

氧化铝-氧化锆预应力陶瓷的抗钙镁铝硅酸盐腐蚀性能

张旭阳¹, 王秀芳^{1,2}, 万德田^{3,4}, 李海燕^{3,4}, 包亦望^{3,4}, 贾志杰^{3,4}, 马华超^{3,4}

(1. 北京建筑大学土木与交通工程学院, 北京 102616; 2. 北京建筑大学理学院, 建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室, 北京 102616; 3. 中国国检测控股集团股份有限公司, 北京 100024; 4. 绿色建材国家重点实验室, 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘 要: 氧化锆(ZrO_2)陶瓷因其优异的性能常被用于航空发动机高温部件, 然而在服役过程中常面临钙镁铝硅酸盐(CMAS)腐蚀, 严重影响其服役寿命。为减缓 CMAS 对陶瓷构件的腐蚀, 采用预应力增强的方法在 ZrO_2 陶瓷表层引入一层含压应力的氧化铝(Al_2O_3)涂层, 形成 ZrO_2 基体的 Al_2O_3 - ZrO_2 预应力陶瓷, 为研究其对 CMAS 腐蚀的抑制作用, 通过选用 ZrO_2 陶瓷为参照样, 研究了不同服役温度下 CMAS 渗透和腐蚀反应机理。结果表明, Al_2O_3 - ZrO_2 预应力陶瓷抵抗 CMAS 腐蚀效果显著优于 ZrO_2 , 这主要归因于 2 点: 1) 高温下 CMAS 与 Al_2O_3 涂层发生了反应, 生成了高熔点化合物钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、尖晶石(MgAl_2O_4)和少量的钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), 从而有利于阻止 CMAS 熔体渗透; 2) 表层的压应力能够抑制裂纹的扩展, 从而阻碍了通过裂纹进入的氧化深入效应, 提高 ZrO_2 陶瓷构件在 CMAS 腐蚀环境下的使用寿命。

关键词: 钙镁铝硅酸盐腐蚀; 预应力陶瓷; 弯曲强度; 腐蚀机理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3815-09

网络出版时间: 2024-11-15



ZrO_2 陶瓷具有高硬度、高热膨胀系数、良好的抗热冲击性和抗氧化性, 以及较低的导热系数, 因此被广泛应用于航空发动机、燃气轮机和燃烧发电厂等高温部件^[1-5]。这类部件在服役过程中长期受到火山灰、工业烟尘、煤灰砂砾和跑道碎屑等微小颗粒的腐蚀^[6], 腐蚀物的主要化学成分是 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及 SiO_2 , 简称 CMAS。CMAS 在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右会呈现熔融状态, 其通过气孔和裂纹渗透到 ZrO_2 陶瓷中发生热化学和热机械作用^[7-10], 从而诱导 ZrO_2 陶瓷内部产生裂纹。

为降低 CMAS 对 ZrO_2 陶瓷腐蚀的影响, 提高其服役寿命, 研究人员做出了大量的努力^[11-13], 李文权等^[14]总结出 4 种 CMAS 腐蚀防护技术: 非渗透性的防护层、顶层激光釉化处理、热喷涂纳米结构涂层和稀土共掺杂涂层。如 Guo 等^[15]利用非渗透性的防护层技术制作出 MAX 相化合物 Ti_2AlC , 并对其与 CMAS 之间的相互作用进行了研究。结果表

明, 在熔融状态 CMAS 作用 0.5 h 后, Ti_2AlC 表面生成 1 层紧密的 Al_2O_3 保护膜, Al 和 Ti 元素在 CMAS 熔体中的溶解导致了熔体的结晶化, 形成钙长石和合成钙黄长石, 这些变化减缓了 CMAS 的渗透速度, 证明 Ti_2AlC 具有抗 CMAS 渗透能力。Yan 等^[16]在 7YSZ 顶层进行激光釉化, 形成致密的激光釉面层, 将其进行 CMAS 腐蚀后, 结果发现, 激光釉面层微观结构没有发生明显的变化, 说明釉化处理能够提升 7YSZ 的抗 CMAS 腐蚀性能。然而激光釉化形成的纵向裂纹会导致 CMAS 渗入, 破坏釉面层和 7YSZ 热障涂层。Ghasemi 等^[17]利用空气等离子喷涂制备的纳米结构 YSZ 热障涂层, 其粘接强度和隔热性能都有进一步的提升。Fang 等^[18]研究了 Yb_2O_3 掺杂 YSZ 陶瓷块体(YbYSZ)的抗 CMAS 腐蚀行为。结果表明, Yb^{3+} 具有较低扩散速率, 其在腐蚀过程中有利于保持四方相 ZrO_2 的稳定性, 阻止 CMAS 的渗透, 说明 YbYSZ 具有抗 CMAS 腐蚀性。

收稿日期: 2024-05-30。 修订日期: 2024-07-07。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3702300); 国家自然科学基金(52032011, 52072356, 51808025); 北京建筑大学金字塔人才培养工程(JDYC20200329)。

第一作者: 张旭阳(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王秀芳(1984—), 女, 高级实验师。

万德田(1978—), 男, 教授。

Received date: 2024-05-30. Revised date: 2024-07-07.

First author: ZHANG Xuyang (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 18736768339@163.com

Correspondent author: WANG Xiufang (1984—), female, Senior Engineer;

WAN Detian (1978—), male, Professor.

