

## 激光合金化改性 8YSZ 热障涂层的抗热腐蚀性能研究

孙磊<sup>1,2,3</sup>, 郭雨嘉<sup>1,2,3</sup>, 张盼盼<sup>1,2,3\*</sup>, 刘蓉<sup>4</sup>, 张群莉<sup>1,2,3</sup>, 姚建华<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;<sup>2</sup>浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;<sup>3</sup>浙江工业大学高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310023;<sup>4</sup>卡尔顿大学机械和航空工程系, 加拿大 渥太华 K1S 5B6

**摘要** 热障涂层可为航空发动机、燃气轮机中的高温部件提供热防护,但其易受高温熔盐腐蚀而过早失效。激光合金化是一种提高涂层抗熔盐腐蚀性能的有效方法。本团队将 TiAl<sub>3</sub> 作为自愈合剂,对 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分稳定的 ZrO<sub>2</sub> (8YSZ) 热障涂层进行激光合金化改性。将喷涂态热障涂层和激光合金化改性热障涂层在 900 °C 的 75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25%NaCl 熔盐环境下进行 4 h 热腐蚀试验。结果表明:激光合金化改性热障涂层结构致密且表面分布着网状裂纹,改性层保持亚稳态四方相 (t'-ZrO<sub>2</sub>) 结构;喷涂态热障涂层在 900 °C 腐蚀 4 h 后,腐蚀产物为单斜相 m-ZrO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 表面有较多的热腐蚀产物;激光合金化涂层在 900 °C 腐蚀 4 h 后,腐蚀产物为少量 m-ZrO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 改性层结构未发生腐蚀破坏,涂层保持着结构完整性;自愈合剂 TiAl<sub>3</sub> 在高温下发生氧化反应生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量 TiO<sub>2</sub> 可以填补裂纹,有助于抑制高温腐蚀盐的渗透,从而提高了涂层的抗热腐蚀性能。

**关键词** 激光技术; 激光合金化; 热障涂层; 抗热腐蚀性能; 自愈合

中图分类号 TG174.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220433

## 1 引言

热障涂层 (TBCs) 被广泛应用于燃气涡轮发动机热端部件,可通过降低高温合金基体的表面温度和提高燃烧室的气体温度来提高发动机的效率与性能<sup>[1-3]</sup>。典型的热障涂层由高温合金基体、具有隔热作用的陶瓷层 (TC)、热生长氧化物层 (TGO)、具有抗氧化作用的金属粘接层 (BC) 组成。其中陶瓷层通常采用 8% (质量分数,下同) 氧化钇部分稳定氧化锆材料<sup>[4]</sup>。热障涂层一般采用大气等离子喷涂 (APS) 或电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 工艺制备<sup>[4-7]</sup>。大气等离子喷涂具有低成本、高沉积效率等特点,采用该技术制备的涂层呈现典型的层状结构,具有较好的隔热性能,但涂层的孔隙较大,与基体的结合性能较差<sup>[8-9]</sup>;电子束物理气相沉积制备的涂层具有较高的热导率,但隔热性能较差,该技术的制备成本较高且沉积效率较低<sup>[10]</sup>。

热障涂层在高温服役环境下极易受到高温氧化、高温腐蚀、热冲击等作用,同时,热障涂层在高温或高压情况下的抗熔盐腐蚀 (如抗钠、硫等元素的腐蚀) 性能较差。因此,熔盐腐蚀是热障涂层失效的重要原因<sup>[11-12]</sup>。大气等离子喷涂制备的热障涂层内部含有大

量孔隙和裂纹,易成为熔盐渗入的通道。熔盐沿涂层中的孔隙或裂纹渗透进入涂层内部后,与稳定剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生化学反应,使 ZrO<sub>2</sub> 相失稳,发生体积膨胀,最终导致涂层剥落<sup>[13]</sup>。熔盐热腐蚀是影响热障涂层服役寿命的一个重要因素,因此研究热障涂层在熔盐中的热腐蚀行为极其重要。

近年来,诸多学者对热障涂层的性能优化展开了研究。提高热障涂层性能的主要方法有:

1) 向热障涂层中掺杂稀土元素 (新型陶瓷层材料)。掺杂适量稀土元素可显著提升热障涂层的热物理性能、化学性能和抗熔盐腐蚀性能,但稀土元素含量的控制是关键,掺杂过量稀土元素反而会恶化涂层性能<sup>[14]</sup>。

2) 设计功能梯度涂层。庞铭等<sup>[15]</sup>设计了 Mo/8YSZ 功能梯度涂层,并发现通过调控热障涂层的结构参数,可以减小热障涂层的残余应力,提高基体与涂层的结合强度,但各层含量不易控制。

3) 设计纳米热障涂层。李任伟等<sup>[16]</sup>发现 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳米结构热障涂层具有较低的热导率和更加优异的高温性能,但纳米涂层在高温服役过程中会发生晶粒长大现象,从而降低了涂层的强度和韧性。

收稿日期: 2022-01-05; 修回日期: 2022-02-23; 录用日期: 2022-05-05; 网络首发日期: 2022-05-13

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划 (2022C01117)、国家自然科学基金青年基金 (52105311)、浙江省自然科学基金探索项目 (LQ21E010002)

通信作者: \*panpanzhang166@163.com

4) 激光加工技术具有能量密度高、作用时间短以及加工质量可靠等优势<sup>[17-19]</sup>,因此可以利用激光表面技术来强化热障涂层的结构<sup>[20]</sup>。周逸波等<sup>[21]</sup>利用激光快速成型技术在高温合金基体上制备了网状结构的衬垫,并采用等离子喷涂法制备了陶瓷涂层,结果显示,网状衬垫的加入有效延长了涂层的使用寿命。Batista等<sup>[22]</sup>研究了激光重熔处理后的热障涂层,结果发现:激光重熔可以消除热障涂层的层状结构,提高涂层的致密度;涂层表面形成了网状裂纹,涂层组织为柱状晶,涂层的应变容限和力学性能得以提高。Soleimanipour等<sup>[23]</sup>利用激光熔覆技术将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔覆在热障涂层表面,使涂层的热腐蚀性能明显提升。顾振杰等<sup>[24]</sup>采用激光熔覆技术与等离子喷涂技术相结合的方法制备了 $\text{CoCrTaAlY/YSZ}$ 热障涂层,并研究了涂层的抗高温氧化机理、热震性能及失效行为;结果表明,涂层表面形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜能阻止氧元素扩散,从而改善涂层的抗高温氧化性能。Yan等<sup>[25]</sup>研究了激光釉化对热障涂层热腐蚀行为的影响,结果发现激光釉化为热障涂层提供了致密的釉化层,降低了涂层的表面粗糙度,提升热障涂层的抗高温腐蚀性能。但是,对热障涂层进行激光处理会增加涂层的残余应力,使涂层与基体形成弱界面结合,不利于涂层的服役与应用。

