

膜层材料与技术

大气等离子喷涂热障涂层 CMAS 防护层成分
及厚度优化

楼思余, 单萧, 赵晓峰

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 目的 优化热障涂层 (TBCs) CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 阻抗层的成分和厚度, 使其能有效阻抗 CMAS 沉积物的腐蚀, 并同时与热障涂层有较高的结合力。方法 首先利用多孔无压烧结陶瓷块体研究了不同含量 Al_2O_3 和 8YSZ (8wt.%氧化钇稳定氧化锆) 均匀混合后在高温 (1250 °C) 条件下对 CMAS 沉积物的防护作用。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 以及 X 射线衍射 (XRD) 仪, 分析研究了 CMAS 腐蚀层的显微结构、腐蚀深度及反应产物。其次, 基于最优成分, 利用大气等离子喷涂 (APS) 制备了具有 8YSZ/ Al_2O_3 陶瓷层的热障涂层。对 CMAS 腐蚀厚度进行分析测量, 提出 CMAS 阻抗层的厚度。结果 Al_2O_3 的添加可以有效地阻碍 CMAS 的渗入, 并且 Al_2O_3 含量越多, 防护效果越好。但是 CMAS 的渗入深度和氧化铝的添加量呈非线性关系。结合 TBC 陶瓷层的热学性能和力学性能的要求, 本实验中最佳的 TBCs 复合陶瓷层组分为 70wt%8YSZ+30wt% Al_2O_3 。基于实验结果, 提出 YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷层 (50 μm)-YSZ 陶瓷层 (150 μm) 的双层 TBC 陶瓷层结构, 并综合计算出复合陶瓷层的热膨胀系数为 $9.93 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以及双层 TBC 陶瓷层的热导率为 $2.4 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。最后对 Al_2O_3 减缓 CMAS 腐蚀的机理进行了量化分析。结论 YSZ/ Al_2O_3 复合阻抗层的最优成分为 70wt%8YSZ+30wt% Al_2O_3 , 厚度为 50 μm , 能有效阻碍高温下 CMAS 腐蚀。

关键词: 热障涂层; CMAS 沉积物; 氧化铝; 氧化钇稳定氧化锆; 重结晶; 大气等离子喷涂

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0208-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.033

Composition and Thickness Optimization of Anti-CMAS Layer on Air
Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings

LOU Si-yu, SHAN Xiao, ZHAO Xiao-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate composition and thickness of impedance layers on thermal barrier coatings (TBCs), so that the layers can effectively impede corrosion of CMAS deposit and also easily adhere to thermal barrier coatings. Protection effects of uniformly blended different content of nano-sized Al_2O_3 and 8YSZ on CMAS deposit were studied with porous pressureless sintered ceramic pellets at high temperature. Microstructure, corrosion depth and reaction product of the CMAS corro-

收稿日期: 2017-11-10; 修订日期: 2017-12-15

Received: 2017-11-10; Revised: 2017-12-15

作者简介: 楼思余 (1992—), 女, 硕士, 主要研究方向为热障涂层 CMAS 腐蚀。

Biography: LOU Si-yu (1992—), Female, Master, Research focus: CMAS corrosion of thermal barrier coatings.

通讯作者: 赵晓峰 (1977—), 男, 博士, 特别研究员, 主要研究方向为航空发动机、地面燃气轮机热障涂层。

Corresponding author: ZHAO Xiao-feng (1977—), Male, Doctor, Special researcher, Research focus: thermal barrier coatings for aero-engines and gas turbines.

sion layers was analyzed and studied with scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and X-ray diffractometer, respectively. Then thermal barrier coatings with 8YSZ/ Al_2O_3 ceramic layers were prepared by performing air plasma spraying (APS) based on optimal composition. Corrosion depth of CMAS was analyzed and measured, and thickness of CMAS impedance layers was proposed. Addition of Al_2O_3 can effectively prevent CMAS from infiltrating. Moreover, the higher the Al_2O_3 content was, the better the protection effects were. However, there was a nonlinear correlation between CMAS infiltration depth and Al_2O_3 addition. Concerning thermal properties and mechanical properties of the TBC ceramic layers, optimal composition of TBC composite ceramic layers was determined to be 70wt%8YSZ+30wt% Al_2O_3 . Based upon the experimental results, bilayer TBC ceramic layer structure consisting of YSZ/ Al_2O_3 composite ceramic layers (50 μm) and YSZ ceramic layers was proposed. According to overall calculations, thermal expansion coefficient of the YSZ/ Al_2O_3 composite ceramic layers was $9.93 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, and thermal conductivity of the bilayer TBC ceramic layers was 2.4 W/(m·K). Finally, the mechanism of CMAS corrosion being mitigated by Al_2O_3 was quantitatively analyzed. The optimal composition of YSZ/ Al_2O_3 composite ceramic layers is 70wt%8YSZ+30wt% Al_2O_3 , and thickness is 50 μm , which can effectively prevent CMAS corrosion at high temperature.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; CMAS deposit; alumina; yttria stabilized zirconia; recrystallization; air plasma spraying

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 现已广泛应用于地面燃气轮机和航空发动机的高温部件中, 阻隔金属部件与高温燃气的直接接触, 以有效保护多功能基体材料^[1-3]。然而, 当工作温度高于 1200 $^\circ\text{C}$ 时, 燃气轮机燃气仓内的环境沉积物 CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 会发生熔化并腐蚀热障涂层, 从而导致涂层失效。传统的 6%~8% 氧化钇稳定氧化锆 (6~8YSZ) 虽然表现出了良好的热学及力学性能^[2], 但已经被证实不能忍受 CMAS 的腐蚀^[4-5]。随着对发动机燃气效率要求的不断提高, 发动机工作温度不断升高, 从而导致了 CMAS 对 TBCs 高温下失效的影响日益显著^[6-9]。根据之前对 CMAS 腐蚀 TBCs 的研究, 其导致 TBCs 失效的机理有: (1) 高温下, CMAS 熔融物会沉积在 TBCs 表面并渗入陶瓷层多孔结构中, 在冷却过程中产生的脆性玻璃相会大大降低涂层的应变容忍性 (Strain Tolerance)^[10]; 同时, CMAS 渗入 TBC 陶瓷层内会增加涂层密度, 增加热导。(2) 由于 Y^{3+} 在 CMAS 熔融物中的溶解度大于 Zr^{4+} , 会导致 YSZ 相变失稳^[9]。(3) 当 CMAS 渗入整个陶瓷层到达热生长层 (Thermally Growth Oxide, TGO) 表面时, 会和 TGO 发生化学反应, 从而加速了 TBC 涂层在 TGO 处的剥落失效。

为了缓解 CMAS 沉积物对 TBCs 的侵蚀, 国内外开展了相关研究^[3,10-13], 现在主要的研究方向有: (1) 热障涂层结构优化, 例如在陶瓷层表面镀一层致密的保护层^[14-16] (Al_2O_3 、Pt), 通过表层致密化, 降低表层粗糙度以及增加 CMAS/TBC 界面反应来阻碍 CMAS 的渗入; (2) 热障涂层陶瓷层改性掺杂 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 Al_2O_3 、 TiO_2)^[10,12,14], 通过转变 CMAS 相的组成, 形成高熔点的惰性化合物, 从而提高渗入 TBC 陶瓷层内的 CMAS 的稳定性, 并且形成致密防