E-mail: wangxiufang@bucea.edu.cn; dtwan@ctc.ac.cn

Wang 等^[19]为优化锆基热障涂层, 制备了 8YSZ 和多元稀土共掺杂 YSZ 的 GdYbYSZ。结果发现添加少量 Yb 和 Gd 不能提升 YSZ 对 CMAS 的耐腐蚀性, CMAS 在 GdYbYSZ 涂层中渗透深度更深。近年来, 研究人员提出了以稀土材料为顶层、YSZ 为底层的双陶瓷层结构, 并对其进行了抗 CMAS 腐蚀研究^[20–22], 结果表明, CMAS 与顶层材料之间的相互作用减缓了 CMAS 进一步渗入。这些方法虽然都有一定的抗 CMAS 腐蚀效果, 但其制备工艺复杂, 生产成本较高, 抗 CMAS 腐蚀性能优劣差异较大。为增强 ZrO₂ 陶瓷构件的抗 CMAS 腐蚀性能, 提高其服役寿命, 迫切需要拓展研究, 积极探索并应用多种新的方法。

近期, 发现了一种预应力涂层增强陶瓷性能的方法^[23–24], 在陶瓷的表面涂上较低热膨胀系数的涂层, 经过共同烧结, 在降温过程中由于涂层与基体的热膨胀系数不匹配, 涂层中形成残余压应力。当受到外界荷载时, 这种压应力可抵消一部分外界的拉应力, 由此达到提高陶瓷强度和韧性的效果。使用此方法制作的 Al₂O₃ 涂层增强 ZrO₂ 预应力陶瓷, 比纯 ZrO₂ 陶瓷的弯曲强度最大提高 45.0%^[20], 郝鸿渐等^[25]制作了莫来石涂层增强 Al₂O₃ 预应力陶瓷, 其弯曲强度达到(549±27) MPa, 比普通 Al₂O₃ 陶瓷的弯曲强度提高 37.2%, 抗热震性也得到了很大的提升。

Al₂O₃ 陶瓷因抗 CMAS 腐蚀性能好的特性而备受关注, 多数研究主要通过 Al₂O₃ 颗粒复合或 2 次生成 Al₂O₃ 以增强其性能^[26–28]。然而, 直接在陶瓷表面铺设 Al₂O₃ 层, 形成预应力陶瓷, 并直接暴露于 CMAS 粉体进行高温腐蚀实验的研究却相对较少。鉴于此, 深入探究 Al₂O₃ 涂层增强 ZrO₂ 陶瓷的抗 CMAS 腐蚀性能和腐蚀机理, 对于提高 ZrO₂ 陶瓷构件的抗 CMAS 腐蚀能力和服役寿命至关重要。

本工作采用上述涂层法制备出以 Al₂O₃ 为涂层、ZrO₂ 为基体的 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷, 研究了 5 种腐蚀温度下, CMAS 对 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷的影响。通过对比分析 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷和 ZrO₂ 陶瓷的弯曲强度, 阐明预应力增强的效果。同时探究了 CMAS 渗透及其元素扩散的行为, 阐明高温下 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷抗 CMAS 的腐蚀机理。

1 实验

1.1 陶瓷样品制备

坯体制备: 购买尺寸为 66 mm×66 mm×4 mm 的

3%(摩尔分数)Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂ 坯体($D_{50}=0.4\ \mu\text{m}$, 智胜矿业股份有限公司), 将其切割成 66 mm×4.5 mm×4.0 mm 的长条, 并用 2 000 目砂纸倒角。

涂层浆料制备: 将 Al₂O₃($D_{50}=100\ \text{nm}$, 日本大明化学工业公司)和无水乙醇(京纯试剂)按质量比 1:4 混合, 加入浆料质量 0.1%的蓖麻油(上海麦克林生化科技股份有限公司)作为分散剂和浆料质量 1%的聚乙烯醇缩丁醛(上海麦克林生化科技股份有限公司)作为黏结剂, 然后放入行星球磨机(YXQM-1L, MITR)中, 球料比为 10:1, 球磨 4 h, 转速为 230 r/min, 使其混合均匀, 即为所需的涂层浆料。

陶瓷制备: 将制备好的浆料均匀涂在样品条上, 烘干后与作为对照组的 ZrO₂ 陶瓷一起放入高温烧结炉(NBD-LM 1 700, 诺巴迪材料科技有限公司)中无压烧结, 以 5 °C/min 的速率升温到 1 600 °C, 随后保温 2 h, 再以 3 °C/min 的速率降温到 800 °C, 然后随炉冷却至室温。

1.2 CMAS 粉体制备和腐蚀试验

CMAS 粉体制备: 将 CaO、MgO、AlO_{1.5} 和 SiO₂ 这 4 种氧化物按 33%:9%:13%:45%的摩尔分数比混合, 该配比是目前研究人员使用最为广泛的配比之一, 反映了不同地区 CMAS 的平均成分^[29–30]。把混合粉体加入适量的无水乙醇并放入行星球磨机中湿磨 4 h, 形成均匀的浆料。随后, 将浆料置于烘箱中 50 °C 干燥 10 h, 取出并置于玛瑙研钵中研磨, 研磨后的 CMAS 粉体过 80 目筛, 保存备用。

腐蚀试验: 将制好的 CMAS 粉体通过 80 目筛网向下均匀散落并沉积在样品条上, 直至达到 30 mg/cm²。采用高温烧结炉进行热腐蚀实验, 将带有 CMAS 粉体的 ZrO₂ 陶瓷和 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷样品分别在 1 200、1 250、1 300、1 350、1 400 °C 加热 10 h, 然后随炉冷却。

1.3 样品表征

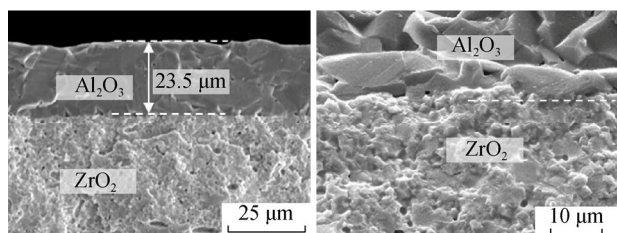
采用 KEYENCE VHX-970F 型光学电子显微镜观察样品的腐蚀形貌, 设置照明方法为同轴落射。采用 Model C45 MTS 型微机控制电子万能试验机测试 ZrO₂ 陶瓷和 Al₂O₃–ZrO₂ 预应力陶瓷腐蚀前后的三点弯曲强度, 设置跨距为 30 mm, 加载速率为 0.5 mm/min, 每组采集 5 个样品数据。利用 QUANTA 250 FEG 型 SEM 以及配备的 EDS 能谱观察陶瓷样品的截面形貌和元素分布。利用 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 Al₂O₃ 陶瓷颗粒经 CMAS 腐蚀后的物相组成, 扫描角度范围是 10°~

