

# 热障涂层体系典型黏结层的抗热腐蚀性能\*

阳颖飞<sup>1,2</sup>, 任盼<sup>1,2</sup>, 鲍泽斌<sup>2</sup>, 邓春明<sup>3,4</sup>, 李卫<sup>1</sup>

(1. 暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广州 510632;

2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;

3. 广东省新材料研究所现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广州 510650;

4. 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

**[摘要]** 为了探究热障涂层体系中不同类型黏结层的热腐蚀行为, 对比评价了4种典型黏结层(普通NiAl涂层、NiCoCrAlY涂层、Pt改性NiAl涂层以及Pt+Hf改性NiAl涂层)在900°C条件下Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl(质量分数75%:25%)混合盐中的热腐蚀行为。利用扫描电镜、X射线衍射以及电子探针等手段分析了热腐蚀过程中的物相结构、显微组织演变规律。研究表明, 普通NiAl涂层退化最快, NiCoCrAlY涂层的退化速率相对NiAl涂层有所减慢, 两种改性NiAl涂层表现出较好的抗热腐蚀性能, 其中Pt改性NiAl涂层具有最佳的抗热腐蚀能力, 相比之下Hf元素的加入对Pt-Al涂层抗热腐蚀性能无益。

**关键词:** 热障涂层; 黏结层; 热腐蚀; 组织演变; 失效行为

**DOI:**10.16080/j.issn1671-833x.2020.14.034



阳颖飞

博士、讲师, 研究方向为高温腐蚀与防护、金属表面改性, 参与中央高校基本科研业务费、广州市科技计划项目等多项科研攻关。

热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是所有工程材料涂层体系中结构最为复杂、使用环境最为苛刻的涂层体系之一<sup>[1]</sup>。热障涂层通常由合金基体、金属黏结层、热生长氧化物以及陶瓷隔热层组成<sup>[2-3]</sup>。其中合金基体为主要的受力结构, 通常为高温力学性能优异的高温合金。金属黏结层的作用为保护基体免受环境中的氧化及腐蚀性气氛侵蚀, 因而黏结层中含有高浓度的抗氧化和/或抗腐蚀性元素, 如Al、Cr等<sup>[4]</sup>。在高温氧化性服役环境中, 黏结层发生氧化, 生成热生长氧化物层, 阻止环境中的氧化性气氛进一步侵入涂层及基体。陶瓷隔热层的导热系数较

低, 其目的为降低合金表面的温度, 从而延长高温部件的使用寿命。

热障涂层的发展自20世纪50年代开始, 最先使用的热障涂层是应用在军用发动机上的搪瓷涂层<sup>[5]</sup>。19世纪60年代, 由火焰喷涂的陶瓷隔热层与NiAl黏结层开始在商用航空发动机上得到应用<sup>[6]</sup>。19世纪80年代, 氧化钇部分稳定的氧化锆成为陶瓷隔热层研究的热点材料, 其表现出的优异隔热性能以及热稳定性极大地推动了热障涂层的发展。为了进一步提高热障涂层的隔热效率, 研究者相继开发了多种体系的低热导率陶瓷隔热材料, 如双层结构的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>(LZC)/

\* 基金项目: 中央高校基本科研业务费(2169334); 广州市科技计划项目(202007020008); 广东省重点领域研发项目(2019B010936001); 广东省自然科学基金项目(2020A1515010948); 广东省科学院项目(2020GDASYL-20200104028)。

YSZ 陶瓷隔热层<sup>[7]</sup>、高熵陶瓷<sup>[8]</sup>、多孔泡沫陶瓷<sup>[9]</sup>等。

相比于隔热层,金属黏结层的发展更早且更为成熟,其发展经历了简单铝化物涂层(如 NiAl 涂层、Ni<sub>3</sub>Al 涂层)<sup>[10]</sup>、包覆涂层(MCrAlY 涂层, M=Ni 和 / 或 Co)<sup>[11]</sup>、改性铝化物涂层(如 Pt 改性涂层,活性元素改性涂层, Si 改性涂层等)以及 21 世纪初 Nicholls<sup>[12]</sup> 提出的“智能”涂层。在高温氧化性或腐蚀性气氛下,金属黏结层表面形成一层致密、稳定且生长缓慢的氧化膜,阻止环境中的 O 以及其他腐蚀性气体进一步与基体合金接触,从而保护基体<sup>[13-14]</sup>。

热障涂层的失效与其服役环境息息相关<sup>[15-17]</sup>。在高温氧化性环境中,随着服役时间的延长,涂层体系各组分由于热膨胀系数不同,涂层体系中热应力逐渐累积。同时,黏结层与陶瓷隔热层之间生成了热生长氧化物层,使得涂层体系中残余应力急剧增长,最终导致陶瓷隔热层局部脱落<sup>[18-19]</sup>。当热端部件在空气中颗粒(砂砾,碎屑等)含量较高的环境中服役时,陶瓷隔热层会受到外来物质的侵蚀(Foreign Object Damage, FOD)。在高温下(1200℃以上),外来颗粒融化、黏附在陶瓷隔热层外侧并与其发生反应,且随着服役时间的延长,该反应的前沿界面缓慢向内扩展,逐渐破坏隔热层的结构<sup>[20-23]</sup>。由于外来颗粒的熔点受颗粒成分的影响,外来颗粒的成分成为决定热障涂层寿命的关键因素。其中,最常见的一种颗粒成分称为 Ca<sub>3</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>30</sub>,其腐蚀又称为 CMAS (Calcium, Magnesium, Aluminosilicate) 腐蚀<sup>[24-25]</sup>。当热端部件在高浓度的硫盐或氯盐环境中时,盐类在合适的温度下熔融,渗入并透过陶瓷隔热层与保护性氧化膜发生反应,并生成疏松多孔的产物,该过程称为热腐蚀<sup>[26-27]</sup>。热腐蚀发生后,氧化膜逐渐失去保护能力,热腐蚀产生的疏松多孔的腐蚀产物

