

镀铝改性对 PS-PVD 7YSZ 热障涂层 抗 CMAS 腐蚀影响机制

范佳锋^{1,2}, 张小锋^{1,2}, 周克崧^{1,2}, 刘敏²,
邓畅光², 邓春明², 牛少鹏², 邓子谦²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

摘要: 采用等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)方法制备了羽毛柱状结构 7YSZ (氧化钇稳定氧化锆, 简称 YSZ) 热障涂层, 并对涂层进行了表面镀铝改性研究。在 1050 °C 保温 5 min、空冷 5 min 为一个热循环的条件下, 测试了改性前后热障涂层的热循环性能。此外, 在 1200 °C 高温下对涂层进行了 CMAS (CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 等硅酸铝盐物质的简称) 腐蚀实验。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对涂层显微组织、元素分布及物相组成进行了表征。通过研究喷涂态涂层与镀铝改性涂层的 CMAS 腐蚀行为, 分析了涂层腐蚀机制, 并阐述了镀铝改性对涂层耐腐蚀的作用机理。结果表明: 镀铝改性后的涂层保持较好的热稳定性, 经过 5200 次热循环后未见涂层剥落。喷涂态涂层受 CMAS 腐蚀后, 产生了“波浪”形状变, CMAS 完全渗透了 7YSZ 涂层; 而镀铝改性涂层, 由于通过 Al 与 ZrO₂ 原位反应, 在涂层表面形成有耐腐蚀的 α -Al₂O₃ 致密层, 涂层腐蚀情况得到了显著改善。研究发现, α -Al₂O₃ 致密层不仅对涂层形成机械保护, 还影响 CMAS 在涂层上的热化学反应, 使得 CaO、Al₂O₃、SiO₂ 三种氧化物在涂层上的渗入受到抑制, 但 MgO 在涂层中的渗透未受到明显影响。此外, 本文还建立了以菲克第二定律为核心的数学模型, 以评估镀铝改性技术对涂层耐 CMAS 腐蚀能力的影响。

关键词: 等离子喷涂-物理气相沉积; 7YSZ; 镀铝改性; CMAS 腐蚀

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Al-modification on CMAS Corrosion Resistance of PS-PVD 7YSZ Thermal Barrier Coatings

FAN Jia-Feng^{1,2}, ZHANG Xiao-Feng^{1,2}, ZHOU Ke-Song^{1,2}, LIU Min², DENG Chang-Guang²,
DENG Chun-Ming², NIU Shao-Peng², DENG Zi-Qian²

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

Abstract: 7YSZ thermal barrier coatings with feather-like columnar structure were prepared by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD), and were carried out with Al-modification. After that, the as-sprayed and Al-modified 7YSZ TBCs were conducted with thermal cycling, heated at 1050 °C for 5 min and air-cooling for 5 min, respectively.

收稿日期: 2018-11-09; 收到修改稿日期: 2019-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(51801034, 51771059); 广东省自然科学基金(2017A030310315, 2016A030312015); 广州市及广东省项目(201707010455, 2018GDASCX-0950, 2017A070701027)

National Natural Science Foundation of China (51801034, 51771059); Guangdong Natural Science Foundation (2017A030310315, 2016A030312015); Guangzhou City & Guangdong Province Project (201707010455, 2018GDASCX-0950, 2017A070701027)

作者简介: 范佳锋(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1577619201@qq.com

通讯作者: 张小锋, 博士, 高级工程师. E-mail: zxf200808@126.com; 周克崧, 教授. E-mail: kszhou2004@126.com

And the CMAS corrosion tests were carried out at 1200 °C. Microstructure, element and phase composition of the coating were analyzed by SEM, EDS and XRD. Corrosion mechanism of CMAS and the corrosion resistance mechanism of Al-modified coating were investigated. The results showed that the Al-modified coatings kept good thermal stability. And the coating had no apparent spallation, after 5200 thermal cycles. The as-sprayed coating was destroyed by CMAS, and "wave" deformation was observed. The 7YSZ coating was completely permeated by CMAS. Dense corrosion-resistant layer of α -Al₂O₃ was formed on the surface of the coating by Al-modification, and the corrosion of the coating was significantly improved. It was found that α -Al₂O₃ layer not only protected the coating by separating CMAS, but also had positive effect on the thermochemical reaction in CMAS corrosion. Due to formation of α -Al₂O₃ layer, the oxides of CaO, Al₂O₃ and SiO₂ were hard to penetrate the coating. However, the penetration of MgO was not significantly affected by Al-modification. In addition, a mathematical model based on Fick's second law was established to evaluate the effect of Al-modification on the CMAS corrosion resistance of 7YSZ coatings.

Key words: plasma spray-physical vapor deposition; 7YSZ; Al-modification; CMAS corrosion

热障涂层(TBCs)做为先进航空发动机叶片的三大关键技术,是将某种低热导率的陶瓷材料以涂层或薄膜的方式复合于高温部件表面,从而提高高温部件的工作温度^[1-3]。热障涂层的应用极大促进了高性能航空发动机的快速发展,目前应用最广泛、最成功的热障涂层材料是热导率低、化学性质稳定的(6wt%~8wt%)Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂(6-8YSZ)^[4-6]。大气等离子喷涂(APS)和电子束-物理气相沉积(EB-PVD)是目前制备 YSZ 涂层常规技术,制得的 YSZ 涂层中,APS TBCs 为多孔层状结构,热导率低和沉积率高,但涂层应变容限低,抗热震性能差;呈柱状结构的 EB-PVD TBCs,热循环寿命较长,但涂层热导率高^[7-9]。近年来发展的一种等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)新型热障涂层制备技术,兼顾了 APS 和 EB-PVD 两种技术优点,可制备具有“菜花头”表面、“羽毛”柱晶特征的 7YSZ 涂层,其表现出高隔热、高应变容限和良好的热循环寿命等性能^[10-12]。基于该涂层的特点,采用 PS-PVD 制备 7YSZ 热障涂层有广阔的应用前景^[13]。

