

# 玻璃沉积物对 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ 涂层 高温下热冲击性能的影响

刘琨<sup>1,2</sup>, 何文斌<sup>1</sup>, 白宇<sup>3</sup>, 马军<sup>1</sup>, 都金光<sup>1</sup>, 曹阳<sup>1</sup>, 明五一<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业大学 机电工程学院, 郑州 450002; 2. 多伦多大学 机械工业工程学院, 多伦多 M5S2E8, 加拿大; 3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

**摘要:** **目的** 为了探究玻璃沉积物 CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) 对新型结构热障涂层在 1250 °C 下的热冲击寿命的影响, 揭示热障涂层的失效行为。**方法** 通过火焰喷涂技术将制备的 CMAS 粉体均匀地沉积到铈酸钡/氧化钇部分稳定二氧化锆双陶瓷层热障涂层 (LC/YSZ DCL-TBCs) 和梯度热障涂层 (LC/YSZ FGM-TBCs) 的表面, 于 1250 °C 热冲击实验中进行涂层样品的抗热冲击性能及失效机理研究。利用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 追踪 CMAS 的位置, 观察 CMAS 与涂层反应层的厚度与形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试反应层产物, 并总结其失效方式。**结果** 高温热冲击结果显示梯度涂层的热冲击寿命 (435 次) 远高于双陶瓷层热障涂层的寿命 (229 次), 约为铈酸钡/氧化钇双陶瓷层热障涂层寿命的 1.9 倍。铈酸钡层与梯度层都能在一定程度上阻碍 CMAS 渗入涂层内部, 提高其 CMAS 腐蚀条件下的热冲击寿命。双陶瓷层热障涂层与梯度热障涂层的失效均是以层状剥落为主, 剥落层主要是 CMAS 与 LC 的反应层以及反应层下的烧结层, 反应层是由  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$ 、萤石相和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  等难熔氧化物组成, 这层致密氧化物类似于密封层, 能阻止 CMAS 继续渗入。**结论** 功能梯度结构具有比双陶瓷层结构更优异的抗 CMAS 热冲击性能和更好的应力耐受性。

**关键词:** 玻璃沉积物; 铈酸钡; 功能梯度热障涂层; 双陶瓷层热障涂层; 抗热冲击

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0262-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.030

## Effect of Glass Deposits on Thermal Shock Properties of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ Coatings at High Temperature

LIU Kun<sup>1,2</sup>, HE Wen-bin<sup>1</sup>, BAI Yu<sup>3</sup>, MA Jun<sup>1</sup>, DU Jin-guang<sup>1</sup>, CAO Yang<sup>1</sup>, MING Wu-yi<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. School of Mechanical & Industrial Engineering, University of Toronto, Toronto M5S2E8, Canada;

3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

收稿日期: 2019-12-19; 修订日期: 2020-05-30

Received: 2019-12-19; Revised: 2020-05-30

基金项目: 河南省科技攻关项目 (192102210017); 2020 年河南省高校科技创新团队项目 (20IRTSTHN015)

**Fund:** Supported by the Key Science and Technology Program of Henan Province (192102210017) and the foundation of Science and Technology Innovation Team of Henan University in 2020 (20IRTSTHN015)

作者简介: 刘琨 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为增材制造、金属表面防护技术。

**Biography:** LIU Kun (1983—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: additive manufacturing and metal surface protection technology.

通讯作者: 何文斌 (1970—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为机械制造技术。邮箱: 6440252@qq.com

**Corresponding author:** HE Wen-bin (1970—), Male, Doctor, Professor, Research focus: mechanical manufacturing technology. E-mail: 6440252@qq.com

引文格式: 刘琨, 何文斌, 白宇, 等. 玻璃沉积物对  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  涂层高温下热冲击性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 262-268.

LIU Kun, HE Wen-bin, BAI Yu, et al. Effect of glass deposits on thermal shock properties of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  coatings at high temperature[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 262-268.

**ABSTRACT:** The work aims to explore the influence of glass deposits CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) on the thermal shock life of the new structure thermal barrier coatings (TBCs) at 1250 °C and reveal the failure behavior of these coatings. CMAS powder was uniformly deposited on the surface of LC double ceramic thermal barrier coating (LC/YSZ DCL-TBCs) and gradient thermal barrier coating (LC/YSZ FGM-TBCs) by flame spraying technology. The thermal shock resistance and failure mechanism of the coating samples were tested by thermal shock experiment at 1250 °C. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to track the location of CMAS and observe the thickness and morphology of CMAS and the reaction layer. X-ray diffractometer (XRD) was used to test the phase composition of the reaction layer and the coatings failure modes were summarized. The thermal shock results showed that the thermal shock life of the FGM-TBCs (435 times) was much higher than that of the DCL-TBCs (229 times), which was about 1.9 times longer than that of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  DCL-TBCs. Both cerium lanthanum oxide layer and gradient layer could prevent CMAS from infiltrating into the coating to some extent and improve the thermal impact life under CMAS corrosion condition. The failure of two TBCs was mainly caused by layered spalling. The spalling layer were mainly the reaction layer of CMAS and LC, which generated refractory oxides such as  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$ , fluorite phase and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , and the sintered layer under the reaction layer. This dense oxide layer was similar to the sealing layer and could prevent CMAS from further infiltration. The above results show that the FG-TBCs have better CMAS thermal shock resistance and better stress tolerance than the DCL-TBCs.

