}{l_i} \quad (1)$$

$$\delta_{\text{TGO}} = \frac{\sum A_i}{\sum l_i} \quad (2)$$

式中: A_i 和 l_i 分别为第 i 段 TGO 的面积和长度。为获得足够的采样数据和比较可靠的统计分析结果, 需尽可能满足式(3)和式(4):

$$\frac{\sum l_i}{\sum A_i / \sum l_i} > 1000 \quad (3)$$

$$\left| \frac{\sum A_i / \sum l_i - \frac{\sum (A_i / l_i)}{N}}{\sum A_i / \sum l_i} \right| < 5\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

真空热处理后的两种热障涂层都具有比较粗糙的 HVOF-NiCrAlY/APS-YSZ 界面(图 1), Ni22Cr10Al1Y 中含有少量 Al_2O_3 颗粒, 存在于半熔融状态的 NiCrAlY 颗粒界面。APS-YSZ 中含有低于 30% 的 nYSZ 区域(图 1(a)、(c)), 在微米结构 YSZ(microstructured YSZ, mYSZ)区域也存在少量孔隙和一些裂纹状的非连续体, 即 mYSZ/mYSZ 界面(图 1(d))。真空热处理后在 HVOF-NiCrAlY 表面形成一层接近连续的 Al_2O_3 -TGO 层(图 1(b)、(d)), Ni22Cr10Al1Y 和 Ni25Cr5Al0.5Y 表面 Al_2O_3 -TGO 平均厚度分别为 0.457 μm 和 0.465 μm , 两者非常接近。NiCrAlY 黏结层表面粗糙度(表 2)似乎与 NiCrAlY 粉末尺寸(表 1)变化趋势成正比, 但是差别并不显著。

10 次热循环后, TGO 层变厚, 它主要由 Al_2O_3 组成, 但生成少量块状 $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3 + \text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4 + \text{NiO}$ (chromia+spinel+nickel oxide, CSN) 混合氧化物(图 2)。SEM-EDS 半定量分析显示这些混合氧化物含有 10%~50% Ni 和 20%~60%(Al+Cr)。在两种热障涂层中, mYSZ/mYSZ 和 mYSZ/nYSZ 界面发生分离而在 APS-nYSZ 层中形成裂纹。100 次热循环后, 因 TGO 生长生成的裂纹和 APS-nYSZ 中的裂纹二者发生扩展与合并, 致使裂纹变长(图 3)。除近似平行于 NiCrAlY/nYSZ 界面的裂纹之外, 尚存在一些因 mYSZ/nYSZ 界面分离而形成的与 NiCrAlY/nYSZ 界面呈不同角度的裂纹, 从而形成一些局部裂纹网络(图 3(b))。在 Ni22Cr10Al1Y+nYSZ 整个横截面上观察到少于 20 个混合氧化物区, 在 Ni25Cr5Al0.5Y+nYSZ 整个横截面上则观察到多于 30 个混合氧化物区, 这是由于 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 中 Al 含量远低于 HVOF-Ni22Cr10Al1Y, 更易形成混合氧化物。在这些 CSN 混合氧化物中, NiO 均呈颗粒状(图 4 和图 5), $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 则比较疏松地混杂在一起, 难以分辨。这些少量混合氧化物的存在可能对热障涂层中裂纹扩展没有明显影响(图 3)。

与此同时, 在 TGO/Ni25Cr5Al0.5Y 界面形成

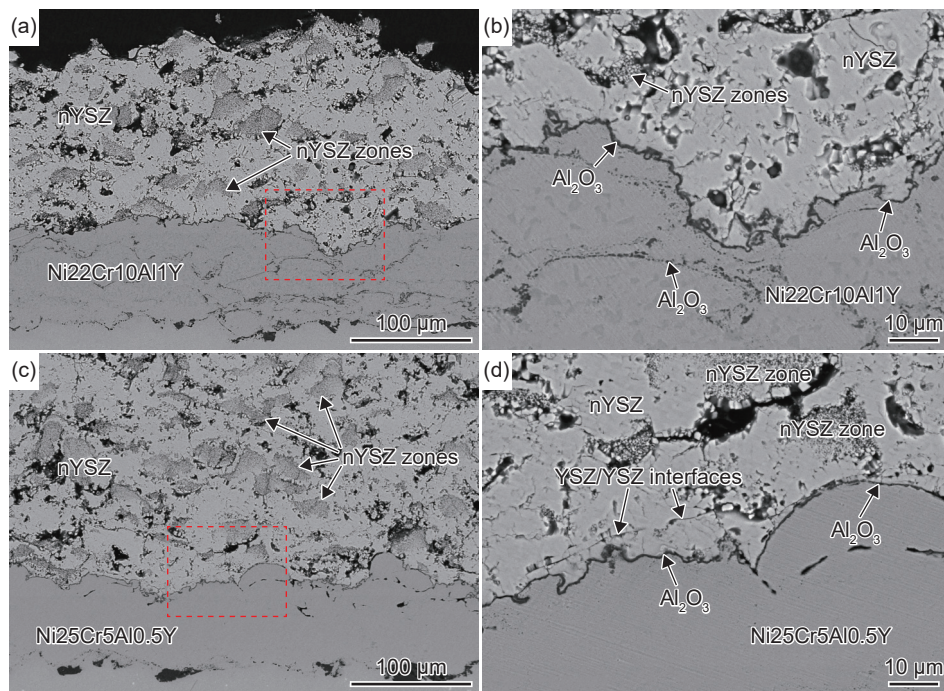


图1 真空热处理后 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层形貌 (a)Ni22Cr10Al1Y; (b)图(a)中局部放大图; (c)Ni25Cr5Al0.5Y; (d)图(c)中局部放大图