YSZ 涂层虽然具有较优的热力学性能,但在航空发动机实际应用中证实不耐 CMAS 腐蚀,涂层容易提前失效^[14-17]。若不采取有效方法限制 CMAS 对涂层的腐蚀,将增加发动机使用隐患和维护成本,目前防护方法主要通过致密且与熔融 CMAS 不润湿的保护层来减少 CMAS 附着或促进熔融 CMAS 在涂层表层快速结晶来减缓 CMAS 腐蚀,但在目前的实验和实际应用中,发现运用促使 CMAS 快速结晶机制的方法在防护上更为有效^[18-20]。促进 CMAS 结晶方法一般包括改变 YSZ 成分(YSZ+Al+Ti)、在 YSZ 涂层表面制备一层 α -Al₂O₃ 或采用烧绿石结构的稀土 ZrO₂ 及稀土氧化物涂层(Gd₂Zr₂O₇, La₂Zr₂O₇,

La₂Ce₂O₇)^[21-25]等。其中 α -Al₂O₃ 层在实验中表现出较强的抗 CMAS 渗透能力,但常用 APS、EB-PVD 等技术制备的 α -Al₂O₃ 层厚度较大,且带来了新的物理界面,导致涂层体系热循环寿命降低。

在现有的 7YSZ 热障涂层基础上,广东省新材料研究所提出了基于 Al-ZrO₂ 原位反应来制备 α -Al₂O₃ 层的镀铝表面改性方法,通过前期研究发现镀铝改性技术应用在 APS TBCs 和 EB-PVD TBCs 上,使涂层耐 CMAS 腐蚀性能有了很大提升^[25-26]。本文拟通过 PS-PVD 技术制备 7YSZ 涂层,采用镀铝表面改性方法对涂层进行性能改善,文中测试了镀铝表面改性技术对涂层热循环性能的影响,研究了涂层与 CMAS 腐蚀相互作用机制。

1 实验方法

1.1 涂层制备

实验以镍基高温合金(K452g)为基体,在喷涂前对基体表面进行油污清洗,并进行喷砂处理。以 CoCrAlSiY 粉末(中科院沈阳金属所)为原料,采用 PS-PVD 在基体上制备~100 μ m 粘结层。再采用纳米团聚的 7YSZ 粉末(M6700, Sulzer-Metco)为原料,通过 PS-PVD 制备了厚度~200 μ m 的 7YSZ 涂层。考虑 CMAS 试样在较长时间内处于~1200 °C 的高温下,K452g 基体会微熔失去支撑效果,故以 ZrO₂ 陶瓷为基体,在其表面制备了 7YSZ 涂层作为 CMAS 腐蚀试样。7YSZ 喷涂粉末粒径为 5~22 μ m,喷涂前,7YSZ 粉末放入温度为 50 °C 送粉器中烘干,喷涂预热温度为 950 °C,7YSZ 涂层喷涂工艺如表 1 所示。

1.2 涂层镀铝表面改性

对 7YSZ 热障涂层进行镀铝表面改性:将制备

表 1 PS-PVD 喷涂 7YSZ 涂层参数

Table 1 Parameters of 7YSZ ceramic coating prepared by PS-PVD

Materials	Power/kW	Ar/nlpm	N ₂ /nlpm	Feed rate/(g·min ⁻¹)	Carrier gas Ar/nlpm	Stand-off distance/mm	Pre-heating temperature/℃	Chamber pressure/Pa
7YSZ	127	35	60	2×9	16	950	900	1.5

完成的 7YSZ 热障涂层样品通过丙酮、酒精清洗后,放入直流脉冲磁控溅射镀膜机(J-1250 型,辽宁锦州工业涂层设备厂)中进行镀铝,其中偏压为 250 V,靶电流为 25 A;接着将沉积好铝膜的涂层样品放置在真空炉中热处理,真空度 $\leq 5\times 10^{-3}$ Pa,温度低于 980 ℃。

1.3 实验样品分析

对喷涂态和镀铝表面改性 7YSZ 涂层同时进行空冷热循环测试,将金属基体的涂层样品放入电炉中,反复进行 1050 ℃保温 5 min、空冷 5 min 的热循环试验,记录涂层演变过程。

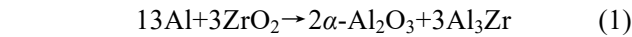
CMAS 为服役中航空涡轮发动机叶片环境沉积物的主要成分,配制的成分简化为人造 CMAS 粉末,目的是为了排除腐蚀过程形成其它少量且次要的相干扰实验现象^[27],粉末成分如表 2 所示。采用热分析仪对粉末的热物性能进行分析,如图 1 所示,CMAS 粉末的玻璃转化温度为 1087 ℃,熔化温度区间在 1157~1201 ℃。实验前用酒精配制 5 mg/mL 的 CMAS 悬浮液,将试样(涂层朝上)放置悬浮液中,然后用滴管向悬浮液吹气至 CMAS 分布均匀,最后静置 3 min 后将试样取出。将涂覆 CMAS 粉末的镀铝改性和喷涂态试样放置在 1200 ℃的高温炉中保温 24 h。采用附带 EDS 功能的场发射-扫描电子显微镜(FE-SEM, Nava-Nano-430, FEI)对 CMAS 腐蚀

前后涂层的微观结构和元素分布进行表征,并用 XRD (D8-Advance, Bruker, 0.02 (°)/step, Cu-K α , 10°~90°)分析涂层腐蚀后物相变化。

2 结果与讨论

2.1 涂层镀铝表面改性及热循环测试

采用 PS-PVD 技术在陶瓷基体上制备“羽毛”柱状结构的 7YSZ 涂层,再经磁控溅射在涂层表面沉积一层铝膜,如图 2(a~b)所示,可以看到涂层内部呈现“羽毛”的柱状结构和清晰的柱间间隙。在涂层顶部沉积的铝膜呈灰暗色,厚度在 5 μm 左右,铝膜“继承”柱状晶顶部结构,并延续着柱状结构间隙,在柱状晶间隙内部未见铝沉积,可以判断铝膜对柱状晶并不是简单的封盖,而是铝膜晶粒延着柱状晶的生长方向继续生长。沉积铝膜后,涂层表面形成 Al-ZrO₂ 区域,在真空的热处理条件下发生原位反应(1),生成 α -Al₂O₃ 和 Al₃Zr:



涂层热处理后,铝膜之间的间隙熔合,并填补柱晶顶部间隙,使得铝膜厚度变薄,但反应后的厚度仍可使铝膜包裹涂层顶部,另外,反应后的铝部位呈光亮色,这是由于该部位物质在 SEM 分析中导电性差所致,如图 2(c)所示。

对热处理后涂层截面进行 Al 和 O 元素分析,如图 3(a~b)所示,可以看到 Al 元素富集在涂层表层,在 7YSZ 涂层的其它部位未见 Al 元素,证明 Al 不会随着热处理沿着柱间间隙进入涂层深处,保证了涂层仍拥有一个良好的应力容限;另一方面,在真空条件下,氧元素在铝膜处富集,也表明在涂层表面发生原位反应导致 Al 氧化生成氧化物,采用 XRD 分析证实了涂层表面发生 Al 氧化,且产物为 α -Al₂O₃,如图 4 所示。图 4(a)为镀铝涂层热处理前的 XRD 图谱,由于热处理前的铝膜较厚,故在图谱中只反映出单一的 Al 相。

对镀铝表面改性和喷涂态涂层试样进行热循环性能测试,涂层试样直径为 25 mm,累计进行了 5200 次,两种涂层都表现出了较好的热稳定性,但也有部分涂层试样正面形貌发生了微小变化,如图 5(a~b)所示。图 5(a)喷涂态涂层在经过 3200 次热循环后

表 2 CMAS 粉末成分

Table 2 Composition of CMAS powders

Oxides	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Weight/wt%	37.1	3.5	7.1	52.3

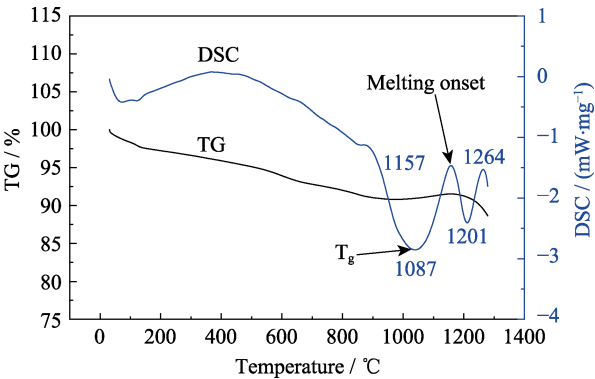


图 1 CMAS 粉末的 DSC-TG 分析

Fig. 1 DSC-TG analysis of CMAS powders

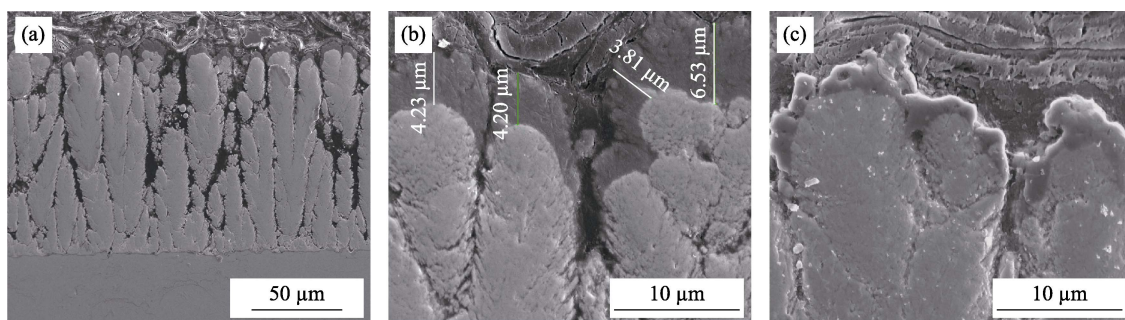


图 2 PS-PVD 7YSZ 热障涂层经镀铝后的截面 SEM 照片

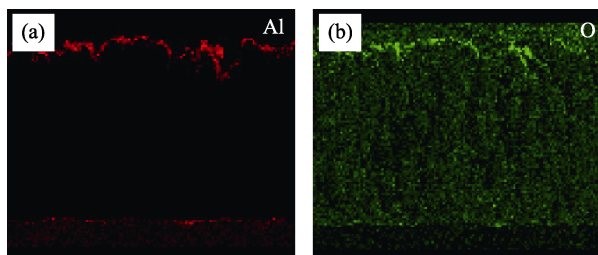
Fig. 2 Cross-sectional SEM images of PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings after Al-deposition
(a-b) Before heat-treatment; (c) After heat-treatment

图 3 7YSZ 涂层热处理后横截面 Al 元素(a)和 O 元素(b)的 EDS 面扫描图

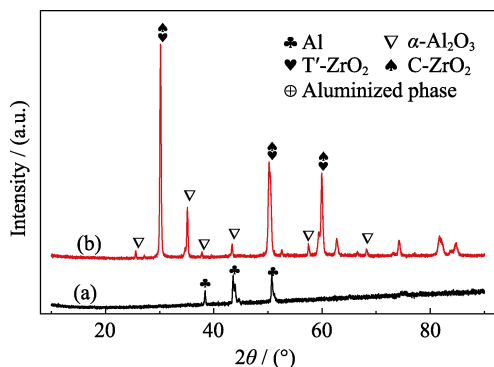
Fig. 3 EDS mapping of the 7YSZ coating after heat-treatment
(a) Al; (b) O