**KEY WORDS:** glass deposit;  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ; functional graded thermal barrier coating; double ceramic layer thermal barrier coating; thermal shock resistance

随着航空发动机推重比的提高, 涡轮前温度不断提高, 已经接近 1700 °C<sup>[1]</sup>。导向叶片是发动机内部用来调整高温燃气方向并使其加速的部件, 因此导向叶片会直接接触高温燃气<sup>[2-3]</sup>。在镍基高温合金导向叶片上制备热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs), 可以有效降低高温合金表面温度, 阻挡高温燃气对镍基高温合金的高温氧化、腐蚀等损害<sup>[4-6]</sup>。氧化钇部分稳定的二氧化锆(YSZ)是目前应用最广泛的热障涂层材料。在纯氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )中掺杂 5%~8% (质量分数)的三氧化二钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 可以稳定氧化锆在由单斜相向四方相转化时体积膨胀产生的热应力。但是, 当 YSZ 材料长期处于 1170 °C 的高温下时,  $t'$  相会相变生成  $c$  相导致体积膨胀而使涂层内部萌生裂纹。如果  $t'$  相消耗殆尽, YSZ 热障涂层会由于大的开裂而导致失效<sup>[1]</sup>。长期在高温服役的 YSZ 涂层会发生烧结, 导致材料的孔隙率降低, 弹性模量和热导率增加<sup>[7-10]</sup>。烧结过程中积累的烧结应力会导致材料产生较大的纵向和横向裂纹, 引起材料失效。另外, 在高温下, YSZ 还容易与玻璃沉积物 CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) 反应消耗材料中的 Y 元素, 并引起 YSZ 的失稳及涂层失效<sup>[11-13]</sup>。

为了满足燃气轮机燃气温度、推重比不断提升的要求, 大量的学者投入到新型热障涂层材料的研究中<sup>[14-17]</sup>。铈酸镧( $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , 简称 LC)由于具有很低的热导率和较大的热膨胀系数, 而成为一种较为理想的热障涂层材料。在 1400 °C 的高温箱式炉中长时间保温, 铈酸镧不会发生相变<sup>[18]</sup>。但是 LC 和 TGOs 中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会在 450 °C 时发生反应生成具有钙钛矿结构的  $\text{LaAlO}_3$ , 反应式见式(1)。



当温度降低时, 立方结构的  $\text{LaAlO}_3$  又会逐渐转变为菱形对称结构, 并伴随着体积的变化, 引起涂层失效<sup>[19-21]</sup>, 因此需引入多陶瓷层体系来阻隔 LC 与粘结层接触<sup>[22]</sup>。最常见的 LC 多陶瓷层体系是 LC/YSZ 双陶瓷层热障涂层(Double ceramic layer TBCs, 简称 DCL-TBCs)。双层 LC/YSZ 涂层具有优异的抗 CMAS 渗入的能力。长时间高温玻璃沉积物渗透研究显示, 在 1250 °C 时, CMAS 腐蚀 24 h 后的最大渗入深度约为 20  $\mu\text{m}$ , 之后反应层厚度不再随着时间的增加而改变<sup>[23]</sup>。未腐蚀层内检测不到玻璃沉积物产物, 表明无 CMAS 元素渗入, LC 层能够有效地阻止 CMAS 的渗入。

优异的高温性能使得 LC/YSZ 作为热障涂层材料的报道越来越多, 但是绝大多数的研究都聚焦在其高温热循环寿命研究或其高温静态抗玻璃沉积物腐蚀性能研究上<sup>[24-25]</sup>, 而考虑热冲击过程中 CMAS 腐蚀对其服役寿命影响的研究却较少。因此, 本文将着重研究 CMAS 腐蚀对铈酸镧/氧化锆热障涂层热冲击性能的影响, 分别采用 LC/YSZ 双陶瓷层热障涂层体系和 LC/YSZ 功能梯度热障涂层(Functionally graded material TBCs, 简称 FGM-TBCs)体系作为研究对象, 深入研究两种多陶瓷层结构在热-力-化学耦合作用下的失效机理, 探究材料性能、涂层结构对其寿命的影响规律。