Fig. 1 Morphologies of HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs after vacuum heat treatment (a) Ni22Cr10Al1Y; (b) local magnification in Fig. (a); (c) Ni25Cr5Al0.5Y; (d) local magnification in Fig. (c)

表2 真空热处理后 HVOF-NiCrAlY 黏结层化学成分(质量分数/%)和表面粗糙度

Table 2 Chemical composition (mass fraction/%) and surface roughness of HVOF-NiCrAlY bond coatings after vacuum heat treatment

Bond coating	Chemical composition					$R_a/\mu\text{m}$
	Cr	Al	Y	Ni	$\beta\text{-NiAl}/\%$	
Ni22Cr10Al1Y	20.88 ± 0.47	9.30 ± 0.52	0.41 ± 0.19	Bal.	30.80 ± 6.23	8.63 ± 1.79
Ni25Cr5Al0.5Y	25.37 ± 0.27	5.65 ± 0.19	0.40 ± 0.15	Bal.	0	9.42 ± 1.34

(Cr, Al) $_2$ O $_3$ + Ni(Cr, Al) $_2$ O $_4$ (chromia+spinel, CS) 混合氧化物(图6)。当连续致密的 Al $_2$ O $_3$ -TGO 形成于 MCrAlY/YSZ 界面, 氧化物/金属界面的氧分压降低至 MCrAlY 可形成氧化物中的最低值^[12], 即 Al $_2$ O $_3$ 的形成氧分压, 使 Al $_2$ O $_3$ 成为最容易形成的氧化物, 从而维持 Al $_2$ O $_3$ -TGO 持续增厚。但是, 如果因 MCrAlY 脱 Al 使黏结层中 Al 含量降低到难以维持 Al $_2$ O $_3$ -TGO 继续生长, 即黏结层发生“化学失效”^[13], 导致在 Al $_2$ O $_3$ -TGO/MCrAlY 界面形成非 Al $_2$ O $_3$ 氧化物, 发生“偏离氧化”(break-away oxidation), 加速 TGO 生长。

随着热循环继续进行, nYSZ 中呈现更多长裂纹(图7), 其中一些裂纹源自 nYSZ 外表面, 大部分裂纹产生于 mYSZ/nYSZ、mYSZ/mYSZ、NiCrAlY/nYSZ 界面。直至经过 300 次热循环, 仍未见到 nYSZ/Al $_2$ O $_3$ -TGO 界面附近混合氧化物的大量生

长, 且它们均为孤立的岛状, 表明这些混合氧化物是由于 NiCrAlY 表面区域局部缺少 Al 元素, 并非热循环过程中 Cr 和 Ni 原子向外扩散穿过 Al $_2$ O $_3$ -TGO 生成的。此时, 尽管 HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ 中 Al $_2$ O $_3$ -TGO 已经变得疏松或者发生开裂(图7(a)), 但仍未观察到 Ni22Cr10Al1Y 发生“化学失效”现象, 而 Al $_2$ O $_3$ -TGO/Ni25Cr5Al0.5Y 界面的 CS 混合氧化物明显增多(图7(b))。

由于 mYSZ/nYSZ、mYSZ/mYSZ、HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ 界面开裂形成的裂纹以及随后的裂纹扩展与合并, 两种热障涂层均于靠近 HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ 界面的 nYSZ 层(图8)失效, 这与传统的 HVOF-MCrAlY+APS-mYSZ 热障涂层在热循环中失效方式完全一致^[14-17], 但是与一些采用 APS-nYSZ 的热障涂层在热冲击环境中失效方式不同^[18-19]。直到 300 次热循环(累计热

