

## 稀土硅酸盐环境障涂层综述\*

王佳宁<sup>1</sup> 王超会<sup>1</sup> 王 铀<sup>2</sup> 李广书<sup>1</sup> 王春圻<sup>1</sup> 荣芷艺<sup>1</sup> 刘慧男<sup>1</sup>

(1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院 齐齐哈尔 161006;

2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

**摘要:** 硅基非氧化物陶瓷材料因其质量轻、强度高、韧性大等优点和其上的环境障涂层,广泛用于民用或军用飞机发动机的热端部件,但目前所用的传统环境障涂层保护效果并不理想。因此对新发展的稀土硅酸盐环境障涂层进行深入研究,以使其能广泛用于高推重比发动机上具有重要意义。稀土硅酸盐环境障涂层相较于传统环境障涂层,具有更好的隔热性、与基体更匹配的热膨胀系数(二硅酸镱)及优异的抗腐蚀性能,如稀土硅酸镱盐具有良好的抗水氧和抗熔盐腐蚀性能,这些性能能够有效提高硅基陶瓷及涂层在发动机恶劣环境下的使用寿命,目前已成为飞机的首选防护涂层材料,从而成为环境障涂层材料领域研究的热点。从稀土硅酸盐环境障涂层的主要应用研究背景、发展历程、制备方法、涂层性能、失效机理等方面系统阐述其各种特点,提出目前稀土硅酸盐环境障涂层易失效的多种原因,以及工艺制备和性能模拟测试方面的不足之处,为未来的涂层改进和研究发展指明了方向。

**关键词:** 稀土硅酸盐; 环境障涂层; 高温稳定性; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG174

## Review of Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings

WANG Jianing<sup>1</sup> WANG Chaohui<sup>1</sup> WANG You<sup>2</sup> LI Guangshu<sup>1</sup>

WANG Chunqi<sup>1</sup> RONG Zhiyi<sup>1</sup> LIU Huinan<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** Although silicon-based non-oxide ceramic materials and their environmental barrier coatings are widely used in the hot end parts of civil and military aircraft engines, the traditional environmental barrier coatings currently used are not ideal for protection. Therefore, it is necessary to study the newly developed rare earth silicate environmental barrier coatings so that they can be widely used in high thrust-to-weight ratio engines. Rare earth silicate environmental barrier coating compared with the traditional environmental barrier coatings, insulating has better stays, and matrix matching of thermal expansion coefficient, such as the silicate ytterbium, and excellent corrosion resistance, such as rare earth silicate ytterbium salt has good resistance to water of oxygen and molten salt corrosion resistance, these performance can effectively increase the silica-based ceramic and coating in the service life of the engine under the bad environment, At present, it has become the first choice of the protective coating material for the aerospace industry engine, so it has become the focus of research in the field of environmental barrier coating materials. From the main application of rare earth silicate coating environment background, properties, preparation methods, failure mechanism and so on system elaborated its various characteristics, this paper puts forward the current rare earth silicate environment barrier coating easy failure of a variety of reasons and the preparation process and performance simulation testing of deficiency, coating for the future improvement and pointed out the direction of the research and development.

**Keywords:** rare earth silicate; environmental barrier coating; high temperature stability; corrosion resistance

\* 国家科技部重大专项资助项目(2017-V I -0020-0093)。

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project of Ministry of Science and Technology of China (2017-V I -0020-0093).

20210603 收到初稿,20210902 收到修改稿

## 0 前言

随着我国航空航天工业的快速发展,发展高推重比火箭、飞机发动机已经逐渐成为我国航空工业未来发展的重中之重。要真正实现高推重比这一技术目标,就必须不断提高发动机中的燃气温度。发动机中进口区的温度每提高 100 °C,发动机的效率就会提升 2%~3%<sup>[1]</sup>。大幅度的温度提升可能会导致热端部件的整体表面温度有所提高,其温度可达到 1 400 °C 以上。这一临界温度已经大大超过了目前应用于高温热端部件的镍基高温合金所能够承受的最高温度<sup>[2]</sup>。除温度这一要素外,质量也影响着高推重比发动机的发展。目前,镍基合金已经不能满足高温质轻的要求,因此,必须研制出能够取代镍基合金材料的高温结构材料,陶瓷材料应运而生。其中,硅基非氧化物陶瓷,如 SiC、SiC 纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC CMC)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 C 纤维增强的 SiC 陶瓷基复合材料(C<sub>f</sub>/SiC CMC)在热端部件中的应用较为广泛<sup>[3]</sup>。这些材料质量较轻,可以减少冷却空气量从而提高推重比。此外,硅基陶瓷材料由于具有优异的高温力学性能(例如强度和抗蠕变性)、低密度、低膨胀系数、良好的韧性等性能,现已成为航空发动机中高温热端部件的候选材料<sup>[4-6]</sup>,如 SiC 应用于尾喷管、燃烧室、涡轮。

硅基结构陶瓷在航空发动机服役过程中会出现应力氧化现象,对此问题大量学者进行了研究,采用纤维、界面和基体自愈合方法,有效地解决了该问题。硅基陶瓷在高温干燥的环境中很稳定,这是由于陶瓷表面生成了一层致密且稳定的 SiO<sub>2</sub> 膜。这层 SiO<sub>2</sub> 膜的存在将氧原子与硅基陶瓷隔绝开来,避免它们直接接触,对陶瓷起到了良好的保护作用。然而,硅基非氧化物复合陶瓷在含有高流速氧和水蒸气的大型发动机热环境中却会发生迅速衰退<sup>[7-8]</sup>。航空航天发动机中由于燃油的燃烧产生大量高温水蒸气,它与硅基陶瓷表面的 SiO<sub>2</sub> 保护层反应生成了 Si(OH)<sub>4</sub>,这种气态高温挥发性氧化物物质被高速的空气流直接带走,使得暴露于高温氧化环境中的硅基陶瓷表面再次反应生成 SiO<sub>2</sub> 膜,生成 SiO<sub>2</sub> 与 Si(OH)<sub>4</sub> 的气态挥发氧化过程同时发生,如此循环往复,使陶瓷尺寸线性减小,这正是硅基陶瓷在发动机工作环境中退化的主要原因<sup>[9]</sup>。

ROBINSON 等<sup>[5]</sup>的试验研究结果表明, SiC 在 1 200 °C 发动机高温环境中运行 1 000 h 后其尺寸

突然减小了 270 μm,继续不断升高温度, SiC 的表面退化腐蚀行为变得越来越严重。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的情况和 SiC 较为相似。由此可以证明,温度越高,衰退现象越严重。硅基陶瓷对含大量氧和水蒸气的气体环境的耐受性差也是目前限制其广泛应用于中国航空航天发动机热端控制部件的主要技术因素之一<sup>[10-11]</sup>。因此,开发了一种环境障涂层(Environmental barrier coatings,简称 EBCs)来保护硅基陶瓷不与水蒸气反应<sup>[12-14]</sup>。环境障涂层是指在发动机环境下涂覆在各种高温结构主体表面的一种防护性涂层,该防护涂层结构能够在各种高温结构主体材料和水及发动机周围环境之间同时设立一道安全屏障,从而有效阻止或减小发动机环境对高温结构的直接侵蚀<sup>[11]</sup>,使得热端部件能够长时、稳定地在发动机恶劣环境中工作。

环境障涂层作为保护发动机热端部件的重要防护涂层,要实现它的保护作用,对于材料的选择有很多要求<sup>[12]</sup>:

- (1) 材料必须高熔点,不能在高温环境下融化。
- (2) 材料的相稳定性良好,在高温下不易相变,因为相变通常会引引起体积变化,容易造成涂层开裂剥落。
- (3) 各层及涂层与基体之间具有牢固的机械结合力,不发生分层剥落现象。
- (4) 涂层材料与基体的热膨胀系数(CTE)相近且较低,这一点尤为重要。材料的热膨胀系数较大或与基体不匹配,均会引起较大应力从而导致涂层开裂失效。为了使基体中的热应力最小化,应选择与基体具有相似 CTE 的材料<sup>[15]</sup>。
- (5) 低密度<sup>[16]</sup>,氧渗透率低。

## 1 稀土硅酸盐性能

稀土硅酸盐(RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 和 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, RE: 稀土元素)因其高熔点、低热导率、优异的高温稳定性、在水氧环境中的长期耐受性,以及与硅基基质的优异化学和机械相容性而成为 EBCs 材料的有前途的选择<sup>[3,12,17]</sup>。但稀土硅酸盐种类繁多,应对其进行深入研究,以便日后为 EBCs 材料做出合适的选择。稀土硅酸盐分为两大类——稀土单硅酸盐 RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 和稀土双硅酸盐 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

### 1.1 隔热性能

作为环境障涂层材料,需具备多种重要性能,其中比较重要的一点就是低热导率,一般来说,具有复杂晶体结构、重原子质量以及无方向性化学键的材

料热导率相对较低<sup>[18]</sup>,绝大部分稀土硅酸盐具有复杂的晶体结构,RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>中,离子半径大的稀土元素形成空间群为P2<sub>1</sub>/c的A型,离子半径小的稀土元素形成空间群为C<sub>2</sub>/c的B型,它们的结构如图1所示,在RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>中,Sc、Lu、Yb、Tm、Er和Dy不具有多晶型物,而其他稀土单硅酸盐具有两种多晶型物,其密度有很大差异。RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的情况更为复杂,几乎每种硅酸盐有不同多形相,如Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>就有6种多形相,即 $\gamma$ -、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -和 $z$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[19]</sup>,RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>中只有Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>没有多晶相。为了区分各硅酸盐之间的不同多形相,将多形相以英文字母命名,分别为A、B、C、D、E、F、G相,一种稀土硅酸盐可以同时具有以上7相中的几相。由此可见,稀土硅酸盐的晶体结构非常复杂,又由于大部分稀土元素为重的原子,所以稀土硅酸盐的热导率较低(最低热导率的极限约为1.0 W/(m·K)),是一种非常有潜力的涂层候选材料。

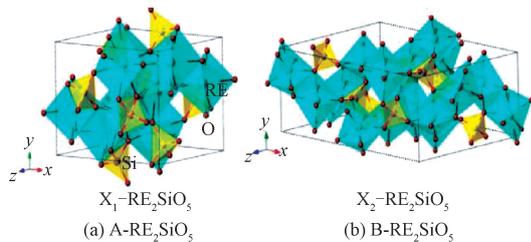


图1 A-RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>和B-RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>的晶体结构<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Crystal structures of A-RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and B-RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub><sup>[20]</sup>

## 1.2 热膨胀系数

材料的热膨胀系数也对涂层的性能有着重要影响。单位长度、单位体积的物体,温度升高1℃时,其长度或体积的相对变化量为平均线膨胀系数 $\alpha$ 或平均体积膨胀系数 $\beta$ ,它们统称为热膨胀系数(CTE)。热膨胀系数越低,单位温度长度或体积的变化量越小,在EBCs体系中所产生的热应力越小,有利于延长涂层的使用寿命,因此,在选择涂层材料时应尽量选择CTE小的物质。除此之外,还要求所选材料的CTE应与基体相近,这同样是为了减小因热膨胀系数不匹配而产生的热应力。第一代YSZ/莫来石和第二代BSAS/莫来石/Si涂层在水蒸气中的热循环测试表明,在YSZ/莫来石或莫来石/Si界面处会发生迅速开裂和分层,这种快速失效是由于YSZ、下面的莫来石层和Si<sup>[21-25]</sup>三者之间的CTE不匹配造成的。随着涂层的发展,人们发现稀土硅酸盐的热膨胀系数更符合环境障涂层的要求,选出了几种具有良好匹配的CTE的稀土硅酸盐,列于表1

中,它们在高温、高水蒸气压力的环境暴露下几乎没有重量变化<sup>[26]</sup>。

表1 不同EBCs材料的热膨胀系数<sup>[26]</sup>

Table 1 Thermal expansion coefficients of different EBC materials<sup>[26]</sup>

Material	Coefficient thermal expansion/(10 <sup>-6</sup> ·℃ <sup>-1</sup> )	Melting point/℃	Application
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	5-6	1 980	
Er <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	5-7, 7-8	1 980	
Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	3.5-4.5, 7-8, 5.7-9.1	1 950	
Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3-8	Unknown	
Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-6	1 860	Top coat
Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4-6	1 850	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8-8.4	2 415	
BSAS (monoclinic)	4-5	1 300	
BSAS (hexagonal)	7-8	1 300	
Mullite	5-6	1 800	
Alumina	6.0-8-4	2 072	Intermediate coat
Si	3.5-4.5	1 400	Bond coat
SiC, SiC/SiC	4.5-5.5	2 545	Substrate
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3-4	1 875	Substrate

## 1.3 耐腐蚀性能

### 1.3.1 耐水氧腐蚀

EBCs在发动机环境中服役时经常要受到水蒸气、熔盐及其他异物的撞击,因此所选的涂层材料必须具有优异的抗腐蚀性能。KLEMN等<sup>[27]</sup>研究发现稀土硅酸盐具有优异的抗水氧腐蚀能力,在1 450℃、水蒸气流速为100 m/s的水氧极端腐蚀条件下,以Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为代表的稀土硅酸盐失重速率约为0.002 mg (cm<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>,比莫来石的失重速率0.039 mg (cm<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup>低了一个数量级。FRITSCH等<sup>[28]</sup>根据研究结果发现,RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>在含有水蒸气的热的环境中极易分解成为RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>,有些稀土硅酸盐还会与水蒸气反应生成氧化物,例如,许多研究发现在Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>涂层中存在Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相,这是由于在喷涂过程中过热的Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>颗粒的分解作用所造成<sup>[29-31]</sup>。Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>和Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层也有类似现象报道<sup>[32]</sup>。这一现象导致所制备的涂层中的相组成与材料粉末不同,而相组成又对涂层的微观结构和性能有很大的影响。目前针对稀土硅酸盐的抗水氧腐蚀性能,已有不少学者进行了研究分析,UENO等<sup>[33]</sup>研究Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>在1 400℃高温下的水氧腐蚀行为,结果发现,Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>并未发生分解,表现出良好的抗腐蚀性能。研究了Y和Lu双硅酸盐在1 450~1 500℃的高速和高蒸汽环境中的挥发性,发现由于SiO<sub>2</sub>的选择性挥发,这些双硅酸盐逐渐分解为单硅酸盐。NASIRI等<sup>[34]</sup>研究了几种RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>的腐蚀行为,发现RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>转变为RE<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,这是因为

$\text{RE}_2\text{SiO}_5$  与  $\text{SiO}_2$  的反应活性较大,二者反应生成  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。从以上结果可以看出,稀土硅酸盐与水蒸气的反应是一个复杂的过程,含不同稀土元素的单/双硅酸盐之间的抗水氧腐蚀能力不同,并不能统一概括为  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  比  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  抗水氧腐蚀能力好或不好,但目前根据大量试验可以确定的是,稀土硅酸盐的抗水氧腐蚀能力绝对优于第一代、第二代 EBCs,且也优于大部分陶瓷材料。稀土硅酸盐体系内各物质的抗水氧腐蚀能力的规律目前还有待进一步研究。