使得热障涂层体系中的应力急剧增大,导致陶瓷隔热层剥落<sup>[28]</sup>。当环境中含有 SO<sub>2</sub> 气氛时,由于 SO<sub>2</sub> 对盐类有稳定作用,热端部件的热腐蚀更加严重。因此,热腐蚀通常发生在工业燃气轮机以及海上燃气轮机的热端部件上,而航空发动机热端部件的热腐蚀现象则相对较少。

热腐蚀被认为是一种加速的氧化反应<sup>[21-23]</sup>,根据温度的不同,可以将热腐蚀分为两种类型:(1)当温度在沉积盐的熔点之上时,涂层表面的沉积盐呈熔融状态,该温度下的热腐蚀称为“Type I”型热腐蚀<sup>[29]</sup>;(2)当温度较低时,沉积盐处于固态,但部分处于共晶成分的沉积盐发生熔融,该温度下的热腐蚀称为“Type II”型热腐蚀。由于沉积盐的状态不同,不同类型热腐蚀后产生的微观组织也有所不同<sup>[30]</sup>。对于“Type I”型热腐蚀,腐蚀产物一般为在涂层外侧形成疏松多孔的混合氧化物,同时,涂层内部发生硫化;而“Type II”型热腐蚀则通常表现为非均匀的点状腐蚀,涂层内部很少发生硫化。

热障涂层的抗热腐蚀能力与黏结层的种类相关,不同的黏结层由于结构、成分不同表现出截然不同的热腐蚀行为,本研究制备了 4 种典型的黏结层(简单 NiAl 涂层、NiCoCrAlY 涂层、Pt 改性 NiAl 涂层以及 Pt+Hf 共改性 NiAl 涂层),并在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl (质量分数 75% : 25%) 的混合盐中对比进行了热腐蚀测试,从热腐蚀过程中的组织结构演变行为出发,利用扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)以及 X 射线衍射(XRD)等手段比较了 4 种典型黏结层在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl (质量分数 75% : 25%) 熔融盐中的热腐蚀行为,分别讨论了 4 种典型黏结层的热腐蚀失效机制,并分析了影响黏结层抗热腐蚀性能的关键因素。

## 试验及方法

试验所用的基体合金为第 1 代

单晶高温合金,其名义成分如表 1 和表 2 所示。用线切割沿单晶的 [001] 方向切成尺寸为  $\phi 15\text{mm} \times 2\text{mm}$  的薄片。4 种涂层的制备过程如下:(1)简单 NiAl 涂层:单晶高温合金打磨至 400# 砂纸后喷砂,经超声清洗后气相渗铝;(2)NiCoCrAlY 涂层:单晶高温合金打磨至 400# 砂纸后喷砂,超声清洗后进行多弧离子镀;(3)Pt 改性 NiAl 涂层:单晶高温合金打磨至 400# 砂纸后喷砂,超声清洗后进行电镀约 5 $\mu\text{m}$  厚的铂层,随后在真空环境中进行退火处理,降低样品表面 Pt 浓度,最后气相渗铝;(4)Pt+Hf 改性 NiAl 涂层:单晶高温合金打磨至 400# 砂纸后喷砂,将金属 Hf 颗粒加入到镀铂液中获得悬浮液,基体合金超声清洗后进行 Pt+Hf 复合电镀,控制镀层厚度为 5 $\mu\text{m}$  左右,随后在真空环境中进行退火处理降低样品表面 Pt 浓度,最后气相渗铝。上述渗铝采用质量分数 49% Fe 粉为铝源,同时添加质量分数 2%~4% 的 NH<sub>4</sub>Cl 为活化剂,渗铝在 1060℃ 进行,保温时间为 6h,渗铝后的涂层厚度约 40 $\mu\text{m}$ ,多弧离子镀过程中的氩气压力为 0.12MPa,阴极电流为 70A,涂层厚度约为 30 $\mu\text{m}$ ,详细的涂层制备过程可参考文献 [31-33]。

涂层的抗热腐蚀性能测试在普通马弗炉中进行,测试温度为 900℃。测试开始前将成分为 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl (质量分数 75% : 25%) 的混合盐均匀地涂在试样表面,并保持涂盐量为 1~1.5mg/cm<sup>2</sup>,随后将试样放入温度为 900℃ 的马弗炉中保温一定时间后取出并空冷。为去除样品表面残留的盐,样品冷却后在去离子水中煮沸 2 次,直至残留在试样表面的盐膜完全溶解,下一次保温开始前将样品再次涂上新的盐膜后重新放入马弗炉中继续试验。

利用配有能谱仪(EDAX, X-Max, Oxford Instruments Co. Oxford, U.K.) 的场发射扫描电子

表1 单晶高温合金基体的名义成分(质量分数)

Table 1 Nominal composition of single-crystal superalloy

元素	Cr	Co	W	Mo	Ta	Ti	Al	Ni
成分	12.0	9.0	3.7	1.9	5.0	4.0	3.6	余量

表2 4种涂层热腐蚀前的表面元素分布(原子百分比)

