

十周年专栏

# 大气等离子喷涂环境障涂层镀 Al 表面改性

张小锋<sup>1</sup>, 周克崧<sup>1</sup>, 刘 敏<sup>1</sup>, 李 洪<sup>1</sup>, 阳海棠<sup>2</sup>, 牛少鹏<sup>1</sup>,  
邓春明<sup>1</sup>, 邓畅光<sup>1</sup>

(1. 广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室及广东省现代

表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650)

(2. 中南大学航空航天学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 陶瓷基复合材料(CMC)由于具有较低的密度(高温合金的 1/3~1/4)、较高的服役温度(比高温合金高 200~240 ℃)以及良好的结构强度(高温合金的 2 倍), 已成为未来大推重比航空发动机热端部件的首选材料。发动机服役过程中, 热端部件完全暴露于空气气氛中, 服役环境恶劣, 以 SiC/SiC 为代表的 CMC 部件直接面临着腐蚀、烧蚀、冲刷等问题, 因此急需开展一类高性能 CMC 热防护涂层即环境障涂层(EBCs)的研究。通过大气等离子喷涂在 SiC/SiC CMC 基体表面制备硅/莫来石/硅酸锆( $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ )三层结构 EBCs。为提高 EBCs 服役性能, 对涂层样品进行镀 Al 表面改性即采用磁控溅射技术在涂层表面镀 Al 全包覆, 然后对其进行真空热处理。在高温低真空下, 涂层表面 Al 膜发生熔融并在毛细管力的作用下往多孔涂层内部渗透并与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  发生原位反应, 在涂层表面形成一层致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  层。对喷涂态及镀 Al 表面改性涂层进行典型模拟服役环境性能对比实验, 发现镀 Al 表面改性 EBCs 具有较好的抗高温水氧及耐 CMAS( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )腐蚀性能。另外, 通过实验观察, 原位形成的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  致密层对涂层的热循环性能无明显影响。

**关键词:** 环境障涂层; 大气等离子喷涂; 镀 Al 改性; 水氧腐蚀; CMAS 腐蚀; 热循环

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)12-0978-07

## Al-Modified Environmental Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spray

ZHANG Xiaofeng<sup>1</sup>, ZHOU Kesong<sup>1</sup>, LIU Min<sup>1</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, YANG Haitang<sup>2</sup>,  
NIU Shaopeng<sup>1</sup>, DENG Chunming<sup>1</sup>, DENG Changguang<sup>1</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology & The Key Laboratory of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

(2. School Aeronautics and Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The ceramic matrix composite (CMC) material with low density (1/3~1/4 of superalloy), high operation temperature (200~240 ℃ > superalloy) and good mechanical strength (twice as high as superalloy), has become a preferred material in future for high thrust-weight ratio aero-engine. During the service operation of the engine, the hot end components are completely exposed to the air atmosphere, and the service environment is harsh. The CMC parts represented by SiC/SiC

are directly faced with serious operation conditions such as corrosion, ablation, erosion, etc. Therefore, it is urgent to develop a high performance protective coating for CMC component (i. e., environment barrier coatings, EBCs). In this paper, three-layer-structured EBCs (Si/mullite/ $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ) were prepared by atmospheric plasma spraying on the surface of SiC/SiC CMC substrate. In order to improve the service performance of EBCs, the Al-plated surface of the coating samples was modified by magnetron sputtering on the surface of the coating, and then vacuum heat treated. Under high temperature and low vacuum, the Al film on the surface of the coating melts and penetrates into the porous coating under the action of capillary force and reacts in situ with  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  to form a dense layer of  $\alpha$ -

收稿日期: 2018-07-09

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2017YFB0306100); 广东省科学院项目(2018GDASCX-0402, 2017GDASCX-0202, 2017GDASCX-0111); 广东省科技项目(2017B090916002, 2017A070701027); 广东省自然科学基金项目(2016A030312015, 2017A030310315); 广州科技项目(201605131008557, 201707010385)

第一作者: 张小锋, 男, 1986 年生, 工程师

通讯作者: 周克崧, 男, 1941 年生, 中国工程院院士, 博士生导师, Email: kszhou2004@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.12.04

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of the coating. The typical simulated service environment performance comparison experiments of as-sprayed and Al-modified coatings show that the Al-modified EBCs have good resistance to high temperature water-oxygen and CMAS corrosion resistance. Besides, Al-modification for EBCs did not significantly affect the thermal cycle performance compared with the as-sprayed EBCs.

