DOI:10.20038/j.cnki.mra.2025.000316



## 特殊环境服役的航空发动机高温防护涂层腐蚀行为 与防护策略

#### 丁冬1,高艺濛1,张建元2

(1. 中国人民解放军 93156部队,黑龙江哈尔滨 150000; 2. 中国人民解放军 93131部队,北京 100080)

摘要:随着航空发动机推重比的持续提升,热端部件服役温度接近2000K,这对高温防护涂层的耐极端环 境腐蚀性能提出了严苛要求。在特殊环境(如盐碱地、海洋、沙尘环境)中,熔盐腐蚀、钙镁铝硅氧化物 (CMAS)腐蚀等多因素耦合作用会导致涂层失效,成为制约航空发动机长寿命可靠运行的关键瓶颈。为 此,系统地介绍了特殊环境下航空发动机高温防护涂层的腐蚀行为及防护策略的研究进展。对于熔盐腐 蚀来说,主要的腐蚀介质是Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,这些熔盐首先侵蚀氧化钇部分稳定的氧化锆(YSZ)陶瓷 面层,熔盐与YSZ中的Y元素反应,致使面层缺Y而发生由t相到m相的相变,随后熔盐渗透到热生长氧化 物(TGO)层和粘结层NiCrAIY层,从而生成大量疏松多孔的氧化物。对于CMAS腐蚀来说,主要的腐蚀 介质是CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>,由于CMAS腐蚀主要由沙尘等引起,因而会对航空发动机涡轮叶片产生 机械作用和热腐蚀作用。机械作用是指沙尘高速冲击涡轮机叶片引发的冲蚀,以及熔融CMAS黏附在叶 片上随飞机起降产生的循环热应力;热腐蚀作用是指熔融CMAS通过溶解-再沉淀机制,迫使ZrO<sub>2</sub>因贫Y 而发生的相变。这两种腐蚀类型的防护均可基于反应机理进行干预,通过阻断反应进程来实现防护效果, 如覆盖一层保护层等。然而,根本的解决手段是对涂层材料进行优化与改进。当前,高温防护涂层针对环 境问题的热点设计思路主要包括特色高性能防护温涂层的开发、YSZ涂层的改性及掺杂技术研究,以及高 熵涂层的研发与应用探索。通过对特殊环境服役的发动机高温防护涂层腐蚀行为与防护策略的阐述,指 出其未来发展的方向,为极端环境下高温防护涂层的研发提供了理论与技术参考。

 关键词:
 航空发动机;高温防护涂层;特殊地区;腐蚀行为;防护策略;熔盐腐蚀;CMAS腐蚀;热障涂层

 中图分类号:
 TG174.4
 文献标志码:
 入
 文章编号:
 1673-9981(2025)03-0537-09

# **引文格式:**丁冬,高艺濛,张建元.特殊环境服役的航空发动机高温防护涂层腐蚀行为与防护策略[J].材料研究与应用,2025, 19(3):537-545.

DING Dong, GAO Yimeng, ZHANG Jianyuan. Degradation Mechanisms and Protective Approaches for Aero-Engine Thermal Barrier Coatings Under Extreme Service Conditions[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(3): 537-545.

#### 0 引言

为满足日益增长的军用、民用航空活动需求,现 代航空发动机的推重比在不断地提升。以第四代小 涵道比军用发动机F119为例,其推重比可达到10 以上,高压涡轮进口温度可达近2000K,较第三代 F100系列发动机(1700K左右)提升近300K<sup>[1-2]</sup>,而 第五代小涵道比加力涡扇发动机的推重比目标将突 破12,涡轮进口温度预计超过2000—2250K<sup>[3]</sup>。 高温合金作为涡轮叶片最成熟的基材,已经无法承 受如此高的温度(见图1)。从图1可见:在传统高温 合金中,Mo基高温合金可以耐受不到1900K的高 温,而W基和Ta基合金尽管可以在更高温度下服 役,但机械性能不佳;而新型的复杂难熔合金也不过 只能承受2000K左右的高温<sup>[4]</sup>。因此,需要采用高





Figure 1 The relationship between the mechanical properties and temperature tolerance of current high-temperature alloys

#### **收稿日期:**2025-05-08

作者简介:丁冬,本科,助理工程师,研究方向为材料成型与控制。E-mail: dingdong93156@163.com。

表 1 常见高温防护涂层的比较 🖤							
Table 1 Comparison of common high-temperature protective coatings							
常见高温防护涂层		典型代表	制备方法	特点			
铝化物涂层	传统型	渗铝涂层	粉末包埋法、热浸法、料浆法等	制备简单,成本低廉,部分种类易退化			
	改进型	Pt-Al涂层 先电镀Pt再使用粉末包埋法等渗铝		克服了普通渗铝涂层的主要缺点			
包覆涂	层	MCrAlY	离子溅射、电弧离子镀等	耐温较高,改善了互扩散现象			
热障涂层		陶瓷层氧化钇部分稳定氧化 锆(YSZ)、粘结层NiCrAlY	陶瓷层制备方法有热喷涂、CVD、 PVD、溶胶-凝胶法等	耐温最高,但易因应力不匹配而剥落			