5) 向热障涂层中掺杂自愈合材料。Derelioglu等<sup>[26]</sup>发现:将硼合金化 $\text{MoSi}_2$ 引入热障涂层中, $\text{MoSi}_2(\text{B})$ 可以作为牺牲愈合颗粒,形成自愈合热陶瓷系统;在高温氧化过程中, $\text{MoSi}_2(\text{B})$ 形成非晶态 $\text{SiO}_2$ 流入裂纹并与 $\text{ZrO}_2$ 反应生成附着良好的 $\text{ZrSiO}_4$ ,实现裂纹的自愈合,但 $\text{MoSi}_2$ 会在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 过早氧化。Ouyang等<sup>[27]</sup>将自愈合材料 $\text{TiC}$ 和 $\text{SiC}$ 引入热障涂层,利用等离子喷涂技术制备了基于 $\text{TiC}$ 和 $\text{SiC}$ 的自愈合热障涂层。他们发现: $\text{TiC}$ 和 $\text{SiC}$ 会在高温下发生填充密封效应,提升涂层的抗热腐蚀性能; $\text{TiC}$ 的高温氧化物以颗粒形态存在,减小了对氧气的阻隔作用,而 $\text{SiC}$ 在高温下会与水蒸气反应生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,削弱了缺陷填充效应。孙旭轩等<sup>[28]</sup>先在涂层中预制裂纹,然后将 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 作为自愈合剂,使其在高温下分解为 $\text{TiC}$ ,再发生氧化反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ 引起的体积膨胀协同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生长最终实现了裂纹的愈合。Shen等<sup>[29]</sup>报道了 $\text{TiAl}_3$ 金属间化合物所展现出的优异的自愈合性能, $\text{TiAl}_3$ 在高温条件下可形成一层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护层。 $\text{TiAl}_3$ 作为一种金属间化合物,兼具金属材料与陶瓷材料两者的优势,但目前将其作为自愈合剂的研究报道较少。

Gu等<sup>[30]</sup>采用激光熔覆技术在316L不锈钢基体上制备了 $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 和 $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 自愈合复合涂层,这说明激光表面处理技术是一种制备自愈合复合涂层的可行方法。然而,目前还鲜有采用激光合金

化技术改善热障涂层抗热腐蚀性能的公开报道。

综上所述,激光表面改性技术可以在热障涂层表面形成一层致密的激光改性层,并在表面生成一定的网状裂纹。自愈合材料在高温条件下会发生氧化反应,生成的氧化产物可以填充裂纹,实现裂纹的自愈合。因此,激光表面处理技术和自愈合材料的有效结合有望减少热腐蚀盐的渗透,提高热障涂层的抗热腐蚀性能。

本团队首先采用大气等离子喷涂技术制备了常规双层结构的 $\text{YSZ/NiCrAlY}$ 热障涂层;然后将自愈合粉末 $\text{TiAl}_3$ 与 $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 共同稳定的氧化锆( $\text{CYSZ}$ )的混合粉末作为合金化粉末,利用激光合金化技术将合金化粉末掺杂于热障涂层中;最后对比研究了喷涂态涂层与激光合金化改性涂层在高温( $900\text{ }^\circ\text{C}$ )下的抗熔盐腐蚀行为,揭示了激光合金化改性热障涂层抗热腐蚀性能的强化机制。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

试验选用的基体材料是镍基高温合金 Inconel 718,由上海山雄特殊钢有限公司提供,其化学成分如表 1 所示。使用线切割机将高温合金加工成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的块状试样。试验选用的粘接层材料为 $\text{NiCrAlY}$ 粉末;选用的陶瓷层材料为 $8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分稳定 $\text{ZrO}_2(8\text{YSZ})$ ,其粒度范围为 $15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ 。试验选用的激光合金化粉末为 $90\%\text{CYSZ}+10\%\text{TiAl}_3$ ,该混合粉末是利用行星球磨机(QM-3SP4)按比例进行球磨混粉制备得到的,球磨工艺参数:转速 $150\text{ r/min}$ ,球磨时间 $60\text{ min}$ ,球料比为 $3:1$ 。球磨混合后的粉末在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 $2\text{ h}$ 。

表 1 镍基高温合金 Inconel 718 的化学成分

Table 1 Chemical composition of nickel-based superalloy

Inconel 718	
Element	Mass fraction /%
Ni	50-55
Cr	17-21
Mo	2.8-3.3
Nb	4.75-5.5
Al	1
Co	0.08
C	0.35
Mn	0.35
Si	0.015
S	0.3
Cu	0.2-0.8
Ti	0.65-1.15
Fe	Margin

## 2.2 涂层制备工艺

采用工业上广泛应用的大气等离子喷涂系统(型号为 XM-80SK)制备粘接层与陶瓷层。喷涂前,先对基体表面进行打磨、超声波清洗、喷砂、表面清砂等预处理。基于前期的探索,本次试验选择表 2 所示的大气等离子喷涂工艺参数制备粘接层与陶瓷层。试验采用的激光器是德国 Laserline 公司生产的 LDF400-2000 型光纤耦合半导体激光器,其输出

激光的光斑直径  $D$  为 4 mm。采用预置粉末法进行激光合金化试验,保护气体为氩气。在进行激光合金化试验前,对涂层进行超声波清洗,以去除其表面的油污。混合后的合金化粉末在 120 °C 下烘干 2 h 后,用塞尺将其均匀地预置在涂层表面,预置粉末厚度为 0.1 mm。热障涂层的激光合金化工艺参数如下:激光功率 400 W,扫描速度 10 mm/s,气体流量 10 L/min。

表 2 大气等离子喷涂工艺参数

Table 2 Process parameters of atmospheric plasma spraying

Layer	Spraying current / A	Argon flow / (L·min <sup>-1</sup> )	Hydrogen flow / (L·min <sup>-1</sup> )	Powder feed rate / (g·min <sup>-1</sup> )	Spraying distance / mm
Bonding layer	550-570	45	3	15	120
Ceramic layer	690-710	45	1	10	90

## 2.3 热腐蚀试验

热腐蚀试验在高温 Muffle 炉中进行。将 25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合熔盐粉末以 10 mg/cm<sup>2</sup> 的沉积量置于喷涂态和激光改性热障涂层试样表面(距边缘 3 cm,以避免边缘效应),然后将试样置于 Muffle 炉中,升温至 900 °C,保温处理 4 h 后,试样随炉冷却至室温。

## 2.4 测试分析

进行激光合金化改性及热腐蚀试验后,先沿着垂直于激光扫描方向切割试样,然后进行打磨、抛光处理,接着采用 Axio Imager2 型金相显微镜(OM)和 ZEISS EVO18 扫描电子显微镜(SEM)观察热腐蚀前

后喷涂态热障涂层和激光合金化改性热障涂层的显微组织。采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析热腐蚀前后热障涂层的物相,XRD 测试时选用铜靶,入射波长为 0.15148 nm,工作电流为 40 mA,测试角度( $2\theta$ )范围为 20°~90°,扫描步进为 0.02 (°)/s,扫描速度为 10 (°)/min。采用 X 射线能谱仪(EDS)对涂层的不同区域进行化学成分分析。