## 1 试验

### 1.1 涂层及 CMAS 制备

由于本文涉及热障涂层的高温服役性能, 因此所有基体材料均为镍基高温合金(Inconel718, Wochen

Shiye Co., Ltd, China)。涂层制备用原料粉末包括铈酸镧(LC)原料粉末、YSZ原料粉末和合金粘结层原料粉末。粘结层粉末为商用的CoNiCrAlY粉末(AMDRY 995 M, Sulzer Metco Inc., USA),陶瓷层材料分别选用平均粒径为45  $\mu\text{m}$ 的氧化钇部分稳定的二氧化锆(YSZ, SY-133, Sang Yao Technical Co., Ltd, China)和平均粒径约为70  $\mu\text{m}$ 的铈酸镧。LC粉末是采用三氧化二镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、二氧化铈( $\text{CeO}_2$ )等原料按照一定比例混合后,在1400  $^\circ\text{C}$ 马弗炉中进行固相反应后制得。图1为LC粉末形貌,该粉末为中空球形结构。制备涂层时,将高温合金基体用丙酮清洗,去油去污;然后用粒度约100  $\mu\text{m}$ 的刚玉砂对基体表面进行喷砂处理;最后采用超音速等离子喷涂系统沉积厚度为140  $\mu\text{m}$ 的粘结层,最终获得沉积层总厚度约为280  $\mu\text{m}$ 、层厚比为1:1的LC/YSZ双陶瓷层(如图2a)。梯度涂层采用自主设计的双送粉喷

枪制备,将LC和YSZ原料粉末按照渐变的比例送入喷枪,逐层沉积得到成分逐渐改变的LC/YSZ梯度结构涂层(如图2b)。梯度涂层共5层,表层为LC层,向下各层是LC送粉率占总送粉率之比依次为75%、50%、25%,最后是YSZ层。由图像法计算得到梯度层LC质量分数分别为71%、48%、23%,LC送粉率与涂层内LC含量存在差别是由于LC、YSZ蒸气压不同,LC原料的损失大于YSZ原料的损失所致。

CMAS玻璃沉积物制备过程分为三步:首先,将物质的量分数为33%CaO、9%MgO、13% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、45% $\text{SiO}_2$ 粉末与刚玉研磨球在无水乙醇中研磨48 h;然后,在50  $^\circ\text{C}$ 的烘箱内将球磨后的粉末烘干,并在1500  $^\circ\text{C}$ 保温4 h后取出淬水;最后,将玻璃态粉末研磨过筛得到80  $\mu\text{m}$ 左右的CMAS粉末。制备好的CMAS粉末通过氧气乙炔火焰喷枪沉积到待热冲击试样表面备用,沉积的CMAS密度约为30  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

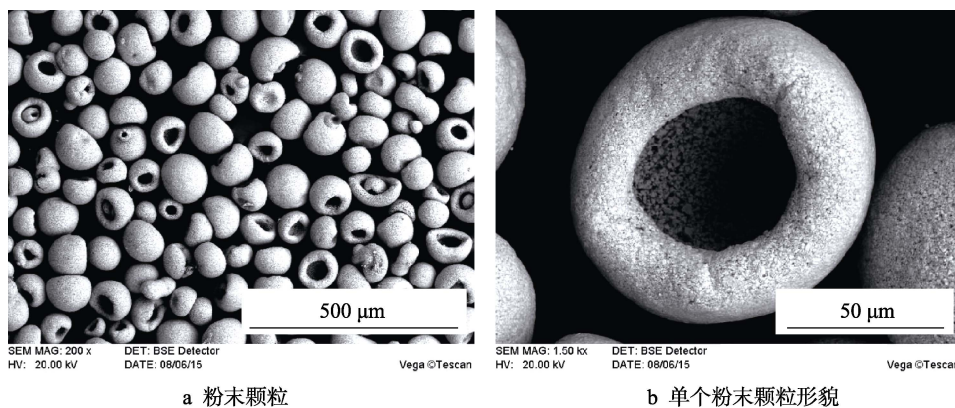


图1 LC粉末的SEM形貌

Fig.1 SEM morphology of LC powder: a) powder particle; b) morphology of single powder particle

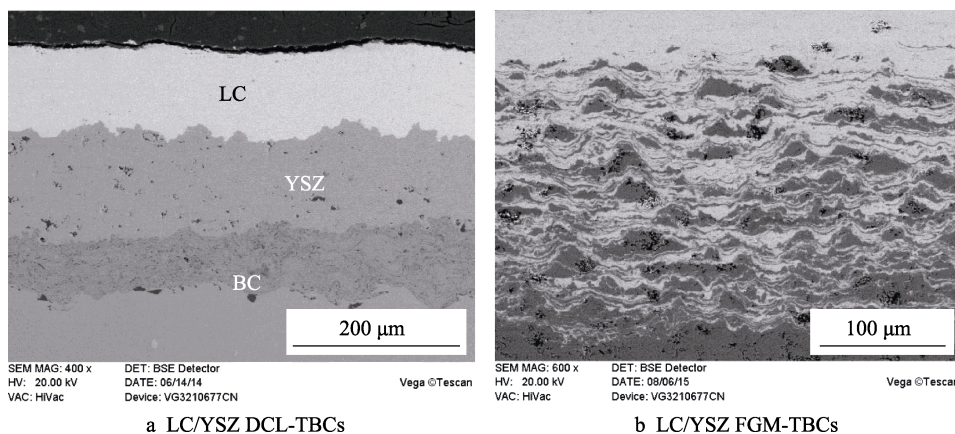


图2 LC/YSZ热障涂层的截面形貌

Fig.2 SEM morphology of LC/YSZ TBCs

## 1.2 热冲击性能测试

为了测试涂层的热冲击寿命,使用 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ 火焰燃烧器将涂层加热到 $(1250 \pm 20)$   $^\circ\text{C}$ 并保温300 s,然后在60 s内用压缩空气冷却到室温。在加热过程中,试样的背面用40 mL/min的压缩空气冷却,以保持涂层厚度方向的温度梯度。加热冷却一次视为热冲击一

