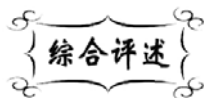


中图分类号: TG174.45
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0159-17
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.11.005



航空发动机用热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护

郭巍^{1,2}, 马壮^{1,2}, 刘玲^{1,2}, 朱时珍^{1,2}, 李星^{1,2}

¹北京理工大学材料学院, 北京 100081

²冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081

摘要: 热障涂层作为航空发动机的关键技术, 一旦在使用过程中失效将导致严重的后果。然而, 热障涂层在使用过程中不可避免地会接触到钙镁铝硅酸盐 (CMAS), 引发涂层剥落, 使高温合金直接暴露在高温燃气中, 带来巨大的危险。因此, 热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护问题近年来得到了广泛关注。本文在介绍传统氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 涂层受 CMAS 侵蚀现状的基础上, 明确了 CMAS 侵蚀 YSZ 的化学作用过程, 阐明了 YSZ 涂层的失效机制, 比较了不同种类 CMAS 的侵蚀效果, 总结了目前热障涂层抵抗 CMAS 侵蚀的主要方法, 并阐述了基于自损型防护原理开展的新型热障涂层材料的 CMAS 侵蚀行为研究进展, 以期对未来航空发动机用热障涂层陶瓷材料的选择和 CMAS 防护提供有益参考。

关键词: 热障涂层; CMAS; 涂层失效; 稀土锆酸盐

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBC) 作为一种降低航空发动机受热部件工作温度, 有效保护基体材料的多功能防护层已经有数十年的研究和应用历史^[1-4], 在航空发动机领域扮演了不可替代的角色^[5-7], 其可靠性关系到航空器的安全。热障涂层一旦失效将导致严重的后果。因此, 诸如热生长氧化层 (Thermally Grown Oxide, TGO) 的形成、传统氧化钇稳定氧化锆 (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 热障涂层高温相变和烧结导致的涂层剥落等 TBC 失效模式受到了广泛关注, 并已得到了较为充分的研究^[8-10]。

随着航空工业的发展, 航空发动机的流量比和推重比不断提高, 其工作温度也随之提高^[11]。当发动机工作温度达到 1200°C 以上时, 一种新的热障涂层失效模式^[12-14]进入了研究人员的视野, 这就是熔点在 1190°C ~ 1260°C 的钙镁铝硅酸盐 (Calcium-Magnesium-Alumino Silicate, CMAS) 颗粒在发动机内部高温作用下融化后侵蚀热障涂层所导致的涂层失效。对航空发动机内表面热障涂层造成侵蚀的 CMAS 一般是从进气道吸入的沙粒、浮尘和飞灰。尽管地理位置和服役条件不同, 但经测试,

收稿日期: 2016-11-25

收到修改稿日期: 2016-12-13

第一作者: 郭巍 (1993 -), 男, 江西赣州人, 硕士研究生。E-mail: 306114011@qq.com。

通讯作者: 刘玲 (1982 -), 女, 吉林长春人, 副教授。E-mail: richard@bitedu.cn。

这些硅酸盐矿物颗粒的化学组分(用氧化物表示)都基本相同,主要为 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 以及少量 Ni 和 Fe 的氧化物,只不过组分的比例有所差异,其熔点大约在 1200°C 左右,不同组分的 CMAS 熔点略微不同^[15]。CMAS 随高温气流进入涡轮,融化后形成液体,对热障涂层造成侵蚀^[16,17]。传统 YSZ 热障涂层受到 CMAS 侵蚀后,其使用寿命和性能严重下降^[18-21],发生不可逆转的开裂、剥落等失效情况^[22-24]。而目前空气污染较为严重,PM2.5 浓度较高,其中含有大量的 CMAS,平均化学成分摩尔比为 CaO: MgO: AlO_{1.5}: SiO₂ = 22: 19: 14: 45,并含有少量 Fe、S、N、Na 等元素。CMAS 广泛存在于航空器运行的环境中,且随着航空发动机使用温度的提高,CMAS 进入发动机进气道后的熔融更加充分;熔融 CMAS 的温度越高,其粘度越低,液体流动性增强,对 TBC 的侵蚀将加剧。因此,CMAS 侵蚀问题在可见的未来将会一直存在,此类失效正逐渐成为航空发动机热障涂层失效的主要因素之一,在设计新型热障涂层时必须予以重视^[25,26]。

不同种类热障涂层材料抵抗 CMAS 侵蚀的能力有很大区别。传统的 6 wt% ~ 8wt% 氧化钇稳定的氧化锆材料已被证实无法抵御 CMAS 的侵蚀^[15,27-29],而新型抗 CMAS 涂层材料的开发及对不同 CMAS 侵蚀行为的研究依然面临诸多挑战,备受研究人员关注。

1 YSZ 系列涂层的 CMAS 侵蚀行为

1.1 CMAS 侵蚀 YSZ 涂层

对于目前应用较为广泛的 YSZ 热障涂层材料^[30,31],高温熔融状态的 CMAS 会对其造成严重的侵蚀并可能导致涂层的破坏^[18,32-38]。国内外在传统 YSZ 涂层的受侵蚀机理、不同组分与状态 CMAS 对涂层的侵蚀、新型抗 CMAS 侵蚀方法等领域均已开展了较为深入的研究。

传统的 YSZ 材料完全不具备抵抗 CMAS 侵蚀的能力,在一定温度下,短时间内就会被 CMAS 完全侵蚀。YSZ 涂层易被 CMAS 破坏的根源在于二者的化学相容性。传统的 7~8YSZ 材料主要成分是 ZrO₂,且含有少量的 Y₂O₃,在高温下,CMAS 呈熔融状态,具有一定的流动性,甚至可以沿涂层中的微裂纹渗入到涂层内部的晶界和孔隙处^[39,40]。在与 CMAS 接触的界面上,YSZ 中的两种成分 Y₂O₃ 和 ZrO₂ 都可以溶解到液态的 CMAS 中,溶解度分别是 12% ~ 13% 和 6% ~ 7%^[41],这就使得 YSZ 中渗入了 CMAS 的晶界和孔隙不断拓宽,形成较宽阔的通道,利于 CMAS 向涂层内部不断入侵。高温长时间条件下,YSZ 还会与 CMAS 反应生成 ZrSiO₄、Ca_{0.2}Zr_{0.8}O_{1.8} 和 Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} 等物质,导致涂层失效^[42-46]。而 YSZ 中较低的 Y₂O₃ 含量和 Y₂O₃ 在 CMAS 中较高的溶解度,使得受 CMAS 侵蚀的 YSZ 热障涂层的成分发生改变,材料相稳定性大幅降低,此时 ZrO₂ 由四方相向单斜相发生转变^[47],并伴随有 5% 的体积膨胀,所引入的应力会使 YSZ 涂层内部产生大量裂纹,最终导致涂层发生剥落^[16,48-50],因此传统的 YSZ 材料已经无法满足航空航天发展的需求。

Vidal-Setif 等人^[41]以退役的飞机发动机叶片(图 1)为对象,采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X-射线衍射仪(XRD)等手段,对经受了 CMAS 损害的叶片上的 TBCs 进行了分析。该 TBCs 是由传统的 8YSZ (ZrO₂ + 8 wt% Y₂O₃) 材料采用电子束物理气相沉积(Electron-Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)方法制备的。研究发现,在 CMAS 侵蚀的涂层中,温度和压力对涂层失效有很大的影响,尤其是温度对裂纹形成的影响十分明显。涂层中垂直裂纹的形成与温度有很大关系,该裂纹不是 CMAS 入侵的结果,而是由于 TBC 涂层的烧结和在冷却时龟裂造成的。而水平裂纹的产生则是在冷却过程中出现于被 CMAS 穿透的涂层部分:当 CMAS 凝固时,TBCs 的变硬导致了局部平面杨氏模量从 20 GPa 增加到 200 GPa,因此系统能量急剧增加,导致水平裂纹的产生。

Drexler 等人^[17]采用 Eyjafjallajökull 火山上采集的火山灰对传统的 7YSZ 涂层进行侵蚀实验。首

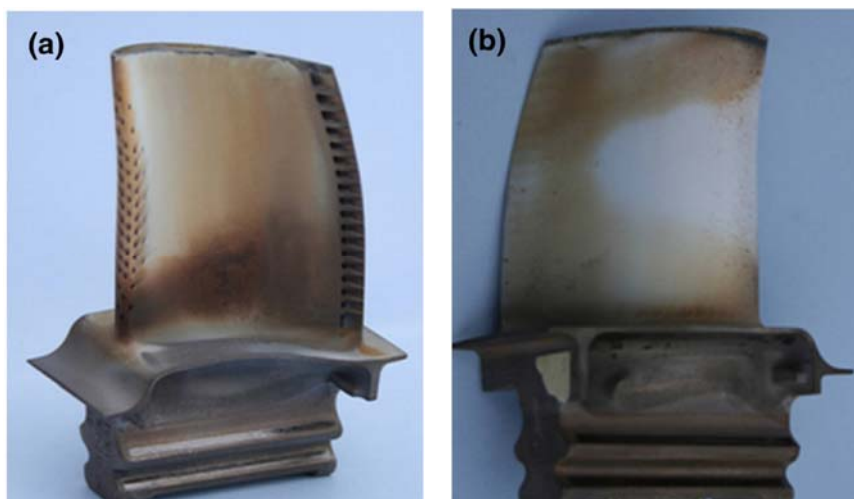


图1 从退役的飞机发动机上取得的叶片：(a) 压力端；(b) 吸气端^[41]