Table 2 Surface composition of four coatings before hot corrosion

涂层种类	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Pt	Hf
简单 NiAl	46.1	0.2	1.7	4.0	48.1	—	—	—
NiCoCrAlY	6.9	—	30.3	23.4	39.2	0.2	—	—
Pt 改性 NiAl	54.0	0.1	0.7	0.7	42.3	—	2.2	—
Pt+Hf 改性 NiAl	52.9	—	0.3	1.7	42.4	—	2.6	0.1

显微镜(SEM, Inspect F50, FEI Co., Hillsboro, OR)观察样品的表面及截面形貌,为了保护样品表面的氧化膜,制备截面样品前先在氧化膜外侧利用化学镀镍的方法制备一层镀镍层,如无特别说明,表面形貌观测时使用二次电子信号而截面形貌观测时采用背散射电子信号。利用电子探针(EMPA-1610, Shimadzu, J.P.)对热腐蚀后的截面元素分布进行分析,采用X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical, Almelo, Holland)对黏结层热腐蚀前后的物相结构进行分析。

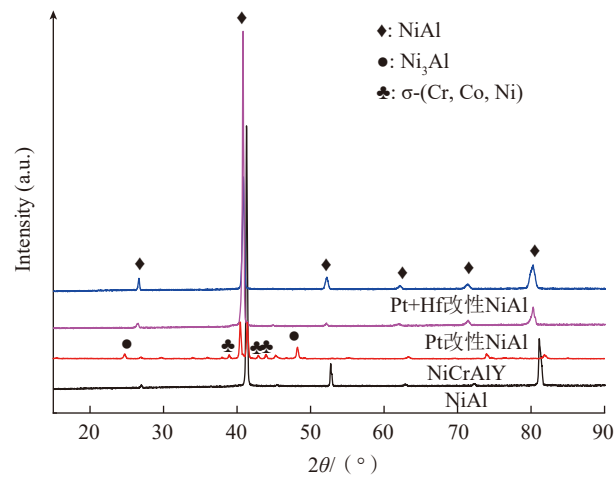


图1 涂层制备后的物相成分

Fig.1 Phase composition after coating preparation

## 结果与讨论

### 1 涂层的相组成

图1为4种涂层热腐蚀前的物相成分,可知,普通NiAl涂层以及改性NiAl涂层中均由单相NiAl组成。随着NiAl相中添加Pt及Pt+Hf, NiAl相的峰位逐渐向左移。由布拉格公式( $2d\sin\theta=n\lambda$ )可知,这是因为NiAl晶格中掺杂了原子尺寸较大的置换原子导致晶格膨胀所引起。Hf原子具有更大的原子尺寸,对晶格产生的影响更大,从而导致衍射峰向左偏移更多。NiCoCrAlY涂层由于Al含量较低,其主要物相为Ni<sub>3</sub>Al,同时含有少量的NiAl、 $\alpha$ -Cr以及 $\sigma$ -(Co, Ni)。

### 2 热腐蚀后的表面形貌

图2为4种黏结层在混合盐中腐蚀后的表面形貌,由于普通NiAl涂层以及NiCoCrAlY涂层腐蚀测试100h后样品失重较大,腐蚀测试停止,而其他两种样品继续进行测试至200h。由图2(a)可知,普通NiAl涂层热腐蚀100h后,涂层表面氧化膜发生了多次剥落(未剥落区、一次剥落区以及多次剥落区分别如图2(a)中I、II、III和IV所示),且从剥落区域的高倍形貌可知,新形成的氧化膜为尖晶石结构的氧化物,保护性能较差。尖晶石结构氧化物的出现表明普通NiAl涂层经过100h

热腐蚀后,涂层内部的Al含量较低,已不足以发生选择性氧化形成保护性的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜。NiCoCrAlY涂层热腐蚀100h后,氧化膜中出现宏观裂纹,且氧化膜发生了大量剥落。从剥落区域的高倍形貌可知,氧化膜表面产生了大量的腐蚀坑,这是熔融盐向内渗透,内部氧化膜被溶解而留下的痕迹。新形成的氧化膜仍呈现出 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形貌,且较为致密,表明涂层仍具有一定的防护能力。Pt改性NiAl涂层以及Pt+Hf改性NiAl涂层在混合盐中热腐蚀200h后,氧化膜表面无可见的裂纹及腐蚀坑,氧化膜仅在局部位置发生剥落,且剥落

位置新形成的氧化膜为致密的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由此可推测两种涂层在热腐蚀测试 200h 后仍具有可靠的保护

性。然而, Pt+Hf 改性 NiAl 涂层表面氧化膜剥落位置出现了对比度相对较高的氧化物(如红色虚线所示), 该

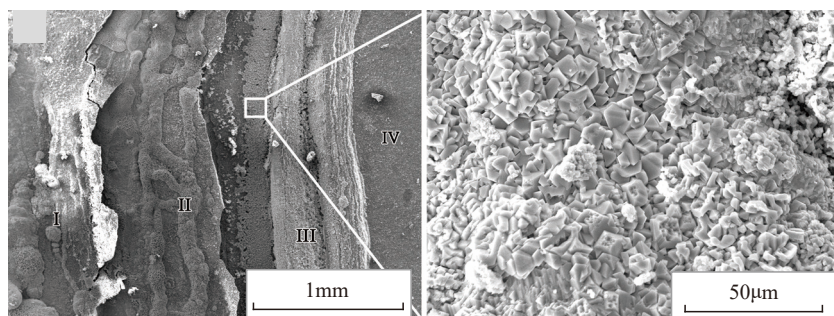
位置能谱结果为: 60.36O-31.84Al-0.32S-0.08Cl-0.41Ti-0.79Cr-0.44Co-5.12Ni-0.06Hf-0.05Ta-0.53Pt, 由此可见, 涂层中的 Ni 开始参与氧化, 涂层内部的 Al 储量较低。

