

热障涂层的 CMAS 腐蚀失效及对策研究

亢永霞, 白宇, 刘琨, 王玉, 唐健江, 韩志海

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 研制具有长寿命、高性能的热障涂层 (TBCs) 是制造大功率航空发动机、发展新一代超音速战机的一项十分紧迫的任务。由于外来沉积物 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) 渗入涂层而导致 TBCs 失效的现象越来越受到人们的重视, 很多学者对 CMAS 渗入后涂层的失效机理进行了大量的研究并尝试了一些缓解 CMAS 渗入涂层的方法。本文针对当前应用最为广泛的“层状多孔结构”的等离子喷涂涂层及“细长柱晶结构”的电子束辅助物理气相沉积涂层, 系统地梳理了近年来国内外学者对 TBCs 在 CMAS 渗入条件下的涂层失效机制及缓解 CMAS 渗入的最新研究成果, 为制备高性能的 TBCs 提供帮助。

关键词: 热障涂层; CMAS; 腐蚀; 等离子喷涂; 电子束辅助物理气相沉积

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0282-07

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 是涂覆在燃气涡轮发动机的热端部件表面以降低部件基体温度、保证其在高温条件下正常使用的涂层。这种厚度在 100~500 μm 范围内的热障涂层连同叶片内部的冷却系统, 可以使 Ni 基高温合金的表面温度下降 100~300 $^{\circ}\text{C}$, 极大地提高航空发动机的热效率、工作稳定性和综合性能^[1,2]。因此, 研制具有长寿命、优异性能的热障涂层, 是制造大功率航空发动机、发展新一代超音速战机和大飞机的一项十分紧迫的任务。目前国内外公认的 TBCs 表层为含有 6%~8% (质量分数, 下同) Y_2O_3 的 ZrO_2 (YSZ) 陶瓷, Y_2O_3 的作用是抑制四方相向单斜相的转变及由此伴随的约 3%~5% 的体积膨胀, 提高 ZrO_2 的高温稳定性。熔点高、化学稳定性高、热导率低的 YSZ 陶瓷主要起隔热作用。由于 YSZ 陶瓷与 Ni 基高温合金之间的物理相容性差, 特别是热膨胀系数相差较大, 因此, 在 YSZ 陶瓷表层和高温合金基体之间还沉积了一层金属粘结层, 使陶瓷层与高温合金基体的热膨胀系数相匹配, 以降低热循环时所产生的热应力。YSZ 陶瓷层的制备方法主要有等离子喷涂 (atmospheric plasma spraying, APS) 及电子束辅助物理气相沉积 (electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)。APS 制备的 YSZ (APS-YSZ) 涂层组织以明显的层状结构为主, 层状结构之间存在大量横向裂纹及孔洞, 而 EB-PVD 沉积的 YSZ 涂层

(EBPVD-YSZ) 则以细长的柱状晶为主, 细长的柱状晶可以有效地缓解在热循环使用过程中产生的热应力, 所以与 APS-YSZ 涂层相比, EBPVD-YSZ 涂层具有相对较高的热循环使用寿命。导致 TBCs 失效的主要原因有热疲劳、高温氧化、烧结、蠕变及外来沉积物熔盐腐蚀^[3,4]。由于外来沉积物的主要成分为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及 SiO_2 , 所以一般取其首字母将其简写为 CMAS。由 CMAS 腐蚀而导致 TBCs 失效的现象越来越受到人们的重视, 国内外很多学者对其腐蚀机理进行了大量的研究并尝试了一些提高涂层抵抗 CMAS 腐蚀的方法, 本文将系统梳理近年来国内外学者在该领域的最新研究成果。

1 CMAS 成分及物理性质

航空发动机在高温工作过程中, 一些外来物 (如粉尘、沙粒、火山灰及其他杂质) 会随着空气一起进入发动机内部, 在高温燃气作用下熔化并沉积在 TBCs 表面, 引起 TBCs 失效。由于发动机工作的地理位置及服役环境的不同, TBCs 表面沉积物的成分也存在差异, 但其主要成分为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及 SiO_2 (CMAS)。CMAS 对 YSZ 材料具有极好的润湿性, 同时具有较低的粘度 (1200 $^{\circ}\text{C}$ 时的粘度约为 22 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ^[5]), 因此在高温条件下可以迅速从表面裂纹渗入到 TBCs 的内部^[6]。

CMAS 的熔点与其成分密切相关, 从

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51202187)

作者简介: 亢永霞, 女, 1990 年生, 硕士, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82668614, E-mail: kangyx@stu.xjtu.edu.cn

