

引文格式: 韩旭, 耿洪滨, 王铀, 等. 锆基陶瓷热障涂层的腐蚀研究进展[J]. 航空制造技术, 2024, 67(4): 89-103.

HAN Xu, GENG Hongbin, WANG You, et al. Research progress on corrosion of zirconium based ceramic thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(4): 89-103.

## 锆基陶瓷热障涂层的腐蚀研究进展\*

韩旭<sup>1</sup>, 耿洪滨<sup>1</sup>, 王铀<sup>1</sup>, 李仰<sup>2</sup>, 张晓东<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150000;  
2. 滨州绿丰热电有限公司, 滨州 251905)

**[摘要]** 近年来随着航空与航海工业的迅速发展, 具有耐高温、长寿命、耐腐蚀等优势的内燃机叶片成为开发新一代航空发动机和涡轮发动机的重要一环。热障涂层(TBCs)作为常用的热防护技术, 一方面可为发动机叶片部分金属基底提供隔热保护, 使其免受高温气体的影响; 但另一方面, 更高的发动机工作温度使得叶片及其表面TBCs遭受严重的环境沉积物腐蚀, 造成过早失效, 腐蚀类型主要有热腐蚀、CMAS腐蚀、熔盐腐蚀等。腐蚀已成为限制TBCs工作温度和服役寿命的难题, 抗腐蚀防护是目前TBCs领域研究的重点。本文首先简述了以氧化钇稳定氧化锆陶瓷(YSZ)为主的热障涂层材料的主要特性, 再简述了TBCs的不同腐蚀的反应机理, 重点从涂层的微观结构设计、梯度涂层的设计、涂层成分改性及掺杂改性等方面与涂层腐蚀过程之间的影响关系出发, 阐述了TBCs改性方法与涂层腐蚀的特点。提出未来涂层改进与防护的几种方法, 最后对TBCs的腐蚀防护发展方向进行了展望。

**关键词:** 热障涂层(TBCs); 氧化钇稳定氧化锆陶瓷(YSZ); 腐蚀失效; 热生长氧化物(TGO); 改性

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.04.089



韩旭  
博士研究生, 主要研究方向为纳米结构热障涂层。

涡轮叶片是发动机工作中负载最大的部件之一, 工作过程中面临载荷压力大、使用温度高等问题。因此, 涡轮叶片基体从铸造合金到定向凝固合金、单晶合金, 耐用温度不断提高。热障涂层(TBCs)制备技术也从大气等离子喷涂(APS)发展到电子束物理气相沉积(EB-PVD)和等离子喷涂物理气相沉积(PS-PVD)。随着基体与涂层制备技术的不断发展, TBCs结构设计同样发生多次迭代。图1<sup>[1]</sup>总结了TBCs的进展, 在过去的几十年里, 技术的进步使工程涂层具有优异的抗侵蚀性、损伤容限、热稳定性和低导热性。TBCs优异的抗侵蚀性能在很大程度上减轻了由异物损伤和磨蚀性环境颗粒造成的损伤。然而, 在较高的工作温度下, 工作环境介质导

致涂层有了新的降解机制, 细微的环境颗粒开始融化、分解并附着在涡轮机械部件上, 降低了气动性能, 并开始破坏TBCs的结构和化学完整性。TBCs技术的进步使发动机的工作温度高于热段结构合金的熔点。因此, 环境颗粒引起的TBCs故障会导致整个发动机的灾难性故障。本文旨在总结目前腐蚀介质对TBCs浸入机制的最新认识, 以及TBCs改性后对腐蚀过程的影响, 对TBCs的研究和开发工作做出一定指导。综述了以氧化钇稳定氧化锆陶瓷(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)基为主的TBCs, 讨论了腐蚀介质渗透机制, 包括热腐蚀、CMAS腐蚀、熔盐腐蚀。综合讨论了TBCs改性后对腐蚀过程造成的影响, 对TBCs腐蚀现状进行总结, 对未来发展做出展望。

\* 基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0093); 国家重点研发计划(2020YFB2007900)。

## 1 热障涂层简介

TBCs 作为常用的热防护技术, 为金属基底提供隔热保护, 使其免受高温气体的影响, 具体结构如图 2 所示<sup>[2]</sup>。TBCs 主要通过 APS、EB-PVD 等方法, 将陶瓷粉体沉积在合金基体表面(主要为高温合金), 不同的沉积方法则会产生不同结构的 TBCs, 进而影响其性能。为增大基体与陶瓷面层之间的匹配度, 减小使用过程中的热膨胀, 通常需加入一层金属黏结层材料。用于形成 TBCs 的材料包括作为黏结层材料的 NiCoCrAlY、NiCrAlY、NiAl 等, 以及作为面层材料的 YSZ、氧化铝和其他高级陶瓷原料<sup>[3]</sup>。涂层制备按照材料状态的不同, 可以分为气态过程、溶液状态过程、熔融或半熔融状态过程以及固态过程。气态过程对应的工艺主要有物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)。最为常见的热喷涂工艺是将材料变为熔融或半熔融状态进行, 制备流程如图 3 所示<sup>[4]</sup>。

TBCs 系统中的顶层为发动机部

件增强耐高温性能, YSZ 作为 TBCs 的主导材料在全球范围内被广泛使用。低热导率、较好的韧性和高的热膨胀系数(CTE)是 YSZ 的突出性能。YSZ 的材料性能如表 1 所示。对于 YSZ 基 TBCs, 在  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$  的工作温度下, YSZ 涂层中不可转化的  $t'$  相在加热或冷却过程中开始不稳定地转变为四方相( $t$ 相), 后续转变为单斜相( $m$ 相)和立方相( $c$ 相), 相变带来 3%~5% 的体积膨胀, 会降低 TBCs 的耐久性。除此之外, 快速的烧结速率、热生长氧化物(Thermally grown oxide, TGO)的长大和熔融钙镁铝硅酸盐(CMAS)等沉积物会加速 TBCs 降解。在氧化锆基体系中使用掺杂剂, 如 CaO、MgO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 可以增强 YSZ 相的稳定性, 提高 YSZ 的使用寿命。TBCs 在高温及腐蚀的双重作用下, 会形成 TGO 层而导致涂层面层的剥落。面层下方黏结层中 Al 元素的渗出以及 O 元素的渗入, 会在面层与黏结层之间形成氧化铝, 随之会发生镍/钴基氧化物和尖晶石的生长, 从而降低涂层的结合强度, 严重则会发生涂层的剥落<sup>[4-6]</sup>, 具体失效过程

如图 4 所示<sup>[6]</sup>。理论上说, 在面层与黏结层之间产生的 TGO 层对涂层的影响是一把双刃剑, 在高温氧化的初期, TGO 层会对氧的渗入产生一定的延缓作用, 降低热氧化过程。在 TGO 生长后期, 由于层厚的增加, 导致面层-TGO 层-黏结层三者之间的结合强度急剧降低, 进而发生涂层剥落, 这就要求研发人员需要对 TGO 层的生长规律及失效机理进行系统研究。

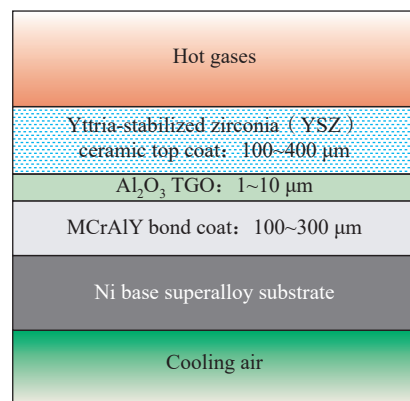


图 2 热障涂层及相关层结构(给出相关层厚度)<sup>[2]</sup>

Fig.2 Thermal barrier coating structure and associated layers (the typical thickness of each layer is also given)<sup>[2]</sup>

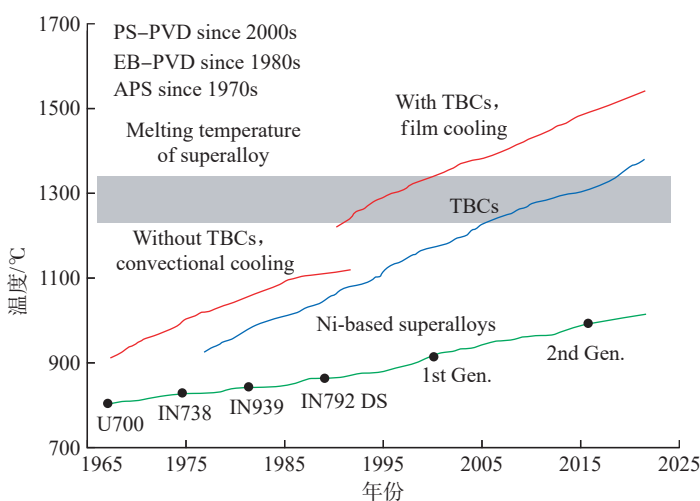


图 1 燃气涡轮发动机 TBCs 发展进展: 包括镍基高温合金、热障涂层和制备方法 (APS, EB-PVD, PS-PVD)<sup>[11]</sup>

Fig.1 TBCs progress for gas-turbine engine. It includes Ni-based superalloys, thermal barrier coatings, and preparation methods (APS, EB-PVD, PS-PVD)<sup>[11]</sup>

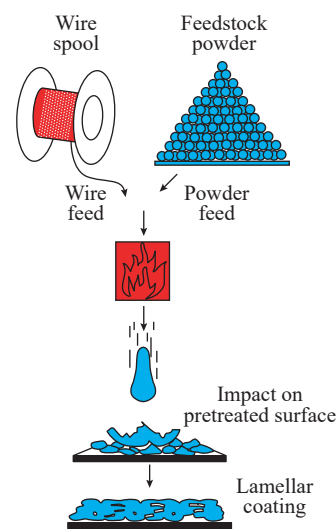


图 3 热喷涂工艺流程<sup>[4]</sup>

Fig.3 Schematic for thermal spray coating process<sup>[4]</sup>

## 2 热障涂层耐腐蚀机理研究

### 2.1 热腐蚀机理及其防护

TBCs 在热腐蚀的侵袭下产生的 TGO 层会对其造成一定的影响。Chen 等<sup>[7]</sup>对 YSZ 基 TBCs 进行高温处理发现,涂层界面会形成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或多层氧化物,随着时间的增加黏结层和基体中的元素由界面向外扩散,形成脆性氧化物,从而使 TGO 结构转变为双层或三层,降低了 TBCs 的稳定性。如图 5 所示<sup>[7]</sup>,在高达 1200 °C 的使用环境中,氧气通过裂纹从表面迅速迁移到面层/黏结层界面位置,甚至到达黏结层/基体界面。伴随着 Al 元素的快速扩散,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层可在较短的时间内形成。在向外扩散的过程中,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层中 Cr 与 O 反应生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,随着反应的进行,更多的 Cr 元素和 Ni 元素扩散到 TGO/黏结层界面处,生成由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 组成的混合氧化物外层<sup>[7]</sup>。TGO 的抗氧化性主要取决于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层,而混合氧化物层的产生减小了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的厚度,从而加速了 Ni 和 Cr 等元素从黏结层向外扩散,进而导致涂层剥落。对于面层与黏结层在使用过程中的失效,不仅需要了解其基本的反应机理,更重要的是希望可以从不同的试验过程中总结热生长氧化层的生长情况,运用数学模型等工具进行整理分析,进而使 TBCs 的工程应用

