

LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的 CMAS 侵蚀行为研究

王亚军^{1,2}, 马欣新³, 马瑞², 唐光泽¹, 刘玲⁴

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 北京动力机械研究所, 北京 100074)

(3. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(4. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 为了研究服役过程中 38CaO-5MgO-8Al₂O₃-49SiO₂ (CMAS) 对镁基六铝酸镧 (LaMgAl₁₁O₁₉) 的高温侵蚀行为, 利用大气等离子喷涂技术制备了 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层。通过 SEM、EDS 和 XRD 表征了 1050、1250 °C 下 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层被 CMAS 侵蚀后的微观组织和相结构。结果表明, LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层中在 1250 °C 被侵蚀 24 h 后的腐蚀产物是 CaAl₂Si₂O₈ 和 MgAl₂O₄。此外, 通过研究侵蚀层厚度与侵蚀温度、侵蚀时间的关系, 计算得到了在 1050~1250 °C 温度下, CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应活化能为 94.1 kJ/mol。

关键词: LaMgAl₁₁O₁₉; CMAS; 侵蚀产物; 动力学曲线

中图分类号: V254.2; TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2927-06

在航空发动机热端部件表面制备热障涂层是一种理想的热防护手段, 被广泛用在航空领域^[1-3]。目前最常用的热障涂层材料是氧化钇部分稳定的氧化锆 (YSZ)。但在 1300 °C 左右, YSZ 会发生相变并伴随明显的体积膨胀。YSZ 体积膨胀给涂层内部带来很大的内应力^[4]。当涂层内积累的应力大于涂层的强度极限时, 涂层开裂, 最终导致 YSZ 涂层剥落^[5,6]。YSZ 的高温相变大大降低了涂层的使用寿命。LaMgAl₁₁O₁₉ 是一种磁铅石型晶体, 具有极高的熔点, 氧透过率低于 YSZ, 高温下比 YSZ 更稳定^[7,8]。此外, LaMgAl₁₁O₁₉ 有较高的热膨胀系数、低热导率和高断裂韧性, 很有可能取代 YSZ 成为新型热障涂层的候选材料。

在航空发动机的服役过程中, 来自大气中的沙尘、火山灰等在高温下熔融并吸附在航空发动机热端部件热防护涂层的表面^[9,10]。沙尘、火山灰中含有 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 等氧化物。熔融氧化物会形成 CMAS 并侵蚀热防护涂层, 影响涂层的使用寿命^[5,11-14]。然而, 目前对高温下 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层行为的研究很少。为了探究 LaMgAl₁₁O₁₉ 抗 CMAS 侵蚀能力, 论证其用作热障涂层的可行性, 需要对高温下 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的行为进行研究。

本工作设计了 2 组实验, 分别探究 1050 和 1250 °C 条件下, CMAS 对 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层侵蚀不同时间后侵

蚀层的厚度和侵蚀产物, 并得到 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的动力学曲线。

1 实验

LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层由瑞士 Metco 公司提供的 MultiCoat 喷涂控制系统制备而成, 喷涂工艺参数如表 1 所示。喷涂中用到的基体为石墨基体。喷涂前对石墨基体进行喷砂处理以提高表面粗糙度, 增强涂层与基体的结合强度。喷涂前先对基体预热两遍, 喷枪移动速度为 800 mm/s。喷枪型号为 F4, 送粉器型号为 Twin120。实验中用到的 LaMgAl₁₁O₁₉ 陶瓷粉体由纯度为 99.99% 的 La₂O₃ (湖南升华科技有限公司)、MgO (北京化工厂) 和 Al₂O₃ (郑州有色金属研究院) 粉末经高温固相反应合成。以摩尔比 1:2:11 称量 La₂O₃、MgO 和 Al₂O₃ 原料粉, 加入适量去离子水球磨 12 h 得到混合均匀的浆料。对混合浆料进行喷雾干燥以得到干燥的氧化物混合粉体。将混合粉体在 1600 °C 煅烧 12 h 得到单相 LaMgAl₁₁O₁₉ 陶瓷粉体。对制得的 LaMgAl₁₁O₁₉ 陶瓷粉体进行喷雾造粒, 得到 40~60 μm 的 LaMgAl₁₁O₁₉ 喷涂粉体。

将 CMAS 粉体均匀涂覆在 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层表面, 以 5 °C/min 的升温速率分别加热至 1050 和 1250 °C, 各自保温 12, 18, 24 和 30 h, 随炉冷却。实验中用到的