**Key words:** EBCs; atmospheric plasma spray; Al-modification; water-oxygen corrosion; CMAS corrosion; thermal cycle

1 前言

大推重比(>10)航空发动机是未来航空工业的发展趋势,提高推重比的方法主要包括降低结构重量和提高涡轮进口温度<sup>[1]</sup>。陶瓷基复合材料(~3.3 g/cm<sup>3</sup>)由于密度为高温合金(~9 g/cm<sup>3</sup>)的 1/3~1/4,服役温度(~1400 ℃)比高温合金(~1150 ℃)高~250 ℃,以碳化硅复合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC)为典型代表的陶瓷基复合材料(ceramic matrix composite, CMC)由于具有良好的高温力学性能,成为大推重比航空发动机的首选热端部件材料(包括尾喷管调节片、密封片、内锥体以及涡轮叶片)<sup>[2, 3]</sup>。航空发动机服役环境极为苛刻,包括不间断频繁起飞降落带来的热循环、航空煤油燃烧带来的水氧腐蚀、燃气及外来大粒子带来的冲刷、外来小粒子熔融粘附导致的 CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 腐蚀等<sup>[4, 5]</sup>。以 SiC<sub>f</sub>/SiC 为代表的 CMC 部件如直接使用将威胁航空发动机的安全。此外,这些隐患完全依靠单纯的 CMC 性能优化难以消除,因此急需开展一类高性能 CMC 热防护涂层的研究,即环境障涂层(environmental barrier coatings, EBCs)研究<sup>[6, 7]</sup>。

美国 NASA 和 GE 是较早从事 EBCs 研究的机构,国内西北工业大学、北京航空材料研究院、国防科技大学、北京理工大学等单位也相继开展了 EBCs 研究<sup>[3, 8-10]</sup>,并取得了长足的进步。EBCs 涂层材料经过国内外多年的探索和发展,大致可分为四个阶段<sup>[11-12]</sup>: (1) 第一代,莫来石与氧化钇稳定氧化锆(mullite/YSZ)体系; (2) 第二代,钡锶 Al 硅酸盐(BSAS, Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0≤x≤1)体系; (3) 第三代,稀土硅酸盐体系(rare-earth (RE) silicates, RE: 稀土元素)体系; (4) 第四代,热/环境障涂层体系(T/EBCs)。与此同时,涂层制备工艺也随之发展,主要包括以下几种方法<sup>[9, 10, 13-16]</sup>: 浆料法(SP)、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、聚合物转化陶瓷法(PDC)、大气等离子喷涂法(APS)和电子束-物理气相沉积法(EB-PVD)、等离子喷涂-物理气相沉积法(PS-PVD)等。APS 技术操作简单、效率高、成本低,故已被作为 EBCs 制备技术广泛使用,但它自身存在一些缺点仍需优化,比如喷涂过程中不可避免存在未熔、微熔粉末,这导致 APS 难以获得高致密涂层。另外,喷涂过程中,喷涂粒子快速冷却,使得粒子沉积过程中应力释放产生微裂纹,从而进一步影响着涂层的致密性<sup>[17]</sup>。

在 EBCs 制备过程中 APS 技术优缺点突出,高致密

性是 EBCs 的一个重要指标,它直接影响 CMC 的高温服役寿命,因为涂层中的裂纹会成为水氧、CMAS 腐蚀通道,导致 EBCs 翘曲剥落,从而降低 CMC 高温力学性能。基于现有技术存在的不足,本研究拟在 EBCs 样品表面进行镀 Al 表面改性,通过高温低压条件下 Al 熔融、渗透并与涂层表面发生热化学反应从而提高涂层的致密性,进而提高 EBCs 涂层的综合性能。