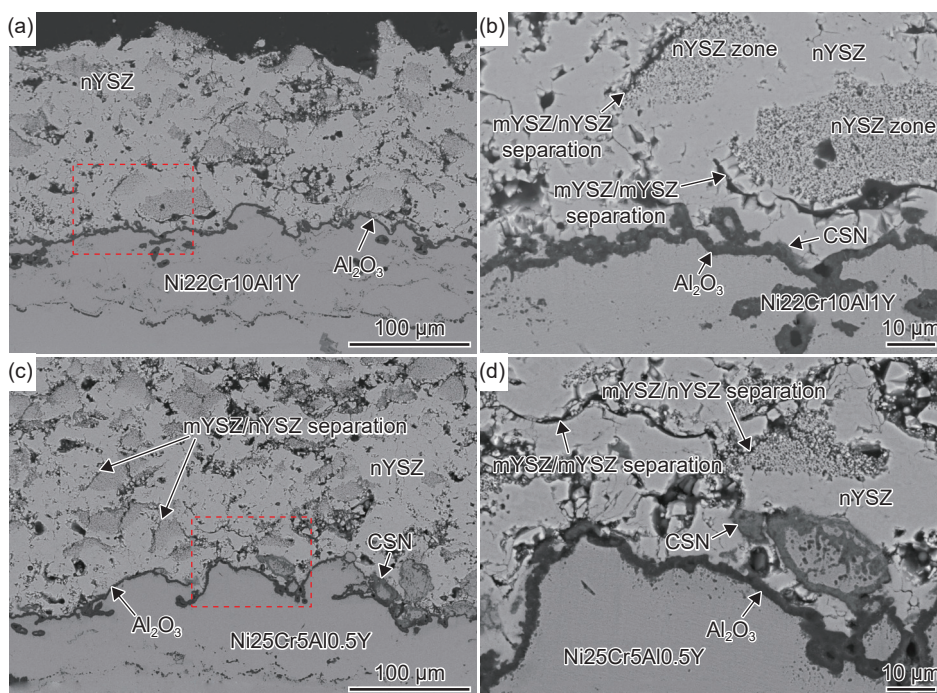


图2 10次热循环后 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层形貌 (a)Ni22Cr10Al1Y; (b)图(a)中局部放大图; (c)Ni25Cr5Al0.5Y; (d)图(c)中局部放大图

Fig. 2 Morphologies of HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs after 10 thermal cycles (a) Ni22Cr10Al1Y; (b) local magnification in Fig. (a); (c) Ni25Cr5Al0.5Y; (d) local magnification in Fig. (c)

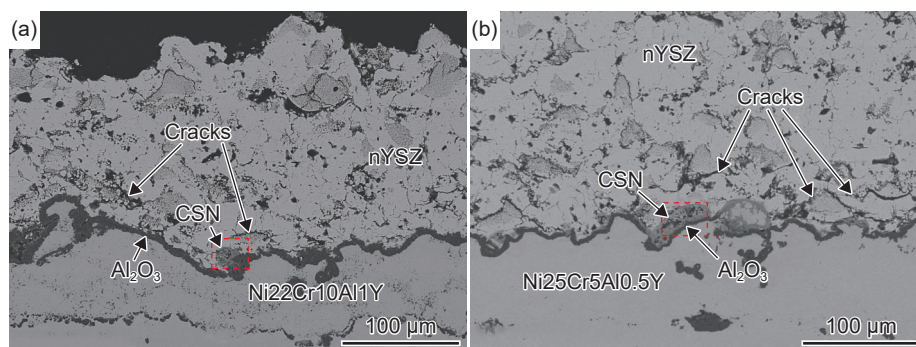


图3 100次热循环后 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层形貌 (a)Ni22Cr10Al1Y; (b)Ni25Cr5Al0.5Y

Fig. 3 Morphologies of HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs after 100 thermal cycles (a) Ni22Cr10Al1Y; (b) Ni25Cr5Al0.5Y

暴露时间约 200 h)后, YSZ 层中孔隙率基本未发生变化(图 9(a)), 说明 1150 °C 的热循环考核温度尚不能引起 YSZ 层烧结, 但因黏结层温度较高, 导致 TGO 快速生长, 在靠近 NiCrAlY/nYSZ 界面的 nYSZ 层中形成较大应力, 致使 mYSZ/nYSZ、mYSZ/mYSZ 界面更易开裂, 并引起随后的裂纹扩展。另外, 直至涂层失效, 沿 Al₂O₃-TGO/HVOF-NiCrAlY 界面形成的裂纹数量仍很少, 这可能因为两种 HVOF-NiCrAlY 表面均具有较高粗糙度, 且 HVOF-NiCrAlY 中 β-NiAl 相含量较低(表 2), 从而减少了冷却过程中因 B2→L₀ 马氏体相变引起的黏结层体积收缩, 降低 Al₂O₃-TGO/HVOF-NiCrAlY 界面上产生的应变^[20]。在 HVOF-Ni22Cr10Al1Y+

APS-nYSZ 中 Al₂O₃-TGO 断裂处, Al₂O₃-TGO/HVOF-Ni22Cr10Al1Y 界面也生成了一些 CSN 混合氧化物(图 8(a)), 但是这与 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 界面形成的 CS 混合氧化物形貌(图 6)截然不同, 而与热循环初期在 HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ 界面形成的 CSN 混合氧化物形貌(图 3)比较接近。

一般而言, MCrAlY 中 Al 含量越高, 它的抗氧化性能越好^[1], 但是, HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 表面的 Al₂O₃-TGO 生长速率低于 HVOF-Ni22Cr10Al1Y 表面(图 9(b)), 这可能与 HVOF-NiCrAlY 黏结层中 Al 含量有关。当在 NiCrAlY/YSZ 界面形成连续致密的 Al₂O₃-TGO 之后, 由于氧化物/金属界面的

