



Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层的高温氧化行为

范金娟^{1,2}, 常振东², 陶春虎², 王富耻¹

- (1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081;
2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用化学气相沉积与等离子喷涂相结合的方法在 SiC/SiC 复合材料基体上制备了 Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层。采用扫描电镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)与 X 射线衍射仪(XRD)分析其结构变化, 通过氧化试验研究涂层在 1350 °C 与 1500 °C 下的高温氧化行为。结果表明: Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层可在 1350 °C 长时间使用, 在 1500 °C 短时间使用。涂层在不同高温下的氧化失效机理不同。1350 °C 时, 涂层氧化失效主要是由于涂层材料与基体材料热膨胀不匹配使涂层中产生了垂直于表面的裂纹, 裂纹成为元素扩散通道, 加速环境中 O 元素扩散至粘结层与基体并将其氧化, 降低了涂层与基体之间的粘结强度, 从而导致涂层脱落。1500 °C 时, 涂层氧化失效主要是元素快速扩散、反应生成大量的气泡状玻璃态物质所致。

关键词: Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层; 高温氧化; 失效行为

中图分类号: T32

文献标志码: A

High temperature oxidation behavior of Si/mullite/ Er_2SiO_5 environmental barrier coatings

FAN Jin-juan^{1,2}, CHANG Zhen-dong², TAO Chun-hu², WANG Fu-chi¹

- (1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Si/mullite/ Er_2SiO_5 environmental barrier coatings (EBCs) were manufactured by chemical vapor deposition and plasma spraying on the SiC/SiC composites. The oxidation tests at 1350 °C and 1500 °C were carried out to study the high temperature oxidation behavior the coatings and the structure changes were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that Si/mullite/ Er_2SiO_5 EBCs can serve at 1350 °C for a long time but at 1500 °C only for a short time. The oxidation failure mechanisms vary with temperature. The failure cause of the Si/mullite/ Er_2SiO_5 EBCs at 1350 °C is that the thermal expansion coefficient of EBCs cannot match well with that of the substrate, resulting in the formation of cracks in EBCs. The atoms of O diffuse through the cracks to the interface between the bond coat and substrate. As a result, the bond strength decreases due to the oxidation of the bond coat and substrate, resulting in falling off of the EBCs. The oxidation failure cause at 1500 °C is that elements diffuse fast and react with each other, resulting in the formation of a lot of glassy phase.

Key words: Si/mullite/ Er_2SiO_5 environmental barrier coatings; high temperature oxidation; failure behavior

要实现航空发动机在高推重比和高效能上的重大突破, 就必须提高发动机涡轮前温度, 高推重比航空发动机高压涡轮热端部件的表面温度将达到 1400 °C

以上^[1]。目前, 传统的高温合金材料已很难满足上述要求。而连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料具有低密度、优异的高温力学性能及抗氧化性能, 正逐步替

代高温合金,应用于高推重比航空发动机热端部件,如燃烧室等^[1-3]。SiC/SiC 复合材料在干燥氧气环境中,表面形成一层致密的 SiO₂ 膜,具有较好的抗氧化性能。但在燃气环境中, SiO₂ 会与水蒸汽发生反应生成具有挥发性的 Si(OH)₄(g),从而造成材料损失,降低 SiC/SiC 复合材料的性能^[4-6]。环境障涂层(Environmental barrier coatings, EBCs)可大大降低水蒸汽对 SiC/SiC 复合材料的腐蚀,有效地解决 SiC/SiC 在燃气环境中性能急剧下降的难题^[7-9]。

目前,环境障涂层共发展了三代。第一代 EBCs 由莫来石中间层和 ZrO₂ 顶层组成。第二代 EBCs 由莫来石+BSAS 中间层和 BSAS 顶层组成。前两代由于耐久性与使用温度偏低等问题,不能充分发挥陶瓷基复合材料的潜力^[10-12]。稀土硅酸盐材料具有较高的相结构稳定性,与中间层的化学相容性较好,满足 EBC 涂层的选材要求,成为第三代 EBCs 材料研究热点。LEE 等^[13]研究了稀土硅酸盐在 H₂O-O₂ 环境下的挥发性,发现 Yb₂SiO₅ 和 Er₂SiO₅ 的质量损失较小,较为稳定。ZUHAIR 等^[14]研究了 Yb 和 Er 粉末的合成与表征方法,并采用等离子喷涂方法在 C/C-SiC 复合材料表面制备了 Yb₂SiO₅ 涂层,并研究了涂层的耐久性。对于以稀土硅酸盐为面层的第三代 EBCs,涂层耐久性及其演变行为相关的报道还较少。ZOU 等^[6]采用等离子喷涂方法在 C/SiC 表面制备了 Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ 环境障涂层,并采用动态热循环试验研究了涂层的抗氧化能力与失效机制,研究表明 Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ 的失效主要是由于 Yb₂SiO₅ 层与 LaMgAl₁₁O₁₉ 层之间发生了扩散。本文作者选用 Er₂SiO₅ 作为面层材料,采用化学气相沉积和等离子喷涂相结合的方法在 SiC/SiC 复合材料表面制备 Si/莫来石/Er₂SiO₅EBCs 涂层,并在 1350 °C、1500 °C 下进行氧化试验,研究涂层在高温环境下的氧化行为及结构演变。