## 3 分析与讨论

### 3.1 涂层形貌分析

图 1(a)、(b)是等离子喷涂热障涂层的表面形貌及放大图,涂层整体形貌呈现出小颗粒扁平团聚堆叠

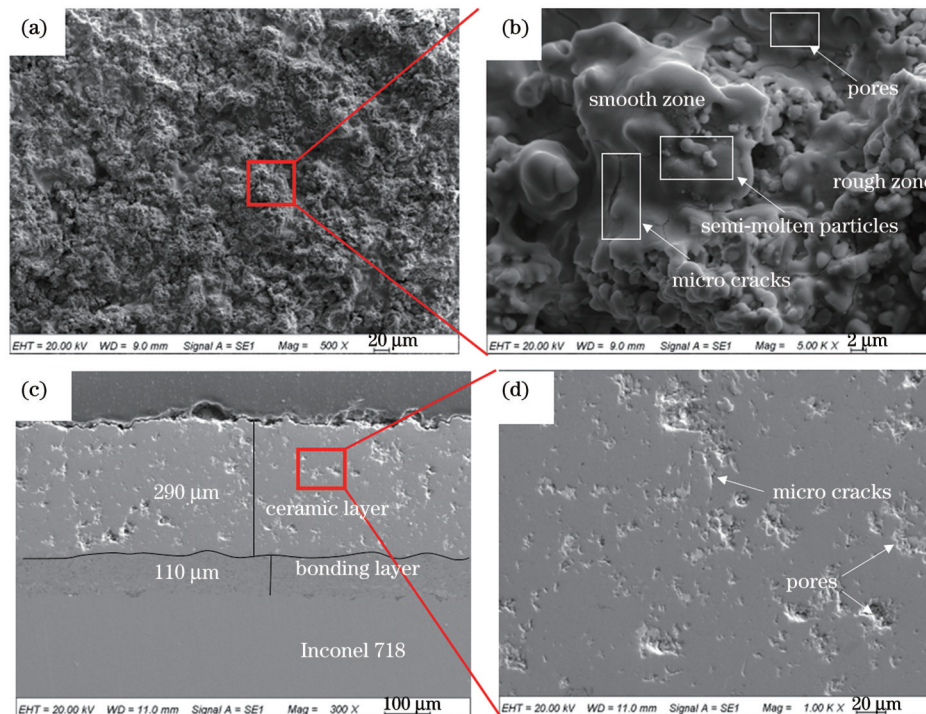


图 1 喷涂态热障涂层的表面及横截面形貌。(a)表面形貌;(b)表面形貌放大图;(c)横截面形貌;(d)8YSZ 陶瓷层横截面放大图  
Fig. 1 Surface and cross-section morphologies of as-sprayed thermal barrier coatings. (a) Surface morphology; (b) surface morphology at high magnification; (c) cross-section morphology; (d) cross-section morphology of 8YSZ ceramic coating at high magnification

状,表面凹凸不平,涂层整体分为粗糙区和光滑区,且存在一定的孔隙和裂纹。这是由于喷涂粉末在喷枪中被等离子焰流熔化后喷出,熔化或半熔化颗粒撞击到基体表面铺展、凝固并收缩变形,呈现出扁平化堆叠,颗粒之间相互堆积形成了层状结构。扁平粒子间搭接不充分,导致涂层中存在大量孔隙。图 1(c)是等离子喷涂热障涂层的截面形貌,涂层由陶瓷层、粘接层、基体组成,陶瓷层厚度约为  $290\ \mu\text{m}$ ,粘接层厚度约为  $110\ \mu\text{m}$ ,且各层之间分层明显,粘接层之间结合得较好,无明显缺陷。图 1(d)是陶瓷层的微观放大形貌,陶瓷层内部存在明显的孔洞与裂纹,这是等离子喷涂

的典型特征。

图 2(a)是激光合金化改性热障涂层的表面形貌。与喷涂态热障涂层相比,激光合金化改性热障涂层表面均匀光滑、平整致密,并分布着网状裂纹。进一步观察图 2(b)可以发现涂层表面分布着细小的等轴晶。图 2(c)是激光合金化改性热障涂层的横截面形貌,可以观察到合金化改性涂层横截面上分布着垂直裂纹,合金化改性层的厚度约为  $150\ \mu\text{m}$ ,改性层与未改性区域结合良好。进一步观察图 2(d)可知,激光合金化改性区域相较于未改性区域更加致密,无明显孔洞,并呈现出典型的柱状晶组织。

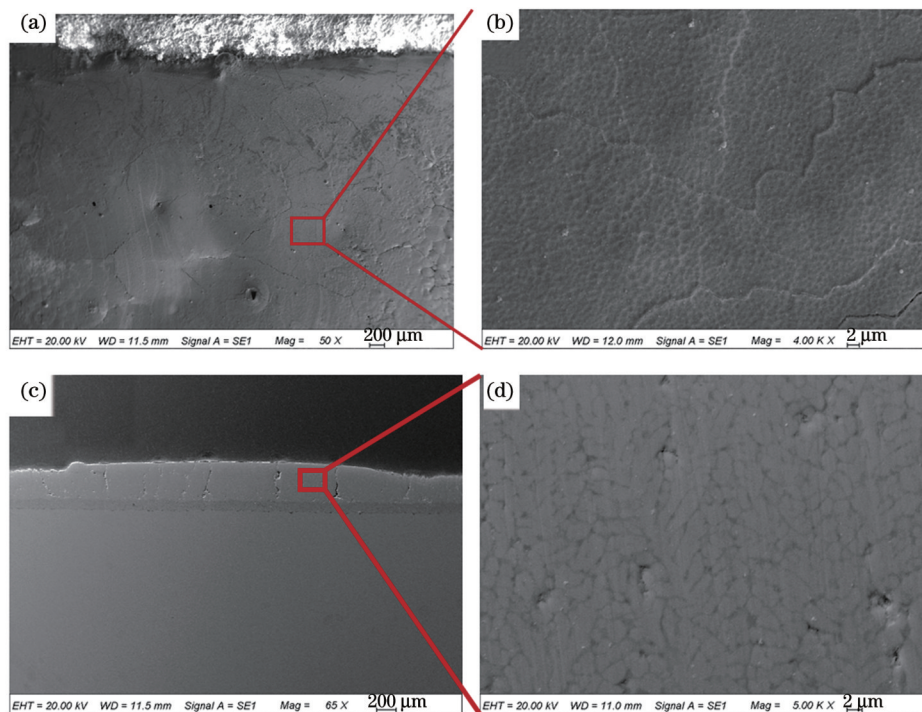


图 2 激光合金化改性热障涂层的表面及横截面形貌。(a)表面形貌;(b)表面形貌放大图;(c)横截面形貌;(d)横截面形貌放大图  
Fig. 2 Surface and cross-section morphologies of laser-alloyed thermal barrier coatings. (a) Surface morphology; (b) surface morphology at high magnification; (c) cross-section morphology; (d) cross-section morphology at high magnification

激光合金化改性过程实际上是将光能转化为热能的过程。利用激光照射材料表面,使材料表面温度急剧升高,当温度达到材料熔点时,激光辐照区域的材料熔化并形成熔池,因此,合金化材料( $90\% \text{CYSZ} + 10\% \text{TiAl}_3$ )熔于  $8\text{YSZ}$  陶瓷层内;当激光离开后,熔池快速冷却凝固,形成激光合金化改性层。激光合金化改性热障涂层表面的网状裂纹和横截面上的垂直裂纹均是由激光合金化处理过程中较快的冷却速率、激光光斑能量不均匀、扫描区域能量不均匀引起的较大热应力所致。激光合金化改性层内部的垂直裂纹可以释放热循环过程中由陶瓷顶层与粘接层不匹配而产生的热失配应力。激光合金化改性层内部的柱状晶组织是由于陶瓷层材料在高能量激光束和快速冷却作用下发生了完全再结晶,具有典型的定向凝固特征<sup>[31]</sup>。激光合金化改性可使涂层获得喷涂态热障涂层所不具备的

等轴晶和柱状晶组织,降低涂层的孔隙率;同时,激光合金化改性层内的垂直裂纹有利于提高涂层的应变容限能力和抗热震性能<sup>[32]</sup>。

### 3.2 涂层物相分析

图 3(a)~(c)分别是  $8\text{YSZ}$  粉末、喷涂态热障涂层和激光合金化改性热障涂层的 XRD 图谱。在原始  $8\text{YSZ}$  粉末中检测到了四方相  $t\text{-ZrO}_2$ 、立方相  $c\text{-ZrO}_2$  和有害单斜相  $m\text{-ZrO}_2$ ,但在喷涂态热障涂层和激光合金化改性热障涂层内没有检测到  $m\text{-ZrO}_2$ ,只检测到了  $t'\text{-ZrO}_2$  和  $c\text{-ZrO}_2$ 。这是因为等离子喷涂过程中的高温加热作用使得粉末的物相都转化为  $t'\text{-ZrO}_2$  和  $c\text{-ZrO}_2$ 。大气等离子喷涂具有较快的冷却和凝固速率( $10^6\ \text{K/s}$ ),激光合金化过程中的较快冷却速率( $10^4\ \text{K/s}$ )<sup>[33]</sup>和稳定剂的局部均匀性<sup>[34]</sup>使得  $\text{ZrO}_2$  的相变受到限制。