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CaO-MgO-SiO_2 及 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图中可以发现, 最低的共熔点分别为 1170, 1320 及 1355 $^\circ\text{C}$ 。据参考最低的四元共熔点约为 1150 $^\circ\text{C}$ 而且与 $\text{L} \rightarrow \text{SiO}_2+\text{MgSiO}_3+\text{CaMgSi}_2\text{O}_6+\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的反应密切相关^[6]。在 CMAS 与 YSZ 陶瓷层高温反应时, CMAS 与 Y_2O_3 及 ZrO_2 等材料共存, 其熔点更加难以确定, 一般认为其熔点在 1200 $^\circ\text{C}$ 左右^[7]。研究表明: 成分为 23.3% CaO , 9.2% MgO , 19.3% Al_2O_3 , 47.7% SiO_2 和 0.5% K_2O 的 CMAS 的玻璃化温度约为 735 $^\circ\text{C}$, 结晶化温度约为 910 $^\circ\text{C}$, 烧结温度为 884 $^\circ\text{C}$, 在 100 至 600 $^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数 (CTE) 约为 $7.72 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。CMAS 致密体的维氏硬度约为 6.50 GPa, 断裂韧性为 $1.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ [8]。

2 CMAS 引起 TBCs 破坏的机制

CMAS 对 TBCs 的影响取决于 CMAS 的组成和 TBCs 的工作温度。在较低温度下 (低于 735 $^\circ\text{C}$), CMAS 颗粒撞击表面涂层, 会引起腐蚀磨损、冷却孔堵塞和涂层局部剥落^[9]。而在较高温下 (约 1200 $^\circ\text{C}$), CMAS 在涂层表面熔化而且渗入涂层后与涂层发生反应。高温下 CMAS 引起 TBCs 的破坏主要分为两个阶段。第 1 阶段的破坏是化学反应, CMAS 中的一些物质能够与 YSZ 陶瓷层发生反应引起 YSZ 相结构的转变; 第 2 阶段是由于熔融的 CMAS 渗入涂层, 填充了涂层中的孔隙, 形成了一层致密层, 使陶瓷层应变容限降低。由于致密层和未被 CMAS 渗入的涂层的热膨胀系数的不匹配, 导致横向裂纹的产生并引起陶瓷层的剥落失效^[10, 11]。

2.1 热化学反应失效

热化学反应发生在熔融或半熔融的砂砾、火山灰和粉尘与热障涂层之间。尽管砂砾、火山灰和粉尘的化学组成不同, 但 EB-PVD 和 APS 方法制备的 YSZ 陶瓷层的失效 (如图 1 和图 2 所示) 主要是由一些离

子引起的, 反应过程中 CMAS 沉积物中 Si 和 Ca 离子的含量逐渐减少, 而涂层中 Si 和 Ca 离子的含量逐渐增多, 这些离子引起 YSZ 表层结构发生变化, 促使 YSZ 发生了相变, 生成了球状 YSZ 颗粒。此外 CMAS 与 YSZ 发生反应, 并且在 CMAS/YSZ 界面形成互反应层^[12, 13]。在冷却过程中, 被 CMAS 玻璃物渗入的涂层由于孔隙和裂纹均被 CMAS 填充而变得更加致密^[14]。这一系列显微结构的变化, 最终导致了涂层的失效。

CMAS 为 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的混合物, 而且熔点相对较低。当温度升至约 1250 $^\circ\text{C}$ 时, CMAS 完全熔化, 且从微裂纹、柱状晶间隙和扁平粒子界面等缺陷渗入到 YSZ 涂层内部。在反应初期, 涂层表面的 CMAS 沉积物内可以观察到很多气泡, 即“起泡”现象 (如图 3 所示)。该现象产生的原因可能是由于涂层本身孔隙中的气体在高温条件下向外扩散过程中被凝固的 CMAS 封闭住, 也可能是热化学反应生成的气体在向外扩散时被密封在 CMAS 中^[14, 15]。

随着时间的延长, CMAS 在涂层内部连通的孔和裂纹周围聚集并渗入到 YSZ 晶界, 导致大量 YSZ 晶粒分散在 CMAS 中, Y 元素溶解在 CMAS 中, 然后形成 $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 这是 YSZ 涂层疏松化的主要原因^[16], 因为 Y 元素的减少会引起 t' 相 YSZ 的不稳定^[12], 而 Ca^{2+} 进入 YSZ 提高了 c-YSZ 相的稳定性^[13, 17]。不稳定的 YSZ 被 CMAS 溶解, 重新凝固成具有不同显微结构和组成成分的球状 YSZ 颗粒, 如图 1c 和 2b 所示。实验证明, 这种球状颗粒为 m-YSZ, 即: CMAS 与 YSZ 反应后, YSZ 发生了 $t' \rightarrow t+c \rightarrow m+c$ 的相转变^[6, 14, 18-21], 从亚稳态的 t' 相转化为富 Y 的 c 相和贫 Y 的 m 相, 这种破坏性的相转化伴随着 3%~5% 的体积膨胀, 导致 YSZ 涂层的剥落失效^[22]。