温防护涂层,以确保在实际工况中的可靠服役性能。 常见的典型高温防护涂层列于表1<sup>[5]</sup>。

然而,特殊环境服役的发动机面临多样腐蚀。 在海洋环境中,由于风浪、潮汐等作用,海水不断运 动破碎而释放出大量海水小液滴、泡沫等,这些小液 滴一部分会落入海水,一部分则会飘散到空中,这其 中的盐分会随着水的蒸发在空气中飘荡很远,形成 盐尘或吸附在雾气中形成盐雾。不仅如此,我国西 北地区存在着的大量的盐碱地,以及我国冬季频繁 发生的雾霾天气,都是盐尘与盐雾的重要来源,这些 盐分进入发动机中会形成熔盐,从而引发热腐蚀现 象,严重地影响发动机的性能与寿命。美国NASA 研究报告指出,热腐蚀造成的涡轮叶片失效比例占 发动机非计划停机的23%,单次维修成本超过200 万美元。NiCrAlY涂层在盐雾-高温环境下服役,会 出现局部开裂和剥落<sup>[6]</sup>。不只是盐分,沙尘、火山灰 等也会对发动机造成严重的损伤。我国的塔里木盆 地和内蒙古西部地区,年均沙尘暴次数在10次以 上,甚至部分地区超过20次;而北非和中东是世界 上沙尘暴强度最大的地区,每年分别向大气排放  $4 \times 10^{8} - 22 \times 10^{8}$ t和  $26 \times 10^{8} - 526 \times 10^{8}$ t沙 尘<sup>[7]</sup>。 当前全球有1350座潜在的活火山,平均每年有73 座火山保持活跃,像夏威夷岛的基拉韦厄火山是世 界上最活跃的火山之一,其喷发自1983年以来几乎 从未间断过,因此火山灰对飞机发动机的影响也不 可忽略。沙尘颗粒在高温气流裹挟下侵人发动机内 部,与熔融盐膜、氧化性气体形成复杂多相反应体 系,其破坏力远超单一热腐蚀或冲蚀作用。因此,涡 轮叶片上经常沉积有CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>,这 种热腐蚀称为钙镁铝硅氧化物(CMAS)腐蚀。美国 NASA统计显示,在沙漠地区服役的航空发动机涡 轮叶片,其平均大修周期较常规环境缩短40%,其 中沙尘引发的热腐蚀-冲蚀耦合损伤占故障总量的 67%。有研究<sup>[8]</sup>显示,悬浮液等离子喷涂的YSZ (SPS-YSZ)在CMAS的作用下,YSZ溶解成小颗 粒,涂层发生了严重起泡。因此,高温防护涂层特殊

环境下的腐蚀行为研究颇具必要性。图 2为发动机 中叶片表面热腐蚀形貌。



图 2 发动机中的热腐蚀形貌<sup>[8]</sup> Figure 2 The hot corrosion morphology in the engine

本文围绕特殊环境发动机高温腐蚀问题,系统 分析热腐蚀(包括熔融盐、CMAS等)的起因,以及 研究进展与防护策略,重点讨论盐碱地、海洋、沙尘 等极端环境下的腐蚀机制与涂层失效模式,总结特 色高温防护涂层、YSZ成分的改进与掺杂、高熵高 温防护涂层等抗腐蚀涂层热点设计思路,为极端环 境下高温防护涂层的研发提供理论与技术参考。

#### 1 熔盐腐蚀

#### 1.1 熔盐腐蚀的机理

海水、盐碱地中盐分以 NaCl为主要成分,同时 含有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等其他组分,而飞机燃油中含有一定量 的 V、S 等杂质元素,这些盐分与燃油杂质耦合作用 于高温防护涂层,从而导致热腐蚀。

以热障涂层(TBCs)中最为经典的YSZ-NiCrAlY涂层为例,陶瓷面层YSZ的腐蚀主要由V 和S元素引起,具体的反应如下所示。

 $V_2O_5 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaVO_3 + SO_3$ 2NaVO<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2YVO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>O Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → ZrO<sub>2</sub> + 2YVO<sub>4</sub> 由于YSZ中的Y元素不断被溶解,ZrO<sub>2</sub>变得不

539

稳定,易发生从t相到m相的转变,涂层应力随之增 大,趋向于开裂,导致剥落<sup>[9-11]</sup>。随着熔盐渗透到热 生长氧化物(TGO)层,发生如下反应。

4NaCl + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2NaO + 2Cl<sub>2</sub>

 $2(Al, Cr) + 3Cl_2 \rightarrow 2(Al, Cr)Cl_3$ 

 $2(\mathrm{Al}, \mathrm{Cr})\mathrm{Cl}_3 + 3\mathrm{O}_2 \rightarrow (\mathrm{Al}, \mathrm{Cr})_2\mathrm{O}_3 + 3\mathrm{Cl}_2$ 

由此可见,熔盐促进了TGO层的迅速生长。 该系列反应产生了Cl<sub>2</sub>,而(Al,Cr)Cl<sub>3</sub>在高温下极易 挥发,此时的TGO层疏松多孔,因此会显著降低材 料的高温抗氧化性能。在反应过程中,Cl<sub>2</sub>既消耗又 产生,可将其视为该系列反应的催化剂,促使氧化与 氯化反应循环进行,从而建立氯的活性氧化腐蚀机 制,在此机制作用下持续不断地生成TGO层。随 着熔盐继续下渗,直至深达NiCrAlY粘结层,由于 Al和Cr元素的氧化优先级高于Ni元素,之前的 TGO层迅速增长已经将NiCrAlY近表面的Al和Cr 消耗殆尽而形成了(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而Ni元素则相对富 集。在此条件下,体系将发生尖晶石相的生成反应, 反应式如下所示。反应生成的尖晶石相结构疏松、 脆性大、粘结力也差,会导致涂层完全失效<sup>[6,11-13]</sup>。