80°, 扫描速率为 5 (°)/min, 采用铜靶。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀后弯曲强度分析

对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷的断面进行扫描电子显微镜分析, 结果如图 1 所示。由图 1a 可以看出, Al_2O_3 涂层的厚度为 23.5 μm 。由图 1b 可以看出, 界面处无明显孔洞, 说明 Al_2O_3 涂层与 ZrO_2 陶瓷界面结合较好, 且样品致密度较高。



(a) Microstructural diagram (b) Enlarged microstructural image

图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷的断面微观结构图

Fig. 1 Microstructure of fractured surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics

在 5 种不同腐蚀温度下, ZrO_2 陶瓷和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷经 CMAS 腐蚀后, 其弯曲强度变化如图 2 所示。随着腐蚀温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷的弯曲强度逐渐减小, 但仍高于相同腐蚀条件下 ZrO_2 陶瓷的弯曲强度, 这是由于 Al_2O_3 涂层与 ZrO_2 基体的热膨胀系数不匹配, 经同温共烧后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷的表层引入了压应力。压应力能够抑制裂纹的扩展, 可有效提高 ZrO_2 陶瓷的强度和抗腐蚀能力。

另外, 腐蚀前 Al_2O_3 涂层中的压应力可根据 ISO 20343^[31]和 ISO 23458^[32]标准得出, 压应力为 $(1\,002 \pm 22)$ MPa。

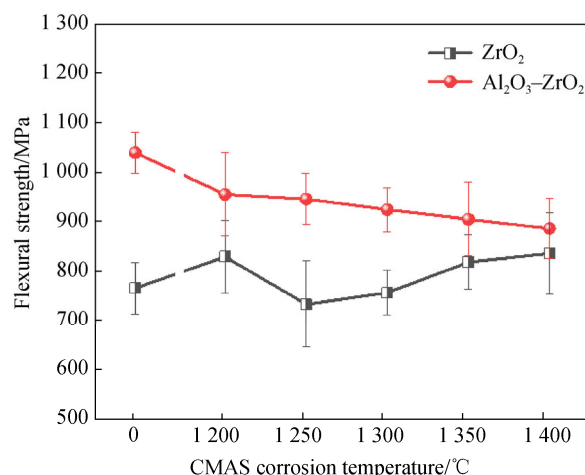


图 2 ZrO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷在不同温度下经钙镁铝硅酸盐(CMAS)腐蚀后的弯曲强度

Fig. 2 Flexural strength of ZrO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramics after calcium magnesium aluminosilicate(CMAS) corrosion at different temperatures

2.2 CMAS 渗透和元素扩散分析

图 3 为 ZrO_2 陶瓷在 5 种不同腐蚀温度下经 CMAS 腐蚀后的截面显微照片。由图 3a 可见, 在 1 200 °C 条件下, ZrO_2 陶瓷与 CMAS 的初始边界开始被破坏, 此时 CMAS 的渗透深度为 24 μm 。随着腐蚀温度升高, CMAS 的流动性增强, 腐蚀加剧, CMAS 在 ZrO_2 陶瓷中的渗透深度增大。在 1 400 °C 条件下(见图 3e), CMAS 的渗透深度达到 143 μm , 这将使 ZrO_2 陶瓷构件受到严重损伤。

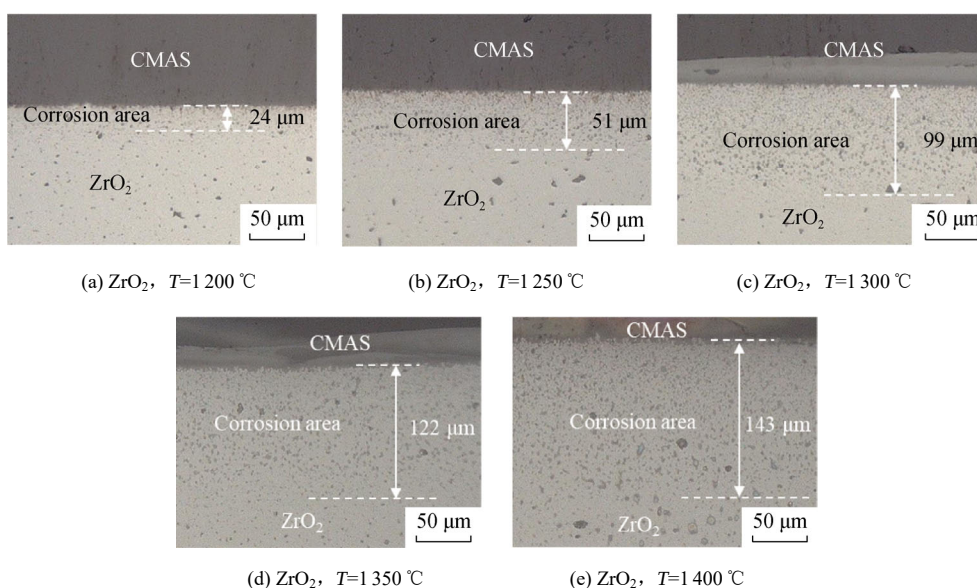


图 3 不同腐蚀温度下经 CMAS 腐蚀后的 ZrO_2 陶瓷光学显微截面图

Fig. 3 Optical microscope cross-sections of ZrO_2 ceramics etched by CMAS at different corrosion temperatures

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷在 5 种不同腐蚀温度下, 经 CMAS 腐蚀后的截面显微照片如图 4 所示。由图 4 可以看出, CMAS 与 Al_2O_3 涂层发生反应, 且随着温度的升高, 反应越完全, Al_2O_3 涂层因反应消耗而逐渐变薄, 残余应力逐渐增大^[24]。在图 4e 中, 1 400 °C 条件下, Al_2O_3 涂层被完全消耗, 同时 ZrO_2 陶瓷被腐蚀了一部分。此时, 涂层中的残余应力被完全释放, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷的弯曲强度达到最低。尽管存在 CMAS 渗透, 但由于 Al_2O_3 涂层的存在, ZrO_2 陶瓷的腐蚀程度显著降低, 这有力的证明了 Al_2O_3 涂层在延缓 CMAS 对 ZrO_2 陶瓷腐蚀方面起到关键作用。