表 1 YSZ 材料特性<sup>[5]</sup>

Table 1 Material properties of YSZ<sup>[5]</sup>

材料特性	数值
熔点 / °C	2680
最高工作温度 / °C	1200
导热系数(1000 °C) / (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	2.2~2.9 (质量分数 6%~8%)
热膨胀系数 CTE/K <sup>-1</sup>	9.5 × 10 <sup>-6</sup>
断裂韧性 / (MPa·m <sup>0.5</sup> )	5.3
密度 / (g·mL <sup>-1</sup> )	6.1
硬度 / GPa	~13

更加成熟。Zhang 等<sup>[8]</sup>在 TBCs 中热生长氧化层的研究中发现,尖晶石的产生会导致热生长氧化层的波动,

降低 TBCs 的使用寿命。通过模型来预测分析尖晶石生长对 TBCs 分层的影响,研究发现尖晶石的生长会

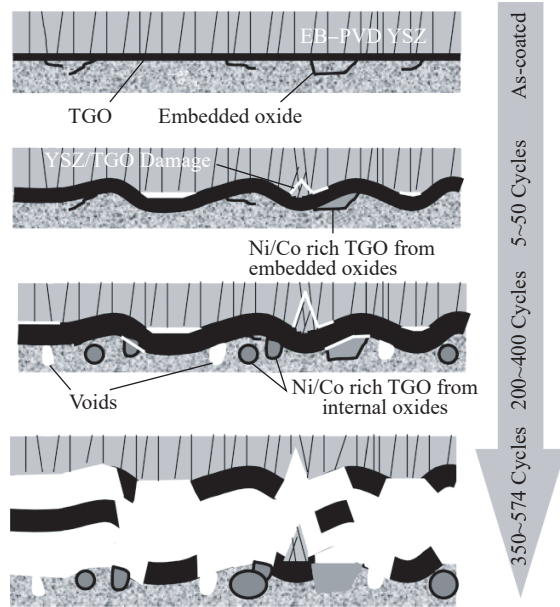
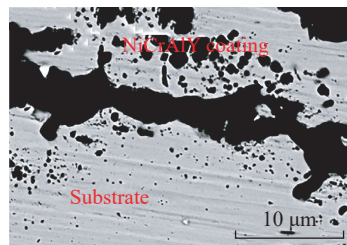
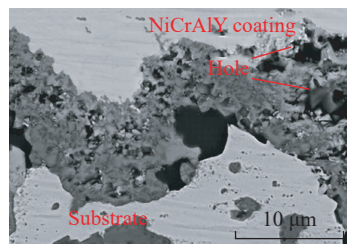
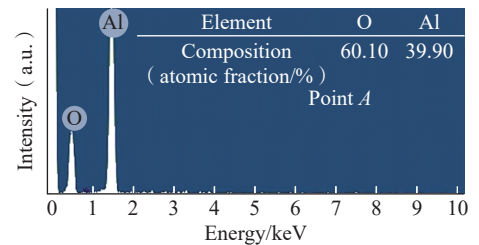


图 4 热障涂层失效形式示意图<sup>[6]</sup>

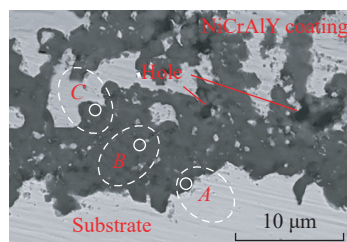
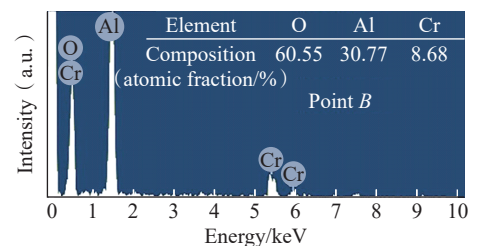
Fig.4 Schematic diagram of failure mode of thermal barrier coatings<sup>[6]</sup>



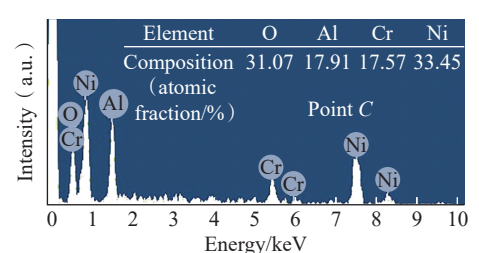
(a) 48 h 背散射电子图像



(b) 72 h 背散射电子图像



(c) 96 h 背散射电子图像



(d) 图 5 (c) 图中 A、B、C 点的 EDS 图像

图 5 不同热循环期间 YSZ/NiCrAlY 涂层中 TGO 微观结构的背散射电子图像<sup>[7]</sup>

Fig.5 Backscattered electron images of TGO microstructure in YSZ / NiCrAlY coatings during different thermal cycles<sup>[7]</sup>

给陶瓷面层带来较多的微小裂纹,明显降低 TBCs 的界面强度及使用寿命,如图 6 所示。因此,采取一定措施降低尖晶石的生长对减少 TBCs 分层,提高涂层寿命具有重要意义。Fry 等<sup>[9]</sup>将 TBCs 在高温下进行处理,发现面层与黏结层之间发生了氧化反应生成氧化层,而氧化层主要成分为氧化铝;随着高温处理时间的增加,氧化层的厚度逐渐增加,直至涂层开裂;利用 FIB 切片和 VIEW 成像生成的 BC/TGO/TC 界面内损伤程度的定量信息进行建模,可分析 TGO 层的形态以及面层的界面开裂比例,更加准确地对 TBCs 进行寿命预测并将涂层的性能充分发挥,如图 7 所示。

目前在工程应用过程中,传统 YSZ 涂层的使用最为广泛,这取决于涂层结构简单、成分稳定、研究更为深入,对出现的问题有着较为系统的解决手段。但是 TBCs 无论在何种环境下进行服役,都会面临着 TGO 的长大,而在腐蚀环境下更应该去着重注意,以防 TGO 的长大与腐蚀介质之间的耦合作用对涂层造成的致命性损害。由于高温腐蚀引起涂层降解的因素大致可分为两种:一种是含 V、Na、S 杂质的低质量燃料熔盐对涡轮发动机的腐蚀<sup>[10]</sup>;另一种是气流携带的航空发动机内的环境沉积物,如粉尘、沙子、灰分或其他含

硅物质,其主要成分为 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS)<sup>[11]</sup>。

高温服役过程中,熔盐或 CMAS 沿开放通道渗透到 YSZ 涂层中,这与 TGO 的生长过程有着相似之处,最终会导致涂层应变容限丧失,使 TBCs 在热循环过程中极易剥落<sup>[12]</sup>。美国海军研究办公室 (Office of Naval Research) 和美国海军航空系统司令部报告的舰载燃气轮机部件的检查结果显示,CMAS 腐蚀问题同样会发生在船舶发动机部件中,但是船舶发动机部件工作温度通常低于 CMAS 的熔化温度。这也引出一系列的问题:是什么原因导致的 CMAS 低于熔化温度下依旧会对船舶发动机造成腐蚀;热腐蚀是否在其中起到促进作用;熔盐腐蚀介质是否降低了 CMAS 的熔化温度。因此在腐蚀环境下涂层的失效机理将会是一个重要的研究课题。

## 2.2 熔盐腐蚀机理及其防护

涂层用于海洋装备过程中,由于其工作环境的高温、高湿、高盐雾等多因素作用,工作环境极其恶劣,因此其损伤失效行为是海洋装备耐腐蚀研究中的重要议题<sup>[13]</sup>。熔盐腐蚀试验可以追溯到 20 世纪 40 年代在美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 开始的飞机熔盐堆系统试验<sup>[14]</sup>。随着 TBCs 在燃机叶片上的广泛应用,以熔盐腐蚀为代表的涂层腐蚀失效问题成为了涂层研究中的重要问题之一。

沉积在涂层中的熔盐腐蚀介质

主要来源于两个方面,一是来自海洋环境中;另外是涡轮机运行中使用含有较高杂质(包括 Na、V 和 S)的低质量燃料,不充分燃烧的情况下会形成具有强酸碱性质的盐,如硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)和五氧化二钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>反应则会生成钒酸钠(NaVO<sub>3</sub>),降低涂层使用寿命。

关于熔盐腐蚀机理研究,主要集中在工作温度及涂层结构两大方面,研究者们通常通过这两大方面以确定合适的防护方法,降低涂层失效的可能性。Roche 等<sup>[15]</sup>研究了 YSZ 粉体在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 高温熔盐混合物中的腐蚀作用,系统说明了熔盐在 TBCs 中的腐蚀机理,发现熔盐浓度的升高会导致 YSZ 涂层中 t' 相的高度失稳,并且温度的变化会产生不同的腐蚀效果,如图 8 所示,在 1100 °C 熔盐腐蚀作用下,腐蚀产物 YVO<sub>4</sub> 的含量最多。Vaßen 等<sup>[16]</sup>制作了双层涂层系统,第 1 层为 YSZ 材料,顶层为焦绿石材料,在更高的温度下,双层涂层显示出优异的热循环行为。此外,双层系统由于其裂纹的不连续性,使熔融腐蚀物难以穿过整个涂层系统,降低了腐蚀发生的可能性。然而附加层的引入将增加涂层剥落的风险,涂层中的成分变化也会降低其他性能,如导热性和应变调节能力。值得注意的是,熔融腐蚀物进入双层涂层结合处冷却或与涂层发生反应后,会造成体积膨胀,使顶层涂层更易剥落,如图 9 所示<sup>[17]</sup>。Song 等<sup>[17]</sup>

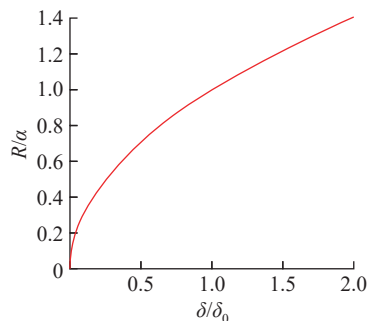


图 6 尖晶石尺寸对分层的影响(尖晶石高度  $\delta$  使用参考尺寸  $\delta_0$  进行标准化)<sup>[8]</sup>

Fig.6 Effect of spinel size on delamination (the height of spinel  $\delta$  has been normalized by a reference dimension  $\delta_0$ )<sup>[8]</sup>

