

# CMAS 对 YSZ 涂层腐蚀引起的结构变化及其相变分布

樊文琪<sup>1</sup>, 宋雪梅<sup>2</sup>, 黄怡玲<sup>2</sup>, 常程康<sup>1</sup>

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机材料分析测试中心, 上海 200050)

**摘要:** 为了研究高温环境中钙镁铝硅酸盐(CMAS)对氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)涂层的影响, 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、能量色散X射线光谱仪(EDS)和电子背散射衍射(EBSD)等手段对涂层腐蚀前后的微观结构和相变进行了分析测试。研究表明: 高温环境中 CMAS 腐蚀 YSZ 涂层从顶部到底部呈现层裂、致密、较致密以及层状结构的特征。在 YSZ 涂层的顶部发生了熔融/再结晶现象, 导致涂层的  $t\text{-ZrO}_2$  相转变为  $m\text{-ZrO}_2$  相, 从顶部至底部相变程度依次减弱。研究还发现, 由于熔融的 CMAS 更易沿着涂层的晶界进行渗透和侵蚀, CMAS 诱导相变主要发生在晶界处。

**关键词:** CMAS; YSZ; 层裂; 致密; 熔融/再结晶; 相变

中图分类号: TG174 文献标志码: A

## Structure Change and Phase Transition Distribution of YSZ Coating Caused by CMAS Corrosion

FAN Wenqi<sup>1</sup>, SONG Xuemei<sup>2</sup>, HUANG Yiling<sup>2</sup>, CHANG Chengkang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Inorganic Materials Analysis and Testing Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** To study the microstructure changes and phase transitions of different depth areas in the YSZ coating caused by corrosion of the calcium magnesium aluminum silicate (CMAS) at high temperature, scanning electron microscope (SEM) and an X-ray diffractometer (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electron backscatter diffraction (EBSD) were used to characterize and analyze the YSZ coating before and after corrosion. The results show that YSZ coating after high-temperature CMAS corrosion exhibits spalling, dense, light dense and obvious layered structure from top to bottom. The melting/recrystallization phenomenon occurs on the top of the YSZ coating, which causes a phase transition from initial  $t\text{-ZrO}_2$  particles to  $m\text{-ZrO}_2$  particles and the degree of the phase transition decreasing from top to bottom. It is also found that the CMAS-induced phase transition mainly occurs at the grain boundaries since the molten CMAS is easier to penetrate and erode along the grain boundaries of the coating.

**Key words:** CMAS; YSZ; spallation; dense; melting/recrystallization; phase transition

燃气轮机涡轮叶片通过涂覆热障涂层(TBCs), 不仅可以降低基板表面的温度<sup>[1]</sup>, 而且可以保护基

体免受氧化和腐蚀, 从而延长燃气轮机的使用寿命<sup>[2]</sup>。常用的 TBCs 主要由 7wt%的氧化钇部分稳定

收稿日期: 2021-01-08; 收到修改稿日期: 2021-02-01; 网络出版日期: 2021-03-15

基金项目: 上海市无机非金属材料分析测试专业技术服务平台(19DZ2290700)  
Shanghai Technical Platform for Testing on Inorganic Materials (19DZ2290700)

作者简介: 樊文琪(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1900706242@qq.com

FAN Wenqi(1992-), male, Master candidate. E-mail: 1900706242@qq.com

通信作者: 常程康, 教授. E-mail: ckchang@sit.edu.cn

CHANG Chengkang, professor. E-mail: ckchang@sit.edu.cn

氧化锆(YSZ)组成<sup>[3]</sup>。大气环境沉积物钙镁铝硅酸盐(CMAS)对涂层的高温侵蚀<sup>[4]</sup>以及 YSZ 陶瓷层的相转变<sup>[5]</sup>是导致热障涂层劣化和失效的主要原因。在服役过程中,当发动机运行温度高于 CMAS 的熔点(1200 °C 以上)时,沉积在陶瓷涂层表面的 CMAS 由固态转变为液态,熔融的 CMAS 会沿着涂层的孔隙、微裂纹和晶界渗入到涂层内部并沉积,导致涂层的应变容限降低。在热循环过程中,CMAS 和 TBCs 之间由于热膨胀不匹配会在涂层内部产生较大的应力,这种应力不断积累会诱发裂纹,裂纹扩展最终导致 TBCs 失效<sup>[6-10]</sup>。

Zheng 等<sup>[11]</sup>研究了高温下 YSZ 涂层在 CMAS 熔盐侵蚀下的降解机理,研究表明温度高于 1240 °C 时,CMAS 中 Ca、Mg、Al、Si 原子的扩散系数大于 YSZ(111)中 Y、Zr 原子的扩散系数,并发生  $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Y}$  和  $\text{Si} \leftrightarrow \text{Y}$  的扩散过程,导致形成夹层结构并耗尽 YSZ 中钇元素,使氧化锆从四方相向单斜相转变。Pujol 等<sup>[12]</sup>研究了 CMAS 对电子束物理气相沉积(EB-PVD)和溶胶-凝胶涂层的影响,结果表明 CMAS 可以使陶瓷层快速致密化,降低涂层的应变容限。此外,YSZ 和 CMAS 之间还存在熔融/再结晶机制,导致初始的氧化钇稳定的四方氧化锆相转变为单斜氧化锆球状颗粒。Wu 等<sup>[13]</sup>研究了 CMAS 沉积条件下等离子喷涂 YSZ 涂层的微观结构和热物理力学性能,探讨了 CMAS 诱导 TBCs 降解的机理,结果表明在 CMAS 与 YSZ 涂层的界面处,YSZ 涂层部分溶解在 CMAS 中,导致四方相向单斜相转变,但有关厚涂层结构变化的相关研究未见报道。