图 5 为 ZrO_2 陶瓷和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷经 CMAS 腐蚀后的 SEM 照片和 EDS 能谱。由图 5a 为 ZrO_2 陶瓷在 1 200 °C 经 CMAS 腐蚀后的情况, 与其在腐蚀温度为 1 300 °C 条件下的情况相比, 如图 5b 所示。大量的 CMAS 渗入到 ZrO_2 陶瓷, 发生较为严重的晶界腐蚀^[33–34], 导致腐蚀层中的 ZrO_2 陶瓷

颗粒之间被 CMAS 填充。而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷在 1 200 °C 和 1 300 °C 条件下腐蚀后情况分别如图 5c 和图 5d 所示。可见 ZrO_2 陶瓷并未受到腐蚀, 但是 Al_2O_3 涂层被逐渐消耗。此外, 在 Al_2O_3 涂层和 CMAS 的界面处析出了长条状物质, 且随着温度的升高, 析出的长条状物质越多。

为进一步研究 CMAS 在腐蚀过程中元素的扩散情况, 沿着图 5b 和图 5d 中的白线路径进行 EDS 线扫, 对 CMAS 中的 Ca、Mg、Al 和 Si 元素进行深入分析。结果显示, CMAS 中的元素在 ZrO_2 陶瓷中都有扩散的情况, 但是扩散量不同, 其中 Ca 元素和 Si 元素的扩散量较多, 如图 5e 所示。而在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷中, 由于 Al_2O_3 涂层的存在, CMAS 中的元素并未向 ZrO_2 陶瓷扩散渗透, 但 Al_2O_3 涂层因与 CMAS 反应而逐渐减少, 且反应中出现结晶化现象, 如图 5f 所示。此外, 在 CMAS 与 Al_2O_3 涂层的交界处还存在 Mg 元素富集的现象。

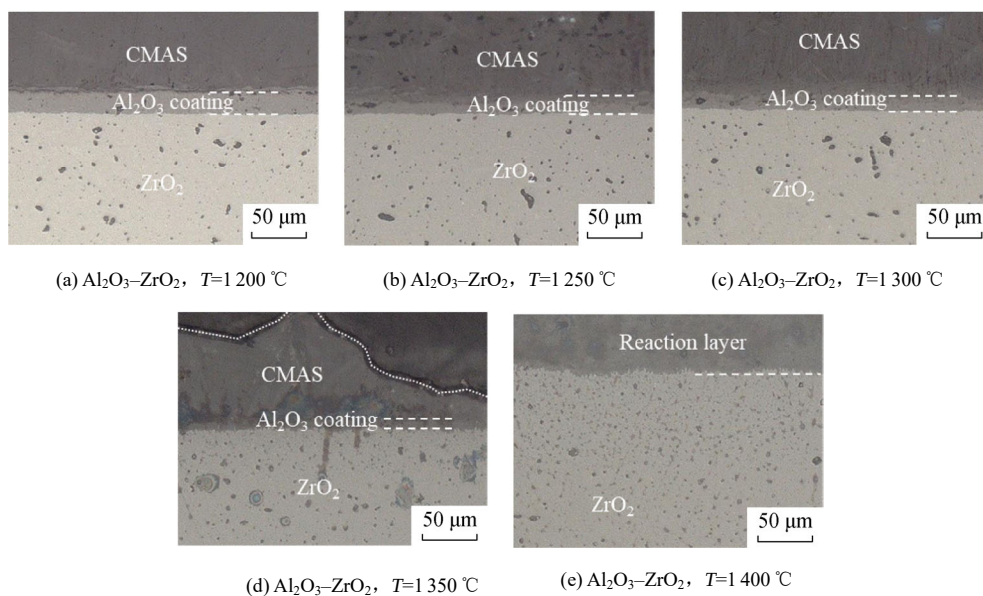


图 4 不同腐蚀温度下经 CMAS 腐蚀后的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷光学显微截面图

Fig. 4 Optical microscope cross-sections of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics etched by CMAS at different corrosion temperatures

2.3 腐蚀反应产物分析及机理探讨

图 6 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷在 1 300 °C 条件下经 CMAS 腐蚀后截面图以及相应的 Mg、Ca、Al 和 Si 元素的 EDS 面扫结果。在 Mg 和 Al 图中, 部分区域存在富集现象, 且 Ca 元素含量相对较低。

为进一步探究析出的腐蚀产物, 选取图 6 中的红色矩形区域, 并从中汇总了代表这个区域的 7 个特征点, 如图 7 所示。对这 7 个特征点进行 EDS 能谱点测的分析结果见表 1。

在图 7 中, 对于析出的长条状物质标记为点 B 和点 C, 表 1 中 EDS 分析结果表明, 点 B 和点 C 均富含 Ca、Al 和 Si 元素, 通过分析各元素含量, 认为其应为钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), 与图 6b 中 Al 图的 EDS 面扫结果符合。对于图 6b 中 Mg 元素的富集区, 在图 7 中标记为点 D 和点 E, 化学成分富含 Mg 和 Al 元素, 分析鉴定为尖晶石(MgAl_2O_4)。另外, 浅灰色标记点 A 为 CMAS, 标记点 F 为未反应的 Al_2O_3 , 其中含有少量的 ZrO_2 , 标记点 G 为 ZrO_2 。

