

防 CMAS 腐蚀热障涂层开裂的研究现状

王卫泽, 方焕杰, 黄继波

(华东理工大学, 上海 200237)

摘 要: 针对热障涂层在服役过程中受 CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) 腐蚀而造成的表层剥落及层间易开裂问题, 探讨总结了 CMAS 对于热障涂层的腐蚀机理, 指出目前所用方法存在的不足, 因此急需研究抗 CMAS 腐蚀的新材料系统和相关工艺。开裂失效是热障涂层主要的失效形式, 通过降低氧化层的氧化速度和增加陶瓷层的韧性, 能有效延长涂层的使用寿命。基于对涂层结构复杂性的分析, 可知涂层需从宏观、细观、微观三个角度进行表述, 因此合理运用跨尺度理论对于分析涂层结构等问题有着较为重要的意义。为此提出开发防 CMAS 渗入的细观增韧的热障涂层, 并进一步从跨尺度角度进行开裂分析。研究结果对于丰富涂层增韧途径、增强抗腐蚀性能, 保障热障涂层乃至航空发动机的安全平稳运行具有重要的理论意义和工程应用价值。

关键词: 热障涂层; CMAS 腐蚀; 涂层开裂; 失效; 跨尺度; 增韧

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0023-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.004

Research Status on Cracking of Thermal Barrier Coatings against CMAS Corrosion

WANG Wei-ze, FANG Huan-jie, HUANG Ji-bo

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: In view of peeling-off of coating surface and cracking between layers caused by CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) corrosion, the corrosion mechanism of CMAS for thermal barrier coating was discussed. Due to some disadvantages of the currently used methods, it is urgent to study new material systems and related processes to resist CMAS corrosion. Crack failure, as the main failure mode of thermal barrier coating, can be effectively improved by reducing the oxidation rate of the oxide layer and increasing the toughness of the ceramic layer. Based on analysis on complexity of the coating structure, it could be found that the coating needs to be expressed from three perspectives: macroscopic, mesoscopic and microscopic. Therefore, the use of cross-scale theory had important significance for the analysis of coating structure and other issues. For this purpose, it was pointed out that a meso-toughening thermal barrier coating should be developed to prevent CMAS corrosion and coating cracking. The crack analysis for this kind of coating should also be carried out through cross scale. The results are important for enriching of toughening methods and enhancement of anti-corrosion properties of thermal barrier coatings, which can also ensure safe service of thermal barrier coatings and even that of aero engines.

KEY WORDS: thermal barrier coating; CMAS corrosion; coating cracking; failure; cross scale; toughening

收稿日期: 2018-05-23; 修订日期: 2018-07-27

Received: 2018-05-23; Revised: 2018-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51775189)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51775189)

作者简介: 王卫泽 (1975—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为表面改性。

Biography: WANG Wei-ze (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface modification.

航空发动机作为衡量一个国家国防实力和科技水平的重要标志, 决定了一个国家在全球的地位。目前世界上能制造飞机的国家很多, 但是能独立自主研制航空发动机的只有美、俄、英、法、中等少数几个国家。过去几十年由于重视程度不足和研制体系问题, 我国航空发动机研制能力与西方先进国家的差距较大。现在, 我国逐步开始重视航空发动机的研制, 航空发动机已经列入国家重大科技专项。航空发动机的关键参数是推重比。随着航空发动机推重比的提高, 航空发动机的燃汽进口温度会大幅度提升, 这无疑会对发动机热端部件的高温防护性能提出更高的挑战。目前推重比为 10 的一级航空发动机的涡轮前进口温度为 1850~1988 K, 而推重比为 12~15 的一级航空发动机的涡轮前设计进口温度达到 2100~2200 K^[1]。由于受高温材料的熔点所限, 即使采用最先进的气冷结构技术, 航空发动机涡轮叶片表面达到的温度, 也将远远高于目前涡轮叶片用的高温合金材料所能承受的极限温度^[2]。因此, 在叶片上制备耐高温的热障涂层, 无疑是满足航空发动机迅速发展要求的必然途径和最切实可行的办法。