次,热冲击寿命为涂层表面剥落10%时的次数。在测试过程中,为了测试涂层厚度方向的温度梯度,涂层的表面和背面温度使用反射光谱分别为1  $\mu\text{m}$ 和1.6  $\mu\text{m}$ 的红外测温仪Raytek MI3 1M和2M进行监测。单次热冲击涂层表面温度( $T_s$ )曲线和基体背面温度( $T_b$ )曲线如图3所示。经历50~60 s加热后,样品表面温度达到1250  $^\circ\text{C}$ ,随后至300 s,样品处于保温阶段,



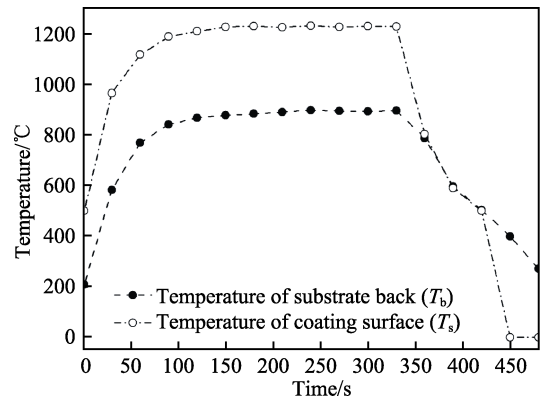


图 3 单次热冲击过程中涂层表面温度 ( $T_s$ ) 和基体背面温度 ( $T_b$ ) 曲线

Fig.3 Surface temperature ( $T_s$ ) and substrate back surface temperature ( $T_b$ ) curves during single thermal shock

保温温度设定在 1250 °C。保温结束后,试样背面采用压缩空气冷却 60 s,将样品冷却到室温。由于测试涂层表面温度的测温仪测量范围是 500~1600 °C,所以当

$T_s$ 降低到 500 °C 以下时,温度显示 0 °C。

## 2 结果及分析

### 2.1 CMAS 对 LC/YSZ DCL-TBCs 抗热冲击性能的影响

分别取沉积了 CMAS 的双陶瓷和梯度涂层试样进行高温热冲击实验。图 4 是 LC/YSZ DCL-TBCs 热冲击失效后的表面形貌,没有剥落部位有黑色的物质附着在 LC 涂层表面,而剥落部位露出内部的涂层,剥落部位呈台阶状,表明剥落是层状逐层剥落。从图 4b 高倍形貌图观察发现涂层严重烧结,烧结的涂层产生了大量的微小孔隙。对图 4b 中三个位置进行元素分析,结果如表 1 所示,表层 A、B 位置含有大量 CMAS 元素,随着表层剥落, C 位置已经检测不到 CMAS 元素,只有 La 和 Ce 元素,表明 CMAS 没有完全渗入涂层内部。

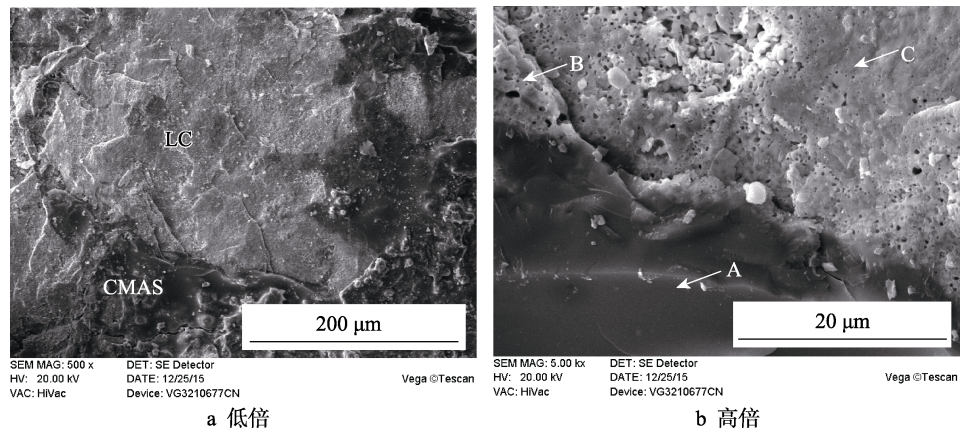


图 4 LC/YSZ DCL-TBCs 第 232 次热冲击失效后的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of LC/YSZ DCL-TBCs after THE 232<sup>nd</sup> thermal shock failure: a) low range surface morphology; b) high range surface morphology