### 1.3.2 耐熔盐腐蚀

在发动机环境中 EBCs 还存在熔盐侵蚀,EBCs 防熔盐腐蚀的关键是降低其与熔盐的反应活性,由于  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  的结构复杂,CMAS 与  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  的腐蚀机理也比较复杂。图 2 为  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  与 CMAS 的腐蚀机理示意图。在 1 200 °C 的腐蚀温度(低于 CMAS 的起始熔化温度)下,CMAS 沉积在  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  样品的表面上并与  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  反应。一些  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  晶粒与 CMAS 中的  $\text{SiO}_2$  相互作用形成  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。此外, $\text{RE}_2\text{O}_3$  还可与  $\text{SiO}_2$  反应产生稀土硅酸盐。 $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  进一步与 CMAS 反应生成氧基磷灰石相和石榴石相。但是,CMAS 中的主要相是钙长石和氟基硅灰石, $\text{SiO}_2$  含量低。因此,通过  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{SiO}_2$  的反应仅形成少量的  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。此外,Al 的快速积累和稀土元素在 CMAS 玻璃相中的扩散导致了 CMAS 玻璃相成分从难结晶的硅灰石( $\text{CaSiO}_3$ )转变为相对容易结晶的掺杂稀土元素的钙长石( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )<sup>[35]</sup>。

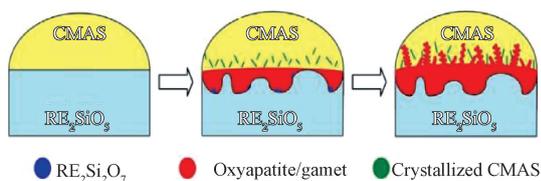


图 2  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  被 CMAS 腐蚀的机理示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration of corrosion mechanism of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  by CMAS<sup>[35]</sup>

大量试验结果研究发现了  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  的抗 CMAS 腐蚀规律,这一规律与稀土元素的离子半径有关。 $\text{RE}^{3+}$  半径较小的 B 型结构  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  表现出比  $\text{RE}^{3+}$  半径较大的 A 型结构  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  更好的 CMAS 抗性。具有较大  $\text{RE}^{3+}$  离子半径的  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  在 CMAS 诱导的腐蚀后更容易形成磷灰石相,具有较小  $\text{RE}^{3+}$  离子半径的  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  更容易形成石榴石相。此外,CMAS 和稀土单硅酸盐之间发生的反应产生了  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与 CMAS 不会继续相互作用,其间的接触使系统趋于稳定,不再发生相变。因此, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  比  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  表现出更好的抗 CMAS 侵蚀性能。

## 2 环境障涂层的制备方法

随着 EBCs 的不断发展,制备环境障涂层的工艺也日渐成熟,目前主要的涂层制备技术有:大气等离子喷涂法、浆料法、溶胶-凝胶法、等离子喷涂-物理气相沉积法、聚合物陶瓷转化法、氧化物结合法等。

### 2.1 大气等离子喷涂

大气等离子喷涂(APS)法是目前在工业上和实验室中使用较为广泛的一种涂层制备技术。其基本工艺流程如下<sup>[36]</sup>:首先将基体进行预热,以  $\text{H}_2+\text{Ar}$  或  $\text{H}_2+\text{N}_2$  混合气氛为载气流,载气流被热解离成等离子体后经孔道高压压缩后以等离子射流的形式喷射出,送粉流将材料粉末输入等离子焰流中,粉体在加热条件下融化从而呈现熔融或半熔融状态,熔体粒子高速均匀喷打在经过预处理的基体表面上,产生塑性形变从而粘附在基体上,制备出涂层。大气等离子喷涂法是目前各种涂层制备工艺中最成熟的,此种方法制备的涂层致密、与基体的结合强度高、喷涂效率高,这是它在各领域中广泛应用的原因。但随着对涂层性能要求的提高,大气等离子喷涂工艺的一些弊端也逐渐显露出来<sup>[37]</sup>,主要包括:

(1) 制备粘结层时,容易发生氧化生成  $\text{SiO}_2$ ,使粘结层中夹杂着氧化物,导致其黏结能力下降。

(2) 喷涂莫来石涂层时,在快速冷却过程中产生了无定型亚稳态莫来石相,在日后的高温环境中服役时,亚稳态相会转变成稳态莫来石,相变过程中发生的体积收缩导致涂层中出现裂纹甚至开裂。为解决这个问题,美国 NASA Glenn 研究小组提出对基体进行更高的加热处理,加热到无定型亚稳态莫来石相的结晶温度<sup>[38]</sup>(约 1 000 °C)以上,这样就解决了喷涂过程中出现的因相变体积变化而引起的裂纹及涂层开裂等问题。

图 3 所示为大气等离子喷涂法制备的 Al 改性的 Si/Mullite/ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层的微观截面图<sup>[39]</sup>,可以看出各个层之间结合的较为紧密,层间没有明显的界面,这种稀土硅酸盐环境障涂层的致密性和孔隙比传统环境障涂层要好,所具备的抗腐蚀性也相对较好,但是,在中间层和面层之间仍然出现了孔洞,并且数量不少。孔隙的产生很可能是由于大气等离子喷涂过程中气体没来得及从材料中逸出所致,大量气孔会成为氧的扩散通道,氧气进入涂层内部甚

至到达基体造成涂层的开裂以及基材的氧化。

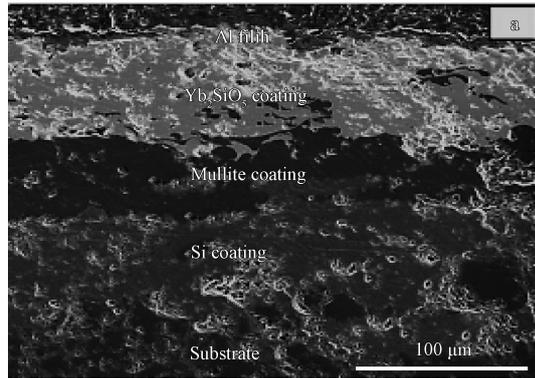


图3 大气等离子喷涂 Al 改性的环境障涂层  
微观截面图<sup>[39]</sup>

Fig. 3 Microsection of Al modified environmental barrier coating by atmospheric plasma spraying<sup>[39]</sup>

等离子喷涂法虽然存在不足,但主要由涂层结构与材料种类所导致,因此,通过调控涂层的体系结构、材料种类和喷涂参数仍然可以制备出致密、结合力好的环境障涂层。

## 2.2 浆料法

浆料法<sup>[40]</sup>的制备工艺较为简单,基本步骤包括:

(1) 首先将所需的分散剂、黏结剂、溶剂及用于制备涂层的粉体材料混合在一起制备成浆料。

(2) 将基体浸入到配制好的浆料中随后缓慢拉出,拉出时一定要保持匀速,防止基体所粘取的浆料厚度差异过大;或者将浆料涂刷到基体上。

(3) 将涂层+基体放入烘箱中进行干燥保温处理以除去涂层中的溶剂。

(4) 高温烧结制得 EBCs 涂层。

浆料法成本低,无需大型设备即可在形状复杂的工件表面制备涂层,工艺简单,但缺点也较为明显,在浸渍和涂刷的过程中并不能保证涂层厚度一致,尤其在采用浸渍方法时,重力对厚度的影响更为明显,厚度不均会使涂层在高温环境下使用时易于开裂造成涂层过早失效,除此之外,烧结之前的烘干过程使料浆法的工艺周期延长将近一半,从时间成本来考虑,也并非制备 EBC 的最佳工艺。