1 实验

1.1 试样制备

实验采用的基体 SiC/SiC 复合材料由国防科技大

学提供,试样尺寸为 15 mm×10 mm×5 mm。莫来石中间层和 Er₂SiO₅ 顶层均采用等离子喷涂方法制备,具体的喷涂参数见表 1,莫来石中间层和 Er₂SiO₅ 顶层的厚度均约为 150 μm。Si 粘结层采用化学气相沉积方法制备,喷涂温度为 1050 °C,气压为 3×10⁴ Pa, SiCl₄ 流量为 2.5×10⁻⁵ m³/s,制备的粘结层厚度约为 10 μm。

1.2 实验方法

参考标准 HB 5258—2000(钢及高温合金抗氧化测定试验方法),采用高温氧化炉进行 1350 °C 和 1500 °C 氧化实验,试样放置在氧化锆瓷舟中,涂层表面局部脱落时认为其发生了失效,氧化实验终止。氧化实验进行不同时间后将试样取出,观察涂层宏观形貌的变化,并采用 SEM(FEI-QUANTA 600)、XRD(Bucker D8 Advance)、EDS(IN-CAX SIGHT6264)对涂层进行微观形貌、相组成及成分分析,研究涂层在 1350 °C 和 1500 °C 氧化实验后的结构和成分变化。

2 结果与讨论

2.1 涂层宏观特征变化

图 1 所示为 Si/莫来石/Er₂SiO₅EBCs 氧化不同时间的宏观特征。从图 1 可以看出, Si/莫来石/Er₂SiO₅EBCs 氧化至 250 h 时,宏观未见明显的变化;氧化实验至 350 h 时,涂层表面出现小裂纹;氧化至 400 h 时,涂层边缘脱落,此时涂层发生失效。

2.2 涂层微观结构与成分变化

2.2.1 1350 °C 氧化

图 2 所示为 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 环境障涂层沉积态及经 1350 °C 氧化不同时间后表面的微观形貌。从图 2(a)中可以看出,刚沉积的涂层表面较粗糙,可见较多的气孔,涂层可分为部分熔融区域和完全熔融区域,为典型的等离子喷涂表面特征^[14]。涂层经过 150 h 氧化后,表面出现微裂纹(见图 2(b));氧化实验达 250 h 时,微裂纹变宽、变长,微裂纹数量增加,在涂层表面出现了大量的黑色相(见图 2(c))。实验进行到 400 h

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of plasma spray

Material	Current/A	Main gas/(m ³ ·s ⁻¹)	Assistant gas/(m ³ ·s ⁻¹)	Carry gas/(m ³ ·s ⁻¹)	Powder feed/(m ³ ·s ⁻¹)
Mullite	0.85	5.9×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁵	2.7×10 ⁻⁵
Er ₂ SiO ₅	0.85	5.5×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵

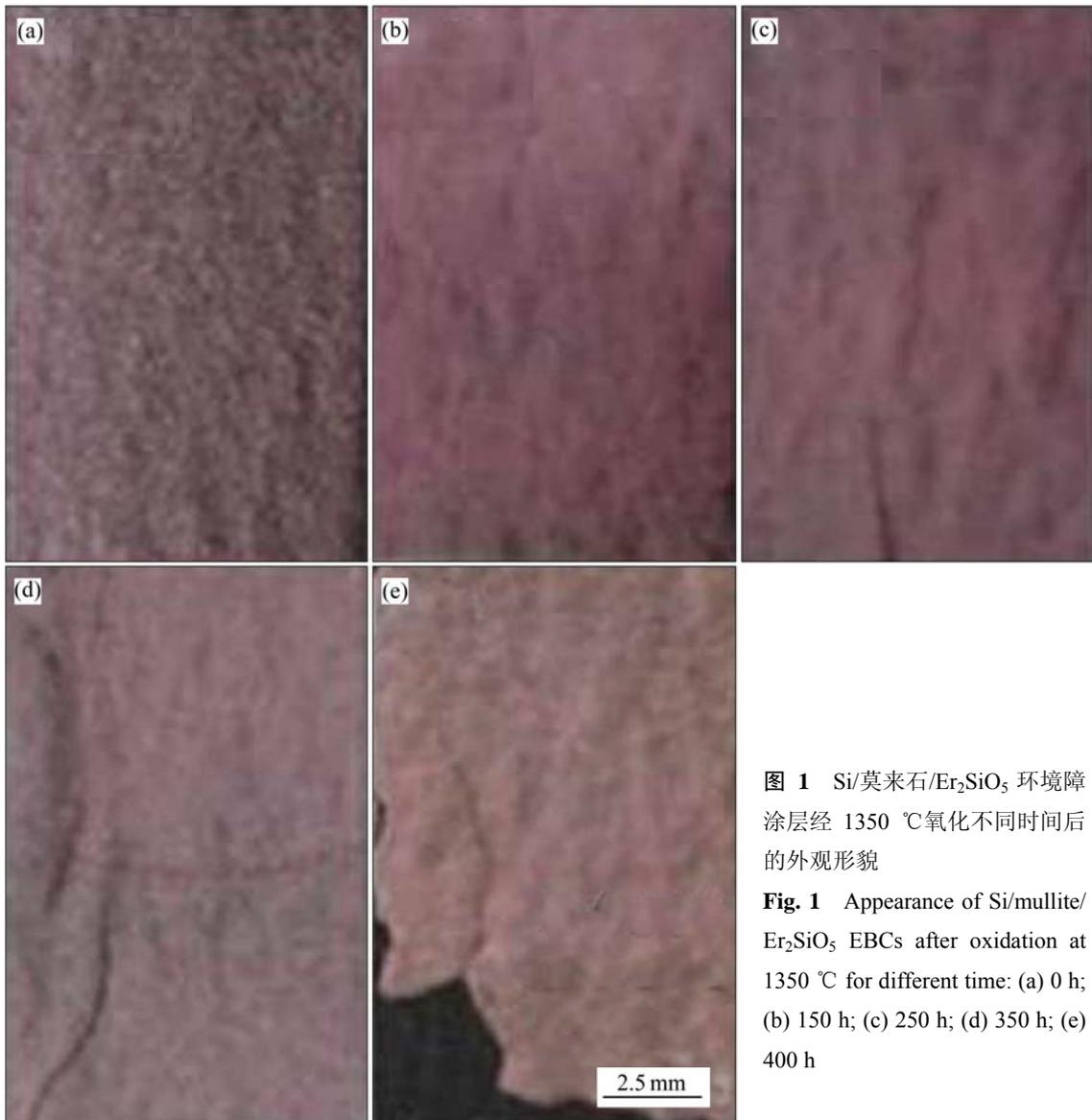


图 1 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 环境障涂层经 1350 °C 氧化不同时间后的外观形貌

Fig. 1 Appearance of Si/mullite/Er₂SiO₅ EBCs after oxidation at 1350 °C for different time: (a) 0 h; (b) 150 h; (c) 250 h; (d) 350 h; (e) 400 h

时, 涂层表面的黑色相数量增加, 黑色相的特征无明显变化(见图 2(d))。对黑色相进行 EDS 分析, 结果显示所含元素及含量为 O: 44.05%、Si: 36.04%、Er: 14.79%、Al: 2.65%(质量分数)。可见, Si 粘结层与莫来石层的元素已经扩散至涂层表面。

为确定表面黑色相结构, 对原始 Er₂SiO₅ 粉末、Si/莫来石/Er₂SiO₅ EBCs 沉积态及 1350 °C 氧化不同时间后涂层表面进行 XRD 分析, 其结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 沉积态 Er₂SiO₅ 层与 Er₂SiO₅ 粉末主要为 Er₂SiO₅ 相, 未见其他的物质, 说明等离子喷涂中 Er₂SiO₅ 粉末显示了很好的相稳定性。结合前面黑色相 EDS 分析结果可以确定, 氧化实验进行 250 h 后, 涂层表面出现 Er₄Al₂O₉、Er₂Si₂O₇ 和 SiO₂ 新相, 且至涂层失效, 再无新相产生。可见, 涂层随着氧化时间的延长, Al 元素与 Si 元素扩散到表面, 与表面