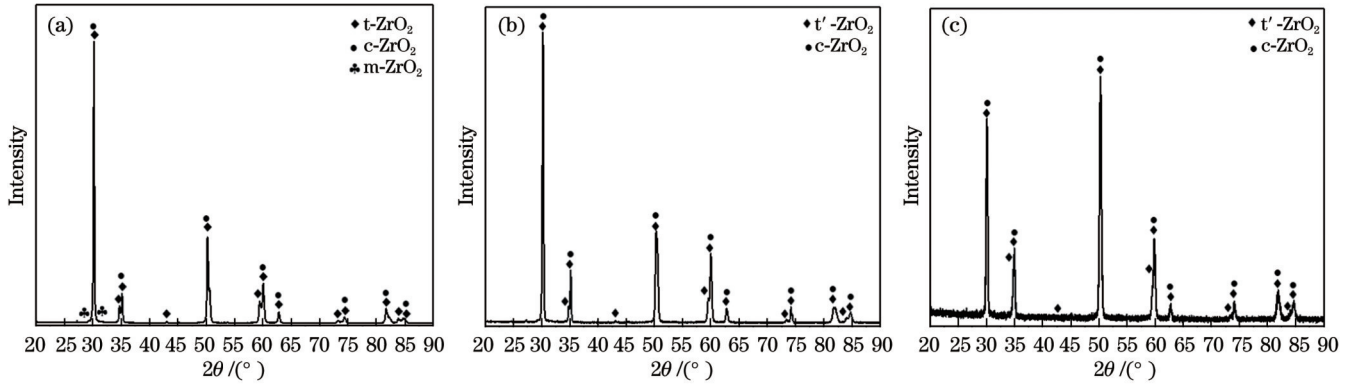


图 3 8YSZ 粉末、喷涂态热障涂层、激光合金化改性热障涂层的 XRD 图谱。(a)8YSZ 粉末;(b)喷涂态热障涂层;(c)激光合金化改性热障涂层

Fig. 3 XRD patterns of 8YSZ powder, as-sprayed thermal barrier coating and laser-alloyed thermal barrier coatings. (a) 8YSZ powder; (b) as-sprayed thermal barrier coating; (c) laser-alloyed thermal barrier coating

### 3.3 涂层的热腐蚀行为

图 4(a)、(b)是喷涂态热障涂层在 900 °C 混合熔盐 (25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中热腐蚀 4 h 后的表面形貌。对比图 1(a)和图 4(a)可以看出,热腐蚀后的热障涂层表面出现了孔洞、点蚀,涂层更加疏松,涂层表面有大量未熔腐蚀盐附着并堆叠在一起。从图 4(b)所示喷涂态热障涂层的表面放大形貌可以看出,涂层表面的腐蚀产物呈细小针状晶颗粒和块状颗粒。

图 5(a)是喷涂态热障涂层热腐蚀后的 XRD 图谱,其相较于热腐蚀前图 3(b)所示的 XRD 图谱多了 m-ZrO<sub>2</sub>和 Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>相,这说明热腐蚀后生成了腐蚀产物。表 3 是图 4(b)中区域 A、B、C 处的元素成分。区域 A 中主要存在 Zr 元素和 O 元素,且 Zr 原子与 O 原子之比约为 1:2,表明该区域主要存在 ZrO<sub>2</sub>;区域 B 中不仅含有较多的 Zr、O 元素,还存在较多的 Na 和 S 元素,根据原子比分析可知该区域存在 ZrO<sub>2</sub>和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的混合

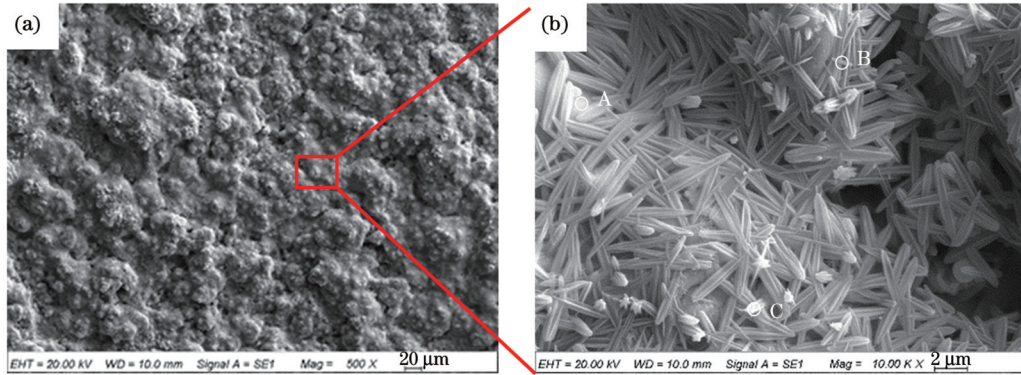


图 4 喷涂态热障涂层在 900 °C 下热腐蚀 4 h 后的表面形貌及其局部放大图。(a)500×;(b)10000×

Fig. 4 Surface morphology and its high magnification of as-sprayed thermal barrier coatings after 4 h hot corrosion at 900 °C. (a) 500×; (b) 10000×

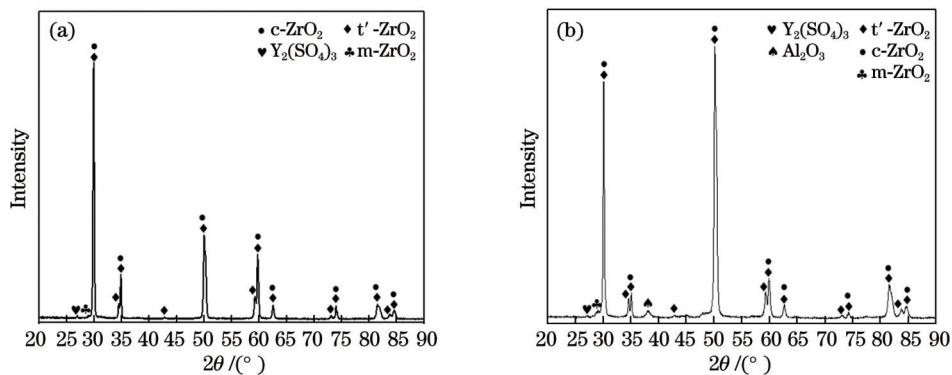


图 5 熔盐腐蚀后喷涂态热障涂层和激光合金化改性热障涂层的 XRD 图谱。(a)喷涂态热障涂层;(b)激光合金化改性热障涂层

Fig. 5 XRD patterns of as-sprayed and laser-alloyed thermal barrier coatings after molten salt corrosion. (a) As-sprayed thermal barrier coating; (b) laser-alloyed thermal barrier coating

表 3 喷涂态热障涂层热腐蚀后不同区域的化学成分

Table 3 Chemical composition of different areas in as-sprayed thermal barrier coating after hot corrosion

Area in Fig. 4(b)	Atomic fraction / %				
	Zr	O	Y	S	Na
A	30.0	62.3	2.6	1.8	3.2
B	18.8	63.0	1.7	4.7	11.8
C	6.4	53.5	23.6	16.5	-

物;区域 C 中含有较多的 Y、S 和 O 元素,结合图 5(a)所示的 XRD 结果可知该区域是热腐蚀产物  $Y_2(SO_4)_3$ 。

腐蚀产物  $m-ZrO_2$  和  $Y_2(SO_4)_3$  的生成是由于腐蚀盐  $Na_2SO_4$  与稳定剂  $Y_2O_3$  发生了反应,具体的化学反应<sup>[35]</sup>为