热障涂层是将耐高温、低导热、抗腐蚀的陶瓷材料, 以涂层的形式与基体合金结合, 来降低基体合金部件的表面温度, 并提高合金抗高温氧化腐蚀性能的防护技术。研究表明, 在涡轮叶片上喷涂上一层厚度为 250 μm 的热障陶瓷涂层, 就可以使镍基合金叶片的温度下降 110~170 $^{\circ}\text{C}$, 从而实现高温合金表面温度的有效降低。因此其广泛应用于航空发动机部件, 包括涡轮叶片、燃烧室等。热障涂层在制备和使用过程中, 在内部复杂的残余应力场及外加载荷的综合作用下, 加之陶瓷材料的脆性特征, 导致热障涂层极易发生剥落失效。对于等离子喷涂方法制备的热障涂层, 陶瓷层的剥落主要发生在靠近陶瓷涂层/粘结层界面的陶瓷涂层内^[3]。因此增加涂层的韧性, 是提高涂层抗开裂能力的关键。

随着航空发动机温度的提高, 热障涂层出现了新的失效形式。飞机在飞行过程中, 发动机会吸入空气中的灰尘颗粒, 这些颗粒可能来源于飞机跑道磨屑、火山灰、燃料中的杂质等。这些灰尘进入燃烧室后熔化, 附着在发动机叶片上, 从而形成一层玻璃相物质, 其成分主要为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 简称 CMAS。当涂层服役温度超过 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, CMAS 会溶解在热障涂层的表面, 渗入热障涂层内部。由于应变容限的降低, 和热膨胀系数不匹配, 造成热障涂层的剥落失效。传统的热障涂层 7%~8%YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) 虽然表现出良好的热力学性能, 但是在抗 CMAS 腐蚀方面并没有表现出优异的性能^[4]。综上所述, CMAS 腐蚀问题和热障涂层的陶瓷层开裂是热障涂层失效的主要因素, 是限制其安全使用的重要瓶颈, 亟需解决。

1 热障涂层 CMAS 腐蚀的研究

当主要成分为 CMAS 的风沙或火山灰沉积到叶片上时, 在高温下, 熔融的 CMAS 通过涂层表面存在的裂纹和孔隙渗入到热障涂层内部^[5]。由于发动机熄火时, 叶片温度骤降, CMAS 会在涂层间隙中凝固。由于两者的热膨胀系数不同等原因, 导致热障涂层应变容限降低, 能量释放率也发生了重要变化, 从而在涂层内部形成横向裂纹, 最终致使涂层剥落。采用物理气相沉积方法 (PVD) 制备的热障涂层, 由于其制备工艺特点, 存在着大量的垂直孔隙, 造成 CMAS 极易进入到涂层内部, 而引起涂层的开裂和失效。因而, 制备热障涂层的另一个常用方法, 即等离子喷涂方法成为抗 CMAS 腐蚀的热障涂层制备的关键技术。

为了有效防止 CMAS 的腐蚀, 研究人员对于 CMAS 的腐蚀机理进行深入的研究。CMAS 在高温 (小于 1400 $^{\circ}\text{C}$) 变为熔融状态后, 对等离子喷涂 YSZ 涂层产生严重的侵蚀^[6-13]。然而, 在高温下其反应机理往往是较为复杂的, 这也导致了一些学者从不同的方面来解释。从热力学角度考虑 CMAS 对 YSZ 涂层的损害作用, 发现由于 CMAS 容易润湿涂层, 在涂层表面有一定厚度的反应区, 使得 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 溶解到 CMAS 中^[6-7]。因此在涂层内部出现贫 Y 区域^[8]和富 Y 区域^[9], 前者会发生 t-ZrO_2 到 m 相的相变, 而后者区域则产生了 t' 相。相变发生的起始温度约为 600 $^{\circ}\text{C}$ ^[10], 相变发生的同时, 涂层体积变化约 5%, 导致剪应力增大, 是造成涂层剥落失效的主要原因。当 CMAS 渗入到涂层底部, 会在粘结层与 YSZ 涂层间发生分层。Evans AG^[11]通过绘制热障涂层的分层图, 认为该分层受冷却方式影响。Mercer^[12]通过分析认为, 在快速冷却时, CMAS 渗透的临界厚度约为 11 μm , 而分层的深度约为渗透厚度的 1/2, 即 5~6 μm 。再者, CMAS 渗入造成涂层的孔隙率降低, 增加热导性, 从而烧结加速, 促进了粘结层的加速氧化^[13]。综上所述, CMAS 对于涂层的腐蚀机制十分的复杂, 总的来说, 主要是耦合 CMAS 导致涂层结构变化, 发生热学-化学-力学交互作用的结果。

