

环境障涂层的发展瓶颈及应对措施

马 壮^{1,2}, 张学勤^{1,2}, 刘 玲^{1,2}

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081; 2. 冲击环境国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 硅基材料具有密度小、高温力学性能优异等特性,在航空发动机热端部件有广阔的应用前景。由于硅基材料的服役环境中充满高温燃气,硅基基体与高温燃气中的 H_2O 发生化学反应生成挥发性 $Si(OH)_4$ 被高速燃气冲刷走,使得硅基基体持续暴露在燃气环境中,导致基体被不断侵蚀。为了减缓高温燃气对硅基基体的侵蚀速率、延长其使用寿命,需要在基体表面制备环境障涂层以隔绝基体与燃气环境,阻止高温燃气与基体直接接触。文中指出了第一代、第二代环境障涂层在应用中的局限性,阐述了第三代环境障涂层发展中面临的瓶颈问题。从稀土硅酸盐面层和硅粘结层的角度分别剖析了限制第三代环境障涂层发展的因素并提出相应的改进措施,对新型环境障涂层的发展和面层及粘结层材料的选择具有指导意义。

关键词: 环境障涂层; 稀土硅酸盐; 粘结层; 水氧腐蚀; 热生长氧化物

中图分类号: TG174.2⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)05-0099-16

Restrictions and Corresponding Solutions of Environmental Barrier Coatings

MA Zhuang^{1,2}, ZHANG Xueqin^{1,2}, LIU Ling^{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 100081, China)

Abstract: Silicon-based ceramic has broad application prospect as high temperature structure materials in aero engines due to low density and excellent mechanical properties. In high-temperature steam environment, silicon-based ceramic will react with high temperature steam to form volatile $Si(OH)_4$. $Si(OH)_4$ can be brushed away by high velocity steam, leading inner silicon-based ceramic exposing in high temperature steam environment. So we need to prepare environmental barrier coating (EBC) on the surface of silicon based ceramic to protect it from high temperature steam. The limiting factors of the development of first and second generations EBC are clearly pointed out in this review. We highlight the problems the third generation EBC facing from the perspectives of rare earth silicate top layer and silicon bonding layer. The corresponding solutions of the problems the third generation EBC facing are also elaborated. This review is of great significance in the selection of materials of up-to-date EBC.

Keywords: environmental barrier coating; rare earth silicate; bond coating; water vapor corrosion resistance; thermal growing oxide

0 引 言

随着航空工业的发展,高推重比航空发动机成为科研工作者关注的重点。当航空发动机涡

轮前端温度达到 1450 °C 时,推重比能达到 8。为了实现 10 以上的高推重比,涡轮前端温度要达到 1700 °C 以上,这远远超过了传统镍基高温合金的使用极限温度。硅基非氧化物陶瓷如 SiC 、 Si_3N_4

收稿日期: 2020-06-24; 修回日期: 2020-09-08

通信作者: 刘玲(1982—),女(汉),副教授,博士;研究方向:超高温陶瓷涂层;E-mail: richard@bit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51772027)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51772027)

引用格式: 马壮,张学勤,刘玲. 环境障涂层的发展瓶颈及应对措施[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 99-114.

MA Z, ZHANG X Q, LIU L. Restrictions and corresponding solutions of environmental barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 99-114.

及其复合材料具有密度小、耐受温度高、高温力学性能优异等特性,逐渐取代镍基高温合金成为航空发动机热端部件的理想材料。研究表明,将硅基非氧化物陶瓷用在航空发动机热端部件可减少 50%~70% 的重量,燃烧室的工作温度提高 300~500 °C,发动机的推力能提高 30%~100%^[1]。

航空发动机热端部件工作在高温、高速燃气冲刷条件下,服役条件十分苛刻。硅基陶瓷与干燥的 O_2 在高温下会反应生成致密、低 O_2 渗透率的 SiO_2 层保护硅基陶瓷不被继续氧化。但高速燃气流中富含水汽。 SiO_2 与 H_2O 反应生成挥发性 $Si(OH)_4$ ^[2] 被高速气流带走,使得硅基陶瓷持续暴露在燃气环境中,被高温 O_2 、 H_2O 持续侵蚀。为克服硅基陶瓷高温水氧腐蚀抗力差的缺点,需要在其表面制备环境障涂层以阻挡燃气环境与硅基陶瓷直接接触。

环境障涂层是指用在航空发动机热端部件硅基陶瓷表面的具有高水氧腐蚀抗力的涂层。环境障涂层能将燃气环境与硅基陶瓷基体隔绝开来。通过阻止燃气环境与硅基陶瓷直接接触来实现减缓燃气环境侵蚀基体速率、延长硅基陶瓷的使用寿命的目的。自环境障涂层这一概念提出以来,经过 30 年的发展,科研工作者在这一领域的研究已经取得很大进展。传统的环境障涂层由于材料自身的局限性,已经被证实无法为硅基基体提供长久有效的保护,需要大力发展新型环境障涂层。然而新型环境障涂层也面临着诸多挑战,其发展的限制因素和对应的改进措施备受科研工作者关注。

1 传统环境障涂层发展的限制因素

最初提出在硅基基体表面制备环境障涂层是为了保护硅基基体不被熔盐腐蚀^[3-6]。大气中的碱性化合物如 K_2O 、 Na_2O 及 CaO 等吸附在航空发动机叶片上,高温下会与基体氧化生成的 SiO_2 反应生成低熔点(~ 800 °C)、高 O_2 渗透率的硅酸盐,被高速气流冲刷走,导致硅基基体失效。针对此问题,提出在硅基基体表面制备环境障涂层,保护基体不被碱性化合物侵蚀。20 世纪 90 年代,科研工作者发现航空发动机尾喷管中高温水汽对硅基基体的侵蚀程度远大于从大气中吸附的碱性化合物对基体的损伤,环境障涂层的防护重

点逐渐由抗熔盐腐蚀转移到抗水氧腐蚀上^[4, 7]。

在选择环境障涂层材料时,首先要考虑材料自身的水氧腐蚀抗力。此外,还应尽可能满足以下条件^[4, 8-10]:① 与硅基基体相近的热膨胀系数(CTE),减小涂层与基体间因 CTE 不匹配而开裂的倾向;② 与基体有良好的化学相容性,不与基体发生化学反应;③ 高温稳定存在,能有效隔绝燃气环境与硅基基体接触^[10];④ 相结构少,尽可能避免涂层在服役过程中因相变产生内应力。除了选择合适的材料,环境障涂层的结构对其使用性能也有很大影响。为实现更有效的防护,环境障涂层由最初的单层涂层逐渐发展为多层体系。

环境障涂层的发展主要经历了 3 个阶段^[11]。第一代环境障涂层:以莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)为粘结层、YSZ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$)为面层;第二代环境障涂层:以含 BSAS($1-xBaO \cdot xSrO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)的混合涂层为粘结层、BSAS 为面层的双层或三层体系;第三代新型环境障涂层:以硅为粘结层、稀土硅酸盐材料为面层的双层或三层体系。

1.1 第一代环境障涂层:莫来石粘结层/YSZ 面层

莫来石具有密度小、CTE 与硅基基体相近、与基体的化学相容性好等优势,被最早用作环境障涂层。研究表明莫来石能较好地与基体结合,且对高温燃气环境有一定的阻挡作用^[3, 12]。在大气等离子喷涂制备莫来石涂层的过程中,将硅基基体加热到非晶莫来石晶化温度(~ 1000 °C)以上,成功得到稳定的晶体莫来石涂层,涂层中裂纹的数目大幅下降^[6, 8, 12]。图 1 给出了莫来石涂层从室温到 1000 °C 考核 2 个循环(24 h/循环)后的截面形貌^[6]。从图 1(b)可以看出,在从室温到 1000 °C 考核 2 个循环(24 h/循环)后,非晶莫来石涂层中布满裂纹,而晶体莫来石涂层中仅存在少量裂纹。这说明晶体化对于提高莫来石涂层的有效使用时长有重要作用。

然而莫来石中的 SiO_2 活度较高(~ 0.4),在高温燃气环境中会与 H_2O 反应生成挥发性 $Si(OH)_4$ 导致莫来石涂层表面出现多孔 Al_2O_3 ^[13],为高温水汽侵蚀硅基基体提供了通道。YSZ 在高温水氧环境中的稳定性优于莫来石,但 CTE($\sim 1 \times 10^{-5} K^{-1}$)与硅基基体的 CTE($(4 \sim 5) \times 10^{-6} K^{-1}$)有较大差异。CTE 差别较大降低涂层与基体的结合强度,所以需要在基体与 YSZ 涂层

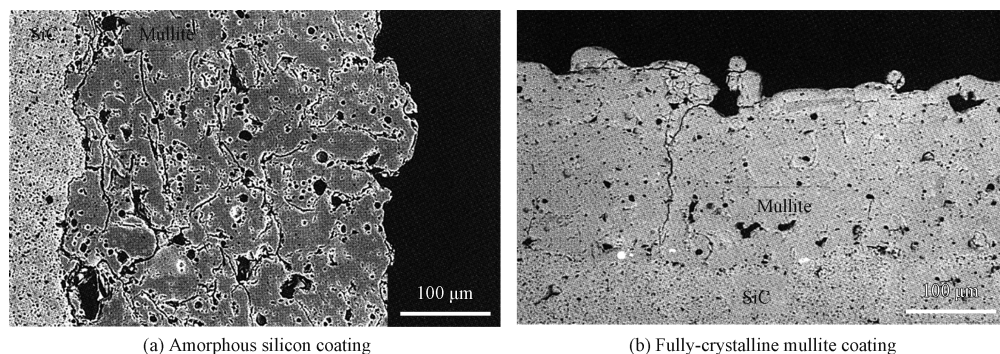


图1 莫来石涂层从室温到1000℃考核2个循环(24 h/循环)后的截面形貌^[6]

Fig. 1 Cross-section morphology of mullite coating after two 24 h thermal cycles between room temperature and 1000°C^[6]

间增加 CTE 适中的莫来石涂层 ($\sim (6 \sim 7) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 以缓解 YSZ 面层和基体间 CTE 不匹配对涂层结合强度的影响^[5, 14-16]。考核发现,由于 YSZ 的更强的抗水氧腐蚀能力,莫来石/YSZ 体系的抗水氧腐蚀较单层莫来石涂层而言有很大的提升^[5, 13-14]。