图 4 经镀铝的 7YSZ 热障涂层表面的 XRD 图谱

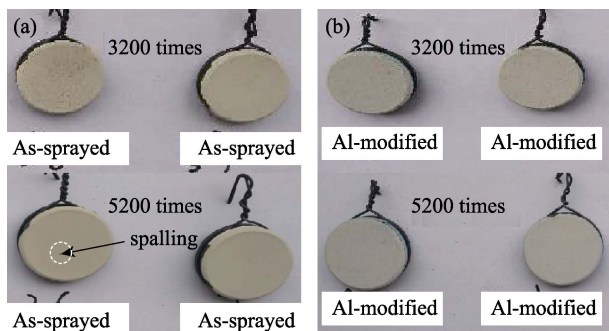
Fig. 4 XRD patterns of Al-deposited 7YSZ TBCs
(a) Before heat-treatment; (b) After heat-treatment

图 5 热障涂层样品热循环后宏观形貌

Fig. 5 Macrographs of the coatings after thermal cycling
(a) As-sprayed (3200, 5200 cycles); (b) Al-modified (3200, 5200 cycles)

部分边缘出现剥落, 在进行到 5200 次热循环时, 涂层正面开始出现小块剥落, 但涂层正面宏观完整性依然较好, 边缘没有继续剥落。相较于喷涂态涂层, 在累计 5200 次热循环后, 图 5(b) 中所示镀铝改性涂层正面未出现剥落现象, 只在边缘出现轻微剥落, 说明改性后的涂层具有较好的热循环抗剥落性能。根据前期的研究^[28], 镀铝改性的涂层具有较好的抗剥落性能是由于在涂层表面形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 致密层, 该致密层能抑制陶瓷-金属界面热生长层形成。另外, 改性涂层内部结构并没有发生变化, 依然保持较高的应力容限使得涂层仍然保持较好的热稳定性。

2.2 涂层 CMAS 腐蚀特征

将镀铝改性和喷涂态涂层试样按照 1.3 试验方法在表面涂覆 CMAS 粉末, 放置在 1200 °C 高温炉中保温 24 h。图 6 是喷涂态与镀铝改性涂层腐蚀后的截面形貌, 可以看到两种涂层在高温下均产生不同程度的腐蚀现象。喷涂态涂层在经过 24 h 的 CMAS 腐蚀后, 涂层与基体发生脱离或隆起形成连续的“波浪”状, 涂层内部的柱状晶粘合在一起, 柱间间隙由 CMAS 填满, 羽毛柱状结构特征基本消失, 如图 6(a~c) 所示。镀铝改性涂层虽受到腐蚀破坏, 但仍与基体保持紧密结合, 且在涂层部分区域保持有较好应力容限的柱状结构特征, 如图 6(d) 所示。在镀铝改性涂层上半部有一个 CMAS 反应渗透区, 在渗透区可以看到柱状晶受到 CMAS 侵蚀后, 表层部分区域破碎成块状溶入 CMAS 区, 并在柱状晶内部产生横向裂纹, 如图 6(e) 所示。图 6(f) 为柱状晶区域腐蚀后的原始形貌, 可以观察到受 CMAS 渗透的涂层部位呈灰暗色, 在渗透区下方的柱状晶虽然也粘合在一起, 但并未被熔融 CMAS 填满, 使得柱晶表面粗糙且仍可分清界面。值得说明的是镀铝改性涂层中出现了较大的不规则孔隙, 是由于渗透区下方涂层仍受一定量 CMAS 渗入而脆化, 但渗入量不足以使柱状晶完全粘合成整体, 单根柱状晶在切割时

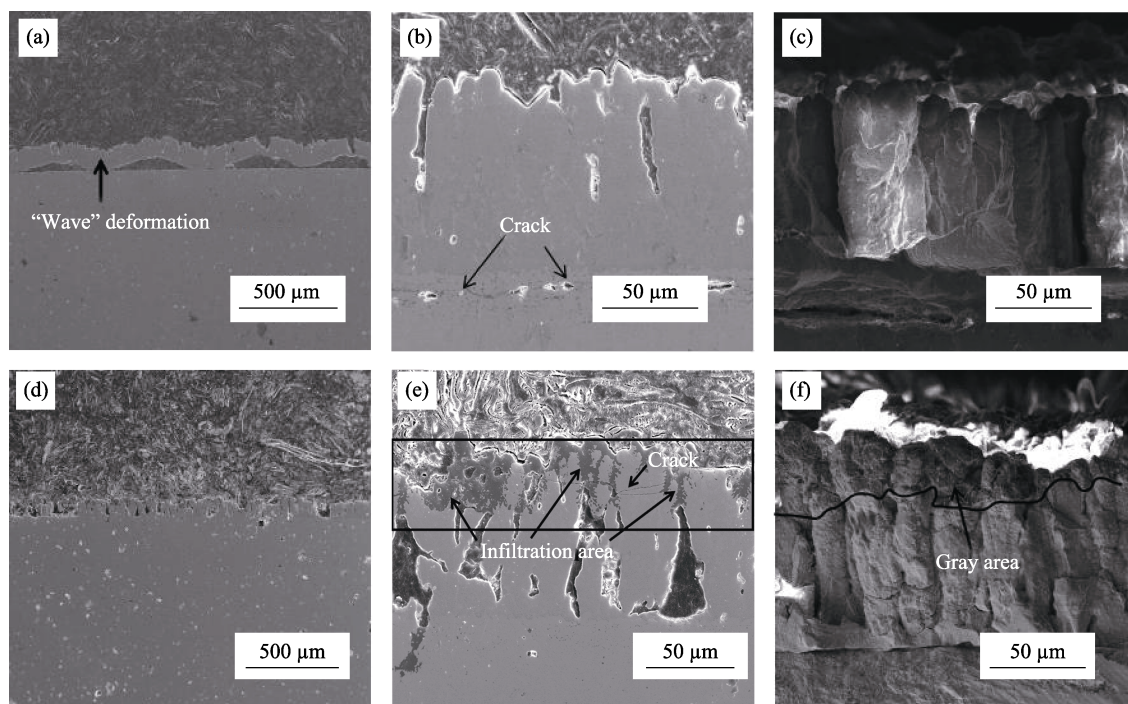


图 6 7YSZ 涂层经 CMAS 腐蚀后喷涂态(a-c)与镀铝改性涂层(d-f)截面 SEM 照片

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of the 7YSZ coatings after CMAS corrosion
(a-c) As-sprayed; (d-f) Al-modified