由于 CMAS 的有害作用, 为阻止其进入涂层内部, 根据 CMAS 的腐蚀机理, 研究人员主要采用三种类型的方法, 即致密型、牺牲型和防润湿型^[14-16]。在涂层表面制备致密氧化铝或钼作为密封层^[17-18], 该致密层可以阻止 CMAS 进入, 但由于力学性能不匹配, 该涂层的长时热循环性能较差。Pt 也被尝试作为致密层, 通过在 YSZ 涂层上面再沉积 Pt 层, 涂层性能表现出了较大的提高, 但是 Pt 层呈现出较容易被熔融 CMAS 破坏的趋势。随着时间的增加, Pt 层逐渐变薄, 涂层最终还是发生了失效^[19]。Pt 作为防护材料, 其与熔融 CMAS 之间的热兼容性还有待提高, 并且 Pt 高昂的成本限制了其广泛应用。相较于

Pt, NiCr₂O₄ 与熔融 CMAS 之间有较好的化学稳定性, 但是其涂层结构的完整性和系统性仍有待研究^[20]。可见, 致密涂层不仅仅要求在 CMAS 的腐蚀条件下能保持自身物理化学的稳定性, 还需要阻止 CMAS 渗入, 保护热障涂层。虽然目前已经发现了较多可作为致密层的材料, 但是尚未达到能够应用的程度, 因此对于致密层材料系统的研究仍需继续深入。

除了制备致密层的方法, 通过陶瓷层改性, 转变 CMAS 相的组成, 从而形成高熔点稳定的惰性化合物, 也能达到降低 CMAS 腐蚀的目的。如 Wei 等人^[21]在 CMAS 侵入到涂层内部之前, 通过 Ba₂REAlO₅ (RE=Yb、Er、Dy) 使 CMAS 快速结晶, 减少对下层涂层的渗入, 从而增加了涂层抗 CMAS 腐蚀的性能。同时, 实验发现, Ba²⁺能够加速 CMAS 结晶形成钡长石^[22], 这为抗 CMAS 涂层的制备提供了一种新思路, 即在氧化钇部分稳定的氧化锆或其他新型 TBC 中掺杂 Ba²⁺。利用 CMAS 结晶机理的还有 MoSiB 基涂层^[23], 其通过 Mo 与 CMAS 中的 Si 发生反应, 使得 CMAS 结晶, 但在涂层中出现裂纹, 从而不利于抗腐蚀作用的持续发挥。Zhang 等人^[24]提出通过原位反应, 生成与 CMAS 成分相近的 Al₂O₃, 不仅能够有效填充面层表面的孔隙和裂纹, 还能与 CMAS 反应生成 CaAl₂Si₂O₈ 和 MgAl₂O₄, 起到抑制 CMAS 进一步渗透的作用。与常用的 YSZ 材料相比, 稀土锆酸盐材料对于抵抗 CMAS 的腐蚀有着更为显著的效果^[25-28]。Julie M D 等人^[25]发现, 等离子喷涂 Gd₂Zr₂O₇ 和 YSZ+Al+Ti 热障涂层能与 CMAS 反应生成稳定的结晶产物, 但在腐蚀过程中, CMAS 成分全面渗入热障涂层中。锆酸钬由于具有高熔点、低导热率等特点被认为是一种新型的热障涂层材料, 并且在对抗 CMAS 腐蚀方面有着一定的效果, 改善锆酸钬涂层在 CMAS 腐蚀环境下的长时稳定性, 或将成为今后的一个研究方向。

利用不润湿的原理, 制备与 CMAS 相互不润湿的保护层来阻止 CMAS 的渗入, 也是其中的一种防止 CMAS 腐蚀的方法。但在实际情况下, 航空发动机都是在高速飞行中, 因此, 熔融的 CMAS 将会以较高的相对速度撞击在涂层表面上, CMAS 几乎都以很大的表面积铺展开来, 因此防润湿层的效果偏差。

综上所述, 每种方法都有其独特的优点, 但是也存在着明显的缺点。如针对不同成分组成的 CMAS, 致密层的材料也需要相应进行改变, 很难实现一种致密层材料就能应对各种情况的目的。再者由于致密层通常使用金属和氧化物材料, 那么必然需要考虑与陶瓷层的热膨胀系数匹配问题。由牺牲层的防腐蚀机理可以看出, 牺牲层材料需要与 CMAS 进行反应, 从而形成高稳定性化合物, 因此要求牺牲层需要一定的厚度。厚度太小, CMAS 可能还未完全反应, 仍会渗入热障涂层内; 而厚度太大, 在热应力的作用下, 可