表 1 图 1b 中不同位置处元素含量

Tab.1 Element contents at different positions in Fig.1b

The elements	A	B	C
Ce	—	4.32	30.01
La	—	4.35	32.98
Ca	9.21	11.38	—
Mg	4.50	4.60	—
Al	3.76	3.11	—
Si	16.65	11.43	—
O	65.87	60.89	37.01

图 5 为 LC/YSZ DCL-TBCs 在 CMAS 渗入条件下热循环失效后的截面及断面形貌,从图 5a 中可以看出,裂纹沿着 LC/YSZ 界面扩展,导致整个 LC/YSZ 界面分层。LC 与 YSZ 界面分层是由于两层之间热膨

胀系数不匹配引起的界面开裂,而 LC 与 YSZ 的热膨胀系数较为接近,因此引起界面开裂的主要原因是 CMAS 的渗透导致渗透层与 YSZ 层热失配。在 YSZ/BC 界面附近的 YSZ 层内,粗大的横向裂纹沿着 TGOs 起伏的凸起部位扩展(如图 5b 所示),这是热障涂层由于热失配引起的主要失效形式。图 5c 是断面形貌,致密的 CMAS 下是一层厚度约 12 μm 的反应层,反应层内已经观察不到涂层典型的柱状晶结构,取而代之的是烧结后的反应层。烧结后的反应层结构致密,圆形孔隙分布其中,虽然内部存在孔隙,但都彼此独立,能够阻挡 CMAS 的持续渗入。图 5c 中显示反应层下的涂层柱状晶结构明显,但是与原始的热障涂层结构比较能够发现涂层发生了一定程度的烧结。随着热冲击过程的进行,反应层内的纵向裂纹能较容易地扩展到反应层下的烧结层,并在烧结层内的裂纹尖端形成横向开裂,导致片状剥落。



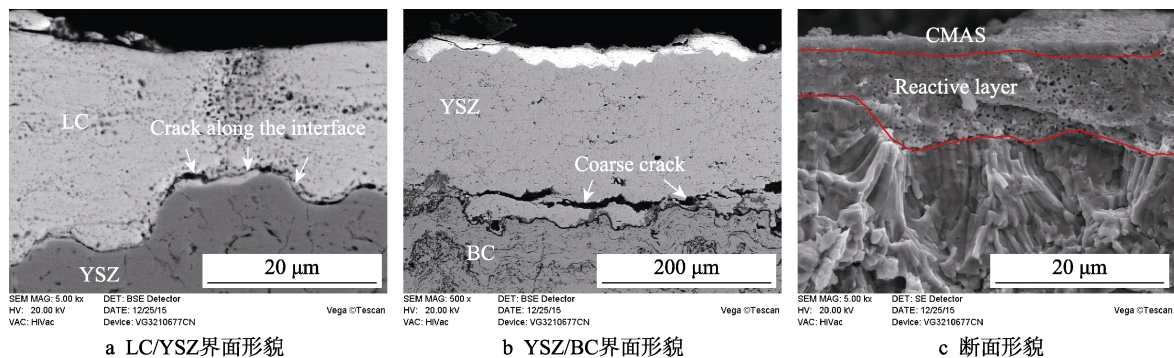


图5 DCL-TBCs 热冲击失效后的截面、断面形貌

Fig.5 Cross section and fracture morphology of LC/YSZ DCL-TBCs after thermal shock failure: a) LC/YSZ interface morphology; b) YSZ/BC interface morphology; c) fracture morphology

## 2.2 CMAS 对 LC/YSZ FGM-TBCs 抗热冲击性能的影响

图6为梯度涂层在CMAS渗入条件下热循环失效后的截面及断面形貌,从图6a中看出有一层薄薄的反应层在CMAS和LC之间形成,YSZ与CMAS之间没有明显的反应层。从图6b中可以看出,横向裂纹在梯度层/YSZ层界面附近的梯度层内扩展,长度超过100 μm。这一失效方式与无CMAS样品的热冲击失效方式相同,表明CMAS腐蚀并没有改变梯度涂层的失效方式,只是加速了涂层的失效。表层断面形貌显示CMAS覆盖之下的反应层发生严重烧结,已经观察不到柱状晶结构,烧结后的涂层呈多孔块状,如图6c所示。因此,可以推断梯度涂层失效的主要原因是CMAS降低了涂层的抗烧结性能,渗透层更易导致纵向裂纹产生及加速裂纹扩展。热冲击初

期,烧结层内小的纵向裂纹及裂纹尖端的横向裂纹连接后,将导致涂层片状的剥落;随着热冲击的进行,一些纵向裂纹已经贯穿到梯度结构/YSZ界面处,此时界面处产生的横向裂纹将导致梯度涂层大面积开裂,引起涂层失效。