### 3 热腐蚀后的截面形貌

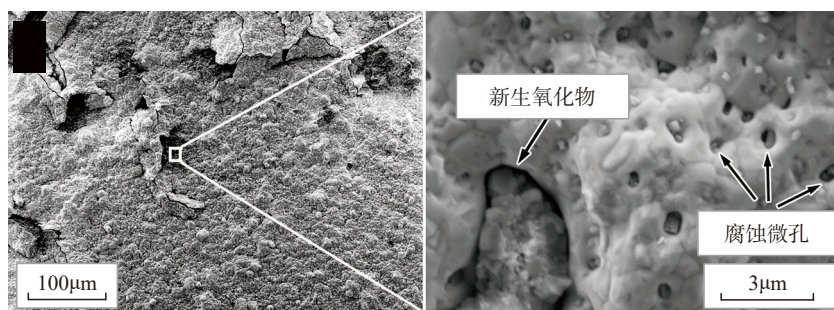
图 3 为 4 种涂层热腐蚀后的截面形貌。从图 3 (a) 可知, NiAl 涂层热腐蚀后的截面形貌中可见多次剥离的层状结构, 该结果与表面形貌结果相对应, 氧化膜下方形成了对比度较高的混合氧化物。整个涂层内部发生了严重的内氧化及内硫化, 涂层基本失效。而 NiCoCrAlY (图 3 (b)) 的氧化膜相对较薄, 但由于氧化膜表面发生剥落, 导致氧化膜厚度不均匀, 且起伏严重。涂层内部的内氧化及内硫化相对于普通 NiAl 涂层较轻。两种改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后的氧化膜致密且与涂层结合完好。由于熔盐与氧化膜接触并发生反应, 氧化膜外侧被溶解呈“锯齿”状。然而, 熔盐通过氧化膜中的微孔等缺陷进入涂层, 并导致涂层内部出现了局部内氧化及内硫化。与 Pt 改性 NiAl 涂层相比, Pt+Hf 改性 NiAl 涂层氧化膜较厚, 氧化膜表面有明显的凸起, 凸起位置的氧化膜较为疏松。

### 4 热腐蚀后的截面元素分布

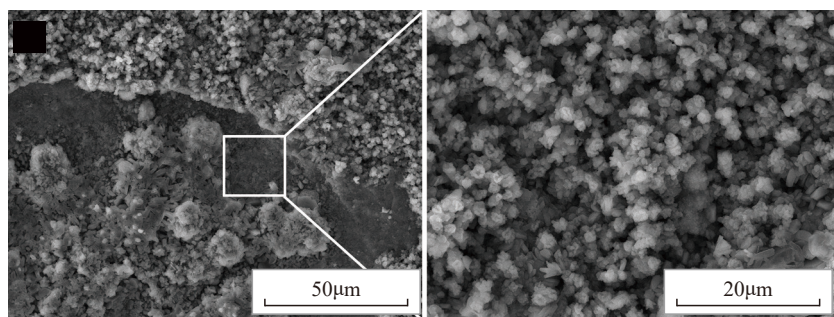
图 4~6 分别为 NiCoCrAlY 涂层、Pt 改性 NiAl 涂层以及 Pt+Hf 改性 NiAl 涂层热腐蚀后部分元素的截面分布结果(普通 NiAl 层氧化膜剥落严重, 涂层基本失效, 故不提供元素分布结果)。从图 4 可知, NiCoCrAlY 涂层在混合盐中热腐蚀 100h 后, 随着涂层中 Al 元素向外扩散形成氧化膜, 氧化膜下方 Al 元素含量降低, 仅在远离氧化膜的位置存在少量的 Al, 难以维持继续形成保护性氧化膜的能力。对比 BEI 和 Al 元素的分布可知, 涂层内部的灰黑色颗粒为内氧化位置。由 Pt 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后的 Al 元素分布