 $NiO + (Al, Cr)_2O_3 \rightarrow Ni(Al, Cr)_2O_4$ 

如果上述反应过程存在水蒸气(如盐雾环境), 还将发生如下反应<sup>[14]</sup>。

> $2NaCl + (Al, Cr)_{2}O_{3} + H_{2}O$   $\rightarrow Na_{2}(Al, Cr)_{2}O_{4} + 2HCl$   $2(Al, Cr) + 6HCl_{2} \rightarrow (Al, Cr)Cl_{3} + 3H_{2}$   $2(Al, Cr)Cl_{3} + 1/2O_{2} + 2H_{2}O$  $\rightarrow (Al, Cr)_{2}O_{3} + 4HCl + Cl_{2}$

即使是微量的S也容易与NaCl、O₂反应生成 Na₂SO₄<sup>[15]</sup>, TBCs在极低的硫浓度下依然可以发生 腐蚀。NaCl蒸汽可以沿着表面层的缝隙渗透到 TGO表面。在约800℃下极低的硫浓度和高钠浓 度会促进NaCl蒸汽与TGO表面的低熔点铬酸盐反 应生成Na₂CrO₄,尤其是在高碱情况下。Na₂CrO₄为 尖晶石结构,会对TBCs寿命产生不利影响<sup>[16]</sup>。 NaCl也有可能从涂层的边缘侵入,与TGO区域发 生氧化与氯化反应,随后更能深入涂层中心区域,造 成粘结层一定程度的降解<sup>[12]</sup>。

对于单纯的 NiCrAlY 涂层, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>是发生热腐 蚀的关键一环。以熔盐熔点为参照, 高于此温度会 发生 I型热腐蚀也就是高温腐蚀, 低于此温度会发 生 II型热腐蚀也就是低温腐蚀, 两者腐蚀特征不同。 对于 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, I型热腐蚀的腐蚀步骤是熔融 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 先消耗氧化膜, 然后形成共熔物而加快腐蚀进程, 腐 蚀产物以松散氧化皮和硫化物为主。 II型热腐蚀关 键在于 SO<sub>3</sub>与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>反应生成极强氧化性的 S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, 该腐蚀以点蚀为主。两种热腐蚀类型并不是截然分 开的,会随着温度逐渐发生转变,结果如图3所 示<sup>[9.15,17-18]</sup>。而NaCl既可以与氧化膜反应,也可以 沿着氧化膜的缺陷渗入接触NiCrAlY,这两种方式 的产物都包含气态氯化物,从而形成腐蚀<sup>[19]</sup>。对于 渗铝涂层,也会形成类似上述的循环氧化与氯化 过程<sup>[14]</sup>。



图 3 NiCrAI合金(双峰)与NiCrAIMo(単峰)合金热腐 蚀温度相关性示意图<sup>[18]</sup>

Figure 3 Schematic diagram comparing the temperature dependence of the hot corrosion NiCrAI alloys (two peaks) and NiCrAIMo alloys (single peak)

#### 1.2 熔盐腐蚀的对策

根据熔盐腐蚀的机理,可以通过相应措施尽可 能地延缓熔盐腐蚀。常见的思路有阻挡熔盐向下渗 透、降低腐蚀结果的影响(如预留应变容限)。张 等<sup>[20]</sup>采用金属有机分解技术在YSZ上覆盖了一层 致密的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,有效地填补了YSZ晶体之间的缝 隙,防止了熔盐腐蚀。Zhao等<sup>[21]</sup>创新性地通过控制 等离子喷涂物理气相沉积TBC(PS-PVDTBC)的 送粉速度,显著提升了涂层在熔盐环境中的耐腐蚀 性能,其耐熔盐腐蚀效果提升了50%。在陶瓷面层 的制备过程中,送粉速度由低变高,制备出了可分为 底部致密层和顶部分枝层结构的YSZ。其中,顶部 分枝层晶体间距较宽,抑制了熔盐向下运动的毛细 管机制,把熔盐集中在更浅的地方,还预留了应变容 限。与之相对应,底部致密层可以更好阻挡熔盐向 下渗透。