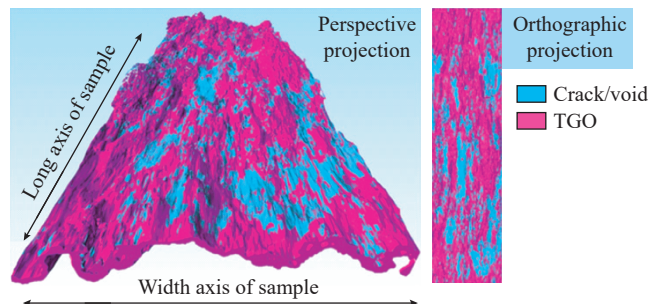
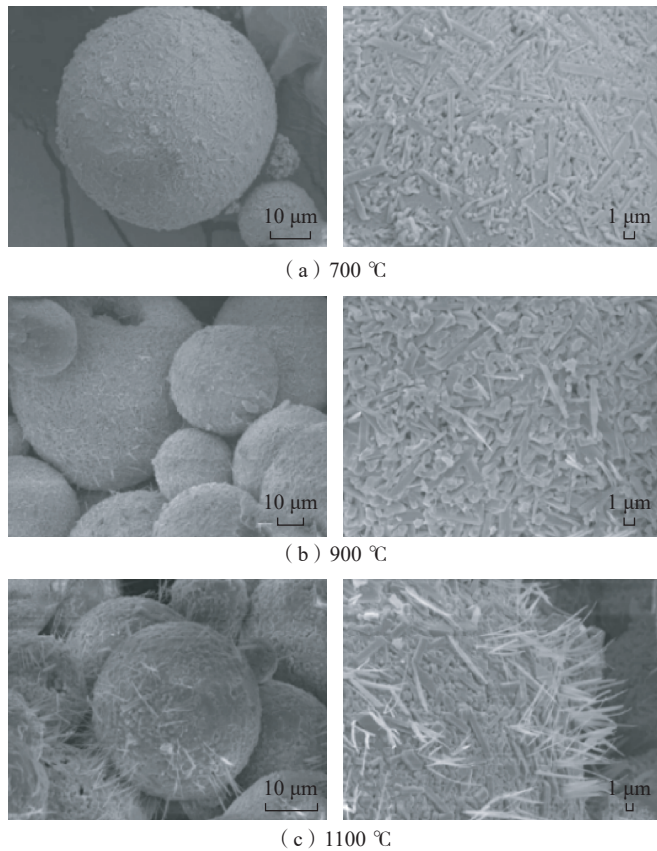
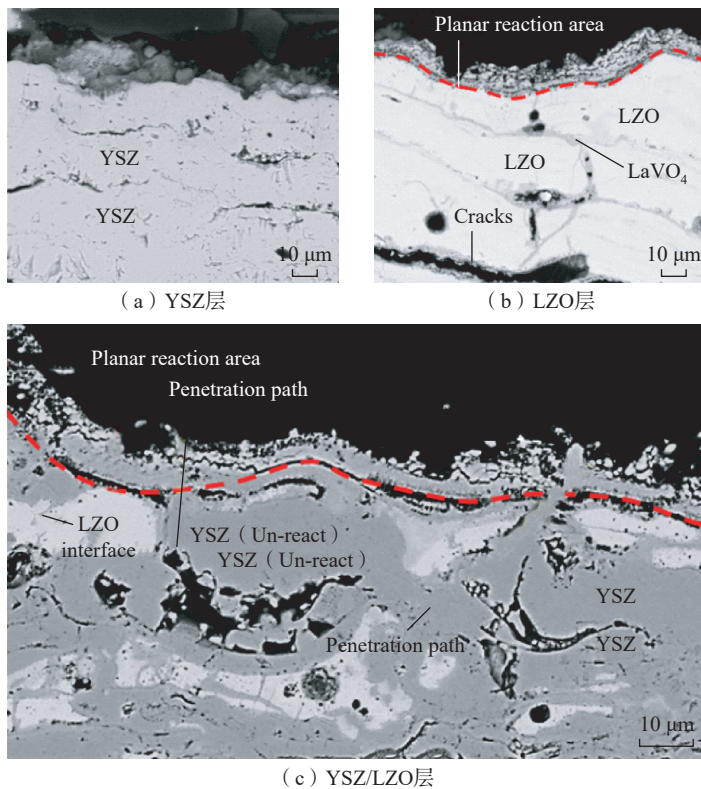
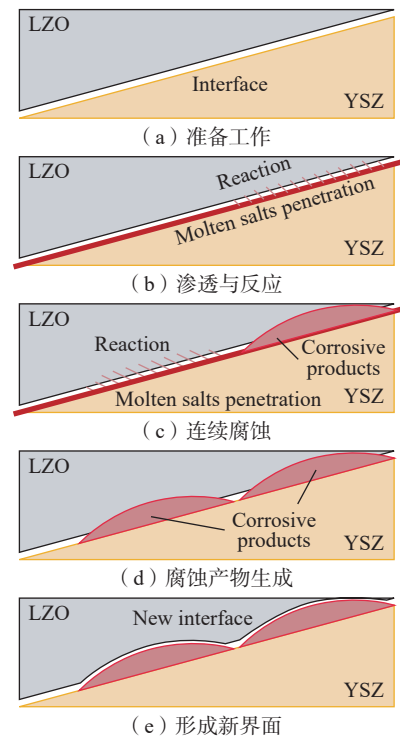


图 7 图像热生长氧化物的形态以及与面层的界面开裂比例(利用 FIB 数据重建)<sup>[9]</sup>  
Fig.7 Reconstructed image from plasma FIB data showing the morphology of the thermally grown oxide and proportion of cracking along the interface with the top coat<sup>[9]</sup>

图8 不同温度下热腐蚀试验后粉体 SEM 图像<sup>[15]</sup>Fig.8 SEM images of powder morphology after hot corrosion test at different temperatures<sup>[15]</sup>图9 热腐蚀试验后的高度放大的横截面微观结构<sup>[17]</sup>Fig.9 Highly enlarged cross-sectional microstructure after hot corrosion test<sup>[17]</sup>

通过构建 YSZ/LZO 双层陶瓷涂层系统,研究了熔盐腐蚀物在涂层界面处的腐蚀机理,证实了多层 TBCs 系统熔盐腐蚀反应过程与单层系统类似,在界面处更容易发生腐蚀作用,并在此数据基础上提出了腐蚀反应机理的示意图,说明了 YSZ 和 LZO 之间非均相界面的详细腐蚀过程,如图 10 所示<sup>[17]</sup>。双层结构不仅可以降低腐蚀造成的破坏,还会使热防护功效以及力学性能明显高于单层涂层结构。

因此,通过对熔盐腐蚀机理分析,研究者希望通过相应的表面改性或掺杂等技术,在不降低涂层自身性能的同时,提高其耐腐蚀性能。可以通过减少涂层内部孔隙,使熔融腐蚀介质的扩散变得缓慢, Karaoglanli<sup>[18]</sup> 和 Keyvani<sup>[19]</sup> 等表明,在 YSZ 中添加氧化铝颗粒可使 TBCs 结构中的孔隙率降低约 10%~15%。此外,

图 10 材料非均相界面处腐蚀过程示意图<sup>[17]</sup>Fig.10 Schematic diagram of the corrosion process at the interface between heterogeneous materials in the blended layer<sup>[17]</sup>

YSZ中的氧化铝颗粒会造成局部压应力,阻碍氧化锆的相变,并减缓TGO的生长<sup>[18-19]</sup>。Karabaş等<sup>[20]</sup>用3种不同量的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ颗粒复合材料制成的涂层进行热腐蚀,研究了热腐蚀试验后涂层表面和横截面的损伤,发现添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后的TBCs热腐蚀性能提高。因此,可以通过去除涂层内部微裂纹及孔隙提高涂层耐腐蚀能力。利用激光熔覆提高涂层表面质量是提高耐腐蚀性的方法之一,激光重熔引起的涂层表面再熔解和微观结构的致密化阻碍了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>熔体的渗透,显著提高了耐热腐蚀性<sup>[21]</sup>。然而长脉冲激光(即毫秒激光)在快速熔融氧化锆期间的不均匀冷却会引起残余应力松弛,产生一定的网状裂纹,裂纹在一定程度上增加了熔盐的渗透路径,腐蚀物沿裂缝渗透到面层底部,并沿该区域快速消耗Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[22]</sup>。因此,Fan等<sup>[23]</sup>提出利用高频飞秒激光对TBCs进行后处理的新型方法,图11为涂层激光处理试验装置示意图,该方法利用多孔结构的多次激光反射来增强其与涂层的结合,从而在进行逐层激光处理时获得理想的空洞愈合效果,结果表明,激光处理后的涂层表面光滑、空洞愈合,显著减轻元素的扩散,具有优异的抗熔盐腐蚀性能。

### 2.3 CMAS 腐蚀机理及其防护

TBCs在高温环境下长时间工作,不仅需要具备优良的高温性能,还需要优异的耐腐蚀性<sup>[24]</sup>。CMAS腐蚀在一定程度上取决于工作温度,只有工作温度高于沉积的CMAS熔点温度时才可发生熔体的渗透。CMAS渗透后与YSZ涂层的相互作用,可能会造成Y元素的损耗,进而引起t'相失稳。冷却过程中会进一步诱发t'-ZrO<sub>2</sub>到m-ZrO<sub>2</sub>的转变,引发体积膨胀,造成涂层失效<sup>[25]</sup>,相转变过程如图12所示。

CMAS腐蚀物主要是来自空气中的杂质,因此TBCs随着工作

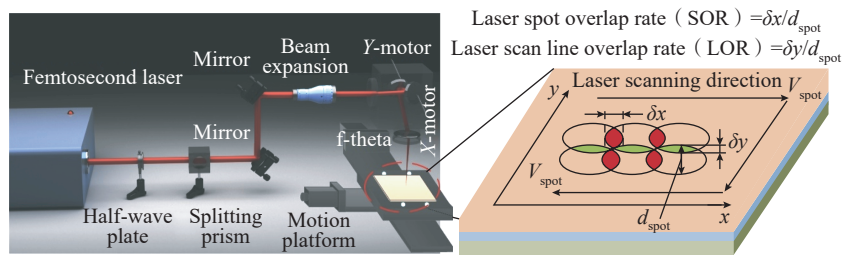


图 11 涂层激光处理试验装置示意图<sup>[23]</sup>

Fig.11 Schematic diagram of experimental setup for coating laser polishing<sup>[23]</sup>

温度的升高,CMAS腐蚀则会变得更加严重。当发动机运行温度达到1200~1250℃时,沉积在发动机涂层表面的杂质会以熔体的形式进行渗透。缺少合适的腐蚀环境模拟以及无损检测技术是限制CMAS腐蚀机理研究的因素之一。Zhu等<sup>[26]</sup>开发了一种结合红外热成像技术的实时声发射方法来研究CMAS腐蚀对TBCs的破坏机理,系统示意图如图13所示。研究表明,CMAS腐蚀失效形式有表面垂直裂纹、滑动界面裂纹、开放界面裂纹、基体变形等。受到CMAS腐蚀的TBCs热冲击寿命明显降低,失效机制表现为涂层的层间开裂分层以及TGO层附近的界面分层。