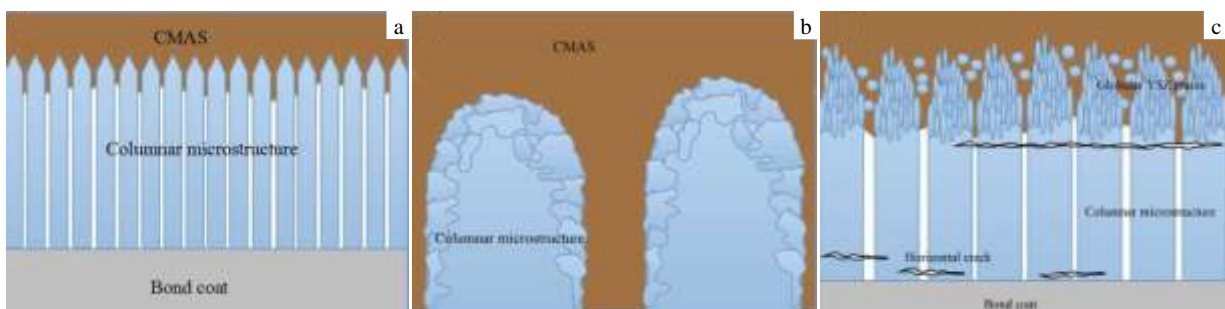


图 1 CMAS 渗入电子束辅助物理气相沉积 (EB-PVD) 制备的 YSZ 涂层后显微结构的变化示意图

Fig.1 Schematic diagram of TBCs deposited by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) after CMAS penetration: (a) CMAS

penetrated into the column gap, (b) CMAS dissolved the column tips, gradually re-precipitated into globular m-YSZ, and (c) globular m-YSZ formed and crack developed in the dense layer just beneath the surface and just above the bond coat

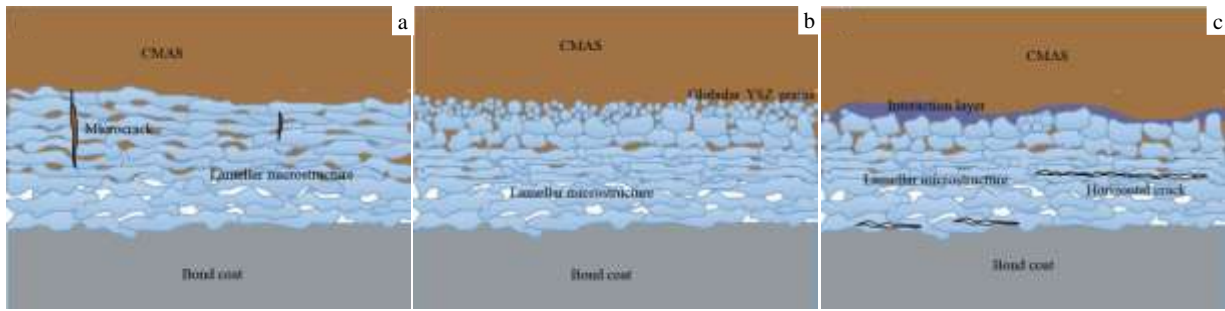


图 2 CMAS 渗入等离子喷涂 (APS) 制备的 YSZ 涂层的显微结构变化示意图

Fig.2 Schematic diagram of TBCs deposited by atmospheric plasma spraying (APS) after CMAS penetrated: (a) CMAS penetrated into the coating from porosity and microcrack, (b) CMAS dissolved the surface coat and re-precipitated into globular m-YSZ, and (c) the interaction layer formed in the surface of TBCs

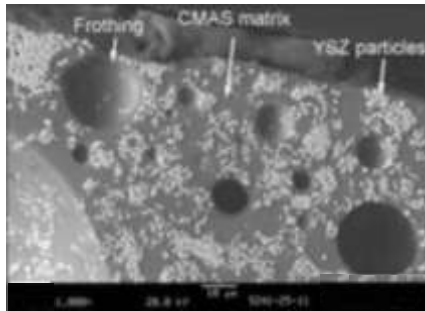


图 3 YSZ 表面 CMAS 沉积物中的起泡现象

Fig.3 Frothing phenomenon in CMAS deposits on the surface of YSZ^[15]