#### 2 CMAS腐蚀

#### 2.1 CMAS 腐蚀的机理

CMAS对TBCs腐蚀的机理可以分为机械机制 和热化学机制。机械机制可以分别从较低温度和较 高温度考虑。较低温度下,CMAS颗粒被发动机风 扇高速吸入,但此时温度不足以让其熔化,就会撞击 航空发动机压气机叶片,造成冲蚀磨损<sup>[22-23]</sup>;较高温 度下,CMAS就会熔融成液滴黏附在航空发动机叶 片的高温防护涂层上。由于CMAS机械性能与涂 层有较大的差异,这就导致在发动机每启停变化一 个周期,两者就会积累一定量的热应力,经过多轮周 期,热应力超过临界值,涂层就会分层、产生裂纹、剥 落失效<sup>[24-27]</sup>。热化学机制也有很多种解释。第一种 解释:CMAS熔融态可通过溶解再结晶机制,通过 溶解溶解度高的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而使溶解度更低的ZrO<sub>2</sub>析 出,此时没有了稳定剂Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,ZrO<sub>2</sub>易发生相变,涂层 难以承受高应力而开裂;也有另外说法,熔融态 CMAS对YSZ造成晶间腐蚀,而Y常常偏聚在晶 间,由此产生了贫Y的ZrO<sub>2</sub><sup>[23-29]</sup>。第二种解释, CMAS通过面层间隙、涂层边缘等方式,触及TGO 而发生反应生成CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>等,这些产物填充了涂 层间隙,使TGO变得松散,影响了应变容限,当应 力加大时就会产生微裂纹<sup>[24,26,28]</sup>。因为粘结层没有 CMAS熔融态可渗透的通道,CMAS对粘结层的损 伤比对陶瓷面层的弱,多表现为部分新相的生成和 热机械机制,TGO中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也能起到保护作 用<sup>[26,30]</sup>。图4为CMAS腐蚀机理<sup>[31]</sup>。另外,CMAS 还会和熔盐一同出现,构成更复杂的腐蚀形式,这种 情况会使CMAS熔点和粘度降低,抑制CMAS结 晶,加剧渗透,使其更容易侵入涂层内部、底部,对涂 层造成不容忽视的威胁<sup>[32,34]</sup>。





#### 2.2 CMAS腐蚀的对策

解决CMAS腐蚀的方案,最直接的办法就是阻 隔CMAS,可以选择镀膜或者上釉。Zhang等[35]已经 证实,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性的PS-PVD 7YSZ的热障涂层可以 耐受CMAS腐蚀,还具有优良的抗热震性、断裂韧 性。采用等离子激活电子束物理气相沉积(PS-PVD)TBCs,使用激光纹理进行疏水化改造,再在上 面沉积了一层铝薄膜,最后原位合成Al改性层,由此 制备出的 TBC 可以抵抗 CMAS 的浸润, 耐 CMAS 腐蚀。Bakkar等<sup>[36]</sup>采用激光上釉的手段,给YSZ涂 层加了一层屏障,防止CMAS进入YSZ内部。通过 改善陶瓷面层的缺陷状况,防止其成为CMAS腐蚀 的快速通道,也被证明可行。例如,采用不同工艺制 成的YSZ涂层在面对CMAS腐蚀时,悬浮液等离子 喷涂(SPS)涂层由于晶粒之间间隙而成为腐蚀最严 重的涂层,致密垂直裂纹(DVC)涂层由于其致密性 退化最轻微<sup>[8]</sup>。由于失效机理是Y元素的溶解,所以 预留足够的Y<sup>[29]</sup>元素也是解决方案之一。

#### 3 特殊环境下的高温防护涂层设计与制备

特殊环境下的高温防护涂层,之前提到的对策

多是以优化的角度来考虑的,而要想从根本上解决问题,则更需要对涂层自身进行改造。熔盐腐蚀和 CMAS腐蚀在反应机理上有一定的共通性,因此可 以采用相近的对策。当前关于特殊环境下的高温防 护涂层的研究方兴未艾,有若干热点涂层设计思路 已经引起了研究人员们的青睐。值得注意的是,很 多涂层并不采用这其中单一的设计思路,而是多种 思路多管齐下。

#### 3.1 特色高温防护涂层

除了在引言部分提出的3种常见的高温防护涂层,这些 层以外,还有相当多别具特色的高温防护涂层,这些 涂层中不乏能满足抗熔盐腐蚀和抗CMAS腐蚀需 求的涂层。程玉贤等<sup>[14]</sup>模仿传统TBCs的结构,研 制了一种铝化物/搪瓷复合涂层,由于搪瓷涂层致 密、化学性质稳定,服役过程中在铝化物/搪瓷界面 生成了黑色的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,从而缓解了双层热应力不匹配 的问题,该铝化物/搪瓷复合涂层在模拟高温海洋环 境中腐蚀100h,最终只在搪瓷层出现了轻微剥落, 内部铝化物与基体基本完好。Wang等<sup>[37]</sup>通过等离 子体激活电子束物理气相沉积技术(PA EB-PVD) 制备了Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量占比由表面的50%逐渐过渡到底 层的8%的PA-gradient YSZ涂层,表面高浓度的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在抵抗CMAS腐蚀时产生了新的晶相,限制了 熔融CMAS的流动,在1hCMAS实验中表现出良 好的性能。杨依凡<sup>[38]</sup>在镍基单晶合金上用磁控溅 射技术沉积了一层与合金成分相同的纳米晶涂层, 该纳米晶涂层与主要由均匀致密的柱状晶构成,并 且无裂纹和空隙,在600℃及NaCl与H<sub>2</sub>O共同作用 下,氧化产物主要是较为致密的尖晶石相,且无缺裂 纹产生,起到了一定的保护作用。