收稿日期: 2020-09-04

作者简介: 王亚军, 男, 1984 年生, 博士, 高级工程师, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: wjhit@126.com

表 1 大气等离子喷涂制备 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的工艺参数

Table 1 Plasma spraying parameters of LaMgAl₁₁O₁₉ coating

Current/A	Voltage/V	Primary gas flow rate/SCFH	Assistant gas flow rate/SCFH	Carrier gas flow rate/SCFH	Feeding rate/r min ⁻¹	Spraying distance/mm
600	70	35	12	2.6	28	120

CMAS 侵蚀粉体由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供的 CaO 和 Al₂O₃、国药集团化学试剂有限公司提供的 MgO、SiO₂ 为原料合成。将 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 粉体按摩尔比 38:5:4:49 称量, 并加入适量无水乙醇后球磨 72 h 得到混合浆料。混合浆料旋蒸后得到干燥粉末。将混合粉末置于 1550 °C 的高温炉中保温 4 h 后取出并用去离子水淬火。为了使得 CMAS 成分均匀化, 将淬火后得到 CMAS 颗粒研成粉末后, 放入铂金坩埚中, 再次在 1550 °C 保温 4 h。对二次保温后的 CMAS 粉体进行二次淬火处理。将二次淬火的 CMAS 颗粒研成粉末, 并用 25 μm 的标准检验筛进行筛分, 得到本研究使用的 CMAS 粉末。

采用荷兰 PANalytical 公司提供的 X'Pert PROMPD 型多晶 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层和反应后涂层进行物相检测。试验条件如下: Cu 靶, Kα, Ni 滤波片; 管电压 40 kV, 管电流 40 mA; 狭缝尺寸 DS=0.957 mm, PSD=2.12 mm, 扫描速度 4 °/min。采用日本高新技术株式会社 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察反应后涂层截面形貌。CMAS 侵蚀后元素的分布由扫描电镜自带的能谱仪 (EDS) 检测。

2 结果与讨论

2.1 LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体的物相与微观组织

图 1 为大气等离子喷涂 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层所用的粉

体的 XRD 图谱及微观形貌。由图 1a 可以看出, 喷涂用粉体仅有 LaMgAl₁₁O₁₉ 单相, 由图 1b 中可以看出, 粉体多为“苹果”型或球形, 粉体粒径较为均匀, 集中在 40~100 μm。

2.2 CMAS 侵蚀对 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层物相的影响

图 2 为大气等离子喷涂 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层在 1250 °C 条件下 CMAS 侵蚀 24 h 前后的 XRD 图谱。由图 2 中 a 可以看出, 在 CMAS 侵蚀前, 涂层中仅存在一种物相, 且该物相的衍射峰与 LaMgAl₁₁O₁₉ 标准衍射图谱中的峰相对应。这说明大气等离子喷涂过程中, LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体没有发生化学反应。熔融粉体在基体上铺展形成单一物相的 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层, 这是由于喷涂距离较长, 熔融粉体在空气中暴露时间较长, 以至于粉体颗粒接触基体时的温度较低, LaMgAl₁₁O₁₉ 不足以发生分解和生成玻璃相。如图 2 中 b 所示, LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层在 1250 °C 被 CMAS 侵蚀 24 h 后, 涂层中存在 3 种物相, 分别是 LaMgAl₁₁O₁₉、CaAl₂Si₂O₈ 和 MgAl₂O₄, 且 LaMgAl₁₁O₁₉ 的含量很少。这是因为在高温条件下 LaMgAl₁₁O₁₉ 与 CMAS 发生化学反应, 在生成 CaAl₂Si₂O₈ 和 MgAl₂O₄ 的同时大量消耗了涂层中的 LaMgAl₁₁O₁₉, 导致侵蚀 24 h 后涂层中 LaMgAl₁₁O₁₉ 的含量大幅降低。

2.3 CMAS 侵蚀涂层后的元素分布及微观结构变化

LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的截面形貌如图 3 所示。涂层有较多孔隙, 这是由于采用的喷涂距离较长, 造成粉体熔