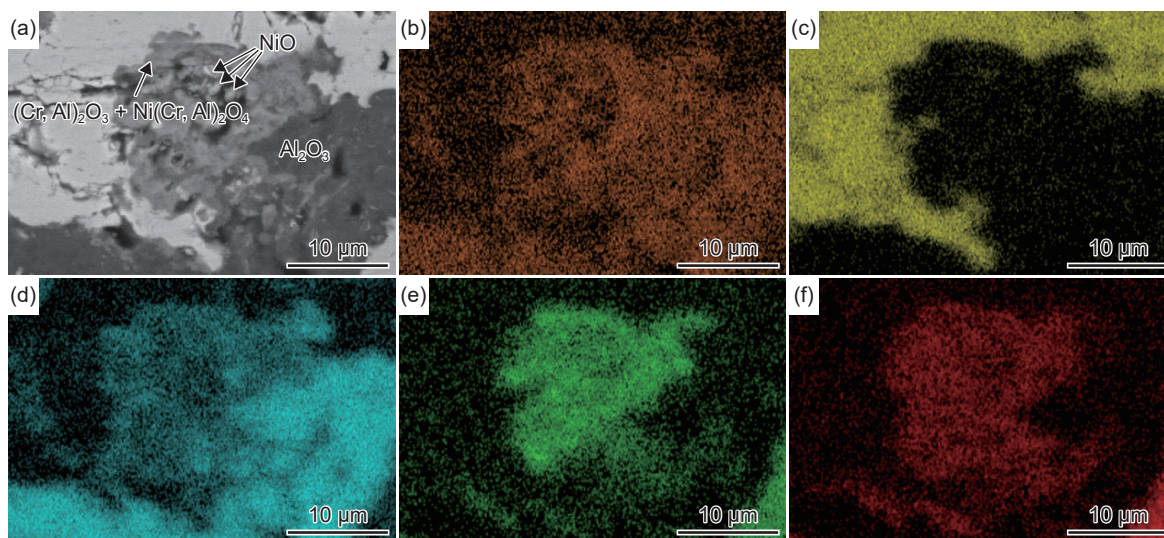


图4 HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ 中CSN 混合氧化物形貌(图3(a)中局部放大图)(a)以及O(b)、Zr(c)、Al(d)、Cr(e)、Ni(f)元素分布 EDS 分析

Fig. 4 Morphologies of CSN mixed oxides in HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ (local magnification in Fig.3 (a)) (a), O (b), Zr (c), Al (d), Cr (e), and Ni(f) element EDS mapping

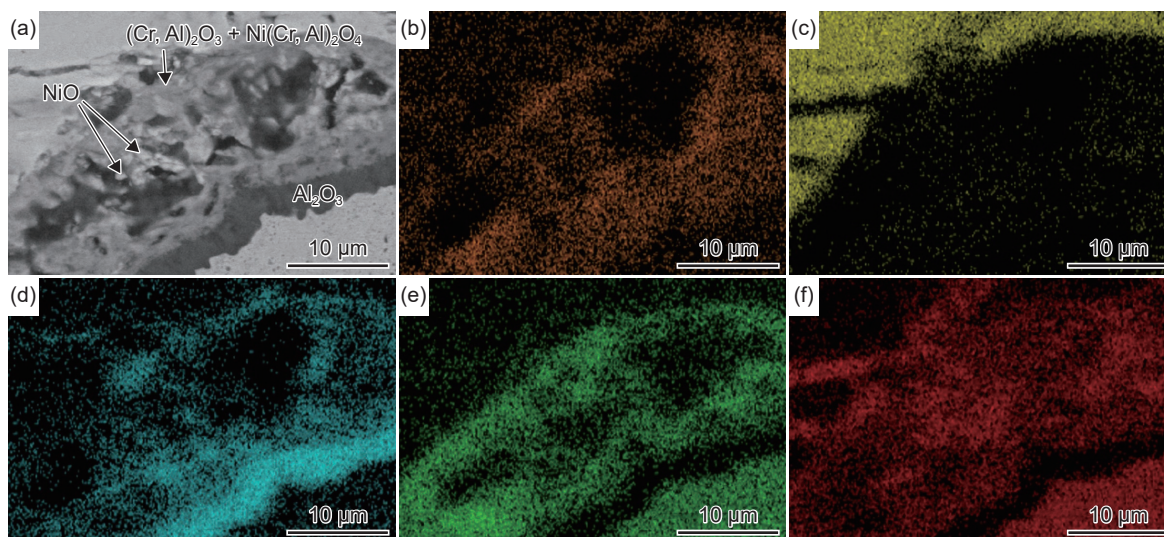


图5 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ 中CSN 混合氧化物形貌(图3(b)中局部放大图)(a)以及O(b)、Zr(c)、Al(d)、Cr(e)、Ni(f)元素分布 EDS 分析

Fig. 5 Morphologies of CSN mixed oxides in HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ (local magnification in Fig.3 (b)) (a), O (b), Zr (c), Al (d), Cr (e), and Ni (f) element EDS mapping