根据红外热成像的热图像序列研究结果得出,存在于涂层中的微小裂纹及孔隙是加快CMAS腐蚀的重要因素,当熔融CMAS腐蚀介质接触到TBCs表层,并且逐渐渗入涂层内部时,会由于基体与腐蚀介质的不相容性造成涂层剥落。Shan等<sup>[27]</sup>通过制备不同大小球形孔隙的多孔YSZ颗粒以模拟TBCs,探究CMAS渗透过程中TBCs的孔隙填充行为,研究表明,不同大小的孔隙TBCs对CMAS渗透抵抗能力不同,试验现象的不同可能与孔径有关,如图14所示。Liu等<sup>[28]</sup>通过调整微观结构,在多孔TBCs表面涂覆一层致密的陶瓷层,改善界面结合的同时可以有效抑制CMAS的渗透。Lokachari等<sup>[29]</sup>证明了向YSZ涂层中添加六角氮化

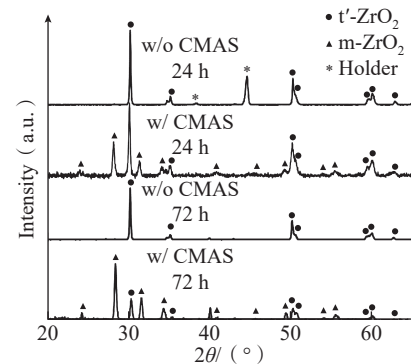
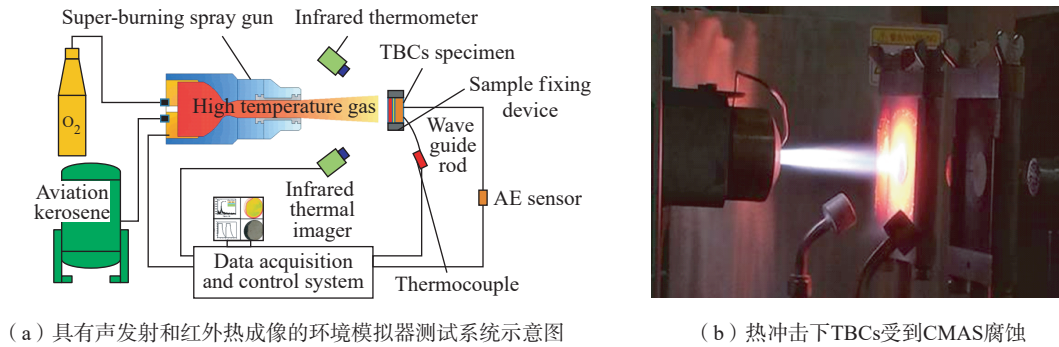


图 12 APS 7YSZ TBCs 1340℃下热处理后的XRD图谱(包括有无CMAS侵蚀)<sup>[25]</sup>

Fig.12 XRD patterns collected from the surface of APS 7YSZ TBCs after heat-treatment at 1340℃ (both with and without CMAS attack)<sup>[25]</sup>

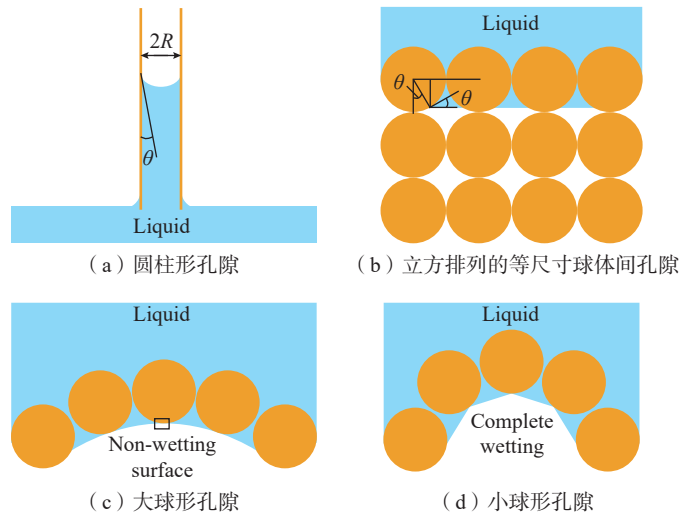
硼(h-BN)后,涂层在1250℃下表现出抗CMAS腐蚀的能力。与传统涂层相比,h-BN YSZ具有更强的润湿性和耐化学性。因此,加入相应添加剂可以使YSZ材料具有抗熔融腐蚀物润湿的能力。

降低CMAS腐蚀的方法大致分为反应性和非反应性两种。反应性涂层是指涂层中含有与熔融CMAS反应并加速熔解过程,减缓渗透作用的成分,该涂层通常通过加入稀土氧化物或富铝和富钛相形成磷灰石或其他氧化物;非反应性方法主要集中在铂基涂层上,该涂层与CMAS形成的润湿角角度较小,从而具备抗CMAS腐蚀的能力。CMAS在由多级涂层组成的涂层系统中的渗透和扩散速率需要进一步研究,CMAS渗透动力学研究依然很少,尤其是多层系统的层组成、顺序和厚度对

图 13 红外热成像实时声发射技术<sup>[26]</sup>Fig.13 Infrared thermal imaging real-time acoustic emission technology<sup>[26]</sup>

CMAS 渗透和反应的影响。因此，在抗 CMAS 腐蚀研究领域，研究热点逐渐转为以多层涂层为代表的 T/EBC 的研究。

本节主要将熔盐腐蚀机理及 CMAS 引起的热腐蚀机理及常见的防护措施进行归纳。然而 TBCs 在使用过程中常常面临着较为复杂的腐蚀，通常是 CMAS 和熔盐混合物耦合作用下的腐蚀。Guo 等<sup>[30]</sup> 研究并比较了 CMAS 和 CMAS+NaVO<sub>3</sub> (CN) 对 YSZ 热障涂层的腐蚀效果，研究发现 NaVO<sub>3</sub> 的加入使 CMAS 的熔化温度降低了 ~50 °C，并且黏度进一步降低。黏度的降低使 CN 腐蚀介质进入涂层更深位置，虽然对涂层表面损伤相对较少，但是内部损伤更为严重，对涂层破坏程度更大。CMAS 对 YSZ 涂层的腐蚀情况与 CN 相比，CN 在涂层中的渗透性更大，主要是由于其熔点较低和较低的黏度。硅酸盐玻璃熔体的基本结构为不同大小的复杂多面体基团和修饰体离子构成。官能团的移动取决于自身大小和体系结构空隙，这表现在熔体的黏度特性上。熔体的化学成分对黏度的影响非常复杂，熔体中金属离子的结合强度、配位数、离子极化等因素都可能导致黏度的变化。CN 熔体黏度较低的原因可能是 NaVO<sub>3</sub> 的引入使 CMAS 熔体的网络结构发生一定程度的变化，从而降低了其聚合度。

图 14 液体渗入不同孔隙的示意图<sup>[27]</sup>Fig.14 Schematic representations showing liquid infiltration into different pores<sup>[27]</sup>

### 3 热障涂层腐蚀影响因素

高温应用的 TBCs 材料的持续发展需要对其机械和微观结构特性有深入的了解，特别是与高温下的行为有关的问题。虽然已有一些关于镍合金表面沉积 TBCs 的综述，但对涂层本身高温力学响应和耐蚀性的影响的讨论还不够。经过第 1 节对热障涂层 TGO 层生长模式，以及第 2 节对腐蚀进行讨论，发现热障涂层在高温条件下长期工作时会发生 TGO 层的长大，并且由此会带来裂纹萌生、涂层剥落等问题。YSZ 涂层因其低导热系数、高断裂韧性、高 CTE 而成为最先进的 TBCs 材料。然而 YSZ 涂层在 1200 °C 下工作时，

会发生相变和烧结，从而降低应变容限和韧性<sup>[31-32]</sup>。因此，需要去寻找一些新的方法来解决上述问题，目前对于 TBCs 的改性主要有调整微观结构、制备多层梯度涂层、添加稀土元素、加入纤维晶须等形成复合材料涂层。这些方法在解决相关问题的同时会对原有腐蚀过程造成一定的影响。本节旨在通过对涂层改性与涂层腐蚀问题相结合进行分析，进一步揭示涂层改性与腐蚀之间的关系。

#### 3.1 涂层微结构对腐蚀过程的影响

随着发动机推重比的不断提高，发动机进气口的温度也在升高，叶片部分不仅需要优异的耐高温性能，更需要具备较高的热冲击性能以及耐

高温腐蚀特性。TBCs 服役过程中的失效机制主要分为内部失效和外部失效,内部失效机制包括陶瓷面层的烧结、热生长氧化层的变形和弯曲等。在上文对于黏结层和面层之间的 TGO 层进行讨论的基础上可见,涂层内部微裂纹及孔隙同样占据重要位置,调整 TBCs 的微观结构来改善整体的性能就显得尤其重要<sup>[33]</sup>。利用 APS 或 EB-PVD 等工艺制备的 TBCs 具有不同微观结构特征的裂纹、孔隙以及截面,裂纹及孔隙在涂层中占据 10%~30% 不等,利用表面处理、制备多层梯度涂层、热处理等方法可以有效地降低涂层中微观结构带来的危害。涂层内部较高的应力容易导致裂纹萌生及裂纹扩展,严重时则会导致涂层剥落。然而一定数量的微裂纹可以有效地提高涂层的应变容限,降低裂纹扩展应力,提高涂层耐久性<sup>[34]</sup>。TBCs 中存在着封闭孔隙,里面是真空或者充满静止的空气,可以视为热传递的不良导体,可以起到隔热的作用。在传热过程中,主要是通过对流方式进行传递,因此封闭孔比裂纹要具有更好的隔热效果<sup>[13,35]</sup>。Ahrens 等<sup>[36]</sup>通过高温下测定 TBCs 的机械性能,发现在高温烧结过程中杨氏模量的增加以及应变容限的降低会显著影响其性能。采用 APS 工艺进行喷涂的涂层本身具有较多的微裂纹及孔隙结构,这种结构使得涂层在加载后产生一定的“塑性”应变,这种现象是由于在加载过程中,涂层内部的微观结构产生“压紧”效应造成的,对涂层进行热处理会相对提高涂层的杨氏模量。如图 15 所示<sup>[36]</sup>,在 1200 °C 下退火 100 h 后,观察到其杨氏模量增加了两倍以上,这也说明热处理可以一定程度上提高涂层性能。