护层, 阻止 CMAS 进一步腐蚀。

在 TBCs 表层喷涂 Al_2O_3 保护层已经被证实可以比较有效地阻抗 CMAS 渗入^[15], 然而由于 Al_2O_3 和 YSZ 的热膨胀系数 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 不同 (分别为 $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), 在热循环过程中, 容易导致保护层剥落, 从而导致 TBCs 失效。本文提出用 Al_2O_3 /YSZ 复合涂层代替 Al_2O_3 保护层, 从而减缓 CMAS 防护层与 YSZ 陶瓷层之间的热不匹配性。研究表明, 氧化铝和 YSZ 的复合涂层在理论上拥有良好的力学性能。然而, 与 YSZ 相比, Al_2O_3 具有相对较高的热导率 (30 W/(m·K), 25 $^\circ\text{C}$), 掺杂 Al_2O_3 会降低 TBCs 的隔热效果。本文旨在优化 Al_2O_3 /YSZ 复合材料中 Al_2O_3 的含量, 使复合涂层具有较高的综合性能。

现有研究并未涉及 Al_2O_3 成分对 Al_2O_3 /YSZ 复合涂层阻抗 CMAS 腐蚀效果的研究。本文主要研究不同 Al_2O_3 含量对 Al_2O_3 /YSZ 复合涂层阻抗 CMAS 效果的影响, 通过制备不同成分 TBC 陶瓷片, 在 1250 $^\circ\text{C}$ 分别进行了 4 h 和 24 h 的 CMAS 腐蚀试验, 并结合热学性能, 分析得出最优化的复合涂层成分。随后利用大气离子喷涂技术 (Air Plasma Spray, APS) 制备了 Al_2O_3 /YSZ 复合热障涂层, 并分析 CMAS 腐蚀行为及渗入深度。

1 实验

1.1 样品制备

本文采用无压烧结陶瓷片代替热障涂层来探究 Al_2O_3 含量对 TBCs 影响的原因为: (1) 容易制造; (2) 能够更好地控制化学成分; (3) 多孔陶瓷片比致密陶

瓷片更具有代表性, 一定的热处理可以控制多孔陶瓷片达到热障涂层陶瓷层的孔隙率。使用此方法得出的结论已被证实可靠^[12,17]。本文陶瓷片使用的粉末为纳米氧化锆 (ZrO_2 , Aladdin)、纳米三氧化二钇 (Y_2O_3 , Aladdin) 和纳米氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Aladdin)。利用高能球磨将不同配比的三种粉末混合, 其配比如表 1 所示, 所得到的不同氧化铝含量的陶瓷片分别命名为 A00、A10、A20、A30、A40。粉末用 20 MPa 压力压制直径 15 mm、厚 2 mm 的陶瓷片。然后将压制好的陶瓷片放入高温炉 (SXL-1400C, SIOMM) 内, 在 1300 °C 下烧结 2 min。根据图像法可以得出烧结成的陶瓷片具有~15% 的孔隙率。根据第一步实验的优化成分, 本文使用传统 APS 制备了 YSZ-TBC (陶瓷层材料为 8YSZ) 以及 YSZ/ Al_2O_3 -TBC (陶瓷层材料为

70wt%8YSZ + 30wt% Al_2O_3 复合材料)。制备 APS TBCs 的基体材料为 Hastelloy 高温合金 (50 mm×50 mm×4 mm), 粘结层使用 NiCrAlY 喷涂粉末, 陶瓷层使用 8YSZ 喷涂粉末 (Metco 204B-NS) 和 8YSZ/ Al_2O_3 混合喷涂粉。其中, YSZ/ Al_2O_3 混合喷涂粉由 8YSZ 喷涂粉末和 Al_2O_3 喷涂粉末 (AMPRY 6062) 均匀混合 24 h 得到。APS 喷涂参数如表 2 所示。粘结层厚度约为 150 μm , 陶瓷层厚度约为 220 μm 。由于本课题主要研究 CMAS 在陶瓷层的渗入深度, 为了去除金属基体由于高温热处理对陶瓷层造成的应力影响以及高温合金在 1250 °C 下的腐蚀问题, CMAS 腐蚀试验在无基底涂层 (Free-standing Coating) 上进行。喷涂涂层被切割成 1 mm×1 mm 小块并进行王水处理, 去除基底。

表 1 TBC 陶瓷片成分
Tab.1 Composition of TBC ceramic pellets

Name	Sample	Composition
A00	8YSZ	92wt% ZrO_2 -8wt% Y_2O_3
A10	8YSZ+10wt% Al_2O_3	82.8wt% ZrO_2 -7.2wt% Y_2O_3 -10wt% Al_2O_3
A20	8YSZ+20wt% Al_2O_3	73.6wt% ZrO_2 -6.4wt% Y_2O_3 -20wt% Al_2O_3
A30	8YSZ+30wt% Al_2O_3	64.4wt% ZrO_2 -5.6wt% Y_2O_3 -30wt% Al_2O_3
A40	8YSZ+40wt% Al_2O_3	55.2wt% ZrO_2 -4.8wt% Y_2O_3 -40wt% Al_2O_3

注: A 表示 Al_2O_3 , 00、10、20、30、40 表示 Al_2O_3 的质量分数

表 2 APS TBCs 制造工艺参数
Tab.2 APS processing parameters for fabrication of YSZ TBCs and YSZ/ Al_2O_3 TBCs

Gas flow rates/(L·min ⁻¹)(std.)			Current/A	Power/kW	Spray distance/mm	Raster speed/(mm·s ⁻¹)	Powder rate/(g·min ⁻¹)	Number of passes
Primary Ar	Secondary H ₂	Carrier Ar						
110	19	6.7	420	60	90	500	10	22

1.2 CMA S 制备及腐蚀

本文使用的 CMAS 和之前研究^[18]保持一致, 其成分为 45SiO₂-33CaO-13AlO_{1.5}-9MgO(mol%)。CMAS 由上述四种氧化物经过称量、混合、高能球磨、干燥、高温热处理等步骤配备而成。根据研究报道^[14,18,19], 该成分能够有效模拟燃气仓内的空气沉积物。本文所用 CMAS 玻璃相温度和熔点分别为 764 °C 和 1233 °C^[20]。

将足够的 CMAS 均匀涂抹在陶瓷片和无基底涂层表面, 在 100 °C 干燥箱内烘干, 每个样品上的 CMAS 量控制在 35 mg/cm² 左右。然后将涂抹 CMAS 的样品在 1250 °C 下腐蚀处理 4 h, 升温 and 降温速率均为 5 °C/min, 其中陶瓷片样品还进行了 1250 °C、24 h 的 CMAS 腐蚀试验。