本研究以喷涂态 YSZ 厚涂层为研究对象,研究 YSZ 涂层在 1300 °C 的高温环境被 CMAS 腐蚀 4 h 后涂层不同深度区域的微观结构变化,并分析探讨各区域微观组织变化的根源。

## 1 实验方法

采用大气等离子体喷涂(APS)技术(Sulzer Metco 公司,瑞士)制备了 YSZ 陶瓷涂层,厚度为 2000  $\mu\text{m}$ 。喷涂过程中设置的电流为 600 A,选用的等离子体产生气体为氩气(38 L/min)和氢气(8 L/min),送粉载气为氩气,送粉速率为 28 g/min,喷涂距离为 120 mm。

实验设计的 CMAS 粉末的化学组成为  $22\text{CaO}-19\text{MgO}-14\text{AlO}_{1.5}-45\text{SiO}_2$ (摩尔分数,这是根据飞机数百次飞行后测定发动机叶片上沉积的 CMAS 玻璃的成分确定的<sup>[13]</sup>)。为了得到较细的 CMAS 粉体,合成后的 CMAS 粉末经过了机械球磨、高温烧结、研磨成粉和 500 目(29.96  $\mu\text{m}$ )筛网过滤。

采用精度为  $\pm 0.1 \text{ mg}$  的分析天平(XS204, Mettler Toledo, 瑞士)称取 5 mg CMAS 粉末,涂敷在 5 mm $\times$ 5 mm 的实验样品方块上,并用滴管滴加适量酒精,使 CMAS 粉末溶敷并粘结均匀,再放置在陶瓷片上,在 1300 °C 的马弗炉中保温 4 h,加热和冷却速度均为 6 °C/min,制备高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层。然后分别对喷涂态和 CMAS 腐蚀态样品进行环氧树脂的镶嵌、打磨抛光、切块以及精抛光。

采用 X 射线衍射仪(XRD, RAX-10, Rigaku, 日本)、场发射扫描电子显微镜(SEM, Magellan400, FEI, 美国)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS, XMax<sup>N</sup>, Oxford Instrument, 英国)和电子背散射衍射分析仪(EBSD, INCA SERIES, Oxford Instrument, 英国)对喷涂态和高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 样品进行分析表征,观察样品在 CMAS 腐蚀前后的微观结构变化、物相组成和相分布。

## 2 结果与讨论

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios, Panalytical, 荷兰)分析测得的 CMAS 粉末的元素组成如表 1 所示,制备的粉体摩尔分数与实验设计的  $\text{Ca}_{22}\text{Mg}_{19}\text{Al}_{14}\text{Si}_{45}$  粉体的摩尔分数基本一致。采用 X 射线衍射仪分析了 CMAS 的晶相组成(图 1(a)),可知 CMAS 粉体由非晶相组成。采用激光衍射粒度分析仪(PSDA, Mastersizer 3000, Malvern, 英国)对 CMAS 粉末的粒度分布进行了测定(图 1(b)),可以看出 CMAS 粉末具有从 0.314  $\mu\text{m}$  到 2.750  $\mu\text{m}$  的连续粒度分布,其  $d_{50}$ (平均粒度)约为 1.45  $\mu\text{m}$ 。采用热重-差热分析仪(TG-DTA, STA449C, Netzsch, 德国)分析了 CMAS 粉末的热性能(图 1(c)),差示扫描量热曲线在 23~1300 °C 之间出现两种主要的吸热效应。在 700~900 °C 的 S 型曲线上存在一个明显的吸热区间,其中玻璃化转变温度约为 766.1 °C;在 1139.5~1242.4 °C 之间的宽吸热峰,表明 CMAS 在温度高于 1139.5 °C 后迅速熔化。综合以上分析结果可认定该 CMAS 粉末元素比例与实验设计的摩尔分数基本一致,在制备过程中 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 四种氧化物之间没有生成新相,适合用于 APS-YSZ 涂层腐蚀实验。

图 2 为喷涂态 YSZ 涂层的形貌照片。图 2(a)显

表 1  $\text{Ca}_{22}\text{Mg}_{19}\text{Al}_{14}\text{Si}_{45}$  粉体的 XRF 化学元素组成  
Table 1 XRF chemical element molar percent composition of  $\text{Ca}_{22}\text{Mg}_{19}\text{Al}_{14}\text{Si}_{45}$  powder/%

XRF	CaO	MgO	AlO <sub>1.5</sub>	SiO <sub>2</sub>
CMAS	23	14.02	13.1	49.8

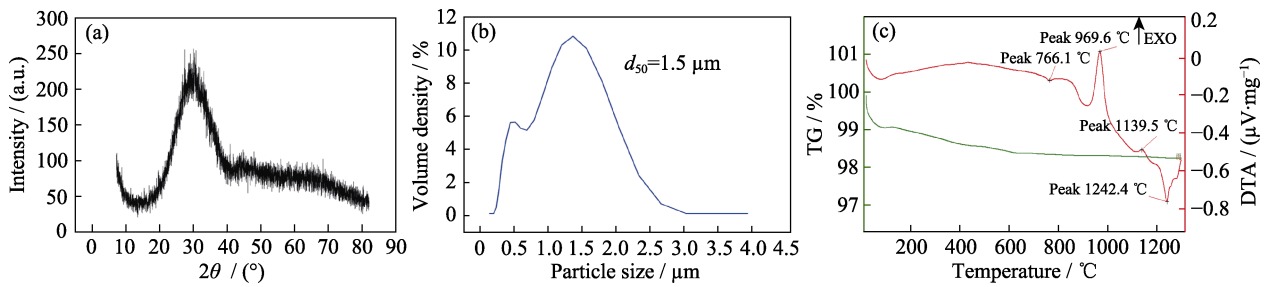


图 1 CMAS 粉末的(a)X 射线衍射图谱、(b)粒度分布和(c)TG-DSC 曲线

Fig. 1 (a) XRD pattern, (b) particle size distribution and (c) differential scanning calorimetry (TG-DSC) graph of CMAS powder