能会发生开裂剥落等问题。改善抗 CMAS 涂层结构系统是目前的一个关键问题。可见, 虽然目前防止 CMAS 腐蚀的方法虽然较多, 但普遍存在涂层制备工艺较为复杂、成本高, 并且长时间的高温环境下涂层仍会被 CMAS 腐蚀等问题。基于此, 急需研究抗 CMAS 腐蚀的新材料系统和相关工艺。

2 热障涂层的开裂失效研究

热障涂层在使用过程中过早失效阻碍了热障涂层的应用, 甚至限制了其应用的场合, 使其耐高温、提高能源效率和延长使用寿命的优点没能很好地体现。虽然过去的几十年围绕 TBC 进行了大量的科学研究, 但是 TBC 结构的复杂性、多样性和操作条件的极端性使 TBC 的研究仍然极具挑战性。

服役过程中, 陶瓷涂层的开裂脱落是热障涂层系统的主要失效形式, 因此成为了研究的热点问题。热障涂层的开裂失效过程大致可分为微裂纹的产生、扩展、合并和大裂纹的增加。当这些裂纹相互汇聚时, 涂层就会开始产生大面积的剥落, 最终失效。不同工艺制备的涂层, 其开裂机理和形式也有所不同。对于 EB-PVD TBC 来说, 多在陶瓷涂层/粘结层界面的氧化层内发生裂纹的起裂、扩展, 最终导致陶瓷涂层的剥落。对于 APS-TBC 来说, 陶瓷层的剥落通常发生在靠近陶瓷涂层/粘结层界面的陶瓷涂层内^[29]。

涂层开裂失效为结构、工艺等多种因素耦合作用的结果, 其主要原因有以下几点:

1) 热应力。在高温服役环境下, 由于涂层层与层之间材料的热膨胀系数和热导系数的差异, 在热循环过程中会产生热应力和热变形, 这是导致涂层失效的一个最重要的原因^[30]。

2) TGO 的生长。陶瓷层内部有着较多的微裂纹和孔隙, 其中存在着一些垂直的裂纹, 高温空气通过这些裂纹进入到涂层内部氧化粘结层, 在陶瓷层/粘结层之间形成一层新的氧化层——TGO。TGO 的形成降低了粘结层的韧性, 使其不能通过塑性变形来释放在热循环过程中产生的热应力。随着高温服役时间的增加, TGO 层厚度会不断增加。由于 TGO 的热膨胀系数很低, 会与粘结层之间产生热膨胀系数不匹配, 形成较大的应力集中, 加剧裂纹的形成^[31]。因此, 涂层的失效一般发生在陶瓷层/TGO 层界面或者 TGO 层/粘结层界面处。

3) 烧结作用。涂层内部约含有 15%~25% 的孔隙, 通过这些孔隙能够有效地释放热循环过程中产生的内应力。然而长期的高温环境会使涂层发生烧结, 孔隙率减少, 涂层变得致密, 涂层的弹性模量、韧性等力学参数也随着改变, 这些力学参数的变化会引起涂层耐久性的变化^[32-34]。

4) 疲劳、蠕变等对于涂层的寿命也有较大的

影响。

5) 工艺。根据文献[35]所述, 层间裂纹与喷涂基体的温度有着较大的关系。基体的温度越高, 喷涂粒子与基体的结合就越紧密, 层间裂纹就越少, 而涂层的开裂便是层间裂纹的生长扩展、相互连接所导致的。因此, 在喷涂前往往进行基体的预热, 从而减少层间裂纹的产生。

根据以上对等离子喷涂热障涂层失效原因的分析可见, 增加陶瓷层的韧性和抗开裂能力、降低粘结层的氧化是防止热障涂层失效的重要途径。同时还要关注热障涂层系统整体的应力分布状态和微观结构。