从表面连通孔和裂纹渗入至 YSZ 涂层内部。在快速冷却过程中, CMAS 渗入层冷却凝固。与原始的 YSZ 涂

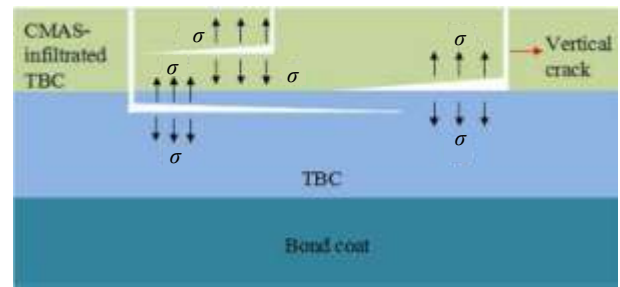


图 4 CMAS 渗入涂层后剥落模型示意图

Fig.4 Schematic of delamination mechanism for TBCs after CMAS penetration

此外还发现, CMAS/YSZ 界面互反应层的出现与 CMAS 中 Ca 离子向涂层内部的扩散有关^[7]。而 Si 离子主要通过晶界扩散进入涂层中, 加速涂层的烧结, 使涂层的弹性模量增大, 渗入涂层中的 CMAS 玻璃物使烧结产生的同时伴随着平面收缩。由于 CMAS 的渗入, 涂层的孔隙减少, 热扩散系数增加, 硬度增加, 显著地降低了涂层的热疲劳使用寿命^[14, 23]。

2.2 热失配失效

CMAS 渗入热障涂层后引起涂层的失效模型如图 4 所示。即外加正应力垂直于裂纹面, 在应力作用下裂纹尖端张开, 扩展方向和正应力垂直。当热障涂层瞬间暴露在很高的温度下时, 涂层在较短时间产生大量的热交换, 温度发生剧烈变化, 涂层会产生冲击热应力, 最终引起涂层的层状剥落。

当温度高于 CMAS 熔点时, CMAS 熔化, 熔融的 CMAS 对 YSZ 材料具有良好的润湿性, 可以很容易地

层相比, 渗入层的孔隙率降低、热扩散系数增加、硬度增加^[14, 24]。而涂层表面残留的 CMAS 在冷却过程中凝固成致密的玻璃物。高的面内刚度(在平行于涂层表面的载荷作用下, 涂层抵抗弹性变形的能力)使涂层近表面形成较大的拉应力, 底部产生较大的压应力, 表层拉应力使连通涂层表面的垂直裂纹沿平行于涂层表面的方向扩展, 拉应力稳定的释放导致涂层分层^[10, 25, 26]; 另一方面, 对于 APS 制备的 YSZ 陶瓷层而言, 涂层间横向裂纹很多, 高温下 CMAS 渗入其中。在冷却过程中 CMAS 渗入层发生凝固收缩, 而 CMAS 本身为玻璃态物质, 具有较大的脆性, 与 YSZ 涂层热膨胀系数存在较大的差别, 导致涂层的层间开裂和 TBCs 的破坏^[10, 18, 27, 28]。TBCs 中与 CMAS 反应的部分剥落后, 露出未被 CMAS 渗入的涂层表面, CMAS 继续与之反应, 这个过程不断地重复进行, 最终导致涂

层的失效^[7, 9]。

基于这种模型的理论研究预测, 在较薄的 EB-PVD 制备的陶瓷涂层(约 0.1 mm)中, 如果 CMAS(或其他熔融沉积物)渗入涂层的厚度达到 30 μm 时, 涂层将很容易发生破坏^[10]。而在较厚的 APS 制备的陶瓷涂层(约 1 mm)中, 如果 CMAS 渗入涂层厚度的一半时, 涂层将剥落失效^[25]。

在 CMAS 渗入后, 横向裂纹两侧的柱状晶间隙依旧对齐, 没有水平方向的位移, 如图 5 所示。说明 TBCs 破坏过程中仅仅存在拉应力, 没有剪切力存在^[10]。

3 热障涂层缓解 CMAS 渗入的方法

CMAS 与涂层接触会不断地与涂层发生反应, 显著降低热障涂层寿命。为了减少 CMAS 对涂层寿命的影响, 近年来很多学者对涂层抗 CMAS 渗入的方法进行了大量研究。常用的方法为: (1) 在 YSZ 陶瓷层表面制备保护涂层; (2) 优化 YSZ 陶瓷层的成分; (3) 制备新型结构热障涂层。

3.1 YSZ 陶瓷层表面制备保护涂层

Rai 等人采用磁控溅射方法在 YSZ 表面制备了 Pd 层, 厚度约为 25 μm ^[29] (如图 6a 所示)。但是由于 Pd 层具有与 YSZ 层同样的柱状晶结构, 因此不能完全阻挡 CMAS 的渗入。通过进一步的电子束重熔 (electron beam glazing, EB glazing), 使 Pd 层的表面重熔光滑化, 获得了较为致密的 Pd 层 (如图 6b 所示), 大大提高了涂层对 CMAS 的阻挡作用。但腐蚀实验后在 YSZ 中仍然检测到了少量的 Al 元素^[29], 说明该工艺方法还需要进一步的改进。