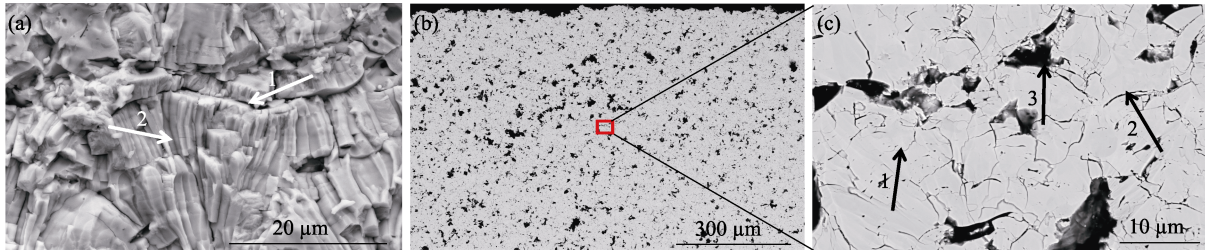


图 2 喷涂态 YSZ 涂层的(a)自然断面的二次电子形貌、(b)抛光横截面的背散射形貌、和(c)(b)图中红色框区域的放大背散射图像

Fig. 2 (a) Secondary electron morphology of the natural section, (b) backscattered morphology of the polished cross section, and (c) enlarged backscattered image of red frame area in (b) of the sprayed YSZ coating

示了喷涂态 YSZ 涂层具有典型的层状结构, 如箭头 1、2 所示, APS-YSZ 涂层层间间隙和柱状晶明显; 由图 2(b)所示的涂层抛光截面 SEM 照片可以看出, 喷涂态 YSZ 涂层中分布了较多孔洞; 对图 2(b)中的红色框区域进行放大分析, 如图 2(c)所示, 发现 YSZ 涂层中分布着较多微裂纹(箭头 1 所示), 层间间隙明显(箭头 2 所示), 孔洞较大(箭头 3 所示)。

图 3 为喷涂态和高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 喷涂态 YSZ 涂层由四方氧化锆相( $t\text{-ZrO}_2$ )组成, 经 CMAS 高温腐蚀 4 h 后, 出现了单斜氧化锆相( $m\text{-ZrO}_2$ ), 表明 CMAS 诱导 YSZ 涂层发生了  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  的相转变<sup>[14]</sup>。图 4(a)为大气等离子喷涂的 YSZ 涂层在 1300 °C 下与 CMAS 作用 4 h 后的截面背散射形貌图像, 可以看出涂层顶部出现了明显的层裂现象, CMAS 导致 YSZ 涂层层裂的厚度约为 131.6  $\mu\text{m}$ , CMAS 对 YSZ 涂层的侵蚀深度约为 1.047 mm。通过对图 4(a)分析发现, 腐蚀后的涂层截面出现了 4 个不同的区域, 即腐蚀最为严重的区域 A、致密区域 B、较致密区 C 和多孔区 D。进一步对 YSZ 涂层 A、B、C、D 四个区域进行详细的分析表征, 并通过场发射扫描电镜配备的能谱仪分别对图 4(a)中选取区域进行 X 射线能谱面分析, 由图 4(b)(1 区)发现, 涂层层裂处被 CMAS 填充, YSZ 涂层被腐蚀成大小不同的砂状

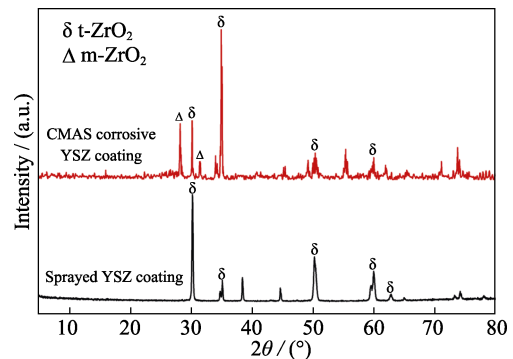


图 3 喷涂态和高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of sprayed and high-temperature CMAS corrosive YSZ coating

晶粒, 晶粒周围被 CMAS 包覆; 图 4(c)(2 区)和(d)(3 区)显示, YSZ 涂层的孔洞和微裂纹处被 CMAS 填充, 说明熔融的 CMAS 通过涂层的孔洞和微裂纹对 YSZ 涂层进行了渗透和侵蚀; 图 4(e)(4 区)显示只检测到 Al 元素, 说明熔融的 CMAS 并未侵蚀到 YSZ 涂层底部, Al 是由于 YSZ 涂层从铝板剥离时粘附的铝在高温下扩散到涂层内所致。

为了研究 1300 °C 下 CMAS 腐蚀 YSZ 涂层 4 h 后不同深度区域的结构变化, 对高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层断面的 A、B、C、D 区域进行了 SEM 分析。图 5(a)显示高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层的 A 区域无 YSZ 涂层最初的层状结构, 而是形成了大小