1.2 第二代环境障涂层:BSAS 混合粘结层/BSAS 面层

在第一代环境障涂层体系中,尽管有莫来石层用来缓解硅基基体和 YSZ 间 CTE 差别过大带来的应力,但 YSZ 面层中还是不可避免地出现贯穿性裂纹,加速了环境障涂层失效。第二代环境障涂层的面层材料 BSAS 正是针对 YSZ 面层 CTE 高、易产生裂纹而提出^[4, 14, 17-20]。由于 BSAS 中 Si-O 键键长较短,材料自身有较高的抗水氧腐蚀能力。此外 BSAS 与 SiO_2 反应生成的流动性较好的玻璃相对涂层内部的裂纹有很好的封填作用。以上均说明 BSAS 涂层能有效阻隔水氧环境。

研究表明考核温度低于 1300℃ 时,BSAS 涂层能很好地保护硅基基体。但在更高温度下,BSAS 会与 SiO_2 反应生成大量低熔点 ($\sim 1300^\circ\text{C}$)、高 O_2 渗透率的玻璃相。如图 2 所示,熔渗连续 SiC 纤维增强 SiC 基体 (MI CFC) 上的 Si/(莫来石+BSAS)/BSAS 环境障涂层在 1400℃、90% H_2O -平衡 O_2 条件考核 300 h (1h/循环) 后会生成大量玻璃相^[17]。试验条件下 O_2 穿过玻璃相抵达基体后会加速基体的氧化^[14, 17, 21]。在真实服役环境中,玻璃相会被航空发动机中的高速燃气冲刷走,给 BSAS 涂层中留下很多大尺寸孔洞导致涂层失效。玻璃相极大地限制了 BSAS 涂层的使用温度。

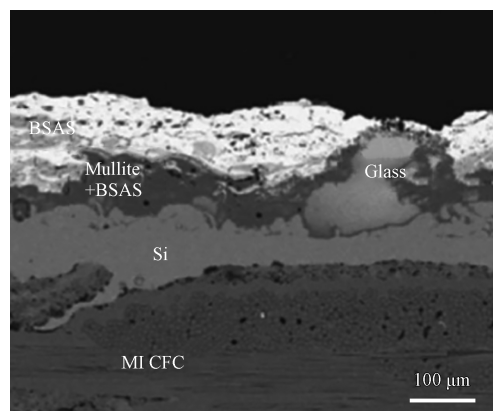


图2 Si/(莫来石+BSAS)/BSAS 涂层在 1400℃、90% H_2O -平衡 O_2 条件考核 300 h (1h/循环) 后的截面形貌^[17]

Fig. 2 Cross section of Si/(Mullite+BSAS)/BSAS coatings after 300 h in 90% H_2O -balance O_2 at 1400°C with 1 h cycle^[17]

1.3 第三代环境障涂层:粘结层/稀土硅酸盐面层体系

为了实现航空发动机的高推重比,科研工作者必须寻找或开发一种能在更高温度的燃气中稳定使用的环境障涂层材料。稀土硅酸盐材料 RE_2SiO_5 、 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) 凭借其优异的高温力学性能、热性能和水氧腐蚀抗力成为科研工作者的研究重点^[21-31]。硅材料的 CTE 介于硅基基体和稀土硅酸盐材料的 CTE 之间,且与稀土硅酸盐有很好的化学相容性,通常被用作第三代环境障涂层的粘结层材料。研究发现 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 双层环境障涂层在 110~1360℃、90% H_2O -10% O_2 条件下考核 2000 h 后与 α -SiC 基体仍紧密结合,表现出杰出的抗水氧腐蚀能力^[32];

X2-Er₂SiO₅ (空间群为 C2/c) 涂层在 1400 °C、30% H₂O-70% 空气条件下能稳定使用 300 h^[33]。以上研究表明第三代环境障涂层能有效提高硅基基体的使用温度、延长其使用时长,是发展新型高推重比航空发动机不可或缺的助力。

尽管第三代环境障涂层有望大幅提高航空发动机热端部件的服役温度和时长,但是受制备工艺及材料自身特性等的影响,第三代环境障涂层的抗水氧腐蚀能力、高温抗氧化性等还有很大的提升空间。因此,筛选、开发或改性高性能的环境障涂层面层和粘结层材料成为环境障涂层领域研究的重中之重。探索合适的制备工艺参数、合理设计涂层组分对于提升涂层质量及服役效果有重要意义,逐渐引起了科研工作者的广泛关注。

2 稀土硅酸盐面层发展面临的问题

稀土硅酸盐材料凭借其出色的抗水氧腐蚀能力大幅度提升了硅基基体的服役时长和服役温度,成为最有应用前景的环境障涂层面层材料。科研工作者对稀土硅酸盐材料的抗氧化性能、抗水氧腐蚀性能、抗 CMAS 侵蚀性能等方面开展了广泛研究,取得了丰硕成果。总结相关研究发现,环境障涂层面层的状态和面层材料自身的抗水氧腐蚀特性是影响环境障涂层面层材料性能的重要因素。

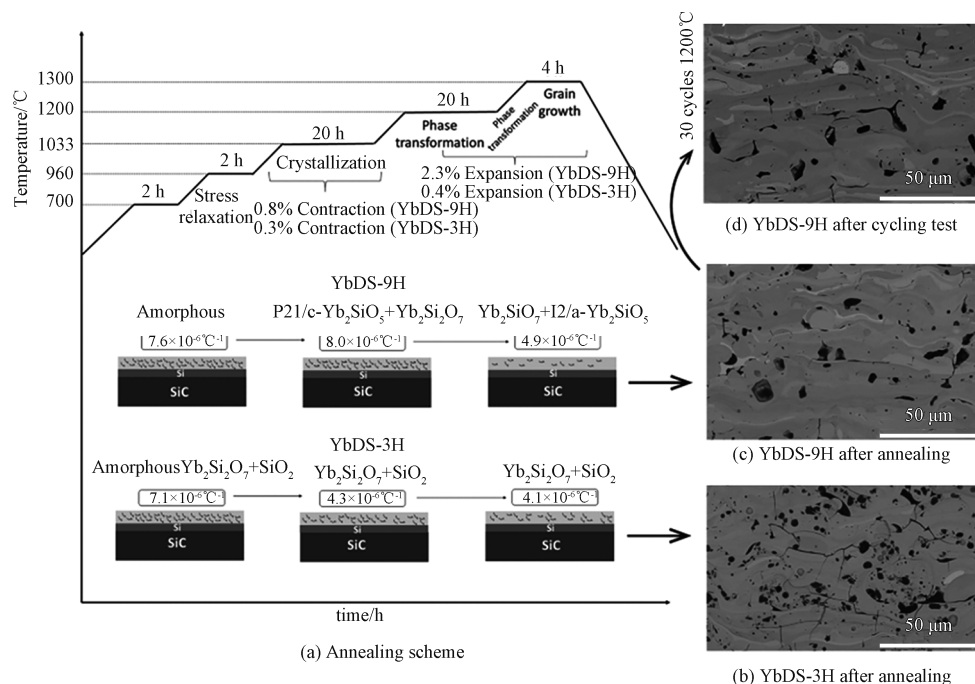
2.1 涂层状态对面层性能的影响

在环境障涂层的制备及后续热处理过程中,涂层的组成成分、制备参数及热处理工艺等对涂层的质量有很大影响,决定着涂层的孔隙率和裂纹状态。裂纹和孔洞是高温燃气进入涂层、侵蚀涂层和基体的通道。当面层中存在大尺寸裂纹时,H₂O 会沿裂纹渗入面层内部与 RE₂Si₂O₇ 反应生成高 CTE 的 RE₂SiO₅ 和挥发性 Si(OH)₄,给 RE₂Si₂O₇ 涂层中留下较多孔洞。此外,RE₂Si₂O₇ 与 RE₂SiO₅ 间的 CTE 差别很大,会增大面层中的内应力,导致面层中的既有裂纹扩张。当 O₂ 沿裂纹抵达稀土硅酸盐面层与硅粘结层界面后,会与硅粘结层反应生成 SiO₂ (TGO)。H₂O 与 TGO 反应生成挥发性 Si(OH)₄、TGO 相变开裂等原因都会破坏硅粘结层。涂层质量较差时高温水汽从内部破坏涂层,使得涂层在水氧环境中的表现

低于预期^[8, 34-37]。可见,涂层质量对涂层性能有举足轻重的影响。科研工作者开展了较多研究探究影响涂层质量的因素。

Richards 等^[8]通过大气等离子喷涂制备了 Si/莫来石/Yb₂SiO₅ 三层环境障涂层。研究发现面层中除了有 Yb₂SiO₅ 外还有少量 Yb₂O₃。莫来石涂层中除了原料成分 3Al₂O₃·2SiO₂ 外还有少量 SiO₂ 含量较低的 2Al₂O₃·SiO₂。在 1300 °C 退火后涂层中出现少量裂纹。这是因为喷涂过程中,等离子体焰流中熔融粉体的温度很高。温度越高,Yb₂SiO₅ 和 3Al₂O₃·2SiO₂ 的蒸气压越高, SiO₂ 越容易挥发,所以涂层中出现了 Yb₂O₃ 和 2Al₂O₃·SiO₂。当涂层在 1300 °C 退火后,2Al₂O₃·SiO₂ 转变为高温下更稳定的 3Al₂O₃·2SiO₂ 和 Al₂O₃。Al₂O₃ 与莫来石的 CTE 差别很大,导致涂层内部出现微裂纹,降低了涂层的致密度。Xiao 等^[34]同样发现在大气等离子喷涂 Yb₂SiO₅ 过程中,由于 SiO₂ 挥发,Yb₂SiO₅ 面层中出现少量 Yb₂O₃。此外,Xiao 等还发现在形成涂层过程中,熔融 Yb₂SiO₅ 粉体的冷却速度过快使得 Yb₂SiO₅ 涂层呈非晶态,在后续退火过程中,Yb₂SiO₅ 涂层由非晶态向晶态转变时伴随体积收缩,导致涂层内部出现裂纹。