悬浮等离子喷涂 (SPS) 是制备 TBCs 的较为先进的技术,可以通过改变工艺参数,提供与 EB-PVD 一样的垂直柱状结构,以及紧凑的水平

结构,保证在热循环期间具有更好的应变耐受性。锆酸镧和锆酸钪材料由于其低导热性和优异的高温相稳定性,被认为是涂层面层的潜在替代品。稀土锆酸盐在导热性和高温相稳定性方面优于 YSZ,但在腐蚀过程中有限的性能数据限制了其应用。锆酸镧涂层在  $V_2O_5$  的环境下表现出轻微的破坏,而在钠和镁的硫酸盐存在时则严重降解<sup>[37]</sup>。SPS 沉积的锆酸钪在暴露于  $V_2O_5$  和  $Na_2SO_4$  的盐类混合物中时更容易受到腐蚀而引起损伤<sup>[38]</sup>。Habibi 等<sup>[39]</sup>研究比较了 YSZ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 复合材料 (TaYSZ) 在 1100 °C  $Na_2SO_4+V_2O_5$  熔融混合物存在下的热腐蚀性能,研究发现 50TaYSZ 复合材料在 1100 °C 的  $Na_2SO_4+V_2O_5$  介质中表现出较好的热稳定性和化学稳定性,以及良好的耐热腐蚀性能。锆酸钪材料的腐蚀主要来自 V 元素,Jonnalagadda 等<sup>[40]</sup>也报道了锆酸钪与硫酸钠之间没有直接的化学反应,这使得锆酸钪能更好地抵抗硫酸盐环境。Jonnalagadda 等<sup>[40]</sup>采用 SPS 技术制备了双层  $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$  涂层及三层致密  $Gd_2Zr_2O_7/Gd_2Zr_2O_7/YSZ$  涂层并研究其耐腐蚀性能,所有涂层均形成柱状结构。采用浓度为 4 mg/cm<sup>2</sup> 的  $V_2O_5$  和  $Na_2SO_4$  作为腐蚀盐,在 900 °C 下进行 8 h 的腐蚀试验,研究发现  $Gd_2Zr_2O_7$  涂层的耐

蚀性低于基准材料 YSZ。腐蚀盐与  $Gd_2Zr_2O_7$  反应,沿顶表面和柱间形成钒酸钪 ( $GdVO_4$ ); 研究认为柱间形成的  $GdVO_4$  以及  $Gd_2Zr_2O_7$  较低的断裂韧性导致了耐腐蚀性降低,柱状结构的间隙可能为熔盐渗透提供了有效的通道,熔盐可以很容易地到达结合层。已知盐类会降解黏结层材料,NaCl 渗透形成挥发性  $MCl_x$  物质,在涂层中形成熔融空洞或在熔解/氧化皮的界面处形成额外氧化,加速腐蚀过程<sup>[41]</sup>。锆酸钪的另一个限制是它与热生长的氧化物的热化学不相容性,这也促进了多层涂层的发展,多层涂层被证明在热循环中比单层涂层具有更久的寿命<sup>[42]</sup>。

YSZ 涂层作为最为常见的 TBCs,热处理虽然会提高其耐久性,但是对其烧结后的系统数据的分析研究依旧有限。目前对涂层的孔隙率、热导率和热障效应的数据还不够详细,如果可以将烧结过程中涂层的数据进行系统归纳,将会扩大 YSZ 涂层的实际应用。Wang 等<sup>[3]</sup>研究了烧结对于传统等离子喷涂涂层和纳米结构 YSZ 热障涂层热导率和热障效应。研究发现,随着退火时间的延长,纳米结构涂层晶粒尺寸急剧长大,说明纳米结构对温度的敏感系数较高。由于高比表面积,纳米结构具有优异的物理与机械性能,也会显著

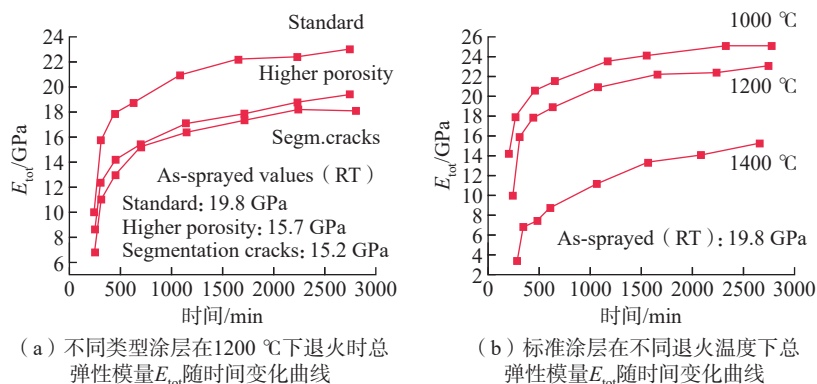


图 15 涂层在不同退火温度下总弹性模量  $E_{tot}$  随时间变化曲线<sup>[36]</sup>  
 Fig.15 Change curve of the total elastic modulus  $E_{tot}$  of the coating with time at different annealing temperatures<sup>[36]</sup>

提高其隔热效果,但是在恶劣热环境下,可能会面临晶粒异常长大粗化的问题,因此在机械性能与热性能之间要通过大量数据支撑,便于进行性能的取舍。Kim 等<sup>[43]</sup>研究了在不同的热处理制度下 YSZ 涂层的热导率变化,研究发现,随着温度的升高,涂层的导热系数变大。相变对涂层导热系数的影响不大,主要取决于孔隙结构,即涂层的热处理温度越高,其热导率就会更高,其原因是热处理过程中,涂层中的层状间隙结构容易转变成圆形孔隙结构,层状间隙尺寸的进一步减小将导致更高的热导率,试验现象如图 16 所示<sup>[43]</sup>。

### 3.2 多层结构对腐蚀过程的影响

稀土硅酸盐 CTE 较 YSZ 低,在涂层中表现出较差的耐久性。因此通过结构优化,设计双陶瓷层(DCL)是如今较为先进的 TBCs 系统之一。Dong 等<sup>[44]</sup>采用常压等离子喷涂法制备了单层 YSZ 和双层  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZ)/YSZ, 试图揭示 La 提高双层热障涂层高温抗氧化性的机理。结果表明,因  $\text{La}^{3+}$  阻碍了阳离子在黏结涂层中的扩散,抑制了尖晶石相的形成,从而使 LZ 层阻止了黏结层的快速氧化和 TGO 的快速生长。因此 LZ 陶瓷涂层的存在,使得双层 LZ/YSZ 热障涂层比单层 YSZ 热障涂层具有更好的高温抗氧化性。Ma 等<sup>[45]</sup>通过 APS 制备的  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ 双层陶瓷热障涂层系统比单层  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  系统具有更长的使用寿命。如表 2 所示<sup>[45]</sup>,双层陶瓷涂层结构设计可有效缓解  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  涂层与黏结层之间的热膨胀失配,提高了涂层的热循环寿命。通过自制可喷涂的纳米结构锆酸盐粉体喂料,Zhou 等<sup>[46]</sup>研究了热喷涂纳米结构的 LZ/8YSZ 双陶瓷型热障涂层和 LCZ/8YSZ 双陶瓷型热障涂层,指出在 TBCs 表面测试温度为 1473 K 时,纳米 LCZ/8YSZ TBCs 的隔热温度为 145 K; 纳米 8YSZ TBCs 的隔热温度

为 120 K; 而传统 8YSZ TBCs 的隔热温度为 90 K。

Batista 等<sup>[47]</sup>曾尝试用激光熔覆处理 APS 加工的 TBCs,以密封涂层。激光处理后可以降低表面粗糙度、消除表面开放孔隙度和产生可控的分段裂纹网络,降低了熔融腐蚀介质浸入涂层系统内部的风险,显示出改善等离子喷涂 TBCs 性能的巨大潜力。然而,这种额外的 TBCs 后处理步骤增加了加工成本,不能完全密封裂缝。Mahade 等<sup>[40]</sup>采用轴向悬浮等离子体喷雾技术沉积了两种不同的 TBCs 结构。第 1 种是三层 TBCs,由较薄的 YSZ 底层、相对多孔的 GZ 中间层和致密的 GZ 顶层组成; 第 2 种是 GZ 和 YSZ 的复合 TBCs 架构,由较薄的 YSZ 底层和 GZ ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )+

YSZ 顶层组成。将喷涂后的 TBCs 在由  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{NaSO}_4$  的混合物组成的腐蚀性盐环境中处理。结果表明,熔盐通过柱状间隙渗透,复合 TBCs 表现出比分层 TBCs 较低的热腐蚀损伤,分层 TBCs 存在相当大的剥落。由锆酸钪和 YSZ 组成的复合涂层被认为具有更好的抗断裂性,涂层损伤程度较低。然而,由于复合结构中含有 YSZ,预计在高温下使用锆酸钪的能力有限。未来工作的重点将是寻找其他方法来阻止腐蚀性盐渗入 TBCs 结构。

### 3.3 稀土改性对腐蚀过程的影响

TBCs 在使用过程中容易受到 CMAS 腐蚀,采用一些常规方法虽然可以抵抗 CMAS 的渗透,但效果有限。可以作为 TBCs 的预选材料

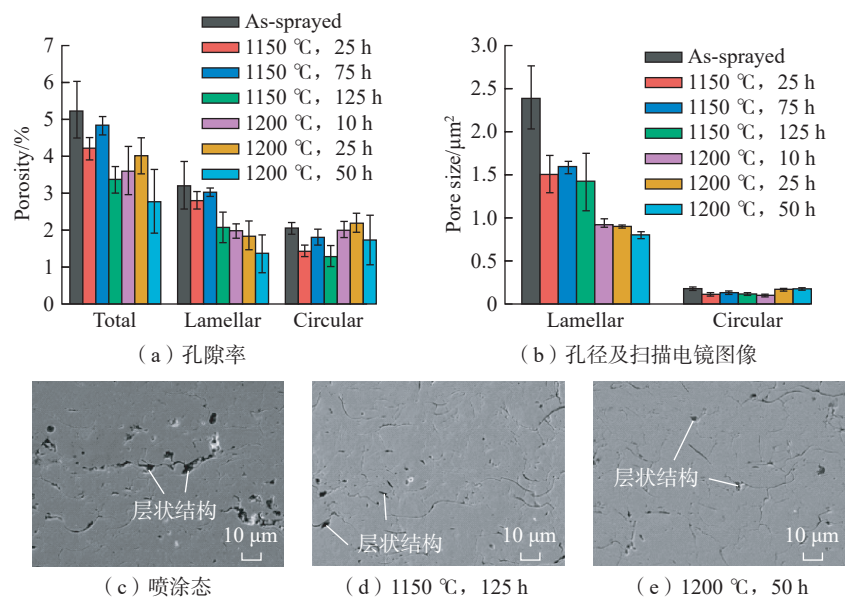


图 16 不同热处理制度下涂层圆形孔隙结构与层状结构<sup>[43]</sup>

Fig.16 Circular pore structure and layered structure of the coating under different heat treatment systems<sup>[43]</sup>

表 2 8YSZ、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  和  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ 涂层的热循环试验结果<sup>[45]</sup>

Table 2 Results of thermal cycling tests of the 8YSZ,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , and  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ coatings<sup>[45]</sup>

样品编号	TBCs 体系	厚度 / $\mu\text{m}$	热循环温度 / $^{\circ}\text{C}$	循环次数
WDS 835	8YSZ	~150	1093	1191
WDS 836	$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	~350	1044	61
WDS 837	$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ /8YSZ	~300	1022	5386

Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (GZO) 的耐 CMAS 腐蚀性能比 YSZ 更好。Krämer 等<sup>[48]</sup>研究了 TBCs 与 CMAS 熔体之间的热化学相互作用,发现 GZO 与 CMAS 的界面处可以形成致密的反应层,这在很大程度上阻止了 CMAS 熔体渗透到涂层中。Drexler 等<sup>[49]</sup>比较了等离子喷涂 7YSZ 和 GZO 涂层在火山灰存在下的腐蚀行为。发现在相同的条件下,火山灰熔化、渗透并贯穿到整个 7YSZ 涂层中;而在 GZO 涂层中的渗透深度仅为 10 μm 左右。虽然 GZO 在抗 CMAS 方面表现出一定的优势,但由于其较低的韧性限制了应用,可以通过相变增韧、铁弹性增韧、微裂纹和第二相增韧来提高 GZO 的韧性。与 GZO TBCs 相比,稀土元素 Sc 掺杂的 GZO TBCs 具有更强的热循环性能。Wang 等<sup>[50]</sup>采用化学共沉淀法和煅烧法合成了 (Gd<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷,并对其相结构、热膨胀行为和力学性能进行了研究。(Gd<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 呈现焦绿石结构,随着 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,晶粒的有序度降低、晶格参数增大,但 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高掺杂导致焦绿石-萤石相变,晶格参数减小。结构失序和晶格膨胀可引起 CTE 升高,晶格参数的减小可能导致 CTE 降低。在 (Gd<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷中,(Gd<sub>0.925</sub>Sc<sub>0.075</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 CTE 最大。Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加有利于 (Gd<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 断裂韧性的提升,这可能是由于晶格畸变和结构无序引起内聚能增加。Li 等<sup>[51]</sup>研究了 Sc 掺杂 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ 的抗 CMAS 热障涂层。在 1250 °C 时,腐蚀产物在 CMAS/ 涂层界面处形成反应层,在很大程度上抑制了 CMAS 的进一步渗透。与 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比, Sc 掺杂的 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在 CMAS 存在下具有更高的保持其晶格结构的能力,有利于 CMAS 条件下涂层微观结构的维持,减轻了涂层的降解。

利用稀土锆酸盐 (RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 为原料制备的涂层还具备优异的高温

稳定性和较低的热导率,但 RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 型 TBCs 应变容限以及断裂韧性不及 YSZ 型涂层<sup>[52-53]</sup>。因此,通过向 YSZ 材料中掺杂稀土离子(例如 Yb<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup> 等)可以改善涂层性能<sup>[54]</sup>。Luo 等<sup>[55]</sup>设计并合成了两种体系的高熵稀土锆酸盐((La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaHZ)和(Yb<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (YbHZ)),用作 TBCs 的潜在材料。通过将阳离子半径比 RE/Zr 保持在 1.46~1.78 范围内,以获得单一焦绿石结构,并且在 RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中加入小尺寸 Yb<sup>3+</sup> 离子以提高断裂韧性。研究发现,不同稀土离子的掺杂则会有利于不同的性能。例如,在严重的晶格畸变和缓慢的扩散效应下,使得 HECs 体系的抗烧蚀性能优于 LZ 体系。YbHZ 体系的 CTE 要高于常规 LZ 体系,但其导热系数要远低于 LZ 体系。

因此,如果将稀土高熵陶瓷作为未来涂层的主要材料,需要对掺杂体系进行优化,进而提高 TBCs 的综合性能。稀土锆酸盐(A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)材料具有有序的缺陷萤石结构,如果利用稀土原子来取代该材料中的 A 位或 B 位,则会表现出低导热性<sup>[56]</sup>。这为稀土锆酸盐材料替代 YSZ 材料在 TBCs 中进行广泛应用提供了新的思路。Liu 等<sup>[57]</sup>通过电子束物理气相沉积法制备了掺杂 Sm 元素的 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 涂层。研究发现 Sm 元素掺杂后的稳定效应、高 CTE 以及涂层中羽毛状纳米结构都会提高涂层的热冲击寿命。因此,Sm 掺杂后的 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O 涂层在 1100 °C 工作时具有较高的 CTE 和热冲击寿命,如图 17 所示<sup>[57]</sup>。Zhou 等<sup>[58]</sup>采用常压等离子喷涂技术以高熵稀土锆酸盐(HE-REZ)

为顶层,元素组成如表 3 所示,以钇稳定氧化锆(YSZ)为内层设计制备了双陶瓷层(DCL)热障涂层,选择常规 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZ)作为参考。结果表明,HE-REZ/YSZ DCL 涂层具有明显的热稳定性,热冲击抗力显著提高,涂层之间也具备更好的热匹配,如图 18 所示<sup>[58]</sup>。这也说明将稀土锆酸盐材料高熵化是 TBCs 进一步提高综合性能的有效手段。

### 3.4 掺杂改性对腐蚀过程的影响

涂层失效剥落源于裂纹的扩展,材料的断裂韧性代表着裂纹扩展的抗力,加入晶须后的裂纹扩展明显减缓,这也是延长 TBCs 寿命的重要方法。基于此,Liu 等<sup>[59]</sup>提出涂层加入晶须改性来提高其断裂韧性。Ma 等<sup>[60]</sup>使用常压等离子喷涂 APS 技

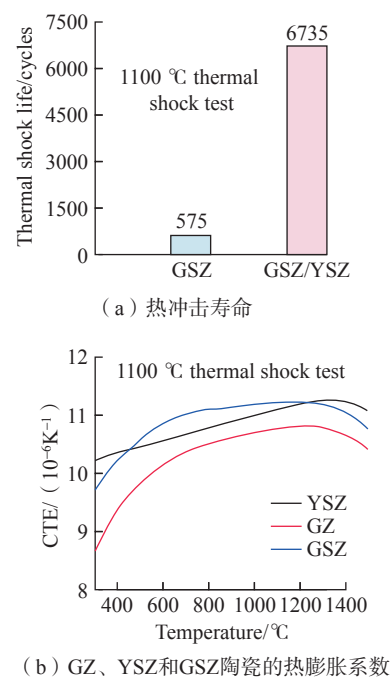


图 17 热冲击寿命和 3 种陶瓷的热膨胀系数<sup>[57]</sup>  
Fig17 Thermal shocklife and thermal expansion coefficient of three ceramics<sup>[57]</sup>

表 3 HE-REZ 的元素组成(原子数分数)<sup>[58]</sup>  
Table 3 Elemental composition of HE-REZ (atomic fraction)<sup>[58]</sup> %

La	Nd	Sm	Eu	Gd	Zr	O
3.96	3.92	3.99	3.24	4.83	21.06	59.27

术制备了 SiC/YSZ 复合涂层。该研究中 SiC 纤维可以显著降低涂层中的残余应力。复合涂层的热导率 (TC) 与典型的 APS-YSZ 热障涂层相比降低了约 50%。与 YSZ 热障涂层相比,复合涂层具有更高的断裂韧性和更好的抗热震性,如表 4 所示<sup>[60]</sup>。由于热应力下裂纹的萌生和扩展是限制 TBCs 热循环寿命的关键因素,为提高热循环寿命, Fang 等<sup>[61]</sup>采用大气等离子喷涂 (APS) 技术在 YSZ 涂层中引入 SiC 纤维,结果表明, SiC<sub>w</sub>/YSZ 涂层的热循环寿命和断裂韧性是常规 TBCs 的 1.6 倍和 1.3 倍,如图 19 和 20 所示。原因是在热循环过程中,纤维增韧分为两个阶段,第一阶段是促使裂纹偏转和终止;第二阶段是纤维脱黏、拉拔、断裂和桥接,如图 21<sup>[62]</sup>和 22<sup>[60]</sup>所示。值得注意的是, SiC 纤维在涂层中可以通过降低晶格中的应力来阻止应力激活的 ZrO<sub>2</sub> 马氏体相变,这一发现也充分证明了 SiC 纤维增韧的可能性。

晶须是高纯度的单晶短纤维,具有较高的机械强度,是理想的陶瓷增韧材料。因此除 SiC 材料之外,其他的晶须/纤维添加到涂层中也会有理想的增韧效果。Wang 等<sup>[63]</sup>采用等离子喷涂技术制备了 YSZ、AlBO<sub>w</sub>/YSZ 和 BN<sub>w</sub>/YSZ 3 种 TBCs。如图 23 所示<sup>[63]</sup>,研究了纤维增韧下涂层在多次 1000 °C / 5 min 的

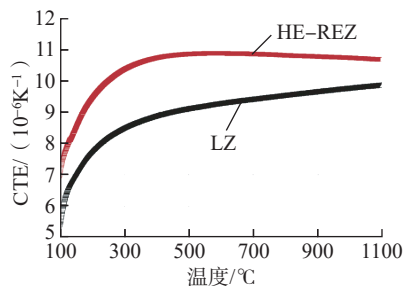


图 18 HE-REZ 和 LZ 陶瓷涂层的热膨胀系数<sup>[58]</sup>  
Fig.18 Coefficient of thermal expansion of the HE-REZ and LZ ceramics<sup>[58]</sup>

表 4 两种涂层试样的断裂韧性值  $K_{IC}^{[60]}$   
Table 4 Fracture toughness values of the two types of coatings specimens  $K_{IC}^{[60]}$  MPa · m<sup>1/2</sup>

涂层	编号					平均值
	A	B	C	D	E	
YSZ 涂层	1.11	1.17	1.11	1.13	1.12	1.13
SiC/YSZ 涂层	1.53	1.74	1.89	1.82	1.37	1.67

热循环后的失效行为。结果表明, AlBO<sub>w</sub>/YSZ 涂层的抗热振性略低于 YSZ 涂层。BN<sub>w</sub>/YSZ 涂层的抗热振性比 YSZ 涂层高 62.2%。因此采用不同纤维/晶须增韧,因其增强相自身性质的不同,且与基体相界面之间匹配关系的改变, TBCs 的各项性能会发生不同的改变。总体来说,加入增强相对 TBCs 进行增韧是提高

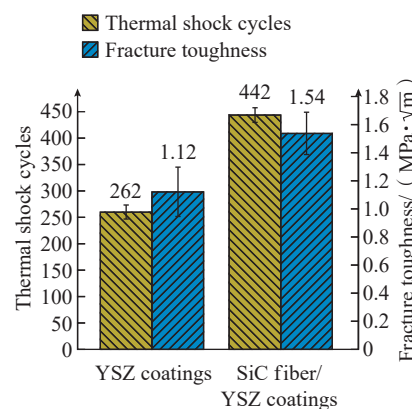


图 19 YSZ 和 SiC 纤维 /YSZ 的热循环寿命和断裂韧性<sup>[61]</sup>

Fig.19 Thermal cycling lifetime and fracture toughness of YSZ and SiC fiber/YSZ coatings<sup>[61]</sup>

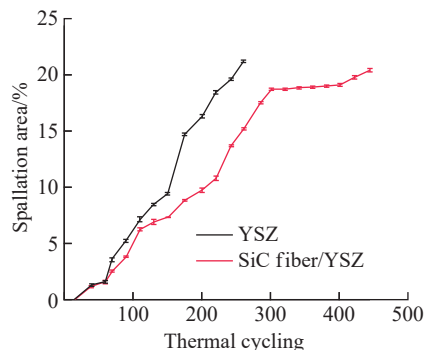


图 20 1000 °C 温度热循环下 YSZ 和 SiC 纤维 /YSZ 涂层的剥落面积<sup>[61]</sup>  
Fig.20 Spallation area of YSZ and SiC fiber/YSZ coatings at temperature of 1000 °C<sup>[61]</sup>