## 2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种制备薄膜和涂层的传统方法,其操作工艺简单。主要过程是将金属化合物醇解或水解形成的溶胶涂覆到基体表面形成凝胶,再对凝胶进行加热形成涂层,其机理如图4所示, $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 是体系中的沉淀剂。溶胶-凝胶工艺中,聚合物的黏度和种类对所制备的涂层的影响很大,

比较明显的缺点是在对凝胶进行热处理过程中凝胶会发生较大的体积收缩,这是因为高温下凝胶中所存在的大量有机物挥发,带来的后果是涂层孔隙率较高,无法制备性能较好的涂层。

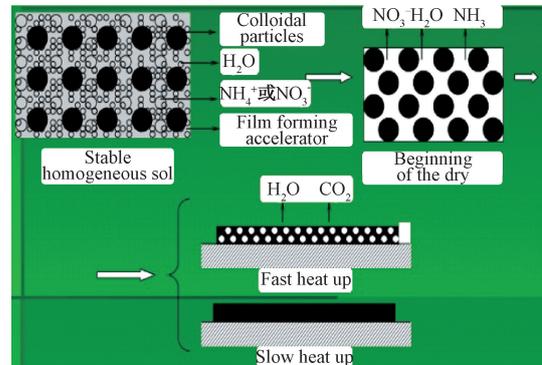


图4 溶胶凝胶法制备薄膜/涂层示意图

Fig. 4 Schematic diagram of film/coating prepared by sol-gel method

## 2.4 电子束物理气相沉积

在国内,电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术发展历史并不长,从2000年之后才正式开始在工业上进行使用。其基本工作原理为:首先将工作室通过真空泵抽取至一定的真空状态,然后电子枪将电子束发射到靶源材料上,电子束的发射能量使其能够快速加热并扩散使之将材料气化,材料蒸气在稀薄气氛的输送下从靶源移动到基体附近,最终以原子或分子的形式沉积到基体表面上并凝固形成涂层<sup>[41]</sup>。图5所示为EB-PVD技术制备的YSZ涂层的微观界面组织。如图5所示,涂层整体由多组微观柱状晶组成,柱状晶之间紧密排列,但互相并不粘连堆积,柱状晶之间的间隙允许热流穿过,使涂层具有较高的热导率<sup>[42]</sup>。组成涂层的柱状晶牢固的附着在基体上。涂层的这种晶体结构和连接力提高了其应变容限和抗热冲击性能。同时,由于整个涂层制备工艺过程主要是在真空环境中直接进行的,可有效避免涂层中的材料被其他化学物质污染或发生氧化;涂层的致密度较高、结合力较强、抗腐蚀性能较好,使得涂层的使用寿命普遍较长<sup>[43]</sup>。尽管EB-PVD制备的涂层较好,但在实际投入生产时由于工艺设备较为昂贵,成本较高,一般用于制备重大工程项目所用的涂层,普通发动机很少使用EB-PVD。而且该法不能在形状复杂、尺寸过大的工件上沉积涂层。与等离子喷涂相比,沉积速度比较低;涂层成分复杂时,成分不易控制,易导致喷涂态涂层各层成分发生偏析。贺世美等采用电子束物理气相沉积技

术在  $C_r/SiC$  试样上制备了  $Si/3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + BSAS/Yb_2SiO_5$  环境障涂层,样品在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温条件下,80 h 后才开始氧化失重,相较于无涂层或涂覆传统环境障涂层的基体,稀土硅酸盐环境障涂层能有效保护硅基陶瓷在一定时间和条件下不受破坏。

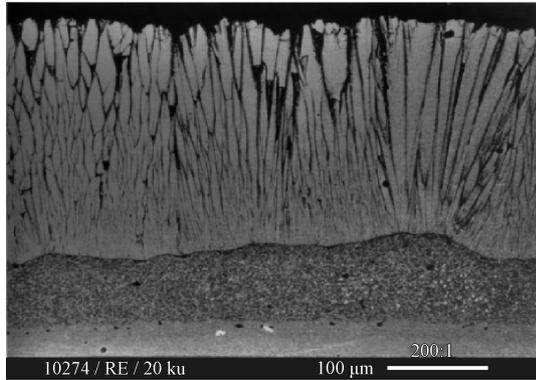


图5 EB-PVD 环境障涂层的断面组织<sup>[44]</sup>

Fig. 5 Micrograph of the EB-PVD coating in cross-section<sup>[44]</sup>

## 2.5 等离子喷涂-物理气相沉积

目前制备 EBCs 的方法虽然多种多样,但每种方法都有其难以克服的缺点,因此,研究将不同工艺组合在一起形成新的工艺用来弥补单一方法的不足,等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD)技术的前半阶段与 APS 法相同,采用等离子喷枪射出等离子射流熔化粉体粒子进行喷涂,但操作是在超低压环境下进行的,制备过程以液相沉积为主,当熔融的粒子快速撞击到基体上时,熔滴的扁平边缘发生溅射,这些溅射出的细小颗粒会落到涂层上的其他部分并凝固,大部分熔滴都会发生这样的过程。因此,涂层上就会出现越来越多溅射的小颗粒,这些小颗粒恰好填充了由于熔融粒子不足或粒子铺展不充分而出现的孔隙,使涂层变得更加致密,若未完全充满涂层中的孔隙,则给涂层留出了一些孔洞,可以缓解在高温含水蒸气环境中产生的热应力,使涂层不易过早失效<sup>[45]</sup>。作为一种新型的涂层制备技术,PS-PVD 引起了国内外广泛学者的研究。图 6 为利用 PS-PVD 技术制备的  $Si/莫来石/Yb_2SiO_5$  三层结构的环境障涂层。可以看出,  $Yb_2SiO_5$  涂层非常致密,涂层中几乎没有孔洞存在,莫来石层和  $Si$  粘结层中的存在着较少的孔洞,总体来讲仍是致密层状结构,基体材料由于是纤维编制而成,所以不可避免地出现孔洞,但由于上方涂层的保护,孔洞数量较少。此外,涂层之间、涂层与基体之间结合良好,整个体系中几乎没有裂纹产生。这说明,PS-PVD 法制备出的涂

层呈完全致密状态,层间结合良好,并且涂层内部无裂纹。但是,PS-PVD 是近年来新发展的涂层制备工艺,其应用方面还略有不足。例如:不同种类材料粒子与等离子射流的作用机理不同,其沉积机理也不相同;目前 PS-PVD 技术所用的多为纳米陶瓷粉体,纳米粉容易在输送过程中烧结,需要改变输送方式将粉体送进等离子焰流。这些问题都有待研究。此外,PS-PVD 法设备价格昂贵,使得涂层制备成本过高,不适合广泛用于普通发动机中。

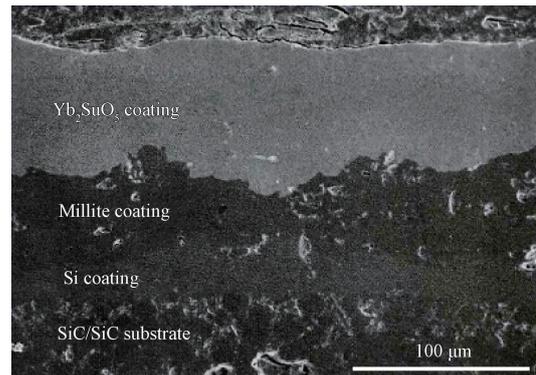


图6  $SiC/SiC$  复合材料喷涂  $Si/Mullite/Yb_2SiO_5$  环境障涂层微观截面形貌<sup>[46]</sup>

Fig. 6 Cross sectional morphology of  $Si/Mullite/Yb_2SiO_5$  environmental barrier coating sprayed on  $SiC/SiC$  composites<sup>[46]</sup>