更易破碎脱落,所以在镀铝改性涂层截面产生面积较大的不规则孔洞。

对涂层进行了 EDS 分析,进一步比较 CMAS 在涂层中的渗透情况。图 7(a~d)与图 7(e~h)分别为图 6(b)和图 6(e)所示涂层截面的主要渗透元素面扫描结果,可以看到腐蚀后喷涂态涂层中 Si、Al、Ca 和 Mg 元素均匀渗透整个 7YSZ 层,且向陶瓷基体扩

散。而镀铝改性涂层中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CaO 渗透量呈现阶梯变化, Si、Al 和 Ca 元素更多的是富集在涂层上部的渗透区,在渗透区下方的这三种元素渗透量大大减少,说明渗透区下方涂层受 CMAS 侵蚀较轻。Mg 元素在镀铝改性涂层中的渗透量没有表现出阶梯变化,而是与喷涂态涂层中渗透情况表现一致,都扩散至陶瓷基体,如图 7(h)所示,表明本实

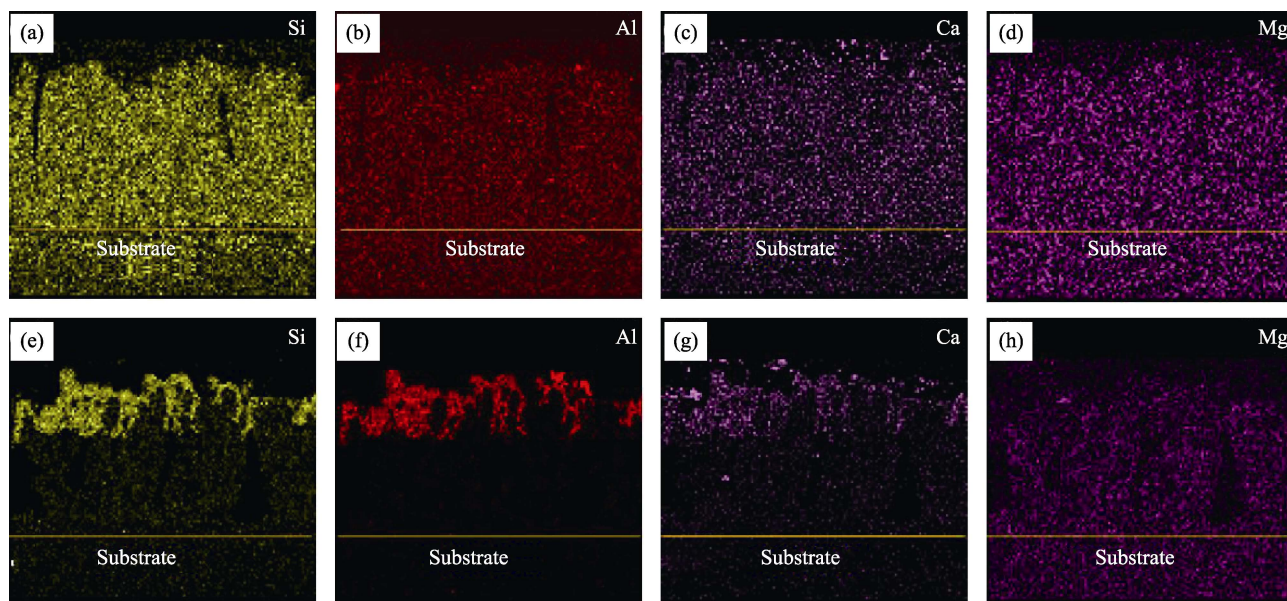


图 7 喷涂态(a~d)与镀铝改性涂层(e~h)腐蚀后的 EDS 分析结果

Fig. 7 EDS analysis of the coating after CMAS corrosion
(a-d) As-sprayed; (e-h) Al-modified

验条件下的 MgO 渗透未受到有效抑制。

图 8(a~b)进一步形象展示了两种涂层的 CMAS 腐蚀情况,在 1200 °C 高温腐蚀 24 h,喷涂态涂层被完全渗透,并发生“波浪”状形变,这是由于熔融的 CMAS 会在柱状涂层间隙先一步向涂层内部快速渗透,接着在热化学反应和扩散作用下进一步渗透涂层,最后涂层发生较剧烈的形变。而镀铝改性涂层中,由于涂层经过真空热处理后,在涂层近表面区域形成了耐蚀的 α -Al₂O₃ 致密层,具有封孔作用,同时 α -Al₂O₃ 对 CMAS 的热化学反应,阻隔了 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 向涂层内部渗透,使 CMAS 在涂层中渗透量呈现阶梯状变化,在底部的涂层只受到 MgO 和少量的 CaO、Al₂O₃ 及 SiO₂ 渗入,腐蚀的程度减轻。

2.3 CMAS 腐蚀行为及镀铝改性作用机制

CMAS 熔盐对 7YSZ TBCs 失效模式一般分为热机械作用和热化学作用^[19-20]。CMAS 渗入涂层内部,对涂层有密实作用,引起渗透区的热膨胀系数和热导率等关键热物性能改变,冷却时增加涂层热应力,从而会产生影响涂层性能的热机械作用。为揭示 CMAS 熔盐对涂层产生的热化学作用,采用 XRD 对涂层腐蚀前后表面物相进行了分析,如图 9(a~c)所示。通过对比腐蚀前后涂层物相变化情况,发现两种涂层在 $2\theta=30^\circ$ 处都出现了典型的 M-ZrO₂ 相峰,这是由于在高温下,与 CMAS 接触的 7YSZ 涂层逐渐溶解到 CMAS 熔体中, ZrO₂ 在熔体中的溶解度小于 Y₂O₃, 因此最先从 CMAS 中析出的是