其性能的有效方法,但不同增强相下的增韧机理还需要进一步研究。

加入晶须等增强相后,会进一步

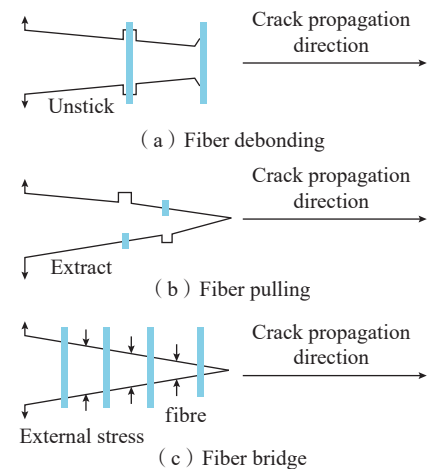
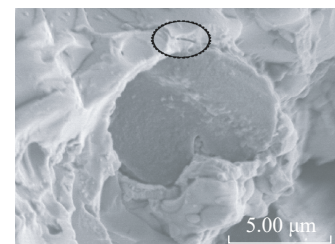
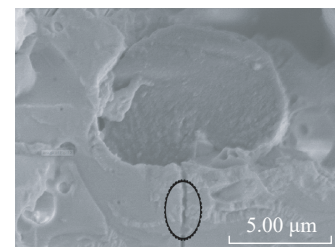


图 21 晶须增韧原理示意图<sup>[62]</sup>  
Fig.21 Schematic diagram of whisker toughening principle<sup>[62]</sup>



(a) 裂纹偏转



(b) 裂纹终止

图 22 SiC 纤维 /YSZ 复合材料热障涂层中的增韧机制<sup>[60]</sup>

Fig.22 Toughening mechanisms of fiber in the SiC fiber/YSZ composite TBCs<sup>[60]</sup>

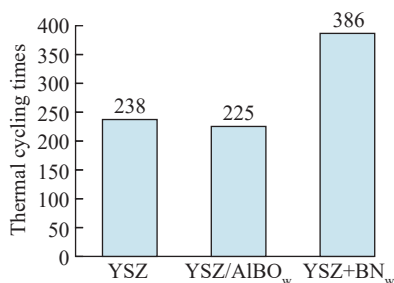


图 23 涂层热循环寿命比较<sup>[63]</sup>

Fig.23 Thermal cycle life comparison of the coatings<sup>[63]</sup>

的对涂层力学性能加以改善,但是增强相本身是否会与腐蚀介质发生反应,或者随着增强相的加入是否会加速涂层腐蚀失效,以上问题都需要系统分析。Yang 等<sup>[64]</sup>表明,加入 SiC 增强相后,涂层的耐蚀性会相对降低,而随着 SiC 含量的不断提高,耐蚀性会进一步降低。Chen 等<sup>[65]</sup>采用不同的 YSZ/LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (LaMA) 复合涂层,在质量分数 50% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+50% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔盐中,对 TBCs 进行了热腐蚀研究。结果表明,复合涂层 TBCs 的抗氧化和抗热腐蚀性性能优于传统 YSZ 涂层 TBCs,尤其是 LaMA 涂层 TBCs。LaMA 的存在可以有效地抑制 YSZ 的失稳,但代价是牺牲 YSZ 自身的部分功能。Ejaz 等<sup>[66]</sup>研制了一种新型热障涂层体系,以抵抗热腐蚀环境。在该涂层体系中,将 5% 的 CaZrO<sub>3</sub> 添加到传统 YSZ 中,以抵抗腐蚀环境,将新型 TBCs 在 50% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 50% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的腐蚀混合物中腐蚀,将上述复合涂层体系与标准 YSZ 体系进行比较。结果表明,添加 CaZrO<sub>3</sub> 的复合体系在高恶劣环境下比传统 YSZ 涂层的寿命更长。因此,在面对腐蚀环境时,不同增强相的加入会对涂层体系产生效果不同的影响,有的会加速涂层腐蚀过程,而有的会进一步提高涂层的耐腐蚀能力。

#### 4 结论

TBCs 有着保护热端部件的重

要作用,可以有效降低热端部件的损伤,提高燃气轮机的性能。研究 TBCs 在热腐蚀、CMAS 腐蚀以及熔盐腐蚀中的组织结构演化,提高耐腐蚀性能及力学性能是延长 TBCs 寿命的关键。本文以 TBCs 为重点,综述了近年来 TBCs 的腐蚀反应机理,讨论了对 TBCs 进行改性后的腐蚀过程特点,将熔盐以及 CMAS 引起的热腐蚀机理以及常见的防护措施进行归纳。TBCs 在使用过程中常常面临着较为复杂的腐蚀,通常是 CMAS 和熔盐混合物耦合作用下的腐蚀。发现 NaVO<sub>3</sub> 的加入使 CMAS 的熔化温度降低了 ~50 °C,并且黏度进一步降低。黏度的降低使 CN 腐蚀介质进入涂层更深位置,虽然对涂层表面损伤相对较少,但是内部损伤更为严重,对涂层破坏程度更大。TBCs 的失效本质是热机械性的,腐蚀物质渗透并硬化了具有韧性的涂层微观结构,导致冷却时的热应力升高。腐蚀过程中的化学反应降低了涂层的热循环耐久性。涂层中不同成分的变化会使腐蚀过程产生一系列变化,突出说明了对不同成分涂层腐蚀行为进行适当评估的重要性。

综合证据表明,目前工业应用的 TBCs 体系难以很好地解决腐蚀物质引起的失效,并同时满足所有其他性能和耐久性。熔盐等腐蚀介质通过柱状间隙渗透,复合 TBCs 表现出比分层 TBCs 较低的热腐蚀损伤,分层 TBCs 存在相当大的剥落。由锆酸钪和 YSZ 组成的复合涂层被认为具有更好的抗断裂性,涂层损伤程度较低。然而复合结构中含有 YSZ,导致锆酸钪在高温下使用能力有限。未来工作的重点将是寻找其他方法来阻止腐蚀性盐渗入 TBCs 结构。基于 YSZ 的涂层具有足够的韧性,但无法有效地限制腐蚀介质的侵入。加入晶须等增强相后,会进一步对涂层力学性能加以改善,但是增强

相本身会与腐蚀介质发生反应,加入 SiC 增强相后,涂层的耐蚀性会相对降低,而随着 SiC 含量的不断提高,耐蚀性会进一步降低。稀土硅酸盐涂层在某些硅酸盐沉积物的反应下性能衰减较快,不利于长期耐久性。面对未来涡轮发动机提出较高的部件表面温度,最有希望的发展方向是设计多相系统,以平衡各种性能的设计要求。可以将高活性的第二相作为隔离层或作为两相混合物掺入 YSZ 基涂层中,或者对锆酸盐的微观结构进行调整以提高循环耐久性。

#### 参考文献

- [1] ZHANG X F, DENG Z Q, LI H, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings for advanced gas-turbine engines[J]. *npj Materials Degradation*, 2020, 4: 31.
- [2] YANG X, ZHANG J A, LU Z, et al. Removal and repair techniques for thermal barrier coatings: A review[J]. *Transactions of the IMF*, 2020, 98(3): 121-128.
- [3] WANG K, PENG H, GUO H B, et al. Effect of sintering on thermal conductivity and thermal barrier effects of thermal barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2012, 25(5): 811-816.
- [4] THAKARE J G, PANDEY C, MAHAPATRA M M, et al. Thermal barrier coatings—A state of the art review[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27(7): 1947-1968.
- [5] GELL M, WANG J W, KUMAR R, et al. Higher temperature thermal barrier coatings with the combined use of yttrium aluminum garnet and the solution precursor plasma spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(4): 543-555.
- [6] SOHN Y H, KIM J H, JORDAN E H, et al. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146: 70-78.
- [7] CHEN H F, ZHANG C, XUAN J H, et al. Effect of TGO evolution and element diffusion on the life span of YSZ/Pt-Al and YSZ/NiCrAlY coatings at high temperature[J].

- Ceramics International, 2020, 46(1): 813–823.
- [8] ZHANG W X, SUN Y L, WANG T J. Effect of spinel growth on the delamination of thermal barrier coatings[J]. Key Engineering Materials, 2011, 462–463: 389–394.
- [9] FRY A T, PATEL M, GORMAN D, et al. The effect of cracking of thermally grown oxide layers in thermal barrier coatings examined using FIB tomography and inverse modelling[J]. Oxidation of Metals, 2021, 96(1–2): 157–168.
- [10] LAI X, YIN H Q, LI P, et al. The corrosion behavior of 304 stainless steel in  $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-NaF}$  molten salt and vapor[J]. RSC Advances, 2022, 12(12): 7157–7163.
- [11] ROSE A, GOMEZ CHAVEZ J J, MECHNICH P, et al. Novel magnetron sputtered yttrium-silicon-iron oxide as CMAS resistant top coat material for environmental barrier coatings[J]. Corrosion Science, 2023, 215: 111053.
- [12] LV B W, JIN X C, CAO J, et al. Advances in numerical modeling of environmental barrier coating systems for gas turbines[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(9): 3363–3379.
- [13] 丰雷, 丁星星, 宋凯强, 等. 冷喷涂  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  复合涂层在海洋大气环境下的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 87–93.
- FENG Lei, DING Xingxing, SONG Kaiqiang, et al. Corrosion behavior of cold sprayed  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  coating in marine atmosphere environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 87–93.
- [14] BETTIS E S, COTTRELL W B, MANN E R, et al. The aircraft reactor experiment—Operation[J]. Nuclear Science and Engineering, 1957, 2(6): 841–853.
- [15] DE LA ROCHE J, ALVARADO-OROZCO J M, TORO A. Hot corrosion mechanism of yttria-stabilized zirconia powder in the presence of molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{+V}_2\text{O}_5$  salts[J]. Rare Metals, 2021, 40(5): 1307–1316.
- [16] VABEN R, TRAEGER F, STÖVER D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 351–361.
- [17] SONG D, SONG T, PAIK U, et al. Hot corrosion behavior in thermal barrier coatings with heterogeneous splat boundary[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108225.
- [18] KARAOGLANLI A C, ALTUNCU E, OZDEMIR I, et al. Structure and durability evaluation of YSZ+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite TBCs with APS and HVOF bond Coats under thermal cycling conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: S369–S373.
- [19] KEYVANI A, SAREMI M, SOHI M H. Oxidation resistance of YSZ–alumina composites compared to normal YSZ TBC coatings at 1100 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(33): 8370–8377.
- [20] KARABAŞ M, BAL E, TAPTIK Y. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed alumina+YSZ particle composite coating[J]. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, 53(5): 859–863.
- [21] YI P, MOSTAGHIMI J, PERSHIN L, et al. Effects of laser surface remelting on the molten salt corrosion resistance of yttria-stabilized zirconia coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 22645–22655.
- [22] TSAI P C, HSU C S. High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(1): 29–34.
- [23] FAN Z J, SUN X M, ZHUO X S, et al. Femtosecond laser polishing yttria-stabilized zirconia coatings for improving molten salts corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2021, 184: 109367.
- [24] 陈卓, 金国, 崔秀芳, 等. 耐海洋环境腐蚀热障涂层材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(13): 45–58.
- CHEN Zhuo, JIN Guo, CUI Xiufang, et al. Research progress on marine adaptability of ceramic based materials for thermal barrier coating of marine gas turbine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(13): 45–58.
- [25] KRAUSE A R, GARCES H F, 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.
- [26] ZHU W, LI Z Y, YANG L, et al. Real-time detection of CMAS corrosion failure in APS thermal barrier coatings under thermal shock[J]. Experimental Mechanics, 2020, 60(6): 775–785.
- [27] SHAN X, LUO L R, CHEN W F, et al. Pore filling behavior of YSZ under CMAS attack: Implications for designing corrosion-resistant thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(12): 5756–5770.
- [28] LIU T, YAO S W, WANG L S, et al. Plasma-sprayed thermal barrier coatings with enhanced splat bonding for CMAS and corrosion protection[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(1): 213–221.
- [29] LOKACHARI S, SONG W J, FUKUMOTO M, et al. Novel thermal barrier coatings with hexagonal boron nitride additives resistant to molten volcanic ash wetting[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108587.
- [30] GUO L, XIN H, HU C W. Comparison of  $\text{NaVO}_3\text{+CMAS}$  mixture and CMAS corrosion to thermal barrier coatings[J]. Corrosion Science, 2020, 177: 108968.
- [31] CLARKE D S. Communicative intent and conventionality[M]. Berlin: Springer, 2003: 67–93.
- [32] CAO X Q, VASSEN R, STOEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1–10.
- [33] VAKILIFARD H, GHASEMI R, RAHIMIPOUR M. Hot corrosion behaviour of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings in the presence of  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{+V}_2\text{O}_5$  molten salt[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 238–246.
- [34] GUO H B, VABEN R, STÖVER D. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(3): 353–363.
- [35] CERNUSCHI F, GOLOSNOY I O, BISON P, et al. Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by IR gas porosimetry and sintering forecasts[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 248–262.
- [36] AHRENS M, VABEN R, STÖVER D, et al. Sintering and creep processes in plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2004, 13(3): 432–442.
- [37] MARPLE B R, VOYER J, THIBODEAU M, et al. Hot corrosion of lanthanum zirconate and partially stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2006, 128(1):