在高温环境下,腐蚀盐  $Na_2SO_4$  通过热障涂层表面的裂纹、孔洞渗透至涂层内部, $Na_2SO_4$  发生分解并与稳定剂  $Y_2O_3$  发生反应,稳定剂逐渐被消耗,有一部分

四方相转变为单斜相,而且伴随着一定的体积膨胀;随着热腐蚀时间延长,涂层发生失稳相变,最终剥落<sup>[36]</sup>。

图 6 是激光合金化改性热障涂层在 900 °C 混合熔盐 (25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中热腐蚀 4 h 后的表面形貌。对比图 2(a) 和图 6(a) 可以看出,激光合金化改性热障涂层表面网状裂纹的尺寸有所减小,涂层表面仍保持光滑,结构较为致密,表面微裂纹处有较多腐蚀盐聚集。观察图 6(b) 可以发现激光合金化改性热障涂层表面仍分布着等轴晶以及较少的针状晶颗粒与块状颗粒,同时涂层表面的腐蚀产物较少(说明激光合金化改性热障涂层具有较好的抗熔盐腐蚀性能)。图 5(b) 是激光合金化改性热障涂层热腐蚀后的 XRD 图谱,相较于图 3(c) 所示的热腐蚀前的 XRD 图谱,热腐蚀后的激光合金化改性热障涂层中有  $Y_2(SO_4)_3$  和  $Al_2O_3$  生成,且  $Y_2(SO_4)_3$  的衍射峰较低。这说明有较少的腐蚀盐渗透到涂层内部,消耗了稳定剂  $Y_2O_3$ ,但生成的  $m-ZrO_2$  太少,所以未检测到明显的  $m-ZrO_2$ 。 $Al_2O_3$  的生成表明自愈合粉末  $TiAl_3$  在热腐蚀过程中发生了氧化反应,但由于自愈合材料  $TiAl_3$  的含量较少并且热腐蚀时间较短,所以未检测到  $TiO_2$ ,只有少量  $Al_2O_3$  生成。

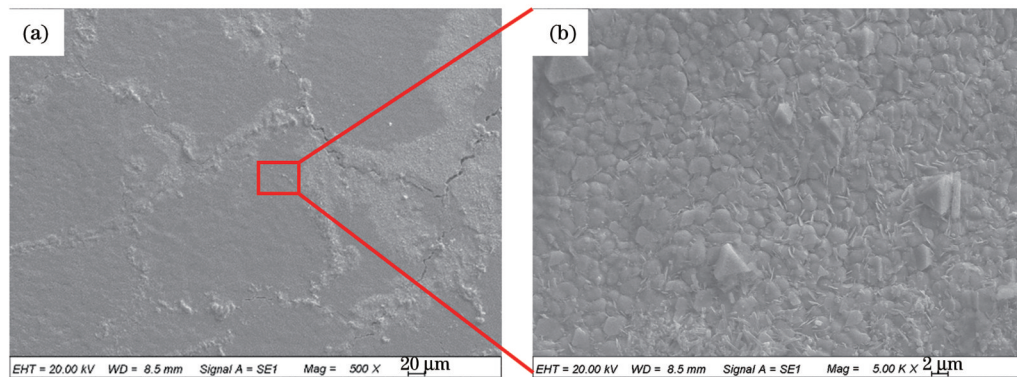


图 6 激光合金化改性热障涂层在 900 °C 下热腐蚀 4 h 后的表面形貌及其放大图。(a) 500×; (b) 5000×

Fig. 6 Surface morphology and its high magnification of laser-alloyed thermal barrier coating after 4 h hot corrosion at 900 °C. (a) 500×; (b) 5000×

以上结果表明, $TiAl_3$  实现了裂纹的自愈合,减少了腐蚀盐的渗透路径,使得涂层表面的热腐蚀产物减少。同时,以上结果也表明激光合金化改性热障涂层的抗热腐蚀性能相较于原始喷涂态热障涂层得到了较为明显的提升。

图 7(a) 是喷涂态热障涂层在 900 °C 混合熔盐 (25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中热腐蚀 4 h 后的横截面形貌。涂层横截面上出现了明显的孔洞与纵向裂纹,表明涂层可能会发生剥落。观察图 7(b) 所示的 EDS 元素分析结果可以发现①处有大量 Na、S、O 元素聚集,说明腐蚀盐通过孔洞与裂纹渗透到涂层内部并发生了热腐蚀反应,消耗了稳定剂  $Y_2O_3$ ,破坏了  $ZrO_2$  的稳定性。热障涂层经过 4 h 的 900 °C 热腐蚀后发生热腐蚀反应,生成  $Y_2(SO_4)_3$ ,涂层中的 Y 元素不断被消耗,导致涂层中的  $ZrO_2$  发生  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  转变,同

时伴随着一定的体积膨胀,涂层内部形成较大的应力<sup>[32]</sup>,进而产生较多的裂纹与孔洞,最终导致涂层剥落。

图 8(a) 是激光合金化改性热障涂层在 900 °C 混合熔盐 (25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中热腐蚀 4 h 后的截面形貌。对比热腐蚀前后的激光合金化热障涂层的横截面形貌可以发现:热腐蚀后,涂层的截面形貌无明显改变,涂层依旧致密,并分布着垂直裂纹,裂纹宽度有所减小,激光合金化改性处理保持了涂层结构的完整性,陶瓷层与粘接层之间结合良好,没有横向裂纹产生。图 8(b) 是图 8(a) 所示区域的 EDS 元素分析结果,没有出现 Na、S 等腐蚀性元素在合金化改性层内富集的现象。这表明激光合金化改性层基本没有被腐蚀盐渗透,生成的腐蚀产物较少。致密的激光合金化改性层能够显著抑制腐蚀盐的渗

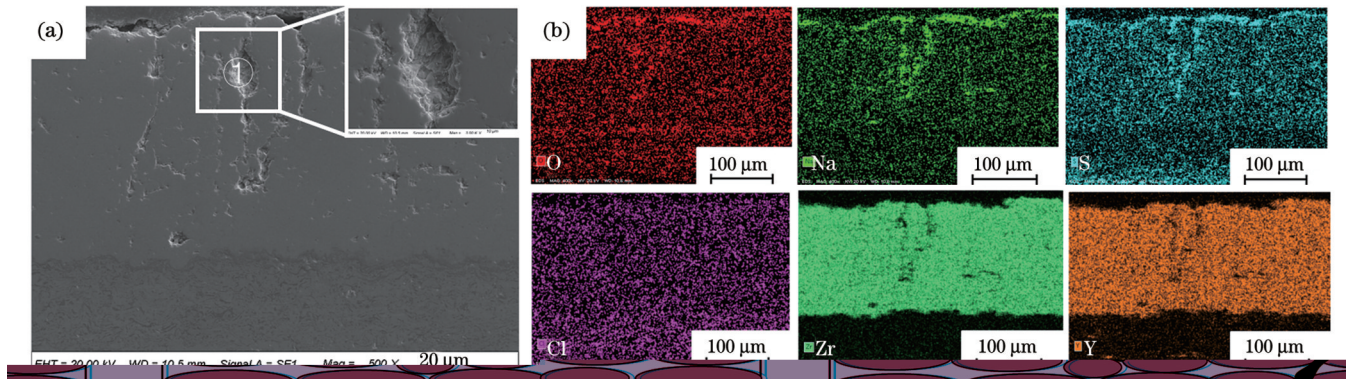


图 7 喷涂态热障涂层热腐蚀 4 h 后的截面形貌及 EDS 元素分析。(a) 截面形貌；(b) EDS 元素分析

Fig. 7 Cross-section morphology and EDS element analysis of as-sprayed thermal barrier coating after 4 h hot corrosion. (a) Cross-section morphology; (b) EDS elemental analysis