的 Er₂SiO₅ 发生反应, 生成新相, 其反应式可能为

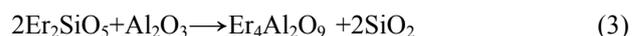


图 4 所示为 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 环境障涂层氧化实验进行 150 h 和 250 h 后的截面形貌。由图 4 可看出, 氧化 150 h 后, 涂层内出现垂直于表面的微裂纹, 裂纹起始于涂层表面, 向内部扩展, 此时裂纹仅扩展至 Er₂SiO₅ 层与莫来石层界面。当氧化实验时间达到 250 h 时, 裂纹已经进入 Si 粘结层和基体, 但涂层与基体的粘接较好, 涂层未发生脱落。

图 5 所示为氧化实验至 250h 时涂层截面从

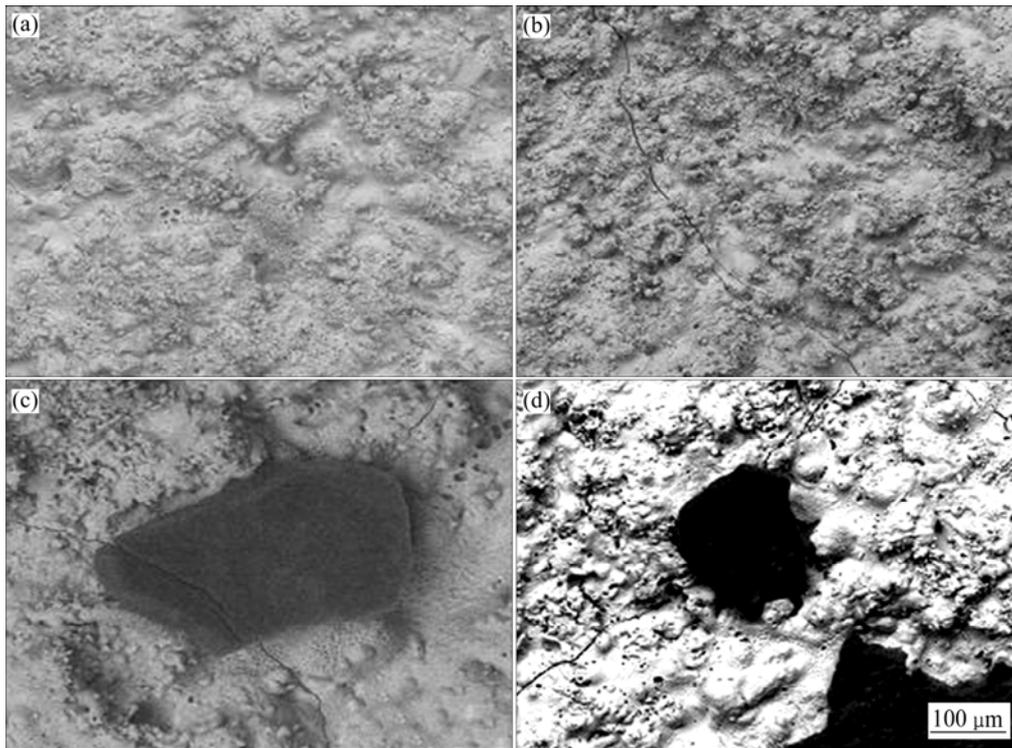


图 2 Si/莫来石/Er₂SiO₅ EBCs 经 1350 °C 氧化不同时间后涂层表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Si/mullite/Er₂SiO₅ EBCs after oxidation at 1350 °C for different time: (a) As-sprayed; (b) 150 h; (c) 250 h; (d) 400 h

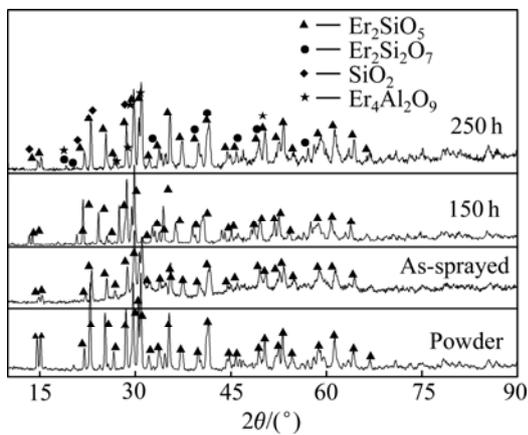


图 3 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 原始粉末、沉积态与 1350 °C 氧化不同时间后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Si/mullite/Er₂SiO₅ surface for powder, as-sprayed and oxidation at 1350 °C for different time