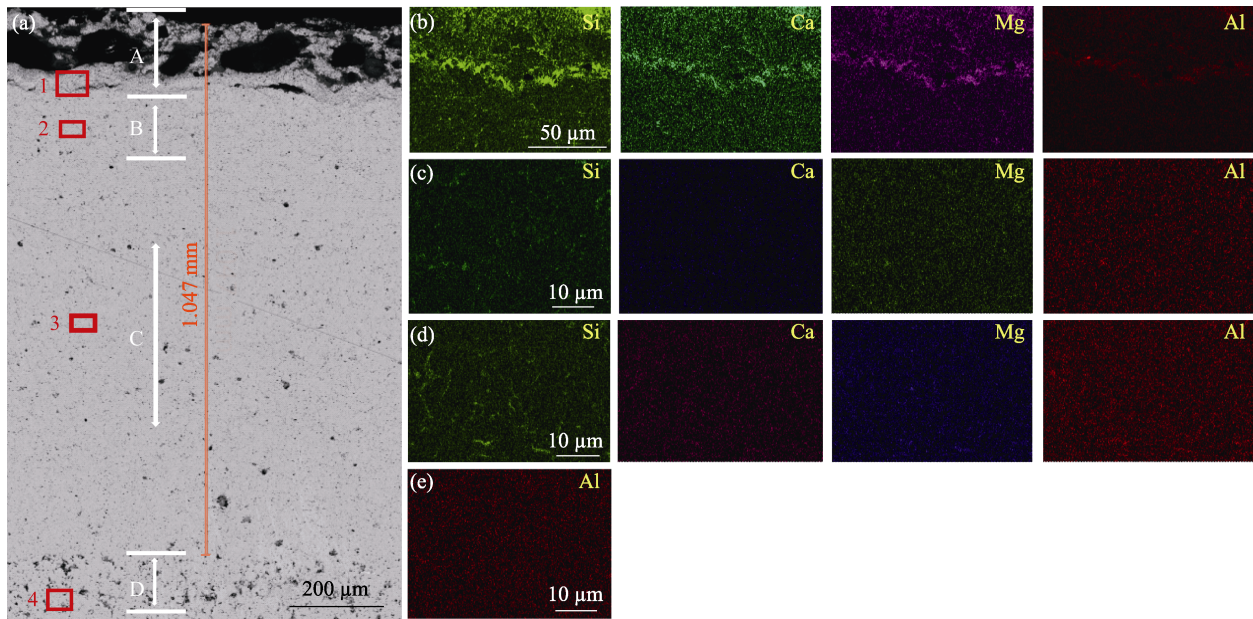


图 4 (a)CMAS 腐蚀 YSZ 涂层 4 h 后的截面背散射照片; (b~e)图(a)方区域(1~4)的 EDS 元素分布图  
Fig. 4 (a) Cross-sectional backscatter SEM image of YSZ coating after 4 h corrosion by high-temperature CMAS;  
(b-e) EDS element mappings of frame (1-4), respectively

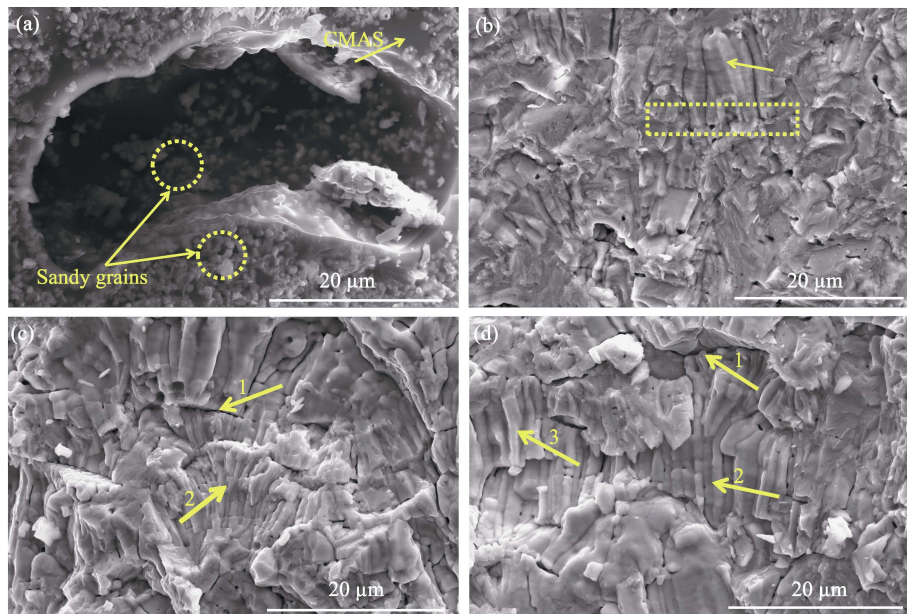


图 5 高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层断面的 A、B、C、D 四种不同深度区域的二次电子照片  
Fig. 5 Secondary electron images of cross-sections of the four different depth regions A, B, C,  
and D in the high-temperature CMAS corroded YSZ coating

不同的砂状晶粒,且砂状晶粒镶嵌在 CMAS 玻璃中,这种形貌特征与 YSZ 和熔融 CMAS 相互作用时发生的熔融/再结晶过程有关<sup>[12]</sup>;图 5(b)显示 B 区域也无典型的层状结构,如图中虚线框所示,虽然可以看到 YSZ 涂层层间间隙的痕迹,但该区域腐蚀后的 YSZ 涂层的层与层之间已完全融合,涂层中的柱状晶也相互融合在一起(黄色箭头所指),说明 CMAS 的渗入会使涂层变得致密,这是由于 YSZ 优异的润