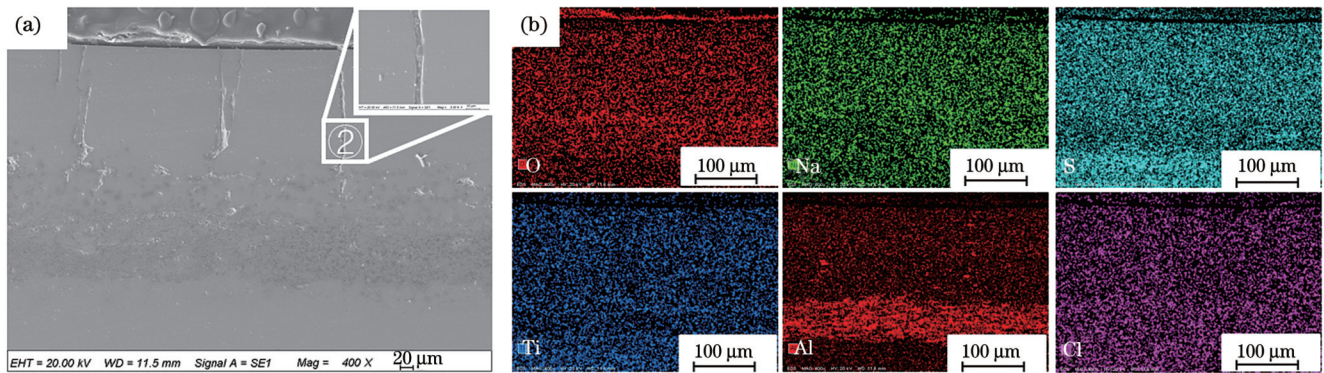
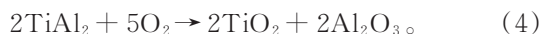


图 8 激光合金化改性热障涂层热腐蚀 4 h 后的截面形貌及 EDS 元素分析。(a) 截面形貌；(b) EDS 元素分析

Fig. 8 Cross-section morphology and EDS element analysis of laser-alloyed thermal barrier coating after 4 h hot corrosion. (a) Cross-section morphology; (b) EDS elemental analysis

透,避免涂层内部被腐蚀盐腐蚀。由图 8(b)所示的 EDS 元素分析可知垂直裂纹处有 Al、O 元素聚集,结合 XRD 物相分析结果可知  $TiAl_3$  在热腐蚀过程中发生了氧化反应。杨婧等<sup>[37]</sup>研究了  $TiAl_3$ -Al 的抗高温氧化性能,结果发现  $TiAl_3$  在高温下氧化生成了  $TiAl_2$ 、 $Al_2O_3$ ,还有少量  $TiO_2$ 。 $TiAl_3$  在高温环境下发生氧化反应生成的  $Al_2O_3$  和少量  $TiO_2$  对裂纹具有填补作用,从而抑制腐蚀盐向涂层内部渗透。 $TiAl_3$  发生的氧化反应<sup>[38]</sup>如下:



$TiAl_3$  发生氧化反应后生成的氧化物填充了裂纹。激光改性层中的  $TiAl_3$  含量越多,生成的氧化物就越多,裂纹的填补效果就越明显。理论上,高温下  $TiAl_3$  会与空气中的氧气发生反应,而且氧化反应发生得充分完全;同时,  $TiAl_3$  与通过裂纹渗透进来的氧气发生反应,亦会触发裂纹愈合机制。因此,存在于裂纹附近的  $TiAl_3$  颗粒会氧化生成氧化物填补裂纹,从而减少了腐蚀盐向涂层内渗透的路径。可见,激光合金化改性处理可以显著提升 8YSZ 热障涂层在 25%NaCl+75%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔盐中的抗热腐蚀性能,而且激光合金化改性后的热障涂层仍保持着完整

的结构。

图 9 为喷涂态和激光合金化改性热障涂层的热腐蚀失效示意图。从图 9(a)可以看出,热腐蚀试验前,喷涂态热障涂层表面十分粗糙,涂层内存在大量气孔、微裂纹等缺陷。在热腐蚀过程中,腐蚀盐在 900 °C 高温下熔融,沿着 8YSZ 陶瓷层内的气孔、孔隙和裂纹等缺陷向涂层内渗透,熔融的腐蚀盐与  $ZrO_2$  结构中的  $Y_2O_3$  稳定剂发生一系列热腐蚀反应并生成热腐蚀产物,如图 9(b)所示。 $Y_2O_3$  稳定剂的消耗使得  $ZrO_2$  结构失稳,导致 t- $ZrO_2$  向有害相 m- $ZrO_2$  转变,并伴随着破坏性的体积膨胀,这将导致喷涂态涂层剥落。由图 9(c)可知,激光合金化改性热障涂层呈致密的柱状晶结构,涂层内分布着少量的垂直裂纹,而且  $TiAl_3$  颗粒随机均匀地分布在激光合金化改性层内。在 900 °C 的热腐蚀过程中,激光合金化改性层及垂直裂纹附近的  $TiAl_3$  与氧气接触发生氧化反应,生成的氧化产物填充裂纹,实现裂纹的自愈合,如图 9(d)所示。由图 9(e)可知,致密的激光合金化改性层以及裂纹的自愈合可以显著抑制腐蚀盐向涂层内部渗透,减少了热腐蚀反应的发生。因此,激光合金化改性热障涂层的抗热腐蚀性能优于喷涂态热障涂层。

图 9 喷涂态和激光合金化改性热障涂层的热腐蚀失效示意图。(a)喷涂态热障涂层热腐蚀试验前;(b)喷涂态热障涂层热腐蚀试验后;(c)激光合金化改性涂层热腐蚀试验前;(d)激光合金化改性热障涂层的自愈合过程;(e)激光合金化改性热障涂层热腐蚀试验后

Fig. 9 Schematics of hot corrosion failure of as-sprayed and laser-alloyed thermal barrier coatings. (a) As-sprayed thermal barrier coating before hot corrosion test; (b) as-sprayed thermal barrier coating after hot corrosion test; (c) laser-alloyed thermal barrier coating before hot corrosion test; (d) self-healing process of laser-alloyed thermal barrier coating; (e) laser-alloyed thermal barrier coating after hot corrosion test

## 4 结 论

本团队首先采用大气等离子喷涂技术制备了典型双层结构的 YSZ/NiCrAlY 热障涂层,随后采用激光合金化技术将自愈合剂  $\text{TiAl}_3$  溶于热障涂层内对涂层进行改性。本文研究了喷涂态和激光合金化改性热障涂层的显微结构、物相成分和抗热腐蚀性能,为制备长寿命高性能热障涂层提供了理论依据。得到的具体结论如下:

1) 喷涂态热障涂层表面较为粗糙,存在较多裂纹与孔洞;激光合金化改性热障涂层表面光滑,分布着较细的网状裂纹,且形成了结构致密的柱状晶。

2) 喷涂态和激光合金化改性热障涂层在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  混合熔盐 ( $25\%\text{NaCl}+75\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 中腐蚀 4 h 后均生成了腐蚀产物  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  以及对涂层性能有害的  $\text{m-ZrO}_2$

相,但激光合金化改性热障涂层表面的腐蚀产物更少,且  $\text{t}'\text{-ZrO}_2$  相仍保持着稳定性。

3) 相较于喷涂态热障涂层,激光合金化改性热障涂层的抗热腐蚀性能明显提升。一方面,自愈合剂  $\text{TiAl}_3$  在高温热腐蚀过程中发生氧化反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量  $\text{TiO}_2$ , 它们可以填补涂层内部的部分裂纹,进而减少了腐蚀盐向涂层内部渗透的途径;另一方面,结构致密的激光合金化改性层可以抑制腐蚀盐的渗透,减少热腐蚀反应的发生。因此,激光合金化改性热障涂层的抗热腐蚀性能得到了极大提高。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Witz G, Schaudinn M, Sopka J, et al. Development of advanced