Figure 1 (a) Pressure side and (b) suction side surface of a HPT blade removed from service^[41]

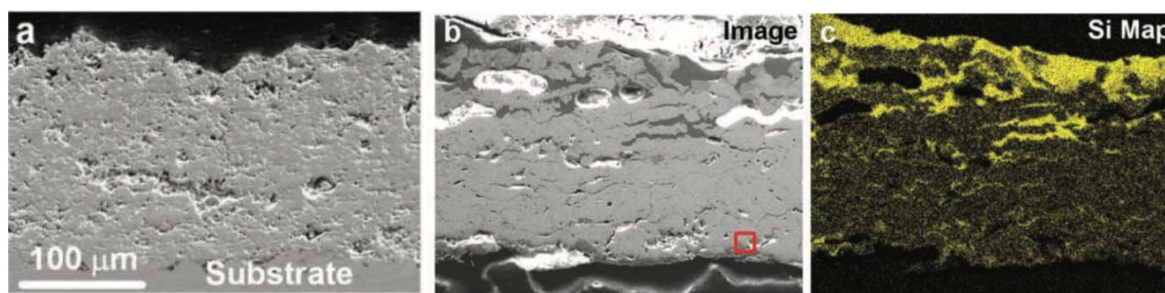


图2 (a) APS 法制备的 7YSZ 涂层截面 SEM 图；(b) 与 CMAS 在 1200°C 反应 24 h 后 7YSZ 涂层截面 SEM 图；(c) 图 (b) 中右下角小方框区域内 Si 的能谱图^[17]

Figure 2 Cross-sectional electron microscopy images of APS 7YSZ TBC: SEM images (same magnification) of (a) as-deposited TBC and (b) TBC after interaction with Eyjafjallajökull volcanic ash at 1200°C for 24h in air; (c) Si elemental EDS map corresponding to the SEM image in (b)^[17]

先采用大气等离子喷涂 (Air Plasma Spraying, APS) 工艺喷涂, 获得厚度约为 190 μm 的典型的 7YSZ 涂层, 孔隙率约为 20%, 如图 2 (a) 所示。而后, 在 1200°C 下使涂层与 Eyjafjallajökull 火山灰在空气中反应 24 h, 将反应后获得的涂层截面在 SEM 和 EDS 下观察。如图 2 (b) 和 2 (c) 所示, 反应后涂层出现了明显的裂纹和孔洞。对 Si 进行能谱分析, 可以发现 7YSZ 涂层已经被火山灰完全侵蚀。进一步分析发现, Eyjafjallajökull 火山灰对 APS 制备的 7YSZ 涂层的侵蚀过程为: 首先在 1200°C 时完全熔融且具有较好的流动性, 从而润湿 7YSZ 涂层并渗入到涂层的孔隙和裂纹中; 而后部分 $t\text{-ZrO}_2$ 溶解在熔融的火山灰中发生再结晶, 由于 Y^{3+} 缺失而生成了不稳定的 $m\text{-ZrO}_2$; 随后熔融的火山灰进一步渗透到 7YSZ 的晶界, 导致 7YSZ 晶粒大量剥离并分散到玻璃相中。

Krause 等人^[51]把 $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ (Zr: Y = 1: 1) 粉末撒在 CMAS 玻璃上在 1300°C 下保温, 以此对 $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 阻止 CMAS 侵蚀的原理进行了研究。采用透射电镜 (TEM)、SEM 和 EDS 等检测手段证明了致密磷灰石相的形成能有效地防止 CMAS 渗透进入 TBCs。在反应时, Y^{3+} 会从 $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 中向 CMAS 发生迁移, 从而导致 $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 中 Y^{3+} 的减少, 形成 $c\text{-ZrO}_2$ 相; 而在 $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ 颗粒周围的 CMAS 中 Y^{3+} 浓度升高, 这恰好满足了磷灰石的形成条件 (即在一个小体积的 CMAS 中存在大量的 Y^{3+})。然而, 少量的 Y_2O_3 并不足以形成足够的隔绝层阻止 CMAS 侵蚀, 因此高温下熔融的 CMAS 能通过涂层内部的孔隙迅速渗透到整个涂层, 并且与 YSZ 材料发生化学反应。另外, 陶瓷粉体的形

貌对 CMAS 的渗透和磷灰石相的形成也有巨大的影响。

此外, 不同的涂层显微结构也会对 CMAS 侵蚀效果产生影响。如 EB-PVD 和 APS 两种方式所制备的涂层微观形貌存在差异, 受侵蚀的情况也不尽相同。如图 3 所示^[4], 两种不同喷涂工艺所得到的涂层具有完全不同的显微结构, APS 喷涂工艺所制备的涂层为层片状堆积, 主要以层间横向裂纹居多^[52-54]; 而 EB-PVD 喷涂工艺所制备的涂层底部为一层细小的等轴晶, 上部由许多彼此分离的柱状晶组成, 涂层内部裂纹以柱状晶间的纵向裂纹居多^[55-59]。

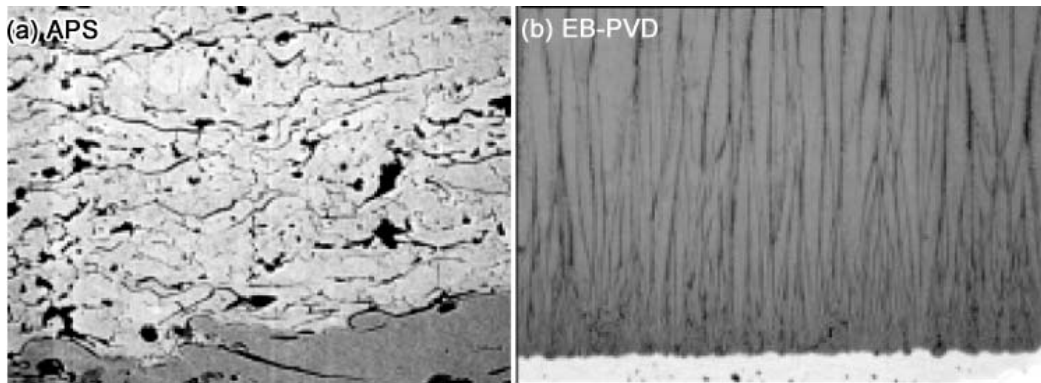


图 3 (a) APS 涂层和(b) EB-PVD 涂层的显微结构^[4]
Figure 3 Microstructures of (a) APS coating and (b) EB-PVD coating ^[4]

与 APS 工艺获制备的涂层相比, EB-PVD 所制备的涂层具有较长的抗剥落寿命、与切口表面的粘结力好、抗蚀性好、冷却通道不易堵塞等优点^[60-62]。但是, 在与 CMAS 发生反应时, EB-PVD 制备的涂层由于具有垂直于基体表面的柱状晶和柱状间隙, 同时由于作为基体的镍基高温合金热膨胀系数较高, 柱状结构的涂层会因为基体较大的热膨胀而产生垂直方向孔隙的扩张, 且彼此分离柱状晶间存在许多的纵向裂纹, 因此该结构十分有利于熔融的 CMAS 在毛细管力作用下沿着间隙向涂层内部渗透, 并形成较粗大的垂直侵蚀带, 即 CMAS 集中区域 (如图 4 所示)^[41], 涂层完整性被破坏, 隔热能力严重下降。而 APS 所制备的热障涂层由于熔融的涂层材料液滴铺张凝固形成了特殊板条状

结构, 涂层中裂纹孔隙曲折, 纵向连通率较低, 不利于熔融 CMAS 向纵深侵入。因此相比较而言, APS 所制备的涂层比 EB-PVD 所制备的涂层具有更强的抵抗 CMAS 侵蚀的能力^[18,29,63]。

图 5 为 CMAS 侵蚀 EB-PVD 和溶胶凝胶模拟 APS 制备的热障涂层示意图^[64], 由图可以看出 CMAS 侵入 EB-PVD 技术制备的热障涂层时所需克服的阻力相对较小。

根据上述关于 CMAS 侵蚀机制的讨论, 可以发现 CMAS 侵入 YSZ 涂层的过程主要包括: (1) 熔融的 CMAS 沿着 YSZ 的孔隙和微裂纹向 YSZ 内部渗透; (2) 溶解度较大的 YSZ 溶入到 CMAS 中使侵蚀管道不断拓宽, 进一步加剧液态 CMAS 流入。一般说来, CMAS 侵蚀 YSZ 涂层的深度随侵蚀时间的延长而增加。Wu 等人^[65]