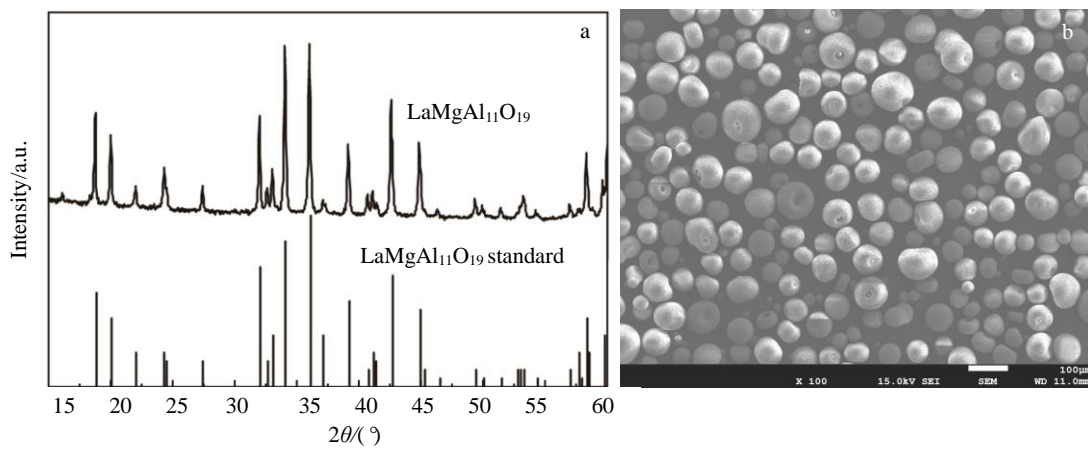


图 1 喷涂用 LaMgAl₁₁O₁₉ 粉体的 XRD 图谱及微观形貌

Fig.1 XRD patterns (a) and morphology (b) of LaMgAl₁₁O₁₉ powder

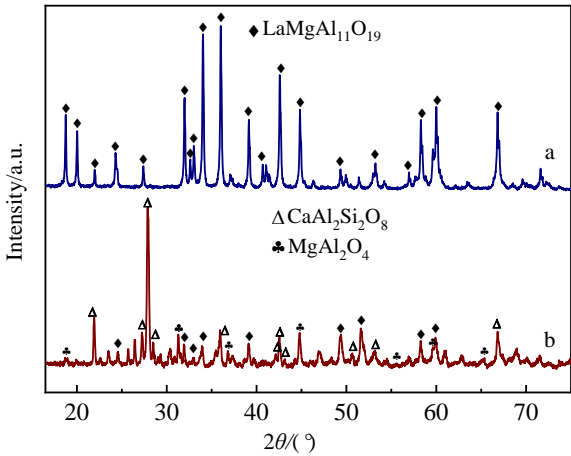


图 2 1250 °C CMAS 侵蚀前后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的 XRD 图谱
 Fig.2 XRD patterns of LaMgAl₁₁O₁₉ coating before (a) and after (b) CMAS corrosion at 1250 °C

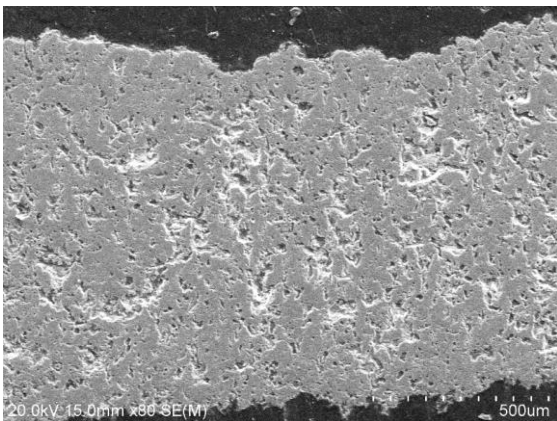


图 3 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphology of the LaMgAl₁₁O₁₉ coating

融铺展程度相对较差，因此产生较多的孔隙。一定的孔隙率可以提高涂层的隔热能力，这对热障涂层是有益的。

LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层在 1250 °C 与 CMAS 反应 12 h 的截面形貌及 EDS Ca 元素面扫描如图 4 所示。由于 CMAS 中 Ca 的含量较高，且原涂层中无 Ca 元素，因此，以 Ca 元素含量变化作为判断 CAMS 侵蚀深度的标志。从图 4a 可以看出，CMAS 与 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层反应 12 h 后涂层截面呈现出 2 种不同的形貌，包括红色实线上方深灰色较致密区域和红色实线下方浅灰色区域。结合图 4b 中 EDS 结果可以发现，CMAS 中的 Ca 仅分布于红色实线上方深灰色区域。因此可以确定 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的被侵蚀区域为红色实线上方区域。