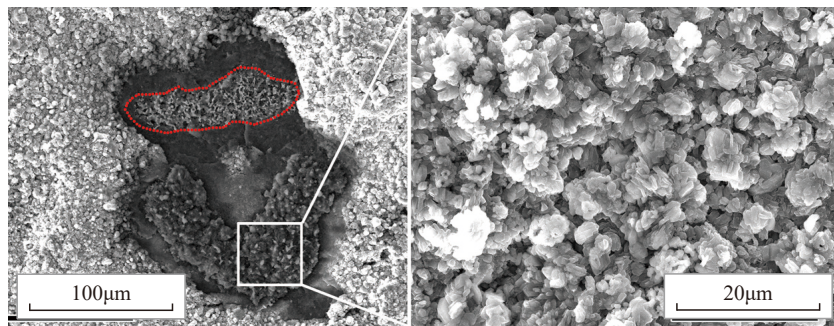
(a) 普通 NiAl 涂层热腐蚀 100h 后的表面形貌



(b) NiCoCrAlY 涂层热腐蚀 100h 后的表面形貌

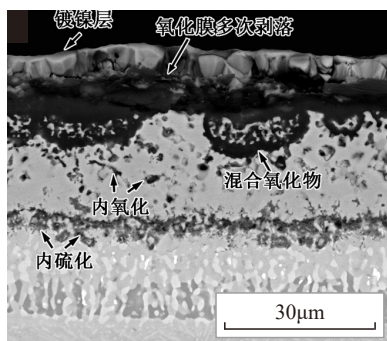


(c) Pt 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后的表面形貌

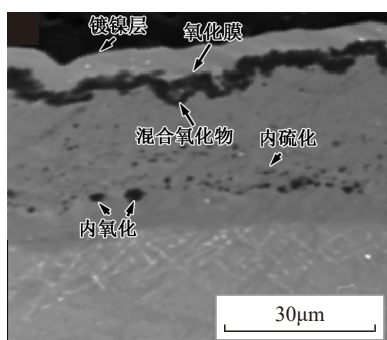


(d) Pt+Hf 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后的表面形貌

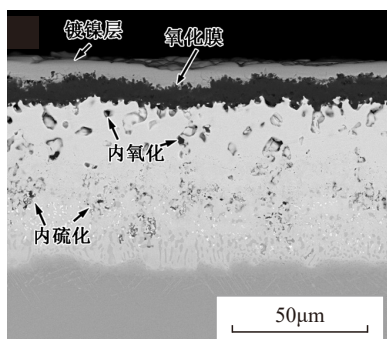
图2 4种涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ (质量分数75% : 25%)的混合盐中900 °C条件下热腐蚀后的表面形貌  
Fig.2 Surface morphologies of four coating after hot corrosion in mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at 900 °C



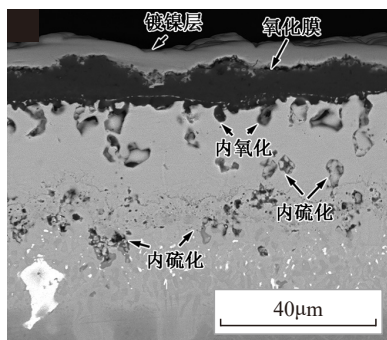
(a) 普通NiAl 涂层热腐蚀100h



(b) NiCoCrAlY 涂层热腐蚀100h



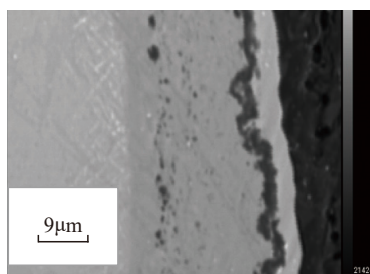
(c) Pt 改性NiAl 涂层热腐蚀200h



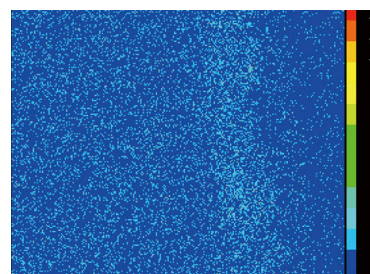
(d) Pt+Hf 改性NiAl 涂层热腐蚀200h

图3 4种涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (质量分数75% : 25%)的混合盐中900 条件下热腐蚀后的截面形貌

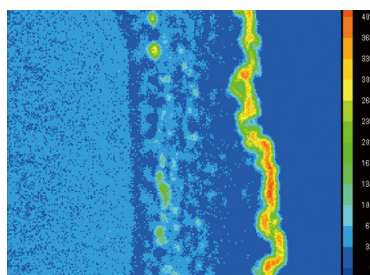
Fig.3 Cross-sectional morphologies of four coatings after hot corrosion in mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at 900



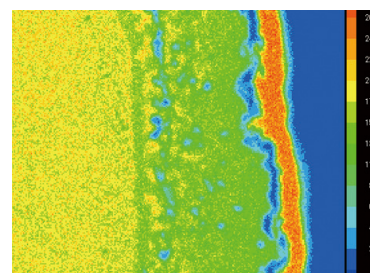
(a) BEI 元素分布



(b) S 元素分布



(c) Al 元素分布



(d) Ni 元素分布

图4 NiCoCrAlY涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (估量分数75% : 25%)的混合盐中900 条件下热腐蚀100h后的S、Al、Ni元素分布

Fig.4 Distribution of S, Al and Ni in NiCoCrAlY coating after hot corrosion in mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at 900 for 100h

可知,涂层上方的氧化膜非常完整,氧化膜下方依然有足够的 Al 元素存在。结合 BEI 和 S 元素的分布可知,涂层 / 基体界面形成了一层不连续的硫化物,而涂层内部的 S 元素分布较少,因此可以推测,界面上的 S 主要来自于样品制备时电镀 Pt 引入,而不是来自熔盐中。图 6 为 Pt+Hf 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后的界面元素分布。Pt+Hf 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后,氧化膜相对完整,但氧化膜下方形成了一层连续的硫化物,结合 Al 元素的分布可知,氧化膜下方为铝的硫化物。涂层内部 S 聚集较少,因此可以推测氧化膜下方的 S 主要来自于熔盐。

### 5 4 种涂层的抗热腐蚀性分析

综合以上结果可知,在混合盐中热腐蚀 100h 后,普通 NiAl 涂层基本失效, NiCoCrAlY 涂层在前 100h 内为基体提供了较好的保护,但涂层内 Al 元素储量不足,涂层后