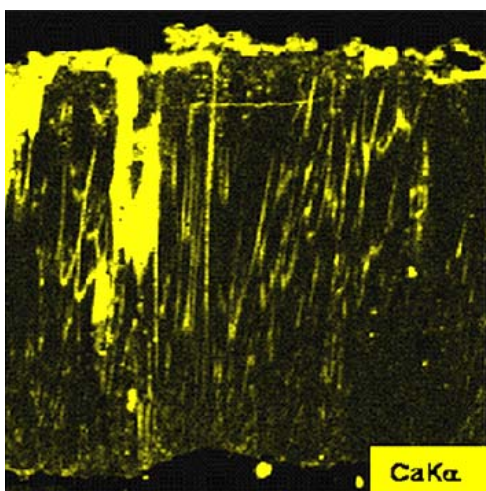
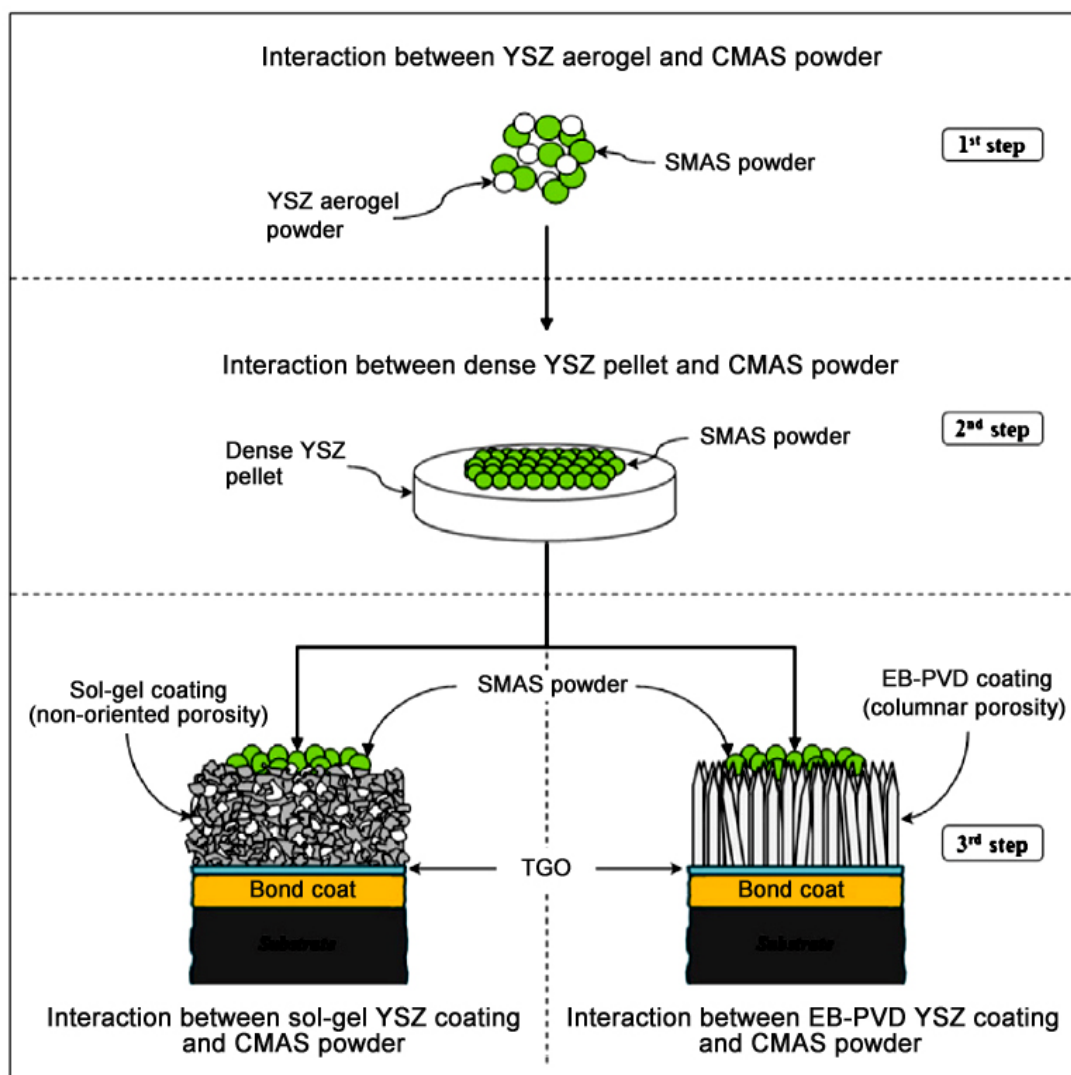


图 4 EB-PVD 制备的 8YSZ 涂层经 CMAS 侵蚀后的 Ca 元素面扫描照片 ^[41]
Figure 4 Elemental map of Ca (K α line) of 8YSZ EB-PVD coating infiltrated by CMAS ^[41]

图 5 不同涂层显微结构防 CMAS 侵蚀示意图^[64]Figure 5 Schematic diagram showing the SMAS corrosion occurring in TBCs with different microstructures^[64]

针对 1250°C 下不同侵蚀时间下 CMAS 对 YSZ 的侵蚀状态进行了研究, 结果显示 6 h 和 12 h 后侵蚀深度分别达到 500 μm 和 700 μm, 而 24 h 后 CMAS 已贯穿约 1 mm 厚涂层。

Aygun 等人^[37]通过对 7YSZ + Al + Ti 涂层受 CMAS 侵蚀结果的分析, 推导出了在不考虑化学因素情况下 CMAS 穿透热障涂层所需时间的计算公式:

$$t \approx \left[\frac{k_t}{8D_C} \left(\frac{1-\omega}{\omega} \right)^2 L^2 \right] \left(\frac{\eta}{\sigma_{LV}} \right) \quad (1)$$

其中 η 为 CMAS 的粘度, σ_{LV} 为 CMAS 的表面张力, k_t 为涂层孔隙的弯曲度, ω 为涂层中相互连通孔隙的孔隙率, D_C 为孔隙直径。

1.2 改性后的 7YSZ 对 CMAS 的防护效果

前面提到, 在日益升高的服役温度下, 传统的 YSZ 热障涂层对熔融 CMAS 侵蚀的防护能力有限, 已无法满足航空发动机的发展需求, 因此需要对 YSZ 改性或开发新型抗 CMAS 热障涂层。

许多学者对 7YSZ 材料进行了改性研究^[66-70], 通过在 7YSZ 材料中添加某些金属氧化物后使用溶液前驱体等离子喷涂 (Solution Presursor Plasma Spraying, SPPS)、大气等离子喷涂 (APS) 等方法制备涂层; 这些金属氧化物在高温下能与 CMAS 发生反应从而生成一层致密的钙长石晶体, 从而阻止 CMAS 进一步的侵蚀。也有学者尝试通过在传统的 7YSZ 涂层上再添加一层反应层或者隔绝层用来阻止 CMAS 的侵蚀。虽然通过这些改性处理能对 CMAS 的侵蚀起到一定的防护效果, 但是其改性涂层制备工艺复杂, 成本太高, 而且在长时间的高温侵蚀下仍然会被 CMAS 完全侵蚀, 导致涂层失效。

Aygun 等人^[37]采用了 7YSZ、7YSZ + Al₂O₃、7YSZ + TiO₂、7YSZ + Al₂O₃ + TiO₂ 这 4 种不同体系固溶体, 分别通过 SPPS 方法制备得到 YSZ、YSZ + Al₂O₃、YSZ + TiO₂、YSZ + Al₂O₃ + TiO₂ 涂层, 进而将涂层置于 1121°C 下与 CMAS 反应 24 h 后采用 SEM、EDS 等方法对涂层进行了分析检测。从 EDS 图谱 (图 6) 中可看出, 利用 SPPS 方法制备得到的 YSZ + Al₂O₃ + TiO₂ 涂层能有效地阻止 CMAS 侵蚀, 反应 24 h 后 CMAS 仅穿透了该涂层顶端 60 μm。

Drexler 等人^[71]采用 APS 方法喷涂 YSZ + 20Al + 5Ti 固溶体制备了相应的热障涂层, 对其热稳定性和抗 CMAS 侵蚀能力进行了研究。研究表明, 在 1200°C 下, YSZ + 20Al + 5Ti 涂层有效地阻止了 CMAS 的侵蚀, CMAS 只渗透了涂层顶部的 1/3 厚度。其阻止机制与上述 SPPS 制备的涂层的抗 CMAS 机制相同, 都是由于在涂层顶端形成了致密的钙长石晶体, 从而阻止了 CMAS 的进一步渗透。与 SPPS 法制备的抗 CMAS 侵蚀涂层相比, 采用 APS 法制备得到的抗 CMAS 侵蚀涂层不仅具有通用性好、便于加工等优点, 而且还大大降低了涂层制备的成本。

