

引用格式: 李超, 程玉贤, 王璐, 等. 商用 MCrAlY 粉末对纳米结构 YSZ 热障涂层热循环行为的影响[J]. 航空材料学报, 2025, 45(2): 73-81.
LI Chao, CHENG Yuxian, WANG Lu, et al. Influence of commercial MCrAlY powders on thermal cycling behaviors of TBCs with nano-structured YSZ[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(2): 73-81.

商用 MCrAlY 粉末对纳米结构 YSZ 热障涂层 热循环行为的影响

李超¹, 程玉贤², 王璐³, 陈卫杰^{3*}

(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. 辽宁材料实验室 燃氢防护技术研究所, 沈阳 110167)

摘要: 分析目前国际燃气轮机制造商和维修商常用的 3 种 Al 含量高于 8% (质量分数) 的 MCrAlY 金属黏结层对 HVOF-MCrAlY+APS-纳米结构 YSZ (nYSZ) 热障涂层在室温至 1150 °C 之间的热循环行为的影响。HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 的平均热循环寿命最高, HVOF-A9624+APS-nYSZ 的平均热循环寿命最低, 但是三者差别并不十分明显。3 种 HVOF-MCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层在热循环环境中的失效方式与传统的 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ (mYSZ) 的失效方式完全相同, 主要是由于 nYSZ/mYSZ 和 mYSZ/mYSZ 界面开裂引起在靠近 APS-YSZ/HVOF-MCrAlY 界面的 APS-nYSZ 层中的裂纹扩展与合并。HVOF-A9624 表面的 TGO 生长速率最高, HVOF-A386-2.5 表面的 TGO 生长速率最低, 但是三者差别并不明显。由此可知, 可以通过以下方式改善 HVOF-MCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层热循环寿命: 增加 HVOF-MCrAlY 的表面粗糙度以改善 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面的结合强度; 提高 APS-nYSZ 层中的 YSZ/YSZ 界面的结合力以避免 YSZ/YSZ 界面和 APS-nYSZ 外表面的开裂; 控制 HVOF-MCrAlY 中的 Al 含量、添加适量能够减缓扩散速率的合金元素, 以降低 TGO 生长速率和防止生成大量的 CSN 混合氧化物, 或能减缓热障涂层中的裂纹扩展。

关键词: 燃气轮机; 热障涂层; HVOF-MCrAlY; APS-nYSZ; 热生长氧化物; 裂纹扩展; 热循环寿命

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000095

中图分类号: V261.93⁺3; TB3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)02-0073-09

Influence of commercial MCrAlY powders on thermal cycling behaviors of TBCs with nano-structured YSZ

LI Chao¹, CHENG Yuxian², WANG Lu³, CHEN Weijie^{3*}

(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. Institute of Coating Technology for Hydrogen Gas Turbines, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110167, China)

Abstract: This study investigates the thermal cycling behavior of HVOF-MCrAlY combined with APS-nanostructured YSZ (nYSZ) thermal barrier coatings (TBCs) produced using three commercial MCrAlY powders commonly utilized by gas turbine original equipment manufacturers (OEMs) and maintenance, repair, and overhaul (MRO) companies, within a temperature range from ambient to 1150 °C. Among the coatings, HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ exhibits the longest furnace cycle testing (FCT) life, while HVOF-A9624+APS-nYSZ has the shortest. However, the differences in FCT life among the three TBCs are insignificant. All three coatings fails in a manner similar to conventional HVOF-MCrAlY+APS-YSZ (mYSZ) coatings, primarily due to crack propagation and coalescence in the APS-YSZ layer near the YSZ/MCrAlY interface, resulting from interface separation at mYSZ/nYSZ and mYSZ/mYSZ interfaces. The thermally grown oxide (TGO) layer grows fastest on the HVOF-A9624 surface, whereas the growth

rate is slowest on the HVOF-A386-2.5 surface. However, the variations in TGO growth rates among the three coatings are relatively small. It is anticipated that increasing the surface roughness of the HVOF-MCrAlY may strengthen the YSZ/MCrAlY interface, thus mitigating crack propagation and coalescence in the TBC. Additionally, reinforcing the YSZ/YSZ interface can enhance resistance to interface separation and surface cracking. Furthermore, controlling the aluminum (Al) content in the MCrAlY and/or doping alloy elements into the MCrAlY may slow down diffusion, reducing the TGO growth rate and preventing excessive formation of mixed oxides. These strategies may collectively contribute to improving the durability of HVOF-MCrAlY+APS-YSZ TBCs under thermal cycling conditions.

Key words: gas turbine; thermal barrier coating; HVOF-MCrAlY; APS-nYSZ; TGO; crack propagation; thermal cycling life

热喷涂 MCrAlY ($M = \text{Ni/Co}$) + YSZ ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$, 质量分数) 热障涂层 (TBCs) 通常被用于燃气轮机的热端部件, 以提高部件在高温环境中的服役温度和燃气轮机的效率, 并延长部件的服役寿命。其中, YSZ 层为热端部件提供热防护和热砂腐蚀防护^[1-6], 通常由大气等离子喷涂 (APS) 技术制备; MCrAlY 层为 APS-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, 通常由 APS、真空等离子/低气压等离子 (VPS/LPPS) 和超声速火焰喷涂 (HVOF) 技术制备。国际燃气轮机制造商 (OEM) 和维修商 (MRO) 普遍使用的具有较好抗氧化和抗热腐蚀能力的 MCrAlY 粉末中 Al 含量普遍高于 8% (质量分数, 下同), 并有研发更高 Al 含量 MCrAlY 粉末的趋势。常用的含有 Al 含量高于 8% 的商用 MCrAlY 粉末主要是 CoNiCrAlY、NiCrAlY、NiCoCrAlY 和 NiCoCrAlYHfSi, 多由欧瑞康美科 (Oerlikon Metco)、普莱克斯 (Praxair)、赫格纳斯 (Höganäs) 和粉末合金公司 (Powder Alloy Corporation) 生产^[7-10], 国内 MCrAlY 粉末的主要生产单位为矿冶科技集团和中国科学院金属研究所。