2 原材料及实验方法

2.1 涂层制备

采用中国人民解放军 5719 厂提供的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料为基体,采用 APS 技术在基体表面进行喷涂,喷涂参数如表 1 所示。喷涂前依次用煤油、丙酮进行除污清洗(无喷砂粗化),清洗完毕后依次在基体表面制备 Si、莫来石(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>)、Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 多层结构的 EBCs 涂层,其中 Si(图 1a)和莫来石(图 1b)为市售喷涂粉末,Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

表 1 APS 喷涂 Si、莫来石和 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 涂层的参数  
Table 1 APS parameters for Si, mullite and Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coating

Materials	Current/A	Ar/slpm	H <sub>2</sub> /slpm	Spray distance/mm
Si	600	40	3	130
Mullite	630	30	12	130
Yb <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	650	30	12	130

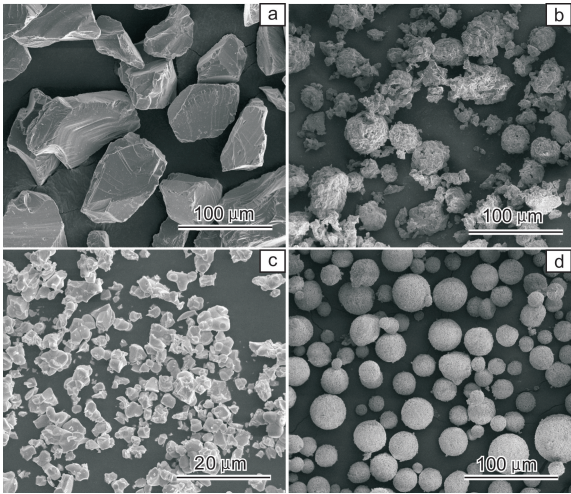


图 1 喷涂粉末 SEM 照片: (a) Si 粉末, (b) 莫来石团聚粉末, (c) Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 合成粉末, (d) Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 团聚粉末

Fig. 1 SEM images of the powder: (a) Si powder, (b) agglomerated mullite powder, (c) Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> original powder, (d) agglomerated Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> powder



喷涂粉末为实验室先采用固相法合成一次颗粒(图 1c), 然后再采用喷雾造粒工艺制备成团聚颗粒(图 1d)。在 EBCs 涂层中, Si 涂层为基体提供高温抗氧化防护,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层为基体提供水氧腐蚀防护, 莫来石为底层与面层之间的过渡层, 缓解两者的热不匹配性。EBCs 制备好后, 采用磁控溅射技术在涂层样品表面制备厚度  $\sim 5 \mu\text{m}$  的 Al 薄膜, 随后对镀 Al 样品进行真空热处理 ( $700^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 800^\circ\text{C}/1 \text{ h} + 980^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ , 压力  $< 10^{-2} \text{ Pa}$ )。

## 2.2 涂层表征

对喷涂态及镀 Al 表面改性涂层样品进行水氧腐蚀测试, 测试条件为:  $1300^\circ\text{C}$  保温, 空气和水蒸气流速分别为 700 和 5 mL/min。对涂层样品进行水淬热循环测试, 测试条件为:  $1300^\circ\text{C}$  保温 10 min、去离子水冷却 5 min, 风筒吹干, 再高温保温, 以上步骤为一次热循环。对涂层样品进行 CMAS 腐蚀实验, CMAS 的具体成分 (5.6% CaO、2.7% MgO、10.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、30.2%  $\text{SiO}_2$  (质量分数), 其余包含 Fe, Na, K, Ti, Cr, Cu, W 等元素的氧化物) 来源于我国 WS-xx 热障涂层表面沉积物的分析。实验步骤如下: 将 CMAS 粉末与酒精调制制成 2 mg/ml 的溶液, 把涂层样品放入溶液中静置 5 s, 拿出烘干, 再放入  $1300^\circ\text{C}$  炉中保温。采用场发射-扫描电子显微镜 (FE-SEM, Nava-Nano-430, FEI) 对涂层样品测试后的结构演变进行观察分析。对喷涂态及镀 Al 表面改性涂层进行 XRD 分析