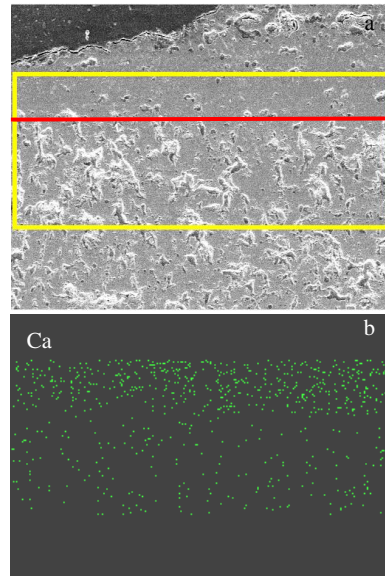


图 4 1250 °C CMAS 侵蚀 12 h 后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层 SEM 照片和 EDS Ca 元素面扫描

Fig.4 SEM image (a) and EDS mapping of element Ca (a) for LaMgAl₁₁O₁₉ coating after CMAS corrosion at 1250 °C for 12 h

图 5、图 6 和图 7 分别是 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层在 1250 °C 与 CMAS 反应 18、24 和 30 h 后的截面形貌及 EDS 面扫描结果。可以发现，在 1250 °C 条件下，CMAS 与 LaMgAl₁₁O₁₉

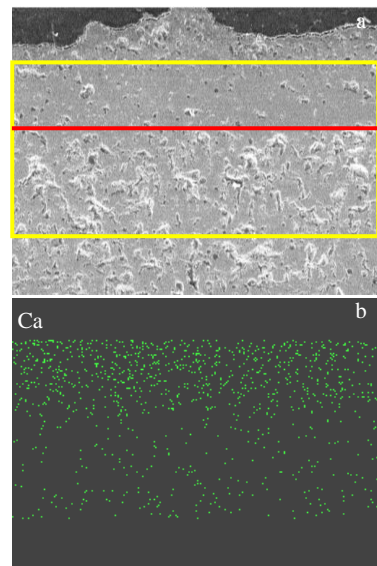


图 5 1250 °C CMAS 侵蚀 18 h 后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层 SEM 照片和 EDS Ca 元素面扫描

Fig.5 SEM image (a) and EDS mapping of element Ca (b) for LaMgAl₁₁O₁₉ coating after CMAS corrosion at 1250 °C for 18 h

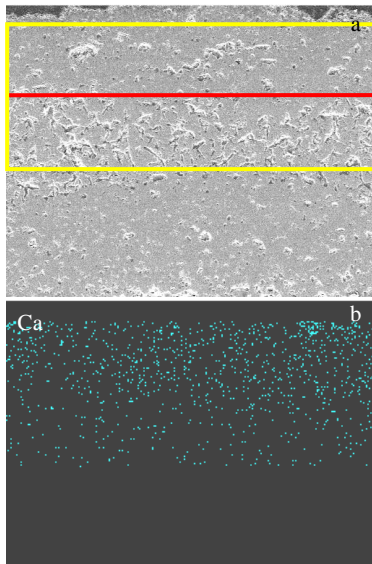


图 6 1250 °C CMAS 侵蚀 24 h 后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层 SEM 照片和 EDS Ca 元素面扫描

Fig.6 SEM image (a) and EDS mapping of element Ca (b) for LaMgAl₁₁O₁₉ coating after CMAS corrosion at 1250 °C for 24 h

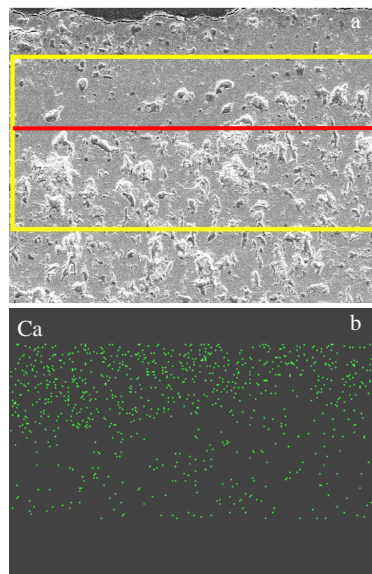


图 7 1250 °C CMAS 侵蚀 30 h 后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层 SEM 照片和 EDS Ca 元素面扫描

Fig.7 SEM image (a) and EDS mapping of element Ca (b) for LaMgAl₁₁O₁₉ coating after CMAS corrosion at 1250 °C for 30 h