1.3 表征手段

本文对烧结态以及 CMAS 腐蚀后的陶瓷片和 APS

TBCs 的横截面先后进行 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 和扫描电镜 (Scan Electrical Microscope, SEM) 测试。XRD (Ultima IV, 日本) 采用 Cu-K α 射线, 工作角度为 2θ 。用 SEM (Inspect F50, FEI, 美国) 对横截面的微观结构进行了观测, 同时使用 SEM 自带能谱 (Energy-Dispersive Spectrometer, EDS) 对 CMAS 腐蚀样品的横截面进行面扫。通过对背散射图像以及 EDS 面扫图像进行分析, 可以分辨出样品中的 CMAS 腐蚀区域以及未腐蚀区域, 从而计算各样品中的 CMAS 腐蚀深度。

2 结果

2.1 陶瓷片微观结构

A00、A10、A20、A30、A40 烧结态样品截面形貌如图 1 所示。通过图像法 (浅色相为 YSZ, 深色相为 Al_2O_3 , 黑色相为孔隙) 可以测出陶瓷片的孔隙率

在 15%~20% 之间, 基本符合常规 APS TBC 陶瓷层的孔隙率。从陶瓷片的横截面形貌来看, Al_2O_3 颗粒以第二相形式均匀分布在 YSZ 颗粒中间, 且 Al_2O_3 含量逐渐增加 (图 1b—e)。

五种不同 Al_2O_3 含量的陶瓷片经 CMAS 腐蚀后的截面形貌如图 2—3 所示。白色虚线分别指出了 CMAS/TBC 分界线以及 CMAS 腐蚀层/CMAS 未腐蚀层分界线, 虚线之间区域表示 CMAS 腐蚀层。未添加氧化铝的 8YSZ 陶瓷片 (图 2) 的 CMAS 腐蚀层表现出了三层较为明显的特征: (1) 与 CMAS 交互疏松层 (Loose zone); (2) 与 CMAS 交互致密层 (Dense zone); (3) 反应多孔层 (Porous zone)。图 4a 表示 CMAS 腐蚀 8YSZ 陶瓷片截面 Ca 元素的分布层, 根据 Ca 元素的分布结果, 可以测得 CMAS 腐蚀层的厚度。高温下, 熔融 CMAS 具有一定的流动性, 通过

多孔结构渗入 8YSZ 陶瓷层内部。在 CMAS/陶瓷片界面, 大量 YSZ 发生溶解现象, 导致了疏松层的出现; 同时, 在疏松层下部, CMAS 可通过孔隙进一步渗入, 在冷却过程中形成脆性玻璃相, 增加了涂层的致密度。

添加氧化铝的陶瓷片 (图 3), 因为氧化铝的作用, 都在不同程度上延缓了 CMAS 的渗入。其中 A10、A20 腐蚀层结构表现出了交互疏松层以及交互致密层, 而 A30、A40 只出现了与 CMAS 交互疏松层, 并且 CMAS 腐蚀延缓效果随着氧化铝含量的升高而变得显著 (如后文图 5 所示)。同时, CMAS 腐蚀层有大量在腐蚀过程中形成的孔隙 (未被 CMAS 填充, 如图 3 箭头所示), 孔隙数量随着陶瓷片中氧化铝的含量增加而减少, 在 A30 和 A40 样品中, 并未发现明显的孔洞结构。

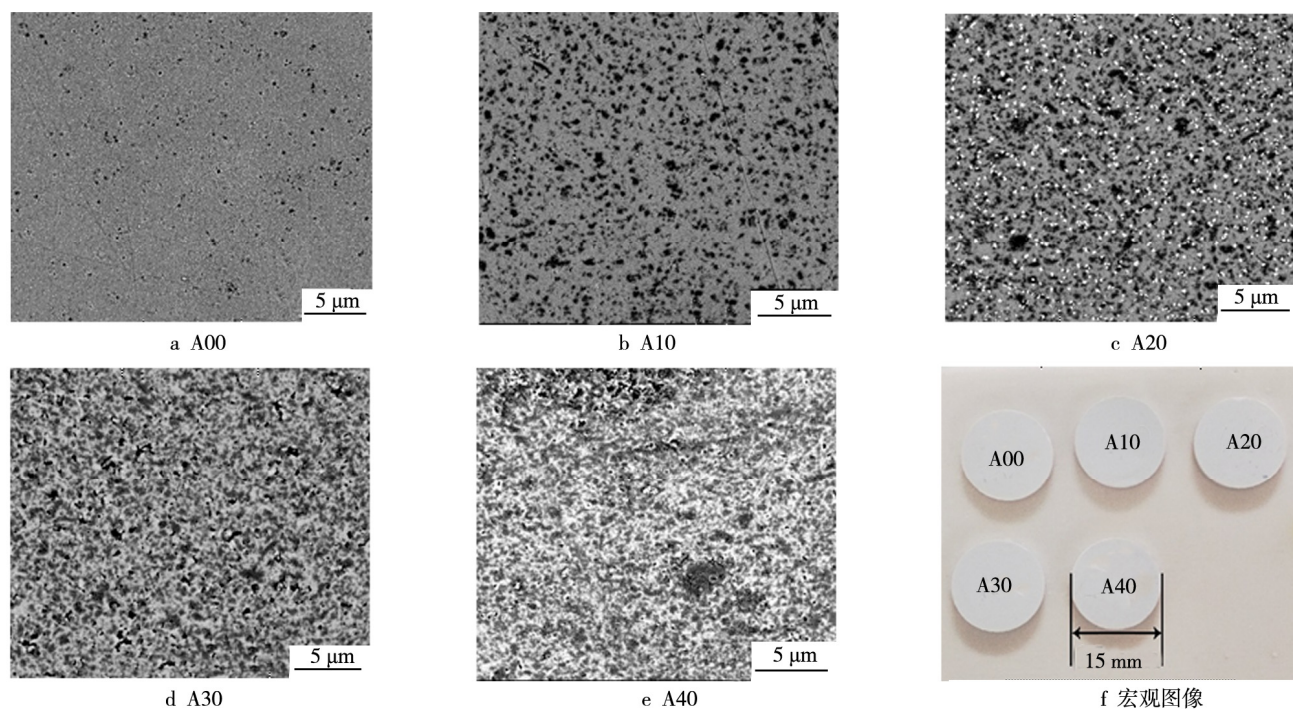


图 1 烧结态陶瓷片截面形貌及宏观照片

Fig.1 Cross-sectional morphology(a,b,c,d,e) and macrographs(f) of sintered ceramic pellets

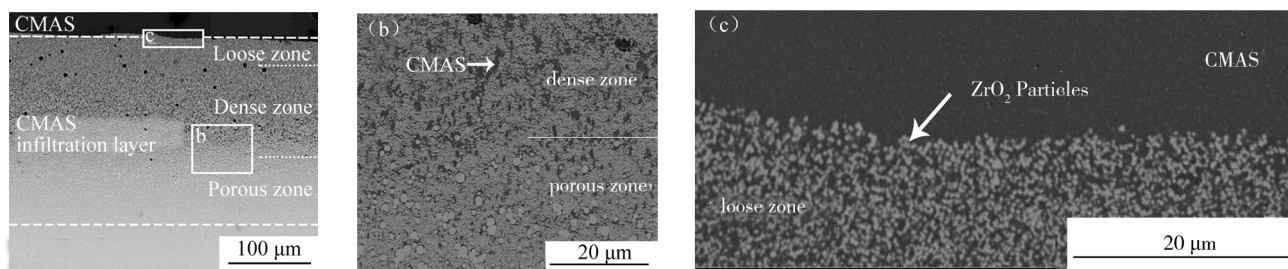


图 2 A00 陶瓷片 CMAS 处理 (1250 °C, 4 h) 后微观截面形貌

Fig.2 Cross-sectional microstructure of A00 ceramic pellet after CMAS corrosion (1250 °C, 4 h)