从降低粘结层氧化和反应的角度, 目前科研工作者做了大量探索。在抑制尖晶石类氧化物生成而减少应力集中方面, 有研究者发现在潮湿气氛中 TGO 内部才能检测到尖晶石的成分, 说明水汽的存在影响了 Al 元素的选择性氧化, 促进了尖晶石的形成。因此控制环境中的水汽, 可以在一定程度上抑制脆性氧化物的生成^[36]。从改变粘结层成分来增强其力学性能角度, 有研究者发现, 加入 Pt、Zr、Hf 等物质可以提高涂层的抗热冲击能力, 提高涂层的服役寿命^[37]。在靠近陶瓷隔热层附近的 TGO 为疏松多孔结构, 成分为 Al_2O_3 和 YSZ。在靠近 Pt 的粘结层部分为致密结构, 成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。随氧化时间增加, TGO 几乎全部为力学性能稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。可见添加的物质改变了涂层的力学性能。该研究还总结了不同添加物质的最优含量, 为通过改变粘结层成分, 制备新型的热障涂层提供了丰富的实验数据。从粘结层预处理延长其使用寿命的角度, 有研究人员在真空下对粘结层进行预处理, 使 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变, 利用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧离子扩散低和附着力强等特点来保护合金基体, 从而有效防止 TGO 增长过快, 达到延长热障涂层使用寿命的目的^[38-39]。此外, 还有人采用渗铝、激光重熔或是在粘结层上直接制备扩散阻挡层等方法来对粘结层进行预处理。要想通过降低粘结层氧化的方式来有效提高热障涂层的服役寿命, 必须要对粘结层氧化失效方式、微观机制和应力变化进行不断深入的研究, 在前人研究成果的基础上, 研制出新的更加有效的方法。

从增加陶瓷隔热层的韧性的角度出发, 西安交通大学的李长久教授通过改变涂层致密性的角度来提高涂层的断裂抗力, 效果显著。除此之外, 通过在陶瓷层中引入致密、高密度垂直的裂纹已经被证明能够有效提高涂层的应变抵抗性。同时研究发现, 垂直裂纹能够有效释放热循环中产生的能量, 但是这些裂纹往往会扩展到粘结层处, 在粘结层/基体界面处或者两个界面处发生脱落^[40]。通过制备梯度孔隙率的功能涂层对于提高涂层的耐久性也有一定的作用^[33], 但是对工艺具有较高的要求。也有研究发现, 无冷却工艺制备的涂层中, 不仅可以引入垂直裂纹, 还可以引入

垂直喷涂方向的横向分叉裂纹, 而降低横向分叉裂纹无疑可以提高热障涂层的使用寿命^[41]。系统分析涂层在热循环过程中裂纹可见, 随着热循环的增加, 涂层中的裂纹长度增大, 裂纹密度在寿命循环中期达到最大值^[42]。若单纯考虑涂层中的固有孔隙在涂层开裂中的作用, 则涂层的开裂驱动力与其实际的开裂表现相差较大, 从而可认为涂层中其他的结构因素或造成其开裂抗力增大^[43]。

综上所述, 为延长热障涂层的使用寿命, 人们从降低粘结层氧化方面做了大量工作, 但增韧陶瓷隔热层方面的工作不多, 且大都是通过引入一定量的孔隙和裂纹的方法来增韧。虽然适量的裂纹和孔隙能够有效地释放热应力, 增加应变容限, 但通过这些孔隙和裂纹, 高温气氛也更容易氧化粘结层, 并且这些初始缺陷被认为是横向裂纹的初始裂纹源, 而横向裂纹则是导致涂层剥落的直接原因。因此, 在引入这些结构时, 要充分考虑孔隙裂纹的尺度、数量和方向等因素, 对于工艺有着更高的要求。

3 涂层开裂的跨尺度分析

涂层的微观结构复杂, 研究表明, 距离表面深度不同, 涂层粒子的结构不同。如前人研究指出, 涂层表面由平均直径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的粗晶和平均直径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的细晶组成; 涂层的中部为平行分布或呈放射状分布的柱状晶; 而与基体接触的底层则是由平均直径为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的粗晶和 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 的细晶组成。另外涂层内的孔隙呈随机分布形态, 按照其尺寸尺度分为大气孔(微米级)、层间未结合区域和垂直裂纹(纳米级)。Thompson 等人^[44]研究了在热循环过程中, 与独立的 YSZ 涂层比较, 涂层/基体系统的微观结构和性能存在着很大的差异。这是因为涂层的厚度一般在微米级, 涂层与基体系统厚度为毫米/厘米级, 因此涂层的开裂过程是典型的跨尺度问题。