Garcia 等^[35]同样发现大气等离子喷涂 Yb₂Si₂O₇ 涂层中存在贫 SiO₂ 的 Yb₂SiO₅ 和非晶相,且喷涂辅气流量为 9 L/min 时,YDS-9H 涂层中 Yb₂SiO₅ 和非晶相的含量明显高于辅气流量为 3 L/min 时 YDS-3H 涂层中非晶和 Yb₂SiO₅ 的含量。此外,Garcia 等还研究了热处理对涂层状态的影响。研究发现,在经过图 3 所示的热处理后,YDS-9H 涂层的质量明显高于相同热处理条件下 YDS-3H 涂层的质量。因存在大量非晶,未热处理的 YDS-9H 和 YDS-3H 涂层的 CTE (分别为 7.6×10⁻⁶ K⁻¹ 和 7.6×10⁻⁶ K⁻¹) 明显高于基体及硅涂层的 CTE,涂层均处于拉应力状态。在 1033 °C 保温过程中,虽然 YDS-9H 涂层中的非晶相转变为 P21/c-Yb₂SiO₅ 和 Yb₂Si₂O₇ 会带来 0.8% 的体积收缩,但涂层仍处于拉应力状态。尽管 YDS-3H 涂层中的非晶转变为 Yb₂Si₂O₇ 和 SiO₂ 时只带来 0.3% 体积收缩,但涂层由拉应力转变为压应力状态,裂纹有一定程度闭合。在 1200 °C 继续保温时 YDS-9H 涂层中亚稳态的

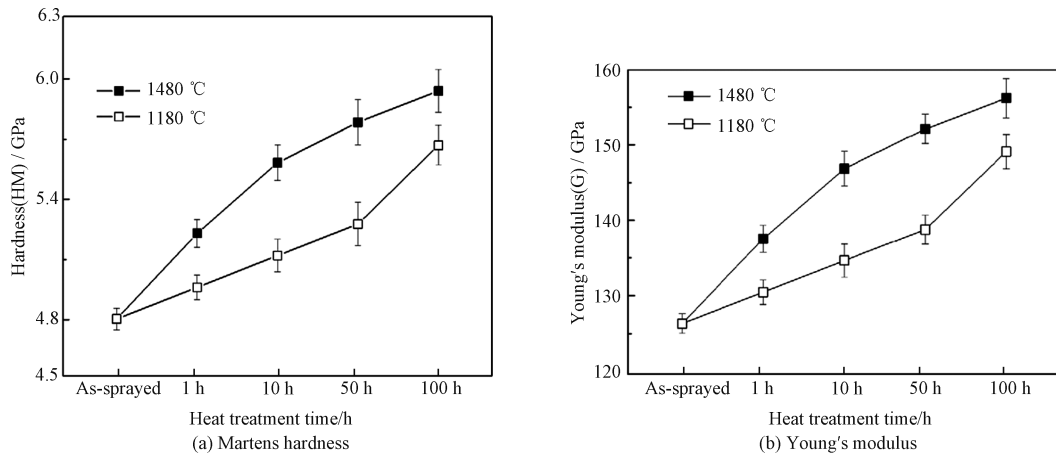
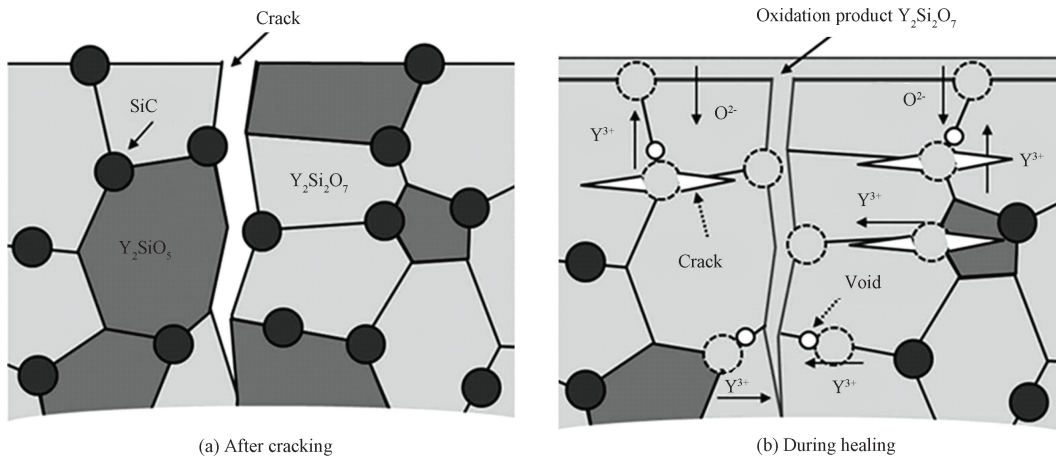
图3 YbDS-3H和YbDS-9H环境障涂层的退火制度和截面形貌^[35]Fig. 3 Designed annealing scheme and cross-section morphologies of YbDS-3H and YbDS-9H EBC systems^[35]

P21/c-Yb₂SiO₅ (晶胞常数为 38.508 nm) 转变成稳态的 I2/a (晶胞常数为 82.88 nm) 结构。在随后的 1300 °C 保温阶段,涂层中的晶粒有一定程度长大。在相变和晶粒长大过程中 YDS-9H 涂层体积膨胀 2.3%,使得涂层中大部分裂纹闭合,表现出如图 3(c) 所示较致密的截面形貌。在 1200 °C 进行 30 次循环考核后 YDS-9H 涂层中的裂纹、孔隙仍无明显增加,表现出很好的使用性能。YDS-3H 涂层中基本没有 Yb₂SiO₅,不存在 Yb₂SiO₅ 相变带来的体积膨胀。因此,在 1200 °C 和 1300 °C 保温后 YDS-3H 涂层的体积膨胀仅 0.4%,涂层中仍保留较多裂纹,如图 3(b) 所示。由此可见涂层的制备工艺及热处理制度决定了涂层的质量,对环境障涂层的使用性能有很大影响。

为了减少裂纹及孔洞的数量,需要不断调整涂层制备工艺以获得高质量的涂层。Jang 等^[38] 通过火焰喷涂制备了 Yb₂SiO₅ 涂层来保护 SiC 基体上不被热侵蚀和高温水汽侵蚀。研究发现在 1180 °C 和 1480 °C 热处理时,随着保温时间延长,涂层截面的马氏硬度和杨氏模量都有很大提升,如图 4 所示。并且能在退火后的涂层中观察到 α-Yb₂O₃, β-Yb₂O₃。这是因为在喷涂过程中部分

SiO₂ 挥发,导致涂层整体呈贫 SiO₂ 状态。贫 SiO₂ 相在热处理过程中向更稳定的 Yb₂SiO₅ 转变并析出 β-Yb₂O₃ 和 α-Yb₂O₃^[39]。高硬度、高杨氏模量的 β-Yb₂O₃ 析出相提升了涂层的整体硬度和杨氏模量^[40],且热处理温度越高、时间越长,β-Yb₂O₃ 析出相的数量约多,对涂层的硬度和杨氏模量提升越明显。此外,热处理过程中 Yb₂SiO₅ 晶粒长大时会伴随轻微的体积膨胀,一定程度上能闭合裂纹。这说明恰当的热处理措施可以提升环境障涂层的质量。

Vu 等^[41] 提出制备具有“自愈合”能力的环境障涂层,涂层中存在的裂纹、孔洞能自行愈合,使涂层时刻保持致密状态。Vu 等通过脉冲电流烧结制备了 Y₂SiO₅+Y₂Si₂O₇+SiC 混合块体,块体示意图如图 5(a) 所示。其中, Y₂SiO₅ 与 Y₂Si₂O₇ 粉体的体积比为 3:7, SiC 粉体占块体总体积的 5%。用维氏硬度计在块体表面预制尺寸为 180~200 μm 的裂纹,并在空气中高温氧化研究其高温“自愈合”机理。如图 5(b) 所示,高温下 Y³⁺ 向裂纹表面及块体表面扩散并与 O₂ 反应生成 Y₂O₃。裂纹界面处的 SiC 被氧化后生成 SiO₂ 时体积膨胀, SiO₂ 流动并充满裂纹。SiO₂ 与裂纹表面 Y₂O₃ 及未被氧化的 SiC 反应后成 Y₂Si₂O₇,有

图4 涂层截面的马氏硬度和杨氏模量^[38]Fig. 4 Martens hardness and Young's modulus results of cross-sectional top coating^[38]图5 SiC+Y₂SiO₅+Y₂Si₂O₇ 复合块体的自愈合机理^[41]Fig. 5 Schematic illustration of self-healing mechanism of SiC+Y₂SiO₅+Y₂Si₂O₇ composites^[41]

效避免高温水氧条件下 SiO₂ 的挥发,保证裂纹封堵相稳定存在。块体表面生成的 Y₂Si₂O₇ 薄层增强了混合陶瓷材料对高温水汽的隔绝作用。这为减少涂层裂纹、提高涂层质量提供了新思路。

2.2 面层材料抗水氧腐蚀特性对涂层性能的影响

环境障涂层最根本的作用便是将航空发动机中的燃气环境与硅基基体隔绝开来,以避免硅基基体及其复合材料的高温水氧环境侵蚀。作为最有应用前景的环境障涂层面层材料,稀土硅酸盐材料整体上都具有较好的抗水氧腐蚀能力。但受稀土原子的原子半径及晶体结构等的影响,不同的稀土硅酸盐的抗水氧腐蚀能力有一定差别^[29, 31, 33, 42-44]。