Er₂SiO₅ 层到基体的 O 元素 EDS 线扫描结果。从图 5 中可以看出，在不含 O 元素的粘结层与基体中均出现了 O 元素，说明 O 元素已经扩散至粘结层与基体。此时，EDS 的点分析结果表明，采用化学气相沉积方法制备本无 O 元素的 Si 粘结层的 O 含量已达 46.75%(质量分数)(见表 2)。扩散进入的 O 元素将粘结层和基体氧化，将会降低涂层的粘结强度。从表 2 中还可以看

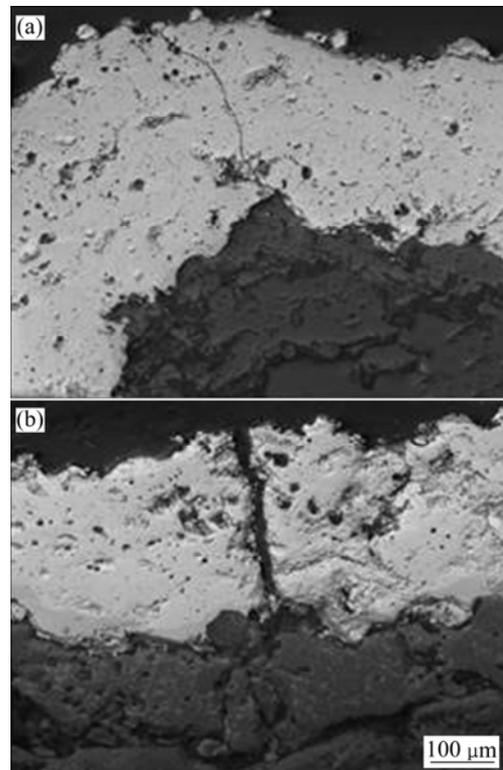


图 4 Si/莫来石/Er₂SiO₅ EBCs 1350 °C 氧化不同时间后的截面形貌

Fig. 4 Section morphologies of Si/mullite/Er₂SiO₅ after oxidation at 1350 °C for different time: (a) 150 h; (b) 250 h

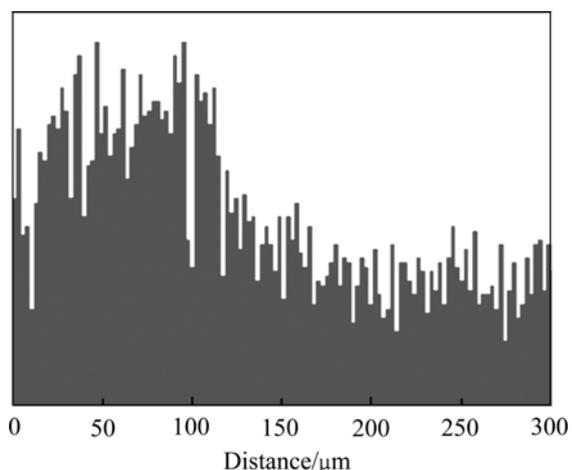


图 5 Si/莫来石/Er₂SiO₅ EBCs 氧化 250 h 后涂层截面 O 元素 EDS 谱

Fig. 5 EDS spectrum of O for Si/mullite/Er₂SiO₅ EBCs after oxidation for 250 h

表 2 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 涂层氧化 250 h 后 Si 粘结层的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of Si/mullite/Er₂SiO₅ of bonding coat Si after oxidation for 250 h (mass fraction, %)

Si	O	Al	Er
46.19	46.75	4.10	2.96

出, Er₂SiO₅ 层与莫来石层中的 Al 元素与 Er 元素向 Si 粘结层发生了扩散。

2.2.2 1500 °C 氧化

图 6 所示为 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 环境障涂层在 1500 °C 氧化不同时间后的微观形貌。由图 6 可看出, 氧化实验进行 2 h 后, 涂层变得平坦, 涂层表面出现微裂纹(见图 6(a)), 在基体与涂层界面可见大量的玻璃态泡状物质(见图 6(b)), 可能是 Si 粘结层熔融所致, 因为 Si 的熔点为 1412 °C。涂层表面大部分区域变成