采用这些 Al 含量大于 8% 的 MCrAlY 粉末制备的涂层中, APS-MCrAlY 拥有航空发动机和工业燃气轮机制造商和维修商的应用标准, 但是, HVOF-MCrAlY 中目前只有 HVOF-CoNiCrAlY (Al 含量等于 8%) 拥有航空发动机制造商和维修商的应用标准, 甚少见到 Al 含量大于 10% 的 HVOF-NiCrAlY、HVOF-NiCoCrAlY 和 HVOF-NiCoCrAlYHfSi 的航空发动机制造商和维修商标准。工业燃气轮机制造商和维修商拥有的 HVOF-NiCoCrAlY 应用标准采用的是制造商专用粉末, 而非商用粉末。较少看到黏结层用商用粉末 HVOF-NiCrAlY、HVOF-NiCoCrAlY 和 HVOF-NiCoCrAlYHfSi 制备而成的热障涂层的高温行为的相关研究报道。

纳米结构 YSZ (nYSZ) 陶瓷层因其具有较好的热冲击抗力^[11-13] 而受到一些研究机构的关注^[14-20], 被视作传统微米结构 YSZ (mYSZ) 的升级产品, 但是, 纳米结构 YSZ 至今仍未得到国际燃气轮机制造商和维修商的推广应用。本研究将对对比分析采用商用 MCrAlY 粉末制备的 HVOF-CoNiCrAlY+APS-nYSZ、HVOF-NiCrAlY+APS-nYSZ 和 HVOF-NiCoCrAlYHfSi+APS-nYSZ 3 种热障涂层在热循环过程中的裂纹扩展行为和热生长氧化物 (TGO) 的生长行为, 研究 MCrAlY 粉末对 HVOF-MCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层热循环行为的影响。

1 实验材料和方法

本研究采用的热障涂层样品有一层传统的 MCrAlY 黏结层和一层纳米结构 YSZ 陶瓷层。MCrAlY 层的厚度为 50~100 μm , 使用 HVOF 技术 (Tafa JP-5000, Praxair, Concord, NH, USA) 和商用的 Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y、Ni-22Cr-10Al-1Y 和 Ni-22Co-17Cr-12Al-0.5Y-0.5Hf-0.4Si 粉末 (Diamalloy 4700、Amdry 9624 和 Amdry 386-2.5, Oerlikon Metco, Westbury, NY, USA, 见表 1), 喷涂在直径 25 mm, 厚度 5~6 mm 的 Hastelloy X 合金圆片表面。在 HVOF-MCrAlY 表面, 使用 APS 技术 (F4, Oerlikon Metco, Westbury, NY, USA) 喷涂厚度为 100~200 μm 的陶瓷层, 采用的陶瓷粉末为纳米结构的 $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (淄川照新化工有限公司, 淄博)。MCrAlY 粉末化学成分和尺寸列于表 1。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开发的工艺参数制备, 随后在不超过 2×10^{-3} Pa 和 1100 $^\circ\text{C}$ 条件下进行 2 h 真空热处理 (VHT)。

1 小时 (1 h) 热循环实验 (FCT) 在快速升温底部加载热循环试验器 (CM 1610BL, CM Furnaces,

表1 MCrAlY 粉末的化学成分和颗粒尺寸
Table 1 Chemical composition and dimension of MCrAlY powders

MCrAlY	Mass fraction/%							Powder size/ μm
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Si	
D4700	29.0-35.0	Bal.	18.0-24.0	5.0-11.0	0.1-0.8			-45+15
A9624	Bal.		21.0-23.0	9.0-11.0	0.8-1.2			-37+11
A386-2.5	Bal.	19.0-26.0	14.0-21.0	11.0-14.0	0.2-0.8	0.1-0.5	0.1-0.7	-63+22

Bloomfield, NJ, USA)中进行,使用流量为 500 CFM 的冷却风扇。每个 1 h/1150 °C 热循环包括 50 min 升温+保温+10 min 风扇冷却,其中室温至 1150 °C 的升温时间为 8~10 min,样品表面上方空气中最大冷却速度大于 60 °C/s,样品内部黏结层下方最大冷却速度大于 10 °C/s,每个热循环风扇冷却后样品温度降至 200 °C 以下。每经过 20 次热循环检查 1 次样品的表面状况,热循环寿命定义为出现大于 20% 涂层表面积脱落之前的循环次数。

热循环考核的样品在预定的循环次数后取出并冷镶样、切割、再冷镶样,然后进行机械抛光。之后使用扫描电子显微镜 (SEM, EM-30PLUS, COXEM, Daejeon, South Korea)进行观察分析。每个样品拍摄 50~120 张 SEM 照片用以测量 TGO 厚度和裂纹长度。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 TGO 的实际厚度。因此,在本研究中,将平均 TGO 厚度 $\delta_{\text{near parallel}}$ 定义为样品横截面上测量的 100~300 个近似平行段