Al Nasiri 等^[24]将 RE₂O₃ (RE = Y、Yb、Lu、Er、Gd) 与 SiO₂ 粉末以摩尔比 1:1 混合均匀后通过冷

等静压制备 RE₂O₃+SiO₂ 混合块体。将混合块体均置于 1580 °C 烧结得到 RE₂SiO₅ 致密块体。RE₂SiO₅ 块体在 1350 °C、90% H₂O-10% 空气、流速 40 mL/min 考核条件下的增重如表 1 所示。可以发现,在 1350 °C 考核 50 h 后 RE₂SiO₅ 块体都有不同程度的增重。随着氧化时间从 50 h 增加到 166 h, RE₂SiO₅ 块体的增重量也逐渐增大。此外,可以观察到 Gd₂SiO₅ 在各个阶段的增重量明显大于其他 4 种稀土单硅酸盐在 1350 °C 的增重量。这是因为 Y₂SiO₅、Er₂SiO₅、Yb₂SiO₅ 和 Lu₂SiO₅ 块体被暴露在高温水汽中时,少量 RE₂SiO₅ 会与 H₂O 反应生成对应的 RE₂Si₂O₇,带来一定程度的增重。相同条件下氧化 166 h 后, Gd₂SiO₅ 则完全转变为 Gd_{4.67}Si₃O₁₃,带来更大程度的增重。此外,管式炉刚玉加热管中的部分 Al₂O₃ 与 H₂O 反应生成 Al(OH)₃, Al(OH)₃ 挥发

表 1 1350 °C 高温水汽条件下稀土硅酸盐的氧化增重^[24]
Table 1 Weigh gain of rare earth silicate corroded on 1350 °C^[24]

Time/h	Y ₂ SiO ₅	Gd ₂ SiO ₅	Er ₂ SiO ₅	Yb ₂ SiO ₅	Lu ₂ SiO ₅
50	0.095	0.486	0.097	0.109	0.174
100	0.336	1.255	0.225	0.112	0.399
166	0.404	2.312	0.502	0.347	0.859

并沉积在 RE₂SiO₅ 陶瓷块体表面,这对陶瓷块体增重也有轻微影响^[45]。研究表明, Y₂SiO₅、Er₂SiO₅、Yb₂SiO₅、Lu₂SiO₅ 高温稳定性好,都具有良好的抗水氧腐蚀能力。

Al Nasiri 等^[46]将 SiC/SiC 基体置于管式炉中氧化,在 1350 °C 氧化 50 h 后基体表面生成 (6±0.5) μm 厚的 SiO₂ 层。在有 SiO₂ 包覆的基体上刷涂含 30vol%RE₂O₃ (RE=Yb、Lu) 的 RE₂O₃+ 聚乙二醇+分散剂混合浆料。1350 °C 烧结后分别得到了 Lu₂SiO₅+Lu₂Si₂O₇+Lu₂O₃ (LuM) 和 Yb₂SiO₅+Yb₂Si₂O₇+Yb₂O₃ (YbM) 混合涂层。研究表明,在 1350 °C、90% H₂O 考核条件下, LuM 和 YbM 涂层都能为基体提供持续 150 h 的保护。但在考核 150 h 后 LuM 和 YbM 涂层的厚度发生了很大变化: LuM 涂层的厚度由 13 μm 减少为 4 μm, YbM 涂层的厚度由 20 μm 减少为 11 μm。涂层厚度减少与基体中的硼元素有关。SiC 基体与纤维是通过纤维表面的氮化硼层连接起来的。高温下 BN 被氧化生成 B₂O₃, 并与 SiO₂ 反应生成硼硅酸盐。稀土离子和稀土氧化物在硼硅酸盐中的溶解度较大, SiO₂ 也能溶解在硼硅酸盐玻璃中。高温下硼硅酸盐有很强的挥发性,挥发时会带走溶解的 RE₂O₃ 和 SiO₂, 导致涂层厚度减小。以上研究说明 LuM 和 YbM 涂层的高温稳定性较差,这和稀土硅酸盐块体的高温抗水氧腐蚀能力相悖^[46]。

Han 等^[31]通过第一性原理计算了 RE₂SiO₅ (RE=Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Y 和 Sc) 的抗水氧腐蚀性能。通过计算得出, RE₂SiO₅ 的本征抗水氧腐蚀性能由强到弱依次为: Sc₂SiO₅>Dy₂SiO₅>Y₂SiO₅>Er₂SiO₅>Ho₂SiO₅>Tm₂SiO₅>Yb₂SiO₅>Lu₂SiO₅。其中, Lu₂SiO₅ 的本征抗水氧腐蚀能力远低于其他 RE₂SiO₅。这是因为 RE₂SiO₅ 的高温抗水氧腐蚀性能与 Si-O 的 Mulliken 布居密度 (Mulliken 布居密度= Mulliken 布居/键长) 有关。Si-O 键的 Mulliken 布居密度越高, 对应的 RE₂SiO₅ 的抗水氧腐蚀能力越强。如图 6 所示,

Lu₂SiO₅、Yb₂SiO₅、Tm₂SiO₅、Ho₂SiO₅、Er₂SiO₅、Y₂SiO₅、Dy₂SiO₅、Sc₂SiO₅ 的 Mulliken 布居密度依次增加, 所以其抗水氧腐蚀性能也依次增加。虽

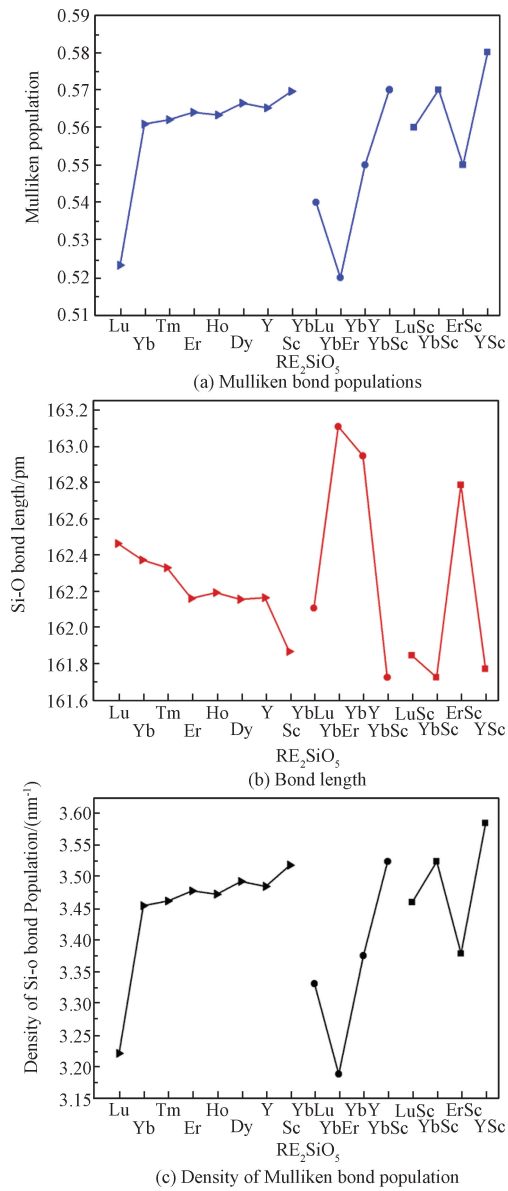


图 6 RE₂SiO₅、YbBSiO₅ (B=Lu、Er、Y 和 Sc) 和 ASiO₅ (A=Lu、Er、Y) 中 Si-O 键的 Mulliken 布居、键长和 Mulliken 布居密度^[31]
Fig. 6 Mulliken bond populations, bond length and density of Mulliken bond population of Si-O bonds in RE₂SiO₅, YbBSiO₅ (B=Lu, Er, Y, Sc) and ASiO₅ (A=Lu, Er, Y)^[31]

然 Lu 原子半径小, Lu-O 键较短, 但是 Lu_2SiO_5 的晶胞体积与其他 RE_2SiO_5 相近。为了维持晶胞体积不变, Lu_2SiO_5 中的 Si-O 键变长, 使得 Lu_2SiO_5 的 Mulliken 布居密度远小于其他 RE_2SiO_5 的 Mulliken 布居密度, 抗水氧的腐蚀能力小于其他 RE_2SiO_5 。Wang 等还发现用半径较小的 Sc^{3+} 取代 R_2SiO_5 ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}$) 中 RE1 位置的 R^{3+} 生成的 RScSiO_5 的抗水氧腐蚀能力均高于 R_2SiO_5 。用 Sc^{3+} 取代 Er_2SiO_5 中 RE1 位置的 Er^{3+} 后 ErScSiO_5 的抗水氧腐蚀能力反而下降。这是因为 Sc^{3+} 的离子半径小, 形成 RScSiO_5 ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}$) 后晶格收缩。为了减小体系能量, Si-O 键也缩短, 使得 RScSiO_5 的 Mulliken 布居密度增大、抗水氧腐蚀能力增强。但是, ErScSiO_5 的晶格收缩主要是通过 Er-O 或 Sc-O 键收缩实现的。为了维持体系能量最小, Si-O 键反而会有所增大, 使得 ErScSiO_5 的 Mulliken 布居密度变小、抗水氧腐蚀能力下降。由此可见, 通过掺杂构建多组元稀土硅酸盐材料对于提高环境障涂层的抗水氧侵蚀能力有很大帮助。

尽管大部分稀土硅酸盐材料自身有较好的抗水氧腐蚀性能, 但受涂层状态的影响, 同一种稀土硅酸盐涂层表现出的水氧腐蚀抗力有一定区别^[21, 47-48]。此外, 由于没有具体、统一的标准衡量涂层的抗水氧腐蚀能力, 无法对比不同状态、不同服役条件下涂层的性能。高熵合金具有显著优于传统合金的高强度和高硬度、优异的耐腐蚀性和热稳定性、良好的抗疲劳强度等优异性能^[49]。受高熵合金的启发, 科研人员对高熵稀土硅酸盐陶瓷材料展开研究, 希望通过掺杂多种稀土原子开发出一种水氧腐蚀抗力足够好的稀