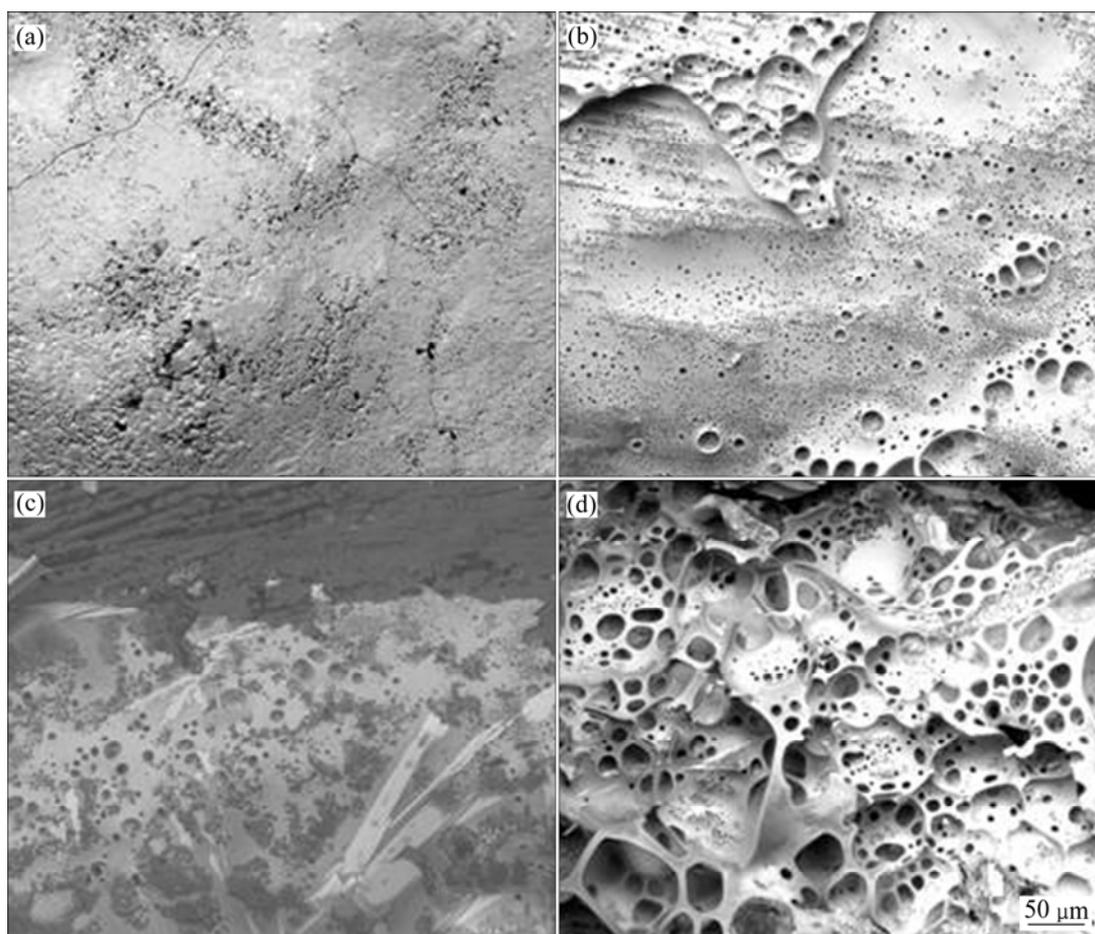


图 6 Si/莫来石/Er₂SiO₅ 涂层经 1500 °C 氧化不同时间后的氧化特征

Fig. 6 Oxidation characteristics of Si/mullite/Er₂SiO₅ EBCs oxidated at 1500 °C for different time: (a) Surface, 2 h; (b) Interface between coat and substrate and inner coat, 2 h; (c) Surface, 5 h; (d) Interface between coat and substrate and inner coat, 5 h

熔融后凝固状态(见图 6(c)), 涂层变薄, 涂层材料明显变少, 局部区域露出里面的基体, 涂层材料发生流动, 呈现熔融后重新凝固的不规则形貌。除了涂层与基体界面, 涂层内部可见大量的气泡与孔洞状特征(见图 6(d)), 且气泡及孔洞尺寸明显变大。