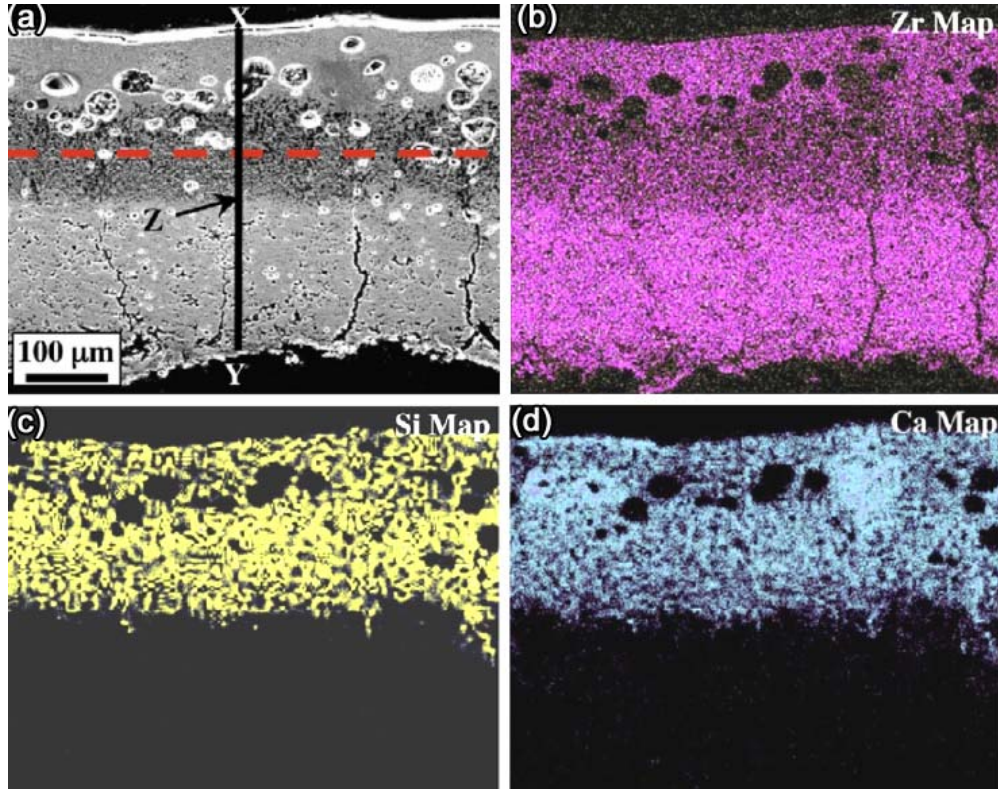


图 6 用 SPPS 法制得的 YSZ + Al₂O₃ + TiO₂ 涂层与 CMAS 在 1121°C 下反应 24 h 后的 SEM 图和 (b, c, d) 反应后涂层的 EDS 图^[37]

Figure 6 Cross-sectional SEM micrograph (a) and corresponding elemental maps: (b) Zr, (c) Si and (d) Ca for SPPS (YSZ+Al+Ti) TBC that has interacted with CMAS glass at 1121°C for 24 h^[37]

2 不同种类 CMAS 对热障涂层的侵蚀行为

由于地域气候差异以及形成原因的不同, CMAS 的组分含量和性质不尽相同, 对热障涂层的侵蚀过程和效果也有所不同。一些含有 Fe、Ti、S 等元素化合物的 CMAS 对热障涂层有着特殊的侵蚀效果。

Braue 等人^[72]对服役过的 EB-PVD 制备的 7YSZ 涂层叶片进行检测, 发现了含 Fe_2O_3 和 TiO_2 的 CMAS 沉积, 并提出了 FTCMAS 这一概念。图 7 为含多种元素化合物的 FTCMAS 侵蚀 EB-PVD 制备的 YSZ 热障涂层的机制示意图^[72]: FTCMAS 与 YSZ 反应形成 CaZrO_3 /锆榴石双层结构组织, 且涂层孔隙被反应生成的 CaSO_4 所填充, 而 CaSO_4 的生成会对涂层造成严重的破坏。Naraparaju 等人^[73]用两种 CMAS (含 CaSO_4 的和不含 CaSO_4) 对 APS 工艺制备的 7YSZ 涂层进行了侵蚀试验, 发现含 CaSO_4 的 CMAS 对 7YSZ 涂层的侵蚀能力要远远高于不含 CaSO_4 的 CMAS。

不同碱度因子 (Basicity Index, BI) 的 CMAS 对 YSZ 涂层侵蚀时也呈现不同机制^[74,75]。Craig 等人^[76]研究了低、中、高 3 种不同 BI 的 CMAS 与 YSZ 涂层的反应, 研究表明, 低 BI 时涂层微观结构基本保持完好, 中 BI 时涂层结构发生较大改变, 而高 BI 时涂层微观结构完全破坏。这是因为低 BI 的 CMAS 在侵蚀 YSZ 时只会发生氧化钇溶于 CMAS 碎片中, 氧化钇由 T 相转化为 M 相; 中 BI 的 CMAS 侵蚀 YSZ 时将伴随发生柱状晶的加速烧结, 形成较大的晶粒间隙, 促进 CMAS 的侵蚀; 而高 BI 的 CMAS 会将 TBC 完全溶于 CMAS 中, 并再结晶形成新相。可见 CMAS 的侵蚀能力随着 BI 的升高而明显增强。

由于自然界中 CMAS 组分存在差异, 因此, 在开发抗 CMAS 涂层时应考虑实际应用环境, 以便涂层具有较强的环境适应性。

3 热障涂层抵抗 CMAS 侵蚀方法

在寻找能有效抵抗 CMAS 侵蚀的热障涂层材料方面, 国内外研究人员开展了大量研究工作。目前提高抵抗 CMAS 侵蚀能力的方式主要有三种^[77,78], 分别是防润湿型、防穿透型和自损型。

3.1 防润湿型

如前所述, 熔融 CMAS 侵蚀热障涂层的第一步是润湿涂层表面, 再以毛吸效应从裂纹孔隙处向涂层内部渗入。防润湿型热障涂层的保护方式就是通过涂层表面预制保护层, 降低 CMAS 在涂层表面的润湿性, 尽量减少熔融 CMAS 与涂层的接触, 以达到保护涂层的目的。当润湿角大于 90° 时, 液体在固体表面不润湿。研究人员分析得出, 可能有效的防润湿型涂层材料包括^[79]: Pd-Ag (80 wt% ~ 20 wt%)、Pd、Pt、AlN、BN、SiC、 MoSi_2 、 SiO_2 、 ZrSiO_4 、SiOC 以及它们之间的混合物。

然而, 航空发动机在实际使用时, 引入的熔融 CMAS 都是以相当高的速度撞击在涂层表面上,

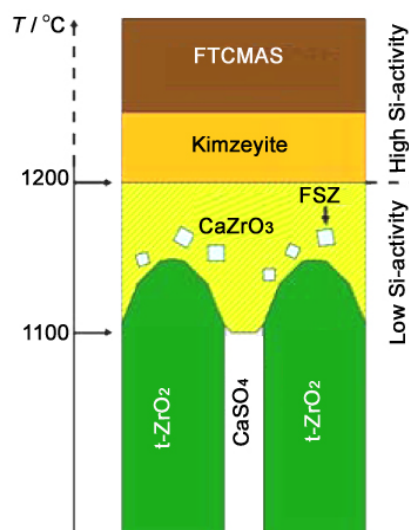


图 7 含 Fe、Ti、S 等元素的 CMAS 侵蚀 YSZ 热障涂层机制^[72]

Figure 7 The Mechanism of 7YSZ TBC interacted with CMAS contained Fe, Ti, S^[72]

液滴将很大程度上在涂层表面铺展开。因此, 提高涂层对 CMAS 的防润湿性以减小接触面积并未取得较好的防护效果, 此类方法也渐渐淡出研究人员视线。

3.2 防穿透型

防穿透型热障涂层的工作原理是在热障涂层表面预制一层难与 CMAS 反应或不与 CMAS 反应的致密保护层^[80], 以期达到防止 CMAS 向涂层内部渗透的目的。

为了研究如何使 TBCs 抵抗 CMAS 侵蚀, Wang 等人^[62]在 EB-PVD 喷涂获得的 7YSZ 涂层上分别通过离子溅射和 EB-PVD 沉积了一层平均厚度分别为 10 μm 和 35 μm 的铂金层和一层 Gd₂Zr₂O₇ (GZO) 得到了 7YSZ + Pt 型和 7YSZ + GZO 型两类共三种涂层; 将这三种涂层在 1250°C 下与 CMAS 分别反应 4 h 后对其截面进行了分析。图 8 给出了这三种涂层经与 CMAS 反应之后的截面 SEM 照片以及相应的 Si 元素能谱图。可以看出, 10 μm 厚的 Pt 薄膜不连续, 在薄膜缺陷处涂层被侵蚀; 35 μm 厚的连续 Pt 薄膜能有效阻止 CMAS 对下方涂层的侵蚀; 也就是说, 致密的 Pt 层可以有效地将 CMAS 与 7YSZ 涂层隔绝开。而 7YSZ + GZO 涂层在反应 4 h 后仍然有 CMAS 的渗入, 这可能是由于 GZO 涂层内存在有柱状孔隙, 使得 CMAS 能够容易地穿透 GZO 层而渗入 YSZ 涂层。

虽然 Pt 涂层对 CMAS 具有优异的防护效果, 但其高昂的成本及制备工艺的复杂性限制了其工程化应用。

3.3 自损型

热障涂层材料溶解进入熔融 CMAS 后将改变 CMAS 的元素构成, 而元素构成的改变则会使 CMAS 中结晶析出新相, 从而形成阻隔层阻碍 CMAS 向涂层内部的进一步渗入。这为开发抗 CMAS 涂层提供了思路。自损型涂层材料就是由此提出, 它是指以涂层物质和熔融 CMAS 发生剧烈反应,