土硅酸盐材料来弱化涂层质量不稳定对涂层水氧腐蚀抗力的影响。

Ren 等^[50] 将 RE_2O_3 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$ 和 Yb) 与 SiO_2 以摩尔比 1:1:1:1:4 混合后在 1550 °C 保温 1 h 合成 $(\text{Y}_{0.25}\text{Ho}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ (YHoErYb) 高熵粉体, 并在 1600 °C、30 MPa 压力、氩气气氛中热压 1 h 制备了 YHoErYb 块体材料。如图 7 所示, 不同温度下 YHoErYb 块体的热导率和 CTE 均明显低于单组分 RE_2SiO_5 的热导率和 CTE 值。这是因为掺入不同原子半径的 RE 会引起 RE_2SiO_5 晶格的畸变。晶格畸变和 RE 原子间的相对原子质量的差别增强了声子的非谐散射, 降低了晶格热导率。 YHoErYb 的弹性刚度很高 (室温至 1600 K, YHoErYb 的杨氏模量远低于单组元 RE_2SiO_5 的杨氏模量, YHoErYb 的实测杨氏模量值比理论计算值高 8% 以上), 能够抵抗温度升高时因晶格非谐振动给材料内部带来的热应力。此外, $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 中存在两种具有不同 Grüneisen 常数的声子。正 Grüneisen 常数的声子会增加材料的 CTE, 负 Grüneisen 常数的声子则会降低材料的 CTE。掺杂多种 RE 原子会给材料带来明显的晶格畸变和化学键偏差, 改变低频声子的非简谐振动, 这有助于增加负 Grüneisen 常数声子的数量, 使 YHoErYb 的 CTE 减小。以上研究表明低热导率、高 CTE 的 YHoErYb 是一种理想的环境障涂层面层材料。

Dong 等^[51] 通过溶胶-凝胶法制备了 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 粉体, 在 1600 °C 热压 3 h 获得 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 致密块体, 并通过浆料刷涂-高温烧结在 Cf/SiC 基体上制

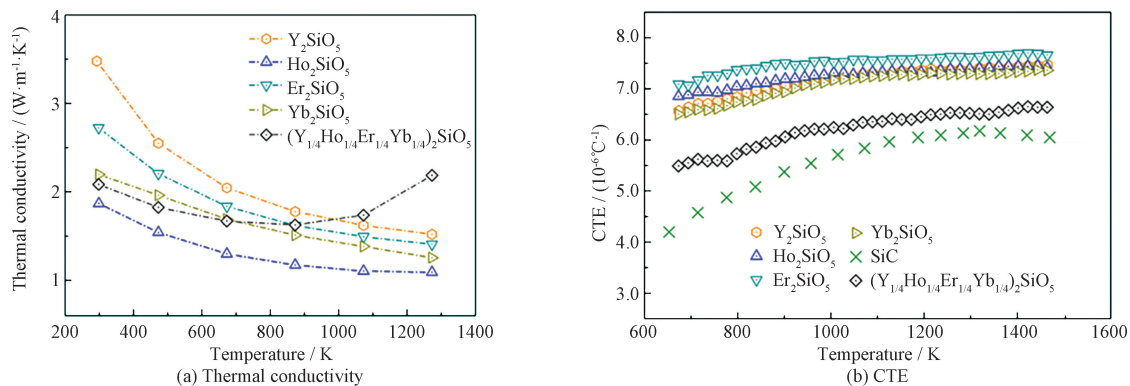


图 7 YHoErYb 和 $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 的热导和 CTE 与温度的关系^[50]

Fig. 7 Temperature dependent thermal conductivity and CTE of YHoErYb and $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ ^[50]

备了 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层。如图 8 所示,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 考核 200 h 后 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 块体的比重仅增加 $3.7\text{ mg}/\text{m}^2$,表现出很好的高温抗水氧腐蚀性能,这主要是因为高熵体系中原子的扩散速度很慢^[52] 使得其不容易被高温水汽侵蚀。在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 、50% H_2O - 50% O_2 考核条件,有 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层保护的 C_f/SiC 基体在考核 300 h 后只有轻微失重,涂层的弯曲强度保留率达 86%。这是因为涂层的抗水氧腐蚀能力除了受涂

层自身抗水氧能力的影响外,还与涂层和基体的结合状况有关。 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 块体的 CTE 仅为 $(3.7\sim 5.7)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,与 SiC_f/SiC ($(4.5\sim 5.5)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 和 C_f/SiC ($(3.5\sim 5.0)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 的 CTE 相近。涂层与基体间的应力很小,长时间考核后涂层仍与基体紧密结合,不会因结合力小而脱落。以上研究表明高熵稀土硅酸盐陶瓷是一种理想的环境障涂层面层材料,能在高温水氧条件下保持非常高的稳定性和优异的抗水氧腐蚀性能。

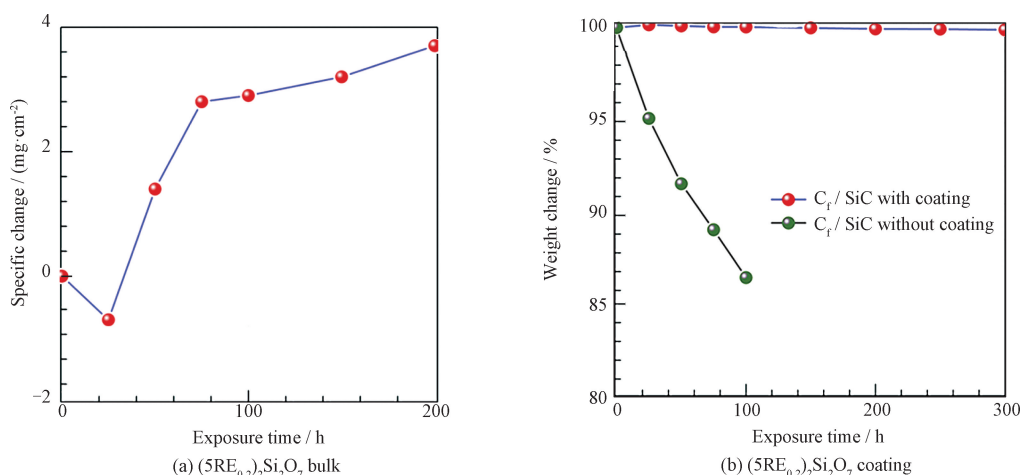


图 8 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 块体和涂层在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、50% H_2O -50% O_2 考核时的重量变化^[51]

Fig. 8 Weight change of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bulk and coating corroded in 50% H_2O -50% O_2 water-vapor atmosphere at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[51]

3 环境障涂层粘结层发展面临的问题

为了更好地阻止高温燃气对硅基基体的侵蚀,通常选用抗水氧腐蚀能力强的稀土硅酸盐作为环境障涂层的面层材料。但稀土硅酸盐面层材料的 CTE 与硅基基体的 CTE 有较大差别,需要在面层与硅基基体间制备粘结层。粘结层的 CTE 介于面层材料和硅基基体的 CTE 之间,能缓解面层材料和硅基基体由于 CTE 差异过大导致的面层开裂、脱落,实现涂层与基体更好的结合。当航空发动机高温燃气中的 O_2 、 H_2O 沿面层的裂纹渗入涂层内部时,粘结层还起阻挡作用,阻止 O_2 、 H_2O 继续向内渗透,避免基体被燃气环境侵蚀。此外,部分环境障涂层面层材料会与硅基基体的氧化产物 SiO_2 反应生成硅酸盐,给涂层中带来生长应力,不利于涂层与基体结合。因此,需要粘结层隔绝面层材料与基体,提高环境障涂层的高温稳定性。

随着面层材料的更新换代,环境障涂层的面层材料经过了三个发展阶段,与之匹配的粘结层

的发展也经过了三个阶段:第一代粘结层为与 YSZ 面层匹配的莫来石涂层;第二代粘结层为与 BSAS 面层匹配的含 BSAS 的混合粘结层;第三代粘结层为与稀土硅酸盐面层材料匹配的硅粘结层。以上三代粘结层的应用均存在一定问题。

3.1 第一代莫来石粘结层

第一代粘结层材料是莫来石。莫来石最初被单独用作环境障涂层,之后发展为与 YSZ 面层匹配的粘结层,用来缓解 YSZ 与硅基基体间因 CTE 差异过大而导致的热失配。莫来石也可用作稀土硅酸盐面层的粘结层。如图 9 所示,大气等离子制备的莫来石/YSZ 双层涂层在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、90% H_2O /平衡 O_2 、1 atm、2 h/循环的条件下考核 200 h 后与基体的结合仍较为紧密^[4]。但莫来石中的 SiO_2 活度高,当燃气环境中的 H_2O 沿 YSZ 的裂纹渗入涂层内部后与莫来石中的 SiO_2 反应生成挥发性 $\text{Si}(\text{OH})_4$,导致涂层内部出现较多孔洞,降低莫来石和 YSZ 间的结合强度。

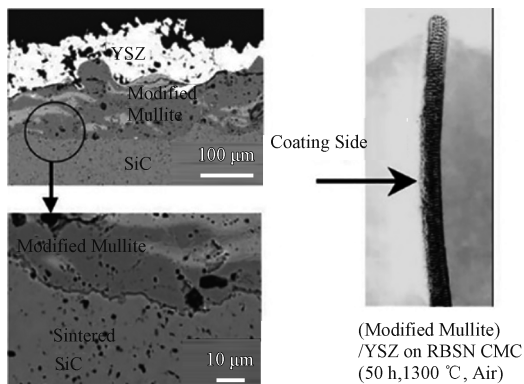


图9 mullite/YSZ 涂层保护 SiC 基体水氧考核后的形貌^[4]

Fig. 9 Modified mullite/YSZ-coated SiC in cyclic water vapor furnace^[4]

3.2 第二代 BSAS 混合粘结层

第二代粘结层是包含 BSAS 的混合粘结层,通常为 BSAS 与莫来石或 BSAS 与 Si 组成的混合涂层。然而尽管有环境障涂层保护,长时间水氧考核后基体表面的 Si 原子会被渗入涂层的 O_2 或 O^{2-} 氧化生成 SiO_2 。BSAS 与 SiO_2 反应生成高氧气渗透率的玻璃相,会加速高温水汽对硅基基体的侵蚀。因此需要在 BSAS 混合涂层下制备 Si 层以提高涂层体系的化学稳定性。硅涂层充当“牺牲层”,吸收扩散而来的 O_2 或 O^{2-} ,推迟基体被氧化。如图 10 所示,在 1400 °C 考核 100 h 后

环境障涂层中出现大面积的低熔点玻璃相,玻璃相被高速燃气流冲刷走后给涂层界面处留下很多大尺寸孔洞,大幅降低了涂层与基体的结合强度。因此,玻璃相的产生和挥发极大地限制了 BSAS 混合粘结层的使用温度^[21]。