图 7 所示为 Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层在 1500 °C 氧化 5 h 后表面 XRD 谱。从图 7 中可以看出, 涂层氧化 5 h 后, 生成 $\text{Er}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 新相。结合微观形貌可以确定, 玻璃态物质应为 $\text{Er}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{24}$ 、 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的混合物。涂层经 1500 °C 氧化可能发生了如下反应:

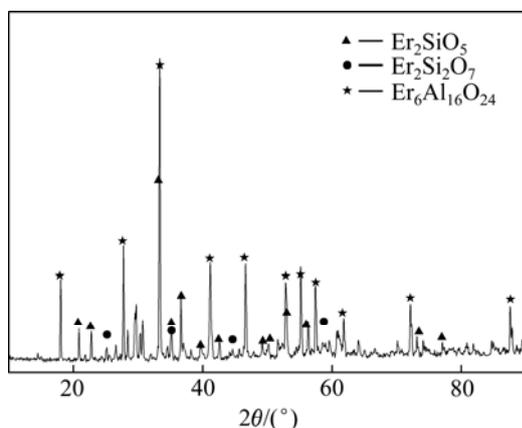
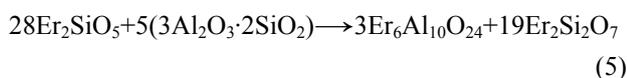


图 7 Si/莫来石/ Er_2SiO_5 涂层在 1500 °C 氧化 5 h 后表面的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Si/mullite/ Er_2SiO_5 after oxidation at 1500 °C for 5 h

2.3 机理分析

Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层在 1350 °C 氧化时, 首先涂层内产生垂直于涂层表面的微裂纹。垂直微裂纹成为 O 元素从环境向基体和粘结层扩散通道, 将加速基体和粘结层的氧化^[15]。虽然涂层氧化至 250 h 时, 裂纹已经扩展至基体, 但涂层仍未发生脱落, 可以看出, 纵向裂纹的产生不会导致涂层直接发生失效, 这主要是由于涂层与基体之间的粘结较好。随着氧化时间的增加, 扩散至粘结层与基体的 O 元素增加, 粘结层与基体逐渐被氧化, 使得涂层与基体的粘结强度降低, 氧化时间达到 400 h 时, 涂层从基体脱落。能谱分析结果可以进一步证明 O 元素从外部环境穿过涂层扩散到了粘结层和基体。

涂层内垂直于表面裂纹的产生与涂层的热应力有

关, 涂层的热应力主要来源于 3 部分: 一部分是各层间热膨胀不匹配、热胀冷缩而导致的内应力; 另一部分是涂层在高温氧化过程发生烧结而产生的内应力; 第三部分是相变引起体积变化而产生的内应力^[15-16]。从前面的微观结构分析结果可以看出, 在涂层氧化前期(氧化实验 150h 之前), 未观察到新相生成, 涂层未出现明显烧结, 但涂层表面出现了微裂纹, 说明这一阶段涂层的开裂与相变应力和烧结应力无关, 主要是由涂层材料和基体材料的热膨胀不匹配引起的。随着氧化时间的延长, 涂层发生了相变, 生成 $\text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 SiO_2 等新相, 相变通常伴随着体积变化, 这就进一步增加了涂层的内应力, 从而加速了涂层内裂纹的萌生与扩展。

综上所述, 1350 °C 氧化条件下涂层脱落失效主要是由于基体、粘结层被通过涂层扩散进入的 O 元素氧化, 使得界面粘接强度降低。涂层的热膨胀不匹配产生的纵向裂纹成为 O 元素扩散通道, 加速了基体与粘结层的氧化。氧化后期的相变应力促进了裂纹的萌生与扩展。

Si/莫来石/ Er_2SiO_5 环境障涂层在 1500 °C 氧化 2 h 时, 在涂层与基体界面生成了大量的气泡状玻璃态物质, 当氧化进行 5 h 后, 涂层与基体界面、涂层内部产生大量的气泡状物质, 即玻璃态物质, 主要是涂层中的元素扩散较快、发生快速相变反应所致。1500 °C 氧化时, 元素快速扩散主要是实验温度加速了元素扩散和反应过程, 虽然氧化 2 h 时, 表面出现了少量微裂纹, 但不是涂层元素扩散的主要通道。

