

氧化钇稳定的氧化锆热障涂层表面磁控溅射 TiAl 膜的抗 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 腐蚀性能

刘若愚¹, 舒朝玺², 李 璞³, 李 克¹, 云海涛¹, 殷倩楠¹, 吕 亮¹, 陈勇国¹, 汪云程¹, 曹学强²

(1. 中国航发南方工业有限公司, 湖南 株洲 412002; 2. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;
3. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412000)

摘 要: 热障涂层是高温下具有良好隔热性能的陶瓷涂层, 在航空发动机和燃气轮机高温防护方面有重要应用。大气中的硅酸盐沙尘(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, CMAS)在熔化状态时对热障涂层有较强的腐蚀作用, 是影响发动机安全运行的一个重要因素。采用大气等离子喷涂方法制备氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)涂层, 通过磁控溅射在 YSZ 表面分别沉积 Al 和 TiAl 膜并原位氧化生成 Al₂O₃ 和 TiO₂-Al₂O₃, 研究 Ti 和 Al 对 YSZ 抗 CMAS 腐蚀性能的协同作用。研究表明, Ti 能显著加快 CMAS 与 Al₂O₃ 反应生成钙长石和尖晶石等高熔点产物, 并促进腐蚀产物结晶, 能有效阻碍熔融 CMAS 向 YSZ 涂层内部渗透。分析了 TiO₂-Al₂O₃-YSZ 抗 CMAS 腐蚀机理, 为 YSZ 抗 CMAS 腐蚀技术提供新的思路。

关键词: 热障涂层; 氧化钇稳定氧化锆; 硅酸盐沙尘; 腐蚀机理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0828-11

网络出版时间: 2025-03-12



热障涂层(TBCs)广泛应用于燃气涡轮发动机热端部件的热防护, 包括燃烧室、导向叶片、动叶片和尾喷管等^[1-3]。在各种 TBCs 材料中, 氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)因其断裂韧性高、熔点高、热导率低和热稳定性好而成为最常用的 TBCs 材料^[4]。然而, 发动机工作温度的升高给 TBCs 带来了新的挑战。大气中的沙尘以及火山灰(组成 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, CMAS)经过发动机火焰烧蚀, 熔融 CMAS 沉积在叶片表面, 堵塞热端部件的气膜孔、腐蚀 TBCs^[5-7], 热端部件因过热而发生断裂。在高温环境中, 熔融 CMAS 渗透到多孔 TBCs 中, 导致涂层的应变容限下降并过早失效^[8-9]。另外, CMAS 渗透还会降低 TBCs 的孔隙率, 导致其热导率增加^[10]。CMAS 腐蚀 YSZ, 消耗 YSZ 的结构稳定剂 Y₂O₃, 导致涂层从四方相转变为单斜相, 涂层体积发生膨胀而产生裂纹、脱落^[8-9]。如果 CMAS 渗透到 TBCs 的金属粘结层(BC), 会腐蚀 BC、加速

TBCs 脱落^[8]。

图 1 为航空发动机叶片表面的 CMAS 状况, 熔融的 CMAS 严重堵塞气膜孔, 降低了冷却气的冷却效果, 叶片基体发生断裂。另外, 还可以看到叶片表面的 YSZ 涂层被 CMAS 严重腐蚀而脱落。

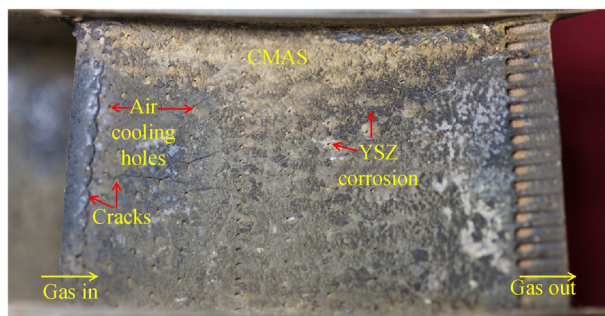


图 1 具有 YSZ 热障涂层的航空发动机叶片表面的 CMAS 腐蚀现象

Fig. 1 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) corrosion on surface of aero engine turbine vane with yttria stabilized zirconia (YSZ) thermal barrier coatings (TBCs)

收稿日期: 2024-12-26。 修订日期: 2025-02-20。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(92060201)。

第一作者: 刘若愚(1993—), 男, 工程师。

通信作者: 舒朝玺(1998—), 男, 博士研究生;

曹学强(1964—), 男, 教授。

Received date: 2024-12-26. Revised date: 2025-02-20.

First author: LIU Ruoyu (1993—), male, Engineer.

E-mail: 931801509@qq.com

Correspondent author: SHU Chaoxi (1998—), male, Doctoral candidate.

CAO Xueqiang (1964—), male, Professor.

E-mail: 317256@whut.edu.cn; xcao@whut.edu.cn

目前,已经报道了一些具有抗 CMAS 腐蚀能力的材料作为新型 TBCs,其中牺牲性防护策略成为了一个关键的研究方向,如稀土锆酸盐 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[10-11]。这些材料能够迅速与熔融 CMAS 反应,生成高熔点的磷灰石相,并在界面处形成一层连续且致密的反应层,从而有效阻止 CMAS 向 TBCs 内部的渗透^[12]。尽管新型材料在特定性能方面展现出了卓越的优势,YSZ 材料凭借其出色的综合性能,仍然是应用最为广泛的热障涂层(TBCs)材料。进一步的研究还表明,改性 YSZ 涂层材料也可以诱导 CMAS 结晶为钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$),从而阻碍或延缓 CMAS 的腐蚀^[1,13-14]。 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 是熔融 CMAS 结晶的有效成核剂^[15-17]。Webster 等^[18]研究了 TiO_2 对 CMAS 结晶行为的影响,发现质量分数为 12.5%~20.0%的 TiO_2 在 CMAS 熔体中可以起到成核剂的作用,有助于黄长石、白云母以及含 Ti 透辉石的结晶。

根据硅酸盐玻璃体系的研究^[19-21], Ti^{4+} 以 TiO_4 、 TiO_5 和 TiO_6 结构单元的形式存在于其体系中,在低温过程中, Ti^{4+} 保持 4 配位,而热处理可能导致硅酸盐解聚,同时 Ti^{4+} 会脱离网络,达到 6 重配位结构,充当网络改性剂,会降低玻璃的聚合度^[22-23]。随着 TiO_4 变为 TiO_6 ,网络聚集程度降低,从而促进结晶。而根据 Lai 等^[24]研究,在 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - TiO_2 微晶玻璃体系中, TiO_2 是一种两性化合物。当 TiO_2 含量较低时, TiO_6 的形成可以降低网络聚合度,促进结晶。当 TiO_2 含量升高时,会生成 TiO_4 ,网络聚合度提高、结晶度降低。

使用 Al_2O_3 对 YSZ 涂层材料进行改性以增强其抗 CMAS 腐蚀性能,也受到研究人员的关注。Fang 等^[25]将莫来石、 Al_2O_3 - SiO_2 分别与 YSZ 以不同的比例预混合,发现引入莫来石、 Al_2O_3 - SiO_2 促使 CMAS 形成钙长石可以减少熔体渗入涂层。Aygün 等^[14]提出了一种由 YSZ+ Al_2O_3 + TiO_2 组成的涂层组合物,并成功制备了该涂层,展现出了良好的抗 CMAS 腐蚀性能。然而,YSZ 中 Al_2O_3 浓度提高将导致 TBCs 热导率提高^[26]。因此,Zhang 等^[27]通过直流圆形磁控溅射将 Al 沉积在 7YSZ 涂层上,在 YSZ 涂层顶部原位氧化为 α - Al_2O_3 层,取得了较好的抗 CMAS 效果。在本工作的前期研究中^[28],通过磁控溅射将 Al 沉积在 YSZ 涂层上,然后热处理原位生成均匀的 Al_2O_3 层,具有良好的抗 CMAS 腐蚀能力。受到先前研究中关于硅酸盐玻璃体系内 TiO_6 单元能够