氧分压低至 $M\text{CrAlY}$ 可形成的各种氧化物中的最低值,使 Al_2O_3 成为最容易形成的氧化物^[13],从而使 Al_2O_3 -TGO 持续增厚。此时, NiCrAlY 中 Al 原子向 Al_2O_3 -TGO/HVOF- NiCrAlY 界面的迁移速率和迁移量将影响 Al_2O_3 -TGO 的生长速率,Al 含量越低,从 NiCrAlY 向 TGO/HVOF- NiCrAlY 界面迁移的 Al 数量越少,这可能是 Ni25Cr5Al0.5Y 表面的 Al_2O_3 -TGO 生长速率明显低于 Ni22Cr10Al1Y 的原因之一。由此可见, Al_2O_3 -TGO 的生长速率并不是评价 $M\text{CrAlY}$ 抗氧化能力的唯一因素,热暴露初期混合氧化物的生成量、“偏离氧化”发生的时

间和速率以及氧化层发生脱落的时间和数量都是影响 $M\text{CrAlY}$ 抗氧化能力的因素。 Ni25Cr5Al0.5Y 在 100 次热循环后开始发生“化学失效”(图6),直至 300 次热循环仍未发生 TGO 加速生长的“偏离氧化”现象(图9(b)),表明黏结层发生“化学失效”并不意味着它将会很快发生物理失效。此外,尽管两种 HVOF- NiCrAlY 表面的 Al_2O_3 -TGO 生长速率不同,但生长动力学曲线都遵循抛物线规律,指数均为 $1/4 \sim 1/2$,这与以前报道的结果相符^[21-24]。

在热循环初期 HVOF- Ni25Cr5Al0.5Y +APS-nYSZ 热障涂层中平均裂纹长度稍长(图10(a)),

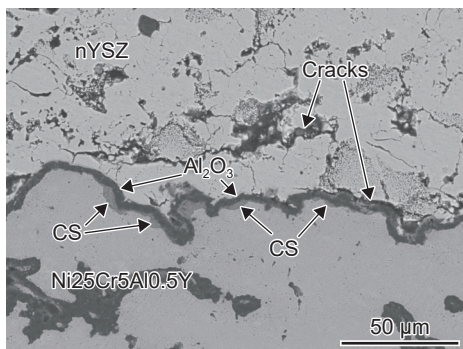


图 6 100 次热循环后 TGO/Ni25Cr5Al0.5Y 界面形成 CS 混合氧化物形貌

Fig. 6 Morphologies of CS mixed oxides formed at TGO/Ni25Cr5Al0.5Y interface after 100 thermal cycles

表明 YSZ 层初始状态受到喷涂过程的影响。两种热障涂层中裂纹长度均随着热循环次数增加而增长。HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ 中裂纹长度在 150~300 次热循环之间出现跃升,这很可能是在涂层中发生裂纹合并所致;而直到 300 次热循环(累计热暴露时间约为 200 h)时,HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ 中裂纹长度仍基本保持稳定增长,这说明此时裂纹合并并不显著,可能因为

Ni25Cr5Al0.5Y 表面的 TGO 厚度仍然较低,尚不及 Ni22Cr10Al1Y 表面在 150 次热循环(累计热暴露时间约 100 h)的 TGO 厚度(图 9(b))。这很可能是因为 TGO 增厚在邻近的 APS-nYSZ 层中的应力尚不足以引发具有显著规模的裂纹合并。

裂纹平均长度与 TGO 厚度的关系(图 10(b))表明,热障涂层中裂纹扩展可以分为稳态裂纹扩展(steady-state crack propagation)和加速裂纹扩展(accelerating crack propagation)两个阶段。在稳态裂纹扩展阶段,裂纹的平均长度随着 TGO 增厚而稳定增长,两者几乎呈线性关系,这主要由于 TGO 增厚在 YSZ 层中形成的应力增加导致独立存在的裂纹正常扩展;在加速裂纹扩展阶段,裂纹的扩展速率几乎增加了一倍以上,这是由于相邻裂纹的合并引起的异常扩展。HVOF-Ni22Cr10Al1Y + APS-nYSZ 中加速裂纹扩展发生在 δ_{TGO} 约为 5 μm 处,而 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ 中加速裂纹扩展发生在 δ_{TGO} 约为 4 μm 处,这表明 APS-YSZ 中加速裂纹扩展不仅与 YSZ 层的初始裂纹状态有关,也与 MCrAlY 中 Al 含量相关。由稳态裂纹扩展阶段向加速裂纹扩展阶段转变的 TGO 临界厚度,可

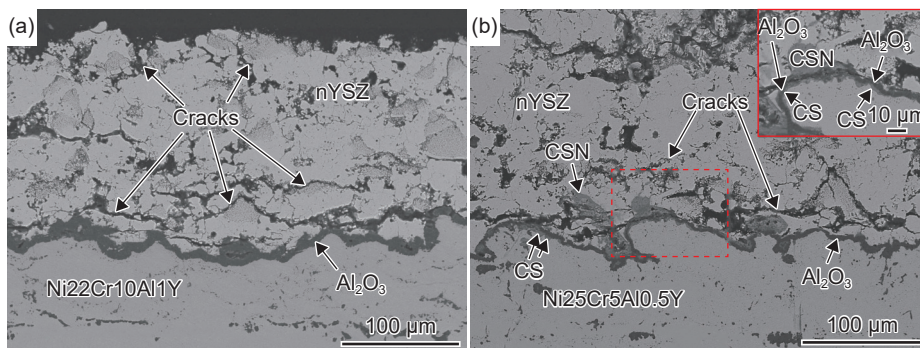


图 7 300 次热循环后 nYSZ 外表面裂纹和 HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ 界面附近 YSZ 层裂纹扩展 (a)Ni22Cr10Al1Y; (b)Ni25Cr5Al0.5Y