3 结论

1) 采用化学气相沉积和等离子喷涂方法在 SiC/SiC 复合材料表面制备的 Si/莫来石/ Er_2SiO_5 EBCs 涂层可以在 1350 °C 温度下长时间使用, 在 1500 °C 温度下短时间使用; 高温氧化实验温度不同, Si/莫来石/ Er_2SiO_5 EBCs 涂层的失效机理不同。

2) 涂层在 1350 °C 时的氧化失效主要是由于基体、粘结层被通过涂层扩散进入的 O 原子氧化, 使得界面粘接强度降低导致的, 涂层材料与基体材料热膨胀不匹配导致的纵向裂纹成为 O 原子扩散通道, 加速了 O 扩散, 长时间氧化产生的相变应力对纵向裂纹的产生起了促进作用。

3) 涂层在 1500 °C 时的氧化失效主要是元素快速扩散、反应生成大量的气泡状玻璃态物质所致, 较快

的元素扩散速率主要与其所受的高温有关。

REFERENCES

- [1] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Surf Coat Technol, 2000, 133/134: 1-7.
- [2] LEE K N, MILLER R A. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics[J]. Surf Coat Technol, 1996, 86: 142-148.
- [3] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 何利民, 黄光宏, 周新贵, 张长瑞. BSAS 环境障涂层抗水蒸气及其失效机理[J]. 失效分析与预防, 2011(1): 44-49.
HE Shi-mei, MU Ren-de, LU Feng, HE Li-min, HUANG Guang-hong, ZHOU Xin-gui, ZHANG Chang-rui. Vapor resistance and failure mechanism of BSAS environmental barrier coatings[J]. Failure Analysis and Prevention, 2011(1): 44-49.
- [4] WU Jiang, LIN Hong, LI Jian-bao, LI Jun-feng. Corrosion behavior of AlNbO₄/Mullite composite as environmental barrier coating in water vapor environment[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(4): 445-448.
- [5] SIVAKUMAR R, TEWARI S N, LEE K N, BHATT R T, FOX S D. Slurry based multilayer environmental barrier coatings for silicon carbide and silicon nitride ceramics. II. Oxidation resistance[J]. Surf Coat Technol, 2010, 205: 266-270.
- [6] ZOU B L, KHAN Z S. A new double layer oxidation resistant coating based on Er₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ deposited on C/SiC composites by atmospheric plasma spraying[J]. Surf Coat Technol, 2013, 219: 101-108.
- [7] JACOBSON N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(1): 3-28.
- [8] OHJI T. Environmental barrier coating on silicon nitride: challenges and critical issues[C]// Proceedings of the 28th International Conference & Exposition on Advanced Ceramic & Composites. OH: ASME, 2004: 1001-1005.
- [9] LEE K N, MILLER R A. Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200-1400 °C[J]. J Am Ceram Soc 1996, 79(3): 620-626.
- [10] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. Environmental durability of mullite/SiC and mullite/YSZ coating/SiC Systems[C]// Ceramic Engineering and Science Proceedings. Westerville: The American Ceramic Society, 1995: 1037-1044.
- [11] MORE K L, TORTORELLI P F, WALKER. Evaluating environmental barrier coatings on ceramic matrix composites after engine and laboratory exposures[C]// Proceedings of ASME Turbo Expo. Amsterdam: ASME, 2002: 3-6.
- [12] 贺世美, 牟仁德, 许振华, 何利民, 黄光宏. Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ 环境障涂层 1300 °C 抗水蒸气性能研究[J]. 材料工程, 2011(7): 34-38.
HE Shi-mei, MU Ren-de, XU Zhen-hua, HE Li-min, HUANG Guang-hong. Study of water vapor corrosion at 1300°C of Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(7): 34-38.
- [13] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Trans ASME, 2000, 122: 632-636.
- [14] ZUHAIR S K, ZOU B L, HUANG Wen-zhi. Synthesis and characterization of Yb and Er based monosilicate powders and durability of plasma sprayed Yb₂SiO₅ coatings on C/C-SiC composites[J]. Materials Science and Engineering B, 2012, 117: 184-199.
- [15] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25: 1705-1715.
- [16] 周克崧, 梁兴华, 刘敏, 邓畅光. 低压等离子喷涂 NiCoCrAlYTa 涂层的氧化动力学[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 490-496.
ZHOU Ke-song, LIANG Xing-hua, LIU Min, DENG Chang-guang. Oxidation kinetics of NiCoCrAlYTa coating by low pressure plasma spraying[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 490-496.

(编辑 李艳红)