综上所述,尽管目前具有多种方法制备 EBCs,但从其成熟度、成本、涂层质量、操作工艺可行性等方面综合考量,大气等离子喷涂法是利用率最高,最适合用于制备大型发动机涡轮叶片环境障涂层的工艺。

除上述几种方法外,还有聚合物转化陶瓷法、氧化结合反应、溅射浸渍法等涂层制备方法。这些方法广泛地应用于各种不同的制备条件下,为不同地区、不同领域的涂层制备提供了多种选择。

## 3 稀土硅酸盐涂层的失效机理分析

### 3.1 Si 的热氧化层

在硅粘结层上,无论是在裂纹的尖端还是在暴露于环境的侧边缘,都形成了  $\beta$ -方石英( $SiO_2$ )热生长氧化物(TGO)。如图 7 为环境障涂层体系在高温中循环的 TGO 生长示意图,当涂层在高温水氧环境下进行循环时,方石英 TGO 在每个热循环中都要经历可逆的  $\beta \leftrightarrow \alpha$  相变,并且在相应的冷却过程中体积减少 4.5%。在热循环过程中,当温度升高至  $1316\text{ }^\circ\text{C}$  时 TGO 成分为  $\beta$ -方石英,当冷却至  $220\text{ }^\circ\text{C}$  时转变为  $\alpha$  相。TGO 层本身的结构被这种可逆相

变的重复出现严重地破坏了,导致其抗氧化能力的丧失。TGO的平均厚度在高温条件下随着暴露时间的增加而增加,经过2 000次热循环后其厚度可达几微米。观察这些TGO层会发现,TGO层包含许多垂直状裂纹,称为垂直裂纹,这些裂纹完全穿透了氧化层,特别是在TGO厚度发生变化的区域中这种现象尤为明显,并且随着循环次数的增加,裂纹的数量越来越多,最终导致硅酸盐涂层过早开裂。

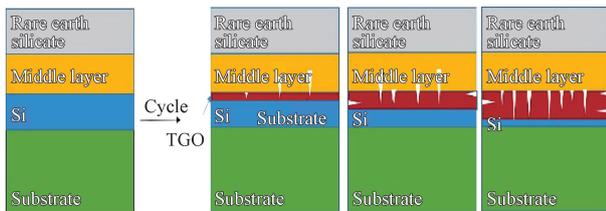


图7 TGO生长与裂纹扩展示意图

Fig. 7 Schematic diagram of TGO growth and crack growth

### 3.2 应力

在EBCs的高温使用过程中,应力也是导致涂层失效的一个重要原因,如裂纹的产生就是由于应力。涂层应力的种类主要包括淬火应力、冷却应力等。淬火应力是熔体粒子落到基体上时由液态转变为固态时产生的,主要由材料本身的性质如表面张力等所决定。由热力学理论可知,设在固体材料晶胞内有 $n$ 个原子位于表面,采用“最邻近原子相互作用模型”计算所有原子的相互作用能,可得到表面内能 $U$ 为:

$$U = \frac{n(Z_0 - Z_s)}{4}u \quad (1)$$

式中, $u$ 是两原子间的相互作用势能, $Z_0$ 是原子的体积配位数, $Z_s$ 是原子的表面配位数,通常为表面层内最近邻原子数。

材料表面张力与材料的表面内能和界面张力相关,如式(2)所示<sup>[46]</sup>:

$$\delta = U + T \frac{d\gamma}{dT} \quad (2)$$

式中, $\delta$ 为材料表面张力, $U$ 为表面内能, $\gamma$ 为单位面积液-固的界面张力, $T$ 为喷涂粉末温度变化。由式(2)可得出,材料表面张力 $\delta$ 为:

$$\delta = \frac{n(Z_0 - Z_s)}{4}u + T \frac{d\gamma}{dT} \quad (3)$$

由式(3)可知,单位体积内的原子数量越多,材料的熔点或蒸发温度越高,相应地表面张力越大<sup>[46]</sup>。

冷却应力是在喷涂完成后,涂层随基体一起冷

却时,由于两者热膨胀系数不完全匹配而产生的。当涂层材料熔体颗粒沉积时,由于基体预先进行了预热,涂层与基体之间热膨胀系数的差异随基体温度的升高而逐渐增大。这种越来越大的差距使得涂层的冷却应力增大。与涂层相比,基体的热膨胀系数大时,涂层受压应力,反之涂层则受拉应力。在EBCs涂层中,Si粘结层受压应力,不容易产生裂纹,而中间层或面层材料的热膨胀系数与硅相比大小并不确定,沉积后涂层所受的应力种类不确定。因此有的硅酸盐涂层在高温水氧环境中使用时会因应力作用而产生裂纹,导致涂层过早剥落失效<sup>[47]</sup>。

### 3.3 水氧腐蚀

水氧腐蚀已经成为制约环境障涂层发展的一个关键因素。发动机环境是一种高温的水氧环境,包含大量的水蒸气。环境障涂层必须具备优异的耐水氧侵蚀性能才能长时间使用而不失效。环境障涂层在高温水蒸气环境下的失效机理已成为该领域研究的重心。

LEE等<sup>[48]</sup>研究了Si/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>涂层在1 300℃水氧高温环境中试验100 h后的失效行为。研究发现在Si/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>界面处产生了一种物质,该物质可能是Si氧化产生的SiO<sub>2</sub>,称为热生长氧化物,这种现象的发生可能和Si与Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>之间缺少过渡层有关。另外,还有学者研究了采用浆料法在SiC与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面制备的Mullite/Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、Mullite/Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层在水氧耦合、热冲击相结合的条件下的失效行为。研究发现在冷热循环试验中,两种基体与界面均产生多孔的SiO<sub>2</sub>层,涂层从基体脱落<sup>[49]</sup>。稀土硅酸盐环境障涂层目前研究最多的是水氧结合试验,单一氧化试验研究较少。贺世美等<sup>[49]</sup>研究发现,在1 300℃的含水蒸气和氧气的条件下,Si/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>涂层的微观结构变化较为复杂。高温下,Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>与周围环境反应转变为Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,同时产生Yb(OH)<sub>3</sub>气体,而Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>又会与水蒸气反应再次转变为Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>与Si(OH)<sub>4</sub>气体。两种反应交替进行,涂层不断衰退,表面生成的气体被水蒸气带走,质量不断减小,导致涂层表面疏松<sup>[50]</sup>。

### 3.4 裂纹扩展

ZHONG等<sup>[51]</sup>研究了Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层的失效机理。在制备等离子喷涂过程中,除Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相外,在Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>涂层中还形成了非晶相。非晶相的形成过程为:等离子喷涂过程中,大部分Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>颗粒通过温度极高的等离子焰流时熔化并变成Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>熔体。作为硅酸盐,会有阴离子自由基如

$[\text{SiO}_4]^{4-}$  积累在  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  熔体中。随着温度降低,越来越多的阴离子自由基聚集在  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  熔体中。阴离子自由基的聚集会产生紧密堆积的无定形物质,即非晶相的产生。液固界面能增加,导致晶体成核受到抑制<sup>[52]</sup>。同时,由于紧密堆积的无序结构,过冷状态下的组分粘度迅速增加,这限制了组分原子的长距离扩散,从而抑制了晶体的生长。高温暴露可促进非晶相的重结晶。但结晶过程往往伴随着体积变化,体积变化会在涂层内产生热应力,从而促进裂纹的生长和扩展。图8所示为涂层产生裂纹并被水蒸气和氧气渗透的示意图(因为裂纹的后续结构就是腐蚀剂的进入,因此3.3与3.4节中的失效机理采用一幅示意图表示)。结果使得诸如水蒸气或氧气之类的腐蚀剂穿过裂纹氧化涂层和基体,从而导致涂层失效<sup>[51]</sup>。