的 TGO 厚度的平均值,并忽略出现概率极小的异常粗厚 TGO。平均裂纹长度 a_{average} 则定义为样品横截面上于 APS-YSZ 表面形成的裂纹之外,测量得到的所有长度大于 100 μm 裂纹中最长的 10 个裂纹的平均值。采用 Image J 软件测量 HVOF-MCrAlY 的表面粗糙度 R_a 和初始 β -NiAl 相含量。表面粗糙度 R_a 为 10 张以上放大倍数为 200 倍的真空热处理态样品横截面扫描电镜照片的 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面粗糙度的平均值。初始 β -NiAl 相含量为真空热处理态样品横截面背散射照片中高 Al 相的面积分数平均值。

2 结果与讨论

真空热处理后的 HVOF-MCrAlY 黏结层具有比较粗糙的表面 (图 1),在 MCrAlY 表面则有一层很薄的 Al_2O_3 -TGO 层, HVOF-D4700+APS-nYSZ、HVOF-A9624+APS-nYSZ 和 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 中 Al_2O_3 -TGO 的平均厚度分别为 $(0.457 \pm$

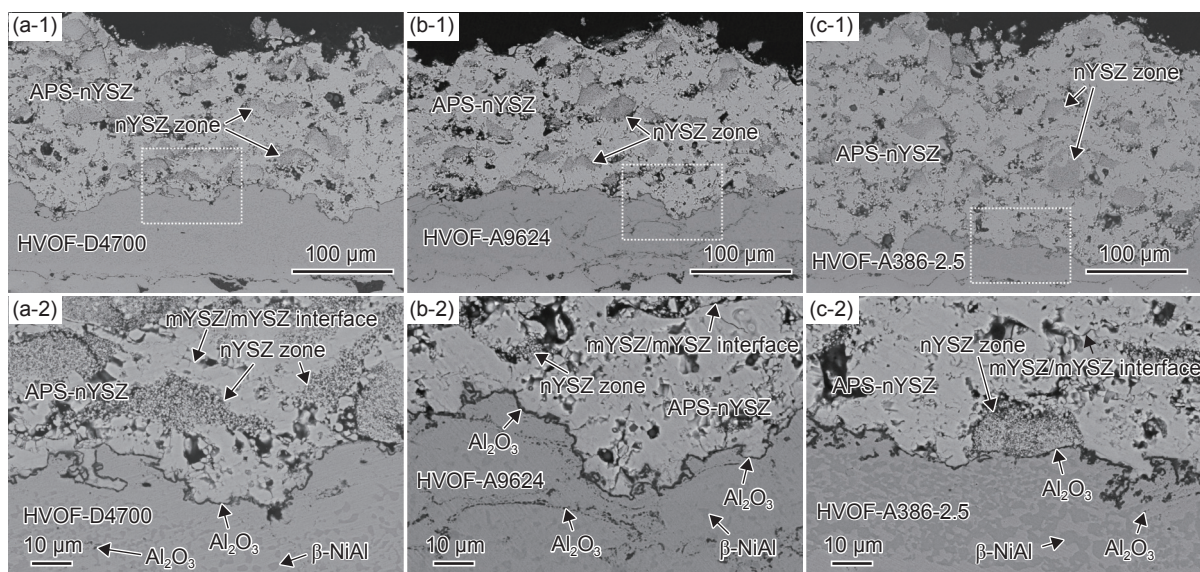


图1 真空热处理后在 HVOF-MCrAlY 表面形成的 Al_2O_3 -TGO 层 (a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ; (1)低倍; (2)局部放大

Fig. 1 Thin layer of Al_2O_3 -TGO developed on HVOF-MCrAlYs after vacuum heat treatment (a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ; (1) low magnification; (2) enlarged area

0.088) μm 、(0.457 \pm 0.079) μm 和(0.448 \pm 0.065) μm , 非常接近。HVOF-MCrAlY 黏结层中有少量的 Al_2O_3 颗粒存在于半熔融状态的 MCrAlY 颗粒界面中, 其中, HVOF-A9624 中的 Al_2O_3 颗粒较多, 这可能是因为 A9624 的颗粒尺寸较小(表 1), 在喷涂过程中粉末表面易于被氧化而进入黏结层。3 种 HVOF-MCrAlY 中的 Al 含量均略低于 MCrAlY 粉末的平均值, 而 HVOF-MCrAlY 的表面粗糙度(表 2) 与 MCrAlY 粉末的尺寸相关, 粉末尺寸越大, 表面粗糙度越大。HVOF-A386-2.5 中的 β -NiAl 含量最高, 而 HVOF-9624 中的 β -NiAl 含量最低(表 2)。APS-nYSZ 层中 nYSZ 区域小于 30%(图 1(a-1)~(c-1)), 在 mYSZ 区域也存在少量孔隙和裂纹状的非连续体, 为 mYSZ/mYSZ 界面(图 1(a-2)~(c-2))。

10 个 1 h 热循环后 TGO 层变厚, 见图 2, 主要是 Al_2O_3 , 但是也有少量的 Cr_2O_3 、(Ni, Co)(Al, Cr) $_2\text{O}_4$ 和 NiO(CSN)混合氧化物生成(图 2(a-2)~(c-2))。