降低网络聚集度并促进结晶作用的启发,探究 Ti 元素对牺牲性保护涂层 Al_2O_3 与 CMAS 反应活性的影响显得尤为重要。因此,本工作通过磁控溅射方法在 YSZ 涂层沉积 Al 膜,然后沉积适量的 Ti,热处理原位生成混合物氧化物层,以期增强 Al_2O_3 涂层抗 CMAS 腐蚀性能。

1 实验

1.1 样品制备

采用石墨作为 YSZ 涂层的基体。在大气等离子喷涂(APS)之前,用汽油和乙醇对石墨基体进行脱脂和清洁,使用白刚玉砂(WA22)对石墨基体表面喷砂粗化。YSZ 粉末(KF231)由北京矿冶研究总院提供。APS 喷涂设备(瑞士 Oerlikon Metco 公司生产的 Multicoat 控制系统, F4 喷枪), Ar- H_2 作为等离子气体,将 YSZ 粉末喷涂在石墨基体上生成 YSZ 涂层,厚度 1500 μm ,主要喷涂参数为:喷涂距离 100 mm,喷枪功率 42 kW,电流 620 A,等离子气体 Ar 流量为 35 L/min、 H_2 流量为 12 L/min,喷枪移动速率 800 mm/s,送粉率 15%。为了得到独立的 YSZ 涂层,将石墨/YSZ 试样的石墨基体打磨然后在 750 $^\circ\text{C}$ 热处理 3 h 除去石墨、留下独立的 YSZ 涂层。通过磁控溅射(TRP-450,中国科学院沈阳科学仪器有限公司)在 YSZ 表面首先沉积厚度约为 35 μm 的 Al 膜,随后沉积 Ti 膜。沉积过程中,YSZ 加热到 300 $^\circ\text{C}$,使膜生长更加致密。磁控溅射使用的 Al 靶和 Ti 靶纯度均为 99.99%(质量分数),工作电压和压强分别为 300 V 和 0.5 Pa,样品转速 4 r/min,沉积时间分别为 8 h 和 4 h。沉积完成后,将样品移入电炉中,在 1000 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h、使 Ti-Al 薄膜原位氧化生成 TiO_2 - Al_2O_3 改性 YSZ(TA-YSZ)。对未沉积 Ti 的涂层样品进行相同热处理,得到对照组 Al_2O_3 改性 YSZ(A-YSZ)。

1.2 CMAS 粉末及热腐蚀试验

采用了熔体淬火法制备了有代表性组成的 CMAS 混合物^[29],其化学成分为 33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO₂(物质的量百分比),制备方法详见本工作的前期研究^[30]。为了充分了解 CMAS 和 2 种涂层之间的高温化学作用,采用差示扫描量热法(DSC, STA449C, 德国 NETZSCH 公司)从室温升至 1300 $^\circ\text{C}$,升温速率 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$,对 CMAS 以及质量比为 100.0 g CMAS+36.2 g Al_2O_3 和 100.0 g CMAS+10.0 g TiO_2 +36.2 g Al_2O_3 的混合物熔融结晶特征温度进行了表征。为了解 CMAS 和 Al_2O_3 - TiO_2

涂层在短时间内(5 min)的高温化学相互作用, 将少量 CMAS 粉末与乙醇混合形成浆料, 然后将 CMAS 浆料刷涂到 2 种涂层表面(CMAS 涂刷量约为 10 mg/cm^2); 将涂覆后的样品在 1300°C 管式炉中保温 5 min, 后立即取出并冷却。

为研究 2 种涂层与 CMAS 反应的渗透和微观结构演变, 用线切割将 YSZ 涂层样品切割成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的方形试片, 将 CMAS 浆料均匀涂布在 TA-YSZ 涂层表面(CMAS 涂刷量约为 20 mg/cm^2)。腐蚀实验依时间不同而分为 2 组: 第 1 组将涂覆 CMAS 的样品进行等温热处理 2 h(升降温速率分别为 10°C/min 和 5°C/min)。第 2 组为模拟发动机工作过程中涂层经历反复升降温, 将涂覆有 CMAS 的样品在 1250°C 热处理 2 h 后, 随炉降温, 然后再升温至 1250°C 保温 2 h, 如此重复 5 次, 直至腐蚀时间达到 10 h。

1.3 涂层的微观结构表征

为了表征原材料和腐蚀样品的相组成, 用 X 射线衍射(XRD, 日本 Rigaku Smart Lab, Cu 靶 K_α 波长 0.15405 nm)。用配备能量色散光谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM, Phenom ProX, 荷兰 Thermo Scientific), 对腐蚀样品的表面和截面微观结构进行分析。腐蚀后的样品镶嵌在环氧树脂中,

经切割、金刚石液抛光然后做 SEM 分析涂层截面结构。Fourier Raman 光谱(InVia-Reflex, 英国 Renishaw)的测试条件为 $100\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, 激发光源波长 532 nm 。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构特征

在 YSZ 涂层表面用磁控溅射法先后制备 Al 和 Ti 膜。Al 膜的表面和截面微观形貌见图 2a 和图 2b 所示, Al 膜呈现出典型的物理沉积结构, 由紧密连接的柱体组成, 厚度 $35 \mu\text{m}$, 柱体之间有缝隙。图 3a 为 Al 膜样品的 XRD 谱, 可以看到 Al 和 YSZ 的特征峰。此外, 沉积了 Ti 膜和热处理后的样品也观察到 YSZ 的特征峰。如图 2c 所示, 在 Al 膜表面沉积 Ti 后, 表面呈菜花状形貌, 柱体之间也存在物理沉积特有的缝隙。图 2d 为喷涂态 TiAl 膜的截面, 可以看出 TiAl 膜与基底 YSZ 结合紧密。

由于 Ti 和 Al 的特征峰重叠, 热处理前 TiAl-YSZ 的 XRD 谱(图 3b)与 Al-YSZ 的特征峰并没有明显的差异。经过 1000°C 空气氛围热处理 2 h 的 TA-YSZ 涂层表面形貌如图 2e 所示。样品表面出现了许多块状物, XRD 分析表明是 TiO_2 。另外, 样品还有 Al_2O_3 和 Al 的特征峰。