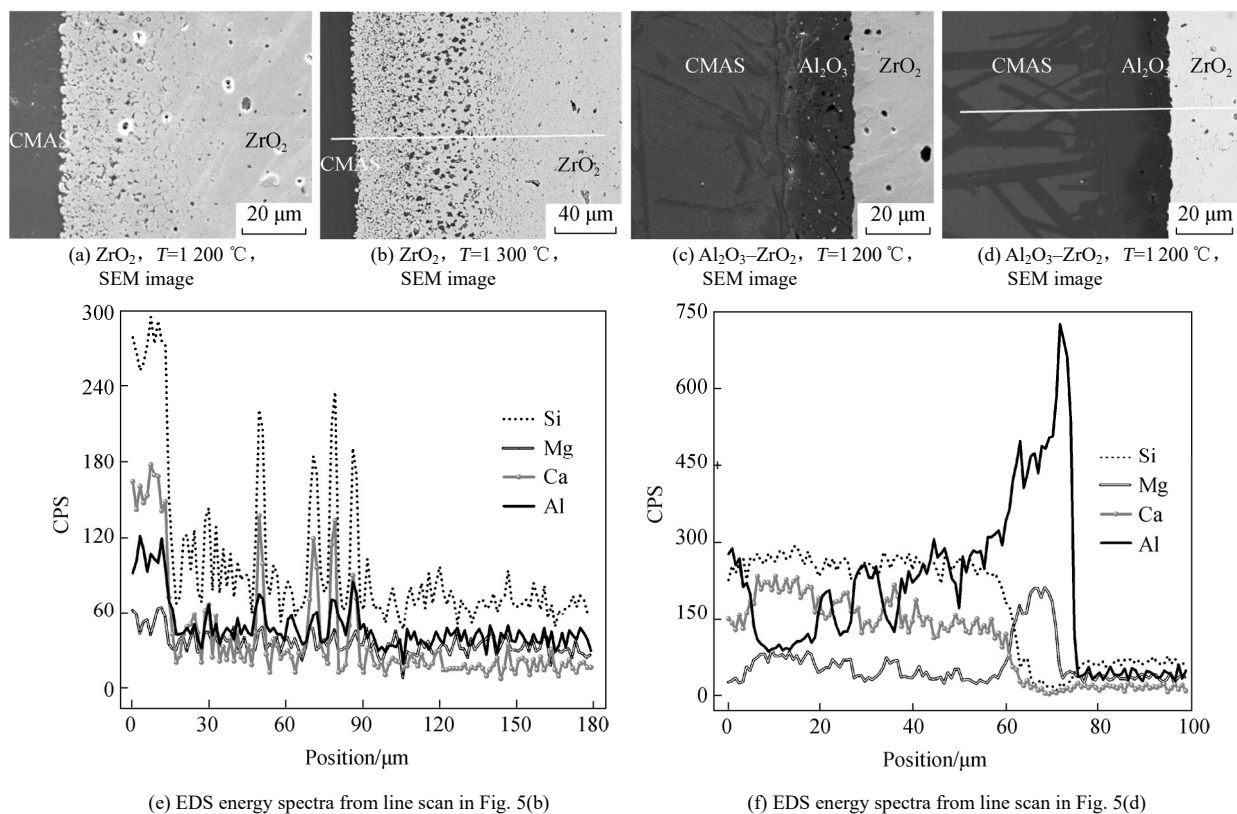


图 5 ZrO_2 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 陶瓷经 CMAS 腐蚀后的 SEM 照片和 EDS 能谱
Fig. 5 SEM images and EDS spectra of ZrO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics after CMAS corrosion

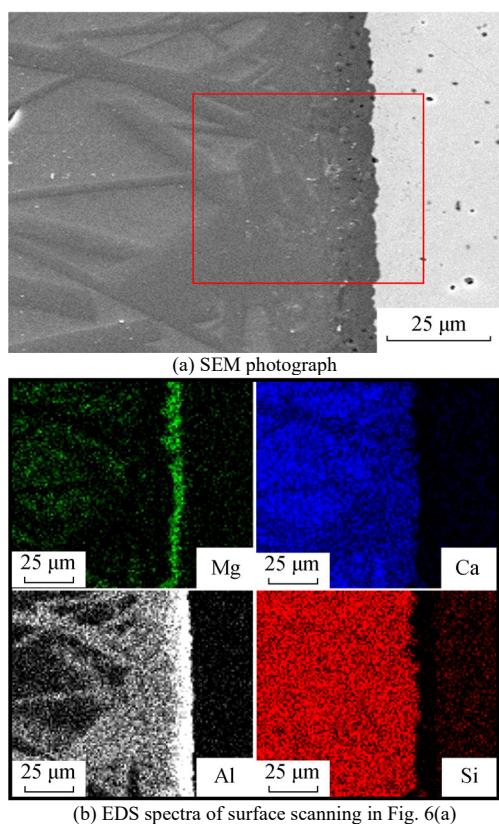


图 6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 经 CMAS 腐蚀后的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 6 SEM images and EDS spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics after CMAS corrosion at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

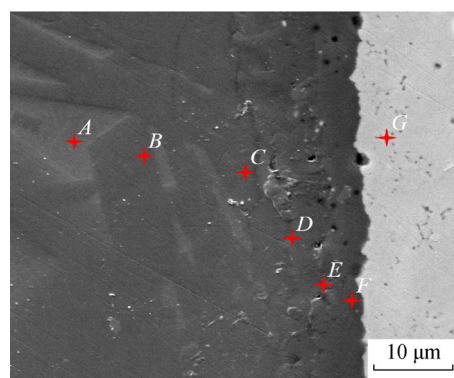


图 7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 经 CMAS 腐蚀后的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics after CMAS corrosion at $1300\text{ }^\circ\text{C}$

表 1 图 7 中标记点的氧化物组成

Table 1 Oxide composition of the marked points in Fig. 7

Point	Mole fraction/%				
	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2
A	35.60	11.69	4.99	44.09	3.64
B	24.52		21.40	54.08	
C	24.23		22.49	53.27	
D	3.00	40.71	50.87		5.41
E	1.07	38.75	55.55		4.63
F			90.21		9.79
G					100.00

为进一步验证析出的腐蚀产物, 研究 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷抗 CMAS 腐蚀机理, 进行了下一步探究。将烧制完成的 Al_2O_3 陶瓷颗粒与 CMAS 粉体均匀混合, 并配置成质量比为 1:1、2:1 和 3:1 的混合粉体, 从而模拟 Al_2O_3 涂层与 CMAS 不同距离内的反应区域。将混合粉体压制直径为 20 mm 的圆饼形样品, 分别记为 CMAS+1 Al_2O_3 、CMAS+2 Al_2O_3 和 CMAS+3 Al_2O_3 。随后, 将这些样品在 1300 °C 保温 1 h, 并使用 XRD 对其进行分析, 结果如图 8 所示。在 3 个样品中观察到 Al_2O_3 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 MgAl_2O_4 的特征峰, 这与表 1 中 EDS 能谱点测的结果一致。此外, 样品中还存在少量的钙铝黄长石($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), 而在 CMAS+1 Al_2O_3 样品中还发现了硅灰石(CaSiO_3)。