在 HVOF-D4700 表面形成的混合氧化物数量明显多于 HVOF-A9624 和 HVOF-A386-2.5 表面, 这是因为 HVOF-D4700 中的 Al 含量较低, 更有利于形成混合氧化物。这些混合氧化物均呈块状, 表明它们是由于 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面处的 MCrAlY 因局部缺少 Al 而形成, 而非热暴露过程中因 Cr 和 Ni 扩散穿过 Al_2O_3 -TGO 而生成。mYSZ/mYSZ 和 mYSZ/nYSZ 界面开始发生开裂并在 APS-nYSZ 层中形成裂纹, 与此同时, 局部区域 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面也开始形成裂纹(图 2(a-2)~(c-2))。

随着热循环的进行, APS-nYSZ 中的这些裂纹和因 TGO 生长而生成的裂纹发生扩展与合并, 致使裂纹变长(图 3)。除近似平行于 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面的裂纹之外, 也存在一些因 mYSZ/nYSZ 界面分离而形成的与 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面成不同角度的裂纹, 由此形成了一些局部的裂纹网络。此时 CSN 混合氧化物的生成对

表 2 真空热处理后 HVOF-MCrAlY 涂层的化学成分和表面粗糙度

Table 2 Chemical compositions and surface roughness of HVOF-MCrAlY coatings after vacuum heat treatment

Bond Coat	Mass fraction/%							Volume fraction of β -NiAl/%	$R_a/\mu\text{m}$
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Si		
HVOF-D4700	31.73 \pm 0.44	Bal.	21.59 \pm 0.20	7.59 \pm 0.15	0.35 \pm 0.15			39.41 \pm 6.46	9.03 \pm 1.94
HVOF-A9624	Bal.		20.88 \pm 0.47	9.30 \pm 0.52	0.41 \pm 0.19			30.80 \pm 6.23	8.63 \pm 1.79
HVOF-A386-2.5	Bal.	17.75 \pm 0.72	15.25 \pm 0.55	10.44 \pm 0.27	0.57 \pm 0.27	0.14 \pm 0.25	0.39 \pm 0.07	68.29 \pm 4.19	9.46 \pm 1.47

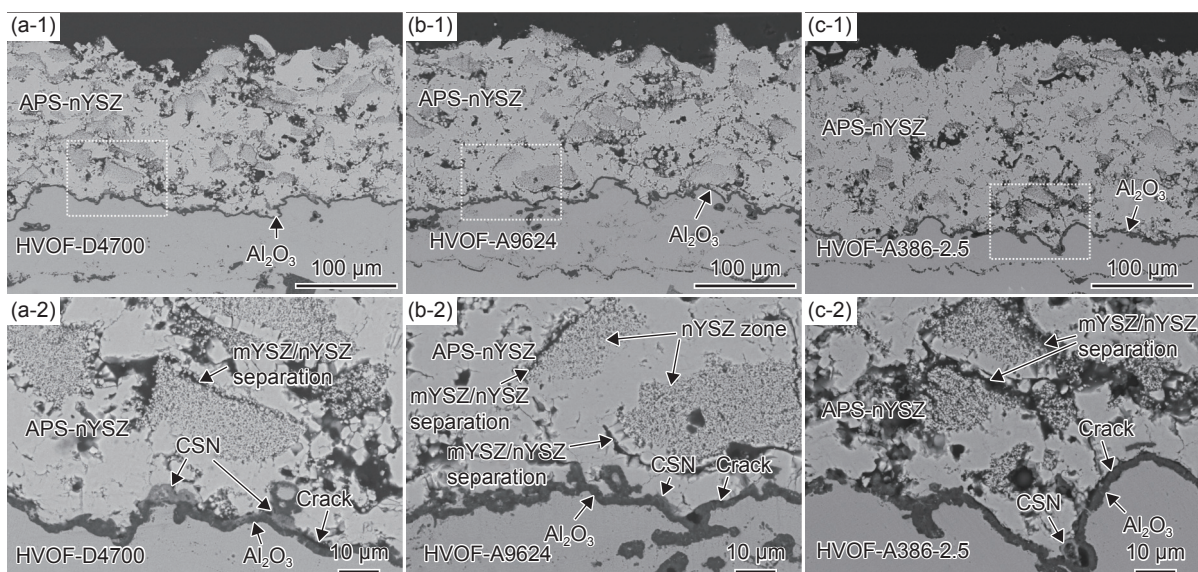


图 2 1150 $^{\circ}\text{C}$, 10 次 1 h 热循环后 mYSZ/nYSZ 和 mYSZ/mYSZ 界面开裂引起的裂纹形成 (a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ; (1)低倍; (2)局部放大

Fig. 2 Crack nucleation via mYSZ/nYSZ and mYSZ/mYSZ interface separation after 10 times 1 h cycle at 1150 $^{\circ}\text{C}$ (a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ (1)low magnification; (2)enlarged area

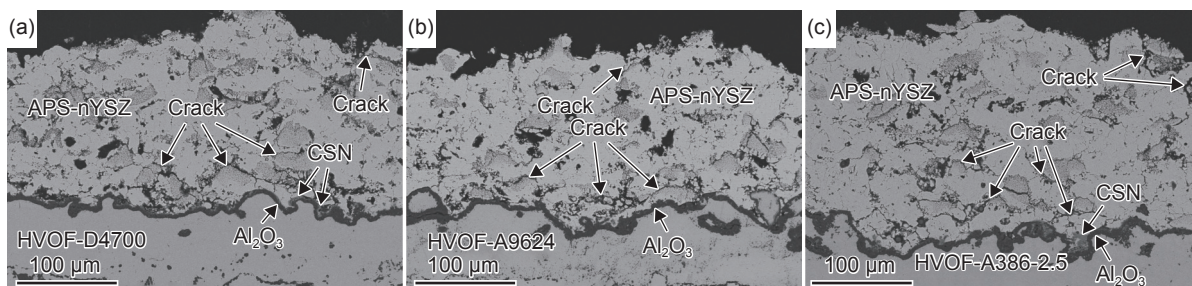


图3 1150 °C, 100次1h热循环后 mYSZ/nYSZ 和 mYSZ/mYSZ 界面开裂引起的裂纹扩展
(a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b) HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