续的可靠性不高。两种改性的 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后,涂层上方氧化膜完整,涂层内部 Al 含量充足,在后续相当长的时间内仍具有可靠的保护性。由此可见,涂层的抗热腐蚀性能与涂层的元素成分、物相组成息息相关。NiAl 涂层内部元素组成相对单一,随着热腐蚀的进行,氧化膜逐渐增厚,氧化膜中热应力及生长应力累积, NiAl 涂层表面氧化膜的黏附性能较差,氧化膜容易发生剥落。剥落发生后,涂层内部的 Al 元素向外扩散从而对氧化膜进行修复。随着氧化膜剥落-修复的反复进行,涂层内部的 Al 原子迅速消耗,并低于发生选择性氧化的临界浓度以下,氧化膜失去保护作用。当 NiAl 涂层中加入 Pt 元素后,由于 Pt 能够提高氧化膜的黏附能力,降低有害元素 S 的影响,因而降低了氧化膜的剥落倾向,使得涂层内部 Al 元素的消耗减慢,涂层表现

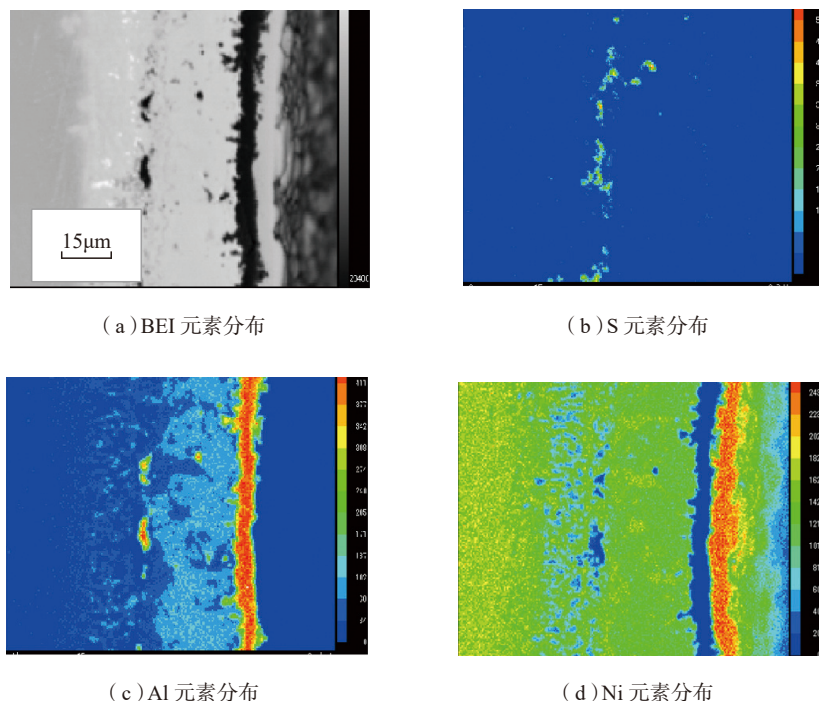


图5 Pt改性NiAl涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (质量分数75% : 25%)的混合盐中900 °C条件下热腐蚀200h后的S、Al、Ni元素分布

Fig.5 Distribution of S, Al and Ni in Pt modified NiAl coating after hot corrosion in mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at 900 °C for 200h

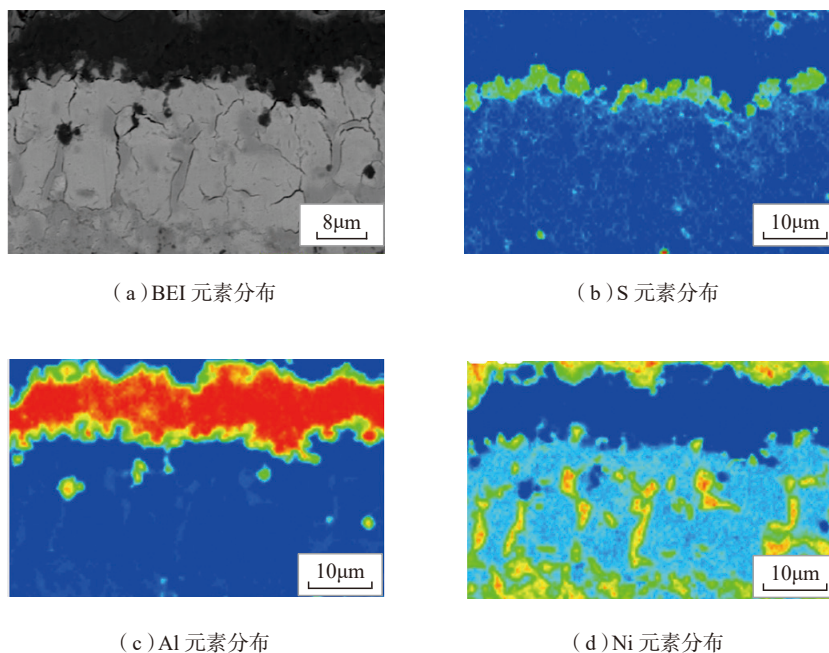


图6 Pt+Hf改性NiAl涂层在 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (质量分数75% : 25%)的混合盐中900 °C条件下热腐蚀200h后的S、Al、Ni元素分布

Fig.6 Distribution of S, Al and Ni in Pt+Hf co-modified NiAl coating after hot corrosion in mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at 900 °C for 200h