Fig. 7 Cracks on the outer surface of nYSZ and crack propagation in YSZ layer near HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ interface after 300 thermal cycles (a) Ni22Cr10Al1Y; (b) Ni25Cr5Al0.5Y

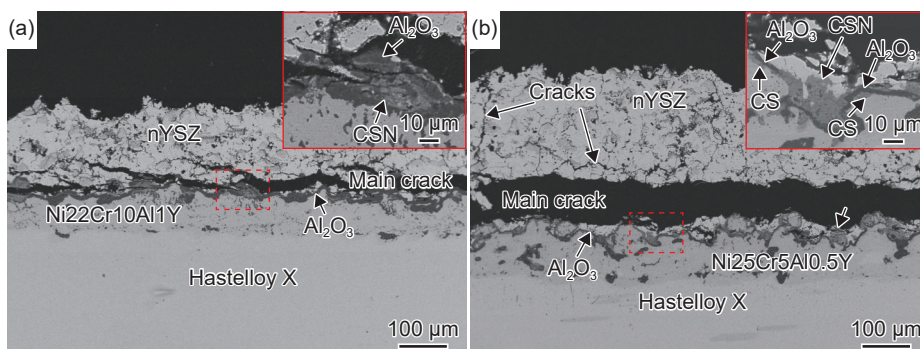


图 8 热障涂层在靠近 HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ 界面的 nYSZ 层失效 (a)Ni22Cr10Al1Y; (b)Ni25Cr5Al0.5Y

Fig. 8 Failure of TBCs in nYSZ layer near HVOF-NiCrAlY/APS-nYSZ interface (a) Ni22Cr10Al1Y; (b) Ni25Cr5Al0.5Y

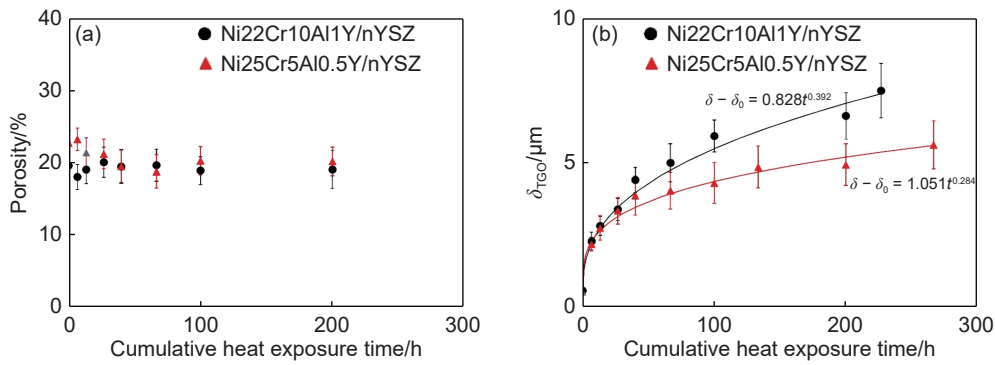


图 9 300 次热循环过程中 APS-nYSZ 层中孔隙率(a)和 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层 TGO 平均厚度(b)

Fig. 9 Porosity in APS-nYSZ layers (a) and TGO average thickness in HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs (b) during 300 thermal cycles

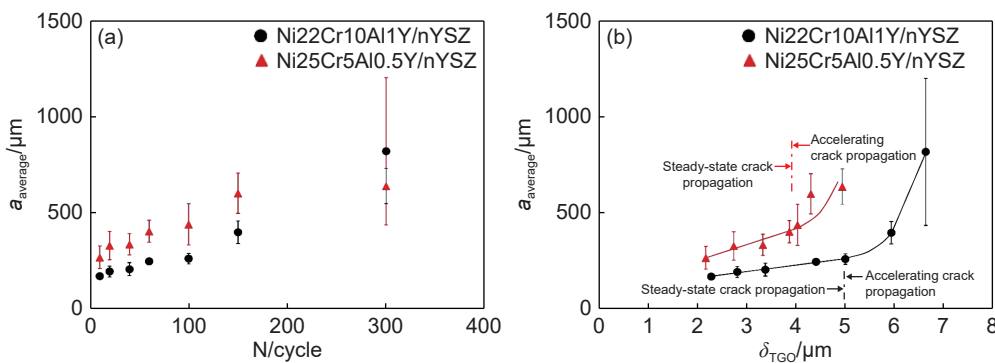


图 10 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层中平均裂纹长度与热循环次数(a)和 TGO 厚度的关系(b)

Fig. 10 Average crack length as functions of thermal cycle (a) and TGO thickness (b) in HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ TBCs

作为评估热喷涂热障涂层剩余寿命的判据。

图 11 表明, HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ 热障涂层 8 个试样的热循环寿命介于 320 次和 400 次之间, 平均为 353 次, 略高于 HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ (322 次), 但相差不大, 这或许与 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 具有较大的表面粗糙度(表 2)和较低的 Al₂O₃-TGO 生长速率有关。HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 界面粗糙度越大, APS-YSZ