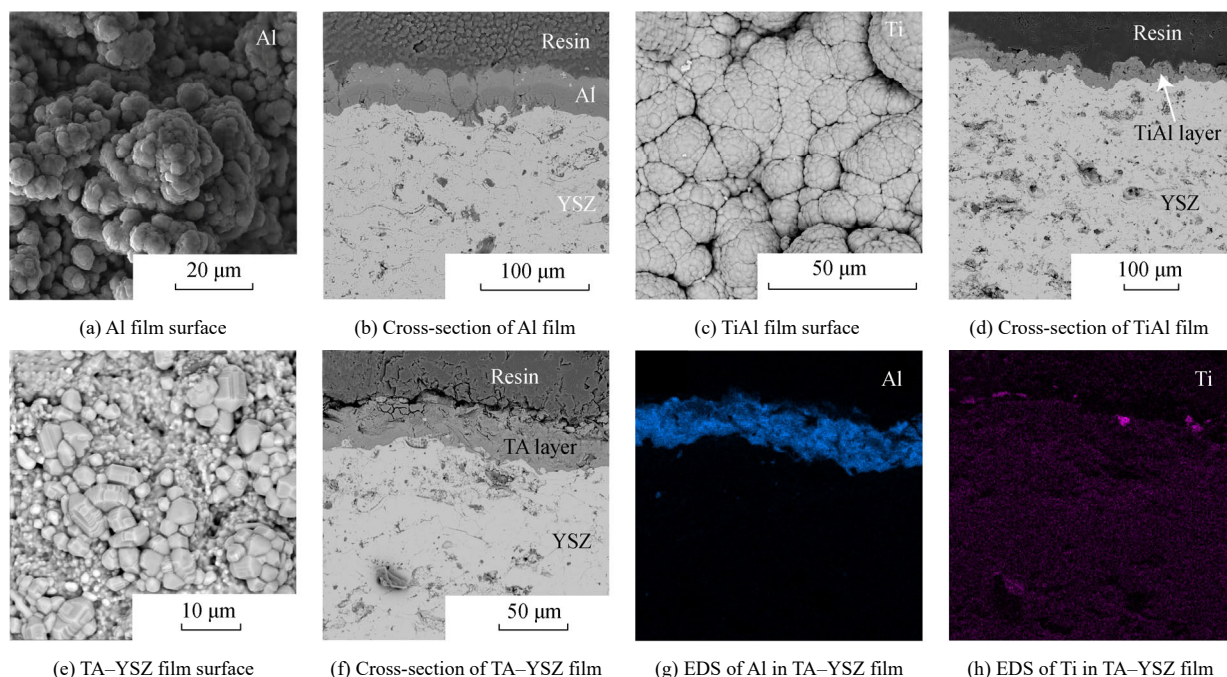


图 2 涂层样品在热处理前和热处理后的 SEM 照片和 EDS 图
Fig. 2 SEM images and EDS maps of coating samples before and after heat treatment

图 2f 为 TA-YSZ 涂层的截面 SEM 照片。图 2g~图 2h 分别为热处理样品的 Ti 和 Al 的元素分布图。

根据图 2g 中的 EDS 分析结果, 可以看出 Al 层中部存在明显的 Al 元素富集区, 这可能是 Al_2O_3 阻碍了

O₂ 的扩散。因此, 在图 3b 中仍然可以检测到未完全氧化的 Al 的特征峰。由图 2h 中 Ti 元素的 EDS 分布图可见, Ti 呈现点带状聚集在 Al 层上方并形成氧化层, 与图 2e 的观察结果一致。

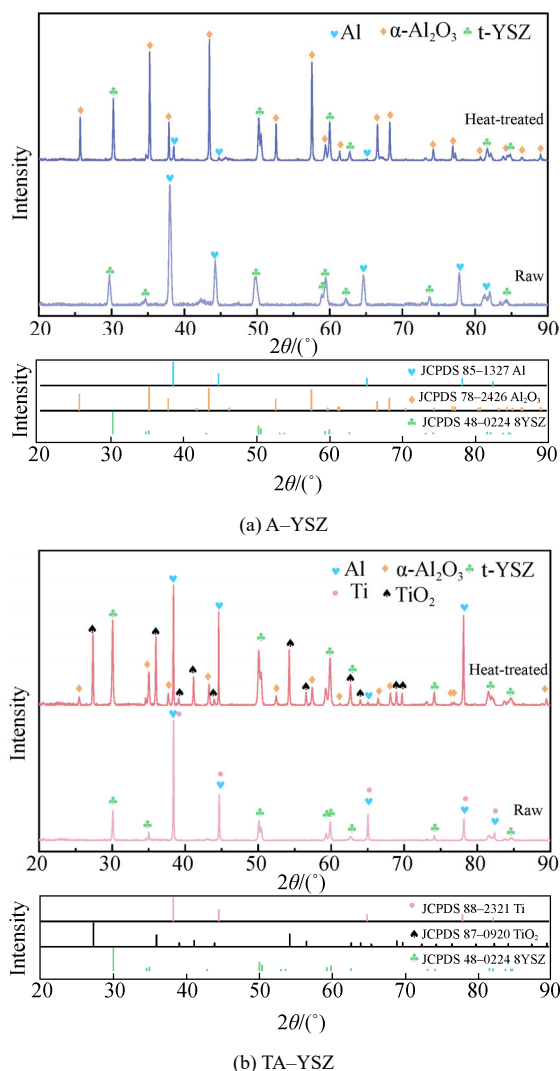


图 3 A-YSZ 和 TA-YSZ 热处理前后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of A-YSZ and TA-YSZ before and after heat treatment

2.2 抗 CMAS 腐蚀性能

为了确定 CMAS 的结晶行为和熔点以及 CMAS 与 Al₂O₃ 的反应机理, 对粉末进行了 DSC 分析, 结果如图 4 所示。前期研究表明^[28], 纯 CMAS 和 CMAS-Al₂O₃ 复合材料在 950~1050 °C 出现了放热峰, 表明了该温度范围内发生了结晶; 同时, 在 1239、1232 °C 分别观察到了显著的吸热峰, 对应于这 2 种材料的熔化温度。当 TiO₂ 被引入到 CMAS-Al₂O₃ 体系中形成 CMAS-Al₂O₃-TiO₂ 样品时, 950~1050 °C 范围内的放热峰变得更加尖锐, 且熔化温度降低至

1208 °C。总体来看, 随着 Al₂O₃ 和 TiO₂ 的加入, 3 种样品的结晶和熔化特征温度由高到低顺序为: CMAS, CMAS+Al₂O₃, CMAS+Al₂O₃+TiO₂。这一现象表明, 添加 Al₂O₃ 和 TiO₂ 能够有效降低 CMAS 的结晶温度, 并影响其熔化特性。

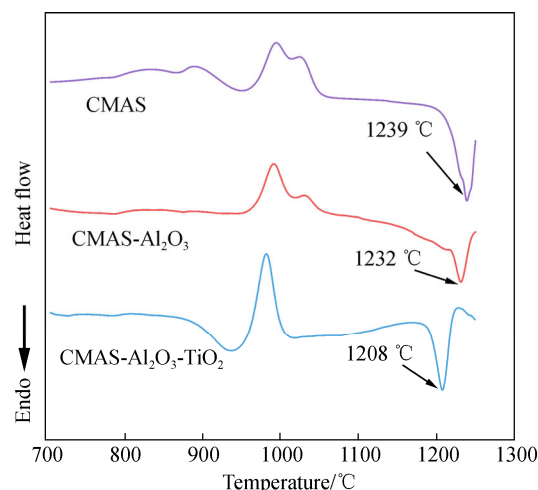


图 4 CMAS、CMAS-Al₂O₃、CMAS-Al₂O₃-TiO₂ 粉末的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of CMAS, CMAS-Al₂O₃ and CMAS-Al₂O₃-TiO₂ powders

CMAS 通常被视为一种晶体结构具有短程有序而长程无序的玻璃材料。一般来说, 在温度低于玻璃转变温度($T_g < 800$ °C)时, 玻璃处于动力学凝固状态, 结构被冻结, 分子链或片段无法移动。为确定 CMAS 的结晶产物, CMAS 粉末分别在 1200、1250 °C 和 1400 °C 热处理 2、2 h 和 1 h, XRD 结果见图 5a。

当温度超过熔点($T_m \sim 1250$ °C)时, 结晶态转变为非晶态, 成为黏性流动的液态。这在 XRD 谱中表现为 1 个强度很弱的宽峰。当温度介于 T_g 和 T_m 之间时, 分子运动适中, CMAS 能够形成有序的晶体而不至于冻结或液化。因此, 在 1200 °C 热处理 2 h 后生成了 CaAl₂Si₂O₈ 和 Ca(Mg_{0.7}Al_{0.3})(Si_{1.7}Al_{0.3}O₆)。后者属于伪硅灰石相, 在高温仍保持流动性, 并可能导致渗入涂层。

涂覆了少量 CMAS 的涂层(TA-YSZ, A-YSZ)和 CMAS 粉末在 1300 °C 热处理 5 min, 其 XRD 谱如图 5b。CMAS 粉末经热处理后生成了 CaAl₂Si₂O₈ 和不稳定的伪硅灰石相 Ca(Mg_{0.7}Al_{0.3})(Si_{1.7}Al_{0.3}O₆), 与 CMAS 粉末 1200 °C 热处理 2 h 的结晶产物一致。虽然 1300 °C 超过了熔点, 但是热处理时间短, 不足以完全熔化 CMAS, 导致 CMAS 中形成部分