表2是涂层的热冲击寿命结果,CMAS腐蚀下,铈酸钡/氧化锆梯度涂层具有最高的热冲击寿命,为435次,约为双陶瓷层热障涂层寿命的1.9倍;无CMAS腐蚀下,铈酸钡/氧化锆梯度涂层同样具有最高的热冲击寿命,为1476次,是双陶瓷层热障涂层的1.8倍。可见梯度结构更能缓解层间的应力,提高涂层的热冲击寿命。表2还显示CMAS腐蚀严重影响了两种涂层的热冲击寿命,在有CMAS腐蚀的情况下,其热冲击寿命只有无CMAS腐蚀涂层寿命的1/3左右。下面两节将重点讨论CMAS的腐蚀机理以及CMAS如何影响涂层的热冲击寿命。

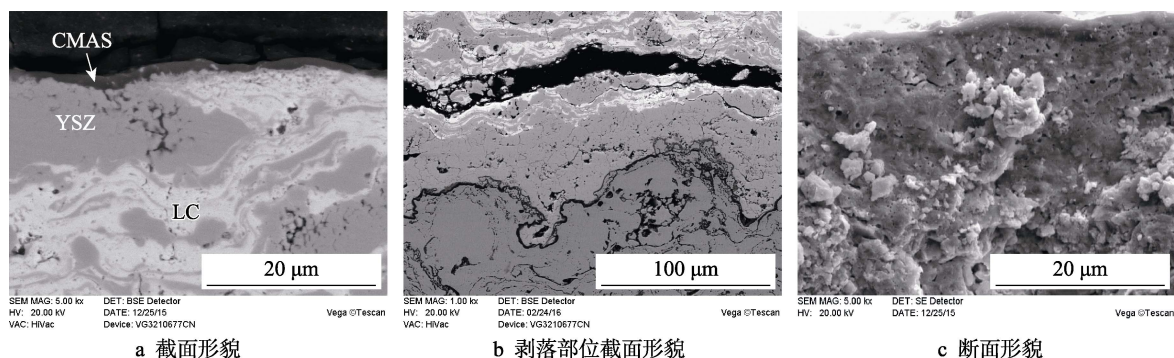


图6 FGM-TBCs 第435次热冲击失效后的截面、断面形貌

Fig.6 Cross section and fracture morphology of FGM-TBCs after the 435<sup>th</sup> thermal shock: a) cross section morphology; b) cross section morphology of spalling site; c) fracture morphology

表2 不同热障涂层的热冲击寿命  
Tab.2 Thermal shock life of different TBCs

Parameter	LC/YSZ DCL-TBCs (No CMAS)	LC/YSZ DCL-TBCs (CMAS)	LC/YSZ FGM-TBCs (No CMAS)	LC/YSZ FGM-TBCs (CMAS)
Thermal shock life(number)	819 <sup>[25]</sup>	229±17	1476 <sup>[26]</sup>	435±10

## 2.3 LC/YSZ 涂层的腐蚀机理

图7是DCL和梯度涂层失效后的表面XRD图谱。

LC与CMAS反应形成的反应层,其主要成分有磷灰石型硅酸盐  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$  和萤石结构物质。除此之外,还有少量的  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  等化

合物,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  是 CMAS 自带的产物。立方萤石结构的  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  峰整体向高角度方向偏移, 表明有其他成分固溶到萤石结构中,  $\text{CeO}_2$  作