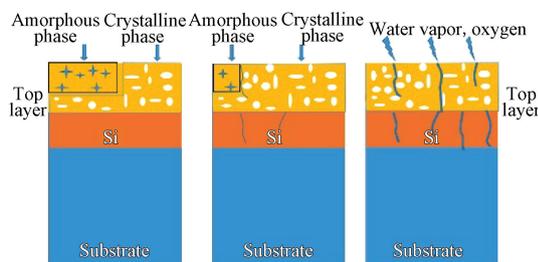


图8 水氧通过裂纹腐蚀 EBCs 示意图

Fig. 8 Schematic diagram of water oxygen corrosion EBCs through crack

涂层表面的微裂纹可在一定程度上增加涂层的应力容限,提高涂层抗剥离能力,但这并不意味着裂纹越多越好。RICHARDS 等<sup>[37,53-54]</sup>研究发现沉积的涂层中存在裂纹,如图9所示,这些裂纹的取向几乎垂直于涂层表面,微裂纹之间呈周期性的间隔,间隔距离一般大约为几百微米。裂纹通常终止于

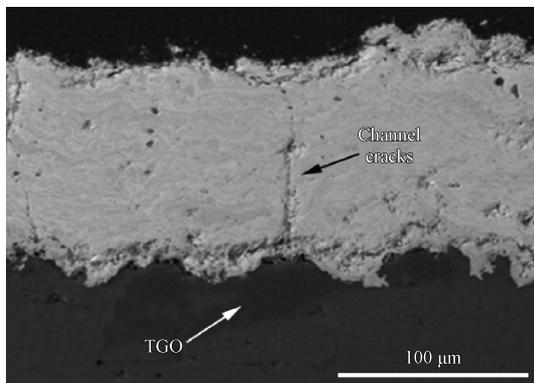


图9 在 1350 °C 氧化 50 h 后 EBC 横截面的 BSE 显微照片<sup>[55]</sup>

Fig. 9 BSE micrograph of the cross-section of the EBC after 50 h oxidation at 1350 °C<sup>[55]</sup>

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /莫来石界面,并且裂纹面的开口宽度(在环境温度下)大于微米级别。裂纹在涂层各层中遇到片层会向横向发展形成树枝状裂纹,而多个垂直裂纹的横向发展使分叉裂纹彼此连接最终构成贯穿于涂层的微裂纹网络,使得从垂直裂纹扩散进入的氧气更充分地与涂层内部各处反应,加速涂层的剥离和失效。

### 3.5 元素扩散

范金娟等<sup>[56]</sup>研究了  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料表面上  $\text{Si}/\text{莫来石}/\text{Er}_2\text{SiO}_5$  环境障涂层的失效机理,研究发现,该涂层在 1350 °C 长时间和 1500 °C 短时间内的失效机理并不相同,这一现象引起了研究人员的兴趣。在 1350 °C 下,经过 150 h 氧化后,涂层表面产生微裂纹,随着氧化时间的延长,涂层内的裂纹数量增加,且裂纹的长度和宽度均有所增大,值得注意的是,这些裂纹始终呈垂直方向,略有少部分分叉裂纹横向发展。裂纹不断向内部扩展,到达  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  层与莫来石的界面。当氧化时间达到 250 h 时,裂纹已经扩展进  $\text{Si}$  粘结层甚至进入基体。涂层表面出现  $\text{ErAl}_2\text{O}_9$ 、 $\text{ErSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{SiO}_2$  这些含 Al、O 元素的新相,说明环境中的杂质元素已经运动到涂层表面并与  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  层发生反应。分析对  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$ 、莫来石层、 $\text{Si}$  粘结层进行的 EDS 线扫描。发现每一层中均出现了 O 元素,这说明 O 元素已经从面层扩散至粘结层甚至基体。扩散进入的 O 元素将与粘结层和基体发生氧化生成  $\text{SiO}_2$ ,降低涂层的粘结强度。当温度升高至 1500 °C,氧化进行 2 h 后。在基体与涂层界面处出现大量的玻璃气泡状物质,这些物质可能是由于  $\text{Si}$  粘结层熔融后又凝固而产生的。粘结层熔融过程中,涂层材料向各处发生流动,使得凝固后的气泡呈现不规则形状甚至由熔体转变成孔洞。涂层氧化 5 h 后生成  $\text{Er}_6\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  新相。氧化过程中粘结层失去本身应有的粘结作用,较快的元素扩散导致了快速的相变,二者的结合作用进一步造成涂层的脱落和失效。

据文献报道,以  $\text{C}_f/\text{SiC}$  为基体的  $\text{Si}/\text{莫来石} + \text{BSAS}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  EBC 在高温氧化环境中也出现了元素扩散现象。EBC 在 1400 °C 恒温氧化 80 h 后,如图 10 所示,在  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  面层中发现了本该属于中间层的 Ba、Sr 和 Al 元素。造成这一现象的原因是,根据 Ficker's 第二定律<sup>[57]</sup>,高温条件下,由于层内元素之间存在浓度差,所以层内发生元素互相扩散的行为。中间层内的 Ba、Sr 和 Al 以  $v_{\text{Al}} > v_{\text{Sr}} > v_{\text{Ba}}$  的速率扩散至  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  面层,同时面层中的 Yb 也扩散进

入了莫来石+BSAS 中间层。中间层由于其内部的 Ba, Sr 和 Al 元素的减少导致成分偏析,最终破坏了中间层具有的相结构稳定性,使中间层失去粘结功能。同理,面层中 Yb 的向内扩散也同样破坏了  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  的高温稳定性,大大削弱了其抗高温氧化性能,导致面层易于脱落。因此,元素的扩散行为也是导致环境障涂层失效的主要原因之一<sup>[47]</sup>。

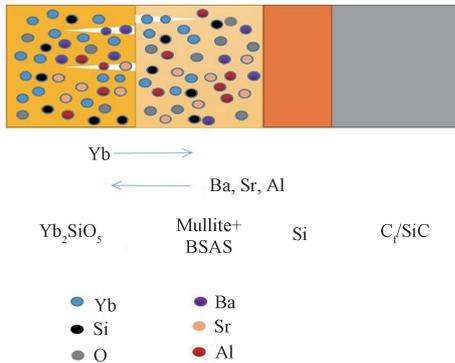


图 10 Si/莫来石+BSAS/ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  EBC 的元素扩散行为

Fig. 10 Element diffusion behavior of Si/Mullite+BSAS/ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  EBC

### 3.6 热膨胀行为

有学者研究发现  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  同时用作涂层的面层时,在 1 380 °C 的水氧耦合试验条件下,由于二者的热膨胀系数存在差异,在涂层内产生了纵向裂纹,导致涂层失效。贺世美等<sup>[49]</sup>研究了 Si/ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ +BSAS/ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层在 1 300 °C 水氧耦合试验后各层的 CTE。在 20~1 510 °C,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  的热膨胀系数约为  $5.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; 在 20~1 360 °C, BSAS 的热膨胀系数约为  $4.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; 在 20~1 490 °C,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  的热膨胀系数约为  $7.09 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、BSAS 的热膨胀系数与 SiC 均不相同,因此,在试样冷却过程中产生了一定的残余应力。当 EBC 由室温加热至 1 400 °C 时,涂层内生长的非连续微裂纹起到了释放残余应力的作用;然而,在 1 400 °C 的长期高温环境及反复冷循环条件下,残余应力在涂层内不断累积。当积累到一定程度时,原本起缓解作用的微裂纹将不断扩展并产生桥联现象形成数量巨大的、宽度较大的宏观大裂纹,这种大裂纹对涂层是有害无益的,最终导致涂层剥落失效。在 1 400 °C 条件下,环境障涂层因热膨胀系数不匹配引起的残余应力为<sup>[58]</sup>:

$$\sigma_R \approx \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_f / (1 - \nu_f) \quad (4)$$