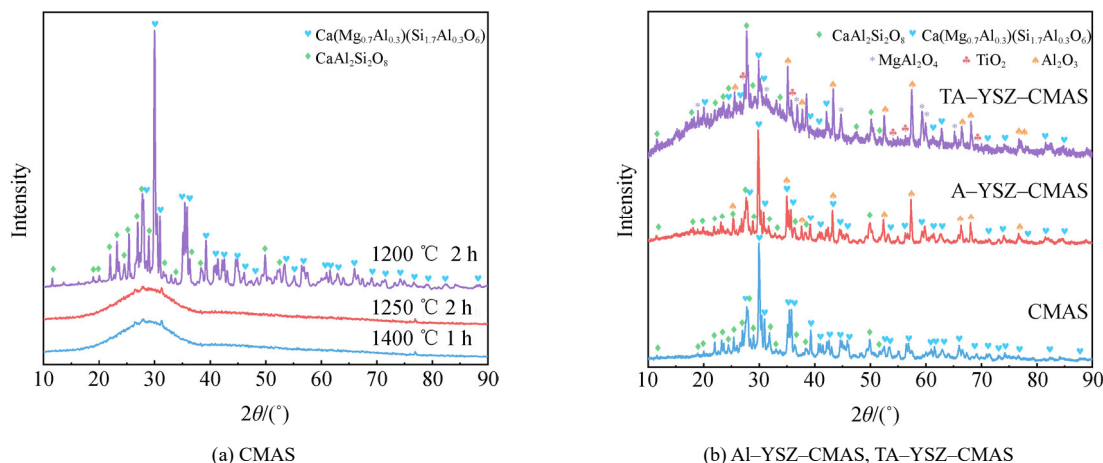


图5 CMAS 热处理不同时间和 Al-YSZ-CMAS 和 TA-YSZ-CMAS 分别在 1300 °C 热处理 5 min 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of CMAS heated at different temperatures, and Al-YSZ-CMAS and TA-YSZ-CMAS heated at 1300 °C for 5 min

结晶产物。与 CMAS 粉末相比, A-YSZ 涂层与腐蚀物反应后的 XRD 谱中,除了钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、氧化铝 Al_2O_3 以及 CMAS 自身的结晶产物 $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$ 以外,未生成尖晶石 MgAl_2O_4 和镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 。1300 °C 热处理 5 min 的 TA-YSZ-CMAS 的 XRD 谱,观察到原料 (Al_2O_3 和 TiO_2)、钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、CMAS 结晶产物 $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$ 以及和尖晶石 MgAl_2O_4 的特征峰。与 A-YSZ 涂层相比,在 TiO_2 的促进下, $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$ 的特征峰强度显著降低,而钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 特征峰强度显

著增强,说明 TiO_2 的加入促进了 Al_2O_3 和 CMAS 短时间反应生成钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和尖晶石 MgAl_2O_4 。

图 6a 为 A-YSZ 涂层与 CMAS 在 1300 °C 热处理 5 min 的 SEM 照片。试样截面图 6b 以及放大照片图 6c 中可以看出,CMAS 已经完全熔化并覆盖了 Al 膜表面,但并没有观察到明显的晶体特征。添加 TiO_2 后,TA-YSZ 涂层表面 SEM(图 6e)照片可以看到清晰晶体形貌,且截面图 6f 以及放大图即图 6g 中可观察到明显的晶体特征,同时图 6g 所对应的元素分布图中能清晰看到结晶部位的 Al 和 Ca 元素富集。结合 Mg 元素分布图可以发现结晶处 Mg

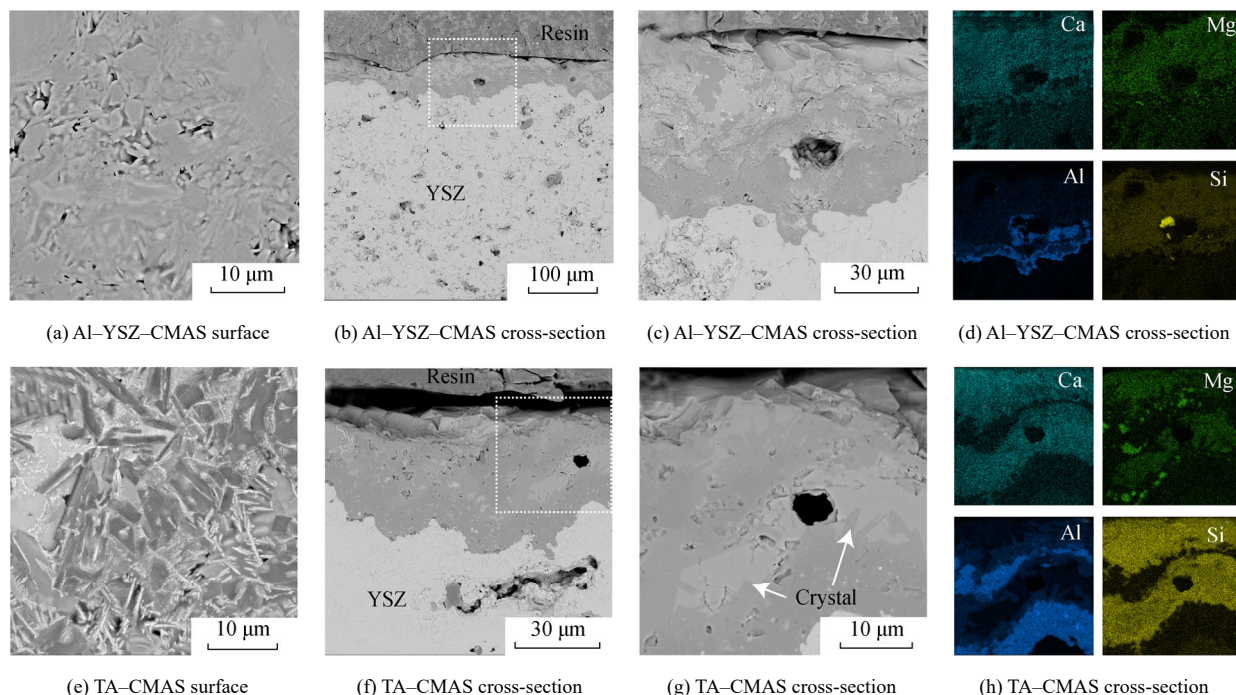


图6 CMAS 样品经过 1300 °C 热处理 5 min 后的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of CMAS samples heated at 1300 °C for 5 min

含量少。因此, 结合 XRD 谱可以判断结晶为钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。此外, 在样品表面 EDS 中观察到少量 Mg 富集, 这与 XRD 显示的尖晶石 MgAl_2O_4 的存在一致。由此可见, 在加入 TiO_2 可促进 Al_2O_3 和 CMAS 的反应, 1300°C 热处理 5 min 即可发生明显反应, 生成钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和尖晶石 MgAl_2O_4 。

在 1250°C 与 CMAS 腐蚀反应 2 h 和 10 h 后, A-YSZ 的 XRD 谱如图 7a 所示。腐蚀 2 h 的样品表面有钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 生成; 延长反应时间到 10 h, 镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 的衍射峰强度有所减弱, 表明镁黄长石在高温不是

稳定相。

在 1250°C TA-YSZ 与 CMAS 反应不同时间后, XRD 谱如图 7b 所示。腐蚀 2 h 生成钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 、尖晶石 MgAl_2O_4 以及未反应的 Al_2O_3 和 TiO_2 ; 延长反应时间至 10 h, TA-YSZ 表现出和 A-YSZ 相同的规律, 即镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 的衍射峰强度明显减弱, 未观察到 TiO_2 的衍射峰。4 组样品的 XRD 谱都没有 CMAS 结晶产物 $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$ 的衍射峰, 说明其不稳定、容易转化为其他高熔点产物。CMAS 以及 YSZ 腐蚀产物的熔点见表 1。