湿性能和低粘度<sup>[15]</sup>易被 CMAS 填充所致;图 5(c)显示 C 区域中虽然可见层间间隙(箭头 1 所指),但片层中的柱状晶依旧相互融合;图 5(d)显示 D 区域中涂层的层状结构(箭头 1 所指)和片层中的柱状晶(箭头 2、3 所指)较为明显,说明 CMAS 对 YSZ 涂层的侵蚀会随着侵蚀深度的加深而减弱。

图 6 为高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层各区域截面的 SEM 照片。图 6(a)为高温 CMAS 腐蚀态 YSZ

涂层的横截面局部背散射形貌, 由图发现 CMAS 对 YSZ 涂层顶层区域破坏严重, 出现了如黄色虚线所示的层间裂纹, 这种层间裂纹的产生是由于 CMAS 熔体对氧化物陶瓷表面具有很强的润湿性, 易通过毛细作用渗透到 YSZ 涂层的孔隙中, 使得孔隙填充层的导热系数和刚度增大, 导致 YSZ 涂层失去弹性, 且熔融的 CMAS 与 YSZ 在冷却中存在热膨胀失配会产生高的热应力导致的<sup>[16-18]</sup>; 同时 CMAS 导致 YSZ 涂层发生  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  相变会伴随 3% 至 5% 的体积变化<sup>[19]</sup>, 这种较大的体积膨胀也会产生高应力, 诱发 YSZ 涂层产生裂纹<sup>[20]</sup>; 此外, 高温 CMAS 腐蚀 YSZ 涂层顶层的严重腐蚀区域和 CMAS 渗入导致的致密区域的结构存在较大差异, 意味着两个区域的热性能不同, 这也将导致涂层两个区域的热膨胀失配, 并在涂层中积累相当大的内应力<sup>[21]</sup>。上述三种应力的综合作用最终导致 YSZ 涂层发生分层开裂。图 6(b) 为(a)中方框 1 区域的放大图像, 该区域涂层由嵌入 CMAS 玻璃的氧化锆砂状颗粒构成, 反映出在相互作用期间发生的熔融/再结晶过程<sup>[12]</sup>。图 5(a) 和图 6(b) 显示了球形氧化锆颗粒从 CMAS 熔体中的熔融/再结晶现象<sup>[19]</sup>。图 6(c) 为图 6(b) 中黄色虚线框区域的二次电子放大图像, 显示了砂状晶粒的不规则表面形貌。对图 6(b~c) 中的 1~8 点进行 EDS 分析, 结果如表 2 所示。表 2 的结果表明, 1~5 处中 Y 在 CMAS 中溶解的量大于 Zr, 说明

Y 在 CMAS 中溶解的比例极限远大于 Zr; 6~8 处中 Y/Zr 的值小于喷涂态 YSZ 涂层中的相应值(0.1), 说明熔融/再结晶后的  $\text{ZrO}_2$  晶粒贫钇。由此可以看出 YSZ 涂层与 CMAS 相互作用的顶层区域出现这种熔融/再结晶是由于在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  的高温条件下, 涂敷在 YSZ 表面的 CMAS 熔融后通过 YSZ 涂层的孔隙、微裂纹以及层间间隙渗入到涂层内部并不断累积<sup>[19]</sup>, 导致与硅酸盐直接接触的 YSZ 颗粒溶解在熔融的 CMAS 中<sup>[12]</sup>。在腐蚀过程中, 由于 Y 在 CMAS 熔体中的扩散系数大于  $\text{Zr}^{[11]}$ , 因此, 更多的 Y 从 YSZ 晶粒中分离出来, 导致某些晶粒贫 Y<sup>[22]</sup>。由图 3 可知, CMAS 对 YSZ 涂层的腐蚀会引起  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  的相转变<sup>[15,23-24]</sup>, 这是由于 Y 元素向玻璃态 CMAS 扩散导致局部的氧化锆晶粒贫钇<sup>[14]</sup>,  $\text{ZrO}_2$  中 Y 含量降低导致在冷却时通过马氏体相变转变为  $m\text{-ZrO}_2$ <sup>[25]</sup>。图 6(d) 为(a)中方框 2 区域的放大图像, 由图可看出高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层 A 区域涂层层间间隙缩小(箭头 1 所指), 孔洞变小(箭头 2 所指), 并且竖直裂纹中填充了 CMAS(箭头 3 所指)。图 6(e) 为高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层截面中部的背散射形貌, 相比于图 6(d), 涂层的竖直裂纹明显增多, 且涂层的层间间隙明显(黄色箭头所指)。图 6(f) 为高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层截面底部的背散射形貌, 由图可看出涂层底部层间间隙明显(箭头 1 所指), 孔洞较大(箭头 2 所指), 这是由于 CMAS 未渗