涂层反应 18、24 和 30 h 后，涂层的截面都呈现出与图 4 相同的形貌特征，即红色实线上方是深灰色较致密区域，红色实线下方是浅灰色区域。同样地，深灰色致密区是被 CMAS 侵蚀的部分，浅灰色区域仍是 LaMgAl₁₁O₁₉。

2.4 CMAS 侵蚀行为的动力学研究

表 2 中列出了 1050 和 1250 °C 条件下 CMAS 与 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层反应 12、18、24 和 30 h 后侵蚀层的厚度。由于在 1050 °C 条件下 CMAS 侵蚀后 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层形貌与 1250 °C 条件下除厚度外无明显区别，因此未给出在 1050 °C 条件下的侵蚀形貌图。由于 CMAS 在涂层表面附着，难以区别 CMAS 层与侵蚀层的界面，因此侵蚀层的厚度是由 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的初始厚度减去去侵蚀后的厚度计算得出。如表 2 所示，在 1050 °C 的侵蚀温度下，CMAS 与 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层反应 12、18、24 和 30 h 后，侵蚀层的厚度分别为 45、80、130、175 μm。当侵蚀温度为 1250 °C 时，CMAS 与 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层反应 12、18、24 和 30 h 后，侵蚀层的厚度分别为 80、170、250、310 μm。可以发现，随着侵蚀时间延长，侵蚀层的厚度明显增加。此外，侵蚀时间相同时，当侵蚀温度由 1050 °C 升高到 1250 °C 时，侵蚀层的厚度也随之增加。这是因为在相同侵蚀时间下，侵蚀温度越高，粒子的分子热运动越强，CMAS 的扩散能力越强，CMAS 对 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的侵蚀能力越强。

1050 和 1250 °C 下侵蚀层厚度与侵蚀时间的关系如图 8 所示。可以发现，在 1050 和 1250 °C 下，侵蚀层厚度与侵蚀时间都呈直线关系。CMAS 对 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层侵蚀的动力学可以用方程 (1) 表示：

$$y=kt+b \tag{1}$$

其中，y 是侵蚀层厚度，μm；t 是侵蚀时间，h；k 是反应速率常数，μm·h⁻¹。图 8 中直线的斜率代表该温度下 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应速率常数。根据拟合结果得出，1050 和 1250 °C 下 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应速率常数分别为 7.3 和 12.8 μm h⁻¹。这说明温度越低，反应速率常数越小，侵蚀速度越慢。

反应速率常数 k 遵循方程 (2) 所示的 Arrhenius 关系式：

$$k=k_0\exp(-Q/2RT) \tag{2}$$

其中，k₀ 是指前因子，m²/s；Q 是反应活化能，J/mol；R 是理想气体常数，8.314 J/(K mol)；T 是反应温度，K。对 Arrhenius 关系式两边同时取自然对数，得到方程(3)：

$$\ln k-\ln k_0=-Q/2RT \tag{3}$$

表 2 不同侵蚀条件下 CMAS 对 LaMgAl₁₁O₁₉ 的侵蚀层厚度
Table 2 Thickness of LaMgAl₁₁O₁₉-CMAS reaction zone corroded under different conditions (μm)

Temperature/°C	12 h	18 h	24 h	30 h
1050	45	80	130	175
1250	80	170	250	310

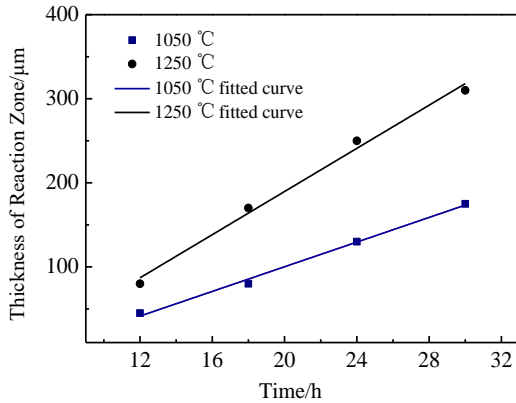


图 8 侵蚀深度与侵蚀时间的关系

Fig.8 Relationship between the thickness of reaction zone and time

不同温度下 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应速率常数的自然对数 ($\ln k$) 与侵蚀温度的倒数 ($1/T$) 的关系如图 9 所示。通过线性拟合得到直线的斜率。通过进一步计算, 得到 CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应活化能 Q 为 94.1 kJ/mol。