为稳定剂能溶入晶格引起晶格畸变, 导致衍射峰整体偏移。XRD 图谱显示, 梯度涂层的反应产物与 LC 层的反应产物基本相同, 但是对应物质的衍射峰有偏移。

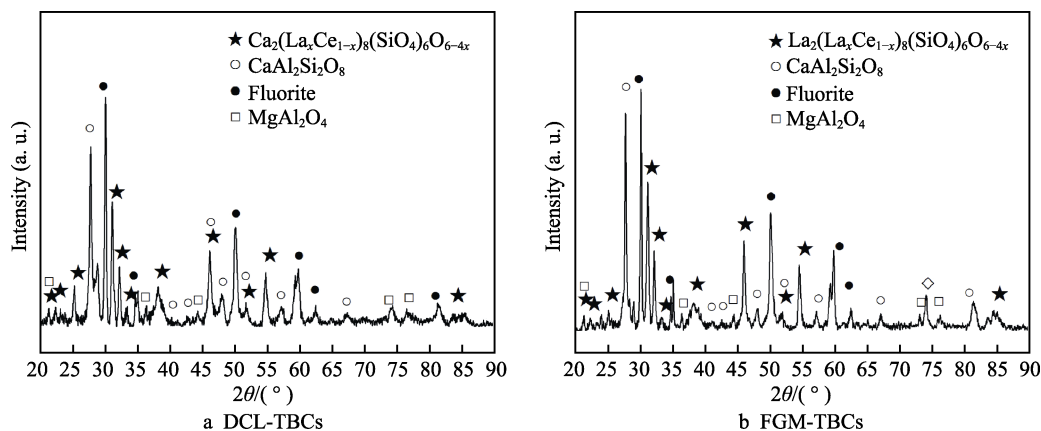


图 7 热冲击失效样品 XRD  
Fig.7 XRD after thermal shock failure

研究表明, 稀土铈酸盐体系具有抗 CMAS 腐蚀能力, 其主要机理是 CMAS 与铈酸盐反应生成致密的磷灰石相和萤石相混合物, 避免了涂层与 CMAS 的进一步接触, 有效地抑制了 CMAS 的渗透。而铈酸镧/氧化锆梯度涂层与 CMAS 反应产物中同样有磷灰石相  $\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  和萤石相生成, 可见梯度涂层具有与稀土铈酸盐体系相近的抗 CMAS 腐蚀能力。基于以上结果可以推出梯度涂层与 CMAS 的反应机理: 当 CMAS 熔化后, 极具润湿性的 CMAS 附着在梯度涂层表面, 与梯度涂层中的 LC 反应迅速生成磷灰石相, 并在局部改变 CMAS 的化学性质, 生成的磷灰石相引起周围 CMAS 中的 Ca、Si 含量增加, 降低了萤石相在 CMAS 中的溶解度, 导致球状萤石相

析出, 并形成由磷灰石相和萤石相组成的致密反应层, 有效抑制 CMAS 的渗透。生成的磷灰石相与萤石相以 Ostwald 熟化机制长大, 导致远离反应界面的晶粒长大。

## 2.4 LC/YSZ 涂层在 CMAS 腐蚀下的热冲击失效机理

由表 2 可知, CMAS 腐蚀 LC/YSZ DCL-TBCs 和 FGM-TBCs 热冲击寿命约为无 CMAS 腐蚀样品热冲击寿命的三分之一, 造成这一现象的原因与 LC 的腐蚀机理密切相关。综合以上结果可以发现, LC/YSZ DCL-TBCs 与 FGM-TBCs 在 CMAS 腐蚀下的热冲击失效的主要过程如图 8 所示, CMAS 腐蚀后形成一定

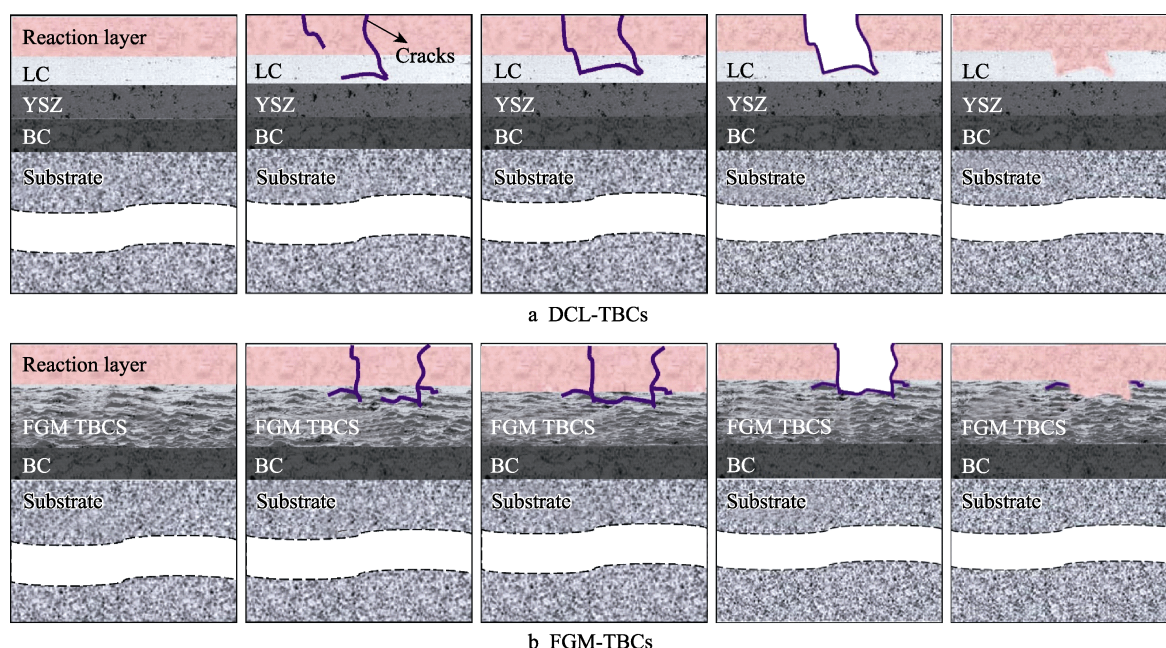


图 8 DCL 与 FGM TBCs 失效示意图  
Fig.8 Failure diagram of DCL and FGM TBCs



厚度的反应层,并在反应层下形成一层烧结层,热冲击过程中易在反应层内生成纵向裂纹,并扩展到烧结层内,在裂纹尖端形成横向开裂,横向开裂扩展到与另外的纵向裂纹相交时,将导致该区域剥落。剥落露出的新涂层的表面还会由于极具润湿性的 CMAS 的覆盖而重新生成新的反应层,并继续发生以上过程,直至涂层失效。双陶瓷层和梯度涂层在此过程中的差别就是剥落深度不同。梯度涂层由于特殊的梯度结构,导致裂纹不易向断裂韧性较高的底部扩散,因此其纵向裂纹比双陶瓷层涂层更难扩展,所以梯度涂层由于 CMAS 腐蚀剥落的深度更小,其热冲击寿命也 longer。