Mohan 等人采用电泳沉积法 (electrophoretic deposition, EPD) 在 YSZ 表面沉积 Al_2O_3 后, 再在 1200 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h, 制得了致密的氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 层, 厚度约为 100 μm ^[30] (如图 7 所示)。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下与 CMAS 沉积物发生热化学反应使 CMAS 熔融物中 Al 元素的含量增加, 富 Al 的玻璃物的结晶促进了 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 MgAl_4O_4 尖晶石相的生成, 这些混合物具有非常高的熔点, 能够有效地阻止 CMAS 的渗入。但这种方法的不足之处在于 Al_2O_3 层和 YSZ 层的热膨

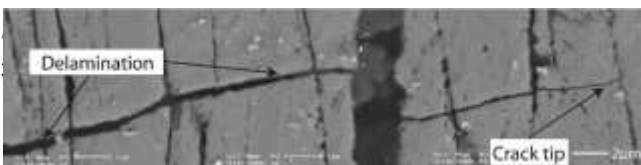


图 5 CMAS 渗入裂纹后的背散射电子图像

Fig.5 Backscattered electron image showing CMAS infiltrated cracks^[10]

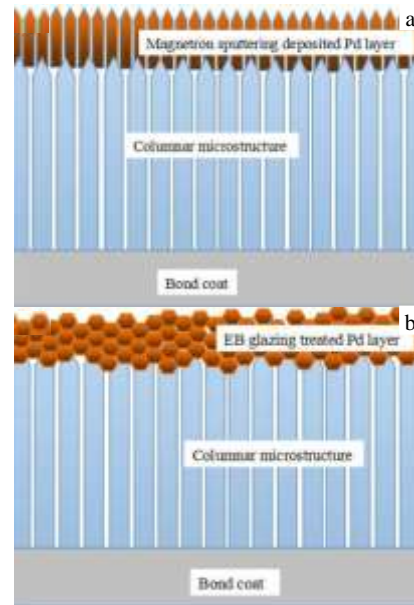


图 6 磁控溅射制备的原始 Pd 表面层和 EB-glazing 处理后的 Pd 表面层

Fig.6 Microstructure of magnetron sputtering deposited Pd layer (a) and microstructure of EB glazing treated Pd layer (b)^[29]

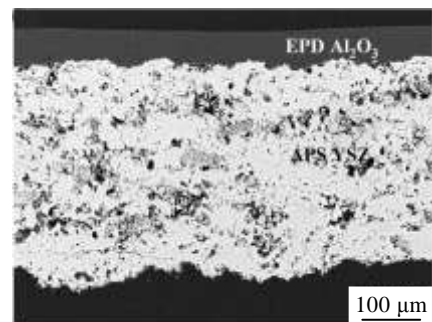


图 7 APS-YSZ 表面用 EPD 技术制备的氧化铝层在 1200 $^\circ\text{C}$ 热处理 10 h 后的显微结构

Fig.7 Microstructure of EPD alumina overlay on APS-YSZ followed by sintering at 1200 $^\circ\text{C}$ for 10 h^[30]

层与 CMAS 之间形成反应层从而阻挡 CMAS 的进一步渗入。如采用溶液前驱体等离子喷涂 (solution-precursor plasma spray, SPPS) 制备成分为 71.4 mol% 的 ZrO_2 , 3.6 mol% 的 Y_2O_3 , 20 mol% 的 Al_2O_3 及 5 mol% 的 TiO_2 的 YSZ+Al+Ti 涂层, 厚度约为 250 μm ^[32-36]。

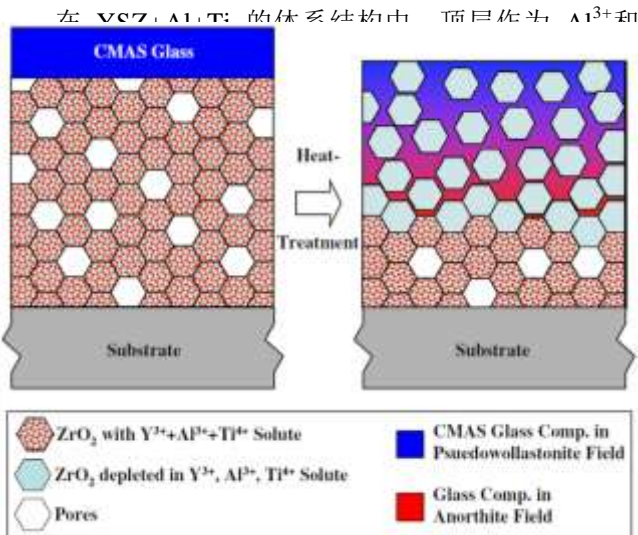


图 8 SPPS(YSZ+Al+Ti)TBCs 减轻 CMAS 渗入的机理的示意图
 Fig. 8 Schematic illustration (not to scale) of the proposed mechanism of CMAS-attack mitigation in SPPS(YSZ+Al+Ti) TBCs^[33]