#### 3.2 YSZ成分的改进与掺杂

传统 TBCs 的面层通常是 YSZ,然而正如前面 所述,YSZ 容易在熔盐或 CMAS 的破坏下失效。此 时,成分的改进与掺杂就显得尤为必要,掺杂常用的 元素主要是稀土元素。Li等<sup>[39]</sup>在 YSZ 中掺杂了 Ce 元素,制成了 CeYSZ 涂层,该 CeYSZ 层更加致密, 且 Ce 的氧化减少了对 Y 的消耗,保护涂层免受熔盐 腐蚀。Mo 等<sup>[40]</sup>的研究表明,向 YSZ 涂层中掺杂 Er

而得到 YSZ(Er),其在面对 CMAS 时可以有效遏制 Y原子的扩散,保障了相稳定性,Er还会促进Zr的 扩散,从而生成ZrSiO4阻挡层,且填充了陶瓷层的 缝隙,最终渗透层厚度仅为(10.75±1.13) μm,远 远小于无掺杂的(21.97±1.52) µm(见图 5)。Li 等<sup>[41]</sup>在传统 YSZ 涂层中添加了 Gd 和 Yb 元素,制成 了 GdYb-YSZ 涂层,该 GdYb-YSZ 涂层在 700-1 000 ℃的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>熔融盐腐蚀 10 h后,仍在表面观察 到t相,这可以用较强的碱度来解释。Chen等<sup>[42]</sup>把 Sc 掺杂入 YSZ 中形成 ScYSZ 涂层,在1000 ℃下进 行Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>腐蚀试验,发现随着Sc含量的增 加YSZ 耐腐蚀能力明显提升,随着腐蚀产物 YVO4 的减少形态由棒状变为颗粒状,这是由于Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可 以提高金属-氧键的强度,阻止钒酸盐渗透,且Sc<sup>3+</sup> 的离子半径比Y<sup>3+</sup>和Zr<sup>4+</sup>相对较短。此外,根据吉 布斯自由能计算和路易斯酸碱规则,Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 反应的可能性最小,这增强了ScYSZ的相稳定性。



(a)—CMAS/YSZ;(b)—CMAS/YSZ(Er)。



#### 3.3 高熵高温防护涂层

高熵高温材料是由至少5种材料形成的单相固 溶体,其显现出与单组元材料截然不同的性质,以出 色的耐高温能力、化学稳定性等优良特性,吸引了众 多科学家的目光。樊文楷<sup>[43]</sup>在1500℃下固相合成 法制备了(Y<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>粉体,随后 利用冷等静压-无压烧结(CIP-PLS)手段在1600℃ 下制备了高熵陶瓷,该高熵陶瓷在经1300℃下熔融 CMAS连续10 h腐蚀后仅侵入了约28 µm,此外其 还具备低热导率、大膨胀系数、高硬度高模量等特 点。Zhang等<sup>[44]</sup>通过高速激光熔覆和激光重熔使高 熵合金涂层 AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub>能够在 900°C 的 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl下服役 120 h,其原因在于这些 方法细化了合金中的结构,增加了低角度晶界和位 错,有助于均匀致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的生成,此外还增加 了压缩残余应力,使裂纹难以扩展。Li等<sup>[45]</sup>合成了具 有烧绿石结构的(La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>高 熵陶瓷。在1 300℃持续进行 20 h的 CMAS 实验 后,该高熵陶瓷产生了磷灰石和 Hf基氧化物来抵御 CMAS 的腐蚀,由于晶格畸变很小,其本身对 CMAS 就具有很强的惰性,以至于反应层只有 45  $\mu$ m。表2为高温防护涂层在特殊环境下的对策 汇总。