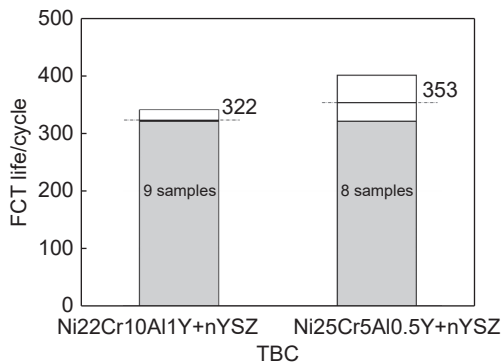


图 11 Ni22Cr10Al1Y+nYSZ、Ni25Cr5Al0.5Y+nYSZ 热障涂层的热循环寿命

Fig. 11 FCT life of Ni22Cr10Al1Y+nYSZ and Ni25Cr5Al0.5Y+nYSZ TBCs

与 HVOF-MCrAlY 之间结合力通常也越大, 而较低的 TGO 生长速率在 APS-YSZ 层中产生的应力相对较小, 因此, 热障涂层的热循环寿命可得到改善。HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 表面观察到的 CSN 混合氧化物数量略多于 HVOF-Ni22Cr10Al1Y, 而 HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y+APS-nYSZ 热循环寿命并不低于 HVOF-Ni22Cr10Al1Y+APS-nYSZ, 这似乎表明少量孤立的 CSN 混合氧化物并不会显著降低热障涂层的热循环寿命, 也表明热障涂层的热循环寿命同黏结层的抗氧化能力并没有直接关系。另外, HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 中 β-NiAl 相含量为 0, HVOF-Ni22Cr10Al1Y 则含有 30% 以上 β-NiAl 相(表 2), 由于冷却过程中 B2→L₀ 马氏体相变在 TGO/HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 界面上产生的应变低于 TGO/HVOF-Ni22Cr10Al1Y 界面, 所以 TGO/HVOF-Ni25Cr5Al0.5Y 界面具有相对较低的开裂倾向。但是, 本工作中很少见到两种热障涂层中 TGO/HVOF-NiCrAlY 界面开裂现象, 考虑到 100%β-NiAl 相可产生大约 0.7% 的应变^[20], HVOF-Ni22Cr10Al1Y 中 30%β-NiAl 相能够产生的应变远远小于 0.7%, 这意味着 30% 的 β-NiAl 相含量尚不

足以引起界面开裂。此外, 尽管 HVOF-Ni₂₅Cr₅Al_{0.5}Y 在 100 次热循环时即发生“化学失效”(图 6), 而 HVOF-Ni₂₅Cr₅Al_{0.5}Y+APS-nYSZ 热障涂层的平均热循环寿命为 353 次, 说明黏结层发生“化学失效”后并不一定导致热障涂层的迅速破坏。如果这些因 MCrAlY “化学失效”形成的 CS 混和氧化物不能很快生长成为大块的 CSN 混合氧化物, 它们会增加 TGO/HVOF-MCrAlY 的界面粗糙度, 减小界面开裂的倾向。

因此, 为了得到具有较好热循环寿命的 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 热障涂层, 首先应采用具有足够 Al 含量的 MCrAlY, 避免因生成大量 CSN 混合氧化物造成 HVOF-MCrAlY/APS-YSZ 界面附近裂纹扩展。目前, 燃气轮机热端部件使用的热喷涂热障涂层倾向于采用 Al 含量高于 10% 的 MCrAlY 粉末。其次, 在 Al 含量满足形成持续生长的 Al₂O₃-TGO 前提下, 适当降低 Al 的含量, 或许能够降低 Al₂O₃-TGO 的生长速率, 从而降低靠近 HVOF-MCrAlY/APS-YSZ 界面附近 APS-YSZ 层的应力, 减小裂纹的扩展速率, 但是需要防止过早发生“偏离氧化”。另外, 增加 HVOF-MCrAlY 的表面粗糙度也可增加 HVOF-MCrAlY/APS-YSZ 界面结合强度, 减小该界面附近的裂纹扩展速率。而提高 APS-YSZ 层中 YSZ/YSZ 界面结合力, 避免 YSZ/YSZ 界面和 APS-YSZ 外表面开裂, 可更有效提高 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 热障涂层的热循环寿命。

3 结论

(1) NiCrAlY 中 Al 含量对 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层的热循环寿命影响不大。

(2) NiCrAlY 中 Al 含量对 HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层在热循环过程中的失效机制没有明显的影响, 与传统的 HVOF-MCrAlY+APS-mYSZ 热障涂层的失效方式完全相同。

(3) Al 含量对 HVOF-NiCrAlY 表面的 Al₂O₃-TGO 层生长速率有一定影响。

(4) 热障涂层中裂纹扩展可以分为稳态裂纹扩展和加速裂纹扩展两个阶段, MCrAlY 中 Al 含量对由稳态裂纹扩展转变为加速裂纹扩展时的 TGO 临界厚度有一定影响。

参考文献:

[1] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. *MRS Bulletin*, 2003,

28(9): 659-670.

