

中图分类号: V23
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 05-0331-14
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.003



航空发动机环境障涂层: 材料及性能

马壮^{1,2}, 刘玲^{1,2}, 郑伟^{1,2}

¹北京理工大学 材料学院, 北京 100081

²冲击环境材料技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要: 硅基非氧化物陶瓷及其复合材料具有优异的物理性能和高温力学性能, 在航空发动机高温热端部件上展现出了巨大的应用潜力。但在发动机工作环境下, 硅基非氧化物陶瓷易与水蒸气反应生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 导致其性能退化。在航空发动机上应用需解决其燃气腐蚀问题, 必须使用环境障涂层的保护以提高陶瓷基体的表面稳定性。因此, 对环境障涂层的抗高温水氧腐蚀性能的研究近年来得到了广泛关注。本文在介绍传统环境障涂层抗水氧腐蚀现状的基础上, 明确了水蒸气侵蚀涂层的化学反应过程, 总结了传统环境障涂层的失效机制, 并阐述了新型环境障涂层材料系列性能的研究进展, 以期对未来航空发动机用环境障涂层材料的选择和高温水氧腐蚀的防护提供有益参考。

关键词: 环境障涂层; 硅基结构陶瓷; 水氧腐蚀; 表面稳定性

Environmental Barrier Coating for Aeroengines: Materials and Properties

MA Zhuang^{1,2}, LIU Ling^{1,2}, ZHENG Wei^{1,2}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

² National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract: Silicon-based non-oxide ceramics and their composites have excellent physical and mechanical properties at high temperature, demonstrating a huge potential for application in the aero-engine at high temperature. However, when exposed to combustion environment containing water vapor, it is easily oxidized and reacts with water vapor to generate $\text{Si}(\text{OH})_4$, which causes weight loss and failure of ceramic components. In order to successfully apply silicon based ceramics in combustion environment at high temperature, an environmental barrier coating (EBC) was

收稿日期: 2018-06-25

收到修改稿日期: 2019-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51772027)。

第一作者: 马壮 (1974-), 男, 河北昌黎人, 教授。E-mail: hstrong929@bit.edu.cn。

通讯作者: 刘玲 (1982-), 女, 吉林长春人, 副教授。E-mail: richard@bit.edu.cn。

developed to protect it from water vapor corrosion and to improve the temperature and durability of hot section in combustion environment. In this paper, based on the introduction of the current status of water-oxygen corrosion resistance of traditional environmental barrier coatings, the chemical reaction process of water vapor corrosion coatings is defined, the failure mechanism of traditional environmental barrier coatings is summarized and a new environmental barrier coating material series is described. The research progress of performance is expected to provide a useful reference for future selection of environmental barrier coating materials for aero-engines and protection against water and oxygen corrosion at high temperature.

Keywords: Environmental barrier coatings; Silicon based ceramics; Water vapor corrosion; Surface stability

随着航空工业的发展, 航空发动机燃烧室的燃气温度和燃气压力还将不断提高, 航空发动机将面临更加苛刻的服役环境。根据当前需要, 新一代高推重比航空发动机热端部件的表面温度至少要达到 1400°C 以上。在过去的几十年间, 发动机零部件所用材料及制备工艺得到飞速发展, 从最初的锻造合金到目前使用的单晶合金, 使得发动机前进口温度提高了近 300°C。但是目前镍基高温合金的最高工作温度也仅为约 1050°C, 进一步的提高将非常困难^[1]。上世纪 70 年代以来, 国内外开始普遍采用冷却系统及陶瓷热障涂层技术来降低金属基体温度^[2,3]。虽然该技术能有效降低合金表面的温度达 100°C ~ 150°C, 但其安全温度仍限制在 1200°C ~ 1250°C 附近, 远远低于 1400°C 以上的温度需求。因此, 为满足先进航空发动机发展的需求, 就必须寻找能够取代镍基合金, 在更高的温度下稳定使用的新型高温结构材料^[2,4,5]。

硅基非氧化物陶瓷 (如 Si_3N_4 和 SiC 及其复合材料) 具有优异的物理性能和高温力学性能, 在航空发动机高温热端部件上展示出了巨大的应用潜力^[6,7]。然而, 硅基非氧化物陶瓷在发动机工作环境中容易与水蒸气反应生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 导致其性能衰退^[8-14]。环境障涂层 (Environmental Barrier Coatings, EBCs) 是指在发动机环境下使用的高温结构材料表面的防护涂层 (一般为氧化物或氧化物混合物陶瓷涂层), 其能够在高温结构材料和发动机服役环境 (腐蚀性介质、高速气流冲刷等) 间设立一道屏障, 阻止或减小恶劣环境对高温结构材料性能的影响。

环境障涂层可以降低水蒸气对硅基非氧化物陶瓷的腐蚀, 解决硅基非氧化物陶瓷在燃气环境中性能急剧下降的难题^[15,16]。因此发展环境障涂层是提高硅基非氧化物陶瓷作为航空发动机热端结构部件时服役温度和服役寿命的关键之一, 已经成为航空发动机材料的研究热点。但不同种类环境障涂层材料抵抗高温水氧腐蚀的能力有很大区别。传统的环境障涂层材料已被证实高温下无法长时间抵御水氧的腐蚀, 而新型环境障涂层材料的开发及对其在航空发动机环境下的各种性能的研究依然面临诸多挑战, 备受研究人员关注。

1 传统环境障涂层的高温水氧腐蚀行为研究

对于目前应用较为广泛的传统第一代莫来石环境障涂层和第二代 (莫来石 + BSAS) 环境障涂层材料, 发动机工作环境下的水蒸气腐蚀会对其造成严重的破坏。在过去几十年中, 国内外在传统环境障涂层的抗水蒸气腐蚀机理等领域开展了深入的研究。

1.1 莫来石环境障涂层

第一代环境障涂层主要是指采用大气等离子喷涂 (Air Plasma Spray, APS) 方法在硅基陶瓷表面沉积的莫来石涂层。莫来石 (Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 因其和硅基陶瓷材料有相近的热膨胀系数、良好

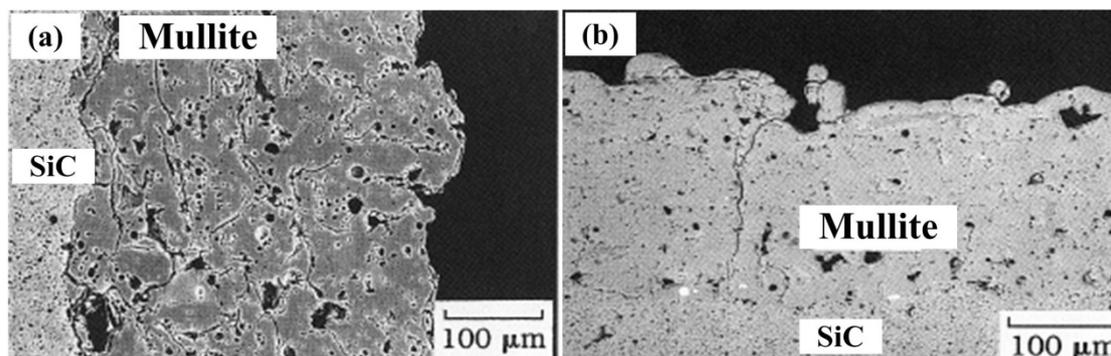


图 1 莫来石涂层在室温和 1000°C 之间两个 24 h 热循环后的 SEM 图: (a) 常规涂层; (b) 完全结晶涂层
Figure 1 SEM images of mullite coatings after two 24-h thermal cycles between room temperature and 1000°C: (a) traditional coating; (b) fully-crystalline mullite coating