Table 1 Collection of strategies for high-temperature protective coatings in special environments								
组成	工艺	改造涂层 (基体)	熔盐腐蚀/CMAS 腐蚀抵抗性	腐蚀产物	腐蚀抵抗性 产生原因	其他特性	参考 文献	
内层渗铝层 	1 500 ℃搪烧 低温高活度	- 基体 GH4169	650 ℃、NaCl+水蒸 汽+氧气,100 h后 搪瓷层少量剥落、内 部致密	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	搪瓷层致密,隔 绝了腐蚀介质	界面生成了Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,缓解了搪瓷 层与渗铝层热应 力不匹配的问题	[14]	
覆盖层Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	金属有机分 解法(MOD)	YSZ-NiCrAlY (石墨)	750℃、NaCl+KCl, 12h后无明显变化		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜致密光 滑,还填充了 YSZ的缺陷,减 少了Y消耗	_	[20]	
结构梯度 YSZ 面层	PS-PVD,调 整进料速率	YSZ- NiCoCrAlY (DZ40M)	1 050 ℃、 V <sub>2</sub> O <sub>5+</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +水, 20 h后开始失效	YVO4、 m-ZrO2	分枝层间隙宽, 避免了熔盐的毛 细管效应,抑制 的熔盐的穿透; 高空隙面积易于 反应保护粘结层	应变容限提高	[21]	
55-YSZ	大气等离子 喷(APS), 1250℃	YSZ- NiCoCrAlY(Ni 基哈氏合金X)	1 250 ℃、CMAS, 30 h后涂层消耗 93.4 μm	球状 c-ZrO2、 磷灰石	腐蚀产物致密, 其中磷灰石效果 更好	YSZ中Y含量 增加促进磷灰 石的生成	[29]	
改性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 层	磁控溅射	YSZ- NiCoCrAlY (DZ125)	1200℃、CMAS, 24h后无明显变化	_	改性 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 层致密	热循环性能、 断裂韧性好	[35]	
激光改性多孔 YSZ	激光	多孔 YSZ	1 250 ℃、CMAS, 10 h后仅在表面裂 纹有 CMAS渗透	少量 m-ZrO <sub>2</sub>	形成了致 密的釉面	_	[36]	
梯度 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 稳定 ZrO <sub>2</sub>	PA EB- PVD,靶材中 埋入纯Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YSZ- NiCoCrAlY (K403)	1250℃、CMAS, 8h后没有明显裂 纹,渗透带开始发生 了相变,更深层也有 烧结趋势	球状 m-ZrO <sub>2</sub> 、 磷灰石	磷灰石阻挡了 CMAS渗透	_	[37]	
成分与N5合 金相同的纳 米晶涂层	磁控溅射	基体N5合金	600 ℃、NaCl+水蒸 汽+氧气,5h后无 裂纹	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 、 NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 、 少量Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	尖晶石相相对 致密,起到保 护作用	_	[38]	
CeYSZ面层	APS	YSZ-NiCrAlY (Inconel 718)	900 ℃、V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,100 h后 m-ZrO <sub>2</sub> 占 30.44%	CeVO <sub>4</sub> 、 YVO <sub>4</sub> 链 状混合物	CeYSZ致密, CeO <sub>2</sub> 减少了 Y消耗	保留了一定孔隙 率,保证了韧性	[39]	
YSZ(Er)	冷压烧结		1250℃、CMAS, 2h后渗透层厚度 (10.75±1.13)μm	致密 Zr- SiO <sub>4</sub>	Er抑制Y扩散, 促进Zr扩散,形 成致密保护层	_	[40]	
GdYb-YSZ	APS	YSZ- NiCoCrAlY(Ni 基高温合金)	1000℃、V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,10h 后表面仍存在t相	YVO4	Yb较强的碱度 增强稳定性	_	[41]	

表 2 高温防护涂层在特殊环境下的对策汇总

			续表2				
组成	工艺	改造涂层 (基体)	熔盐腐蚀/CMAS 腐蚀抵抗性	腐蚀产物	腐蚀抵抗性 产生原因	其他特性	参考 文献
6.5Sc1.5YSZ	压制烧结	_	1 000 ℃、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,100 h后观察 不到 m-ZrO2	颗粒状 YVO4	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 可以提高 金属-氧键的强 度,阻止钒酸盐 渗透,Sc有较强 的碱性	_	[42]
(Y <sub>0.2</sub> Gd <sub>0.2</sub> Er <sub>0.2</sub> - Yb <sub>0.2</sub> Lu <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> - O <sub>7</sub> 高熵陶瓷	PLS-CIP	_	1 300 ℃、CMAS, 10 h后仅损失约 28 μm厚度	m-ZrO <sub>2</sub> 、 稀土磷灰 石相	稀土磷灰石相 连续致密	低热导率、大膨 胀系数、高硬度 高模量	[43]
AlCoCrFeNi <sub>2.1</sub> 高熵热障涂层	超高速激光 熔覆三次重 熔(EHLC- MR)	基体 45 # 钢	900 ℃、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl+H <sub>2</sub> O, 120 h后仅发现较 短的裂纹	富铝氧化 层	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 氧化膜 致密且裂纹 难以扩展		[44]
(La <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.2</sub> - Gd <sub>0.2</sub> Ho <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> -O <sub>7</sub> 高熵热障涂层	固相法	_	1 300 ℃、CMAS, 20 h后 CMAS依然 没有渗入衬底	磷灰石、 Hf基氧化 物	磷灰石、Hf基氧 化物可以阻挡 CMAS渗入;涂 层本身不活泼	热导率低	[45]

#### 4 结语

特殊地区服役的发动机高温防护涂层,面临熔 盐、CMAS等复杂腐蚀环境时,传统高温防护涂层 难以到长寿命需求。通过引入特色高温防护涂层、 成分改进与掺杂、高熵涂层等创新技术,已经研发出 可抵御特殊环境腐蚀行为的高温防护涂层。然而, 多环境因素耦合作用下的失效机理仍需深入研究, 涂层成本问题、实际服役时可能面对的复杂条件等 仍是关键挑战。

未来的研究方向是多学科交叉创新,即融合材 料基因组工程、机器学习算法,构建成分-工艺-性能 全链条预测模型,加速新型抗腐蚀涂层的研发。摸 清尚未发展完全的腐蚀机理,如CMAS生成钙长石 的热化学机制,为问题解决奠定理论基础。改进涂 层服役环境测试的条件,使之更接近真实服役的复 杂条件。发展环保型制备工艺,如水基浆料、低温烧 结,降低涂层生产能耗。设计可回收涂层体系,解决 退役发动机的涂层污染问题,推动航空工业的绿色 发展。

#### 参考文献:

- [1] 陈仲光,张志舒,姜繁生,等.F119发动机总体性能特 点分析与评估[C].贵阳:中国科学技术协会,贵州省 人民政府,2013:64-69.
- [2] 林左鸣.战斗机发动机的研制现状和发展趋势[J].航 空发动机,2006,32(1):1-8.
- [3] 刘勤, 周人治, 王占学. 军用航空发动机特征分析[J].