成从难结晶的 CaSiO_3 变为相对较易结晶的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 而玻璃物中的 Ti^{4+} 作为孕育剂促进了 CMAS 的结晶。CMAS 在渗入涂层过程中, 不断地从 YSZ+Al+Ti 体系中摄取和积累 Al^{3+} 和 Ti^{4+} , 使 CMAS 的组成成分变为钙长石的组成成分范围。在 CMAS 完全结晶前, CMAS 仅渗入 YSZ+Al+Ti 涂层厚度的 1/3, 而在相同的腐蚀条件下, CMAS 渗透整个 YSZ 涂层。当 CMAS 渗入层的最前端完全结晶为钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (熔点 $1553\text{ }^\circ\text{C}$) 后, CMAS 不再继续渗入涂层。这种 YSZ+Al+Ti 成分的涂层能够有效地缓解 CMAS 对热障涂层体系的破坏^[32-36]。

3.3 制备新型结构热障涂层

稀土 ZrO_2 涂层与 YSZ 相比具有更低的热导率和更好的抗烧结能力, 而且烧绿石结构的氧化锆即使在温度达到熔点时依旧为单相。例如 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (烧绿石结构), 厚度约为 $200\text{ }\mu\text{m}$ ^[11,35-39], 约为 5 mm 厚的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (33.3 mol% Y_2O_3 和 66.7 mol% ZrO_2 组成的固溶体, 呈立方结构) 试样块^[35]和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ, 烧绿石结构), 厚度约为 $350\text{ }\mu\text{m}$ ^[17,39]。

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 缓解 CMAS 渗入的机理如图 9 所示。与 YSZ 相比, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 能够有效地减缓 CMAS 的渗入, 在相同的涂层厚度和腐蚀条件下, CMAS 完全渗入到

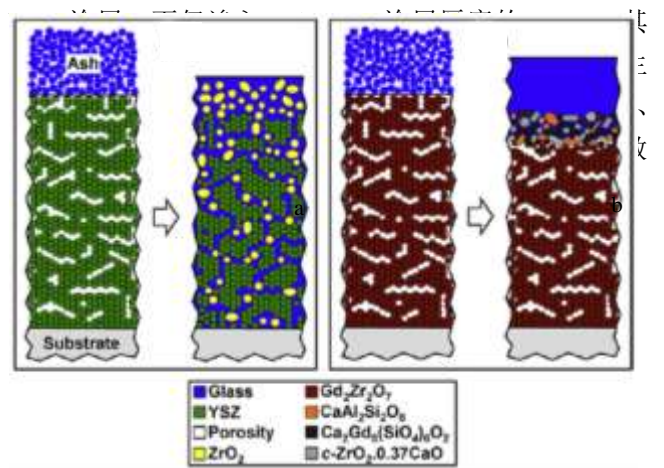


图 9 表面附着 CMAS 粉尘的 APS 涂层(YSZ 涂层和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层)在热处理前后的截面图

Fig.9 Schematic diagrams of APS TBCs cross-sections with lignite fly ash deposits, before and after exposure to heat: (a) YSZ and (b) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[37]

地阻挡了 CMAS 的渗入^[11,37,38]。 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相比, 在相同的孔隙率(体积分数约为 15%)和腐蚀条件下, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷块中渗入的 CMAS 比 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 少, 可能是因为每形成一个化学式单位(formula unit)的 Gd-磷灰石时需要 8 个 Gd^{3+} , 而每形成一个化学式单位的 Y-磷灰石时只需要 6 个 Y^{3+} , 因此 CMAS 将渗入更深的涂层以收集更多的 Gd^{3+} 用以生成足够多的 Gd-磷灰石。此外, 研究还发现 $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料中, 当 Re^{3+} 的离子半径小于 Y^{3+} (如 Er^{3+} , Yb^{3+} 和 Lu^{3+}) 时, 以生成 $\text{Ca}_4\text{RE}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ 型硅酸盐磷灰石来减缓 CMAS 的渗入的效果不如 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 明显。因此 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 可能是能减缓 CMAS 渗入的首选陶瓷涂层材料^[35]。

与 YSZ 涂层相比, LZ 涂层在与 CMAS 反应的过程中形成了 $\text{La}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 MgAl_2O_4 。尽管形成的这些相能够减缓 CMAS 的渗入, 但是由于 LZ 本身的低的热膨胀系数和低的断裂韧性, 使 LZ 在反应过程中产生了很多的裂纹, 导致了涂层的失效^[17]。

$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (LC) 具有低的热导率、高的相稳定性和高的热膨胀系数, CMAS 与 LC 涂层发生化学反应形成反应层, 其主要成分为 $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$ 和 CeO_2 , 而且反应一段时间后反应层不再变厚, 有效阻止了 CMAS 的继续渗入^[20]。虽然 LC 涂层能够很好地阻止 CMAS 的渗入, 但是不得不考虑 LC 的热膨胀