的化学相容性以及自身优异的抗腐蚀性能首先进入人们的视野^[17]。Lee 等人^[18]的研究发现莫来石单层涂层在 1230°C, 6 atm、气体流速为 2000 cm/s 的条件下进行 50 h 腐蚀处理后, 表面出现了 8 μm 厚的多孔 Al₂O₃ 层。它所存在的主要问题是涂层在使用过程中会产生较多的裂纹, 使得腐蚀性物质能够沿着裂纹渗入和基体接触, 造成基体的破坏。

Lee 等人^[19]通过研究发现, 传统大气等离子喷涂的莫来石在 SiC 上产生裂纹的行为是由于常规喷涂莫来石后涂层中存在无定形莫来石。为此, 他们首先采用改性硅化钼箱式炉使基体获得均匀的温度, 在 1050°C 下加热基体, 喷涂后可以获得完全结晶莫来石涂层。在室温到 1000°C 之间的两个 24 h 循环实验后, 结果表明改性后的莫来石涂层与常规莫来石相比, 抗裂性显着提高, 如图 1 所示。这表明通过加热 SiC 基体, 再采用大气等离子喷涂工艺可以消除涂层中的非晶相的产生, 其性能得到显着改善。因此无定形莫来石的结晶是常规莫来石涂层的开裂和剥落的关键。

NASA Glenn 中心的研究小组用改进的大气等离子喷涂工艺制备环境障涂层, 降低了涂层在使用过程中产生的裂纹数量。但是莫来石环境障涂层由于本身具有相对较高的 SiO₂ 活度 (约为 0.4), 在高温水蒸气环境下, SiO₂ 会与 H₂O 反应生成挥发性的 Si(OH)₄, 导致涂层留下易剥落的多孔 Al₂O₃ 层。该研究小组通过在莫来石表面增加 Y₂O₃ 部分稳定的 ZrO₂ (YSZ) 面层来解决这一问题^[20], 研究表明^[6] Y₂O₃ 的含量为 6 wt% ~ 8 wt% 是稳定剂的最佳配比。Lee 等人^[21]将 (莫来石 + YSZ) 涂层体

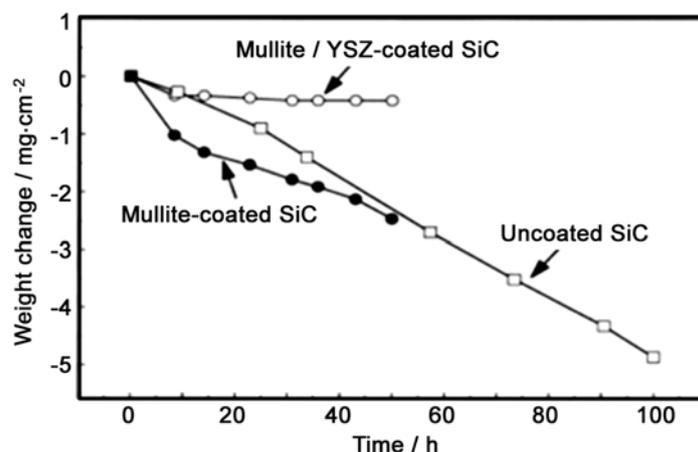


图 2 莫来石和莫来石/YSZ 涂层保护的 SiC 试样在 1230°C、气体流速 2000 cm/s 环境中腐蚀后的失重曲线
Figure 2 Weight-loss curves of mullite- and mullite/YSZ-coated SiC in high-pressure burner rig (1230°C, 6 atm, equivalence ratio 1.9, V_{gas} 2000 cm/s)

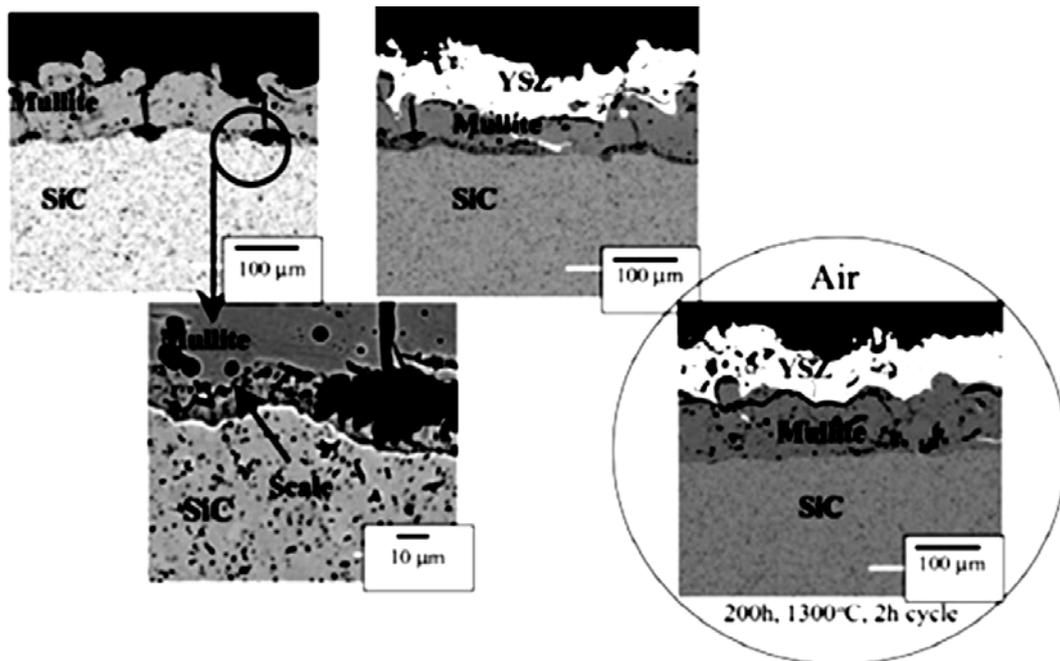


图 3 莫来石和莫来石/YSZ 涂层碳化硅在循环水蒸气实验后 SEM 图
Figure 3 Mullite- and mullite/YSZ-coated SiC in cyclic water vapor furnace
(200 h, 1300°C, 2 h cycle, 90% H₂O/O₂, 1 atm)

系在相同条件下进行腐蚀处理并分析了涂层的质量变化, 结果表明: 莫来石 + YSZ 涂层保护的 SiC 材料失重明显减小, 对 SiC 起到了一定的保护作用, 如图 2 所示。他们还将莫来石 + YSZ 涂层体系在 1300°C 水氧体系下进行了 200 h 处理, 发现莫来石单层涂层产生了裂纹, 水蒸气和 O₂ 从裂纹中渗入, 与 SiC 发生反应, 产生孔隙; 莫来石和 YSZ 的热膨胀系数不匹配, 导致在 YSZ 与莫来石界面出现了裂纹 (图 3)。因此 YSZ 涂层体系在腐蚀初期具有良好的耐水蒸气腐蚀性能, 但是后期水蒸气透过裂纹渗入基体, 造成基体腐蚀失效。莫来石 + YSZ 体系虽然对抑制 SiO₂ 的挥发起到了巨大的作用, 但是 YSZ 和莫来石的热膨胀系数匹配较差, 导致涂层在服役过程中会产生热应力, 造成裂纹的产生。