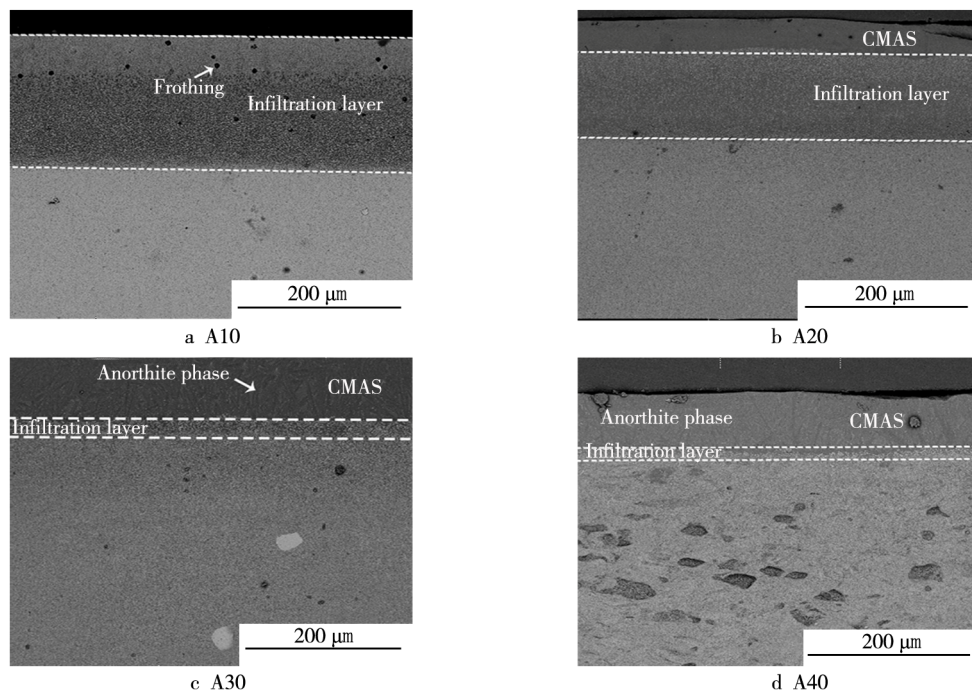


图3 不同 Al_2O_3 含量陶瓷片经过 CMAS 处理 (1250 °C, 4 h) 后微观截面形貌

Fig.3 Cross-sectional microstructure of 8YSZ/ Al_2O_3 ceramic pellets with different content of Al_2O_3 after CMAS corrosion (1250 °C, 4 h)

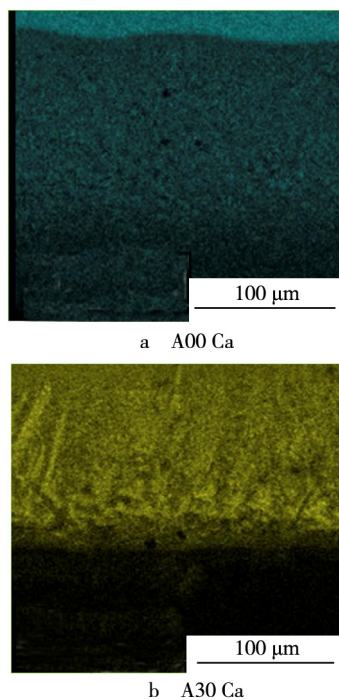


图4 A00 以及 A30 样品在 CMAS 腐蚀 4 h 后界面 Ca 元素分布图

Fig.4 Ca elemental maps on interfaces corresponding to (a) A00, (b) A30 after 4h corrosion

2.2 Al_2O_3 对 CMAS 渗入深度的影响

图5表示CMAS渗入深度与氧化铝含量的关系。由图5可知,随着氧化铝含量的增加,CMAS腐蚀深

度变小,减小幅度随着氧化铝的增加而先增大后减小。当氧化铝含量从0%增加到20%时,复合陶瓷片中的CMAS渗入深度从220 μm 减少到180 μm ,缓解效果并不显著。当氧化铝含量从20%增加到30%时,复合陶瓷片中的CMAS渗入深度从150 μm 减少到了30 μm ,缓解效果显著提升。而当氧化铝含量从30%增加到40%时,复合陶瓷片中的CMAS渗入深度从30 μm 减少到了20 μm ,缓解效果提升不大。图6表示A00样品以及A30样品在1250 °C下腐蚀24 h的CMAS腐蚀深度,此时CMAS已经完全进入陶瓷片内部,不含氧化铝的8YSZ陶瓷片的CMAS渗入深度达到了520 μm ,而含有30% Al_2O_3 的陶瓷片的CMAS渗入深度约为130 μm ,仅为8YSZ陶瓷片的1/4。

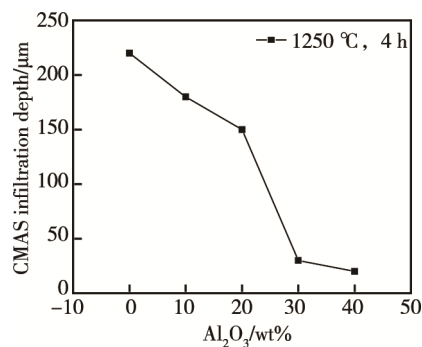


图5 CMAS 渗入深度随氧化铝含量的变化
Fig.5 Variation of CMAS infiltration depth as a function of Al_2O_3 content

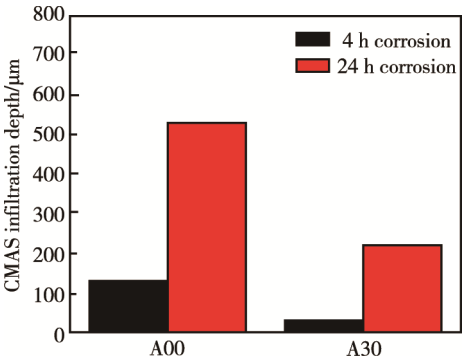


图 6 A00 及 A30 样品中 CMAS 渗入深度随时间的变化
Fig.6 Variation of CMAS infiltration depth in sample A00 and A30 as a function of heat-treatment duration (1250 °C, 4 h and 24 h)

2.3 Al₂O₃ 添加对反应产物的影响

图 7 为 A30 经过 CMAS 在 1250 °C 下腐蚀 4 h 后的高倍 SEM 图，在 CMAS/陶瓷片界面上方发现明显的深色长条状结构。通过 EDS 结果（表 3 中 P1 点）可知，长条状物相主要由 Si、Ca、Al、O 元素组成，且 Al 含量高于原先 CMAS 中的 Al 含量。通过各元素的含量比例，可以大致推测出长条状物相的主要组成为 CaAl₂Si₂O₈。