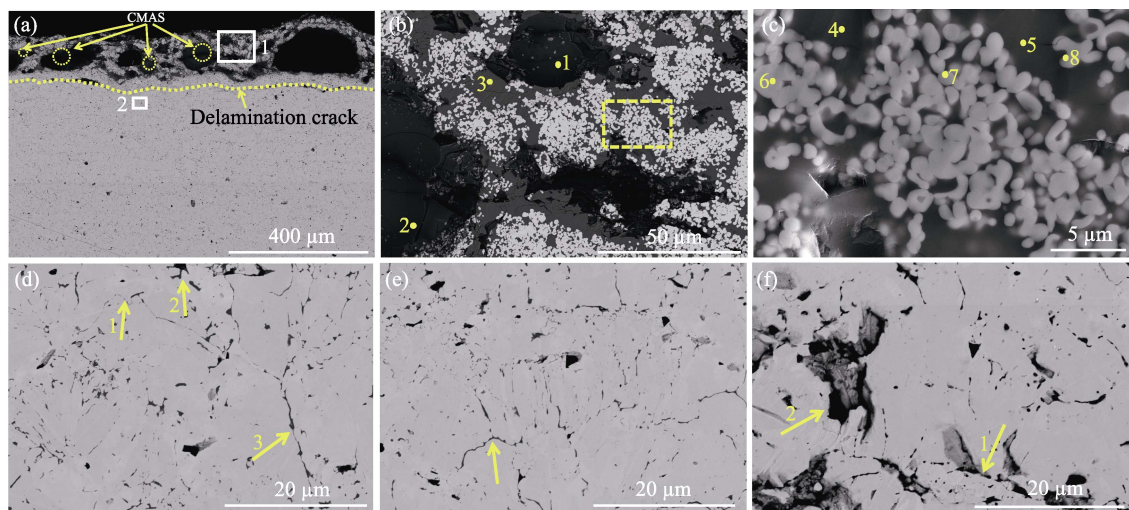


图 6 (a)高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层截面局部背散射形貌, (b)方框 1(图(a)中)的放大图像, (c)黄色虚线框区域(图(b)中)二次电子放大图像, (d)方框 2 区域(图(a)中)放大图像, (e)高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层截面中部的背散射形貌, (f)高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层截面底部的背散射形貌

Fig. 6 (a) Local backscattering morphology of cross-section of the YSZ coating in the high temperature CMAS corroded state, (b) enlarged image of the red box 1 in (a), and (c) secondary electron magnified image of yellow dashed box area in (b), (d) magnified image of the red box 2 area in (a), (e) backscattering morphology of middle part of the high-temperature CMAS corroded YSZ coating, and (f) backscattering morphology of bottom of cross-section of the high temperature CMAS corroded YSZ coating

表 2 图 6(b,c)中点 1-8 的 EDS 能谱分析结果  
Table 2 EDS analyses of points 1-8 in Fig. 6(b, c)

EDS/wt%	Ca	Mg	Al	Si	O	Y	Zr
1	11.92	7.64	5.96	23.31	43.81	5.05	2.31
2	11.01	7.08	5.60	23.43	44.43	5.70	2.76
3	10.93	7.96	6.12	23.51	44.03	5.18	2.26
4	11.29	7.15	5.73	23.13	43.47	5.19	5.02
5	11.27	7.04	5.64	22.74	43.19	5.09	5.02
6	0.65	0.41	0	0	25.84	4.01	69.09
7	2.19	1.34	0.95	3.74	28.71	3.46	59.61
8	2.59	1.92	1.30	4.92	29.66	3.70	55.92

透填充到 YSZ 涂层底部。

图 7(a)为高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层的砂状晶粒的二次电子照片,图 7(b)是与(a)对应的 EBSD 相图。由图 7 可以看出,YSZ 涂层熔融/再结晶后的  $ZrO_2$  颗粒部分转变为  $m-ZrO_2$  颗粒,由此可以说明贫钇的  $ZrO_2$  晶粒由于失去了  $Y_2O_3$  的稳定作用发生了  $t \rightarrow m$  相变,同时也说明 CMAS 通过熔融/再结晶机制诱导了氧化锆的晶相转变,析出的  $ZrO_2$  颗粒部分转变为  $m-ZrO_2$  颗粒。

为了研究 CMAS 诱导 YSZ 涂层产生的  $m-ZrO_2$  在涂层中的分布,对图 4(a)所示的 B、C、D 区域进行了电子背散射衍射(EBSD)分析(图 8)。由图 8(a, c)可知,单斜相优先在晶界处出现。图 7(a, b)显示在形成砂状晶粒处,单斜相部分产生在非晶态 CMAS 中,部分出现在  $t-ZrO_2$  周围,由此可知 CMAS 沿晶界对晶粒进行侵蚀。当 CMAS 沿晶界对 YSZ 涂层进行侵蚀<sup>[26-27]</sup>时,由表 2 可知 Y 元素在 CMAS 中的溶解度高于 Zr 元素,四方相氧化锆会在 CMAS 对 YSZ 涂层侵蚀的晶界处发生相变生成单斜相。一部分氧化锆溶解于 CMAS 中,使原有的晶粒不断变小,溶于 CMAS 中的氧化锆达到溶解度极限后再结晶为单斜相氧化锆;另一部分包裹在原有的晶粒上,部分析出为球状单斜相氧化锆。两种晶粒都向比表

面积减小的方向转变成圆球状,从而形成了砂状晶粒。此外,在涂层的孔隙处也发现较多相变,这是由于 CMAS 易沿着涂层的孔隙进行渗透填充的缘故。从欧拉角图图 8(b)(与图 8(a)对应)和图 8(d)(与图 8(c)对应)中发现,涂层中有微小的相变  $m-ZrO_2$  晶粒生成,这种相变会导致 YSZ 涂层的体积增大(高达 5%),加剧热机械失效<sup>[15,28]</sup>,这是导致图 6(a)中顶层区域层裂失效的原因之一。比较图 8(a,c)发现,YSZ 涂层晶界处发生相变的数量远大于涂层的孔隙处,由此可知熔融的 CMAS 更易沿着 YSZ 涂层的晶界对涂层进行渗透和侵蚀。在热循环过程中,有研究<sup>[29]</sup>发现涂层会在晶界处产生热沟槽,并随着热循环过程的进行,沟槽宽度不断增大,为 CMAS 向涂层内部侵蚀提供途径。根据第一性原理计算<sup>[30]</sup>,CMAS 熔体与 YSZ 界面的阳离子容易发生交换反应,这种相互作用通常是放热的,有时甚至不需要克服任何活化能。因此,CMAS 熔体倾向于沿其晶界腐蚀 YSZ。从图 8(e,f)中发现,CMAS 腐蚀后的 YSZ 涂层底部未发现  $m-ZrO_2$  晶粒,这是由于 CMAS 未侵蚀到涂层底部的缘故。对比图 8(a,c)可知,YSZ 涂层截面越靠近 CMAS 的区域越容易发生相变,这是由于 YSZ 涂层顶部区域与 CMAS 相互作用的面积大, $ZrO_2$  损失 Y 较多的缘故。