1.2 莫来石/莫来石 + BSAS 环境障涂层

第二代环境障涂层是由粘结层 (Si)、中间层 (莫来石/莫来石 + BSAS)、面层 (BSAS, [(1-x)BaO-xSrO-Al₂O₃-2SiO₂, 0 ≤ x ≤ 1]) 共同组成的拥有多层结构的涂层体系。制备莫来石涂层前先在硅基陶瓷表面沉积一层硅, 以增强涂层和基体的结合。面层材料 BSAS 由于具有较低的弹性模量和热膨胀系数以及与莫来石匹配性好等优点, 使得涂层在热循环过程产生较小的热应力, 很大程度上抑制了裂纹的产生。中间层在原有的莫来石基础上也添加了 BSAS, 使得涂层整体的稳定性得到了提升。

Lee^[21]开发了一种新型莫来石基复合材料粘结涂层, 具有显著的抗裂性及低二氧化硅活性的 BSAS 涂层。用 BSAS 替代 YSZ 系统的 YSZ 表面涂层, 将水蒸气中加速氧化的发生时间延迟了至少 2 倍。与莫来石和 YSZ 相比, 莫来石基复合粘结涂层和 BSAS 面层显示出更高的抗裂性 (如图 4 所示), 从而显著提高了涂层在燃烧环境中的耐久性。硅粘结层提供更强的涂层结合, 进一步改善了 EBCs 的耐久性。已经证实, 在 1300°C、90% H₂O/O₂、2 h 一次的热循环环境中, 涂层耐久性达到了 1000 h, 并且在 1200°C 高压燃烧环境中也具有 200 h 以上的耐久性。

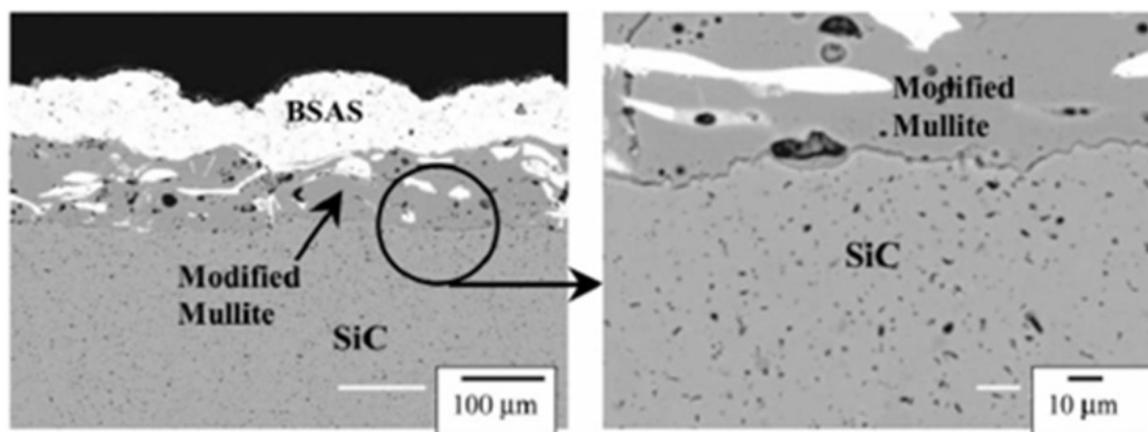


图 4 改性莫来石/BSAS 包覆的 SiC 在循环水蒸气炉中腐蚀后的 SEM 图
Figure 4 SEM micrographs of modified mullite/BSAS-coated SiC in cyclic water vapor furnace
(200 h, 1300°C, 2 h cycle, 90% H₂O/O₂, 1atm)

Lee 等人^[6]研究了几种 EBCs 涂层的抗水蒸气腐蚀性能。结果表明,在高压燃烧环 (High Pressure Burner Rig, HPBR) (6 atm, P(H₂O) 0.6 atm, 气体速度 24 m/s) 中暴露于 1300°C 的 Si/(莫来石 + BSAS)/BSAS 和 Si/莫来石/BSAS 包覆的 SiC/SiC 显示出轻微的重量损失,这可能是由于 BSAS 的挥发。Si/(莫来石 + BSAS)/BSAS 和 Si/莫来石/BSAS 包覆的 SiC/SiC 表现出优异的涂层结合和极小的氧化,其中 Si/(莫来石 + BSAS)/YSZ 包覆的 SiC/SiC 截面形貌上看出存在较大的界面孔隙。由于随着时间的推移,莫来石在 HPBR 中暴露,硅氧烷的选择性损失导致了多孔氧化铝表面层的形成。Si/(莫来石 + BSAS)/YSZ 包覆的 SiC/SiC 中的大增重是由于水蒸气穿过 EBC 中的裂纹并且侵蚀基材而引起的水蒸汽增强氧化。裂纹归因于 YSZ ($10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 与 SiC/SiC ($4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 之间较大的 CTE 不匹配。BSAS 和二氧化硅之间的反应产生低熔点 (1300°C) 玻璃,这可能导致 EBC 的散裂。在高于 1400°C 的温度下,BSAS 由于在含水蒸气的气氛中挥发而遭受显著的衰退。BSAS 经历了一个非常缓慢的相变 (六角钡长单斜晶系),在 BSAS EBC 表面上观察到了大量的玻璃形成,判断这是热导率持续增加的原因。这表明玻璃的形成对 EBC 的绝热性能可能产生不利影响。此外,由热重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA) 确定的一部分重量损失可能是由于 BaO 或 SrO 的损失,或者是由于 BSAS 失去二氧化硅后的剥落造成。因此,BSAS 的挥发性是 Si/莫来石/BSAS 和 Si/(莫来石 + BSAS)/BSAS EBC 系统另一个关键的寿命限制因素。

鲁琳静等人^[22]以 2D C_f/SiC 为基底材料,采用浆料刷涂工艺制得 Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ (BSAS) 环境障碍涂层,并研究了未涂覆 BSAS 涂层 (C_f/SiC) 和涂覆 BSAS 涂层 (C_f/SiC-BSAS) 两种试样的耐水腐蚀性能。结果表明,采用浆料刷涂工艺涂覆,在高纯氮气保护气氛下经 1350°C 高温烧结,可在 C_f/SiC 试样上制得致密且无明显缺陷的 BSAS 涂层,一次涂覆烧结的厚度约为 15 μm,三次涂覆烧结的涂层厚度可达 50 μm。在 1250°C、50%H₂O-50%O₂、常压静态气氛下腐蚀 100 h 后,C_f/SiC 试样的重量和抗弯强度均发生明显下降,C_f/SiC-BSAS 试样的重量变化则很小,且 BSAS 涂层致密,与基底结合良好,涂层本身和复合材料都没有遭到明显腐蚀,如图 5 所示。由于 Sr 取代了 BAS 中的 Ba,改变了其中的键长和电子分布,使 Si-O 结合得更紧,提高了涂层的抗水腐蚀性能;BSAS 涂层致密,其中的玻璃态物质不仅起到了裂纹自愈合作用,而且封填了 SiC 层中的裂纹,阻断了水氧腐蚀的通道,使复合材料得到了有效的保护。

焦春荣等人^[23]采用等离子喷涂工艺在 SiC 陶瓷表面制备了 BSAS 环境障涂层,分析研究了环境障涂层的微观结构、结合强度、长期抗氧化性能、抗热震性能和抗高温水氧腐蚀性能。结果表明:

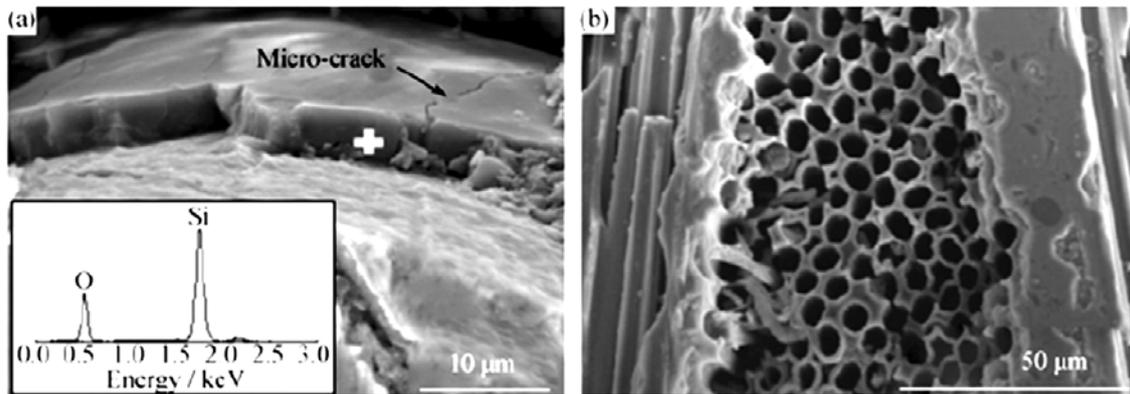


图 5 C_f/SiC 水氧腐蚀形: (a) C_f/SiC 的横截面; (b) 纤维腐蚀后出现孔洞
 Figure 5 Water oxygen corrosion micrographs of C_f/SiC (1250°C, 50%H₂O-50%O₂, 100h, 1.013 × 10⁵ Pa)
 (a) cross section of C_f/SiC; (b) holes left after C fiber corrosion

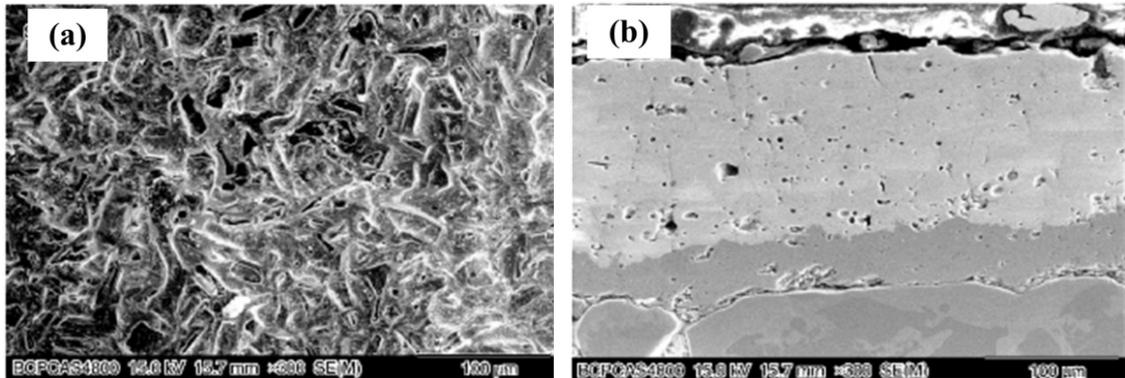


图 6 BSAS 环境障涂层试样经高温水氧腐蚀后的微观形貌: (a) 表面形貌; (b) 截面形貌
 Figure 6 Morphologies of SiC-Si/BSAS after a 150 h exposure at 1200°C in 1 atm, 50 % H₂O-50 % O₂, 0.4 m/s environment: (a) surface morphology; (b) section morphology

BSAS 环境障涂层的结合强度为 29 MPa, 内部结构均匀, 无贯穿裂纹和连通气孔; 涂层热震 30 次开始有微裂纹, 热震 50 次后出现贯穿裂纹失效。造成涂层热震破坏失效的原因是涂层与基体热膨胀系数的不匹配。要提高涂层的抗热震性能, 必须进一步改进涂层材料体系和热胀匹配性。涂层于空气中 1200°C/200 h 氧化后增重 0.24%, 内部氧化不明显; 在 1 atm、1200°C、50%H₂O-50%O₂、0.4 m/s 高温水氧环境中腐蚀 150 h 后, 由图 6 可以看出涂层表面状态比初始状态变得疏松, 出现少许孔隙和微裂纹, 这是由于 Si(OH)₄ 的挥发造成了表面元素流失和体积收缩。测试表明, 无涂层保护的试样失重 3.4 mg/cm², 涂层保护试样失重 0.87 mg/cm², 涂层表面腐蚀厚度小于 10 μm, 失重的原因主要是涂层表面生成了易挥发性物质。

贺世美等人^[24]采用电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 和等离子喷涂两种工艺结合, 在 C_f/SiC 基体上制备出了 Si/3Al₂O₃-2SiO₂ + BSAS/BSAS 环境障涂层, 研究了涂覆 EBC 后 C_f/SiC 材料在 1300°C、1.013 × 10⁵ Pa、气体流速为 0.54 m/s 试验条件下的抗水蒸气性能, 并利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜分析了材料的相结构和微观组织形貌。结果表明: 带 EBC 涂层的 C_f/SiC 试样在试验进行到 160 h 后开始失重, 失重的主要原因是试验过程中形成的 Si(OH)₄ 的挥发以及涂层的剥落失效。热膨胀系数的不匹配是造成涂层分层和内部裂纹产生并发生扩展的主要原因之一。Si 与 SiC 的热膨胀系数比较相近, 但莫来石和六方相的 BSAS 热膨胀系数都大于 SiC 和 Si, 造成涂层内部分层、产生裂纹并造成涂层的剥落。BSAS 的相变以及涂层内部应力也是涂层产生裂纹导致涂层失效的原因。另

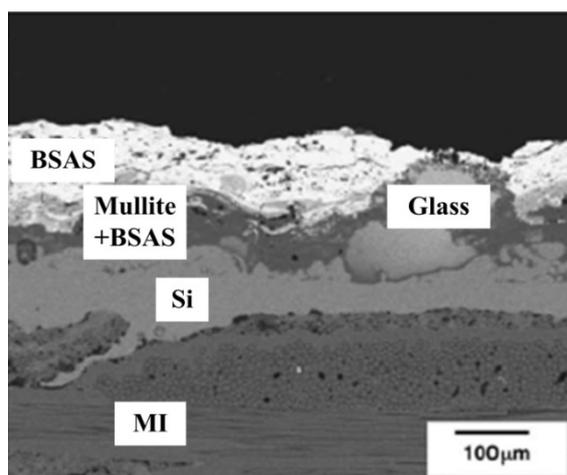


图 7 Si/莫来石 + BSAS/BSAS 环境障涂层
热循环后截面形貌

Figure 7 Cross section morphology of Si/mullite +
BSAS/BSAS environmental barrier coatings
after thermal cycling

在更高温度下玻璃相的生成速度更快 (图 7), 高速汽轮发动机的燃气吹走低熔点的玻璃相, 导致在 1300°C 以上时环境障涂层过早失效; 第三, 硅酸盐的碎片 (灰尘、沙、火山岩灰、跑道碎片) 从进气口被吸入并沉积在涂层表面上, 当涂层表面温度超过 1200°C, 这些污染物就会形成熔融的钙镁铝硅盐 CMAS 玻璃相^[26,27], CMAS 渗透到 EBC 的晶粒边界, 驱逐 BSAS 微晶, 增加了和熔融物相互作用的面积, 这种相互作用在涂层中产生了分相。而且, 在晶粒边界和交叉处的 CMAS 薄膜有可能会降低涂层的综合机械性能并且增加涂层局部区域的挥发倾向。因此, 这些熔融物的出现将严重影响环境障涂层的性能^[28]。

在超高效引擎项目 (Ultra Efficient Engine Technology Program, UEET) 的支持下, NASA Gleen 研究小组开始研发第三代在表面温度为 1482°C、涂层与基底界面温度为 1316°C 的苛刻温度条件下能够维持稳定的涂层材料。一些新型材料包括稀土硅酸盐等凭借其低的热膨胀系数以及优良的化学稳定性, 特别是在 1300°C 以上出色的抗水蒸气腐蚀能力, 成为当前新的研究热点。