(D8-Advance, Bruker,  $0.02^\circ/\text{step}$ , Cu-K $\alpha$ ,  $10^\circ \sim 90^\circ$ ), 研究物相变化机制。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 EBCs 涂层制备及镀 Al 表面改性

采用大气等离子喷涂以 Si、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  为原料依次在  $\text{SiC}_r/\text{SiC}$  基体表面制备三层结构 EBCs 涂层, 厚度分别为  $\sim 50 \mu\text{m}$ , 如图 2a 所示, 可以看出涂层陶瓷/陶瓷界面结合紧密, 但涂层内部存在不同尺度的孔隙和裂纹, 为典型的 APS 涂层形貌。采用磁控溅射技术在 EBCs 涂层样品表面进行镀 Al 全覆盖, 镀 Al 涂层样品微观结构如图 2a 所示, 其中 Al 膜厚度为  $\sim 5 \mu\text{m}$ , 图 2b~2d 显示在  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层表面沉积有一层厚度均匀、连续的 Al 膜, Al 膜与涂层界面结合紧密。镀 Al 的 EBCs 样品真空热处理后形貌如图 2e~2h 所示。对比图 2f 和 2b 中断面 Al 元素分布, 可以发现真空热处理后, 涂层表面 Al 膜没有在涂层表面聚集, 相反在  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层内部发现有大量的 Al 元素。由图 2g 和 2h 可以发现在面层  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层中存在大量的 Al 元素, 这是由于 Al 膜在真空处理过程中, 当超过其熔点时, Al 发生熔融, 在毛细管力作用下往多孔的涂层内部渗透, 已知 Al 薄膜在低真空 ( $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Pa}$ ) 下, 其熔点为  $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