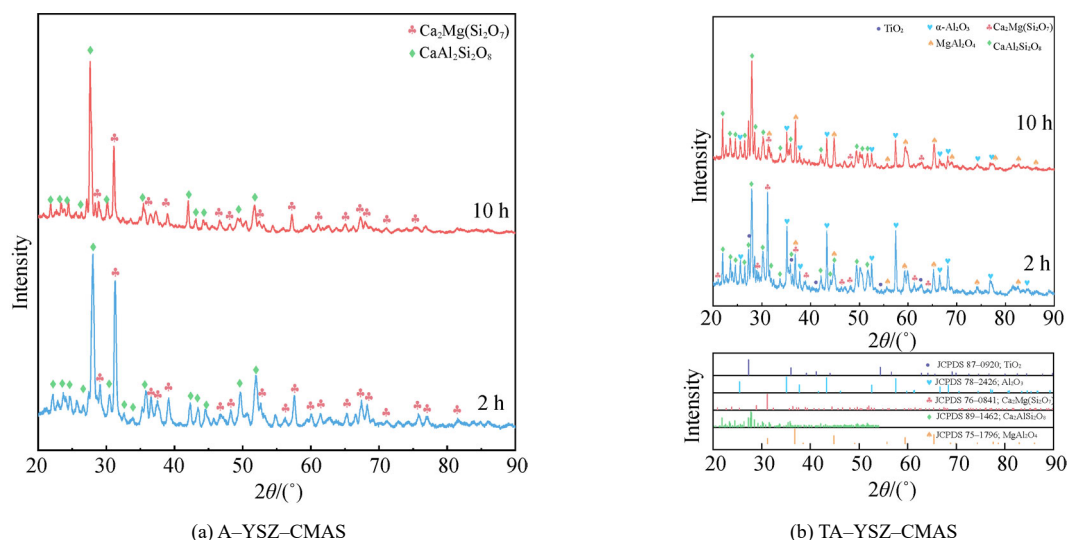


图 7 1250°C 热处理不同时间的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of CMAS samples heated at 1250°C for different time

表 1 不同条件热处理后的腐蚀产物

Table 1 Corrosion products of different heat treatment

Component	Product	Melting temperature/ $^\circ\text{C}$
CMAS-1300-5 min	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553 ^[31]
	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$	
A-YSZ-CMAS-1300-5 min	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$	
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553
	Al_2O_3	2054
TA-YSZ-CMAS-1300-5 min	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3})(\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_6)$	
	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1454 ^[32]
	MgAl_2O_4	2135 ^[31]
A-YSZ-CMAS-1250-2 h	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553
	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1454
TA-YSZ-CMAS-1250-2 h	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553
	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1454
	MgAl_2O_4	2135
A-YSZ-CMAS-1250-10 h	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1454
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553
TA-YSZ-CMAS-1250-10 h	MgAl_2O_4	2135
	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1454
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1553

在 1250 °C 被 CMAS 腐蚀 10 h 后, A-YSZ 涂层的微观结构如图 8a~图 8e。涂层表面凹凸不平, 有许多相互粘结的结晶体, 大致可分为灰色和深灰色 2 种。图 8c~图 8e 为 A-YSZ 涂层被 CMAS 腐蚀 10 h 后截面 SEM 照片, 其 EDS 元素分布。图 8e 表明原 Al_2O_3 层底部存在大量的未反应 Al_2O_3 。在 Al_2O_3 层上部有 Mg 元素分布带, 产生这一现象的可能原因是: 当 CMAS 与 Al_2O_3 反应时, 优先形成钙

长石和镁辉石, 过量的 Mg^{2+} 继续向 Al_2O_3 层内部扩散、生成尖晶石。从图 8d 可以看到, 大部分 CMAS 与 Al_2O_3 层发生反应形成高熔点晶体。少部分 CMAS 渗透 Al_2O_3 层、达到 YSZ 层, 腐蚀 YSZ 表面。YSZ 表面的 Raman 光谱分析表明, 尽管 YSZ 层出现了裂纹, 但没有观察到 t 相转变成 m 相, 表明 Al_2O_3 层对 CMAS 具有良好的阻隔能力、降低 CMAS 向 YSZ 层内部渗透。

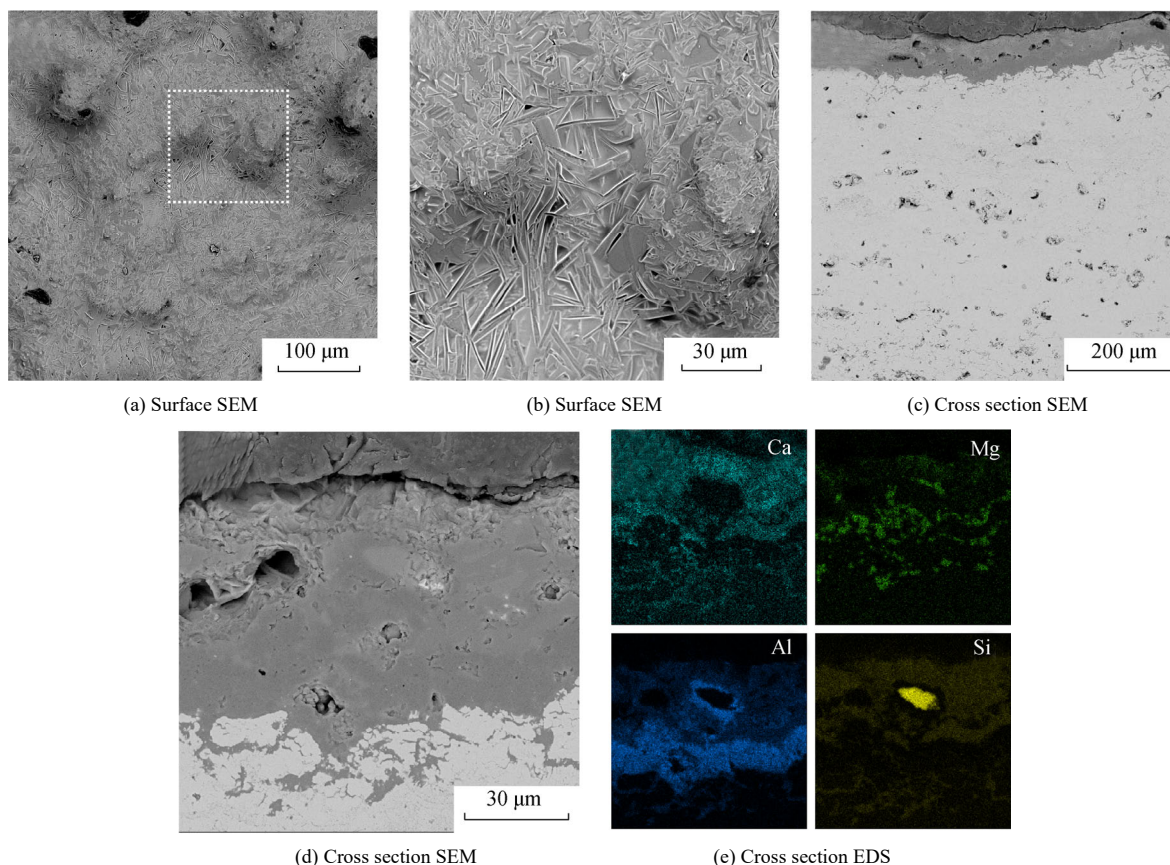


图 8 A-YSZ 涂层被 CMAS 在 1250 °C 腐蚀 10 h, 涂层表面和截面的 SEM 照片和 EDS 分析
Fig. 8 SEM images and EDS analysis of A-YSZ coating after being corroded by CMAS at 1250 °C for 10 h