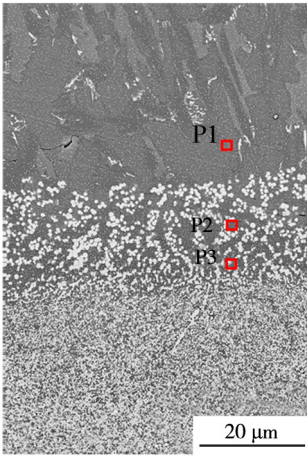


图 7 A30 样品 1250 °C 下腐蚀 4 h 后高倍 SEM 图片
（红色区域为 EDS 测试区域）
Fig.7 High-power SEM image of A30 sample after CMAS corrosion (1250 °C, 4 h) (The red boxes indicate the zones where EDS results are showed in Table 3)

图 8 展示了 A00 和 A30 陶瓷片中 CMAS 反应层的 XRD 图谱。从图 8 可以发现，YSZ 陶瓷片中的 CMAS 反应层主要以 CMAS 玻璃相为主，而 YSZ+Al₂O₃ 陶瓷片中的 CMAS 反应层除 CMAS 玻璃相外，还出现了斜长石（Ca₂Al₂Si₂O₇）、钙长石（CaAl₂Si₂O₈）以及尖晶石（MgAl₂O₄）等结晶相。根据 EDS 结果（表 3 所示）可知，A30 样品中 CMAS 渗入层的反应产物分布并不均匀，在渗入层中上部主要以钙长石为主，而在渗入层底部则以尖晶石为主。

表 3 1250 °C 腐蚀 4 h 后 A30 反应层中不同区域的化学组成

Tab.3 Chemical composition of different zones in A30 reactive layer after 4h corrosion at 1250 °C

	at%					
Position	Si	Ca	Al	Mg	Zr	O
CMAS	27.89	15.84	7.80	4.45	—	40.69
P1	24.26	8.63	19.21	0.77	1.25	45.69
P2	22.64	9.77	19.07	0.18	0.71	47.32
P3	0.41	0.71	37.77	16.34	6.11	38.27

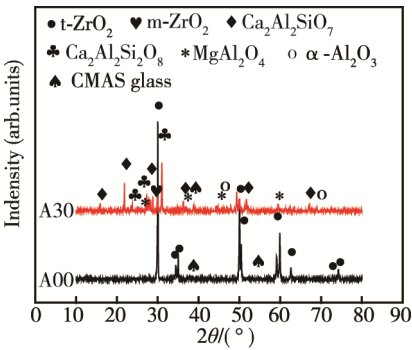


图 8 1250 °C 腐蚀 4 h 后 A00 陶瓷片以及 A30 陶瓷片 CMAS 反应层 XRD 图谱
Fig.8 XRD pattern of CMAS reactive layers on (a) A00 ceramic pellet (b) A30 ceramic pellet after 4h corrosion at 1250 °C

2.4 APS TBC 陶瓷层对 CMAS 的防护作用

APS 热障涂层烧结态样品的截面形貌如图 9 所示，其中白色相为 YSZ，灰色相为 Al₂O₃，黑色相为孔隙。利用图像法可以得出两者的孔隙率均在 16% 左右，与陶瓷压片的孔隙率相同。比较陶瓷层形貌可以发现，YSZ TBCs 结构分布均匀，有尺寸不一（5~20 μm）、形状不一的孔隙，同时有大量微裂纹（如 9b 所示）存在。YSZ/Al₂O₃ TBCs 陶瓷层的微观结构以层状分布为主，孔隙以圆形为主，孔隙尺寸范围为 5~10 μm。同时，与 YSZ TBCs 相比，YSZ/Al₂O₃ TBCs 陶瓷层中垂直方向的微裂纹数量减少。

图 10a—b 为均匀涂抹 CMAS 沉积物的 8YSZ TBCs 和 8YSZ/Al₂O₃ TBC 涂层（氧化铝含量为 30%）在 1250 °C 热处理 4 h 后的外观，由于 CMAS 在高温下呈熔融状，在冷却过程中发生明显的收缩，因此涂层中心 CMAS 层的厚度较大。由于陶瓷层成分不同，涂层呈现出了不同特征。首先，只含有 YSZ 的陶瓷层出现了明显的弯曲现象，而同时含有 YSZ 和 Al₂O₃ 的涂层未出现明显的弯曲现象；其次，涂层表面遗留的 CMAS 沉积物经热处理后也表现出了不一样的特征。YSZ 陶瓷层上遗留的 CMAS 为中心凸起的水滴状，表面光滑；而 YSZ/Al₂O₃ 陶瓷层上遗留 CMAS 层平铺在中心，表面粗糙。

两种 TBCs 中部位置横截面的微观结构分别如图

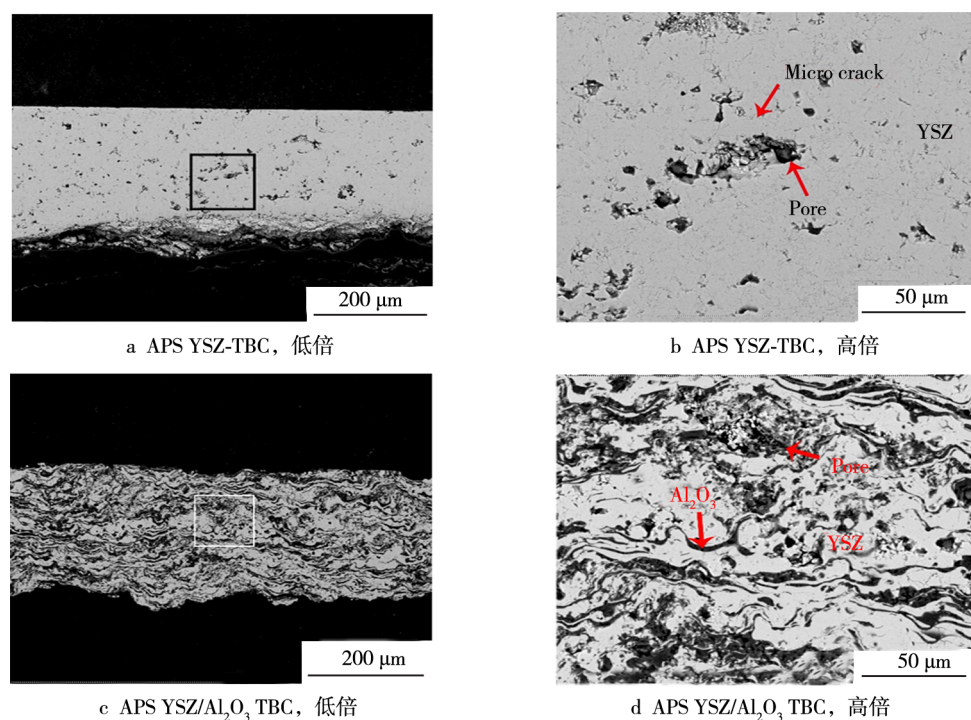


图 9 烧结态 APS TBCs 微观截面形貌

Fig.9 Cross-sectional morphology of freestanding (a) APS YSZ-TBC and (c) APS YSZ/Al₂O₃ TBC after heat treatment at 1250 °C for 4 h (same magnification); (b) and (d) detailed SEM images of (a) and (c) (same magnification); white phase: YSZ, gray phase: Al₂O₃, dark phase: pore.