出优异的抗热腐蚀性能。然而, Pt-Al 涂层中继续添加 Hf 元素后, 由于 Hf 与 O 之间存在强烈的化学吸引作用, Hf 元素在热腐蚀测试过程中参与氧化膜的形成, 会破坏氧化铝膜的完整性。此外, Hf 与混合盐中的 Cl 元素易形成气态产物, 气态的氯化物在向外迁移、逸出的过程中在氧化膜中留下微孔, 破坏了氧化膜的致密性, 从而导致更多的熔盐进入氧化膜, 并在氧化膜下方形成连续的硫化物。由于硫化物具有疏松多孔的特征, 其在氧化膜下方形成后必然会造成氧化膜中产生更大的应力, 从而加速氧化膜的剥落。NiCoCrAlY 涂层的 Al 含量相对于普通 NiAl 涂层低, 但涂层中含有较高浓度的 Cr, Cr 的存在可以促进保护性  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的形成, 降低发生选择性氧化所需要的临界 Al 含量。同时 Cr 也可以形成致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 对热腐蚀具有较好的防护能力。因此, NiCoCrAlY 较 NiAl 涂层表现出更为优异的抗热腐蚀性。

## 结论

本文对比了热障涂层体系 4 种典型黏结层在 900 °C 条件下  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (质量分数 75% : 25%) 的混合盐中的热腐蚀行为, 并得出以下结论:

(1) 普通 NiAl 涂层热腐蚀 100h 后基本失效。

(2) NiCoCrAlY 涂层在前 100h 为基体提供了较好的抗热腐蚀防护, 但热腐蚀 100h 后涂层内部 Al 元素含量不足, 后续抗腐蚀能力有限。

(3) Pt 改性 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后氧化膜完整, 涂层内部 Al 元素充足, 仍具有优异的抗热腐蚀性能。

(4) Pt+Hf 改性的 NiAl 涂层热腐蚀 200h 后氧化膜相对完整, 涂层下方形成连续硫化物带, 涂层内部 Al 元素消耗较多, 抗热腐蚀性能相对 Pt 改性 NiAl 涂层有所下降。

参考文献

- [1] PADTURE N P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [2] 周立江, 汪波, 邵义雄. 浅论热障涂层的应用与发展[J]. 航空制造技术, 2004, 47(4): 83-85.
- ZHOU Lijiang, WANG Bo, SHAO Yixiong. Application and development of thermal barrier coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2004, 47(4): 83-85.
- [3] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 891-898.
- [4] 陈慧君, 李其连, 程旭东. 热障涂层中 TGO 的生长行为[J]. 航空制造技术, 2012, 55(8): 67-70.
- CHEN Huijun, LI Qilian, CHENG Xudong. Growth behavior of TGO in thermal barrier coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2012, 55(8): 67-70.
- [5] MILLER R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 35-42.
- [6] BOSE S, DEMASI-MARCIN J. Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 99-104.
- [7] SHEN Z Y, HE L M, XU Z H, et al. Morphological evolution and failure of LZC/YSZ DCL TBCs by electron beam-physical vapor deposition[J]. Materialia, 2018, 4: 340-347.
- [8] YAN X L, CONSTANTIN L, LU Y F, et al. (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(10): 4486-4491.
- [9] HUO W L, ZHANG X Y, CHEN Y G, et al. Highly porous zirconia ceramic foams with low thermal conductivity from particle-stabilized foams[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(11): 3512-3515.
- [10] 沈明礼, 朱圣龙. 先进铝化物涂层制备技术进展[J]. 航空制造技术, 2016, 59(21): 105-109.
- SHEN Mingli, ZHU Shenglong. Advancement of technologies for preparing high-performance aluminide coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016, 59(21): 105-109.
- [11] 刘九香, 崔向中, 高巍, 等. 两种 MCrAlY 涂层/DD6 合金的循环氧化和互扩散行为[J]. 航空制造技术, 2017, 60(8): 37-43.
- LIU Jiuxiang, CUI Xiangzhong, GAO Wei, et al. Thermal cyclic oxidation and inter-diffusion behaviors of MCrAlY-coated single crystal superalloy DD6[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(8): 37-43.
- [12] NICHOLLS J R, SIMMS N J, CHAN W Y, et al. Smart overlay coatings: concept and practice[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(2-3): 236-244.
- [13] 武洪臣, 高巍. 航空发动机涂层技术及应用[J]. 航空制造技术, 2013, 56(9): 80-83.
- WU Hongchen, GAO Wei. Surface coating technology and application for aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013, 56(9): 80-83.
- [14] TOSCANO J, VA BEN R, GIL A, et al. Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC'S[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 3906-3910.
- [15] JONES R L. Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(1): 77-84.
- [16] KEYVANI A. Microstructural stability oxidation and hot corrosion resistance of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ composite compared to conventional YSZ TBC coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 623: 229-237.
- [17] 姚灿. 陶瓷涂层在航空发动机上的应用研究[J]. 航空制造技术, 2015, 58(S1): 110-112.
- YAO Can. Study on application of ceramic coating on aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, 58(S1): 110-112.
- [18] 彭晓, 田礼熙, 张帮彦, 等. 镍铝涂层晶粒细化与金属氧化物掺杂改性研究[J]. 航空制造技术, 2019, 62(3): 41-47, 54.
- PENG Xiao, TIAN Lixi, ZHANG Bangyan, et al. Effect of grain refinement and metal oxide dispersions on high-temperature oxidation resistance of nickel aluminide coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(3): 41-47, 54.
- [19] LI C, SONG P, FENG J, et al. Alumina growth behaviour on the surface-modified NiCoCrAl alloy by Pt and Hf at high temperature[J]. Apply Surface Science, 2019, 479, 1178-1191.
- [20] TORIZ F, THAKKER A, GUPTA S K. Thermal barrier coatings for jet engines[C]// Proceedings of the ASME 1988 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. Amsterdam, 1988.
- [21] ELIAZ N, SHEMESH G, LATANISION R M. Hot corrosion in gas turbine components[J]. Engineering Failure Analysis, 2002, 9(1): 31-43.
- [22] GOWARD G W. Low-temperature hot corrosion in gas turbines: A review of causes and coatings therefor[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1986, 108(2): 421-425.
- [23] CHAWLA V, CHAWLA A, PURI D, et al. Hot corrosion & erosion problems in coal based power plants in India and possible solutions: a review[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2011, 10(4): 367-386.
- [24] CHEN X. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(11): 3418-3427.
- [25] RAI A K, BHATTACHARYA R S, WOLFE D E, et al. CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC)[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 7(5): 662-674.
- [26] LEYENS C, PINT B A, WRIGHT I G. Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 15-22.
- [27] KOSIENIAK E, BIESIADA K, KACZOROWSKI J, et al. Corrosion failures in gas turbine hot components[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2012, 12(3): 330-337.
- [28] WANG H Y, WANG H, KAN P, et al. Hot corrosion behavior of Ce-modified NiAl coating by Cl-containing Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 1050 °C [J]. Oxidation of Metals, 2018, 90(5-6): 571-583.
- [29] TASK M N, GLEESON B, PETTIT F S, et al. Compositional effects on the Type I hot corrosion of β-NiAl alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(7): 1552-1557.
- [30] MÉVREL R. State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 1989, 120-121: 13-24.
- [31] YANG Y F, JIANG C Y, BAO Z B, et al. Effect of aluminisation characteristics on the microstructure of single phase β-(Ni, Pt)Al coating and the isothermal oxidation behaviour[J]. Corrosion Science, 2016, 106: 43-54.
- [32] YANG Y F, YAO H R, BAO Z B, et al. Modification of NiCoCrAlY with Pt: Part I effect of Pt depositing location and cyclic oxidation performance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 341-349.
- [33] YANG Y F, JIANG C Y, YAO H R, et al. Preparation and enhanced oxidation performance of a Hf-doped single-phase Pt-modified aluminide coating[J]. Corrosion Science, 2016, 113: 17-25.