在对涂层力学行为的数值分析过程中, 前人的研究将涂层在结构尺度上简化为均匀、连续材料。即假设涂层是由代表性单元周期分布组成的, 代表性单元内部的微观结构有差别, 在代表性单元中研究涂层材料与断裂演变的全局响应。但涂层中的微观缺陷大多为随机分布, 因此上述假设在某些情况下并不能表述真实的涂层材料与结构。如 Kokini K 等人^[45]将涂层直接划分为单元, 忽略微观结构的影响。而 Gao S 等人^[46]将涂层直接简化为应力均匀分布的单层。另外, Ghosh S 等人^[47]引入宏观、宏微观与微观的三个水平模型, 同时在结构尺度与微观尺度上预测材料性能, 追踪微观损伤的起始与扩展, 此时要求代表性单元的尺寸要大于微观结构尺度。再者, 为了得到正确的理论模拟结果, 要求宏观有限元模拟过程中的单元尺寸要大于代表性单元的尺寸, 但这样会忽略某些对涂层

损伤与断裂有重要作用的微观结构的影响。特别是采用此种方法研究复杂载荷下涂层的损伤与断裂过程时, 忽略微观结构的负面影响将更为严重。

另外有些研究考虑到涂层微观结构的影响, 将微观孔隙以统计学方法引入到涂层的分析中, 考察涂层的力学行为及断裂机理等。但研究中或者没有考虑涂层孔隙的形状, 或者与涂层中孔隙的实际形状不同, 导致最终的研究结果与涂层实际性能差别较大。如有人将涂层中的孔隙简化为等腰三角形, 计算了涂层的有效性质, 研究了微细裂纹对涂层应力的影响^[48]。研究表明, 涂层与基体之间的总应力超过 180 MPa, 而实际的结合强度一般在 40~70 MPa 之间。由此可见, 其计算研究结果与涂层的实际性能有一定差距。文献[49]中将涂层中的孔隙简化为具有不同长径比的椭圆, 综合考虑气孔率的影响, 将涂层中孔隙分为不同等级, 研究涂层的力学性能。但涂层中实际的孔隙形状与分布与上述理论模型均不同, 可能由于此原因, 导致模拟结果中涂层的比弹性模量与实际性能不同。随着研究的深入, 也有一些研究通过涂层的多尺度理论来分析结构和性能之间的关系。文献[50]中通过涂层结构模型分析了孔隙、裂纹等微观结构的影响, 将涂层微观结构中的参数与涂层断裂韧性、杨氏模量等力学参数建立了关系公式, 为研究微观结构对于性能的影响奠定了理论的基础。Ahmadian S 等人^[42]通过研究热循环中裂纹的长度和密度来预测涂层的寿命。笔者在对涂层孔隙定量分析的基础上, 研究了涂层孔隙尺度对热循环过程中应力分布的影响, 指明了涂层孔隙长度的重要作用, 模拟结果与试验结果相吻合^[51]。Huan 等人^[52]通过实验和有限元分析相结合的方法, 研究了孔隙方向对于涂层开裂的影响, 垂直方向的孔隙增加了涂层的应变容限, 降低了热膨胀系数不匹配所引起的热应力。因此, 在研究涂层的开裂问题时, 合理地运用多尺度分析方法显得尤为重要。

4 结语

文中综述了热障涂层抗 CMAS 腐蚀、热障涂层的开裂失效以及涂层开裂的跨尺度分析等方面的研究进展, 指出了目前防 CMAS 腐蚀方法的现状, 在陶瓷隔热层增韧方面工作的不足, 并说明了热障涂层开裂的跨尺度本质。进而提出了以改变涂层微观结构的方法对热障涂层进行原位增韧, 同时引入新型抗 CMAS 腐蚀的材料和涂层, 进一步研究该多层涂层跨尺度裂纹扩展过程的整体思路。该方案的实施预期可对热障涂层的安全服役提供保障。

参考文献:

[1] 郑蕾, 郭洪波, 郭磊. 新一代超高温热障涂层研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 14-24.

ZHENG Lei, GUO Hong-bo, GUO Lei. New generation thermal barrier coatings for ultrahigh temperature applications[J]. Journal of aeronautical materials, 2012, 32(6): 14-24.

[2] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better [J]. Science, 2009, 326(5956): 1068-1069.

[3] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.

[4] KRAUSE A R, GRACES H F, DWIVERI G, et al. Calcia-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.

[5] ANDREW D G, KONGARE M R, DREXLER J M, et al. Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coating[J]. Materials science and engineering A, 2011, 528(24): 7214-7221.

[6] WU J, GUO H B, GAO Y Z, 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.

[7] KRAUSE A R, LI X, PADTURE N P. Interaction between ceramic powder and molten calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) glass, and its implication on CMAS-resistant thermal barrier coatings[J]. Scripta materialia, 2016, 112: 118-122.