2 新型环境障涂层的性能研究

有效抵御环境中的水蒸气和熔盐的腐蚀是环境障涂层的首要要求。涂层表面在 1400°C 或更高温度下和中间层的莫来石之间具有较好的热物理性能匹配、化学相容性和结构稳定性是保证涂层服役寿命的必要条件。由于一些稀土硅酸盐 RE_2SiO_5 和 $RE_2Si_2O_7$ (RE 稀土元素包括 Sc, Yb, Er, 和 Lu 等) 的热膨胀系数低^[29-34], 非常接近于 SiC、 Si_3N_4 ; 并且稀土硅酸盐能够承受较高的温度, 相稳定性好; 其与中间层化学相容性较好, 适宜作为更高温度下的环境障涂层面层材料。因此, 国内外有很多研究人员对稀土硅酸盐环境障涂层在航空发动机环境下的系列性能开展了研究。

2.1 抗氧化性能研究

为保证硅基结构陶瓷表面的环境障涂层在航空发动机高温环境下能够稳定使用, 许多研究人员对稀土硅酸盐体系环境障涂层的抗氧化性能进行了一定的探索研究。

范金娟等人^[35]采用化学气相沉积与等离子喷涂相结合的方法在 SiC/SiC 复合材料表面制备了

外, 这一涂层的最高使用温度较低^[6]。在更高的使用温度下, 虽然 BSAS 中的 SiO_2 活度较莫来石低, 但涂层表面稳定性仍然满足不了发动机设计的要求。

在莫来石中间层中添加 BSAS 第二相, 与没有添加第二相的莫来石涂层相比, 裂纹抗力有显著提高^[25]。第二代环境障涂层的另一个改进就是增加了一层 Si 基粘结层, 改善了涂层和基体之间的粘结力, 显著改进了裂纹抗力, 大大提高了涂层对基体保护的持久性。这种涂层已经成功地应用在 SiC/SiC CMC 燃烧室的衬垫上, 但是是一些耐久性问题限制了它的使用温度和寿命, 其最高使用温度较低^[6]。这是因为: 第一, BSAS 在高速高压的燃气环境中挥发; 第二, 大约在 1300°C 时, Si 粘结层被氧化, 生成的 SiO_2 和 BSAS 之间发生化学反应, 生成低熔点玻璃相,

Si/Mullite/Er₂SiO₅ 新型环境障涂层, 并研究了其在 1350°C 下的氧化行为。结果表明: Si/Mullite/Er₂SiO₅ 环境障涂层试样氧化增重动力学曲线符合对数规律 (如图 8 所示): 前期氧化速率较高, 随着氧化时间的增加逐渐趋于稳定, 可以在 1350°C 下长期工作。涂层试样失效主要是由于氧气扩散至黏结层甚至基体, 使得黏结层与基体氧化, 降低了黏结强度, 从而使得涂层发生剥落。氧化实验过程中, 涂层中产生的纵向裂纹成为元素扩散通道, 加速了氧化过程。

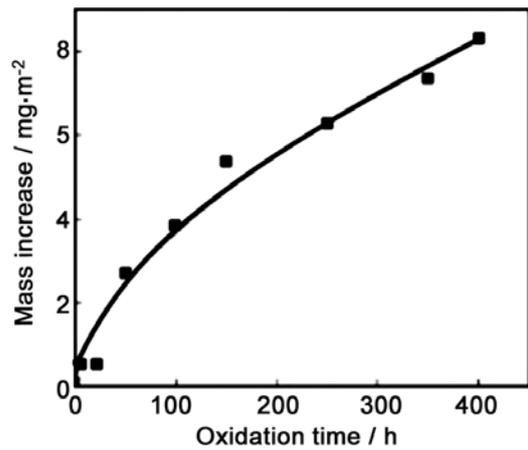


图 8 Si/Mullite/Er₂SiO₅ 环境障涂层 1350°C 恒温氧化动力学曲线
Figure 8 Oxidation kinetics curve of Si/Mullite/Er₂SiO₅ environmental barrier coatings at 1350°C

贺世美等人^[36]采用电子束物理气相沉积和等离子喷涂工艺在 C_f/SiC 基体上制备出 Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ 环境障涂层, 研究了该涂层在 1400°C 恒温环境下的抗氧化性能。结果表明, 涂覆环境障涂层的 C_f/SiC 试样在氧化实验进行到 80 h 时开始出现失重。其氧化不同时间的表面宏观形貌如图 9 所示。3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS 中间层内的 Ba 和 Al 元素向外扩散, 并在 Yb₂SiO₅ 面层中发生反应生成 BaO₂ 和 Al₂Yb₄O₉, BSAS 在 1400°C 恒温氧化环境下发生烧结和收缩, 以及由于热膨胀系数差异造成的环境障涂层内残余应力的产生均是导致涂层过早剥落失效的主要原因。

稀土硅酸盐环境障涂层的抗氧化性能良好, 由稀土硅酸盐热膨胀系数差异造成的环境障涂层内残余应力以及粘结层的氧化是导致涂层过早剥落失效的主要原因。

2.2 抗水氧腐蚀性能研究

为保证航空发动机的安全正常工作, 迫切需要解决硅基非氧化物陶瓷材料在发动机使用环境中出现的水氧腐蚀问题, 制备抗水氧腐蚀性能优异的环境障涂层具有十分重要的价值。因此国内外的

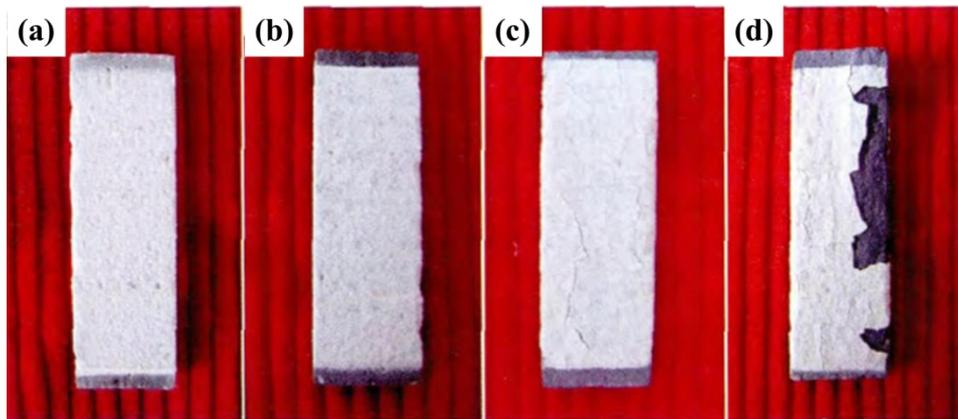


图 9 Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ 环境障涂层在氧化过程中的表面宏观形貌:
(a) 原始态; (b) 20 h; (c) 60 h; (d) 80 h

Figure 9 Macroscopic photographs of the Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ after exposure of
(a) 0 h; (b) 20 h; (c) 60 h; (d) 80 h