144–152.

[38] JONNALAGADDA K P, MAHADE S, CURRY N, et al. Hot corrosion mechanism in multi-layer suspension plasma sprayed  $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$  thermal barrier coatings in the presence of  $V_2O_5+Na_2SO_4$ [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(1): 140–149.

[39] HABIBI H, GUO S M. Evolution of hot corrosion behavior of  $YSZ-Ta_2O_5$  composites with different  $YSZ/Ta_2O_5$  ratios[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(3): 542–550.

[40] MAHADE S, JONNALAGADDA K P, CURRY N, et al. Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 328: 361–370.

[41] MA J, JIANG S M, GONG J, et al. Hot corrosion properties of composite coatings in the presence of NaCl at 700 and 900 °C [J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 29–36.

[42] CHENG B, YANG G J, ZHANG Q, et al. Gradient thermal cyclic behaviour of  $La_2Zr_2O_7/YSZ$  DCL–TBCs with equivalent thermal insulation performance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 1888–1896.

[43] KIM K, KIM W. Effect of heat treatment on microstructure and thermal conductivity of thermal barrier coating[J]. *Materials*, 2021, 14(24): 7801.

[44] DONG T S, WANG R, DI Y L, et al. Mechanism of high temperature oxidation resistance improvement of double-layer thermal barrier coatings (TBCs) by La[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 9126–9135.

[45] MA W, DONG H Y, GUO H B, et al. Thermal cycling behavior of  $La_2Ce_2O_7/8YSZ$  double-ceramic-layer thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(21–22): 3366–3370.

[46] ZHOU F F, WANG Y, LIU M, et al. Bonding strength and thermal conductivity of novel nanostructured  $La_2(Zr_{0.75}Ce_{0.25})_2O_7/8YSZ$  coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 460–465.

[47] BATISTA C, PORTINHA A, RIBEIRO R M, et al. Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surface and*

*Coatings Technology*, 2006, 200(9): 2929–2937.

[48] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(2): 576–583.

[49] DREXLER J M, GLEDHILL A D, SHINODA K, et al. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(21): 2419–2424.

[50] WANG C M, GUO L, ZHANG Y, et al. Enhanced thermal expansion and fracture toughness of  $Sc_2O_3$ -doped  $Gd_2Zr_2O_7$  ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10730–10735.

[51] LI B W, SUN J Y, GUO L. CMAS corrosion behavior of Sc doped  $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$  thermal barrier coatings and their corrosion resistance mechanisms[J]. *Corrosion Science*, 2021, 193: 109899.

[52] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1338–1344.

[53] KARABAŞ M. Production and characterization of Nd and Dy doped lanthanum zirconate-based thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 394: 125864.

[54] WANG Y F, YANG F, XIAO P. Role and determining factor of substitutional defects on thermal conductivity: A study of  $La_2(Zr_{1-x}B_x)_2O_7$  (B=Hf, Ce,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) pyrochlore solid solutions[J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 106–115.

[55] LUO X W, LUO L R, ZHAO X F, et al. Single-phase rare-earth high-entropy zirconates with superior thermal and mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(5): 2391–2399.

[56] SHEN Z Y, LIU Z, MU R D, et al.  $LaGdZrO/YSZ$  thermal barrier coatings by EB–PVD: Microstructure, thermal properties and failure mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2021, 5: 100073.

[57] LIU Z, SHEN Z Y, LIU G X, et al. Sm-doped  $Gd_2Zr_2O_7$  thermal barrier coatings: Thermal expansion coefficient, structure and failure[J]. *Vacuum*, 2021, 190: 110314.

[58] ZHOU L, LI F, LIU J X, et al. High-

entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: A case study on  $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$  prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5731–5739.

[59] LIU M J, ZHANG K J, ZHANG Q, et al. Thermodynamic conditions for cluster formation in supersaturated boundary layer during plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 950–959.

[60] MA R B, CHENG X D, YE W P. SiC fiber and yttria-stabilized zirconia composite thick thermal barrier coatings fabricated by plasma spray[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 407–412.

[61] FANG Y C, CUI X F, JIN G, et al. Influence of SiC fiber on thermal cycling lifetime of SiC fibers/YSZ thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(15): 18285–18293.

[62] CHEN Y H, ZHANG R L, ZHANG G S, et al. Toughening mechanism of thermal barrier coatings[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2021, 42(5): 1–16.

[63] WANG C L, TIAN H L, GUO M Q, et al. Microstructure and thermal shock resistance of  $AlBO_w$ - and  $BN_w$ -whisker-modified thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16372–16379.

[64] YANG G R, SONG W M, SUN X M, et al. The corrosion behavior of Ni–P/SiC composite coating[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 291–294: 215–218.

[65] CHEN X L, ZHAO Y, GU L J, et al. Hot corrosion behaviour of plasma sprayed  $YSZ/LaMgAl_{11}O_{19}$  composite coatings in molten sulfate-vanadate salt[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2335–2343.

[66] EJAZ N, ALI L, AHMED F, et al. Hot corrosion behavior of YSZ and  $CaZrO_3/YSZ$  composite thermal barrier coatings in contact with  $50V_2O_5+50Na_2SO_4$  salts[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(5): 913–928.

通讯作者: 张晓东, 副教授, 博士研究生导师, 博士, 主要研究方向为面向极端服役环境的纳米结构陶瓷涂层材料与技术。

## Research Progress on Corrosion of Zirconium Based Ceramic Thermal Barrier Coatings

HAN Xu<sup>1</sup>, GENG Hongbin<sup>1</sup>, WANG You<sup>1</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, ZHANG Xiaodong<sup>1</sup>

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China;

2. Binzhou Lüfeng Thermoelectric Co., Ltd., Binzhou 251905, China)

**[ABSTRACT]** In recent years, with the rapid development of aviation and marine industry, engine blades with the advantages of high temperature resistance, long life and corrosion resistance have become important parts of the development of a new generation of aero engines and turbine engines. Thermal barrier coating (TBCs) is a commonly used thermal protection technology to provide thermal insulation for the metal substrate of the engine blade part, protecting it from hot gases and corrosive media. But on the other hand, the higher operating temperature of the engine makes the blades and their surface TBCs suffer from serious environmental sediment corrosion, resulting in premature failure, and the corrosion types mainly include thermal corrosion, CMAS corrosion, molten salt corrosion, etc. Corrosion has become a problem that limits the operating temperature and service life of TBCs, and anti-corrosion protection is the focus of research in the field of TBCs. In this paper, the main characteristics of TBCs dominated by Yttria-stabilized zirconia (YSZ) are briefly described, and then the reaction mechanism of different corrosion of TBCs is briefly described, focusing on the influence relationship between coating microstructure design, gradient coating design, coating component modification and doping modification and coating corrosion, and the characteristics between TBCs modification method and coating corrosion are expounded. Several methods for future coating improvement and protection are proposed, and finally the application of TBCs in ultra-high temperature environment and the development direction of corrosion protection are prospected.

**Keywords:** Thermal barrier coating (TBCs); Yttria-stabilized zirconia (YSZ); Corrosion failure; Thermally grown oxide (TGO); Modification (责编 晓月)

(上接第 71 页)

## Study on Microstructure and Properties of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> Coating Prepared by Plasma Spraying and Laser Remelting

ZHAO Yuantao<sup>1,2</sup>, PAN Zhengyang<sup>1</sup>, LIU Minghui<sup>3</sup>, ZHANG Shitao<sup>1</sup>, LIU Shenqiang<sup>1</sup>,

ZHAO Dongdong<sup>1</sup>, LI Wenge<sup>1</sup>, LIU Yanbo<sup>2</sup>

(1. Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Nanotechnology Promotion Center, Shanghai 200237, China;

3. Shanghai Songjiang District Landscaping and City Appearance Administrative Bureau, Shanghai 201699, China)

**[ABSTRACT]** Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> based cermet coating was prepared on the surface of Q235 low carbon steel by atmospheric plasma spraying, and laser remelting was carried out at 300 W and 500 W power. The results show that the laser remelting method can significantly reduce the defects of the coating, make the microstructure more dense, and the weak mechanical bonding at the interface is transformed into a good metallurgical bonding. With the increase of laser power, the bonding strength and corrosion resistance of the coating are improved, the maximum bonding strength is 38.08 MPa, and the minimum corrosion current is 0.033  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; But the hardness and wear resistance are reduced, the minimum hardness is 1781HV<sub>0.2</sub>, and the maximum volume friction rate is  $6.25 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . The hardness, bonding strength, wear resistance and corrosion resistance of the above plasma sprayed and two kinds of laser remelted Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> based cermet coatings were significantly higher than those of Q235 low carbon steel substrate.

**Keywords:** Laser remelting; Plasma spraying; Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> coating; Bond strength; Decay resistance (责编 晓月)