燃气涡轮试验与研究, 2014, 27(2): 59-62.

- [4] LI Y Y, LV H, YUAN Q, et al. High-temperature alloys: Recent advances from conventional alloys to complex concentrated systems [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 36:3298-3318.
- [5] 王心悦,辛丽,韦华,等.高温防护涂层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2013,25(3):175-183.
- [6] 丁航,吴旭东,黄婷,等.盐雾-高温交替环境下 NiCrAlY 涂层的腐蚀行为[J].航空材料学报,2024, 44(6):53-60.
- [7] HUNEEUS N, SCHULZ M, BALKANSKI Y, et al. Global dust model intercomparison in aerocom phase I
   [J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2011, 11(15): 7781-7816.
- [8] MORELLI S, TESTA V, BOLELLI G, et al. CMAS corrosion of YSZ thermal barrier coatings obtained by different thermal spray processes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(12): 4084-4100.
- [9] VAGGE S T, GHOGARE S. Thermal barrier coatings: Review [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 56(3): 1201-1216.
- [10] AJAY A, RAGA V S, SIVAKUMAR G, et al. Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings
   [J]. Corrosion Science, 2015, 98: 271-279.
- [11] JIN X C, FU S N, LI P, et al. Microstructures evolution, corrosion and oxidation mechanisms of EB-PVD thermal barrier coatings exposed to molten salt corrosion [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(8): 5115-5128.

- [12] LIU Y, XIE M, LI R, et al. Failure analysis of thermal corrosion cycling of EB-PVD YSZ thermal barrier coatings exposed to molten NaCl[J]. Coatings, 2022, 12(8): 1065.
- [13] MUTHU, S M, ARIVARASU M, JANG C, et al. Study on microstructure and thermal cycling performance of the plasma-sprayed YSZ coating in simulated turbine environment. [J]. High Temperature Corrosion of Materials, 2023, 100: 227-250.
- [14] 程玉贤,曹超,蒋成洋,等.模拟高温海洋环境中铝 化物/搪瓷复合涂层腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防 护学报,2022,42(3):410-416.
- [15] 杨宏波,王源升,王轩,等.燃气轮机在海洋环境下的 热腐蚀与防护技术研究进展[J].表面技术,2020,49
   (1):163-172.
- [16] CHRISTIAN H, STEFAN K, WERNER S, et al. Hot corrosion of TBC-coated components upon combustion of low-sulfur fuels [J]. Materials and Corrosion, 2021, 72(10): 1643-1655.
- [17] LIXY, ZOUJP, SHIQ, et al. Molten salts induced hot corrosion of high temperature protective coatings: Research progress [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(11): 3989-3997.
- [18] LUTZ B S, ALVARADO-OROZCO J M, GARCIA-FRESNILLO L, et al. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-deposit-induced corrosion of Mo-containing alloys (article) [J]. Oxidation of Metals, 2017, 88(5): 599-620.
- [19] 隆小庆. 航空发动机高温部件热腐蚀机理的探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2003, 17(2): 9-13.
- [20] 张磊, 罗晓芳, 林如山, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>覆盖层制备工艺对 YSZ涂层耐熔盐腐蚀性能的影响[J]. 原子能科学技 术, 2023, 57(5): 920-930.
- [21] ZHAO H X, ZENG Z J, ZHANG X F, et al. Towards enhanced corrosion resistance of PS-PVD TBCs in marine environments by structural design[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 494 (1) : 131391.
- [22] STEINKE T, SEBOLD D, DANIEL E M, et al. A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2287-2295.
- [23] 郭磊,高远,叶福兴,等.航空发动机热障涂层的 CMAS腐蚀行为与防护方法[J].金属学报,2021,57
   (9):1184-1198.
- [24] NAIR R B, BRABAZON D. Calcia magnesia alumino silicate (CMAS) corrosion attack on thermally sprayed thermal barrier coatings: A comprehensive review [J]. Npj Materials degradation, 2024, 8(1): 44.
- [25] 高栋, 刘燚栋, 张国栋, 等. 热障涂层 CMAS 腐蚀失

效机制研究进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(5): 88-102.