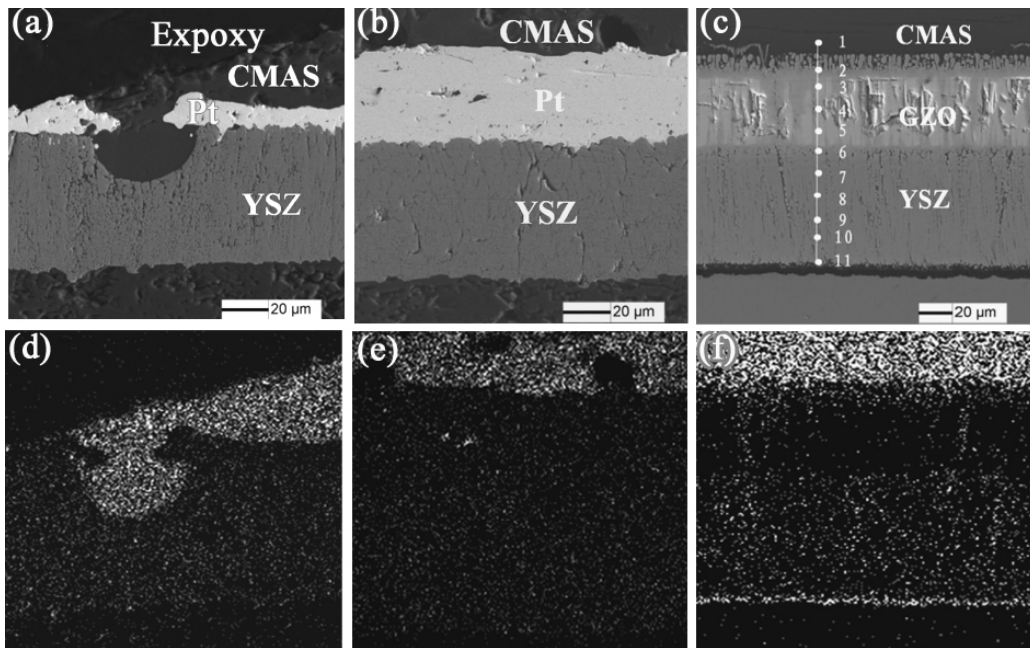


图 8 不同结构涂层与 CMAS 在 1250°C 反应 4 h 后的截面 SEM 照片及截面的 Si 元素能谱图^[62]:

(a,d) 7YSZ + 不连续 10 μm 厚 Pt; (b,e) 7YSZ + 连续 30 μm 厚 Pt; (c,f) 7YSZ + Gd₂Zr₂O₇

Figure 8 Cross-section SEM images and Si elemental EDS maps of different coatings after being heat-treated at 1250°C for 4 h with CMAS deposits: (a,c) YSZ coatings with 10 μm Pt film; (b,d) YSZ coatings with 30 μm Pt film; (c,f) Gd₂Zr₂O₇/YSZ coatings^[62]

在消耗一部分涂层物质后, 反应生成致密的产物, 隔绝 CMAS 与涂层以阻止 CMAS 对深层涂层的进一步侵蚀, 其防 CMAS 机理如图 9 所示^[32]。图中左侧为传统 YSZ 涂层被熔融 CMAS 穿透的形态, 右侧为自损型涂层表面与 CMAS 反应的形态, 可见涂层主体在致密层的保护下未被破坏。

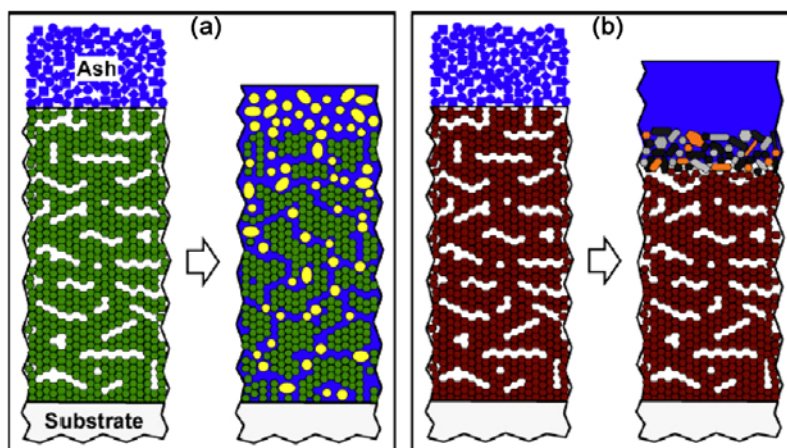


图 9 自损型热障涂层防 CMAS 侵蚀机理示意图^[32]: (a) 传统 YSZ 涂层; (b) 自损型抗 CMAS 涂层
Figure 9 Schematic diagrams of TBCs cross-sections with lignite fly ash deposits, before and after exposure to heat, depicting the possible interactions: (a) 7YSZ and (b) $Gd_2Zr_2O_7$ ^[32].

自损型涂层优异的抗 CMAS 侵蚀能力已经引起了研究人员的重视。在 YSZ 常规热障涂层体系中添加一些氧化物 (如 Al_2O_3 ^[80]、 $Al_2O_3 + TiO_2$ ^[71]等), Al 元素含量的增加使得熔融 CMAS 由难结晶转化为易结晶, 而 Ti 元素则充当了结晶形核位点, 溶入了 Al 和 Ti 的 CMAS 反应形成了尖晶石及钙长石结构的 CMAS 约束层, 有效地阻止了熔融 CMAS 对涂层的进一步侵蚀, 故其表现出优异的抗 CMAS 能力。另一类研究热点是稀土锆酸盐热障涂层材料, 这类材料在高温下能与熔融 CMAS 快速反应, 迅速生成磷灰石相或钙长石相, 这些反应产物可以形成致密的隔绝层, 有效地阻止或减缓 CMAS 对涂层的进一步侵蚀。研究表明不同种类的 $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln 为稀土元素) 材料抵抗 CMAS 侵蚀的能力不同, 这与其材料自身性质、和 CMAS 反应生成隔绝层的速率以及反应的剧烈程度均有关系。但总体看来, $Ln_2Zr_2O_7$ 这类材料是目前较为理想的抗 CMAS 侵蚀热障涂层材料。

4 新型热障涂层材料与 CMAS 的反应

稀土锆酸盐材料以其较低的热导率 ($1.5 \text{ W/m}\cdot\text{K} \sim 2.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$)、合适的热膨胀系数 ($9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 和良好的高温相稳定性 (1500°C 以上) 等优点而成为有望胜任下一代热障涂层的候选材料^[81–85]。与 YSZ 相比, 稀土锆酸盐材料抵抗 CMAS 侵蚀的效果更为显著^[17,19], 这也使其更加具有发展成为未来抗 CMAS 侵蚀的新一代热障涂层的潜力。

Gledhill 等人^[32]采用 APS 法喷涂得到厚度约为 $200 \mu\text{m}$ 的 $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层, 研究了其抗 CMAS 侵蚀能力。结果表明, 与 7YSZ 涂层相比, $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层能极其有效地抵抗 CMAS 侵蚀。在 1200°C 下侵蚀 24 h 后, CMAS 完全渗透了 7YSZ 涂层, 但只渗入到了 $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层的 $1/4$ 厚度 ($\sim 25 \mu\text{m}$, 如图 10 所示)。进一步的研究发现, $Gd_2Zr_2O_7$ 涂层能抵抗 CMAS 侵蚀的原因主要是在涂层和 CMAS 间发生了反应, 形成了一层以 $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ 磷灰石相为主的致密反应层, 阻止了 CMAS 的进一步侵蚀, 而普通的 YSZ 涂层不能形成这样的致密层, 所以会被 CMAS 完全侵蚀。

除 $Gd_2Zr_2O_7$ 外, $La_2Zr_2O_7$ ^[86]、 $La_2Ce_2O_7$ ^[87]、 $Y_2Zr_2O_7$ ^[88] 等材料的抗 CMAS 侵蚀能力也得到了

较为充分的研究。Drexler 等人^[89]采用了不同种类的 TBCs 涂层分别与 CMAS 反应, 结果如表 1 所示。1200°C 下反应 24 h 后, 7YSZ 涂层几乎没有表现出任何的对 CMAS 侵蚀的抵抗能力, 而 $Y_2Zr_2O_7$ 取得了较好的抗 CMAS 效果, 其侵蚀深度只有大约 20 μm 。TEM 观察和选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 分析发现在 $Y_2Zr_2O_7$ 与 CMAS 的反应层中存在 $c\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_6$ 磷灰石相, 在 7YSZ 反应层中存在 $t\text{-ZrO}_2$ 和 $c\text{-ZrO}_2$ 相。研究表明, ZrO_2 中掺杂的成分和浓度对其抗 CMAS 的能力有很大的影响; 涂层与 CMAS 反应形成的磷灰石相或钙长石相决定了该涂层抵抗 CMAS 侵蚀的能力; 一种具有有效抵抗 CMAS 侵蚀能力的热障涂层材料必须与熔融的 CMAS 剧烈反应从而迅速生成防止 CMAS 进一步侵蚀的致密反应层。