式中,  $\Delta T$  为温度的变量;  $\Delta\alpha$  为涂层与基体间热膨胀系数的差异;  $E_f$  和  $\nu_f$  分别为涂层的弹性模量和泊松

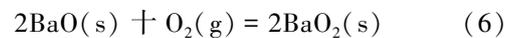
比。同时,张应力的释放速率  $G$  为:

$$G \approx \sigma_R^2 \cdot H / E_f \quad (5)$$

式中,  $H$  是环境障涂层的厚度。由此可知,残余应力和张应力释放速率的增加均随着 CTE 的增大而变大,从而加速 EBC 在恒温结束后冷却过程中涂层和基体间微裂纹的萌生、滋长和扩展。

### 3.7 涂层的成分变化

根据大量针对稀土硅酸盐 EBCs 的研究发现,以莫来石和 BSAS 为中间层的涂层在经过长时间的高温氧化后,表面层中除了本该存在的单斜相稀土硅酸盐外,一般还存在  $\text{SiO}_2$ 、单斜相的  $\text{Al}_2\text{RE}_4\text{O}_9$  和四方相的  $\text{BaO}_2$  三种新物相。 $\text{BaO}_2$  的出现是由于在长时间的高温氧化条件下,中间层内的 Ba 向涂层表面外扩散,并在涂层表面进一步发生氧化反应(反应式(6)):



$\text{Al}_2\text{RE}_4\text{O}_9$  是中间层内的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与稀土硅酸盐发生固溶反应所形成的,  $\text{SiO}_2$  可能是前面固溶反应的产物,也可能是中间层内的 Si 元素向面层扩散并发生氧化反应形成的。新的物相的出现使得面层和中间层的成分偏离了化学计量比,相结构稳定性产生了失稳现象,失稳现象加重,中间层与面层的界面化学不相容性现象更加突出;并且这些新物质的生成代表着在涂层内发生了相变,而相变反应往往伴随着体积变化,层与层之间的体积变化导致他们互相压迫,不能像初始状态那样很好地结合在一起,由此在涂层中引起相变应力(即由相变而引起的应力),在涂层中形成微裂纹,最终导致涂层失效<sup>[47]</sup>。

## 4 结论与展望

近年来,我国在 EBCs 研究方面取得了重大进展,从 EBCs 的发展历史、应用背景、制备工艺和机理等方面探索出目前最有应用价值的体系为稀土硅酸盐环境障涂层,传统的也是应用最为广泛的制备方法为大气等离子喷涂法,涂层具有良好的抗腐蚀性能,各种失效机理的研究也较为深入。但实际应用中,涂层仍存在着一些影响其使用寿命的问题,比如在稀土单硅酸盐中会因熔盐的腐蚀作用生成稀土双硅酸盐,多种稀土硅酸盐在高温环境下会发生相变,引起体积变化从而产生热应力进而在涂层中产生裂纹,又或者与基体热膨胀系数相匹配的材料抗腐蚀性能可能并不优良,这一系列问题说明选出一种在实际高温含水蒸汽环境中各项性能均优良的涂层材料目前还很难实现。在 EBCs 制备工艺方面,可以构建一种将不同工艺结合起来的制备方法,

以弥补现有的方法因材料、参数或工艺本身而产生的涂层质量问题。此外,我国还应建立完整的环境性能评价体系。众所周知,EBCs是在发动机环境中工作的,在发动机中,最高温度可达到1650℃甚至更高,并且由于燃料的燃烧产生了大量的水蒸气和熔盐杂质,大多数实验室可以模拟出高温环境,但将高温、水蒸气、熔盐三者同时置于一个体系中还是有难度的,这种严苛的环境很难在实验室中模拟出来,即使可以模拟出来,时间也是另一个限制因素,EBCs在发动机环境中要服役上万小时,实验室或专业研究平台几乎不可能花如此长的时间去对涂层性能进行测试。因此,建立航空航天发动机环境模拟平台,以测试EBCs的性能也是当前环境障涂层领域的一个研究热点。

对EBCs的发展进行不断探索,研究出目前各种性能都较为优良的稀土硅酸盐环境障涂层,对稀土硅酸盐EBCs的发展做出了展望:①进一步研究稀土硅酸盐微观方面特征,如化学键强度、晶体结构等,根据研究结果对稀土硅酸盐的力学、热学性能做出预测;②开发出更多操作简便、成本低廉的新型工艺,可以是将不同方法结合在一起的工艺,也可以是基于新的物理化学原理开发出的纯新工艺;③建立完善的EBCs性能测试平台和预测模型对涂层的性能做出最准确的表征。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. Mrs Bulletin, 201, 37(10): 891-899.
- [ 2 ] JANG B K, FENG F J, SUZUTA K, et al. Corrosion behavior of volcanic ash and calcium magnesium aluminosilicate on Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environmental barrier coatings[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(4): 326-332.
- [ 3 ] LEE K, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.
- [ 4 ] GUO S, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Improvement of high-temperature strength of hot-pressed sintering silicon nitride with Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition[J]. Scripta Materialia, 2001, 45(7): 867-874.
- [ 5 ] OPILA E J, ROBINSON R C, FOX D S, et al. Additive effects on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oxidation/volatilization in water vapor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1262-1271.
- [ 6 ] LIN H T, FERBER M K. Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbines[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15): 2789-2797.
- [ 7 ] MORE K L, TORTORELLI P, FERBER M K, et al. Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(1): 211-213.
- [ 8 ] YURI I, HISAMATSU T, ETORI Y. Degradation of silicon carbide in combustion gas flow at high temperature and high speed[J]. JSME International Journal, Series A, 2001, 44(4): 520-527.
- [ 9 ] 马帅,李广荣,刘梅军,等. SiC<sub>r</sub>/SiC表面环境障涂层的基体无损去除方法[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 123-132.
- MA S, LI G R, LIU M J, et al. Substrate-lossless removal approach of environmental barrier coatings on SiC<sub>r</sub>/SiC[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 123-132. (in Chinese)
- [ 10 ] KLEMM H. Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15): 2735-2740.
- [ 11 ] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15): 2741-2747.
- [ 12 ] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 1-7.
- [ 13 ] 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, 86(8): 1299-1306.
- [ 14 ] XU Y, HU X, XU F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective[J]. Ceramics International, 2017, 43(8): 5847-5855.
- [ 15 ] LEE K N, ELDRIDGE J I, ROBINSON R C. Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(12): 3483-3488.
- [ 16 ] 庄铭翔,都业源,袁建辉,等. 等离子体喷涂环境障涂层高温失效研究进展[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 33-49.
- ZHUANG M X, DU Y Y, YUAN J H, et al. Research progress of high temperature failure of plasma sprayed environmental barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(3): 33-49. (in Chinese)
- [ 17 ] CHEN H, GAO Y, LIU Y, et al. Hydrothermal synthesis of ytterbium silicate nanoparticles[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(4): 1942-1946.
- [ 18 ] WINTER M R, CLARKE D R. Oxide materials with low thermal conductivity[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(2): 533-540.
- [ 19 ] SUN Z, LI M, ZHOU Y. Recent progress on synthesis, multiscale structure, and properties of Y-Si-O oxides[J]. International Materials Reviews, 2014, 59(7): 357-383.
- [ 20 ] 田志林,王京阳. 稀土硅酸盐陶瓷材料研究进展[J]. 现代