系数在低温时的突降可能影响涂层的热循环寿命, 试验中可以尝试在 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 中掺杂 Ta_2O_5 逐步改善其热膨胀系数, 由于 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数比 YSZ 高, 更接近 MCrAlY 的热膨胀系数^[40], 因此 LC 涂层更有可能适应高温工作条件。

虽然烧绿石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 类化合物 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等) 能够有效地减缓 CMAS 的冲击, 但是它们与热障涂层中金属粘结层表面形成的氧化铝发生高温界面反应生成铝酸盐相^[41-43], 因此需要在烧绿石层和合金粘接层之间制备一层 YSZ 以提高 TBCs 系统的稳定性 (如图 10 所示), 这种功能梯度涂层可以减少烧绿石层和粘结层之间的热膨胀系数的差异, 而且可以减少界面应力^[44-47]。

以 LZ 为顶层的梯度涂层有效地减少了 CMAS 的渗入, 抑制了内部 YSZ 层的不稳定性。LZ 与 CMAS 发生反应, 镧基的磷灰石在渗入的裂纹中结晶, 从而阻止了 CMAS 更进一步的渗入, 并降低了涂层的氧化速率。由于梯度涂层本身的层状结构减缓了裂纹的形成, 从而延长了梯度涂层的使用寿命^[17]。关于 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 梯度涂层对 CMAS 渗入的抵抗作用还有待研究, 但是牺牲梯度涂层顶层的烧绿石层用以和 CMAS 反应, 可以有效地减缓 CMAS 的渗入。此外研究者发现对于 EBPVD 涂层而言, 减小柱状晶之间的间隙可以有效地减小 CMAS 的渗入, 而且间隙较小的结构能够通

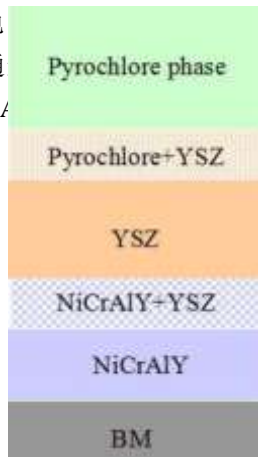


图 10 功能梯度涂层的示意图

Fig.10 Considered gradient coating architecture

4 结 语

热化学反应失效及热失配失效是 CMAS 渗入氧化

锆基热障涂层后涂层失效的主要形式。为了减缓 CMAS 的渗入, 在 YSZ 陶瓷层表面制备保护涂层、优化 YSZ 陶瓷层的成分及制备新型结构热障涂层是现有缓解 CMAS 渗入、提高涂层耐蚀性的有效途径, 但上述方法无疑增加了涂层的制备成本及工艺复杂性。因此, 减少 YSZ 陶瓷涂层表面缺陷、提高涂层本身表面光洁度及致密性可以从本质上提高涂层抵抗 CMAS 渗入的能力, 也是今后研究工作的重点。此外, 无论是在 YSZ 陶瓷层表面制备保护涂层还是制备 YSZ 与其他陶瓷材料的功能梯度涂层, 都必须考虑表层材料与 YSZ 陶瓷层之间在热物理性质方面的差异, 因此, 合理设计表层涂层成分及结构对提高 TBCs 耐蚀性及热循环寿命至关重要。

参考文献 References

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296: 280
- [2] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al. Prog Mater Sci*[J], 2001, 46(5): 505
- [3] Strangman T, Raybould D, Jameel A *et al. Surf Coat Technol* [J], 2007, 202(4-7): 658
- [4] Guo Hongbo(郭洪波), Xu Huibin(徐惠彬), Gong Shengkai(宫声凯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(4): 314
- [5] Fluegel A. *Glass Technol: Eur J Glass Sci Technol A*[J], 2007, 48(1): 13
- [6] Krämer S, Yang J, Levi C G. *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(10): 3167
- [7] Miao Wenhui(苗文辉), Wang Lu(王璐), Guo Hongbo(郭洪波) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2012, 29(5): 76
- [8] Bolelli G, Lusvardi L, Manfredini T *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2007, 27(16): 4575
- [9] Steinke T, Sebold D, Mack D E *et al. Surf Coat Technol*[J], 2010, 205(7): 2287
- [10] Mercer C, Faulhaber S, Evans A G *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53(4): 1029
- [11] Krämer S, Yang J, Levi C G. *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91(2): 576
- [12] Vidal-Setif M H, Chellah N, Rio C *et al. Surf Coat Technol* [J], 2012, 208: 39
- [13] Witz G, Shklover V, Steurer W *et al. Surf Coat Technol*[J], 2015, 265: 244
- [14] Wu Jing, Guo Hongbo, Gao Yuzhi *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2011, 31(10): 1881
- [15] Li L, Hitchman N, Knapp J. *J Therm Spray Technol*[J], 2009, 19(1-2): 148