Gao 等人^[87]研究了另一种热障涂层材料 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, 利用 APS 喷涂得到厚度约 1 mm 的涂层, 测试了其抗 CMAS 侵蚀能力。研究表明, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有较好的抵抗 CMAS 侵蚀的能力, 在 1250°C 下反应 12 h 后, CMAS 的侵蚀深度仅为 30 μm (图 11)。SEM 观察在反应层中发现了短棒状晶和球状颗粒; EDS 和 XRD 分析证实, 短棒状晶为 $\text{Ca}_{22}(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$ 相, 而球状颗粒为 CeO_2 相。正是由于这些反应产物形成的致密反应层阻止了 CMAS 对 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 涂层的进一步侵蚀。Gao 等人^[87]的研究同时还测得了反应层的硬度约为 10 GPa ~ 12 GPa, 较原涂层硬度相对高一些。

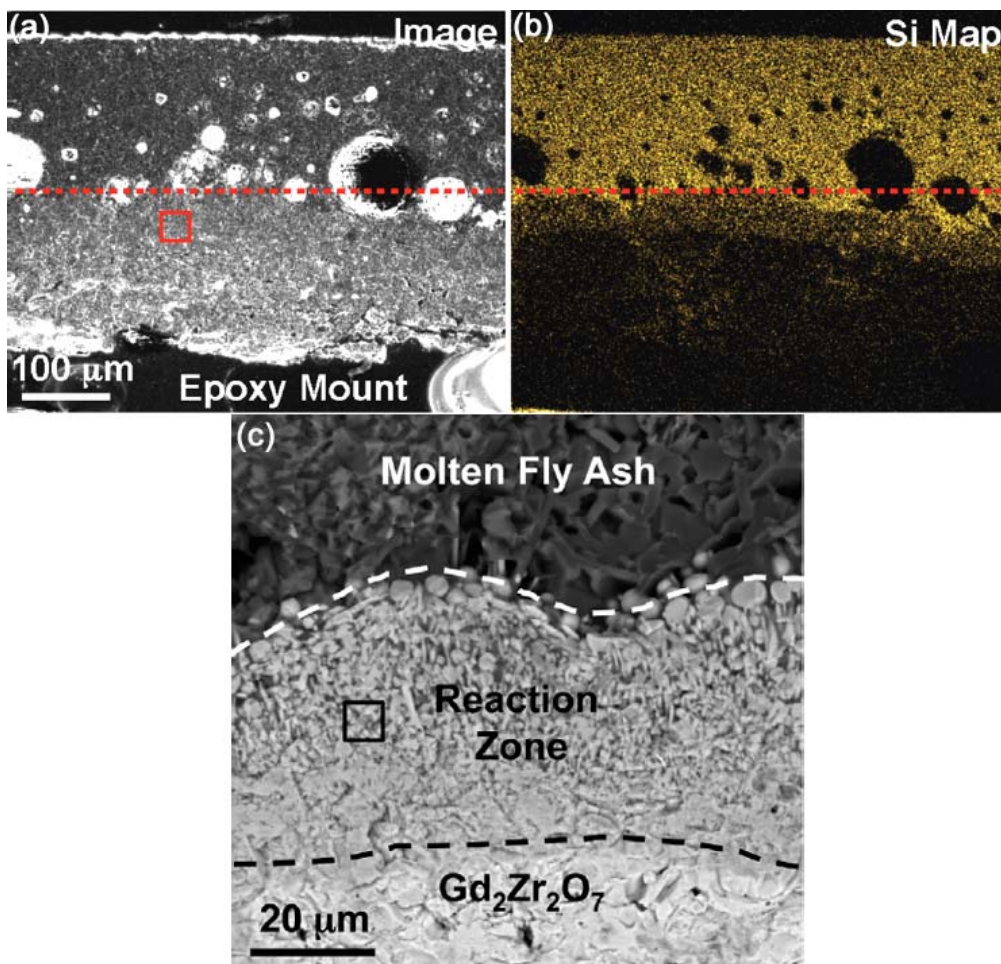
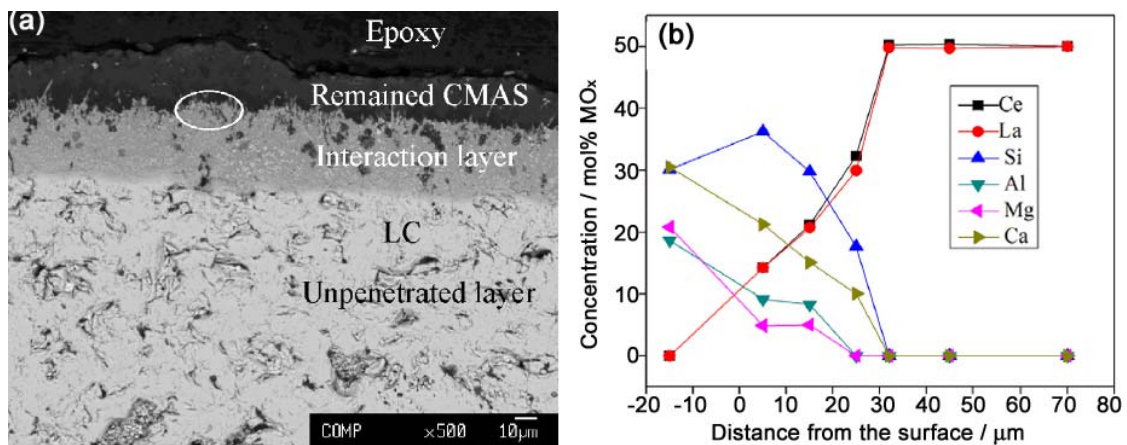


图 10 APS 喷涂制备的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层在 1200°C 下与 CMAS 反应 24 h 后的 (a) 截面 SEM 照片以及 (b) 相应的 Si 元素能谱图。(c) 为 (a) 中小方框所示区域的局部放大^[32]

Figure 10 (a) Cross-sectional SEM micrograph and (b) corresponding Si elemental maps of APS $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBC that has interacted with lignite fly ash at 1200°C for 24 h. (c) is the higher magnification SEM micrograph of the region similar to that denoted by the small box in (a)^[32]

表 1 不同种类的 TBCs 与 CMAS 反应结果^[89]Table 1 Compositions, processing conditions, phases and CMAS penetration depths of different TBCs^[89]

Sample	7YSZ	Y ₂ Zr ₂ O ₇	6.8GdSZ	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	Yb ₂ Zr ₂ O ₇	7YSZ+Al+Ti
Target composition / mol%	Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 3.9:96.1	Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 33.3:66.7	Gd ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 3.9:96.1	Gd ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 33.3:66.7	Yb ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 33.3:66.7	Y ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ :TiO ₂ :ZrO ₂ = 3.6:20:5:71.4
Powder precursors	Common Powder	Y(NO ₃) ₃ + Zr n-butoxide	Gd(NO ₃) ₃ + Zr n-butoxide	Gd(NO ₃) ₃ + ZrOCl ₂	Yb(NO ₃) ₃ + Zr n-butoxide	Y(NO ₃) ₃ + Al i-propoxide + Ti (IV) i-propoxide + Zr n-butoxide
Co-precipitation pH	n/a	10.5	10.5	12	10.5	10.5
Sintering conditions for ~85% density	1400°C × 0.7 h	1500°C × 5 h	1400°C × 0.3 h	1500°C × 6 h	1500°C × 6 h	1300°C × 5 h
Measured powder composition / mol%	Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 3.9:96.1	Y ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 37.5:62.5	Gd ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 2.8:97.2	Gd ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 38:62	Yb ₂ O ₃ :ZrO ₂ = 38.3:61.7	Y ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ :TiO ₂ :ZrO ₂ = 4.1:23.6:6.1:66.2
Measured atomic ratio	Y:Zr = 0.08:1	Y:Zr = 1.20:1	Gd:Zr = 0.06:1	Gd:Zr = 1.23:1	Yb:Zr = 1.24:1	(Y+Al+Ti):Zr = 0.93:1
Primary phases present in the pellet	t-ZrO ₂ solid solution	c-ZrO ₂ solid solution	t-ZrO ₂ solid solution	Fluorite Gd ₂ Zr ₂ O ₇	c-ZrO ₂ solid solution + Yb ₄ Zr ₃ O ₁₂	t-ZrO ₂ solid solution + α-Al ₂ O ₃ + rutile TiO ₂
1200°C, 24h CMAS penetration depth / μm	263 ± 12	20 ± 3	397 ± 13	60 ± 4	40 ± 3	120 ± 4

图 11 (a) La₂Ce₂O₇ 涂层与 CMAS 在 1250°C 下反应 12 h 后的截面 SEM 图和 (b) 沿涂层深度的能谱图^[87]Figure 11 (a) SEM micrograph of cross-section of the plasma-sprayed LC coating with CMAS deposit after being heat-treated at 1250°C for 12 h and (b) EDS profiles across the coating depth^[87]