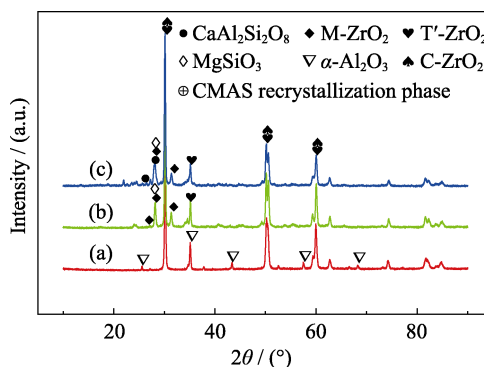


图 9 7YSZ 热障涂层 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of the surface of 7YSZ TBCs

(a) Al-modified coating; (b) As-sprayed coating after corrosion; (c) Al-modified coating after corrosion

ZrO₂ 晶体,此时的 ZrO₂ 为四方相,但因固溶在 ZrO₂ 中的 Y₂O₃ 减少,不能起到稳定四方相的作用,导致 ZrO₂ 晶粒冷却到室温时会相变成为 M-ZrO₂。另外,由于镀铝改性涂层与 CMAS 的热化学反应,可以看到 α -Al₂O₃ 相在 XRD 图谱上消失,但出现了 CaAl₂Si₂O₈ 和 MgSiO₃ 等新相。

喷涂态涂层受 CMAS 腐蚀后产生的连续“波浪”状变形,这是由于 CMAS 熔盐的热机械作用和热化学作用产生的一个典型的现象,示意图如图 10 所示。(1) 热机械作用:涂层冷却时,由于涂层渗透区热膨胀系数的改变,与渗透区下方涂层热膨胀系数不匹配而产生应力,当应力达到阈值时会在渗透区下方产生横向裂纹。喷涂态涂层被 CMAS 渗透,故与基体结合处易产生裂纹,降低涂层与基体的结合强度。同时涂层间隙在腐蚀后被脆硬的 CMAS 渗透物填满,降低了涂层的应力容限。(2) 热化学作用:CMAS 腐蚀后,涂层由于贫 Y 产生了新相 M-ZrO₂,四方相向单斜相转变,通常会伴随着 3%~5% 的体积膨胀,使得涂层产生一个横向压应力;另一方面,CMAS 中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 曾用做 ZrO₂ 稳定剂,腐蚀过程中固溶到晶胞,不仅导致晶格畸变,还影响 7YSZ 涂层物性参数变化,这也一定程度上增加了涂层的内部应力^[29]。最终涂层在热机械作用下脱离基体,并在热化学作用产生的横向压应力下降起,

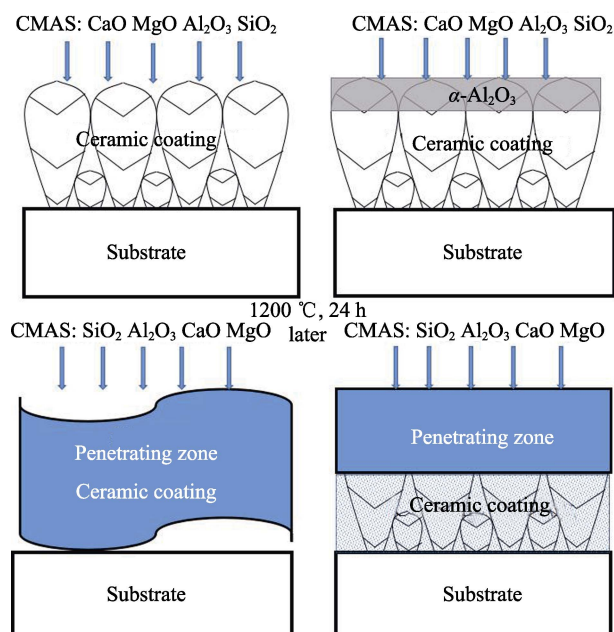


图 8 CMAS 腐蚀涂层示意图

Fig. 8 Schematic diagram of CMAS corrosion for the coating, (a) As-sprayed; (b) Al-modified

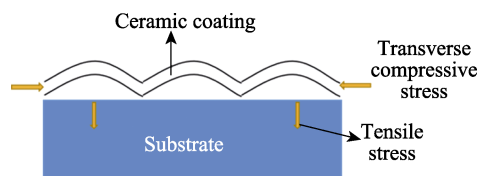


图 10 喷涂态涂层波浪形变示意图

Fig. 10 Schematic diagram of wave deformation for the as-sprayed coating

这种 CMAS 腐蚀行为在连续的部位发生, 从而产生“波浪”状形变。

镀铝表面改性技术提高了涂层耐 CMAS 腐蚀的原因是由于在涂层表面形成致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层, 改善了涂层结构, 隔绝了 CMAS 与涂层直接接触, 阻止了 CMAS 与 7YSZ 热化学反应。本研究中的 CMAS 体系 Al_2O_3 含量低, 在喷涂态涂层中并未观察到钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的产生, 而在镀铝改性涂层中, 由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入, 提高了 Al_2O_3 质量分数, 在渗透区观察到 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 生成。为进一步说明钙长石只在镀铝改性涂层上产生, 可以参考图 11 中 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 四元系相图。在 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=5\%$ 到 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=30\%$ 之间, Al_2O_3 的质量分数对钙长石的生成有很大的影响。当 Al_2O_3 的质量分数为 5% 时, Al_2O_3 没有达到形成钙长石的临界质量分数, 相图中没有钙长石的相区, 当 Al_2O_3 质量分数为 30% 时, 相图中左上角出现了钙长石的形成区间, 此时所需的 CaO 、 SiO_2 的质量分数分别在 14%~32%、42%~58%, 在 CMAS 体系中 CaO 和 SiO_2 的质量分数附近, 如图 11(a~b) 所示。CMAS 组元中, Al_2O_3 质量分数为 7.1%, 喷涂态涂层中 Al_2O_3 与 CaO 、 SiO_2 反应的活性不足, 但在镀铝改性涂层中, 近表层的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提高了热化学反应中的 Al_2O_3 质量分数, 达到了生成钙长石所需的量, 故只在镀铝改性涂层中生成钙长石。钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 具有高熔点和优良的耐腐蚀性, 在热腐蚀过程中以固态的形式存在, 渗入涂层内部的熔融 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 由于热反应生成固