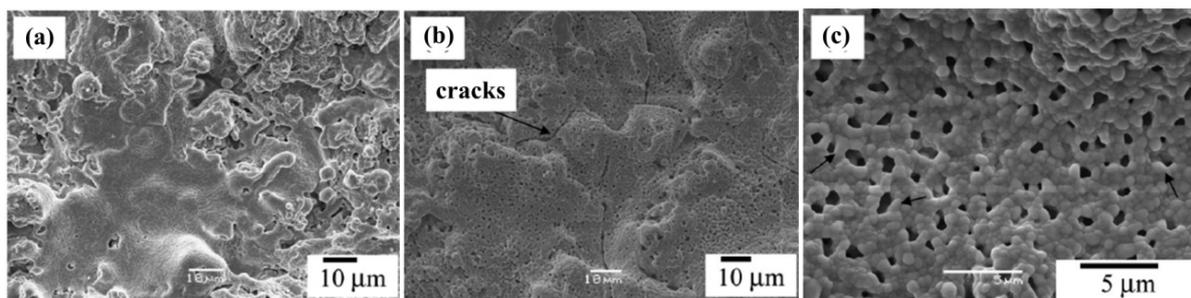


图 10 多层 EBC 样品表面 SEM 图像: (a)测试前; (b) 测试之后; (c) 图 (b) 局部的放大
Figure 10 SEM images of the surface of multi-layered EBCs:
(a) before the test; (b) after the test ; (c) magnified of (b)

研究人员对稀土硅酸盐环境障涂层的抗水氧腐蚀性能进行了大量研究。

Ueno 等人^[37]采用等离子喷涂工艺在氮化硅基体上制备了多层环境障涂层。多层 EBCs 由薄的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 结合层、厚的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /莫来石共晶中间层和厚的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 顶层组成。采用反应烧结法在氮化硅衬底上涂覆薄的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 结合层。使用高速蒸汽喷射装置在 1300°C 下进行 500 h 的衰退试验以模拟燃气轮机的发动机状况。试验后的检查表明, 多层 EBC 系统在高温蒸汽暴露试验中保持良好的稳定性, 测试之后涂层的面层表面被水蒸气腐蚀, 并且由于 SiO_2 的挥发在涂层表面出现了气孔。另外在样品中观察到穿过 EBC 层的一些裂纹, 如图 10 所示。裂纹附近的基体被氧化, 形成热生长的氧化物相。

Richards 等人^[38]采用大气等离子喷涂工艺在 SiC 基体上制备 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (YbDS) 环境障涂层,

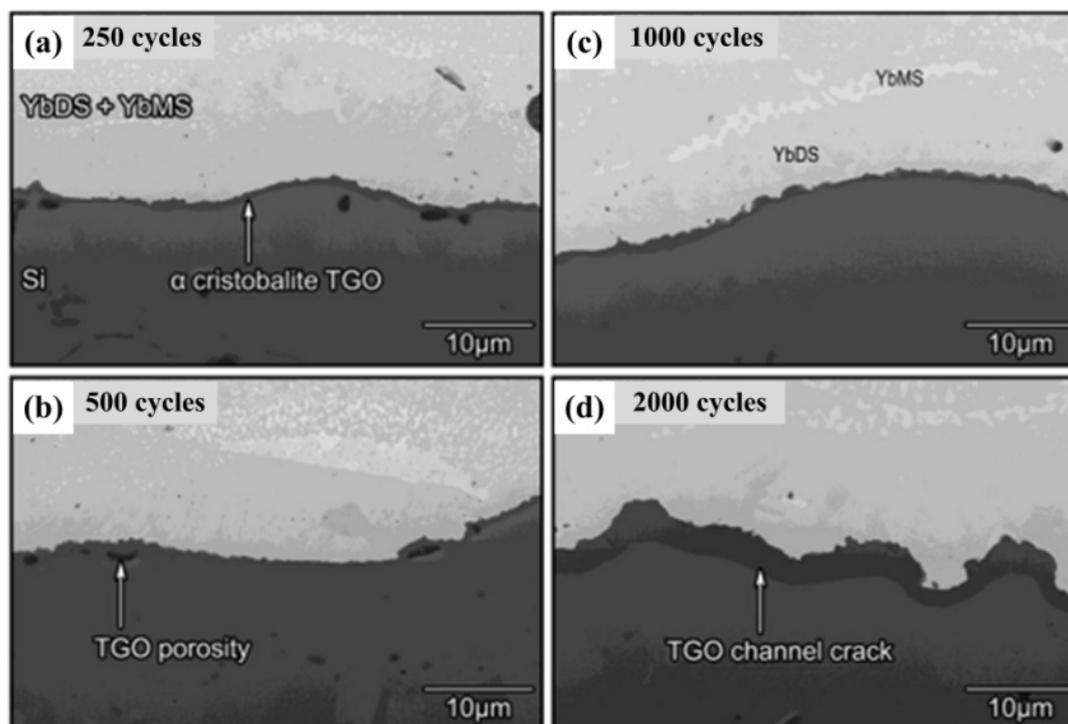


图 11 1316°C 蒸汽循环后 YbDS-Si 界面的 BSE 显微照片显示了热生长氧化物 (TGO) 的发展:
(a) 250 次循环; (b) 500 次循环; (c) 1000 次循环; (d) 2000 次循环

Figure 11 BSE micrographs of the YbDS-Si interface after steam cycling showing the development of a thermally grown oxide (TGO). After (a) 250, (b) 500, (c) 1000 and (d) 2000 cycles at 1316°C with $90\%\text{H}_2\text{O}/10\%\text{O}_2$ flowing at 44 mm/s

在 110°C 和 1316°C 之间, 在 90% H_2O /10% O_2 大气压力环境中进行热循环实验。1316°C 下暴露蒸汽中氧化 2000 h 后, 在 YbDS/Si 体系中形成的 TGO 氧化物层的厚度仅为 2.5 mm, 如图 11 所示。这与相同基底上 Yb_2SiO_5 (YbMS) 保护的硅层形成鲜明对比。涂层表现出具有优异的蒸汽循环耐久性。分析表明其抗水蒸气性能良好, 其失效原因是 Si 粘结层的氧化和面层在等离子喷涂之后产生与面层热膨胀系数不匹配的成分 [YBMS ($7.5 \times 10^{-6}/^\circ C$), YbDS ($4.1 \times 10^{-6}/^\circ C$)], 并且面层在高温水蒸气环境下会挥发, 最终导致涂层边缘开裂。

2.3 抗 CMAS 侵蚀性能研究

随着航空工业的发展, 航空发动机的流量比和推重比不断提高, 其工作温度也随之提高。一种新的涂层失效模式进入了研究人员的视野, 这就是熔点在 1190°C ~ 1260°C 之间的钙镁铝硅酸盐 (Calcium-Magnesium-Alumino Silicate, CMAS) 颗粒在发动机内部高温作用下融化后侵蚀热障涂层所导致的涂层失效。CMAS 随高温气流进入涡轮, 融化后形成液体, 对涂层造成侵蚀^[39]。因此研究人员对稀土硅酸盐环境障涂层的抗 CMAS 侵蚀行为开展了研究。

Stolzenburg 等人^[40]研究了两种可能的环保障涂层材料 Yb_2SiO_5 和 $Yb_2Si_2O_7$ 与 CMAS 之间的相互作用。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光谱和电子衍射研究了在 1300°C 下 Yb_2SiO_5 和 $Yb_2Si_2O_7$ 暴露于 CMAS 环境中的反应。结果表明, Yb_2SiO_5 与 CMAS 发生强烈反应, 完全溶解 Yb_2SiO_5 , 形成六方晶 $Ca_2Yb_8(SiO_4)_6O_2$ 沉积。相比之下, 在 96 h 暴露下, 观察到 CMAS 和 $Yb_2Si_2O_7$ 之间没有明显的反应。图 12 表明, Yb_2SiO_5 比 $Yb_2Si_2O_7$ 具有比 3 数量级更高的 Yb_2O_3 活性。因此与 $Yb_2Si_2O_7$ 相比, Yb_2SiO_5 能更容易反应形成硅酸盐氧基磷灰石。