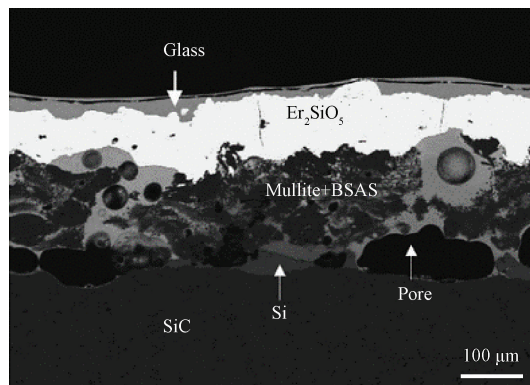


图10 Si/莫来石+BSAS/Er₂SiO₅ 涂层保护 SiC 基体在 1400 °C、90% H_2O -平衡 O_2 条件考核 100 h 后的截面形貌^[21]

Fig. 10 Cross-section of silicon/mullite+BSAS/Er₂SiO₅ after 100 h in 90% H_2O -balance O_2 at 1400 °C^[21]

3.3 第三代硅粘结层

第三代粘结层材料是硅,最初与 BSAS 配合共同承担粘结层作用,现单独作为稀土硅酸盐面层与硅基基体的粘结层。图 11 所示为大气等离子喷涂 Si/Yb₂Si₂O₇ 涂层在 110 ~ 1316 °C、90%

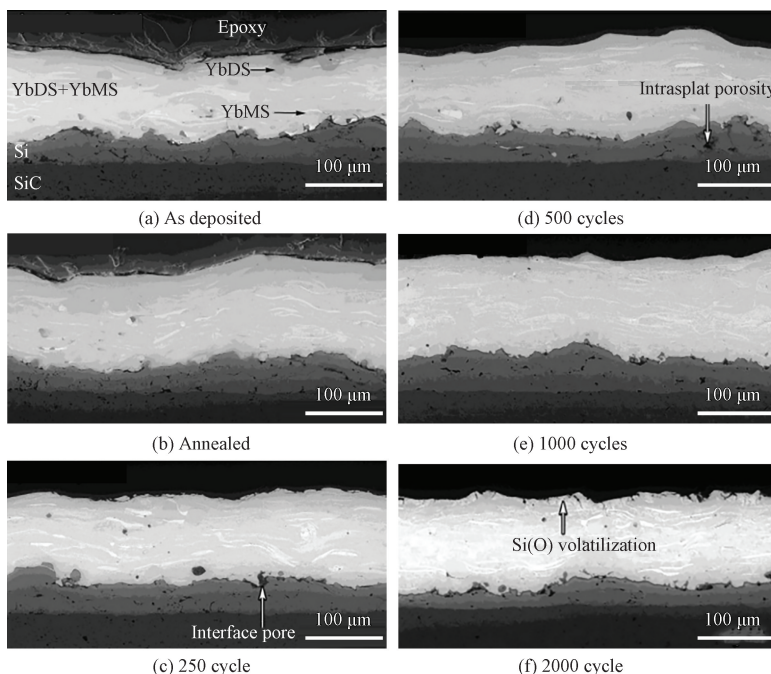


图11 不同状态下 Si/Yb₂Si₂O₇ 涂层的截面形貌^[32]

Fig. 11 BSE mode SEM micrographs of Si/Yb₂Si₂O₇ coated system before and after steam cycling^[32]

H₂O/10%O₂、流速 44 mm/s 的水氧条件下考核不同周期后的截面形貌。

可以发现考核 1000 个周期后,在硅粘结层的过渡作用下 Yb₂Si₂O₇ 涂层仍能保持与 SiC 基体紧密结合的状态。考核持续 2000 个周期后,在应力作用下 Yb₂Si₂O₇ 面层与硅粘结层间出现少量横向裂纹。受扩散进入涂层的 O₂ 和 O²⁻ 的影响,硅粘结层表面被轻微氧化,面层与粘结层中间出现 SiO₂ 薄层^[32]。硅粘结层可以缓解硅基基体与稀土硅酸盐面层材料因 CTE 不匹配而造成的涂层开裂问题。此外,硅粘结层还充当牺牲层的角色,当 O₂ 沿面层裂纹或晶格渗入涂层内部后与硅单质反应生成 SiO₂,通过消耗 O₂ 来保护硅基基体不被氧化。目前,硅粘结层/稀土硅酸盐面层是稳定性最好、性能最优的环境障涂层体系。

4 第三代硅粘结层的改性

随着对环境障涂层研究的日益深入,科研工作者发现硅材料用作第三代粘结层时存在一定局限性。首先,为了实现 10 以上的高推重比,航空发动机涡轮前端温度至少要达到 1727 °C,而硅单质的熔点仅为 1414 °C。尽管面层能减少环境向基体传递的热量,但热平衡状态下粘结层的温度也远超过硅的熔点。硅材料较低的熔点不利于航空发动机推重比的继续提高。

环境障涂层面层与硅粘结层界面产生的热生长氧化物 SiO₂ (TGO) 是环境障涂层在燃气环境中失效的重要原因。在服役过程中,高温水汽中的氧元素以分子或离子形式渗入涂层内部^[53-55]与 Si 粘结层反应生成 SiO₂。Si 单质转变为 SiO₂ 时体积膨胀约 2.2 倍^[56];降温过程中, SiO₂ 在 220 °C 左右发生相变,由 β 相转变为 α 相,并伴随 ~5% 的体积收缩^[56-59];此外, α-SiO₂ 的 CTE (1.03 × 10⁻⁵ K⁻¹) 与硅的粘结层的 CTE ((4~5) × 10⁻⁶ K⁻¹) 差别很大^[56]。在以上原因的综合作用下,面层和粘结层界面及 TGO 内部产生很大的应力。当 TGO 中的内应力大于其强度极限时, TGO 内部产生裂纹并不断扩展,使得环境障涂层剥落。

为了克服硅粘结层熔点低的缺点,降低 TGO 对涂层使用性能的影响,科研工作者逐渐将工作

重点转移到粘结层的改性上。

4.1 提高粘结层使用温度的改性

SiC 的熔点为 2700 °C,远高于硅材料的熔点。此外, SiC 还具有与硅基基体相近的 CTE, 科研工作者考虑用 SiC 取代 Si 用作环境障涂层中的粘结层材料^[20, 60-61]。Han 等^[61]在沉积有 SiC 涂层的 SiC_f/SiC 基体上通过大气等离子喷涂制备了 Yb₂Si₂O₇ 涂层,在室温~1500 °C 温度范围内对样品进行热震考核。考核发现,涂层与基体结合状况良好,热震考核 364 次后涂层中出现贯穿裂纹,判定涂层失效。这说明 SiC 粘结层能很好地将面层与硅基基体粘结起来。Seifert 等^[62]通过化学气相沉积在 C/C-SiC 基体上制备了 SiC 粘结层,并通过低压等离子喷涂制备 Y₂SiO₅ + Y₂Si₂O₇ 混合面层。在 1623~1923 K 的风洞考核中, SiC/Y₂SiO₅ + Y₂Si₂O₇ 涂层质量损失少于 0.6%,表现出很好的抗高温氧化和腐蚀抗力。当考核温度升高到 1923 K 后涂层的表面状况仍然没有明显变化。以上研究均说明 SiC 粘结层能有效提高环境障涂层的使用温度,在环境障涂层领域有很好的应用前景。

除了使用高熔点的 SiC 替换硅用作粘结层外,还可以通过向硅粘结层中掺入其他物高熔点相来提高粘结层的使用温度。由于 HfO₂ 具有熔点高 (~2800 °C) 和高温蠕变速率低 (1400 °C 时 25 mol% HfO₂/75 mol% Si 的蠕变速率为 ~10⁻⁶ s⁻¹) 等特性, Harder^[63]提出制备 Si+HfO₂ 混合粘结层以提高其使用温度。Harder 采用等离子喷涂-物理气相沉积 (PS-PVD) 在 α-SiC 基体表面制备了 25 mol% HfO₂+75 mol% Si 混合粘结层。由于 Si 的熔点远低于 HfO₂ 的熔点,沉积过程中 Si 充分熔化并流动,形成了以 25 mol% HfO₂ 为“砖”、以 75 mol% Si 为“粘结剂”的混合粘结层。考核发现,由于 HfO₂ 的加入,由 25 mol% HfO₂ + 75 mol% Si 粘结层和 83 mol% Yb₂Si₂O₇ + 17 mol% Yb₂SiO₅ 面层组成的双层环境障涂层的使用温度提高到了 1485 °C。

4.2 减小 TGO 破坏涂层的改性

针对 TGO 引起的涂层失效这一问题,科研工作者提出直接改性和间接改性两种方法抑制硅粘结层被氧化后生成的 TGO 对环境障涂层的破坏。

直接改性即直接向硅粘结层中加入其他组分,通过调整粘结层的组分降低 TGO 的生长速度,实现硅粘结层使用性能的提升。

Anton 等^[64]通过磁控溅射在 SiC 基体表面分别制备了 Si+36 mol% HfO₂ 和纯 Si 单层涂层,并在 1523 K 高温氧化。如图 12 所示,氧化 1000 h 后 Si 涂层表面的 TGO 的厚度达到 5.6 μm,占 Si 粘结层总厚度的 39%,且 TGO 层中存在很多大尺寸裂纹。Si-HfO₂ 混合粘结层表面 TGO 的生长速率与纯 Si 表面 TGO 的生长速率基本相同,但 TGO 中没有裂纹并与涂层紧密结合。这是因为随着氧化时间延长,原本在 HfO₂+Si 混合粘结层中均匀分布的 HfO₂ 在涂层表面富集并长大。HfO₂ 与扩散进入 HfO₂ 的 TGO 反应生成 HfSiO₄ 抑制了 TGO 在反复相变中开裂的倾向。因此,向硅粘结层中直接掺入 HfO₂ 能有效提高了硅粘结层的化学、机械稳定性,阻止了 TGO 层开裂。