态的钙长石, 被稳定在涂层渗透区, 从而抑制了 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 对渗透区下方的涂层渗透。镀铝改性涂层通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的阻隔和对热化学反应的影响, 提高了涂层耐 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 腐蚀性能。

Mg 元素在镀铝改性涂层中的扩散没有受到很好的抑制, 也是由于 CMAS 中的 MgO 组元在体系中的质量分数很小, 不能达到生成 MgAl_2O_4 尖晶石所需的量。虽然反应产生熔点较高的 MgSiO_3 , 但是 MgO 在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中溶解度没有达到饱和状态, MgSiO_3 中的 MgO 易向 CMAS 熔体中溶解, 不能起到稳定作用^[30]。在没有外来 MgO 补充的条件下, MgO 的渗入反而没有受到限制, 直接渗透至涂层底部。

评估镀铝改性技术对涂层耐 CMAS 腐蚀性能的提高, 可以从元素扩散角度建立数学模型。由菲克第二定律可知, CMAS 中的元素在涂层中的扩散深度与扩散系数、扩散时间和扩散物质的质量浓度有关, 如式(2)所示^[31-32]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \quad (2)$$

式中, ρ 为扩散物质的质量浓度; D 为扩散系数; x 为扩散方向和距离; t 为扩散时间。CMAS 中的元素在涂层中的扩散范围, 短时间内可以看成一端的衰减薄膜源模型, 近似将扩散系数看成与扩散物质浓度无关, 代入边界条件 $\rho(x=0, t=0)=\rho$, $\rho(x \neq 0, t=0)=0$, 菲克第二定律对该模型的解可由高斯解给出:

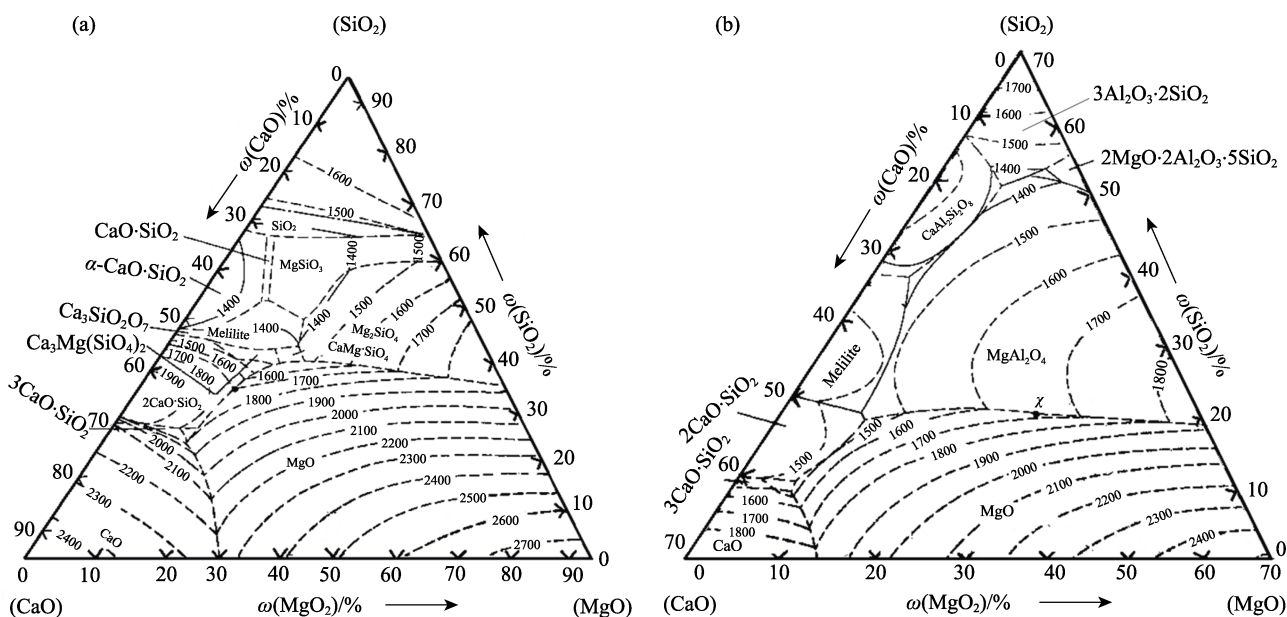


图 11 (a) $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=5\%$ 和 (b) $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)=30\%$ 的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 四元系相图^[30]

Fig. 11 Phase diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ with (a) $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ at 5% and (b) $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ at 30%^[30]

$$\rho(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (3)$$

其中 M 为扩散物质的单位面积质量。根据统计物理均分定律, 式(3)可求解任时刻 t 原子的平均扩散距离 d :

$$d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x,t) dx} = \frac{\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx}{M} \quad (4)$$

求解得到扩散距离 d 与扩散系数 D 和时间 t 的关系式:

$$d = \sqrt{Dt} \quad (5)$$

镀铝改性作用机理是稳定氧化物, 抑制其向涂层深处渗透, 为评估其对抑制 CMAS 渗透的能力, 可以看成降低 CMAS 中的元素在涂层中的扩散系数, 因此通过短时间范围内喷涂态涂层与镀铝改性涂层的扩散系数之比近似衡量涂层耐 CMAS 腐蚀程度 R , 由式(5)可以得到:

$$R = \frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 \quad (6)$$

D_1/D_2 为喷涂态/镀铝改性涂层扩散系数, d_1/d_2 是喷涂态/镀铝改性涂层中扩散距离, d_1/d_2 比值越大, 表明镀铝改性技术对涂层耐 CMAS 腐蚀性能的提高越显著。

3 结论

在 PS-PVD 7YSZ 热障涂层上应用镀铝表面改性技术并测试了涂层改性后的空冷热循环性能, 通过观察镀铝改性和喷涂态涂层 CMAS 腐蚀前后截面微观形貌, 研究了涂层腐蚀行为和镀铝改性的作用机理, 主要结论如下:

1) PS-PVD 7YSZ 热障涂层表现出较好的热循环性能, 在 5200 次热循环后, 镀铝改性涂层表面的完整性优于喷涂态涂层, 有较好的热循环抗剥落性能。涂层在 CMAS 腐蚀下, 喷涂态涂层中的 7YSZ 层被渗透, 涂层羽毛柱状结构消失, 产生波浪状形变。镀铝改性涂层通过原位生成 α - Al_2O_3 致密层, 显著提高了涂层耐 CMAS 的腐蚀性能, 渗透区下方涂层仍保持一定柱状结构。镀铝改性能有效提高涂层耐 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 等氧化物的腐蚀, 但因 CMAS 体系 MgO 含量少, 不能发生有效的热化学反应, 对

其渗透抑制效果不显著。

2) 喷涂态涂层腐蚀后产生波浪状形变是由于 CMAS 对涂层的渗透, 破坏了 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 体系, 改变了涂层热膨胀系数, 降低了涂层应力容限。涂层一方面由于 ZrO_2 的相变在自身内部产生横向应力, 另一方面由于热膨胀系数不匹配, 冷却时在与基体结合处诱发横向裂纹。通过两者的共同作用, 涂层产生了波浪状形变。

参考文献:

- [1] SEBASTIAN M, THOMAS D, HEIKO G, *et al.* Method and process development of advanced atmospheric plasma spraying for thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, **21**(3): 400–408.
- [2] LIN F, JIANG X L. Research progress on plasma spraying. *Journal of Functional Materials*, 2003, **34**(3): 254–257.
- [3] QIN Q, MAO Z J, LIU Z F. Application and future prospect of high-temperature alloy in aero-engine industry. *Tool Engineering*, 2017, **51**(9): 3–6.
- [4] EVANS A G, MUMM D R, HUTCHINSON J W, *et al.* Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*, 2001, **46**(5): 505–553.
- [5] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual Review of Materials Research*, 2003, **33**(1): 383–417.
- [6] WU R T, OSAWA M, YOKOKAWA T, *et al.* Degradation mechanisms of an advanced jet engine service-retired TBC component. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2010, **4**(2): 119–130.
- [7] GUO S Q, FENG Y B, HE Y, *et al.* Materials and fabrication technique of thermal barrier coatings for future aeroengines. *Surface Technology*, 2012, **41**(5): 119–123.
- [8] STRANGEMAN T, RAYBOULD D, JAMEEL A, *et al.* Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **202**(4–7): 658–664.
- [9] GUO H B, PENG L Q, GONG S K, *et al.* Progress in EB-PVD thermal barrier coatings. *Thermal Spray Technology*, 2009, **1**(2): 7–14.
- [10] MAUER G, HOSPACH A, VABEN R. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **220**(15): 219–224.
- [11] HOSPACH A, MAUER G, VABEN R, *et al.* Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF). *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(1): 116–120.
- [12] NIESSEN K V, GINDRAT M, REFLE A. Vapor phase deposition using plasma spray-PVD. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, **19**(1/2): 502–509.
- [13] MAUER G, JARLIGO M O, REZANKA S, *et al.* Novel opportunities for thermal spray by PS-PVD. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **268**: 52–57.
- [14] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G, *et al.* Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(10): 3167–3175.
- [15] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International*

- Materials Reviews*, 2013, **58(6)**: 315–348.
- [16] LEVI C G, HUTCHINSON J W, VIDAL-SÉTIF M H, *et al.* Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *Materials Research Society Bulletin*, 2012, **37(10)**: 932–941.
- [17] ZHANG X F, ZHOU K S, SONG J B, *et al.* Deposition and CMAS corrosion mechanism of 7YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(3)**: 287–293.
- [18] WANG W Z, FANG H J, HUANG J B. Research status on cracking of thermal barrier coating against CMAS corrosion. *Surface Technology*, 2018, **47(8)**: 23–29.
- [19] YANG S J, PENG H, GUO H B. Failure and protection of thermal barrier coating under CMAS attack. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, **38(2)**: 43–51.
- [20] GANG Y X, BAI Y, LIU K, *et al.* Corrosion failure mechanism of thermal barrier coatings after infiltration of CMAS deposits and countermeasure study. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, **46(1)**: 282–288.
- [21] MOHAN P, YAO B, PATTERSON T, *et al.* Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation. *Surface and Coatings Technology*, 2009, **204(6/7)**: 797–801.
- [22] AYGUN A, VASILIEV A L, PADTURE N P, *et al.* Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits. *Acta Materialia*, 2007, **55(20)**: 6734–6745.
- [23] GUO L, GUO H B, PENG H, *et al.* Thermophysical properties of Yb₂O₃ doped Gd₂Zr₂O₇ and thermal cycling durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(5)**: 1255–1263.
- [24] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Thermal shock analysis of surface Al-modified 7YSZ nano-thermal barrier coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(9)**: 973–979.
- [25] ZHANG X F. *In-situ* Synthesis of Al and ZrO₂ to Improve the Properties of Thermal Barrier Coating. Guangzhou: PhD thesis of South China University of Technology, 2016.
- [26] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Enhanced properties of Al-modified EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2016, **42(12)**: 13969–13975.
- [27] 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. *Acta Materialia*, 2012, **60(15)**: 5437–5447.
- [28] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, *et al.* *In situ* synthesis of α -alumina layer at top yttrium-stabilized zirconia thermal barrier coatings for oxygen barrier. *Ceram Int.*, 2014, **40(8)**: 12703–12708.
- [29] SONG X W, YU H T, NIU X Q, *et al.* Progress in rare earth oxides doped ZrO₂-based ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2009, **28(3)**: 287–292.
- [30] 陈肇友. 相图与耐火材料. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 91–96.
- [31] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础, 3版. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 136–138.
- [32] HOWARD R E, LIDIARD A B. Matter transport in solids. *Reports on Progress in Physics*, 1964, **27**: 161–162.