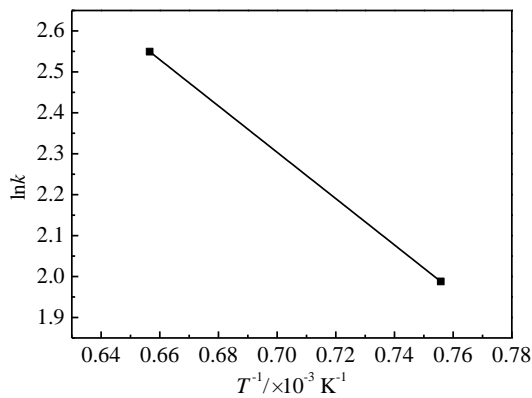


图 9 反应速率常数与反应温度倒数的关系

Fig.9 Relationship between reaction rate constant and time

3 结 论

1) CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的主要产物为 CaAl₂Si₂O₈ 和 MgAl₂O₄。

2) LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层与 CMAS 在 1050 °C 下反应 12、

18、24 和 30 h 后, 涂层的被侵蚀深度分别 45、80、130 和 175 μm。LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层与 CMAS 在 1250 °C 下反应 12、18、24 和 30 h 后, 涂层被侵蚀深度分别 80、170、250 和 310 μm。

3) 在 1050~1250 °C 温度下, CMAS 侵蚀 LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层的反应活化能为 94.1 kJ/mol。

参考文献 References

- [1] Tian Wei(田 伟), He Aijie(何爱杰), Zhong Yan(钟 燕) *et al.* *Gas Turbine Experiment and Research*(燃气涡轮试验与研究)[J], 2016, 29(5): 52
- [2] Cheng Yuxian(程玉贤), Wang Lu(王 璐), Yuan Fuhe(袁福河). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2017, 60(15): 28
- [3] Liu Chao(刘 超), Peng Jin(彭 瑾), Zhang Wei(张 微) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2012, 400(4): 10, 26
- [4] He Jing(何 箐), Liu Xinji(刘新基), Liu Bo(柳 波) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2012, 25(4): 42
- [5] Wang Dapeng(王大朋). *Thesis for Master* (硕士论文)[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014
- [6] Hua Yunfeng(华云峰), Pan Wei(潘 伟), Li Zhengxian(李争显) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 1976
- [7] Huang Zeya, Lu Haoran, Wang Changan. *Key Engineering Materials*[J], 2016, 697: 390
- [8] Li Peizhong(李培忠), Xie Min(谢 敏), Zhao Ming(赵 鸣) *et al.* *Chinese Rare Earth*(稀土)[J], 2010, 31(1): 26
- [9] Krause A R, Li X, Padture N P. *Scripta Materialia*[J], 2016, 112: 118
- [10] Ye Fuxing, Yuan Yihui, Yan Shuai *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 8(15): 256
- [11] Wellman R, Whitman G, Nicholls J R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(1): 124
- [12] Craig M, Ndamka N L, Wellman R G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 270: 145
- [13] Yang Shanjie(杨珊洁), Peng Hui(彭 徽), Guo Hongbo(郭洪波). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2018, 38(02): 43
- [14] Qu Weiwei, Li Shusuo, Jing Jing *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 6(3): 527

Corrosion Behavior of CMAS on LaMgAl₁₁O₁₉ Coating

Wang Yajun^{1,2}, Ma Xinxin³, Ma Rui², Tang Guangze¹, Liu Ling⁴

(1. School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Beijing Power Machinery Institute, Beijing 100074, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The LaMgAl₁₁O₁₉ was prepared by air plasma spraying technology to investigate the corrosion behavior of 38CaO-5MgO-8AlO_{1.5}-49SiO₂ (CMAS) at high temperature. The microstructure, element distribution and phase composition of LaMgAl₁₁O₁₉ coating before and after CMAS corrosion at 1050 and 1250 °C were investigated by SEM, EDS and XRD. The results show that CaAl₂Si₂O₈ and MgAl₂O₄ can be observed in LaMgAl₁₁O₁₉ coating after corroded at 1250 °C for 24 h. Besides, according to the thickness of corroded zone in LaMgAl₁₁O₁₉ coating, the apparent activation energy in the temperature range of 1050~1250 °C is 94.1 kJ/mol.

Key words: LaMgAl₁₁O₁₉; CMAS; corrosion product; kinetic curve

Corresponding author: Ma Xinxin, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86413922, E-mail: maxin@hit.edu.cn