Liu 等人^[41]针对硅酸盐矿物沉积在 EBCs 表面形成一种玻璃态的钙镁铝硅酸盐 (CMAS) 从而导致 EBCs 降解的问题, 制备了 7 种稀土硅酸盐 ($RE_2Si_2O_7$, $RE = Yb, Lu, La, Gd, Eu, Sc$ 和 Y) 以分析其 CMAS 腐蚀行为。结果表明, $RE_2Si_2O_7$ 可以在 1250°C ~ 1350°C 温度范围内与 CMAS 反应, 在界面处形成反应区。对于 $Yb_2Si_2O_7$ 、 $Lu_2Si_2O_7$ 、 $La_2Si_2O_7$ 、 $Eu_2Si_2O_7$ 和 $Gd_2Si_2O_7$, 反应区溶解在熔融 CMAS 中并与 $RE_2Si_2O_7$ 分离。对于 $Sc_2Si_2O_7$ 和 $Y_2Si_2O_7$, 反应区可以停留在界面处。它们可以有

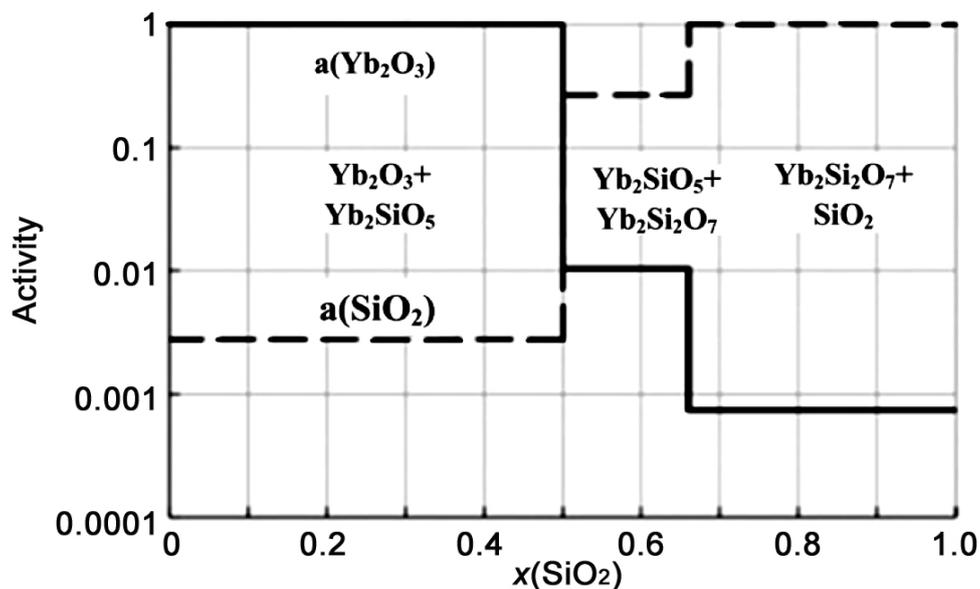


图 12 测得的 SiO_2 活度和计算的 Yb_2O_3 活度
Figure 12 Measured activity of SiO_2 and calculated activity of Yb_2O_3

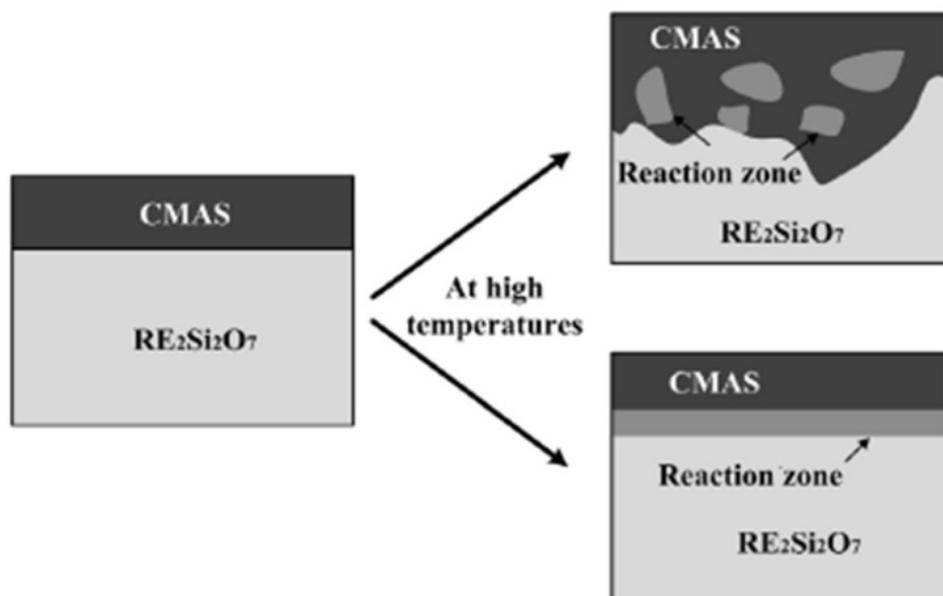


图 13 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 CMAS 腐蚀行为示意图
Figure 13 A schematic of CMAS corrosion behaviors of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

效地阻止熔融的 CMAS 渗透到 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中，并保护它们免受 CMAS 腐蚀。 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 CMAS 的腐蚀过程如图 13 所示。

以稀土硅酸盐作为面层的环境障涂层在高温下的抗水氧腐蚀能力远优于 BSAS，且能够在更高的温度下实现对陶瓷基复合材料的防护，代表了未来环境障涂层发展的方向。

北京理工大学的学者采用大气等离子喷涂工艺在 SiC_f/SiC 基体上制备了 Y_2SiO_5 涂层，在 1300°C 、压力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $90\%\text{H}_2\text{O}-10\%\text{O}_2$ 条件下研究了 Y_2SiO_5 涂层的高温水氧腐蚀性能。腐蚀后涂层表面有少量裂纹出现，涂层与基体分离，123 h 后涂层剥落。涂层内部的微裂纹以及涂层与基体之间存在的裂纹缺陷所引起的热应力是导致涂层剥落失效的主要原因。为改善 Y_2SiO_5 涂层高温水氧腐蚀性能，对 Y_2SiO_5 涂层进行结构优化，在 SiC_f/SiC 基体与 Y_2SiO_5 涂层之间制备过渡层。由于 Si 与硅基陶瓷材料具有相近的热膨胀系数及良好的化学相容性，可提高涂层之间的结合，因此在 SiC_f/SiC 基体上制备了 $\text{Si}/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 双层涂层，探究了 $\text{Si}/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 双层涂层的高温水氧及化学腐蚀性能。结果表明： $\text{Si}/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层在短时腐蚀期间始终以一定的速率增重，40 h 后其重量基本保持不变，直到经过 193 h 的腐蚀之后，涂层表面才开始有少量的剥落，205 h 后涂层表面出现较大面积的剥落。与单层 Y_2SiO_5 涂层相比，其服役寿命长达 205 h，提高了近 2 倍。腐蚀过程中， Y_2SiO_5 涂层内部形成较大的热应力以及 Si 层的氧化使得 Y_2SiO_5 涂层和 Si 层界面处缺陷增多，涂层间结合下降，因此涂层在经历了 205 h 的高温水氧腐蚀之后从基体上剥落，失去对基体的防护效果。由于 CMAS 会对环境障涂层造成侵蚀，使涂层性能衰退，因此探究了 $\text{Si}/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层的抗 CMAS 侵蚀性能。CMAS 侵蚀 Y_2SiO_5 涂层后在界面处形成相邻的致密磷灰石层，反应层的存在可以抵挡 CMAS 对涂层的进一步侵蚀。CMAS 与 Y_2SiO_5 涂层之间具有较高的界面反应活化能，且 CMAS 与 Y_2SiO_5 的反应速率常数较低，CMAS 与 Y_2SiO_5 之间的界面反应非常缓慢，因而在高温 CMAS 侵蚀的条件下， Y_2SiO_5 涂层比较稳定，因此 Y_2SiO_5 涂层有较好的抗 CMAS 侵蚀效果。