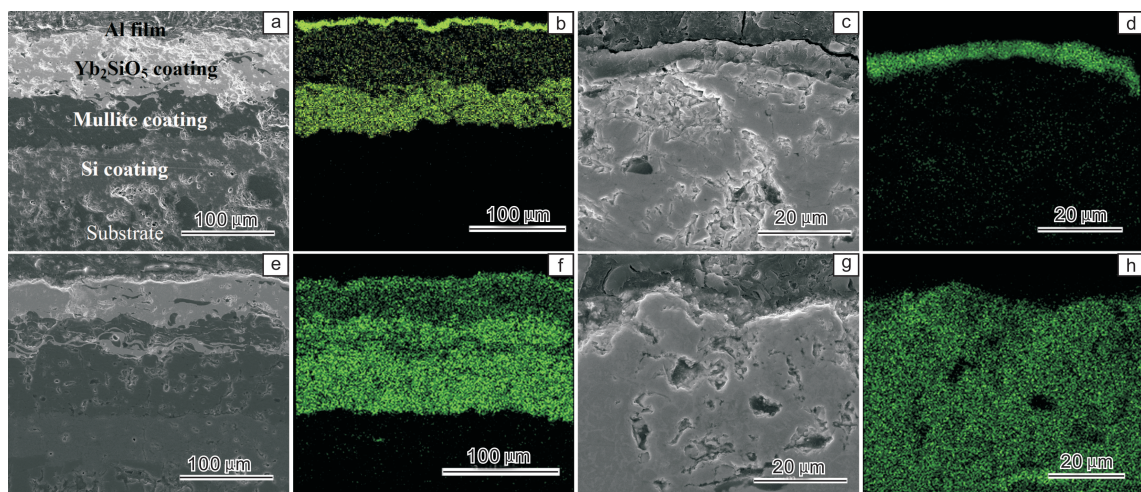


图 2 沉积 Al 膜后 (a~d) 和镀 Al 改性后 (e~h) EBCs 截面 SEM 照片及 Al 元素成分分布: (a) 带 Al 膜的三层结构涂层, (b) 图 2a 中 Al 分布, (c) 图 2a 放大图, (d) 图 2c 中 Al 分布; (e) 改性后三层结构涂层, (f) 图 2e 中 Al 分布, (g) 图 2e 放大图, (h) 图 2g 中 Al 分布  
Fig. 2 Cross-sectional SEM images and Al distribution of the EBCs deposited with Al film (a~d) and modified by Al (e~h): (a) tri-layer EBCs, (b) Al mapping in Fig. 2a, (c) magnified image of Fig. 2a, (d) Al mapping in Fig. 2c; (e) Al-modified tri-layer EBCs, (f) Al mapping in Fig. 2e, (g) magnified image of Fig. 2e, (h) Al mapping in Fig. 2g

本研究中通过在 APS 环境障涂层表面镀 Al, 一方面是利用 Al 的低熔点性, 在真空环境下往多孔涂层内部扩散, 填隙涂层中存在的孔洞和裂纹, 降低涂层的孔隙率,

从而减少 EBCs 涂层高温服役过程中水氧、熔融 CMAS 扩散通道<sup>[18]</sup>; 另一方面是拟建立 Al- $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  系统, 通过使熔融在涂层表面的 Al 和渗透到涂层内部的 Al 与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$

润湿接触，经热力学计算得知，它们在高温低真空条件下可发生原位反应，使与 Al 接触的区域形成致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相<sup>[19]</sup>。通过此镀 Al 表面改性技术，即可在 EBCs 涂层样品表面形成致密层  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。图 3 是 EBCs 涂层表面 XRD 图谱，可以看出喷涂态 EBCs 成分为  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  相。对比发现，镀 Al 表面改性后 EBCs 的衍射峰除了  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  相外，还存在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。已知  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有稳定的物化性能且是优良的阻氧扩散材料，因此可预期提高 EBCs 服役性能。

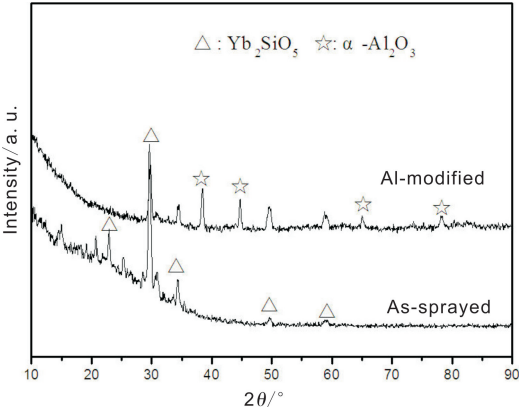


图 3 喷涂态和镀 Al 表面改性环境障涂层表面 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of as-sprayed and Al-modified EBCs

3.2 水氧腐蚀对比

航空发动机服役环境中，空气含有的水蒸气以及航空煤油燃烧产生的水蒸气在高温下会与复合材料中的 SiC 材料和其氧化物  $\text{SiO}_2$  发生热化学反应，导致复合材料性能急剧降低，因此防护涂层的水氧腐蚀性能是一个重

要考核指标<sup>[20]</sup>。对喷涂态和镀 Al 表面改性 EBCs 样品在 1300 ℃ 进行水氧腐蚀实验，涂层结构演变如图 4a~4h 所示。图 4a~4d 为喷涂态 EBCs 水氧腐蚀前后表面形貌变化，图 4a 和 4b 为喷涂态涂层水氧腐蚀前表面形貌，图 4a 中显示涂层表面存在熔融性好的扁平粒子，也存在微熔的圆形粒子或溅射粒子，均为典型的 APS 陶瓷涂层表面<sup>[21]</sup>；图 4b 为图 4a 的表面放大图，可以看出涂层表面存在大量的微裂纹，这是由于  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  陶瓷表面张力大，熔融粒子在铺展过程中急速冷却，应力释放导致的<sup>[17]</sup>。图 4c 和 4d 为水氧腐蚀后涂层表面形貌，对比喷涂态（图 4a）发现，腐蚀后涂层表面裂纹尺度有明显增加，由图 4d 可以发现涂层腐蚀后表面粗糙增加且出现了较深的腐蚀坑。