间接改性即向环境障涂层面层或中间层中加入改性组分,利用改性组分消耗 O₂ 或降低 O₂ 在 TGO 中的渗透率来减轻 TGO 对环境障涂层的

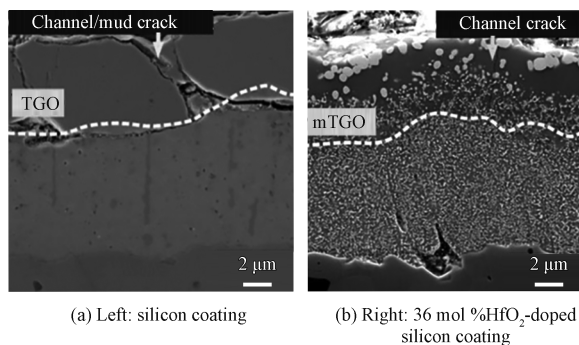


图 12 粘结层在 1523 K 氧化 1000 h 后 TGO 的截面形貌^[64]

Fig. 12 TGO formed on top of bond coating after 1000 h furnace cycle testing at 1523 K^[64]

破坏。

Klemm 等^[65]通过大气等离子喷涂在 SiC_f/SiC 基体上制备 Si 粘结层,并通过溶液等离子喷涂制备 Yb₂Si₂O₇+SiC 中间层和 Yb₂SiO₅ 面层。涂层在 1200 °C 高温氧化和水氧考核 100 h 后的形貌分别如图 13 所示。高温下, O₂ 沿 Yb₂SiO₅ 面层中的裂纹侵入涂层后与中间层中的 SiC 反应生成的 SiO₂ 可以封填裂纹。SiC 作为

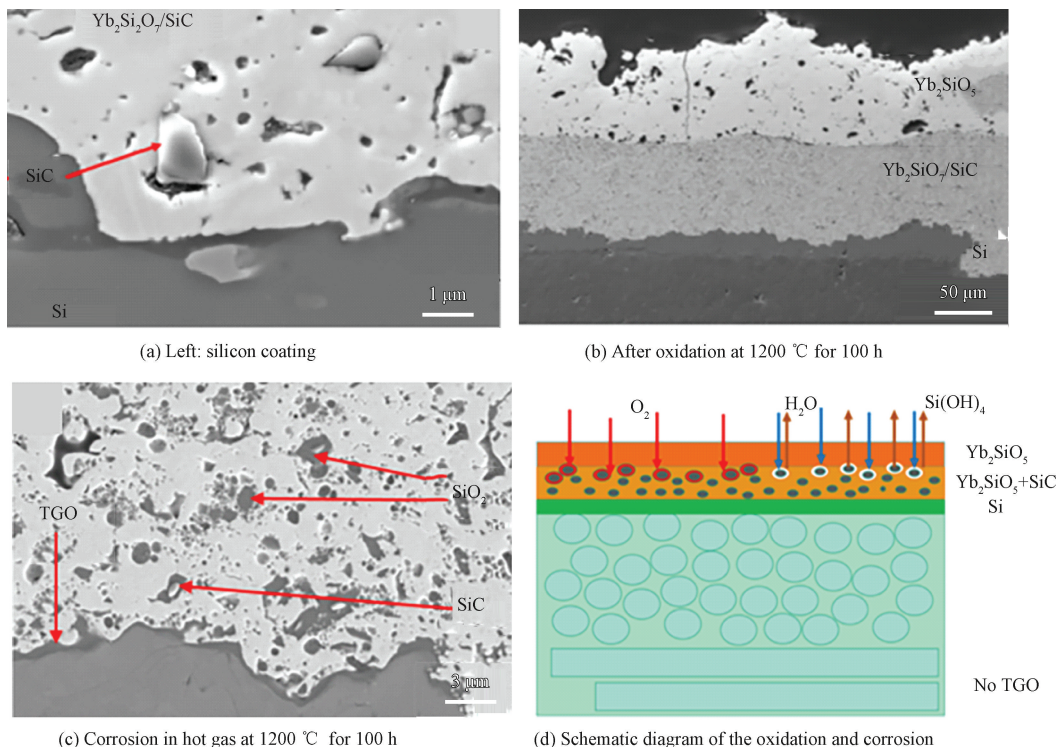


图 13 不同状态 Si/Yb₂Si₂O₇+SiC/Yb₂SiO₅ 涂层的截面形貌和氧化示意图^[65]

Fig. 13 Cross-section and oxidation schematic diagram of Si/Yb₂Si₂O₇+SiC/Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings system on SiC_f/SiC(N) composite^[65]

“吸氧剂”消耗了进入涂层内部的 O_2 , 阻止 O_2 沿中间层中的孔洞、裂纹抵达硅粘结层, 进而阻止 O_2 与硅粘结层反应。尽管 H_2O 会沿裂纹进入中间层, 在与 SiO_2 反应生成挥发性 $Si(OH)_4$ 的同时消耗 SiC 氧化生成的 SiO_2 , 但只有 SiC 被消耗完后, 氧化剂才能进一步侵入与硅粘结层反应。试验证明将 SiC 加入中间层很好地推迟了 TGO

的出现。

Lee 等^[56] 通过大气等离子喷涂制备了 $Si/Yb_2Si_2O_7$ 双层环境障涂层, 并向 $Yb_2Si_2O_7$ 面层中加入 Al_2O_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 等含有 Al_2O_3 的氧化物作为改性剂。将改性及未改性的涂层样品放在 $1316\text{ }^\circ\text{C}$ 、 90% $H_2O/10\%$ O_2 条件中考核, 考核 1000 h 后涂层的截面形貌如图 14 所示。

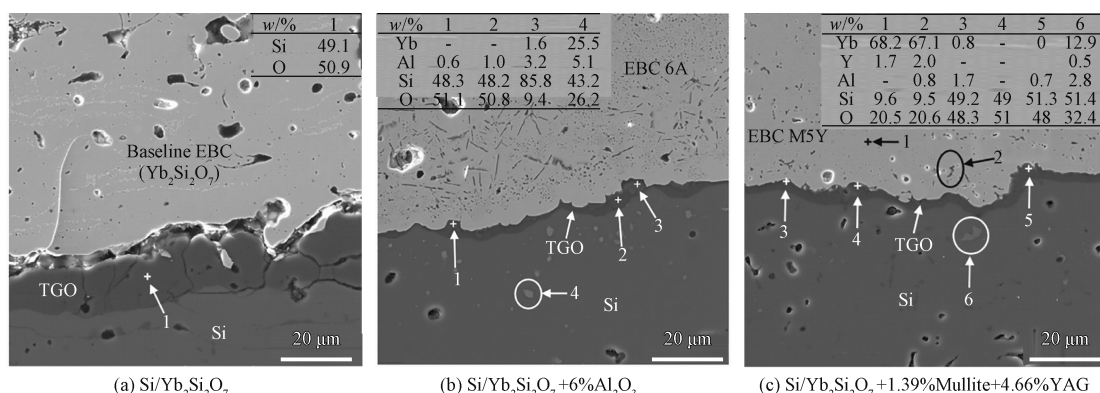


图 14 不同环境障涂层在 $1316\text{ }^\circ\text{C}$ 、 90% H_2O+O_2 、1000 h/1000 循环条件下考核后的截面形貌和能谱结果^[56]

Fig. 14 Cross-section and EDS chemical analysis of different environmental barrier coatings after 1000 h/1000 cycles at $1316\text{ }^\circ\text{C}$ in 90% H_2O+O_2 ^[56]

可以发现未添加改性氧化物的 $Si/Yb_2Si_2O_7$ 涂层在高温水氧条件下考核 1000 h 后 TGO 的厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$, 超过了无裂纹的 TGO 厚度阈值^[32], 因此可以在 TGO 看到很多裂纹。添加改性氧化物后 $Si/Yb_2Si_2O_7+6\%Al_2O_3$ 、 $Si/Yb_2Si_2O_7+1.39\%$ 莫来石 + 4.66% YAG 涂层体系中 TGO 厚度的最大值不超过 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。向 $Yb_2Si_2O_7$ 面层中添加改性氧化物后 TGO 的厚度减少了 80%, 涂层的使用寿命延长了 ~ 20 倍。这是因为高温下, 改性氧化物中的部分 Al 原子扩散进入 TGO, 改变了 SiO_2 的空间结构, 导致 O_2 在 TGO 中的溶解度降低。当 O_2 在 TGO 中的溶解度降低后, O_2 穿透 TGO 与硅粘结层反应的速度急剧下降, 使得 TGO 层的生长速率减慢。由此可见, 改性氧化物的添加改变了 TGO 的化学性质, 成功抑制了 TGO 的继续生成。

5 结语及展望

文中对影响环境障涂层使用效果的原因进行分析, 明确指出 YSZ 的 CTE 过大、BSAS 使用温度过低是分别限制了第一代、第二代环境障涂层发展的主要因素。

第三代硅粘结层/稀土硅酸盐面层体系是目前最具应用前景的环境障涂层, 但也有较多因素制约其发展。稀土硅酸盐材料自身的抗水氧腐蚀能力和稀土硅酸盐面层的质量决定了环境障涂层对航空发动机热端硅基基体的保护能力。粘结层硅材料熔点低、易氧化分别是限制环境障涂层服役温度、涂层失效的重要原因。通过分析已有研究成果, 总结得出现有的第三代环境障涂层的改进措施。开发具有更强水氧腐蚀抗力、更优异物理化学性能的高熵稀土硅酸盐被证实是提升环境障涂层面层使用性能的有效措施。直接改性和间接改性大幅度减弱了 TGO 对涂层的影响, 能显著延长涂层的使用时间。用高熔点的 SiC 直接取代硅或向硅粘结层中加入高熔点 HfO_2 能提升环境障涂层的服役温度, 有助于高推重比航空发动机的发展。

目前关于第三代环境障涂层的研究, 大部分只从单一角度出发改进涂层的防护性能。因此, 多功能耦合环境障涂层将会是未来环境障涂层发展的重要方向。

多功能耦合环境障涂层包括以下几点:

(1) 高熵稀土硅酸盐与自愈合材料耦合面

层。将抗水氧腐蚀能力优异的高熵稀土硅酸盐与 SiC 等具备自愈合能力的材料耦合,制备环境障涂层的混合面层。该混合面层有望表现出更强的抗水氧腐蚀能力。

(2) 高熔点氧化物、改性剂与硅耦合粘结层。将高熔点氧化物、改性剂与硅混合制备粘结层,可有效克服硅材料使用温度低,易生成 TGO 等缺点。

(3) 耦合面层与耦合粘结层组合。将耦合面层与耦合粘结层组合,有望得到抗水氧腐蚀能力优异、高温抗氧化性强、使用温度高的环境障涂层。此外,选择稀土硅酸盐面层材料时可兼顾材料的热导率。选用低热导率的稀土硅酸盐发展环/热障功能一体化的涂层也是提高涂层使用温度的有效措施。