Fig. 3 Crack propagation via mYSZ/nYSZ and mYSZ/mYSZ interface separation after 100 times 1 h cycle at 1150 °C
(a)HVOF- D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

热障涂层中的裂纹扩展没有明显的影响。另外, APS-nYSZ 外表面也开始出现开裂, 说明 YSZ 颗粒之间的结合不是十分牢固。

随着进一步进行热循环, APS-nYSZ 中出现更多的长裂纹(图4), 裂纹大多因靠近 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面的 mYSZ/nYSZ 和 mYSZ/mYSZ 界面开裂而成, 源自 APS-nYSZ 外表面的裂纹也比较明显, 而少量的 CSN 混合氧化物对裂纹扩展的影响仍然并不明显, 这表明热循环过程中, 裂纹扩展主要是由 YSZ/YSZ 颗粒之间的薄弱界面开裂引起的。而且, 裂纹扩展大多出现于 mYSZ/nYSZ 界面(图3和图4), 这可能是由于 mYSZ/nYSZ 界面的强度低于 mYSZ/mYSZ 界面。在制备 APS-nYSZ 层的过程中, 由于 nYSZ 区域未完全熔化, nYSZ 区外围的 nYSZ 细微颗粒与相邻的 mYSZ 的黏结为非连续状(图1(a-2)~(c-2)), 在 mYSZ/nYSZ 界面 nYSZ 一侧存在大量细小孔隙, 界面强度显然不及连续黏结的 mYSZ/mYSZ, 在热疲劳过程中 mYSZ/nYSZ 界面较之 mYSZ/mYSZ 更容易脱粘, 因而更易形成裂纹。因此, 一方面 nYSZ 区或可阻碍已有裂纹的扩展^[16], 另一方面它与 mYSZ 的界面也会成为裂纹源。此外, 并未观察到明显的

TGO/HVOF-MCrAlY 界面开裂, 这似乎说明粗糙的 TGO/HVOF-MCrAlY 界面或能防止冷却过程中因 TGO 和 MCrAlY 之间的热膨胀不匹配在该界面上产生应变^[1], 以及 MCrAlY 中的 B2→L1₀ 马氏体相变引起的体积收缩在该界面上产生应变^[21]而引起的裂纹扩展, 尽管 HVOF-A386-2.5 中含有较多的 β-NiAl 相(表2)。

3种热障涂层的破坏均发生于靠近 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面附近的 APS-nYSZ 层中(图5), 主要是由于 mYSZ/nYSZ、mYSZ/mYSZ 界面开裂和因 TGO 生长形成的裂纹, 以及随后的裂纹扩展与合并造成的。源自 APS-nYSZ 表面的裂纹也对热障涂层的失效有一定的贡献。尽管在 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面形成了一些 CSN 混合氧化物, 这些为数不多的孤立的混合氧化物对热障涂层失效的贡献并不大。这与传统的 HVOF-MCrAlY+APS-mYSZ 热障涂层的失效方式基本相同^[22-24], 但是与一些采用 APS-nYSZ 的热障涂层的失效方式有所不同^[11-12], 这可能是因为本研究的热循环实验中设定的黏结层温度较高。黏结层的温度越高, TGO 的生长速率越快, 在靠近 YSZ/MCrAlY 界面的 APS-nYSZ 层中形成的应力越大, 从而导致

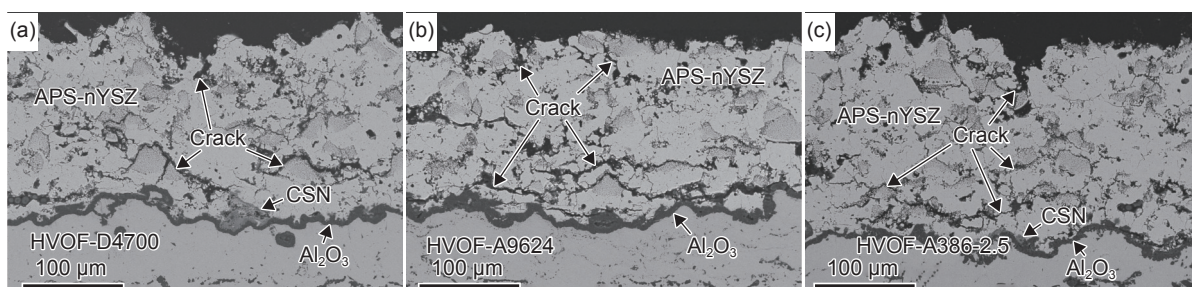


图4 1150 °C, 300次1h热循环后 APS-nYSZ 外表面形成的裂纹和 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面附近 YSZ 层中的裂纹扩展
(a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

Fig. 4 Cracks originated from the APS-nYSZ surface and crack propagation in the YSZ near the APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY interface after 300 times 1 h cycle at 1150 °C (a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