- thermal barrier coatings with improved temperature capability[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2017, 139(8): 081901.
- [3] 陈卓, 金国, 崔秀芳, 等. 耐海洋环境腐蚀燃机热障涂层材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2021, 64(13): 45-58.  
Chen Z, Jin G, Cui X F, et al. Research progress on marine adaptability of ceramic based materials for thermal barrier coating of marine gas turbine[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(13): 45-58.
- [4] Godiganur V S, Nayaka S, Kumar G N. Thermal barrier coating for diesel engine application – a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 133-137.
- [5] 袁涛, 王世兴, 何箫, 等. 悬浮液等离子喷涂热障涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(4): 18-27.  
Yuan T, Wang S X, He Q, et al. Development of suspension plasma spray thermal barrier coatings[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(4): 18-27.
- [6] Liu B, Liu Y C, Zhu C H, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(5): 833-851.
- [7] 王博, 刘洋, 王福德, 等. 航空发动机及燃气轮机涡轮叶片热障涂层技术研究及应用[J]. *航空发动机*, 2021, 47(S1): 25-31.  
Wang B, Liu Y, Wang F D, et al. Research and application of thermal barrier coatings for aeroengine and gas turbine blades[J]. *Aeroengine*, 2021, 47(S1): 25-31.
- [8] Zhang W W, Li G R, Zhang Q, et al. Multiscale pores in TBCs for lower thermal conductivity[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(6): 1183-1197.
- [9] 张天佑, 吴超, 熊征, 等. 热障涂层材料及其制备技术的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(3): 030004.  
Zhang T Y, Wu C, Xiong Z, et al. Research progress in materials and preparation techniques of thermal barrier coatings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(3): 030004.
- [10] 张红松, 耿国强, 杜可可, 等. 热喷涂及电子束物理气相沉积技术在热障涂层制备中的应用[J]. *材料导报*, 2009, 23(13): 98-101, 106.  
Zhang H S, Geng G Q, Du K K, et al. Application of thermal-spraying and electron beam physical vapor deposition technologies on preparation of thermal barrier coatings[J]. *Materials Review*, 2009, 23(13): 98-101, 106.
- [11] Khajezadeh M H, Mohammadi M, Ghatee M. Hot corrosion performance and electrochemical study of CoNiCrAlY/YSZ/YSZ-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer thermal barrier coatings in the presence of molten salt[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 220: 23-34.
- [12] Afrasiabi A, Saremi M, Kobayashi A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 478(1/2): 264-269.
- [13] 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.
- [14] 赵鹏森, 曹新鹏, 郑海忠, 等. 稀土掺杂热障涂层的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2021, 41(4): 83-95.  
Zhao P S, Cao X P, Zheng H Z, et al. Research progress of rare earth doped thermal barrier coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2021, 41(4): 83-95.
- [15] 庞铭, 张啸寒. 结构参数对等离子喷涂 Mo/8YSZ 功能梯度热障涂层残余应力的影响[J]. *航空材料学报*, 2020, 40(6): 23-32.  
Pang M, Zhang X H. Effect of structural parameters on the residual stress of Mo/8YSZ functionally graded thermal barrier coating prepared by plasma spraying[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2020, 40(6): 23-32.
- [16] 李任伟, 宫文彪. 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳米结构热障涂层失效机理研究[J]. *陶瓷学报*, 2016, 37(6): 663-667.  
Li R W, Gong W B. Investigation on failure mechanism of nanostructured 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coating[J]. *Journal of Ceramics*, 2016, 37(6): 663-667.
- [17] 任莉莎, 陈辉, 陈勇, 等. 激光选区熔化 24CrNiMo 合金钢的组织及热疲劳性能[J]. *中国激光*, 2021, 48(22): 2202004.  
Ren L S, Chen H, Chen Y, et al. Microstructures and thermal fatigue performance of 24CrNiMo alloy steel formed by selective laser melting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(22): 2202004.
- [18] 童冰倩, 李振兴, 张群莉, 等. GCr15 钢激光 B<sub>4</sub>C/Cr 合金化层的组织及耐蚀性能[J]. *中国激光*, 2021, 48(10): 1002119.  
Tong B Q, Li Z X, Zhang Q L, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser B<sub>4</sub>C/Cr alloyed layer of GCr15 steel[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(10): 1002119.
- [19] 姚建华, 黄锦榜, 王光浩, 等. 线切割高粗糙度表面的脉冲激光抛光机制研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402003.  
Yao J H, Huang J B, Wang G H, et al. Pulsed laser polishing mechanism on high roughness surface cut by wire electrical discharge machining[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402003.
- [20] Arshad A, Yajid M A M, Idris M H. Microstructural characterization of modified plasma spray LZ/YSZ thermal barrier coating by laser glazing[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 39: 941-946.
- [21] 周逸波, 秦渊, 杨森. 网状结构热障涂层的激光快速成型及抗热震性[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(2): 021412.  
Zhou Y B, Qin Y, Yang S. Thermal shock resistance and laser rapid prototyping of thermal barrier coatings with network structures[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(2): 021412.
- [22] Batista C, Portinha A, Ribeiro R M, et al. Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 2929-2937.
- [23] Soleimanipour Z, Baghshahi S, Shoja-Razavi R, et al. Hot corrosion behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser clad plasma sprayed YSZ thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17698-17705.
- [24] 顾振杰, 雷剑波, 窦俊雅, 等. 等离子喷涂-激光熔覆 CoCrTaAlY/YSZ 热障涂层的抗高温氧化机理及热震性能[J]. *中国激光*, 2019, 46(8): 0802007.  
Gu Z J, Lei J B, Dou J Y, et al. High-temperature oxidation resistance mechanism and thermal shock performance of CoCrTaAlY/YSZ thermal barrier coatings fabricated using plasma spraying and laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(8): 0802007.
- [25] Yan Z, Guo L, Li Z H, et al. Effects of laser glazing on CMAS corrosion behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings[J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 450-461.
- [26] Derelioglu Z, Carabat A L, Song G M, et al. On the use of B-alloyed MoSi<sub>2</sub> particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(16): 4507-4511.
- [27] Ouyang T Y, Suo J P. TiC-self-healing thermal barrier coating structures and oxidation resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 412: 127065.
- [28] 孙旭轩, 陈宏飞, 杨光, 等. YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 热障涂层及其高温自愈合行为[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(12): 1269-1274.  
Sun X X, Chen H F, Yang G, et al. YSZ-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> thermal barrier coating and its self-healing behavior under high temperatures[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(12): 1269-1274.
- [29] Shen Z J, Zhang Y N, Yu X H. Interfacial microstructure evolution mechanism of high temperature oxidation-resistant Al-based coating on Ti alloy surface[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 086472.
- [30] Gu J J, Joshi S S, Ho Y S, et al. Oxidation-induced healing in laser-processed thermal barrier coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2019, 688: 137481.
- [31] Zhang P P, Li F H, Zhang X F, et al. Thermal shock resistance of thermal barrier coatings with different surface shapes modified by laser remelting[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28