- [16] Grant K M, Kramer S, Seward G-G E *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2010, 93(10): 3504
- [17] Ramachandran C S, Balasubramanian V, Ananthapadmanabhan P V. *Ceram Int*[J], 2013, 39(2): 1413
- [18] He Jing(何 箐), Liu Xinji(刘新基), Liu Bo(柳 波) *et al.* *China Surface Coating*(中国表面工程)[J], 2012, 25(4): 42
- [19] Vidal-sétif M H, Rio C, Boivin D *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2014, 239: 41
- [20] Gao Lihua, Guo Hongbo, Gong Shengkai *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2014, 34(10): 2553
- [21] Peng Hui, Wang Lu, Guo Lei *et al.* *Prog Natural Sci Mater Int*[J], 2012, 22(5): 461
- [22] Mohan P, Yuan B, Patterson T *et al.* *Mater Sci Forum*[J], 2008, 595-598: 207
- [23] Shinozaki M, Clyne T W. *Surf Coat Technol*[J], 2013, 216: 172
- [24] Wu Jing, Guo Hongbo, Abbas M *et al.* *Prog Natural Sci Mater Int*[J], 2012, 22(1): 40
- [25] Krämer S, Faulhaber S, Chambers M *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 490(1-2): 26
- [26] Evan A G, Hutchinson J W. *Surf Coat Technol*[J], 2007, 201(18): 7905
- [27] Chen X. *Surf Coat Technol*[J], 2006, 200(11): 3418
- [28] Wellman R, Whitman G, Nicholls J R. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2010, 361(1): 124
- [29] Rai A K, Bhattacharya R S, Wolfe D E *et al.* *Int J Appl Ceram Technol*[J], 2010, 7(5): 662
- [30] Mohan P, Yao B, Patterson T *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2009, 204(6): 797
- [31] Mohan P, Patterson T, Yao B *et al.* *J Therm Spray Technol*[J], 2009, 19(1-2): 156
- [32] Drexler J M, Shinoda K, Ortiz A L *et al.* *Acta Mater*[J], 2010, 58(20): 6835
- [33] Aygun A, Vasiliev Al L, Pature N P *et al.* *Acta Mater*[J], 2007, 55(20): 6734
- [34] Senturk B S, Graces H F, Ortiz A L *et al.* *J Therm Spray Technol*[J], 2014, 23(4): 708
- [35] Drexler J M, Ortiz A L, Pature N P. *Acta Mater*[J], 2012, 60(15): 5437
- [36] Hua Yunfeng(华云峰), Pan Wei(潘 伟), Li Zhengxian(李争显) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1976
- [37] Gledhill A D, Reddy K M, Drexler J M *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(24): 7214
- [38] Drexler J M, Chen C H, Gledhill A D *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2012, 206(19-20): 3911
- [39] Schulz U, Braue W. *Surf Coat Technol*[J], 2013, 235: 165
- [40] Ma Wen, Gong Shengkai, Xu Huibin *et al.* *Scripta Mater*[J], 2006, 54(8): 1505
- [41] Leckle R.M, Krämer S, Rühle M *et al.* *Acta Mater*[J], 2005, 53(11): 3281
- [42] Fabrichnaya O, Seifert H J. *J Phase Equilib Diffus*[J], 2011, 32(1): 2
- [43] Xu Qiang (徐 强), Liu Yan(刘 燕), Wang Jingdong(王敬东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 587
- [44] Xu Z H, Zhou X, Wang K *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2014, 587: 126
- [45] Han Meng, Huang Jihua, Chen Shuhai. *Ceram Int*[J], 2014, 40(2): 2901
- [46] Fergus J W. *Metall Mater Trans E*[J], 2014, 1(2): 118
- [47] Yuan Xiaohu(袁小虎), Guo Hongbo(郭洪波), Peng Hui(彭徽) *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2013, 30(5): 138

Corrosion Failure Mechanism of Thermal Barrier Coatings after Infiltration of CMAS Deposits and Countermeasure Study

Kang Yongxia, Bai Yu, Liu Kun, Wang Yu, Tang Jianjiang, Han Zhihai

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The development of long-lifetime and high-performance thermal barrier coatings (TBCs) has been a very urgent task due to the need of high-power aero-engines and new-generation supersonic air craft. The failure caused by the penetration of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) has been given more and more attention during recent years. This paper reviewed the latest experimental results on the failure mechanism and corrosion resistance of coatings deposited by atmospheric plasma spraying (APS) or electron beam physical vapor deposition (EBPVD) with the aim of fabricating the high-performance TBCs.

Key words: thermal barrier coatings; CMAS; corrosion; plasma spraying; electron beam physical vapor deposition

Corresponding author: Bai Yu, Ph. D., State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668614, E-mail: byxjtu@hotmail.com