在 1250 °C 保温 2 h, TA-YSZ 被 CMAS 腐蚀后的表面微观结构如图 9a~图 9c。腐蚀后的表面比较平滑, 覆盖着大量相互交错的结晶体, 晶粒长度约 10 μm 。与腐蚀 5 min 的样品相比, 2 h 的样品其晶粒生长更大。晶粒之间的缝隙有白色块状物, EDS 和 XRD 分析证明是 TiO_2 。EDS 分析表明, 晶粒的 Al 含量较高而 Mg 含量较低。结合 XRD 分析, 可以判断为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶粒周围还覆盖了大量结晶度低的黏土状块物, 其 Al 含量低, Ca 和 Mg 含量较高, 判断为 $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 。

从图 9d~图 9f 可以看出, 在 1250 °C 与 CMAS 反应 2 h 后, TA-YSZ 涂层表面有大量 CMAS 和 Al_2O_3 - TiO_2 反应物, YSZ 未出现被 CMAS 腐蚀而产

生的裂纹。但从图 9e 可以看出 CMAS 沿 YSZ 涂层孔隙渗透, YSZ 涂层上部变得更加致密, 同时图 9e 对应的 EDS 元素分布图 9f 显示渗透孔隙处有明显的 Si 富集。总体而言, CMAS 对 YSZ 涂层孔隙的渗透效果较轻。与 A-YSZ 相似的是, TA-YSZ 与 CMAS 反应 2 h 后, EDS 元素分布图也可以看到 Al_2O_3 层底部有大量未反应的 Al_2O_3 , 同时 Al_2O_3 层上部也形成了明显的 Mg 元素带。

在 1250 °C 与 CMAS 腐蚀反应 10 h 后, TA-YSZ 表面微观结构如图 10a~图 10c。腐蚀后的表面已经观察不到相互粘结的组织结构, 表现为独立、分散的晶粒。与腐蚀 2 h 的样品相比, 腐蚀 10 h 后晶粒生长更大, 晶粒的 EDS 分析证明其钛的摩尔分数

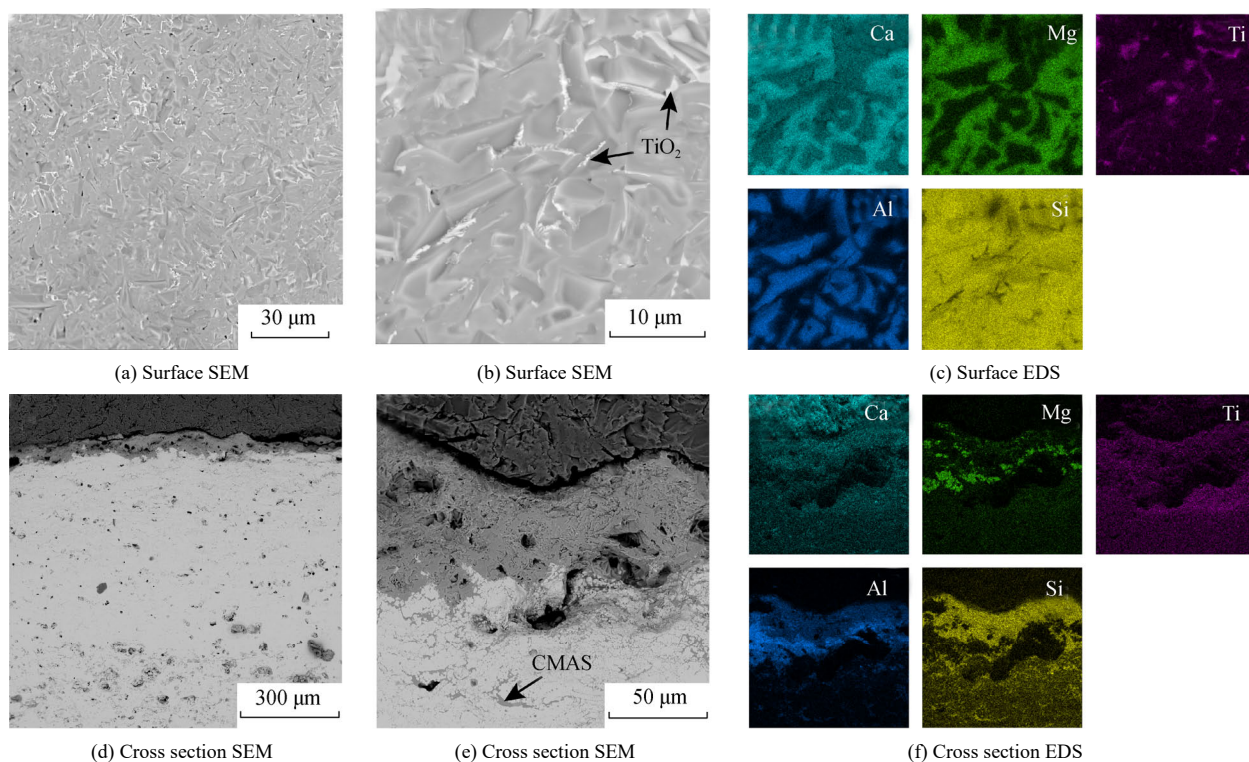


图 9 1250 °C 保温 2 h, TA-YSZ 涂层被 CMAS 腐蚀后的表面和截面的 SEM 照片和 EDS 分析

Fig. 9 SEM images and EDS analysis of surface and cross section of TA-YSZ coating after being corroded by CMAS at 1250 °C for 2 h

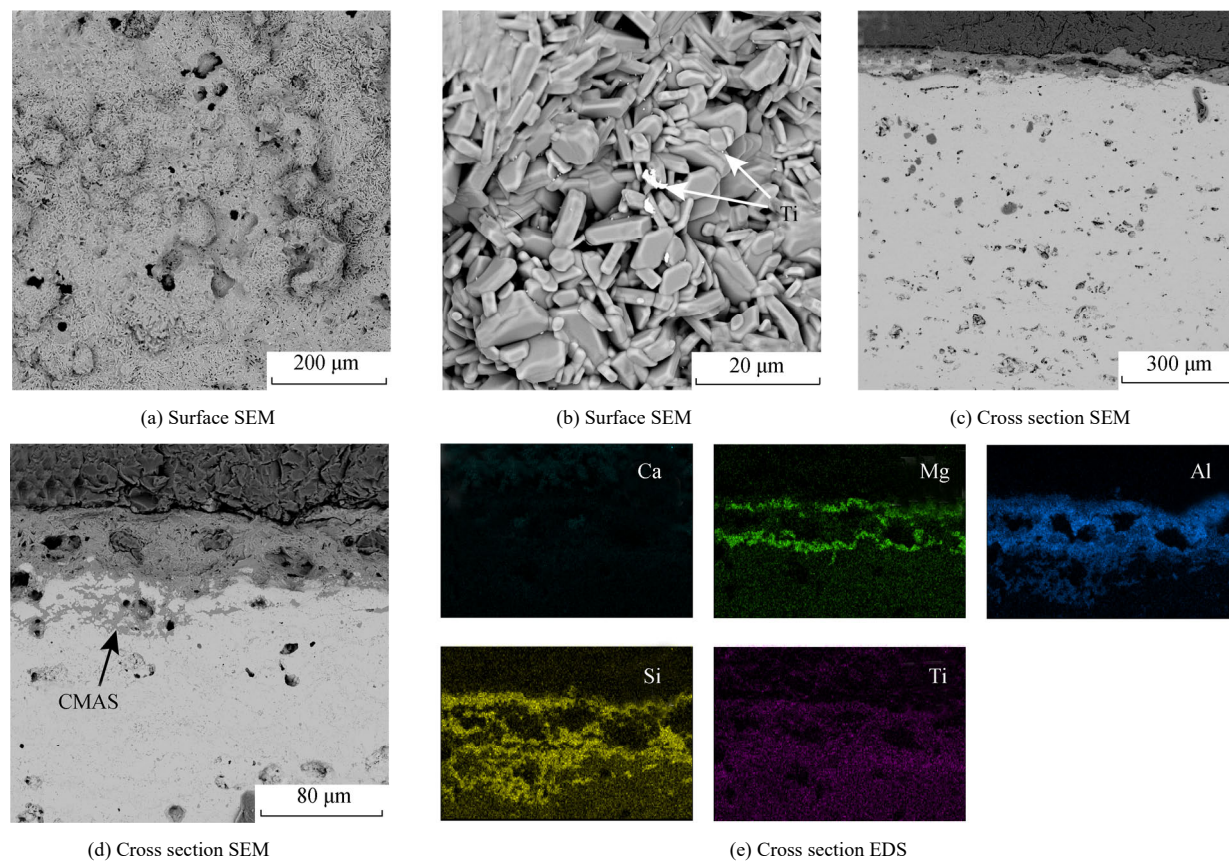


图 10 1250 °C 保温 10 h, TA-YSZ 涂层被 CMAS 腐蚀后的表面和截面的 SEM 照片和 EDS 分析

Fig. 10 SEM images and EDS analysis of surface and cross section of TA-YSZ coating after being corroded by CMAS at 1250 °C for 10 h