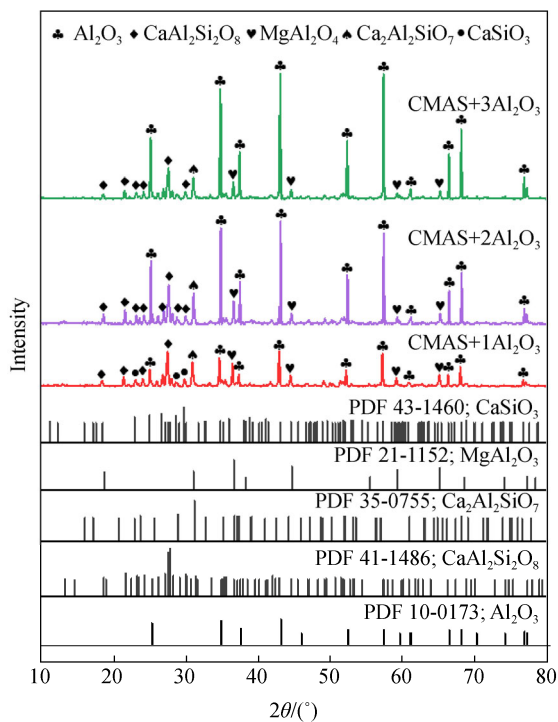
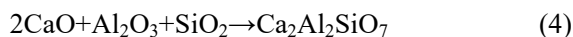
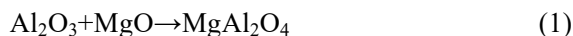


图 8 不同质量配比的 Al_2O_3 陶瓷颗粒经 CMAS 腐蚀后的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of Al_2O_3 ceramic particles with different mass ratios after CMAS corrosion

结合对腐蚀反应层的显微结构和相组成分析, 可推断 Al_2O_3 涂层在腐蚀过程中存在以下化学反应:



上述分析表明, Al_2O_3 与 CMAS 发生反应, 并产生了 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 MgAl_2O_4 和少量的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 。

由于这些物质熔点较高, 化学稳定性较好, 并且增加了熔融 CMAS 的黏度, 因此会降低 CMAS 的渗透速率, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷具有较好的阻碍 CMAS 腐蚀的作用。与 Zhang 等^[26]制备的 Al 改性 7YSZ 热障涂层相比, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷既能与 CMAS 发生反应, 生成高熔点产物而减缓 CMAS 侵蚀, 又能因表层压应力而抑制 ZrO_2 陶瓷构件内部裂纹的形成及扩展, 提高其弯曲强度和应变容限, 起到双重保护 ZrO_2 陶瓷的作用。

3 结论

研究了预应力对 ZrO_2 陶瓷在不同温度下的 CMAS 腐蚀的影响机制, 结果发现: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷中, 存在压缩应力的 Al_2O_3 涂层能够有效地提高 ZrO_2 陶瓷的弯曲强度, 同时有助于减缓 CMAS 腐蚀的作用。其主要归因于 2 点:

1) 材料表层的压应力能够有效抑制裂纹扩展;

2) 高温下, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 预应力陶瓷中 Al_2O_3 涂层能与 CMAS 反应, 在界面处生成高熔点的钙长石和尖晶石, 形成稳定致密的反应层, 抑制了 CMAS 熔体的持续渗透。

参考文献:

- [1] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. *Mrs Bull*, 2012, 37(10): 891–898.
- [2] TAHERI M, MAZAHARI M, GOLESTANI-FARD F, et al. High/room temperature mechanical properties of 3Y-TZP/CNTs composites[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(2): 3347–3352.
- [3] KILIC M, OZKAN D, GOK M S, et al. Room-and high temperature wear resistance of MCrAlY coatings deposited by detonation gun (D-gun) and supersonic plasma spraying (SSPS) techniques[J]. *Coatings*, 2020, 10(11): 1107.
- [4] YU T Y, ZHANG Z Y, LIU Q Y, et al. Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 5020–5027.
- [5] ZENG S, ZHU D B, ZHANG X X, et al. Enhanced thermal shock resistance of zirconia ceramics with multi-component rare earth and tourmaline addition[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 18689–18698.
- [6] 魏逸彬, 朱涛涛, 姬文兰, 等. 固体废弃物助烧的多孔 SiC 陶瓷膜支撑体研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(12): 3215–3226. WEI Yibin, ZHU Taotao, JI Wenlan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(12): 3215–3226.
- [7] BOROM M P, JOHNSON C A, PELUSO L A. Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Surf Coat Tech*, 1996, 86: 116–126.