Krause 等人^[86]探索了 7YSZ、 $Y_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 和 $Yb_2Zr_2O_7$ 四种涂层的抗 CMAS 侵蚀能力, 结果显示, 稀土锆酸盐涂层与 CMAS 反应生成磷灰石和钙长石相对 CMAS 进一步侵蚀产生的约束是减弱 CMAS 侵蚀的主要方法。四种涂层中, $Y_2Zr_2O_7$ 显示出相对较好的结果, 原因是 Y 原子半径相对较小, 更易于融入 CMAS 中与其反应以产生隔绝层。

此外, Krause 等人^[51]通过对喷涂材料造粒颗粒与过量 CMAS 基体反应进行的研究发现, 致密隔绝层的形成需要涂层组分在有限的 CMAS 溶区内达到较高的溶解度。此项研究表明, 除了涂层组分与 CMAS 的反应能力会对致密隔绝层的形成产生较大影响外, 涂层内部微观组织结构的控制同样具有重要意义。

综上所述, 稀土锆酸盐热障涂层在受到熔融 CMAS 侵蚀时均能形成有效致密的结晶阻隔层, 对 CMAS 侵入的阻隔能力较强。不同种类稀土锆酸盐材料抗 CMAS 侵蚀的研究程度不一, 其防护效果也存在较大提升空间。目前, 稀土锆酸盐涂层以其较好的防护效果已经受到了研究人员的广泛关注, 对其防护机理的探索性研究也在逐步开展。

5 结 论

本文在介绍传统 YSZ 涂层受 CMAS 侵蚀研究现状的基础上, 明确了 Y_2O_3 和 ZrO_2 均会溶解到 CMAS 中且与其发生化学反应的作用过程, 阐明了 YSZ 涂层的反应失效和相变失效机制, 比较了不同种类 CMAS 的侵蚀效果。防润湿型、防穿透型和自损型是目前热障涂层抵抗 CMAS 侵蚀的三种有效方法。基于自损型防护原理, 阐述了新型热障涂层材料 CMAS 侵蚀行为的研究进展, 以期对未来航空发动机用热障涂层陶瓷层材料的选择和 CMAS 防护提供有益参考。

研究表明: 由于二者的化学相容性问题, 受 CMAS 侵蚀的 YSZ 热障涂层成分发生改变, 导致涂层因相变而开裂剥落; 防穿透型和自损型涂层是抗 CMAS 侵蚀的两种有效手段, 但防穿透型涂层制备工艺复杂、成本高且对工件尺寸要求严苛, 制约了其工程化应用。

基于自损型涂层原理, 新型热障涂层候选材料——稀土锆酸盐不仅能与 CMAS 反应生成磷灰石、钙长石等产物从而形成致密的隔绝层对涂层起到较好的保护作用, 而且其自身就具有比 YSZ 更低的热导率、更好的高温稳定性及较大的热膨胀系数, 因此成为目前较为理想的能够抵抗 CMAS 侵蚀的热障涂层材料体系。

参考文献

- [1] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7 (1) :73–80.
- [2] DEMASI-MARCIN JT, GUPTA DK. Protective coatings in the gas turbine engine [J]. *Surface & Coating Technology*, 1994, s68–69 (12): 1–9.
- [3] STRANGMAN TE. Thermal barrier coatings for turbine airfoils [J]. *Thin Solid Films*, 1985, 127 (1–2): 93–106.
- [4] 牟仁德, 陆峰, 何利民, 等. 热障涂层技术在航空发动机上的应用与发展[J]. *热喷涂技术*, 2009, 1 (1): 53–58.
- [5] MILLER RA. Current status of the thermal barrier coatings: an overview [J]. *Surface and Coating Technology*, 1987, 30 (1): 1–11.
- [6] MILLER RA. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6 (1): 35–42.
- [7] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings of gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296 (5566): 280–284.

- [8] WANG H, DINWIDDIE RB. Characterization of thermal barrier coatings using thermal methods [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3 (7): 465–468.
- [9] PETERS M, LEYENS C, SCHULZ U, et al. EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3 (4): 193–205.
- [10] LEVI CG. Emerging materials and processes for thermal barrier systems [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2004, 8 (1): 77–91.
- [11] 周立, 汪波, 邵义雄. 热障涂层的应用与发展[J]. *航空制造工程*, 2004, (4): 83–85.
- [12] ZHAO H, LEVI CG, WADLEY HNG. Molten silicate interactions with thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 251 (8): 74–86.
- [13] KIM J, DUNN MG, BARAN AJ. Deposition of volcanic materials in the hot sections of two gas turbine engines [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1993, 115 (3): 641–651.
- [14] STOTT FH, DE WET DJ, TAYLOR R. The effects of molten silicate deposits on the stability of thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures [R]. A93–53376. Toronto: 24th International SAMPE Technical Conference, 1992.
- [15] LEVI CG, HUTCHINSON JW, VIDAL-SETIF MH, et al. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37 (10): 932–941.
- [16] TORIZ F, THAKKER A, GUPTA S. Thermal barrier coatings for jet engines [R]. 88–GT–279. Amsterdam: Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, 1988.
- [17] DREXLER JM, GLEDHILL AD, SHINODA K, et al. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (21): 2419–2424.
- [18] MERCER C, FAULHABER S, EVANS AG, et al. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53 (4): 1029–1039.
- [19] ZHOU H, YI D, YU Z, et al. Preparation and thermophysical properties of CeO₂, doped La₂Zr₂O₇, ceramic for thermal barrier coatings [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2007, 438 (1): 217–221.
- [20] KRAMER S, FAULHABER S, CHAMBERS M, et al. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, 490 (1–2): 26–35.
- [21] MOSKAL G. Microstructure characterization of TBC layers of Gd₂Zr₂O₇ type [J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2011, 312–315: 439–444.
- [22] 马维, 潘文霞, 吴承康. 热障涂层材料性能和失效机理研究进展[J]. *力学进展*, 2003, 33 (4): 548–559.
- [23] 王文杰, 苗淼. 燃气轮机热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. *热加工工艺*, 2010, 39 (8): 111–113.
- [24] TSIPAS SA, GOLOSNOY IO. Effect of substrate temperature on the microstructure and properties of thick plasma-sprayed YSZ TBCs [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (15): 2923–2929.
- [25] BUSSO EP, LIN J, SAKURAI S, et al. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system: I, model formulation [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (9): 1515–1528.
- [26] BUSSO EP, LIN J, SAKURAI S. A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system: II, life prediction model [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (9): 1529–1536.
- [27] STOTT FH, WET DJ, TAYLOR R. The degradation resistance of thermal barrier coatings to molten deposits at very high temperatures [J]. *Advanced Materials I*, 1994: 135–140.
- [28] SMIALEK JL, ARCHER FA, GARLICK RG. Turbine airfoil degradation in the persian gulf war [J]. *JOM*, 1994, 46 (12): 39–41.
- [29] BOROM MP, JOHNSON CA, PELUSO LA. Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1996, s86–87 (96): 116–126.
- [30] EATON HE, NOVAK RC. Stability studies of plasma-sprayed zirconia [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1987, 32 (1–4): 227–236.
- [31] MEIER SM, NISSLEY DM, SHEFFLER KD. Thermal barrier coating life prediction model development [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1987, 32 (1–4): 305–306.
- [32] GLEDHILL AD, REDDY KM, DREXLER JM, et al. Mitigation of damage from molten fly ash to

- air-plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528 (24): 7214–7221.
- [33] WU J, GUO HB, GAO YZ, et al. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (10): 1881–1888.
- [34] STEINKE T, SEBOLD D, MACK DE, et al. A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205 (7): 2287–2295.
- [35] Chen X. Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200 (11): 3418–3427.
- [36] MOHAN P, YAO B, PATTERSON T, et al. Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204 (6–7): 797–801.
- [37] AYGUN A, VASILIEV AL, PADTURE NP, et al. Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (20): 6734–6745.
- [38] VABEN R, JARLIGO MO, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205 (4): 938–942.
- [39] MAO WG, DAI CY, ZHOU YC, et al. An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201 (14): 6217–6227.
- [40] POMEROY MJ. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues [J]. *Materials & Design*, 2005, 26 (3): 223–231.
- [41] VIDAL-SETIF MH, CHELLAH N, RIO C, et al. Calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 208 (3): 39–45.
- [42] 尹衍升, 陈守刚, 刘英才. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及其生长动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [43] MAJEWSKI MS, KELLEY C, LAKE J, et al. Stress measurements via photoluminescence piezospectroscopy on engine run thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206 (11–12): 2751–2758.
- [44] 苗文辉, 王璐, 郭洪波, 等. CMAS 环境下电子束物理气相沉积热障涂层的热循环行为及失效机制[J]. *复合材料学报*, 2012, 29 (5): 76–82.
- [45] 何箐, 刘新基, 柳波, 等. CMAS 渗入对等离子喷涂 YSZ 热障涂层形貌的影响[J]. *中国表面工程*, 2012, (4): 42–48.
- [46] WU J, GUO H, ABBAS M, et al. Evaluation of plasma sprayed YSZ thermal barrier coatings with the CMAS deposits infiltration using impedance spectroscopy [J]. *Progress in Natural Science Materials International*, 2012, 22 (1): 40–47.
- [47] GARCES HF, SENTURK BS, PADTURE NP. In situ, Raman spectroscopy studies of high-temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 76: 29–32.
- [48] EVANS AG, MUMM D, HUTCHINSON J, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46 (5): 505–553.
- [49] WU RT, OSAWA M, YOKOKAWA T, et al. Degradation mechanisms of an advanced jet engine service-retired TBC component [J]. *Journal of Solid Mechanics & Materials Engineering*, 2010, 4 (2): 119–130.
- [50] SOHN YH, BIEDERMAN RR, SISSON RD. Isothermal oxidation of physical vapor deposited partially stabilized zirconia thermal barrier coatings [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1994, 3 (1): 55–60.
- [51] KRAUSE AR, LI X, PADTURE NP. Interaction between ceramic powder and molten calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) glass, and its implication on CMAS resistant thermal barrier coatings [J]. *Scripta Materialia*, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.09.027 (2015).
- [52] 李晓海, 陈贵清, 孟松鹤, 等. 热障涂层的研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2004, 34 (1): 1–6.