图 4e~4h 为镀 Al 表面改性涂层水氧腐蚀前后表面形貌演变。图 4e 和 4f 为镀 Al 表面改性涂层腐蚀前表面形貌，对比喷涂态形貌（图 4a 和 4b）发现，表面改性后涂层表面没有明显的微裂纹，这是由于 Al 膜在高温真空热处理过程中，发生熔融并沿着涂层微裂纹往内部发生了渗透，因此涂层表面微裂纹被填隙。此外，在镀 Al 表面改性涂层的表面存在大量的 Al 微纳米晶粒，这些微纳米晶粒是高温低真空下 Al 膜蒸发、凝固导致的<sup>[22]</sup>。图 4g 和 4h 为镀 Al 表面改性涂层腐蚀后形貌，对比腐蚀前涂层表面形貌（图 4e 和 4f），发现微纳米晶粒经过 1300 ℃ 热暴露后晶粒粒径明显变大。对比镀 Al 表面改性涂层腐蚀后形貌（图 4g 和 4h）和喷涂态腐蚀形貌（图 4c 和 4d），发现镀 Al 表面改性涂层水氧腐蚀后无明显裂纹出现以及腐蚀坑形成，显示出较好的抗水氧腐蚀能力。

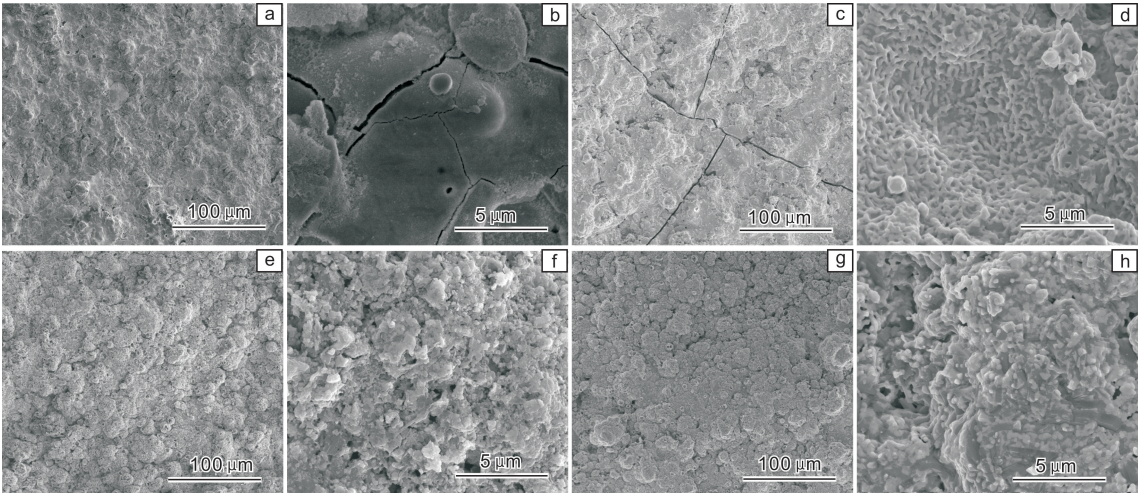


图 4 喷涂态(a~d)及镀 Al 表面改性(e~h)EBCs 1300 ℃ 水氧腐蚀前后 SEM 照片：(a, e) 涂层表面，(b, f) 涂层表面放大照片，(c, g) 水氧腐蚀后表面，(d, h) 水氧腐蚀后表面放大照片

Fig. 4 SEM images of as-sprayed (a~d) and Al-modified (e~h) EBCs before and after water-oxygen corrosion at 1300 ℃ : (a, e) coating surface, (b, f) magnified coating surface, (c, g) coating surface after corrosion, (d, h) magnified coating surface after corrosion