[8] LI W S, ZHAO H Y, ZHONG X H. Air plasma-sprayed yttria and yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings subjected to calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS)[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(6): 975-983.

[9] AMANDA R K, HECTOR F G, DWIVEDI G, et al. Calcia-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.

[10] HECTOR F G, SENTURK B S, PADTURE N P. In situ Raman spectroscopy studies of high-temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits[J]. Scripta materialia, 2014, 76(76): 29-32.

[11] EVANS A G, HUTCHINSON J W. The mechanics of coating delamination in thermal gradients[J]. Surface & coating technology, 2007, 201(18): 7905-7916.

[12] 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(4): 1029-1039.

[13] KANG Y X, BAI Y, YUAN T, et al. Thermal cycling lives of plasma sprayed YSZ based thermal barrier coatings in a burner rig corrosion test[J]. Surface & coatings technology, 2017, 324: 307-317.

[14] HASZ W C, JOHNSON C A, BOROM M P. Protection of thermal barrier coating by a sacrificial surface coating:

- United States, US5660885 [P]. 1997-08-26.
- [15] HASZ W C, BOROM M P, JOHNSON C A. Protection of thermal barrier coating with an impermeable barrier coating: United States, US5871820 [P]. 1999-02-16.
- [16] 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): 159-174.
- GUO Wei, MA Zhuang, LIU Ling, et al. CMAS corrosion and protection of thermal barrier coatings for aeroengine[J]. Modern technical ceramics, 2017, 38(3): 159-174.
- [17] MOHAN P, YAO B, PATTERSON T, et al. Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation[J]. Surface and coatings technology, 2009, 204(6-7): 797-801.
- [18] RAI A K, RABI S, WOLFEET D E, et al. CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC)[J]. International journal of applied ceramic technology, 2010, 7(5): 662-674.
- [19] LIU H, CAI J, ZHU J H. CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) resistance of Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings with Pt layers[J]. Ceramics international, 2018, 44: 452-458.
- [20] MA Z, LI X, LIU L, et al. Chemical stability between NiCr_2O_4 material and molten calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) at high temperature[J]. Materials, 2017, 10(12): 1397.
- [21] WEI L L, GUO L, LI M Z, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant $\text{Ba}_2\text{ReAlO}_5$ ($\text{Re}=\text{Yb, Er, Dy}$) ceramics for thermal barrier coatings[J]. Journal of the european ceramic society, 2017, 37: 4991-5000.
- [22] GUO L, LI M Z, YANG C X, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance property of $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$) for thermal barrier coating applications[J]. Ceramics international, 2017, 43: 10521-10527.
- [23] DOWNS I P, PEREPEZKO J H, SAKIDJA R, et al. Suppressing CMAS attack with a MoSiB -based coating[J]. Surface & coatings technology, 2014, 239(1): 138-146.
- [24] 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.
- [25] JULIE M D, CHEN C H, GLEDHILL A D, et al. Plasma Sprayed Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings That Are Resistant to Damage by Molten Ca-Mg-Al-silicate Glass[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19-20): 3911-3916.
- [26] KRAUSE A R, SENTURK B S, GARCES H F, et al. $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ Thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part I, optical basicity considerations and processing[J]. Journal of the american ceramic society, 2014, 97 (12): 3943-3949.
- [27] GAO L, GUO H, GONG S, et al. Plasma sprayed $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings against calcium-magnesium-alumina-silicate penetration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34 (10): 2553-2561.
- [28] KRAUSE A R, SENTURK B S, GARCES H F, et al. $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part II, interactions with sand and fly ash [J]. Journal of the american ceramic society, 2014, 97 (12): 3950-3957.
- [29] RABIEI A, EVANS A G. failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Acta materialia, 2000, 48(15): 3963-3976.
- [30] XU Z H, HE S M, HE L M, et al. Novel thermal barrier coatings based on $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(11): 4273-4283.
- [31] DOLEKER K M, KARAOGLANLI A C. Comparison of oxidation behavior of YSZ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings (TBCs)[J]. Surface & coatings technology, 2017, 318: 198-207.
- [32] LU H, WANG C A, ZHANG C, et al. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}:\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd}$) magnetoplumbite for advanced thermal barrier coatings[J]. Journal of the european ceramic society, 2015, 35(4): 1297-1306.
- [33] BOWEN L, FAN X L, LI D J, et al. Towards enhanced sintering resistance: air-plasma-sprayed thermal barrier coating system with porosity gradient[J]. Journal of the european ceramic society, 2018, 38: 1946-1956.
- [34] FLECK N A, COCKS A C F, LAMPENSCHERF S. Thermal shock resistance of air plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Journal of the European ceramic society, 2014, 34(11): 2687-2694.
- [35] ZHANG X, WATANABE M, KURODA S. Effects of processing conditions on the mechanical properties and deformation behaviors of plasma-sprayed thermal barrier coatings: evaluation of residual stresses and mechanical properties of thermal barrier coatings on the basis of in situ curvature measurement under a wide range of spray parameters[J]. Acta materialia, 2013, 61(4): 1037-1047.
- [36] ZHOU Z H, GUO H B, WANG J, et al. Microstructure of oxides in thermal barrier coatings grown under dry/humid atmosphere[J]. Corrosion science, 2011, 53(8): 2630-2635.
- [37] 邱琳. 热障涂层粘结层成分优化设计研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- QIU Lin. Study on composition optimizing of bond coat in thermal barrier coatings[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [38] 杜仲, 王全胜, 柳彦博, 等. 真空预氧化处理对热障涂层静态氧化行为的影响[J]. 航空材料学报, 2015, 35(5): 27-31.
- DU Zhong, WANG Quan-sheng, LIU Yan-bo, et al. Effect of vacuum pre-oxidation treatment on oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. Journal of aeronautical materials, 2015, 35(5): 27-31.
- [39] NAUMENKO D, SHEMET V, SINGHEISER L, et al.