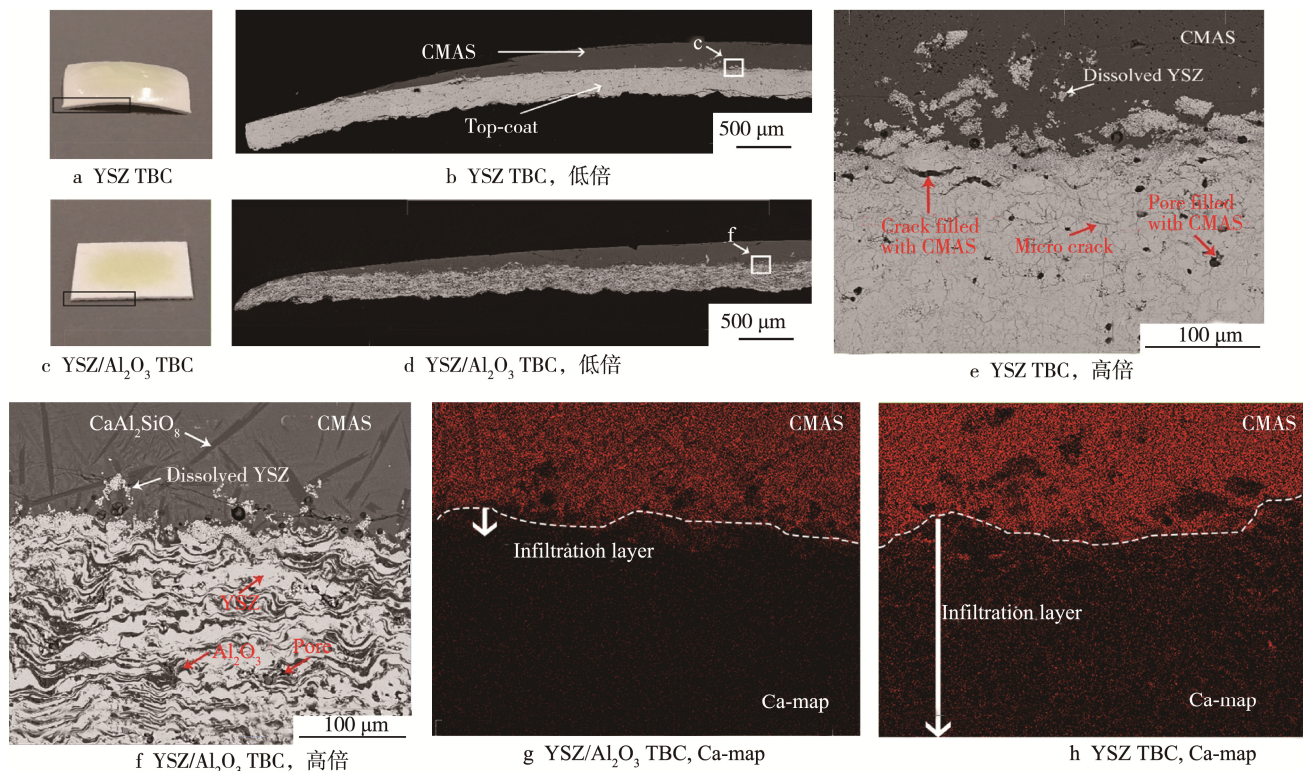


图 10 CMAS 腐蚀 (1250 °C, 4 h) 后 APS TBC 宏观照片、微观截面形貌以及 EDS 钙元素分布图
Fig.10 Macrophotographs (a, c), cross-sectional microstructures (b, d-f) of APS TBC and Ca-map of EDS (g, h)

10b、e 和 d、f 所示。YSZ 陶瓷层 CMAS 渗入层依旧表现出三种显微结构：(1) 与 CMAS 交互疏松层；(2) 与 CMAS 交互致密层；(3) 反应多孔层。其中疏松层厚度为 30 μm ，CMAS 渗入层总厚度为 180 μm （基本渗入整个陶瓷层）。YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷层的 CMAS 渗入层仅表现为一种显微结构——疏松层，且厚度为 16 μm 。

3 讨论

3.1 YSZ/ Al_2O_3 复合热障涂层成分及厚度优化

基于上述结果，复合陶瓷片中氧化铝的含量与 CMAS 沉积物的渗入深度呈非线性关系。若要缓解 CMAS 沉积物的腐蚀，复合材料中的氧化铝需要达到 20%~30% 中的某个数值（本实验结果为 30%），并且一旦达到这个数值，其对 CMAS 沉积物腐蚀的延缓效果并不随着氧化铝含量的增加而得到进一步的大幅度提升。YSZ 的热导率为 2.3 W/(m·K) (25 $^{\circ}\text{C}$)^[2]， Al_2O_3 的热导率为 30 W/(m·K) (25 $^{\circ}\text{C}$)^[21]。研究表明，YSZ/ Al_2O_3 复合材料的热导率随着 Al_2O_3 含量的升高而升高，其关系满足 Maxwell 理论模型^[22]。随着 Al_2O_3 含量的增加，复合材料的热导率呈线性或加速曲线趋势增长。当 Al_2O_3 质量分数达到 40% 时，复合材料中 Al_2O_3 和 8YSZ 的体积比达到了 1:1，根据 Maxwell 理论模型，复合材料的热导率会显著升高。基于这两点，本文提出复合陶瓷层的最优成分为 70%8YSZ+ 30% Al_2O_3 。由于在上述实验中 YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷层的 CMAS 渗入深度仅为 16 μm ，为了进一步减少氧化铝对 TBCs 热学性能的影响，本文提出双层陶瓷层结构，即 YSZ/ Al_2O_3 复合材料作为 CMAS 防护层喷涂在 YSZ 表面。基于 2.2 节中时间对 CMAS 腐蚀深度影响的结果，本文设计的 TBCs 由 150 μm 厚 8YSZ 陶瓷层和 50 μm 厚 YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷层组成，如图 11 所示。下文将从热学性能以及热不匹配性能两方面对双层陶瓷层进行理论预估。

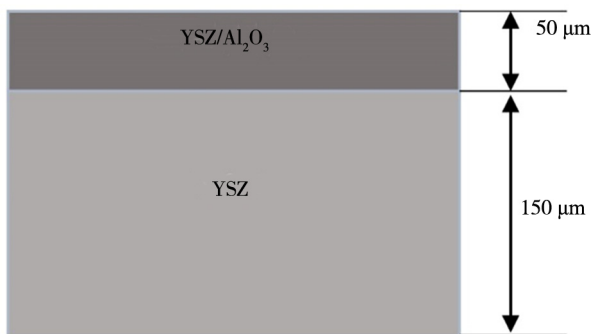


图 11 TBCs 双层陶瓷层图示

Fig.11 Schematic diagram of bilayer ceramic layers on TBCs

Fan Yang 等^[22]通过实验得出 YSZ/ Al_2O_3 复合材料在不同温度下的热导率，其结果显示，70%YSZ+

30% Al_2O_3 复合材料在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下的热导率约为 3 W/(m·K)。通过公式 (1)^[23] 可计算层状复合材料的等效导热系数。

$$\lambda_1 = \lambda_2 \times \frac{1}{\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right) \times v_1 + 1} \quad (1)$$