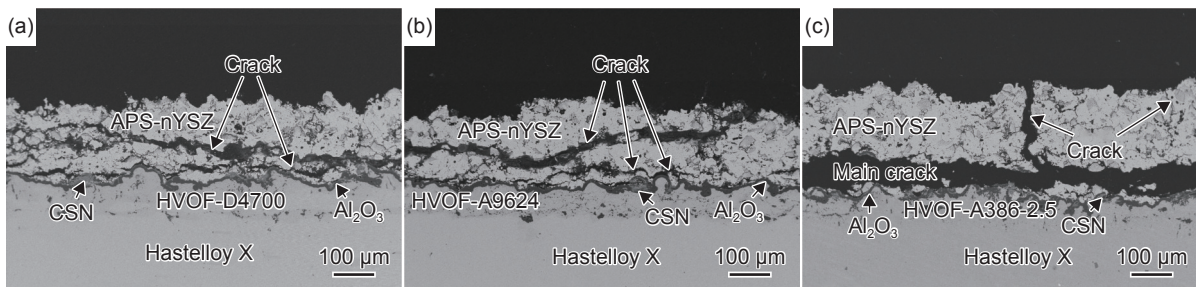


图 5 热障涂层因裂纹扩展与合并靠近 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 界面的 APS-nYSZ 层中失效
(a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

Fig. 5 TBCs failed via crack propagation and coalescence in the APS-nYSZ near the APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY interface
(a)HVOF-D4700+APS-nYSZ; (b)HVOF-A9624+APS-nYSZ; (c)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ

mYSZ/nYSZ 和 mYSZ/mYSZ 界面开裂增多, 并引起随后的裂纹扩展。

HVOF-D4700、HVOF-A9624 和 HVOF-A386-2.5 表面的 TGO 生长曲线都呈抛物线规律(图 6), 回归分析表明 TGO 厚度与热暴露时间的关系可表示为:

$$\delta - \delta_0 = kt^n$$

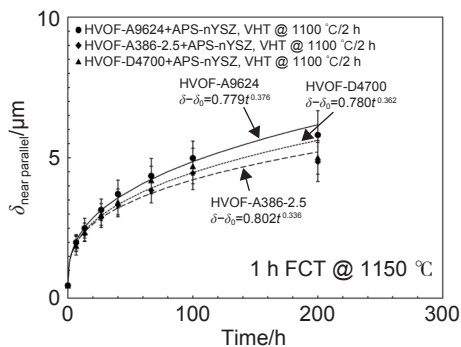


图 6 HVOF-D4700、HVOF-A9624 和 HVOF-A386-2.5 表面近似平行部分的 TGO 平均厚度(每个 1 h 热循环在 1150 °C 的保温时间记为 40 min)

Fig. 6 Average thickness of near parallel TGO sections on the surfaces of HVOF-D4700, HVOF-A9624 and HVOF-A386-2.5(holding time at 1150 °C for each 1 h cycle is counted as 40 min)

式中: t 为热暴露时间, 由于热循环试验器从室温至 1150 °C 的升温时间为 8~10 min, 从保守的角度出发, 每个 1 h 热循环在 1150 °C 的保温时间记为 40 min; δ 为热暴露时间为 t 时的 TGO 厚度; δ_0 为真空热处理态的 TGO 厚度; n 和 k 为常数。3 种 HVOF-MCrAlY 的 TGO 生长曲线的 n 值分别为 0.362、0.376 和 0.336, 这与以前报道^[25-28]的研究结果非常接近。HVOF-D4700 和 HVOF-A386-2.5 表面的 TGO 生长速率均低于 HVOF-A9624 的表面, 这可能是因为 HVOF-D4700 中 Al 元素含量低于 HVOF-A9624(表 2), 当 HVOF-MCrAlY 中生成的 TGO 主要是 Al₂O₃ 时, MCrAlY 中 Al 含量越低, 从

MCrAlY 向 TGO/HVOF-MCrAlY 界面迁移的 Al 的数量越少, TGO 的生长速率也越慢。尽管 HVOF-A386-2.5 中 Al 含量高于 HVOF-A9624, 少量的 Hf 或能降低 Al₂O₃-TGO 的增厚速度^[29], 由此导致 HVOF-A386-2.5 表面 TGO 生长稍微缓慢, 这有待于后续验证。

3 种热障涂层中的平均裂纹长度均随着热循环次数的增加而增长(图 7)。在 HVOF-A9624+APS-nYSZ 中的平均裂纹长度在 150~300 次热循环之间出现一个跃升, 这可能是在涂层中发生了裂纹合并; 而 HVOF-D4700+APS-nYSZ 和 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 中, 直到 300 次热循环时平均裂纹长度仍保持稳定增长, 这说明在此阶段裂纹仍处于扩展阶段, 裂纹合并尚未广泛发生。这也许是因为此时 HVOF-D4700 和 HVOF-A386-2.5 表面的 TGO 厚度仍然较小, 因 TGO 增厚而在邻近的 APS-nYSZ 层中造成的应力尚不足以引发具有一定规模的裂纹合并。

3 种热障涂层的热循环寿命均在 320~380 次

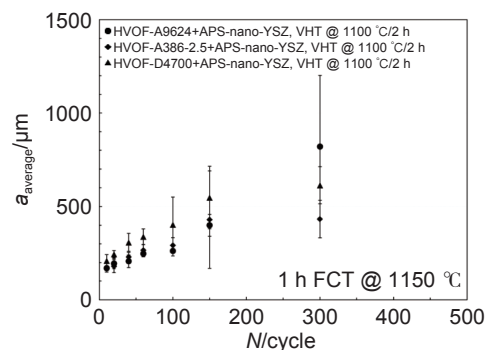


图 7 HVOF-D4700+APS-nYSZ、HVOF-A9624+APS-nYSZ 和 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 中最长的 10 个裂纹的平均长度