- [8] STOTT F H, DE WET D J, TAYLOR R. The degradation resistance of thermal barrier coatings to molten deposits at very high temperatures[M]//T. MSUMOTO ed. *Advanced Materials '93*. Oxford: Elsevier, 1994: 135–140.
- [9] ZALESKI E M, ENSSLEN C, LEVI C G. Melting and crystallization of silicate systems relevant to thermal barrier coating damage[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(5): 1642–1649.
- [10] 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 Mater*, 2016, 105: 355–366.
- [11] 王瑞达, 赵世贤, 李磊, 等. 高熵($Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Ce_{0.2}La_{0.2}$) TaO_4 陶瓷材料的热学、力学及抗熔融硅酸盐环境沉积物侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(12): 3133–3143.
WANG Ruida, ZHAO Shixian, LI Lei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(12): 3133–3143.
- [12] CHENG H C, WANG Y L, LIU H F, et al. Phase and structural evolution of dysprosia stabilized zirconia ceramics under CMAS corrosion environment[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 38237–38246.
- [13] 栾世梁, 张帅, 任科, 等. 多组元 $BaO-SrO-CaO-MgO-Al_2O_3-2SiO_2$ 环境障涂层的制备与抗 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 腐蚀性[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1456–1462.
LUAN Shiliang, ZHANG Shuai, REN Ke, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1456–1462.
- [14] 李文权, 周红霞, 苏浩然, 等. 热障涂层的抗 CMAS 腐蚀研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(S2): 147–154.
LI Wenquan, ZHOU Hongxia, SU Haoran, et al. *Mater Rep*, 2023, 37(S2): 147–154.
- [15] GUO L, YAN Z, WANG X H, et al. Ti_2AlC MAX phase for resistance against CMAS attack to thermal barrier coatings[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 7627–7634.
- [16] YAN Z, GUO L, LI Z H, et al. Effects of laser glazing on CMAS corrosion behavior of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 thermal barrier coatings[J]. *Corros Sci*, 2019, 157: 450–461.
- [17] GHASEMI R, VAKILIFARD H. Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: Thermal insulation capability and adhesion strength[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(12): 8556–8563.
- [18] FANG H J, WANG W Z, HUANG J B, et al. Corrosion behavior and thermos-physical properties of a promising Yb_2O_3 and Y_2O_3 co-stabilized ZrO_2 ceramic for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-aluminum-silicate (CMAS) deposition: Experiments and first-principles calculation[J]. *Corros Sci*, 2021, 182: 109230.
- [19] WANG T X, SHAO F, NI J X, et al. Calcium–magnesium–aluminum–silicate (CMAS) corrosion resistance of Y–Yb–Gd-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *J Therm Spray Techn*, 2021, 30: 442–456.
- [20] 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]. *Corros Sci*, 2021, 193: 109899.
- [21] ARSHAD A, YAJID M A M, DAROONPARVAR M, et al. Effect of laser-glazed treatment on thermal cyclic behavior of plasma-sprayed lanthanum zirconate/yttria-stabilized zirconia double ceramic layered on NiCoCrAlYTa-coated inconel[J]. *J Therm Spray Techn*, 2023, 32(8): 2603–2619.
- [22] SHI T J, BAI B T, PENG H R, et al. Improved thermal shock resistance of GYYZO-YSZ double ceramic layer TBCs induced by induction plasma spheroidization[J]. *Surf Coat Tech*, 2024, 477: 130372.
- [23] BAO Y W, SUN Y, KUANG F H, et al. Development and prospects of high strength pre-stressed ceramics[J]. *J Inorg Mater*, 2020, 35(4): 399–408.
- [24] BAO Y W, KUANG F H, SUN Y, et al. A simple way to make pre-stressed ceramics with high strength[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(4): 657–662.
- [25] 郝鸿渐, 李海燕, 万德田, 等. 莫来石/氧化铝预应力涂层增强氧化铝的弯曲强度和抗热震性能[J]. *无机材料学报*, 2022, 37(12): 1295–1301.
HAO Hongjian, LI Haiyan, WAN Detian, et al. *J Inorg Mater*, 2022, 37(12): 1295–1301.
- [26] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Adsorbability and spreadability of calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) on Al-modified 7YSZ thermal barrier coating[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 19349–19356.
- [27] QU W W, LI S S, CHEN Z H, et al. Hot corrosion behavior and wettability of calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) on $LaTi_2Al_9O_{19}$ ceramic[J]. *Corros Sci*, 2020, 162: 108199.
- [28] SHUAI W W, DOU H J, GUAN Z C, et al. Preparation and characterization of La-doped $Y_3Al_5O_{12}$ as a potential protective coating material against CMAS corrosion[J]. *Surf Coat Tech*, 2024, 476: 130188.
- [29] SHAN X, CHEN W F, YANG L X, et al. Pore filling behavior of air plasma spray thermal barrier coatings under CMAS attack[J]. *Corros Sci*, 2020, 167: 108478.
- [30] NIETO A, AGRAWAL R, BRAVO L, et al. Calcia–magnesia–alumina–silicate (CMAS) attack mechanisms and roadmap towards Sandphobic thermal and environmental barrier coatings[J]. *Int Mater Rev*, 2021, 66(7): 451–492.
- [31] Technical Committee ISO/TC 206–Fine ceramics. ISO 20343:2017 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)–Test method for determining elastic modulus of thick ceramic coatings at elevated temperature[S]. Geneva, Switzerland, 2017.
- [32] Technical Committee ISO/TC 206–Fine ceramics. ISO 23458:2020 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)–Test method for determining thermal expansion coefficient and residual stress of CVD ceramic coatings[S]. Geneva, Switzerland, 2020.
- [33] WU H L, LI H Y, CAO D K, et al. The Ef, ramics[J]. *Materials*, 2023, 16(17): 6071.
- [34] SHAN X, CAI H Y, LUO L R, et al. Influence of pore characteristics of air plasma sprayed thermal barrier coatings on calcia–magnesia–alumino–silicate (CMAS) attack behavior[J]. *Corros Sci*, 2021, 190: 109636.

Corrosion Resistance of Alumina Zirconia Prestressed Ceramics to Calcium Magnesium Aluminosilicate

ZHANG Xuyang¹, WANG Xiufang^{1,2}, WAN Detian^{3,4}, LI Haiyan^{3,4}, BAO Yiwang^{3,4}, JIA Zhijie^{3,4}, MA Huachao^{3,4}

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102616, China; 2 Beijing Key Laboratory of Building Structure and Environmental Restoration Functional Materials, School of Science, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 102616, China; 3. China National Inspection and Testing Holding Group Co., Ltd., Beijing 100024, China; 4. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction Zirconium dioxide (ZrO_2) ceramics have superior properties such as high hardness, high thermal expansion coefficient and low thermal conductivity, which are widely used in high-temperature components like aircraft engines, gas turbines and combustion power plants. However, ZrO_2 ceramics in the use can be CMAS (*i.e.*, CaO , MgO , Al_2O_3 and SiO_2) and other small particles corrosion, resulting in the decrease of ZrO_2 ceramics performance. The problem of CMAS corrosion becomes a challenge. The technologies used to protect the CMAS corrosion of ZrO_2 ceramics are the use of a non-permeable protective layer, the use of a top layer of laser glazing treatment, a thermal spray nanostructure coating and a rare-earth co-doped coating. Although these methods have a certain anti-CMAS corrosion effect, they still have some shortcomings of complex preparation process and high cost. To further investigate and improve the high-temperature corrosion resistance of ZrO_2 ceramics, Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics were prepared with Al_2O_3 as a coating and ZrO_2 as a matrix. The flexural strength at different temperatures and the behavior of CMAS penetration and element diffusion were investigated via comparative analysis of Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics and ZrO_2 ceramics. The effect of prestressed enhancement, the CMAS penetration and the corrosion mechanism of Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics against CMAS at a high temperature were analyzed.