式中： λ 为复合材料的等效导热系数； λ_1 、 λ_2 分别为组分 1 和组分 2 的导热系数； v_1 为组分 1 与单元体的体积比。将相关数据带入式 (1)，可得到双层陶瓷层在高温下的导热系数的理论值约为 2.4 W/(m·K)，与 8YSZ 在高温下的导热系数 (2.3 W/(m·K)) 十分接近。

YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷层的平均膨胀系数 $\bar{\alpha}$ 可由公式 (2) 计算得到^[24]。

$$\bar{\alpha} = \frac{\frac{\alpha_1 K_1 F_1}{\rho_1} + \frac{\alpha_2 K_2 F_2}{\rho_2}}{\frac{K_1 F_1}{\rho_1} + \frac{K_2 F_2}{\rho_2}} \quad (2)$$

式中： α_1 、 α_2 分别为两组元的热膨胀系数 (CTE)；

K_i 为第 i 组元的体积模量 ($K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$)； F_i 为 i 组元的质量分数； ρ 为密度。将表 4 中的数据带入式 (2)，可计算出 YSZ+30% Al_2O_3 复合材料的 CTE 理论值约为 $9.93 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。因此 YSZ/ Al_2O_3 复合材料能够有效地降低 CMAS 阻抗层与 YSZ 陶瓷层的热不匹配性。

表 4 Al_2O_3 和 YSZ 的相关物理参数

Tab.4 Relevant physical parameters of Al_2O_3 and YSZ

Properties	Al_2O_3	YSZ
CTE/($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	8.8	10.8
Young's modulus/MPa	390	240
Poisson's ratio	0.23	0.30

基于以上几点讨论，YSZ/ Al_2O_3 -YSZ 双层陶瓷层既可以有效地减缓 CMAS 腐蚀，同时可以保持体系相对较低的热导率，并可大大缓解由于热膨胀系数不同而造成的热不匹配应力。

3.2 Al_2O_3 阻止 CMAS 机理探究

基于上述结果，8YSZ/ Al_2O_3 复合陶瓷片都能在一定程度上抑制 CMAS 的渗入。现在被普遍接受的理论解释为：根据 CMAS 的组成，从 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图（如图 12a 所示）中可看出，CMAS 主要落在 Pseudo-wollastonite 区域，其主要相组成为低熔点硅酸盐化合物^[10]。体系中氧化铝含量的增加会导致 CMAS 相组成的改变，可能会形成高熔点的钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 和斜长石 ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)。钙长石往往表现出长条状的微观结构^[25]，如图 10f 所示，TBC/CMAS 截面上方出现了较多的长条状结构，表 3 列举的 EDS 结果证实了长条状结构的相组成为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。这些高熔点物

相的形成会增加涂层表面的致密度, 并且降低 CMAS 沉积物的粘性, 减缓 CMAS 的渗入深度。

Aysegul 等^[10,12]提出 YSZ+Al₂O₃ (16wt%Al₂O₃) 复合陶瓷层并不能有效地阻止 CMAS 渗入, 并给出可能原因: 因为 ZrO₂ 并不能在体系中扮演有效的形核剂, 因此需要引入新的形核 (TiO₂) 来促进钙长石以及斜长石的重结晶。本文结果表明, 当 YSZ+Al₂O₃ 中的 Al₂O₃ 含量较少时, 高熔点化合物形成较少, 不能形成有效的防御屏障, 而当 YSZ+Al₂O₃ 中的 Al₂O₃ 含量达到 30% 时, CMAS/TBC 上方区域以及 CMAS 渗入层都沉积了大量的低熔点化合物, 从而能够有效地阻止 CMAS 渗入。本文试图在已有理论基础, 对 Al₂O₃ 减缓 CMAS 的腐蚀作用进行了量化分析。

相关研究表明, CMAS 中的 Ca 元素和 Si 元素能快速进入 TBCs 内部并加速 TBCs 腐蚀层的烧结 (理论上 4 h 便能渗透 400 μm 的 YSZ 陶瓷层)^[26]。因此, 当复合涂层中的高熔点物相含量偏低或者重结晶速度较慢时, 并不能有效地阻止 CMAS 进一步渗入。而影响重结晶的主要因素有: 溶液的过饱和度、形核剂的数量、溶液中杂质的含量。因此除了添加形核剂外, 还可以通过增加 CMAS 熔融物中 CaAl₂Si₂O₈ 和 Ca₂Al₂SiO₇ 的含量加速重结

晶。由于 CMAS 中含有一定量的 Al₂O₃, 并且 CMAS 中各个元素在 TBCs 陶瓷层中的扩散速度不同, 因此很难从相图中直接推算出使 CMAS 有效重结晶的 Al₂O₃ 含量。根据本文实验结果, 当复合涂层中 Al₂O₃ 含量达到 30% 时, 大量高熔点化合物析出沉淀, 阻止了 CMAS 进一步渗入。除此之外, 实验结果表明, 过多的氧化铝并不能促进 CMAS 相转化为高熔点相, 其可能原因为: CaAl₂Si₂O₈ 和 Ca₂Al₂SiO₇ 都只能溶解一定量的 Al₂O₃, 因此当 Al₂O₃ 含量达到这些高熔点化合物的饱和容量时, Al₂O₃ 的增加未能促进钙长石进一步析出。

结果中还有现象表明, CMAS 腐蚀层内的反应产物分布不均匀, 尖晶石的形成往往在 CMAS 腐蚀层与 CMAS 未腐蚀层的边界区域。图 12b 中的 CaO-MgO-Al₂O₃ 相图显示, CMAS 含量落在图中红点位置, 以低熔点玻璃相为主。单纯氧化铝的增加并不能使 CMAS 成分转化为高熔点化合物 MgAl₂O₄ (如图 12b 中实线所示)。然而在 CMAS 渗入过程中, 大量 Ca²⁺、Si⁴⁺ 被消耗形成了稳定化合物钙长石, 因此在 CMAS 反应前端, 其熔融物以 Mg²⁺、Al³⁺ 为主, Al³⁺ 的增加可以加速高熔点化合物尖晶石的生成, 从而在 CMAS 反应前端形成稳定致密的防线, 阻止 CMAS 熔融物进一步渗入。