Fig. 7 Average crack length of the longest 10 cracks in HVOF-D4700+APS-nYSZ, HVOF-A9624+APS-nYSZ and HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ TBCs

之间(图 8), HVOF-D4700+APS-nYSZ、HVOF-A9624+APS-nYSZ 和 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 的各 9 个样品的平均寿命分别为 353、322 次和 376 次热循环, 如果考虑到 1150 °C 时热喷涂热障涂层的热循环寿命大致仅为 1100 °C 时寿命的 50%, 这与以前报道的结果比较接近^[30], 略低于采用离子镀物理气相沉积+电子束物理气相沉积法制备的 AIP-PVD-NiCoCrAlYHf+EB-PVD-YSZ 热障涂层^[31]。HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 热障涂层具有比 HVOF-D4700+APS-nYSZ 和 HVOF-A9624+APS-nYSZ 略高的热循环寿命, 这与以前观察到的 HVOF-A386-2.5+APS-mYSZ 的热循环寿命低于 HVOF-D4700+APS-mYSZ 的结果不同, 这或许与本研究中的 HVOF-A386-2.5 表面粗糙度较高(表 2)有关。当 HVOF-MCrAlY/TGO 的界面粗糙度较低时, MCrAlY 中的 β -NiAl 相越多, 冷却过程中 B2 \rightarrow L1₀ 马氏体相变引起的界面应变越大, HVOF-MCrAlY/TGO 界面越容易开裂, 从而降低热障涂层的热循环寿命。本研究中 HVOF-A386-2.5 的表面粗糙度 R_a 高达(9.46 \pm 1.47) μm , 远远高于 HVOF-MCrAlY 常见的 R_a ($\leq 4 \mu\text{m}$), 这或许能减小 HVOF-A386-2.5/TGO 界面开裂的倾向, 从而提高 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 的热循环寿命。HVOF-D4700 表面生成的 CSN 混合氧化物数量明显多于 HVOF-A9624 的表面(图 5), 然而 HVOF-D4700+APS-nYSZ 热障涂层的热循环寿命并不低于 HVOF-A9624+APS-nYSZ, 这表明少量孤立的 CSN 混合氧化物并不会对热障涂层的热循环寿命产生比较明显的影响。HVOF-D4700+APS-nYSZ、HVOF-A9624+APS-nYSZ 和 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 的热循环寿命相差并不大, 这表明 3 种热

障涂层的寿命决定于 APS-nYSZ 的寿命, HVOF-D4700、HVOF-A9624 和 HVOF-A386-2.5 的寿命尚未达到预期。如果能够增强 YSZ/YSZ 之间的结合强度, 这 3 种热障涂层的热循环寿命或许能够得到提高。

厚度较大的陶瓷层通常因具有较高的内应力而降低热障涂层的寿命, 但是, 燃气轮机制造商的热喷涂热障涂层生产标准均允许黏结层和陶瓷层各有 50 μm 以上的裕度, 常见的国际燃气轮机制造商的 MCrAlY 黏结层厚度为 150~200 μm , YSZ 厚度为 250~300 μm , 甚至可达 350 μm , 在这个厚度范围内热障涂层的寿命变化并不明显。本研究中 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 中的 YSZ 层厚度高于其他 2 种热障涂层(图 1), 但厚度相差约 50 μm , 符合燃气轮机制造商的热喷涂热障涂层制造标准。而且, 尽管在 3 种涂层中均发生 APS-nYSZ 表面开裂(图 4), 涂层的最终失效发生于 APS-nYSZ 层中靠近 APS-nYSZ/HVOF-MCrAlY 的界面附近, 因此, 尽管 HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 中的 YSZ 层厚度略大, 对于黏结层温度保持恒定的条件时热循环寿命的影响一般不会太大。但是, 如果热障涂层外表面处的温度保持恒定, 由于厚度大的 YSZ 层的外层分离而引起黏结层局部温度升高, 导致 MCrAlY 加速氧化, 则可能会明显降低热障涂层的寿命。

由上述结果可知, HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 热障涂层的热循环寿命可以通过增加 HVOF-MCrAlY 的表面粗糙度以提高 APS-YSZ/HVOF-MCrAlY 界面的结合强度, 减缓该界面附近的裂纹扩展速度而改善。而提高 APS-YSZ 层中的 YSZ/YSZ 界面的结合力, 避免 YSZ/YSZ 界面和 APS-YSZ 外表面的开裂, 也可提高 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 热障涂层的热循环寿命。另外, 控制 HVOF-MCrAlY 中的 Al 含量, 以及添加适量能够减缓扩散速率的合金元素, 以降低 TGO 生长速率并防止生成大量的 CSN 混合氧化物, 也可能减缓 APS-YSZ/HVOF-MCrAlY 界面附近的裂纹扩展进程, 从而改善 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 热障涂层的热循环寿命。

3 结论

- (1) HVOF-D4700、HVOF-A9624 和 HVOF-A386-2.5 均具有较高的表面粗糙度。
- (2) HVOF-A9624 表面的 TGO 生长速率最高,