超过 80%，是未反应而残留的 TiO_2 。样品截面微观结构和 EDS 面扫结果如图 10c~图 10e。从图 10d 可以看出，CMAS 渗透到了 YSZ 层、造成表层开裂。对此处

进行 Raman 光谱分析，如图 11b。在波数 178、191 cm^{-1} 和 380 cm^{-1} 处没有检测到 m- ZrO_2 相的特征峰。振动峰位于 147、261、341、474 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} ，属于 t- ZrO_2 。

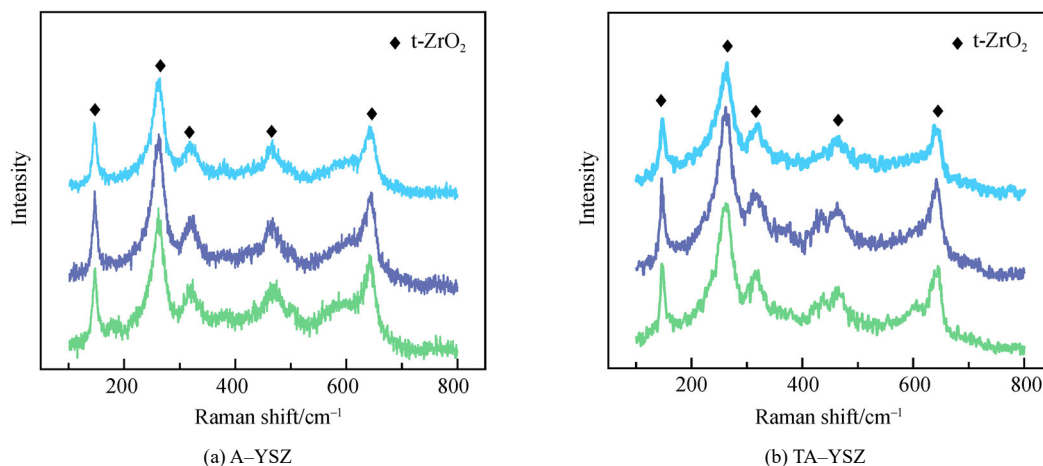


图 11 1250 °C 保温 10 h，A-YSZ 和 TA-YSZ 涂层被 CMAS 腐蚀后的 Raman 光谱

Fig. 11 Raman spectra of A-YSZ and TA-YSZ coating surface after being corroded by CMAS for 10 h at 1250 °C

3 结论

通过磁控溅射的方法在 YSZ 涂层的表面分别沉积 Al 和 TiAl 薄膜，通过原位氧化形成 Al_2O_3 (A-YSZ)及 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TA-YSZ)复合涂层体系，系统探究 Ti 与 Al 的协同效应对 YSZ 涂层抗钙镁铝硅酸盐(CMAS)高温腐蚀性能的影响机制。研究发现，Ti 的引入显著增强了涂层与 CMAS 熔体的界面反应动力学：一方面，Ti 促进 CMAS 与 Al_2O_3 反应生成钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)和尖晶石(MgAl_2O_4)等高熔点结晶相；另一方面，Ti 通过加速腐蚀产物的结晶过程，形成致密的反应屏障层，有效消耗熔融态 CMAS 并抑制其向 YSZ 基体渗透。进一步分析表明，钙长石与尖晶石等产物的生成具有差异化的反应动力学特征，其中钙长石优先在反应初期形成，而尖晶石则在后期逐渐析出。值得注意的是，尽管 CMAS 熔体可通过 Al 基涂层的微观缺陷渗透至 YSZ 界面，但其渗透深度和反应程度显著受限，YSZ 基体未发生相转变，表明 Al 基涂层的钝化作用仍能有效维持 YSZ 的结构稳定性。

本工作揭示了 Ti-Al 协同作用通过调控 CMAS 反应路径与产物结晶行为提升涂层防护性能的新机制，为设计新一代抗 CMAS 腐蚀热障涂层提供了理论依据与技术方向。然而，当前磁控溅射工艺制备的涂层仍存在微裂纹或孔隙缺陷，成为了 CMAS 渗透的通道。因此，未来研究拟通过优化溅射参数(如基底温度、溅射功率)或引入等离子体辅助沉积技

术，提升涂层的致密性，以消除微观缺陷，从而建立更完善的 CMAS 腐蚀防护体系。

参考文献:

- [1] DREXLER J M, AYGUN A, LI D S, et al. Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 204(16/17): 2683–2688.
- [2] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. *Nat Mater*, 2016, 15(8): 804–809.
- [3] 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.
- [4] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2003, 33: 383–417.
- [5] MERCER C, FAULHABER S, EVANS A G, et al. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration[J]. *Acta Mater*, 2005, 53(4): 1029–1039.
- [6] MOHAN P, YUAN B, PATTERSON T, et al. Degradation of yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by molten CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) deposits[J]. *Mater Sci Forum*, 2008, 595–598: 207–212.
- [7] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G, et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) deposits[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(10): 3167–3175.
- [8] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. CMAS corrosion and thermal cycle of Al-modified PS-PVD environmental barrier coating[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(13): 15959–15964.
- [9] 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.