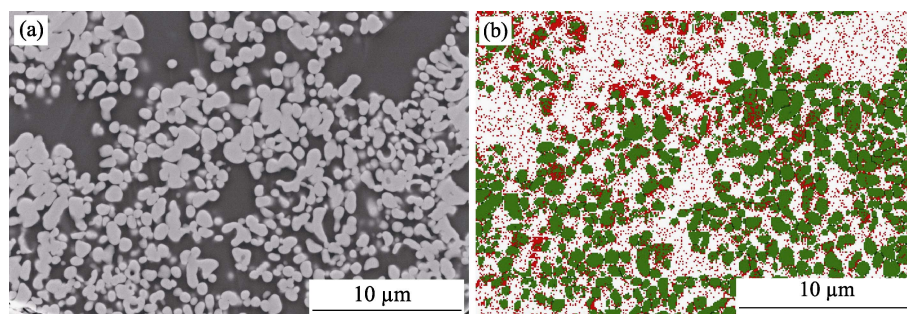


图 7 高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层的砂状晶粒的(a)二次电子照片及(b)其对应的 EBSD 相图  
Fig. 7 (a) Secondary electron photograph and (b) corresponding EBSD phase diagram of sand-like grains of YSZ coating in high temperature CMAS corroded state

Green:  $t-ZrO_2$ ; Red:  $m-ZrO_2$ ; White: CMAS  
Colourful images are available on website

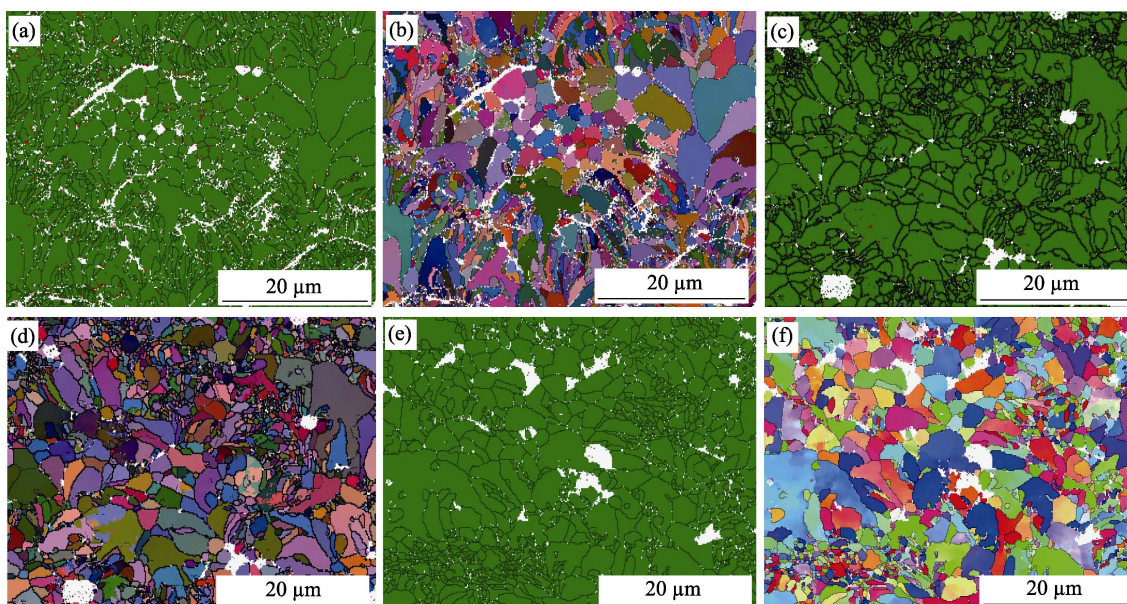


图 8 高温 CMAS 腐蚀态 YSZ 涂层 B、C、D 区域的 EBSD 相分析图(a,c,e)和欧拉角图(b,d,f)

Fig. 8 EBSD phase distribution diagrams (a,c,e) and Euler angle diagrams (b,d,f) of the B, C, and D regions of the high-temperature CMAS corroded YSZ coating, respectively

Images in (a,c,e), Green: t-ZrO<sub>2</sub>, Red: m-ZrO<sub>2</sub>, White: pore in the YSZ coating.