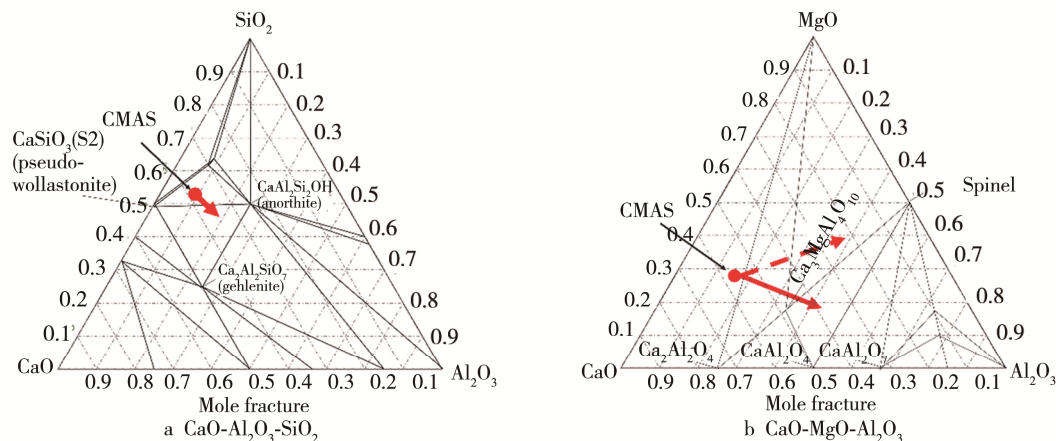


图 12 三元相图

Fig.12 Ternary phase diagram of (a) CaO-Al₂O₃-SiO₂, (b) CaO-MgO-Al₂O₃ at 1200°C (data from FToxid-FACT oxide databases)

4 结论

1) 在 8YSZ 中掺杂 Al₂O₃ 可以有效地减缓 CMAS 腐蚀, 其减缓速率随 Al₂O₃ 浓度的升高而先增加后减少。当 Al₂O₃ 含量到达 30% 时, 8YSZ/Al₂O₃ 复合陶瓷层能较有效地阻止 CMAS 的渗入。

2) 增加 Al₂O₃ 含量可以有效地加速 CMAS 熔融物与陶瓷层的相互作用, 导致其快速结晶。

3) 70%8YSZ+30%Al₂O₃ 复合陶瓷层具有较低的热导率, 且在高温下与 8YSZ 的热膨胀系数相近, 为后期制备双层陶瓷层结构提供理论支持。

参考文献:

- [1] GANVIR A, CURRY N, MARKOCSAN N, et al. Influence of Microstructure on Thermal Properties of Axial Suspension Plasma-sprayed YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25: 202-212.
- [2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296: 280-284.
- [3] 郭巍, 马壮, 刘玲, 等. 航空发动机用热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(3): 159-175.

- GUO Wei, MA Zhuang, LIU Ling, et al. CMAS Corrosion and Protection of Thermal Barrier Coatings for Aeroengines[J]. *Advanced Ceramics*, 2017, 38(3): 159-175.
- [4] WELLMAN R, WHITMAN G, NICHOLLS J R. CMAS Corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the Minimum Level to Initiate Damage[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28: 124-132.
- [5] KRAUSE A R, GARCES H F, DWIVEDI G, et al. Calcium-Magnesia-Alumino-Silicate (CMAS)-Induced Degradation and Failure of Air Plasma Sprayed Yttria-stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings[J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 355-366.
- [6] STOTT F H, WET D J D, TAYLOR R. The Degradation Resistance of Thermal Barrier Coatings to Molten Deposits at Very High Temperatures[J]. *Advanced Materials*, 1994, 93: 135-140.
- [7] MERCER C, FAULHABER S, EVANS A G, et al. A Delamination Mechanism for Thermal Barrier Coatings Subject to Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Infiltration[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 1029-1039.
- [8] KRÄMER 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: 26-35.
- [9] KRAUSE A R, LI X, PADTURE N P. Interaction Between Ceramic Powder and Molten Calcium-Magnesia-Alumino-Silicate (CMAS) Glass, and Its Implication on CMAS-resistant Thermal Barrier Coatings[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 112: 118-122.
- [10] AYGUN A, VASILIEV A L, PADTURE N P, et al. Novel Thermal Barrier Coatings That are Resistant to High-temperature Attack by Glassy Deposits[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 6734-6745.
- [11] ZHENG C, WU N Q, 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: 46-52.
- [12] DREXLER J M, ORTIZ A L, PADTURE N P. Composition Effects of Thermal Barrier Coating Ceramics on Their Interaction with Molten Ca-Mg-Al-Silicate (CMAS) Glass[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 5437-5447.
- [13] 何箐, 汪瑞军, 邹晗, 等. 不同结构 8YSZ 热障涂层对 CMAS 沉积物的防护作用[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(4): 86-95.
- HE Qing, WANG Rui-jun, ZOU Han, et al. Protective Effects of 8YSZ TBCs with Different Microstructures against CMAS Deposits[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(4): 86-95.
- [14] WANG Lu, GUO Lei, LI Zhuo-min, et al. Protectiveness of Pt and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Layers on EB-PVD YSZ Thermal Barrier Coatings against Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Attack[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 11662-11669.
- [15] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, et al. In Situ Synthesis of α -Alumina Layer on Thermal Barrier Coating for Protection against CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) Corrosion[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 261: 54-59.
- [16] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Adsorbability and Spreadability of Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) on Al-modified 7YSZ Thermal Barrier Coating[J]. *Ceramics International*, 2016, 261: 54-59.
- [17] AHLBORG N L, ZHU D. Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) Reactions and Degradation Mechanisms of Advanced Environmental Barrier Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 237: 79-87.
- [18] SHAN Xiao, ZOU Zhong-hua, GU Li-jian, et al. Buckling Failure in Air-Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Induced by Molten Silicate Attack[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 113: 71-74.
- [19] BOROM M P, JOHNSON C A, PELUSO L A. Role of Environmental Deposits and Operating Surface Temperature in Spallation of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1996, 86-87: 116-126.
- [20] ZALESKI E M, ENSSLEN C, LEVI C G. Melting and Crystallization of Silicate Systems Relevant to Thermal Barrier Coating Damage[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98: 1642-1649.
- [21] MUNRO M. Evaluated Material Properties for a Sintered Alpha-Alumina[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80: 1919-1928.
- [22] YANG Fan, ZHAO Xiao-feng, XIAO Pin. Thermal Conductivities of YSZ/ Al_2O_3 Composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30: 3111-3116.
- [23] 陈则韶, 钱军. 复合材料等效导热系数的理论推算[J]. *中国科学技术大学学报*, 1992, 22(4): 416-424.
- CHEN Ze-shao, QIAN Jun. Predicting Theory of Effective Thermal Conductivity of Complex Material[J]. *Journal of China University of Science and Technology*, 1992, 22(4): 416-424.
- [24] VASCONCELOS P V, LABRINCHA J A, FERREIRA J M F. Porosity Development of Diatomite Layers Processed by Tape Casting[J]. *Ceramics International*, 1998, 24: 447-454.
- [25] IYI C B. CMAS Reactivity with Candidate Ceramic Oxides Applicable in Thermal Barrier Coatings[J]. *Dissertations & Theses Gradworks*, 2012, 157: 9672.
- [26] WU Jing, GUO Hong-bo, GAO Yu-zhi, et al. Microstructure and Thermo-physical Properties of Yttria-stabilized Zirconia Coatings with CMAS Deposits[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 1881-1888.