通讯作者: 任盼, 博士、讲师, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护、高温防护涂层, E-mail: renpan@jnu.edu.cn.

(下转第 47 页)

## Research on Electromagnetic/Capacitive Composite Testing Method of Thermal Barrier Coatings

CHEN Dixiang<sup>1,2</sup>, REN Yuan<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>

(1. College of Intelligence Science and Technology, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;  
2. Laboratory of Science and Technology on Integrated Logistics Support, Changsha 410073, China)

**[ABSTRACT]** Thermal barrier coating can significantly improve the high temperature resistance of engine blades, but due to its harsh working environment, it is easy to produce cracks, sintering, interface cracking, coating loss and other failures. In view of the limited amount of information obtained by a single detection method and the difficulty in realizing a comprehensive and accurate evaluation of thermal barrier coatings, according to the characteristics that electromagnetic method is suitable for detecting conductive materials and capacitive method is suitable for detecting non-conductive materials, an electromagnetic/capacitive composite detection technology for thermal barrier coatings is proposed, and key issues involved such as detection mechanism, composite sensor design and coating parameter detection are studied. The simulation and experimental results show that the maximum detection sensitivity of the sensor electromagnetic detection unit and the capacitance detection unit to the coating thickness reach  $0.1\Omega/\text{mm}$  and  $15\text{pF}/\text{mm}$  respectively, which lays a foundation for quantitative detection of coating thickness, dielectric constant, conductivity and other parameters, and provides an effective solution for comprehensive and accurate evaluation of thermal barrier coatings.

**Keywords:** Thermal barrier coatings; Engine blade; Composite testing; Eddy current; Planar capacitor

(责编 古系)

(上接第40页)

## Hot Corrosion Behavior of Typical Bond Coats in Thermal Barrier Coatings Systems

YANG Yingfei<sup>1,2</sup>, REN Pan<sup>1,2</sup>, BAO Zebin<sup>2</sup>, DENG Chunming<sup>3,4</sup>, LI Wei<sup>1</sup>

(1. Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Material,  
Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

3. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China;

4. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

**[ABSTRACT]** In order to investigate the hot corrosion behavior of the commonly-used bond coats for thermal barrier coating system, four typical bond coats (i.e., plain NiAl coating, NiCoCrAlY coating, Pt modified NiAl coating and Pt+Hf co-modified NiAl coating) were comparably evaluated in the mixed salts of  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$  (mass fraction 75% : 25%) at  $900^\circ\text{C}$ . The phase constitution evolution and microstructure change during hot corrosion were analyzed by scanning electron microscope (SEM), electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffractometer (XRD). The results showed that plain NiAl coating degrades fastest during hot corrosion test. In contrast, the degradation rate of NiCoCrAlY coating is slower. The hot corrosion resistance of the two modified NiAl coatings is satisfactory, Pt modified NiAl is the best among the four coatings. It seems that the addition of Hf does not benefit the hot corrosion resistance of Pt-Al coating.

**Keywords:** Thermal barrier coatings; Bond coats; Hot corrosion; Microstructure evolution; Failure mechanism

(责编 古系)