从以上结论可以看出,LC 材料虽然能够在一定程度上抵御 CMAS 继续渗入到涂层内部,但是形成的反应层和导致反应层下涂层的加速烧结也成为涂层失效的主要因素。如何基于对涂层腐蚀机理和烧结机理的认识,设计新型的抗玻璃沉积物腐蚀涂层结构,仍然是亟需解决的问题,这对于面向更高温度的热障涂层体系的应用具有重要的意义。

### 3 结论

1) CMAS 腐蚀条件下,梯度涂层的热冲击寿命远高于双陶瓷层热障涂层,约为双陶瓷层热障涂层寿命的 1.9 倍。铈酸镧层与梯度层都能在一定程度上阻碍 CMAS 渗入涂层内部,提高其 CMAS 腐蚀条件下的热冲击寿命。

2) 在 CMAS 腐蚀作用下,双陶瓷层热障涂层与梯度热障涂层均是以层状剥落为主,剥落层主要是 CMAS 与 LC 的反应层,由  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$ 、萤石相和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  等难熔氧化物组成,这层致密氧化物类似于密封层,能阻止 CMAS 继续渗入。随着热冲击的进行,反应密封层与未渗透涂层之间的应力逐渐积累,最终导致密封层片状剥落。

#### 参考文献:

- [1] 王铁军, 范学领, 孙永乐, 等. 重型燃气轮机高温透平叶片热障涂层系统中的应力和裂纹问题研究进展[J]. 固体力学学报, 2016, 37(6): 477-517.  
WANG Tie-jun, FAN Xue-ling, SUN Yong-le, et al. The stresses and cracks in thermal barrier coating system: A review[J]. Chinese journal of solid mechanics, 2016, 37(6): 477-517.
- [2] LIU Jian-hua, LIU Yong-bao, HE Xing, et al. Study on TBCs insulation characteristics of a turbine blade under serving conditions[J]. Case studies in thermal engineering, 2016, 8: 250-259.
- [3] YUAN Bo, HARVEY C M, THOMSON R C, et al. A new spallation mechanism of thermal barrier coatings on aero-engine turbine blades[J]. Theoretical and applied

- mechanics letters, 2018, 8(1): 7-11.
- [4] OZGURLUK Yasin, DOLEKER Kadir-mert, KARAOG-LANLI Abdullah-cahit. Hot corrosion behavior of YSZ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and YSZ/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings exposed to molten sulfate and vanadate salt[J]. Applied surface science, 2018, 438: 96-113.
- [5] WANG Jin-shuang, SUN Jun-bin, ZHANG Hao, et al. Effect of spraying power on microstructure and property of nanostructured YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 730: 471-482.
- [6] LI Guang-rong, YANG Guan-jun. Understanding of degradation-resistant behavior of nanostructured thermal barrier coatings with bimodal structure[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(3): 231-238.
- [7] 黄思语, 王水波. 感应熔覆制备镍基合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 39-47.  
HUANG Si-yu, WANG Shui-bo. Research progress in preparation of Ni-based alloy coating by induction cladding technology[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 39-47.
- [8] ZHOU Da-peng, MALZBENDER Jurgen, SOHN Yoo-jung, et al. Sintering behavior of columnar thermal barrier coatings deposited by axial suspension plasma spraying (SPS)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(2-3): 482-490.
- [9] CHENG Bo, ZHANG Yu-ming, YANG Ning, et al. Sintering-induced delamination of thermal barrier coatings by gradient thermal cyclic test[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 100(5): 1820-1830.
- [10] LV Bo-wen, FAN Xue-ling, XIE Hua, et al. Effect of neck formation on the sintering of air-plasma-sprayed thermal barrier coating system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 811-821.
- [11] LAVASANI H, VALEFI Z, EHSANI N, et al. Comparison of the effect of sintering on the microstructure, micro hardness and phase composition of conventional and nanostructured YSZ TBCs[J]. Ceramics international, 2017, 43(15): 12497-12504.
- [12] LI Wen-shuai, ZHAO Hua-yu, ZHONG Xing-hua, et al. Air plasma-sprayed yttria and yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings subjected to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS)[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(6): 975-983.
- [13] 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, 42(16): 19349-19356.
- [14] LIU Kun, TANG Jian-jiang, BAI Yu, et al. Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical property of plasma sprayed  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings[J]. Materials science and engineering A, 2015, 625: 177-185.
- [15] WANG Jun, CHONG Xiao-yu, ZHOU Rong, et al. Microstructure and thermal properties of  $\text{RETaO}_4$  (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials[J]. Scripta materialia, 2017, 126: 24-28.

(下转第 287 页)