- [53] NICHOLLS JR, LAWSON KJ, JOHNSTONE A, et al. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151 (1): 383–391.
- [54] BERNDT CC, HERMAN H. Failure during thermal cycling of plasma-sprayed thermal barrier coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1983, 108 (4): 427–437.
- [55] NICHOLLS JR, DEAKIN MJ, RICKERBY DS. A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings [J]. *Wear*, 1999, 233–235 (99): 352–361.
- [56] CHEN X, HUTCHINSON JW, EVANS AG. Simulation of the high temperature impression of thermal barrier coatings with columnar microstructure [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52 (3): 565–571.
- [57] WELLMAN RG, DEAKIN MJ, NICHOLLS JR. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs [J]. *Wear*, 2005, 258 (1–4): 349–356.
- [58] ZISIS A, FLECK NA. Mechanisms of elastodynamic erosion of electron-beam thermal barrier coatings [J]. *International Journal of Materials Research*, 2007, 98 (12): 1196–1202.
- [59] ZISIS T, FLECK NA. The elastic–plastic indentation response of a columnar thermal barrier coating [J]. *Wear*, 2010, 268 (3–4): 443–454.
- [60] 陈丙贻. 航空发动机用热障涂层的发展[J]. *材料保护*, 1996, (2): 19–21.
- [61] 纪艳玲, 李建平, 张建苏, 等. 发动机涡轮导向叶片热障涂层性能研究[J]. *航空制造工程*, 1997, (3): 75–79.
- [62] WANG L, GUO L, LI Z, et al. Protectiveness of Pt and $Gd_2Zr_2O_7$ layers on EB-PVD YSZ thermal barrier coatings against calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) attack [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (9): 11662–11669.
- [63] BALMAIN J, LOUDJANI MK, HUNTZ AM. Microstructural and diffusional aspects of the growth of alumina scales on β -NiAl [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1997, 224 (1–2): 87–100.
- [64] PUJOL G, ANSART F, BONINO JP, et al. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 237: 71–78.
- [65] WU J, GUO HB, GAO YZ, et al. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (10): 1881–1888.
- [66] ZHENG C, WU NQ, SINGH J, et al. Effect of Al_2O_3 overlay on hot-corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 443 (1–2): 46–52.
- [67] 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 & Engineering A*, 2008, 478 (1–2): 264–269.
- [68] SHINOZAKI M, CLYNE TW. The effect of vermiculite on the degradation and spallation of plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 216 (216): 172–177.
- [69] THOMANN AL, CORMIER PA, DOLIQUE V, et al. Energy transferred to the substrate surface during reactive magnetron sputtering of aluminum in Ar/ O_2 atmosphere [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 539 (4): 88–95.
- [70] KAVEENDRAN B, WANG GS, HUANG LJ, et al. In situ ($Al_3Zr + Al_2O_3$ np)/2024Al metal matrix composite with novel reinforcement distributions fabricated by reaction hot pressing [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 583 (51): 89–95.
- [71] DREXLER JM, SHINODA K, ORTIZ AL, et al. Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 (20): 6835–6844.
- [72] BRAUE W, MECHNICH P. Recession of an EB-PVDYSZ coated turbine blade by $CaSO_4$ and Fe, Ti-rich CMAS-type deposits [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (12): 4483–4489.
- [73] NARAPARAJU R, SCHULZ U, MECHNICH P, et al. Degradation study of 7 wt.% yttria stabilised zirconia (7YSZ) thermal barrier coatings on aero-engine combustion chamber parts due to infiltration by different CaO–MgO– Al_2O_3 – SiO_2 variants [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 260: 73–81.
- [74] GHOSH A, CHATTERJEE A. *Iron Making and Steelmaking: Theory and Practice* [M]. Indian: Prentice-Hall of India Pvt. Ltd, 2008.
- [75] NDAMKA LN. *Materials issues related to volcanic ash in gas turbine engines* [D]. UK: Cranfield

- University, Ph.D. thesis, 2014.
- [76] CRAIG M, NDAMKA NL, WELLMAN RG, et al. CMAS degradation of EB-PVD TBCs: the effect of basicity [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 270: 145–153.
- [77] HASZ WC, JOHNSON CA, BOROM MP. Protection of thermal barrier coating by a sacrificial surface coating; 美国, US5660885 [P]. 1997–08–26.
- [78] HASZ WC, BOROM MP, JOHNSON CA. Protection of thermal barrier coating with an impermeable barrier coating; 美国, US5871820 [P]. 1999–02–16.
- [79] RAI AK, BHATTACHARYA RS, WOLFE DE, et al. CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC) [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 7 (5): 662–674.
- [80] ZHANG XF, ZHOU KS, XU W, et al. In situ synthesis of α -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) corrosion [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 261: 54–59.
- [81] CAO XQ, VASSEN R, STOEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24 (1): 1–10.
- [82] 刘占国. A₂Zr₂O₇ 型稀土锆酸盐材料的组织结构与物理性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2009.
- [83] WAN C, QU Z, DU A, et al. Order-disorder transition and unconventional thermal conductivities of the (Sm_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇ series [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (2): 592–596.
- [84] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [85] XU Q, PAN W, WANG J, et al. Rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (1): 340–342.
- [86] KRAUSE AR, SENTURK BS, GARCES HF, et al. 2ZrO₂·Y₂O₃ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: I, optical basicity considerations and processing [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97 (12): 3943–3949.
- [87] GAO L, GUO H, GONG S, et al. Plasma-sprayed La₂Ce₂O₇ thermal barrier coatings against calcium-magnesium-alumina-silicate penetration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34 (10): 2553–2561.
- [88] KRAUSE AR, GARCES HF, SENTURK BS, et al. 2ZrO₂·Y₂O₃ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: II, interactions with sand and fly ash [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97 (12): 3950–3957.
- [89] DREXLER JM, ORTIZ AL, PADTURE NP. Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60 (15): 5437–5447.

※ ※

CMAS Corrosion and Protection of Thermal Barrier Coatings for Aeroengine

GUO Wei^{1,2}, MA Zhuang^{1,2}, LIU Ling^{1,2}, ZHU Shi-Zhen^{1,2}, LI Xing^{1,2}

¹ *School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

² *National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

Abstract: The failure of thermal barrier coatings (TBCs) can lead to serious consequences. Unfortunately, TBCs inevitably contact with calcium-magnesium-alumino silicates (CMAS) in use. The reaction between TBCs and CMAS at high temperature would cause the coating peel off and, as a result, the superalloy is directly exposed to the high temperature gas. Therefore, more and more attentions have been paid on the erosion and protection of CMAS for TBCs during the past years. In

this paper, the CMAS corrosion process and the corrosion failure mechanism of traditional YSZ coating were summarized. The erosion effects of different types of CMAS were also compared. Then, the main protective methods for CMAS corrosion were outlined. Finally, CMAS erosion behavior of new TBCs developed based on the self-destructive protection principle was discussed. These newly developments concerning the CMAS corrosion behavior of TBCs would be helpful for the improvement of the corrosion resistance of TBCs and the selection of new materials used as TBCs for aeroengine in the future.

Keywords: Thermal barrier coatings; CMAS; Failure of coating; Rare-earth zirconates

※ ※



第一作者郭巍，男，1994年生。2011年9月进入南昌大学就读材料科学与工程专业，2015年6月毕业，获学士学位；2015年9月进入北京理工大学材料学院冲击环境材料技术国家级重点实验室攻读硕士研究生。主要研究方向为CMAS对

$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的侵蚀行为研究。



通讯作者刘玲，女，博士，北京理工大学材料学院副教授，1982年出生。2001年9月至2005年6月在北京理工大学材料科学与工程专业攻读学士学位，2005年9月至2010年3月在北京理工大学材料系攻读博士学位，主要开

展综合热物理性能优良的复杂陶瓷材料和超高温陶瓷基复合材料的合成、相应涂层宏微观结构控制和性能评价方面的研究；2013年入选北京市青年英才计划；目前主要从事热防护涂层及材料的设计、制备与表征以及新型先进陶瓷材料开发等研究工作。主持和参与多项国家和省部级项目。发表SCI论文30余篇，授权发明专利近10项。