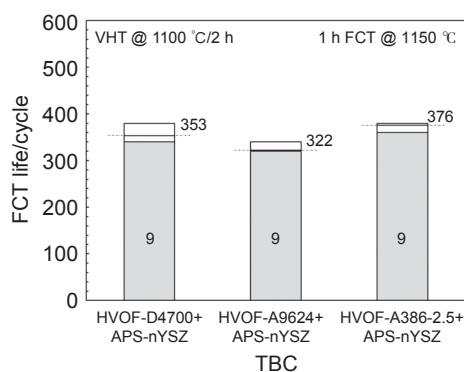


图 8 1150 °C 热循环寿命(HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ > HVOF-D4700+APS-nYSZ > HVOF-A9624+APS-nYSZ)

Fig. 8 FCT life at 1150 °C (HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ > HVOF-D4700+APS-nYSZ > HVOF-A9624+APS-nYSZ)

HVOF-A386-2.5 表面的 TGO 生长速率最低,但是三者相差并不十分明显。

(3)HVOF-A386-2.5+APS-nYSZ 的平均热循环寿命最高, HVOF-A9624+APS-nYSZ 的平均热循环寿命最低,但是三者之差也不是非常明显。

(4)3 种 HVOF-MCrAlY+APS-nYSZ 热障涂层在热循环环境中的失效方式与传统的 HVOF-MCrAlY+APS-YSZ 的失效方式完全相同,主要是由靠近 APS-YSZ/HVOF-MCrAlY 界面的 APS-nYSZ 层中的裂纹扩展与合并造成。

参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296: 280-284.
- [2] NICHOLLS J R. Advances in coating design for high-performance gas turbines[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28: 659-670.
- [3] WALSTON W S. Coating and surface technologies for turbine airfoils[C]//Superalloys 2004. Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004: 579-588.
- [4] LEVI C G, HUTCHINSON J W, VIDAL-SÉTIF M, et al. Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits[J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37: 932-941.
- [5] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(6): 315-348.
- [6] BOSE S. High temperature coatings[M]. 2nd ed. MA USA: Elsevier, 2017.
- [7] Oerlikon Metco. Metco materials E-guide[EB/OL]. [S.l.]: Oerlikon Metco. [2025-02-04]. <http://mymetco.oerlikon.com/en-us/materials-e-guide>.
- [8] Praxair Technology. MCrAlY, Superior powders for superior coatings[EB/OL]. [S.l.]: Praxair Technology. [2025-02-04]. <http://www.linde-amt.com/en/materials-and-equipment/materials/thermal-spray-powders/mcraiy>.
- [9] Höganäs. Amperit MCrAlY powders[EB/OL]. [S.l.]: Höganäs. [2025-02-04]. <http://www.hoganas.com/en/powder-technologies/surface-coating/products/plasma-spraying/mcralys>.
- [10] Powder Alloy Corporation. MCrAlY powders[EB/OL]. [S.l.]: Powder Alloy Corporation. [2025-02-04]. <https://powderalloy.com/thermal-spray-powders/mcraly-powders>.
- [11] LIANG B, DING C. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 197: 185-192.
- [12] WU J, GUO H, ZHOU L, WANG L, et al. Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19: 1186-1194.
- [13] WANG W Q, SHA C K, SUN D Q, et al. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 424: 1-5.
- [14] WANG Y, BAI Y, YUAN T, et al. Failure analysis of fine-lamellar structured YSZ based thermal barrier coatings with submicro/nano-grains[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 319: 95-103.
- [15] ZHANG C, ZHOU C, PENG H, et al. Influence of thermal shock on insulation effect of nano-multilayer thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 6340-6344.
- [16] LIMA R S, MARPLE B R. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(1): 40-63.
- [17] BAI Y, HAN Z H, LI H Q, et al. High performance nanostructured ZrO₂ based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 7210-7216.
- [18] WU Z, NI L, YU Q, et al. Effect of thermal exposure on mechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured thermal barrier coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(1): 169-175.
- [19] JAMALIN H, MOZAFARINIA R, RAZAVI R S, et al. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2012, 38: 6705-6712.
- [20] MASOULE S T, VALEFI Z, EHSANI N, et al. Thermal insulation and thermal shock behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed TBCs[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(8): 1684-1691.
- [21] 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: 4279-4294.
- [22] CHEN W R, WU X, MARPLE B R, et al. TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 2677-2683.
- [23] 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 & Coatings Technology*, 2008, 202: 5027-5032.
- [24] CUI Q, SEO S-M, YOO Y-S, et al. Thermal durability of thermal barrier coatings with bond coat composition in cyclic thermal exposure[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 284: 69-74.
- [25] MEIER S M, NISSLEY D M, SHEFFLER K D. Thermal barrier coating life prediction model development[C] //International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1991.
- [26] 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 & Coatings Technology*, 2008, 202: 5901-5908.
- [27] 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.
- [28] 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]//第二十一届全国热喷涂研讨会(ITSS'2018)暨第二十二届全国热喷涂年会(CNTSC'2018). 北京: 中国表面工程协会, 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. Beijing: China Surface Engineering Association Thermal Spraying Committee, 2018: 49-57.
- [29] WRIGHT I G, PINT B A. Materials research in support of industrial gas turbines[C]//The 1st International Conference on Industrial Gas Turbine Technology (CAME-GT). London: IME, 2003.
- [30] HE J, SHAROBEM T. Influence of heat treatment on thermal cyclic fatigue of TBC systems[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 379: 125050.
- [31] SHEN Z, LIU G, LUO Y, et al. Thermal property and failure behaviour of Pr doped Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings[J]. *Corrosion Science*, 2024, 226: 111641.

收稿日期: 2024-06-18; 录用日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(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等, 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: wrchenca@outlook.com, wrchen@lam.ln.cn

(本文责编: 王俊丽)