- [2] WALSTON W S. Coating and surface technologies for turbine airfoils[C]//*Superalloys 2004*. Champion: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004: 579-588.
- [3] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(6): 315-348.
- [4] BOSE S. High temperature coatings[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.
- [5] DORFMAN M R, DWIVEDI G, DAMBRA C, et al. Perspective: challenges in the aerospace marketplace and growth opportunities for thermal spray[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, 31: 672-684.
- [6] 刘砚飞, 钟燕, 陶稀鹏, 等. 镍基单晶高温合金/热障涂层体系的应用研究进展[J]. *材料工程*, 2025, 53(9): 1-10.
- LIU Y F, ZHONG Y, TAO X P, et al. Research progress in application of nickel-based single crystal superalloy/thermal barrier coating system[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(9): 1-10.
- [7] 田伟, 郭会明, 刘砚飞. 新型热障涂层在先进航空发动机中的应用研究进展[J]. *航空材料学报*, 2025, 45(6): 68-80.
- TIAN W, GUO H M, LIU Y F. Research progress on application of new thermal barrier coatings in advanced aero-engines[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2025, 45(6): 68-80.
- [8] OERLIKON M. Metco materials E-guide [EB/OL]. [2025-03-20]. <http://mymetco.oerlikon.com/en-us/materials-e-guide>.
- [9] Praxair Technology. MCrAlY, superior powders for superior coatings [EB/OL]. [2025-03-20]. <http://www.lindeamt.com/en/materials-and-equipment/materials/thermal-spray-powders/mcraiy>.
- [10] HÖGANÄS. MCrAlY atmospheric plasma spraying (APS) powder [EB/OL]. [2025-03-20]. <http://www.hoganas.com/en/powder-technologies/surface-coating/products/plasma-spraying/mcralys>.
- [11] Powder Alloy Corporation. MCrAlY powders [EB/OL]. [2025-03-20]. <https://powderalloy.com/thermal-spray-powders/mcraly-powders>.
- [12] BRUMM M W, GRABKE H J. The oxidation behaviour of NiAl-I. phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys[J]. *Corrosion Science*, 1992, 33(11): 1677-1690.
- [13] NIRANATLUMPONG P, PONTON C B, EVANS H E. The failure of protective oxides on plasma-sprayed NiCrAlY overlay coatings[J]. *Oxidation of Metals*, 2000, 53(3): 241-258.

- [14] TRUNOVA O, BECK T, HERZOG R, et al. Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines—part I : experiments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 5027-5032.
- [15] CHEN W R. Degradation of a TBC with HVOF-CoNi-CrAlY bond coat[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(5): 876-884.
- [16] CUI Q Z, SEO S M, YOO Y S, et al. Thermal durability of thermal barrier coatings with bond coat composition in cyclic thermal exposure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 284: 69-74.
- [17] KARAOGLANLI A C, GRUND T, TURK A, et al. A comparative study of oxidation kinetics and thermal cyclic performance of thermal barrier coatings (TBCs) [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 371: 47-67.
- [18] LIANG B, DING C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 197(2/3): 185-192.
- [19] WU J, GUO H B, ZHOU L, et al. Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(6): 1186-1194.
- [20] CHEN M W, GLYNN M L, OTT R T, et al. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(14): 4279-4294.
- [21] MEIER S M, NISSLEY D M, SHEFFLER K D, et al. Thermal barrier coating life prediction model development[C]//Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air. New York: American Society of Mechanical Engineering, 1991: V005T13A003.
- [22] BECK T, HERZOG R, TRUNOVA O, et al. Damage mechanisms and lifetime behavior of plasma-sprayed thermal barrier coating systems for gas turbines-part II : modeling[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(24): 5901-5908.
- [23] BARGRASER C, MOHAN P, LEE K, et al. Life approximation of thermal barrier coatings *via* quantitative microstructural analysis[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 549: 76-81.
- [24] 陈卫杰, 郭德亮. APS-/HVOF-CoNiCrAlY+APS-8YSZ 热障涂层中 TGO 增厚与裂纹生长[C]//第二十一届中国国际热喷涂研讨会暨第二十二届全国热喷涂年会. 天津: 中国表面工程协会热喷涂专业委员会, 2018: 49-57.
- CHEN W J, GUO D L. TGO Thickening and Cracking in the APS-/HVOF-CoNiCrAlY+APS-8YSZ TBCs[C]//The 21st International Thermal Spraying Seminar & the 22nd China National Thermal Spraying Conference. Tianjin: China Surface Engineering Association Thermal Spraying Committee, 2018: 49-57.

收稿日期: 2025-03-24; 录用日期: 2025-04-15

基金项目: 国家青年科学基金(52401093); 辽宁省科技重大专项(2024JH1/11700039); 辽宁省中央引导地方科技发展资金联合基金(IC24ZXK300)

通讯作者: 陈卫杰(1963—), 男, 博士, 研究员级高级工程师, 研究方向为金属结构材料显微结构与力学性能关系、燃气轮机材料与防护涂层, 联系地址: 辽宁省沈阳市浑南区创新路280号辽宁材料实验室燃氢防护技术研究所(110167), E-mail: wrchen@lam.ln.cn

(本文责编: 陈 卉)