综上所述，有效抵御环境中的水蒸气腐蚀以及 CMAS 侵蚀是环境障涂层的首选要求，与基体、粘结层相匹配的热膨胀系数、良好的化学相容性和结构稳定性是保证涂层服役寿命的必要条件。对于环境障涂层材料的探索而言，这几个方面始终是研究的重点。同时，环境障涂层材料在恶劣的热

力耦合环境下还需要考虑多方面的因素, 如尽可能低的热导率、耐高温、抗变形破裂等。因此, 一种好的环境障涂层材料必须是多种性能综合优势的集中体现。就目前的研究现状而言, 从材料的综合性能来看, 稀土硅酸盐涂层以其较好的防护效果受到了研究人员的广泛关注, 对其防护机理的探索性研究也在逐步开展。然而, 不同种类稀土硅酸盐材料抗水氧腐蚀及抗 CMAS 侵蚀的研究程度不一, 其防护效果也存在较大提升空间。

3 结论及展望

本文在介绍传统环境障涂层抗高温水氧腐蚀现状的基础上, 明确了水蒸气侵蚀涂层的化学反应过程, 总结出传统环境障涂层的失效机制以及与基体、粘结层相匹配的热膨胀系数, 良好的化学相容性和结构稳定性是保证涂层服役寿命的必要条件。并阐述了新型环境障涂层材料系列性能的研究进展, 以为未来航空发动机用环境障涂层材料的选择和高温水氧腐蚀的防护提供有益参考。研究表明: 莫来石具有较高的 SiO_2 活度(约 0.4), 抗水蒸气侵蚀能力弱, 在水蒸气环境表面稳定性差。YSZ 和莫来石的热膨胀系数匹配较差, 导致涂层在服役过程中会产生热应力, 造成裂纹的产生。第二代环境障涂层体系中, 基于莫来石的复合粘结层+BSAS 环境障涂层, 大约在 1300°C 时, Si 粘结层被氧化生成的 SiO_2 和 BSAS 之间发生化学反应, 生成低熔点的玻璃相, 高速汽轮发动机的燃气吹走低熔点的玻璃相, 导致在 1300°C 以上时涂层过早失效。基于有效抵御环境中的水蒸气腐蚀以及 CMAS 侵蚀是环境障涂层的首选要求, 与基体、粘结层相匹配的热膨胀系数, 良好的化学相容性和结构稳定性是保证涂层服役寿命的必要条件, 从材料的综合性能来看, 稀土硅酸盐材料热膨胀系数低, 非常接近于 SiC 、 Si_3N_4 ; 并且能够承受更高的温度, 相稳定性好; 其与 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ +BSAS 中间层化学相容性较好, 是目前在更高温度下最有可能成为耐水氧腐蚀的环境障涂层材料体系。

参考文献

- [1] SCHULZ U, LEYENS C, FRITSCHER K, et al. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2003, 7 (1): 73–80.
- [2] BARNARD P, HENDERSON MB, RHODES N. CMC integration and demonstration for gas turbine engines (CINDERS) [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2004, 24 (11): 1755–1764.
- [3] KLEMM H. Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 22 (14): 2735–2740.
- [4] ELLINGSON WA, SUN JG, DEEMER C, et al. Assessing condition of turbine engine ceramic components through NDE technology [R]. *International Conference on Advances in Life Assessment and Optimization of Fossil Power Plants*. USA, Orlando, 2002.
- [5] ELLINGSON WA, SUN JG, DEEMER C, et al. Development of nondestructive evaluation methods for ceramic coatings [R]. *16th Annual Fossil Energy Materials Conference*. USA, Baltimore, 2002.
- [6] LEE KN, FOX DS, ELDRIDGE JI, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86: 1299–1306.
- [7] RICHARDS BT, WADLEY HN. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 3069–3083.
- [8] MORE KL, TORTORELLI PF, FERBER MK, et al. Observation of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 211–213.
- [9] OPILA EJ. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 86: 1238–1248.

- [10] TORTORELLI PF, MORE KL. Effects of high water-vapor pressure on oxidation of silicon carbide at 1200°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86: 1249–1255.
- [11] GUINEL JF, NORTON MG. Oxidation of silicon carbide and the formation of silica polymorphs [J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21: 2550–2563.
- [12] CHENG T, BANEY RH, TULENKO J. The effects of oxygen, carbon dioxide and water vapor on reprocessing silicon carbide inert matrix fuels by corrosion in molten potassium carbonate [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 411: 126–130.
- [13] DONG JP, YANG IJ, KIM HG, et al. Oxidation behavior of silicon carbide at 1200°C in both air and water-vapor-rich environments [J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 416–422.
- [14] HARDER BJ, ZHU D, SCHMITT MP, et al. High temperature multilayer environmental barrier coatings deposited via plasma spray-physical vapor deposition [R]. *Materials Science & Technology Conference and Exhibition 2014*. USA, Pittsburgh, 2014.
- [15] RAMASAMY S, TEWARI SN, LEE KN, et al. Slurry based multilayer environmental barrier coatings for silicon carbide and silicon nitride ceramics: II, oxidation resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205: 266–270.
- [16] ZOU B, KHAN ZS, FAN X, et al. A new double layer oxidation resistant coating based on $\text{Er}_2\text{SiO}_5/\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ deposited on C/SiC composites by atmospheric plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 219: 101–108.
- [17] FEDERER JI. Alumina base coatings for protection of SiC ceramics [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1990, 12: 141–149.
- [18] LEE KN, MILLER RA, JACOBSON NS, et al. Environmental durability of mullite SiC and mullite YSZ coating SiC systems [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1995, 16 (5): 1037–1044.
- [19] LEE KN, MILLER RA, JACOBSON NS. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon-carbide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78 (3): 705–710.
- [20] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296 (5566): 280–284.
- [21] LEE KN. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133–134: 1–7.
- [22] 鲁琳静, 成来飞, 洪智亮, 等. $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 环境障碍涂层的制备与耐水腐蚀性研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26 (7): 701–705.
- [23] 焦春荣, 王岭, 杨金华, 等. 等离子喷涂 BSAS 环境障碍涂层性能研究[J]. *中国材料进展*, 2016, 35 (6): 466–471.
- [24] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 等. BSAS 环境障碍涂层抗水蒸汽性及其失效机理[J]. *失效分析与预防*, 2011, 6 (1): 45–49.
- [25] LEE KN, ELDRIDGE JI, ROBINSON RC. Stress evolution and its effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (12): 3483–3488.
- [26] BOROM MP, JOHNSON CA, PELUSO LA. Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86–87: 116–126.
- [27] KRAMER S, YANG JY, JOHNSON CA, et al. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89: 3167–3175.
- [28] GRANT KM, KRAMER S, LOFVANDER JPA, et al. CMAS degradation of environmental barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202 (4): 1–5.
- [29] HONG ZL, CHENG LF, ZHANG LT, et al. Water-vapor corrosion behavior of scandium silicates at 1400°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92: 193–196.
- [30] UENO S, JAYASEELAN DD, OHJI T. Comparison of water vapor corrosion behavior of silicon nitride with various EBC layers [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2004, 5: 355–359.