参考文献

- [1] 张立同, 成来飞, 徐永东, 等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用进展[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 226-232.
ZHANG L T, CHENG L F, XU Y D, et al. Progress on self-healing silicon carbide ceramic matrix composites and its applications[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 226-232(in Chinese).
- [2] PLYASUNOV A V, ZYUBIN A S, ZYUBINA T S. Thermodynamic properties of $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})$ based on combined experimental and quantum chemistry data[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(11): 4921-4926.
- [3] FEDERER J I. Alumina base coatings for protection of SiC ceramics[J]. Journal of Materials Engineering, 1990, 12(2): 141-149.
- [4] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 1-7.
- [5] LEE K N, MILLER R A. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si_3N_4 ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87(part-P1): 142-148.
- [6] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon-carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 705-710.
- [7] OPILA E J. Paralineer Oxidation of CVD SiC in Water Vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 197-205.
- [8] RICHARDS B T, WADLEY H N G. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(12): 3069-3083.
- [9] LIU L, ZHENG W, MA Z, et al. Study on water corrosion behavior of ZrSiO_4 materials[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2018, 7(4): 336-342.
- [10] KLEMM H. Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2735-2740.
- [11] 马壮, 刘玲, 郑伟. 航空发动机环境障涂层: 材料及性能[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(5): 331-344.
MA Z, LIU L, ZHENG W. Environmental barrier coating for aeroengines: materials and properties[J]. Advanced Ceramics, 2019, 40(5): 331-344(in Chinese).
- [12] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. Plasma sprayed mullite coatings on silicon-base ceramics[EB/OL]. <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20080005971>.
- [13] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S, et al. Environmental Durability of Mullite Coating/SiC and Mullite-YSZ Coating/SiC Systems[M]. John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [14] LEE K N. Environmental Barrier Coatings Having a YSZ Top Coat[J]. Proceedings of IGTI, 2002: GT-2002-30626.
- [15] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000, 122(4): 632-636.
- [16] LEE K N. Contamination effects on interfacial porosity during cyclic oxidation of mullite-coated silicon carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(12): 2232-3329.
- [17] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003(8): 1299-1306.
- [18] 王超, 乔瑞庆, 吴玉胜, 等. Si 基陶瓷表面环境障涂层的研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2017, 24(2): 28-33.
WANG C, QIAO R Q, WU Y S, et al. Developments of environmental barrier coatings on the Si-based ceramics[J]. China Ceramic Industry, 2017, 24(2): 28-33(in Chinese).
- [19] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 等. BSAS 环境障涂层抗水蒸汽性及其失效机理[J]. 失效分析与预防, 2011, 6(1): 44-49.
HE S M, MU R D, LU F, et al. Vapor resistance and failure mechanism of BSAS environment barrier coatings[J]. Failure Analysis and Prevention, 2011, 6(1): 44-49(in Chinese).
- [20] LU L, CHENG L, HONG Z, et al. Fabrication and Water-vapor Corrosion Resistance of $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Environmental Barrier Coating[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 701-706.
- [21] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.
- [22] 田志林, 王京阳. 稀土硅酸盐陶瓷材料研究进展[J]. 现代陶瓷技术, 2018, 39(5): 295-320.
TIAN Z L, WANG J Y. Research progress of rare earth silicate ceramics[J]. Advanced Ceramics, 2018, 39(5): 295-320(in Chinese).
- [23] LI Y, LUO Y, TIAN Z, et al. Theoretical exploration of the abnormal trend in lattice thermal conductivity for monosilicates RE_2SiO_5 (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(10): 3333-3342.

- 3539–3546.
- [24] AL NASIRI N, PATRA N, JAYASEELAN D D, et al. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7393–7400.
- [25] TIAN Z, ZHENG L, WANG J, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE_2SiO_5 (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(1): 189–202.
- [26] AL NASIRI N, PATRA N, HORLAIT D, et al. Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2): 589–596.
- [27] SUN Z, LI M, ZHOU Y. Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(4): 551–557.
- [28] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, ALLIX M, BECERRO A I, et al. Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(7): 2298–2305.
- [29] WANG Y, LIU J. First-principles investigation on the corrosion resistance of rare earth disilicates in water vapor [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(11): 2163–2167.
- [30] LUO Y, SUN L, WANG J, et al. Material-genome perspective towards tunable thermal expansion of rare-earth disilicates[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(10): 3547–3554.
- [31] HAN J, WANG Y, LIU R, et al. Study on water vapor corrosion resistance of rare earth monosilicates RE_2SiO_5 (RE = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Y, and Sc) from first-principles calculations[J]. *Heliyon*, 2018, 4(10): e857.
- [32] RICHARDS B T, YOUNG K A, de FRANCQUEVILLE F, et al. Response of ytterbium disilicate-silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor[J]. *Acta Materialia*, 2016, 106: 1–14.
- [33] WANG Y, NIU Y, ZHONG X, et al. Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed RE_2SiO_5 (RE = Gd, Y, Er) coatings[J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108529.
- [34] XIAO J, LIU Q, LI J, et al. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of plasma-sprayed $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ environmental barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019, 32(8): 1994–1999.
- [35] GARCIA E, LEE H, SAMPATH S. Phase and microstructure evolution in plasma sprayed $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1477–1486.
- [36] FENG F, JANG B, PARK J Y, et al. Effect of Yb_2SiO_5 addition on the physical and mechanical properties of sintered mullite ceramic as an environmental barrier coating material [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14): 15203–15208.
- [37] APARICIO M, DURÁN A. Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-Silicon Carbide Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(6): 1351–1355.
- [38] JANG B, FENG F, LEE K, et al. Thermal behavior and mechanical properties of Y_2SiO_5 environmental barrier coatings after isothermal heat treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 308: 24–30.
- [39] KLEMM H. Silicon Nitride for High-Temperature Applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1501–1522.
- [40] MECHNICH P, BRAUE W. Air plasma-sprayed Y_2O_3 coatings for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(13–14): 2645–2653.
- [41] VU H D, NANKO M. Crack-healing performance and oxidation behavior of SiC dispersed yttrium silicate composites[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020, 8(2): 298–308.
- [42] COSTA G C C, JACOBSON N S. Mass spectrometric measurements of the silica activity in the Yb_2O_3 - SiO_2 system and implications to assess the degradation of silicate-based coatings in combustion environments[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(15): 4259–4267.
- [43] BAKAN E, SOHN Y J, KUNZ W, et al. Effect of processing on high-velocity water vapor recession behavior of Yb-silicate environmental barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1507–1513.
- [44] DAYI E N, AL NASIRI N. Diffusion study of rare-earth oxides into silica layer for environmental barrier coating applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(14): 4216–4222.
- [45] MAIER N, NICKEL K G, RIXECKER G. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates ($\text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in the presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ impurities[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(7): 2705–2713.
- [46] AL NASIRI N, PATRA N, PEZOLDT M, et al. Investigation of a single-layer EBC deposited on SiC/SiC CMCs: Processing and corrosion behaviour in high-temperature steam [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(8): 2703–2711.
- [47] UENO S, JAYASEELAN D D, OHJI T. Comparison of water vapor corrosion behavior of silicon nitride with various EBC layers[J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2004, 5(4): 355–359.
- [48] UENO S, JAYASEELAN D D, OHJI T. Development of oxide-based EBC for silicon nitride[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1(4): 362–373.
- [49] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(1): 2–22.
- [50] REN X, TIAN Z, ZHANG J, et al. Equiatomic quaternary ($\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}$) $_2\text{SiO}_5$ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168: 47–50.
- [51] DONG Y, REN K, LU Y, et al. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2574–2579.
- [52] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4887–4897.

- [53] DEAL B E, GROVE A S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon[J]. Journal of Applied Physics, 1965,36(12): 3770-3778.
- [54] ROHBECK N, MORRELL P, XIAO P. Degradation of ytterbium disilicate environmental barrier coatings in high temperature steam atmosphere[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019,39(10): 3153-3163.
- [55] LU Y, WANG Y. Formation and growth of silica layer beneath environmental barrier coatings under water-vapor environment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,739: 817-826.
- [56] LEE K N. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019,102(3): 1507-1521.
- [57] LU Y, CAO Y, ZHAO X. Optimal rare-earth disilicates as top coat in multilayer environmental barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,769: 1026-1033.
- [58] RICHARDS B T, BEGLEY M R, WADLEY H N G, et al. Mechanisms of Ytterbium Monosilicate/Mullite/Silicon Coating Failure During Thermal Cycling in Water Vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015,98(12): 4066-4075.
- [59] ARAI Y, AOKI Y, KAGAWA Y. Effect of cristobalite formation on the delamination resistance of an oxide/Si/(SiC/SiC) environmental barrier coating system after cyclic high temperature thermal exposure[J]. Scripta Materialia, 2017, 139: 58-62.
- [60] LIU J, ZHANG L, LIU Q, et al. Structure design and fabrication of environmental barrier coatings for crack resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(8): 2005-2012.
- [61] HAN J, WANG Y, LIU R, et al. Thermal shock behavior of mixed ytterbium disilicates and ytterbium monosilicates composite environmental barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018,352: 348-353.
- [62] SEIFERT H J, WAGNER S, FABRICHNAYA O, et al. Yttrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC-Precoated C/C-SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005,88(2): 424-430.
- [63] HARDER B J. Oxidation performance of Si-HfO₂ environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2020,384: 8.
- [64] ANTON R, LEISNER V, WATERMEYER P, et al. Hafnia-doped silicon bond coats manufactured by PVD for SiC/SiC CMCs[J]. Acta Materialia, 2020,183: 471-483.
- [65] KLEMM H, SCHONFELD K, KUNZ W. Delayed Formation of Thermally Grown Oxide in Environmental Barrier Coatings for Non-Oxide Ceramic Matrix Composites[J]. Coatings, 2020,10(1): 11.