Methods The thermal corrosion experiment was carried out in a high-temperature sintering furnace. The samples of ZrO_2 ceramics and Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics with CMAS powder were heated at different temperatures (*i.e.*, 1 200, 1 250, 1 300, 1 350 °C and 1 400 °C), respectively, for 10 h, and then cooled in the furnace. In the analysis of corrosion resistance of ZrO_2 ceramics and Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics, the mechanical properties of ZrO_2 ceramics and Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics before and after corrosion were tested by a model C45 machine controlled electronic universal testing machine. During the test, the span of 30 mm and the loading rate of 0.5 mm/min were set, and the data of 5 samples in each group were collected to obtain the three-point flexural strength of the samples affected by corrosion. The corrosion and morphology characteristics of the sample in a macro-scale were determined by a model KEYENCE VHX-970F optical microscope. The depth of CMAS corrosion of ZrO_2 ceramics and the change of the state of Al_2O_3 coating at different corrosion temperatures were analyzed via adjusting different magnifications. The microstructure of the sample was characterized by a model QUANTA 250FEG scanning electron microscope in order to further analyze the corrosion mechanism of CMAS. The morphology and distribution area of corrosion products generated by Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics were determined, and the corrosion mode of ZrO_2 ceramics was analyzed. Also, the element composition ratio and distribution of the sample cross-section were analyzed by an EDS scanning system. The phase of Al_2O_3 ceramic particles corroded by CMAS was analyzed by a model Rigaku SmartLab SE X-ray diffractometer.

Results and discussion Before corrosion, the flexural strength of Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics reaches (1 038±41) MPa, which is 35.6% higher than that of ZrO_2 ceramics. After CMAS corrosion, the flexural strength of Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics decreases with the increase of corrosion temperature, but it is still higher than that of ZrO_2 ceramics. This is because the residual stress formed during the cooling process enhances the strength of ZrO_2 ceramics after sintering Al_2O_3 coating and ZrO_2 ceramics.

In the high-temperature service environment, the EDS analysis results show that CMAS exists an element diffusion in ZrO_2 ceramics. Based on the analysis of the cross section of ZrO_2 ceramics after corrosion, the corrosion mode of ZrO_2 ceramics is a grain boundary corrosion. The penetration depth of CMAS gradually increases from 24 μm to 143 μm with the increase of corrosion temperature, thus bringing a serious harm to ZrO_2 ceramic components. Al_2O_3 coating in Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics effectively blocks a direct contact between CMAS and ZrO_2 ceramics, avoids the diffusion of elements Ca, Mg, Al and Si in CMAS to ZrO_2 ceramics, and effectively protects the microstructure of ZrO_2 ceramics. The results indicate that Al_2O_3 coating can improve the strength and CMAS corrosion resistance of ZrO_2 ceramics.

Based on the analysis of the corroded section of Al_2O_3 - ZrO_2 prestressed ceramics as well as the analysis of EDS and XRD results, Al_2O_3 coating reacts with CMAS at a high temperature. The high melting point compounds calc feldspar ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), spinel (MgAl_2O_4) and a small amount of calc aluminite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) are generated. The diffusion channel is clogged and the penetration depth of CMAS is greatly reduced due to these substances with a high melting point and a good chemical stability as well as the increased viscosity of molten CMAS, thus having a positive effect on preventing CMAS corrosion. In addition, the compressive stress in the Al_2O_3 coating can also inhibit the expansion of cracks, prevent the deep oxidation effect entering through cracks, and improve the service life of ZrO_2 ceramic components in CMAS corrosion environment.

Conclusions The mechanism of resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics to CMAS corrosion at a high temperature was investigated, and ZrO_2 ceramics were taken as a reference sample. The results showed that in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics, Al_2O_3 coating with compressive stress could effectively improve the flexural strength of ZrO_2 ceramics, and help to slow down the action of CMAS corrosion, thus having the superior resistance to CMAS corrosion. This was mainly attributed to that the compressive stress of the surface layer of the material could improve the strength and toughness of the ceramic, effectively inhibiting the crack propagation; and at high temperatures, Al_2O_3 coating in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ prestressed ceramics could react with CMAS, producing a high melting point calcium feldspar, spinel and a small amount of calcium-aluminum feldspar at the interface, and forming a stable and dense reaction layer, which inhibited the continuous penetration of CMAS melt.

Keywords calcium-magnesium-alumino-silicate corrosion; prestressed ceramics; flexural strength; corrosion mechanism

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



王秀芳，2011 年 7 月毕业于中国建筑材料科学研究总院，获工学博士学位。现任北京建筑大学土木与交通工程学院高级实验师、硕士生导师。入选 2020 年“建大英才”。主持在研国家自然科学基金青年项目 1 项、北京市社科基金青年项目 1 项、完成国家绿色建材重点实实验室开放基金 1 项和北京建筑大学校科研基金 1 项，作为项目研究骨干参与北京市科委项目 1 项、北京市自然科学基金 1 项和国家 973 项目子课题 1 项等项目，已发表论文 30 余篇，SCI 和 EI 等国际性刊物收录 9 篇，专利 1 项。主要研究方向为古建保护以及水泥、玻璃、陶瓷等脆性材料力学性能评价。



张旭阳，北京建筑大学土木与交通工程硕士研究生，研究方向为建筑材料。所在课题组研究方向包括：预应力陶瓷材料的制备及应用；先进陶瓷增强技术；高熵陶瓷的制备及应用；脆性材料的实验方法和测试技术；陶瓷和玻璃的高温和常温力学性能评价。