- (3): 417-432.
- [32] 张罡, 梁勇. 激光制备陶瓷热障涂层的研究和发展[J]. 沈阳工业大学学报, 2000, 19(1): 1-7.  
Zhang G, Liang Y. Progress and research of laser prepared thermal barrier coatings[J]. Journal of Shenyang Institute of Technology, 2000, 19(1): 1-7.
- [33] Chang F, Zhou K S, Tong X, et al. Microstructure and thermal shock resistance of the peg-nail structured TBCs treated by selective laser modification[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 598-606.
- [34] Wang D S, Tian Z J, Yang B, et al. Preparation and solid particle erosion behaviors of plasma-sprayed and laser-remelted  $ZrO_2$ -7wt.%  $Y_2O_3$  thermal barrier coatings[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 159: 191-197.
- [35] Wu S, Zhao Y T, Li W G, et al.  $Na_2SO_4 + NaCl$  molten salts corrosion mechanism of thermal barrier coatings used in ships[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 144(6): 2043-2056.
- [36] Afrasiabi A, Saremi M, Kobayashi A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ +  $Al_2O_3$  and YSZ/ $Al_2O_3$ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 478(1/2): 264-269.
- [37] 杨婧, 孔令艳, 崔新宇, 等. 冷喷涂制备  $TiAl_3$ -Al 复合层及其抗高温氧化性能[J]. 材料保护, 2012, 45(4): 9-11, 72.  
Yang J, Kong L Y, Cui X Y, et al. Preparation of  $TiAl_3$ -Al composite coating by cold spraying and evaluation of its high temperature oxidation behavior[J]. Materials Protection, 2012, 45(4): 9-11, 72.
- [38] Jiao X Y, Cai X P, Niu G, et al. Rapid reactive synthesis of  $TiAl_3$  intermetallics by thermal explosion and its oxidation resistance at high temperature[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(4): 447-452.

## Hot Corrosion Resistance of 8YSZ Thermal Barrier Coating Modified by Laser Alloying

Sun Lei<sup>1,2,3</sup>, Guo Yujia<sup>1,2,3</sup>, Zhang Panpan<sup>1,2,3\*</sup>, Liu Rong<sup>4</sup>, Zhang Qunli<sup>1,2,3</sup>, Yao Jianhua<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

<sup>2</sup>School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment (National "2011 Plan"), Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

<sup>4</sup>Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Carleton University, Ottawa K1S 5B6, Canada

### Abstract

**Objective** Thermal barrier coatings can protect hot end components from high temperature, high pressure, and high stresses, which are extensively applied in gas turbine engine blades, combustion chamber, and ducting and nozzle guide vanes. However, many impurities (sodium, sulfur) exist in the operating gases and fuels, condensation of which leads to the formation of molten corrosive salts during the long-time service process, which may lead to the serious hot corrosion failure and reduce the lifetime of thermal barrier coatings. Plasma-sprayed thermal barrier coatings possess the typical characteristic of pores and laminar structure, which may provide penetration paths for molten corrosive salts into the coating. To improve the hot corrosion resistance, it is necessary to produce a denser layer to prevent molten salts from penetrating into porous coatings. Laser alloying technology has the advantages of high energy density, short action time, and reliable processing quality, and thus can change the loose porous structure of the plasma-sprayed thermal barrier coatings. Meanwhile, the oxidation reaction of self-healing materials at high temperature can produce some oxidation products, which can further fill the pores and cracks in the porous coatings. Therefore, the combination of laser alloying technology and self-healing materials is an alternative method to improve the hot corrosion resistance of thermal barrier coatings, which is few reported. The purpose of this paper is to study the effect of laser alloying on the microstructure, phase composition, and hot corrosion properties of thermal barrier coatings.

**Methods** In this study, the double-layer thermal barrier coatings of NiCrAlY/8YSZ were deposited onto superalloy substrate via air plasma spraying. The mixture powders of  $TiAl_3$  particles with 10% mass fraction and Ceria and Yttria-stabilized Zirconia (CYSZ) ceramic were pre-placed on the plasma-sprayed thermal barrier coatings, and then processed using a fiber-coupled semiconductor laser. The mixture of 25% NaCl and 75%  $Na_2SO_4$  as the corrosive salts was spread on the surface of the plasma-sprayed and laser-alloyed thermal barrier coatings with deposition content of 10 mg/cm<sup>2</sup>. The hot corrosion test was conducted in a furnace at 900 °C for 4 h. Finally, the microstructure, phase composition and hot corrosion behaviors of the plasma-sprayed and laser-alloyed thermal barrier coatings were systematically investigated.

**Results and Discussions** After the laser alloying treatment, the porous and laminar microstructures in the plasma-sprayed thermal barrier coatings were eliminated. As a result, dense columnar crystal structure and some segmented microcracks were formed in the laser-alloyed thermal barrier coatings (Fig. 2). The detrimental monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>) disappears after the air plasma spraying and the laser alloying treatment, and all phases in the 8YSZ powder turn to non-equilibrium tetragonal zirconia (t'-ZrO<sub>2</sub>) and cubic zirconia (c-ZrO<sub>2</sub>) (Fig. 3). Because of the rapid cooling and solidification rate of air plasma spraying and laser alloying treatment, the phase transformation of t'-ZrO<sub>2</sub> to m-ZrO<sub>2</sub> is restrained. After the hot corrosion at 900 °C for 4 h in molten salts (25% NaCl+75%  $Na_2SO_4$ ), the corrosion products of  $Y_2(SO_4)_3$  and m-ZrO<sub>2</sub> were found in the plasma-sprayed thermal barrier coatings, and  $Y_2(SO_4)_3$  and  $Al_2O_3$  were

detected in the laser-alloyed thermal barrier coatings [Figs. 5(a) and (b)]. Compared with the plasma-sprayed thermal barrier coatings, there are less corrosion products on the surface of the laser-alloyed thermal barrier coatings [Fig. 4(b) and Fig. 6(b)]. Therefore, the hot corrosion resistance of the laser-alloyed thermal barrier coatings is superior to that of the plasma-sprayed thermal barrier coatings. On the one hand, the dense columnar structure in the laser-alloyed thermal barrier coatings can inhibit the penetration of molten salts; on the other hand, the self-healing agent  $\text{TiAl}_3$  undergoes oxidation reaction at high temperature, and the formed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and a small amount of  $\text{TiO}_2$  can fill the cracks, which can further reduce the hot corrosion reaction between molten salts and yttria stabilizer [Figs. 9(c), (d), and (e)].

**Conclusions** In this study, a typical double-layer 8YSZ/NiCrAlY thermal barrier coating was prepared via air plasma spraying technology, and then the self-healing agent  $\text{TiAl}_3$  was introduced into the thermal barrier coatings through laser alloying technology. Microstructure, phase composition, and hot corrosion properties of the plasma-sprayed and the laser-alloyed thermal barrier coatings were investigated. The surface of the plasma-sprayed thermal barrier coatings is relatively rough, and there are many microcracks and pores within it. While the surface of the laser-alloyed thermal barrier coatings is smooth, and some fine segmented microcracks and dense columnar crystals are formed. After the hot corrosion in the 25%  $\text{NaCl}$ +75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  molten salt at 900 °C for 4 h, it was found that there were corrosion products  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$  and harmful  $m\text{-ZrO}_2$  in the plasma-sprayed and the laser-alloyed thermal barrier coatings; however, less corrosion products existed in the latter. The hot corrosion resistance of the laser-alloyed thermal barrier coatings is much better than that of the plasma-sprayed thermal barrier coatings. On the one hand, the oxidation reaction of self-healing agent  $\text{TiAl}_3$  during the process of high-temperature hot corrosion produces  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and less  $\text{TiO}_2$ , and they can fill some cracks in the coating and reduce the penetration paths of the corrosion salts. On the other hand, the laser-alloyed layer with dense columnar structure can inhibit the penetration of molten salt and reduce the occurrence of thermal corrosion reaction. Finally, the hot corrosion resistance of laser-alloyed thermal barrier coatings is greatly improved.

**Key words** laser technique; laser alloying; thermal barrier coating; hot corrosion resistance; self-healing