Different colors in (b,d,f) represent different grain orientations. Colourful images are available on website

### 3 结论

1) 熔融的 CMAS 易沿着 YSZ 涂层的晶界、孔洞、微裂纹以及片层与片层之间的层间间隙进行渗透和填充, 导致 YSZ 涂层的孔洞缩小, 微裂纹和层间间隙消失, 破坏了 APS-YSZ 涂层最初的层状结构。

2) 熔融的 CMAS 在 YSZ 涂层中凝固会产生热机械应力; 在 CMAS 中 YSZ 涂层的熔融/再结晶区域与 CMAS 渗入填充 YSZ 涂层区域之间由于热膨胀失配产生应力; YSZ 涂层中由于相变引发的体积膨胀产生应力。这三种应力的作用最终导致 YSZ 涂层的顶层区域出现层裂失效现象。

3) CMAS 易沿着 YSZ 涂层的晶界进行渗透和侵蚀, 诱导 t-ZrO<sub>2</sub> 转变为 m-ZrO<sub>2</sub>, 相变集中在 YSZ 涂层的晶界处。

4) CMAS 经由 YSZ 涂层的孔洞、微裂纹和晶界渗入到涂层内部并不断累积, 导致 YSZ 晶粒在熔融的 CMAS 中发生熔融/再结晶反应, 使 YSZ 涂层的顶层区域变成砂状晶粒。由于熔融/再结晶的 YSZ 晶粒贫钇, 使 ZrO<sub>2</sub> 失去了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的稳定作用而转变为 m-ZrO<sub>2</sub>。

#### 参考文献:

[1] MEHBOOB G, LIU M J, XU T, *et al.* A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend

their lifetime. *Ceramics International*, 2020, **46(7)**: 8497–8521.

- [2] SHI M, XUE Z, ZHANG Z, *et al.* Effect of spraying powder characteristics on mechanical and thermal shock properties of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **395**: 125913.
- [3] WEN M, JORDAN E H, GELL M. Effect of temperature on rumpling and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201(6)**: 3289–3298.
- [4] HU W, LEI Y, ZHANG J, *et al.* Mechanical and thermal properties of RE<sub>4</sub>Hf<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (RE= Ho, Er, Tm) ceramics with defect fluorite structure. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(9)**: 2064–2069.
- [5] ZHANG X C, XU B S, WANG H D, *et al.* Modeling of the residual stresses in plasma-spraying functionally graded ZrO<sub>2</sub>/NiCoCrAlY coatings using finite element method. *Materials & Design*, 2006, **27(4)**: 308–315.
- [6] ZHANG G, FAN X, XU R, *et al.* Transient thermal stress due to the penetration of calcium-magnesium-alumino-silicate in EB-PVD thermal barrier coating system. *Ceramics International*, 2018, **44(11)**: 12655–12663.
- [7] WELLMAN R, NICHOLLS J R. A mechanism for the erosion of EB PVD TBCs. *Materials Science Forum*, 2001, **369**: 531–538.
- [8] CHEN X, WANG R, YAO N, *et al.* Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, **352(1/2)**: 221–231.
- [9] CHEN X, HE M Y, SPITSBERG I, *et al.* Mechanisms governing the high temperature erosion of thermal barrier coatings. *Wear*, 2004, **256(7/8)**: 735–746.
- [10] EVANS A G, FLECK N A, FAULHABER S, *et al.* Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings. *Wear*, 2006, **260(8)**: 886–894.
- [11] ZHENG H, CHEN Z, LI G, *et al.* High-temperature corrosion mechanism of YSZ coatings subject to calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) deposits: first-principles calculations.

- Corrosion Science*, 2017, **126**: 286–294.
- [12] PUJOL G, ANSART F, BONINO J P, *et al.* Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **237**: 71–78.
- [13] WU J, GUO H, GAO Y, *et al.* Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(10)**: 1881–1888.
- [14] ZHANG B, SONG W, GUO H. Wetting, infiltration and interaction behavior of CMAS towards columnar YSZ coatings deposited by plasma spray physical vapor. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(10)**: 3564–3572.
- [15] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G, *et al.* Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(10)**: 3167–3175.
- [16] MERCER C, FAULHABER S, EVANS A G, *et al.* A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta materialia*, 2005, **53(4)**: 1029–1039.
- [17] CHEN X. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200(11)**: 3418–3427.
- [18] KRÄMER S, FAULHABER S, CHAMBERS M, *et al.* Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **490(1/2)**: 26–35.
- [19] MOHAN P, YUAN B, PATTERSON T, *et al.* Degradation of yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by molten CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) deposits. *Materials Science Forum*, 2008, **595**: 207–212.
- [20] KISI E H, HOWARD C J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, 1998, **153**: 1–36.
- [21] PENG H, WANG L, GUO L, *et al.* Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, **22(5)**: 461–467.
- [22] KRAUSE A R, SENTURK B S, GARCES H F, *et al.* 2ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part I, optical basicity considerations and processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(12)**: 3943–3949.
- [23] 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.
- [24] LEVI C G, HUTCHINSON J W, VIDAL-SÉTIF M H, *et al.* Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bull.*, 2012, **37(10)**: 932–941.
- [25] LIPKIN D M, KROGSTAD J A, GAO Y, *et al.* Phase evolution upon aging of air-plasma sprayed t'-zirconia coatings: I—synchrotron X-ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(1)**: 290–298.
- [26] WEBSTER R I, OPILA E J. Mixed phase ytterbium silicate environmental-barriercoating materials for improved calcium-magnesium-alumino-silicate resistance. *Journal of Materials Research*, 2020, **35(17)**: 2358–2372.
- [27] MACK D E, LAQUAI R, MÜLLER B, *et al.* Evolution of porosity, crack density, and CMAS penetration in thermal barrier coatings subjected to burner rig testing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(10)**: 6163–6175.
- [28] KRAUSE A R, GARCES H F, DWIVEDI G, *et al.* Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 2016, **105**: 355–366.
- [29] HUANG Y L, SHEN Y L, ZENG Y, *et al.* EBSD analysis of microstructure changes in YSZ coatings during thermal cycling. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 5559–5569.
- [30] ZHU W, LI Z Y, YANG L, *et al.* Real-time detection of cmass corrosion failure in APS thermal barrier coatings under thermal shock. *Experimental Mechanics*, 2020, **60(6)**: 775–785.