- 技术陶瓷, 2018, 39(5): 3-28.
- TIAN Z L, WANG J Y, DIVISION H. Research progress of rare earth silicate ceramics[J]. *Advanced Ceramics*, 2018, 39(5): 3-28. (in Chinese)
- [21] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*, 1999, 122(4): 632-636.
- [22] HE M Y, HUTCHINSON J W, EVANS A G. Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed thermal barrier system upon thermal cycling [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 345(1-2): 172-178.
- [23] EVANS A G, HUTCHINSON J W. The mechanics of coating delamination in thermal gradients [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(18): 7905-7916.
- [24] AMBRICO J M, BEGLEY M R, JORDAN E H. Stress and shape evolution of irregularities in oxide films on elastic-plastic substrates due to thermal cycling and film growth [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(9): 1577-1588.
- [25] FEDERER J I. Alumina base coatings for protection of SiC ceramics[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1990, 12(2): 141-149.
- [26] GIAMPAOLO T. The gas turbine handbook: Principles and practices[M]. Florida: CRC press, 2020.
- [27] KLEMN H. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93: 1501-1522.
- [28] FRITSCH M. Heißgaskorrosion keramischer Werkstoffe in H<sub>2</sub>O-haltigen Rauchgasatmosphären [M]. Fraunhofer-IRB-V-Verlag, 2008.
- [29] RICHARD B T, WADLEY H N. Plasma spray deposition of trilayer environmental barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(12): 3069-3083.
- [30] RICHARDS B T, BEGLEY M R, WADLEY H N, 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.
- [31] ZHONG X, NIU Y, LI H, et al. Microstructure evolution and thermomechanical properties of plasma-sprayed Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coating during thermal aging [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(5): 1896-1906.
- [32] KHAN Z S, ZOU S B, CHEN X, et al. Thermal cycling behavior and hot corrosion performance of the plasma sprayed Er<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coatings deposited on Cf/SiC composites[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, 3(1): 123-129.
- [33] UENO S, JAYASEELAN D D, OHJI T, et al. Water vapor corrosion behavior of lutetium silicates at high temperature[J]. *Ceramics International*, 2006, 32(4): 451-455.
- [34] NASIRI N A, PATRA N, AYASEELAN D D, et al. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coatings application[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7393-7400.
- [35] JIANG F, CHENG L, WANG Y. Hot corrosion of RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> with different cation substitution under calcium-magnesium-maluminosilicate attack [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 9019-9023.
- [36] KHAN Z S, HINOKI T, KOHYAMA A, et al. Microstructure of environmental barrier mullite and erbium silicate coatings on SiC-fiber bonded composites[J]. *Key Engineering Materials*, 2005: 471-476.
- [37] RICHARDS B T, SEHR S, FRANQUEVILLE F D, et al. Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure [J]. *Acta Materialia*, 2016, 103(103): 448-460.
- [38] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H, et al. Thermal barrier coatings for gasturbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296(5566): 280-284.
- [39] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 大气等离子喷涂环境障涂层铝表面改性[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(12): 42-48, 57. ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Al-modified environmental barrier coating prepared by atmospheric plasma spray[J]. *Materials China*, 2018, 37(12): 42-48, 57. (in Chinese)
- [40] RAMACHANDRA C, LEE K N, TEWARI S N, et al. Spectroscopic nondestructive evaluation of environmental barrier coating failure on silicon-based ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(6): 1117-1121.
- [41] GUO H B, PENG L Q, GONG S K, et al. Progress in EB-P-VD thermal barrier coatings [J]. *Thermal Spray Technology*, 2009(2): 8.
- [42] FEUERSTEIN A, KNAPP J, TAYLOR T, et al. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EB-P-VD: A Review [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(2): 199-213.
- [43] WANG S X, WANG R J, WU T J, et al. The study of solution precursor plasma spray deposited novel microstructure thermal barrier coatings[J]. *Thermal Spray Technology*, 2010, 2(3): 54-59.
- [44] CZECH N, FIETZEK H, JUEZ-LORENZO M, et al. Studies of the bond-coat oxidation and phase structure of TBCs[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 113(1-2): 157-164.
- [45] 张啸, 刘敏, 张小锋, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积高温防护涂层研究进展[J]. *中国表面工程*, 2018, 31(5): 39-53. ZHANG X, LIU M, ZHANG X F, et al. Research progress of high temperature protective coatings by plasma spray-physical vapor deposition[J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(5): 39-53. (in Chinese)
- [46] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Preparation of Si/Mullite/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environment barrier coating (EBC) by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(3): 325-330.
- [47] 贺世美, 熊翔, 何利民. 新型 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层 1400°C 高温氧化行为[J]. *材料工程*, 2015(4): 37-41. HE S M, XIONG X, HE L M, High temperature oxidation behavior of new Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environmental barrier coatings at 1400°C [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015(4): 37-41.

- (in Chinese)
- [48] LEE K N, MILLER R A. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86: 142-148.
- [49] 贺世美, 牟仁德, 许振华, 等. Si/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层 1 300℃ 抗水蒸气性能研究[J]. *材料工程*, 2011(7): 34-38.
- HE S M, MOU R D, XU Z H, et al. Study of water vapor corrosion at 1 300℃ of Si/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environmental barrier coatings [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011 (7): 34-38. (in Chinese)
- [50] 范金娟, 常振东, 陶春虎. 环境障涂层失效机理研究进展 [J]. *失效分析与预防*, 2017, 12(6): 386-391.
- FAN J J, CHANG Z D, TAO C H. Research progress of failure analysis of EBCs[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2017, 12 (6): 386-391. (in Chinese)
- [51] ZHONG X, NIU Y, HUANG L, et al. Microstructure and thermal properties of atmospheric plasma-sprayed Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(1-2): 203-210.
- [52] WAS G S. *Fundamentals of radiation materials science* [M]. New York: Springer, 2007.
- [53] UENO S, OHJI T, LIN H T. Recession behavior of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase under high speed steam jet at high temperatures [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(1): 178-182.
- [54] RICHARDS B T, YOUNG K A, FRANQUEVILLE F D, et al. Response of ytterbium disilicate-silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor [J]. *Acta Mater*, 2016, 106: 1-14.
- [55] XIAO J, LIU Q M, LI J C, et al. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of plasma-sprayed Si/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environmental barrier coatings [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2019, 32(8): 1994-1999.
- [56] 范金娟, 常振东, 陶春虎, 等. Si/莫来石/Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层的高温氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1553-1559.
- FAN J J, CHANG Z D, TAO C H, et al. High temperature oxidation behavior of Si/mullite/Er<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environmental barrier coatings[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25 (6): 1553-1559. (in Chinese)
- [57] 潘金生, 仝健民, 田民波. *材料科学基础* [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- PAN J S, TONG J M, TIAN M B. *Fundamentals of materials science* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [58] HE L M, SU Y F, LEE W Y, et al. Effects of preoxidation on the nucleation and growth behavior of chemically vapor-deposited α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on a single-crystal Ni-based superalloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(3): 1113-1124.
- 
- 作者简介: 王佳宁, 女, 1996 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为材料表面工程。  
E-mail:w155qiqjn@126.com
- 王超会(通信作者), 男, 1980 年出生, 博士, 教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为材料表面工程。  
E-mail:wch800209@126.com