- [10] WELLMAN R, WHITMAN G, NICHOLLS J R. CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2010, 28(1): 124–132.
- [11] 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.
- [12] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(2): 576–583.
- [13] DREXLER J M, SHINODA K, ORTIZ A L, et al. Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits[J]. *Acta Mater*, 2010, 58(20): 6835–6844.
- [14] AYGUN A, VASILIEV A L, PADTURE N P, et al. Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(20): 6734–6745.
- [15] SHI Y, LI B W, ZHAO M, et al. Growth of diopside crystals in CMAS glass-ceramics using Cr_2O_3 as a nucleating agent[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(9): 3968–3978.
- [16] HSIANG H I, YUNG S W, WANG C C. Crystallization, densification and dielectric properties of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass with ZrO_2 as nucleating agent[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 60: 730–737.
- [17] SENTURK B S, GARCES H F, ORTIZ A L, et al. CMAS-resistant plasma sprayed thermal barrier coatings based on Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 with Al^{3+} and Ti^{4+} solute additions[J]. *J Therm Spray Technol*, 2014, 23(4): 708–715.
- [18] WEBSTER R I, OPILA E J. The effect of TiO_2 additions on $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) crystallization behavior from the melt[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(6): 3354–3367.
- [19] INOUE K, SAKIDA S, NANBA T, et al. Structure and optical properties of TiO_2 containing oxide glasses[J]. *Materials Science and Technology-Association for Iron and Steel Technology*, 2006, 3: 583.
- [20] MYSEN B O, VIRGO D, SCARFE C M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—A Raman spectroscopic study[J]. *Am Mineral*, 1980, 65(7/8): 690–710.
- [21] ZHENG K, LIAO J L, WANG X D, et al. Raman spectroscopic study of the structural properties of $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ slags[J]. *J Non Cryst Solids*, 2013, 376: 209–215.
- [22] REZVANI M, EFTEKHARI-YEKTA B, SOLATI-HASHJIN M, et al. Effect of Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 nucleants on the crystallization behaviour of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO(R}_2\text{O)}$ glass-ceramics[J]. *Ceram Int*, 2005, 31(1): 75–80.
- [23] MA M S, NI W, WANG Y L, et al. The effect of TiO_2 on phase separation and crystallization of glass-ceramics in $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system[J]. *J Non Cryst Solids*, 2008, 354(52–54): 5395–5401.
- [24] LAI F F, LENG M, LI J L, et al. The crystallization behaviors of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-TiO}_2$ glass-ceramic systems[J]. *Crystals*, 2020, 10(9): 794.
- [25] FANG H J, WANG W Z, HUANG J B, et al. Corrosion resistance and thermal-mechanical properties of ceramic pellets to molten calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS)[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(16): 19710–19719.
- [26] YANG F, ZHAO X F, XIAO P. Thermal conductivities of $\text{YSZ/Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(15): 3111–3116.
- [27] ZHANG X F, ZHOU K S, XU W, et al. *In situ* synthesis of α -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) corrosion[J]. *Surf Coat Technol*, 2015, 261: 54–59.
- [28] SHU C X, WANG J S, LU X J, et al. Investigation of corrosion resistance of YSZ coating with sacrificial aluminum oxide protective layer against CMAS and composite corrosives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(4): 2537–2549.
- [29] 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 Technol*, 1996, 86: 116–126.
- [30] WANG J S, WANG Y H, LU X J, et al. Comparison of corrosion behaviors and wettability of CMAS on $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ co-stabilized ZrO_2 and YSZ thermal barrier coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(13): 5636–5651.
- [31] MOHAN P, YAO B, PATTERSON T, et al. Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation[J]. *Surf Coat Technol*, 2009, 204(6/7): 797–801.
- [32] OSBORN E F, SCHAIRER J F. The ternary system pseudowollastonite-akermanite-gehlenite[J]. *Am J Sci*, 1941, 239(10): 715–763.

TiAl Film Deposited by Magnetron Sputtering on YSZ Thermal Barrier Coating and Its Anti-Corrosion Property Against $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

LIU Ruoyu¹, SHU Chaoxi², LI Pu³, LI Ke¹, YUN Haitao¹, YIN Qiannan¹, LV Liang¹, CHEN Yongguo¹,
WANG Yuncheng¹, CAO Xueqiang²

(1. AECC South Industry Co. Ltd., Zhuzhou 412002, Hunan, China;

2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3 AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412000, Hunan, China)

Extended Abstract

Introduction Thermal barrier coatings (TBCs), primarily composed of yttria-stabilized zirconia (YSZ), are critical materials for protecting the hot section components of gas turbine engines due to their high fracture toughness, melting point, and thermal stability. However, increasing operational temperatures has some challenges, particularly from molten CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

deposits that can penetrate TBCs, reduce their strain tolerance, and accelerate failure. The performance of YSZ deteriorates upon interaction with CMAS, leading to phase transformation and coating detachment. Research efforts focus on modifying YSZ with TiO_2 , Cr_2O_3 , or Al_2O_3 based on sacrificial protection strategies, enhancing resistance to CMAS *via* promoting the crystallization of compounds such as gehlenite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). This study was to investigate the effect of Ti on the reactivity of sacrificial protective Al_2O_3 coatings with CMAS. Al and Ti layers were deposited on YSZ by magnetron sputtering and heat treatment to form mixed oxide layers to improve the protective efficacy against CMAS attack.

Methods In this study, graphite was utilized as a substrate for YSZ coatings. After degreasing and cleaning, graphite substrates were roughened with alumina sand (WA22). A YSZ powder (KF231) was sprayed onto the substrates in Ar- H_2 as a plasma gas by a model Multicoat APS system (Oerlikon Metco Co., Switzerland) to deposit a YSZ coating with the thickness of 1500 μm . The graphite substrate was removed by heat treatment at 750 $^\circ\text{C}$ for 3 h. Subsequently, Al and Ti films were deposited on the YSZ surface *via* magnetron sputtering, and followed *via* annealing at 1000 $^\circ\text{C}$ for 2 h to form TiO_2 - Al_2O_3 modified YSZ (TA-YSZ) coatings. An additional control group of Al_2O_3 -modified YSZ (A-YSZ) without Ti deposition was also prepared.

CMAS powders with a composition of 33%CaO–9%MgO–13% $\text{AlO}_{1.5}$ –45% SiO_2 (in mole fraction) were synthesized *via* melt quenching. The melting and crystallization temperatures of CMAS and its mixtures with Al_2O_3 and TiO_2 were characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The thermal corrosion test was performed by painting the coated surface with a CMAS slurry and exposing it to 1300 $^\circ\text{C}$ for 5 min or 1250 $^\circ\text{C}$ for 2 h and 10 h (after 2 h heat treatment, the temperature was lowered in a furnace and then raised to 1250 $^\circ\text{C}$ for 2 h, and this was repeated for 5 times). The phase structure was determined by X-ray diffraction (XRD, Rigaku Smart Lab., Japan). The surface and cross-sectional microstructures of the corroded samples were analyzed by a model Phenom ProX field emission scanning electron microscope (SEM, Thermo Scientific, Netherlands) equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system. The corroded samples were embedded in epoxy resin, cut and diamond-polished before performing the SEM analysis of the coating cross-section. The phase structure of YSZ was determined by a model InVia-Reflex Fourier-transform Raman spectroscopy (Renishaw Co., UK).

Results and discussion Al and Ti films are sequentially deposited on the surface of YSZ coatings *via* magnetron sputtering. Al film exhibits a typical physical deposition structure. After heat treatment, the Ti element shows a dotted band above Al layer and forms an oxide layer. The results of DSC analysis reveal that the crystallization and melting characteristic temperatures of the three powder samples (*i.e.*, CMAS, CMAS+ Al_2O_3 , and CMAS+ Al_2O_3 + TiO_2) shift towards lower temperatures in such an order. This indicates that the addition of Al_2O_3 and TiO_2 effectively reduces the crystallization temperature of CMAS and affects its melting characteristics.

TA-YSZ and A-YSZ coatings coated with CMAS and subjected to treatments at 1300 $^\circ\text{C}$ for 5 min or 1250 $^\circ\text{C}$ for up to 2 h and 10 h show that Ti promotes reactions between CMAS and Al_2O_3 to form high-melting-point crystalline phases such as gehlenite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) and spinel (MgAl_2O_4). The introduction of Ti significantly enhances the interfacial reaction kinetics between the coating and the CMAS melt. Ti facilitates the formation of high-melting-point crystalline phases. Also Ti accelerates the crystallization process of corrosion products, forming a dense reaction barrier layer that effectively consumes molten CMAS and inhibits its penetration into the YSZ substrate. Moreover, the time and spatial distribution characteristics of the reaction products can occur during corrosion testing due to the different reaction kinetics characteristics of high-melting-point crystalline phases. Under the sacrificial protection mechanism of the surface coating, no phase transformation appears in the YSZ substrate.

Conclusions YSZ coatings prepared by the atmospheric plasma spraying method were subjected to magnetron sputtering to deposit Al and TiAl films on their surface, which were then *in-situ* oxidized to form Al_2O_3 and TiO_2 - Al_2O_3 (TA-YSZ) layers. The synergistic effect of Ti and Al on the enhancement of the CMAS corrosion resistance of YSZ coatings was investigated. The results showed that Ti significantly accelerated the reaction between CMAS and Al_2O_3 , leading to the formation of high-melting-point products such as gehlenite and spinel, and promoted the crystallization of corrosion products. These actions effectively hindered the penetration of molten CMAS into the YSZ coating interior.

Keywords thermal barrier coatings; yttria stabilized zirconia; silicate dust; corrosion mechanism