- [26] ZHOU Q Q, WEI Y G, XU G N, et al. Microstructure and microcrack evolution mechanism of thermal barrier coatings under CMAS infiltration and corrosion: Experimental and numerical modeling [J]. Corrosion Science, 2024, 229: 111890.
- [27] 张小锋,周克崧,宋进兵,等.等离子喷涂-物理气相 沉积7YSZ热障涂层沉积机理及其CMAS腐蚀失效 机制[J].无机材料学报,2015,30(3):287-293.
- [28] 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(2):147-154.
- [29] ZHANG H, CHEN Y, LI L, et al. Unraveling the CMAS corrosion mechanism of APS high-yttriastabilized zirconia thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(8): 5154-5165.
- [30] 由晓明, 邹晗, 何箐. CMAS 对 DZ40M 高温合金及 其表面 NiCrAlY 涂层损伤作用研究[J]. 热喷涂技术, 2020, 12(2): 22-29 +10.
- [31] LYU G L, SONG D, CHOI B G, et al. Infiltration behavior of CMAS in LZ-YSZ composite thermal barrier coatings[J]. JOM, 2021, 73(2): 541-550.
- [32] GUO L, ZHANG X M, LIU M G, et al. CMAS+ sea salt corrosion to thermal barrier coatings [J]. Corrosion Science, 2023, 218: 111172.
- [33] 辛会. 熔盐+CMAS混合熔体的结晶行为及其对热障 涂层的腐蚀机理[D]. 天津:天津大学, 2020.
- [34] 郭磊,张馨木,杨硕.CMAS、CMAS+NaVO<sub>3</sub>、 CMAS+海盐作用下热障涂层的腐蚀行为与机理 [J].中国表面工程,2024,37(1):75-86.
- [35] 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]. Materials Degradation, 2020, 4(1): 1-6.
- [36] BAKKAR S, PANTAWANE M V, GU J J, et al. Laser surface modification of porous yttria stabilized zirconia against CMAS degradation [J]. Ceramics International, 2020,46(5): 6038-6045.
- [37] WANG W, WEN J, HE J, et al. Investigation of CMAS corrosion resistance for gradient Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 487: 130944.
- [38] 杨依凡. 镍基单晶合金及其纳米晶涂层的高温海洋腐 蚀行为研究[D]. 沈阳:东北大学, 2022.
- [39] LI, R B, XING Y, LI Q Q, et al. High-temperature oxidation resistance and molten salt corrosion study of YSZ, CeYSZ, and YSZ/CeYSZ thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying[J]. Coatings, 2024, 14(1): 102.

- [40] MO Y, ZHANG Y Q, CHEN Z, et al. Effect of Er dopant on the corrosion resistance of YSZ in CMAS melt: Experimental and first-principles study [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56 (31): 17542-17555.
- [41] LI Y, SHE Y J, LIAO K. Hot-corrosion behavior of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-doped YSZ thermal barrier coatings in the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molten salt [J]. Coatings, 2023, 13(5): 886.
- [42] CHEN C, LIANG T Q, GUO Y, et al. Effect of scandia content on the hot corrosion behavior of  $Sc_2O_3$  and  $Y_2O_3$  co-doped  $ZrO_2$  in  $Na_2SO_4 + V_2O_5$  molten salts at 1 000 °C [J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108094.
- [43] 樊文楷,杨潇,李宏华,等.无压烧结制备 (Y<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>高熵陶瓷及其高温抗 CMAS腐蚀性能[J].无机材料学报,2025,40(2): 159-167.
- [44] ZHANG L, JI Y, WANG Y, et al. Enhanced hot corrosion resistance of AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> high entropy alloy coatings by extreme high-speed laser cladding[J]. Corrosion Science, 2024, 240: 112486.
- [45] LI K X, HUANG Y L, SONG X M, et al. Highentropy engineering promotes the thermal properties and corrosion resistance of rare-earth hafnates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2025, 108 (1): 1.

### Degradation Mechanisms and Protective Approaches for Aero-Engine Thermal Barrier Coatings Under Extreme Service Conditions

DING Dong<sup>1</sup>, GAO Yimeng<sup>1</sup>, ZHANG Jianyuan<sup>2</sup>

(1. Unit 93156 of the People's Liberation Army of China, Ha'erbin 150000, China; 2. Unit 93131 of the People's Liberation Army of China, Beijing 100080, China)

Abstract: With the continuous improvement of the thrust-to-weight ratio of aero-engines, the service temperature of hot-section components has approached 2 000 K, imposing stringent requirements on the extreme-environment corrosion resistance of hightemperature protective coatings. In special regions, such as saline-alkali lands, marine, and sand-dust environments, the coupling effects of multiple factors, including molten salt corrosion and calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) corrosion, lead to coating failure, which has become a critical bottleneck restricting the long-life reliable operation of aeroengines. This paper systematically reviews the corrosion behaviors and protective research progress of high-temperature protective coatings for aero-engines in such extreme environments. For molten salt corrosion, the primary corrosive media are Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In thermal barrier coatings (TBCs), these molten salts first attack the yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic top layer. The molten salts react with yttrium (Y) in YSZ, causing Y depletion in the top layer and triggering a phase transformation from the tetragonal (t-phase) to monoclinic (m-phase). Subsequently, the molten salts infiltrate the thermally grown oxide (TGO) layer and the NiCrAIY bond coat, generating large amounts of loose and porous oxides. CMAS corrosion is primarily caused by sand and dust, with corrosive components including CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>. These components exert both mechanical and thermal corrosion effects on turbine blades. The mechanical effects involve erosion from high-speed sand-dust impacts and thermal stress induced by the adhesion of molten CMAS during engine operation cycles (e.g., takeoff and landing). The thermal corrosion effects refer to the dissolution-reprecipitation mechanism of molten CMAS, which forces ZrO<sub>2</sub> to undergo phase transformation due to Y depletion. Protection strategies against both corrosion types can start from interrupting the reaction mechanisms, such as applying a protective layer. However, a more fundamental approach involves modifying the coating itself. Current research hotspots in high-temperature protective coatings for environmental challenges include specialized high-temperature coatings, improved and doped YSZ coatings, and highentropy coatings. Finally, this paper summarizes the progress in high-temperature protective coatings for engines operating in special regions and proposes future development directions.

**Keywords**: aero-engine; high-temperature protective coatings; special regions; corrosion behavior; protection strategies; molten salt corrosion; CMAS corrosion; thermal barrier coatings (TBCs)