- Failure mechanisms of thermal barrier coatings on MCrAlY-type bond coats associated with the formation of the thermally grown oxide[J]. *Journal of materials science*, 2009, 44(7):1687-1703.
- [40] LI B, FAN X L, HIROSHI O, et al. Mechanisms governing the failure modes of dense vertically cracked thermal barrier coatings[J]. *Engineering fracture mechanics*, 2018, 189(15): 451-480.
- [41] YU Z X, HUANG J B, WANG W Z, et al. Deposition and properties of a multilayered thermal barrier coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 288: 126-134.
- [42] AHMADIAN S, JORDAN E H. Explanation of the effect of rapid cycling on oxidation, rumpling, microcracking and lifetime of air plasma sprayed thermal barrier coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 244(15): 109-116.
- [43] LI C J, LI Y, LIC X. Evolution of lamellar interface cracks during isothermal cyclic test of plasma sprayed coating with a columnar structured YSZ interlayer[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2013, 22(8): 1374-1382.
- [44] THOMPSON J A, CLYNE T W. The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs[J]. *Acta materialia*, 2001, 49(9): 1565-1575.
- [45] KOKINI K, BANERJEE A, TAYLOR T A. Thermal fracture of interfaces in pre-cracked thermal barrier coatings[J]. *Materials science & engineering A*, 2002, 323(1): 70-82.
- [46] GAO S, NAKASA K, KATO M. Analysis and simulation of cracking patterns in coating under biaxial tensile or thermal stress using analysis/fem strain-accommodation method[J]. *Engineering fracture mechanics*, 2003, 243-244(12): 345-350.
- [47] GHOSH S, LEE K, RAGHAVAN P. A multi-level computational model for multi-scale damage analysis in composite and porous materials[J]. *International journal of solids and structures*, 2001, 38(14): 2335-2385.
- [48] 曹磊, 徐广为, 沈连婉. 用多尺度方法分析热喷涂层应力[J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(1): 22-24.
CAO Lei, XU Guang-wei, SHEN Lian-wan. Employ multi-scale method to analyze the stress of thermal sprayed coatings[J]. *Materials science and technology*, 2006, 14(1): 22-24.
- [49] ZHAO J, SILBERSCHMIDT V V. Microstructure-based damage and fracture modeling of alumina coatings[J]. *Computational materials science*, 2005, 32(3-4): 620-628.
- [50] LI C J, OHMORI A. Relationships between the microstructure and properties of thermal sprayed deposits[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2002, 11(3): 356-374.
- [51] YU Z X, WANG W Z, WANG H H. Effect of dimensions of non-bonded lamellar interfaces on the stress distribution in APS-TBCs[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2014, 23(8): 1436-1444.
- [52] HUANG J, WANG W Z, LU X, et al. Effect of particle size on the thermal shock resistance of plasma-sprayed YSZ coatings[J]. *Coatings*, 2017, 7(9): 150.