### 3.3 水淬热循环对比

航空发动机服役过程中需经历频繁起降,因此涂层的热循环性能将直接影响热端部件防护涂层的使用寿命<sup>[23]</sup>。本文对喷涂态和镀 Al 表面改性样品在 1300 °C 进行水淬热循环实验,结果如图 5 所示。图 5a 为水淬前样品照片,可以看出喷涂态样品为白色样品,镀 Al 表面改性样品为黑色样品。图 5b 为 50 次水淬循环后样品照片,对比发现喷涂态样品涂层颜色已从白色变成黄色,镀 Al 改性样品涂层颜色从灰黑色转变成灰白色,两种样品均没有明显涂层剥落。喷涂态样品涂层颜色的转变是由于涂层孔隙率较大,在水淬热循环过程中涂层表面存在杂质粘附。另外,水淬实验为 1300 °C 直接浸入室温水溶液中,短时间温度变化导致  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层发生相变<sup>[24]</sup>。镀 Al 表面改性样品颜色为黑色,一方面来源于 Al 与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  发生热化学反应时, O 原子扩散与 Al 结合,导致  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  晶格出现氧空位;另一方面,镀 Al 表面改性涂层样品表面存在大量的微纳米晶粒,这些晶粒对可见光产生了散射。当镀 Al 表面改性样品经过高温热暴露后,其颜色转变为白色,一方面  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  晶格中氧空位在热扩散下发生复位,另一方面微纳 Al 晶粒在高温热暴露时发生了氧化及长大,涂层最终呈现微米尺度  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒颜色。

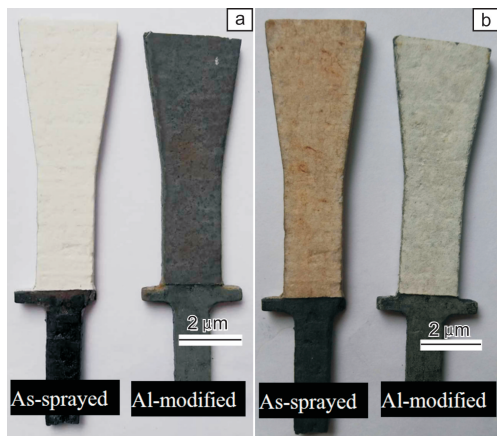


图 5 1300 °C 水淬 50 次热循环前后 EBCs 样品照片: (a) 水淬前, (b) 水淬后

Fig. 5 Photos of EBCs samples before and after 50 water-quenching thermal cycles at 1300 °C: (a) before and (b) after water-quenching

水淬后涂层样品的表面、断面组织形貌如图 6a~6d 所示,其中图 6a 和 6b 分别为喷涂态、镀 Al 表面改性涂层样品的表面形貌,对比水淬前样品表面形貌(图 4a 和 4e),发现经过 50 次水淬热循环后喷涂态样品表面裂纹尺寸显著增加,镀 Al 表面改性涂层样品表面也逐渐萌生了裂纹。图 6c 和 6d 分别为喷涂态、镀 Al 表面改性涂层样品的断面形貌,对比水淬前涂层样品断面形貌(图 2a

和 2e),发现水淬后  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层样品断面出现了贯穿裂纹。喷涂态样品中贯通裂纹已经扩展到莫来石涂层内部,而镀 Al 改性样品,贯通裂纹宽度小于喷涂态,且裂纹仅扩展到  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ /莫来石涂层界面。已知  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  ( $6.8 \times 10^{-6} \sim 7.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和莫来石 ( $6.5 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的膨胀系数存在一定差异,因此在水淬热循环过程中两涂层发生热不匹配。另外,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层作为 EBCs 面层,其上表面在热循环过程中可自由释放应力,但涂层下表面由于受到莫来石涂层的应力作用,其应力大小及方向不同于上表面,因此  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层上表面和下表面的受力不均导致其出现贯穿裂纹<sup>[24]</sup>。对于镀 Al 表面改性涂层样品由于表面存在致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  层 ( $7.0 \times 10^{-6} \sim 7.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ),其与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层膨胀系数相当,在热循环过程中,可抑制  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层上表面的应变,因此其可在一定程度上抑制裂纹扩展速率,进而使镀 Al 表面改性涂层显示出更好的热循环性能。

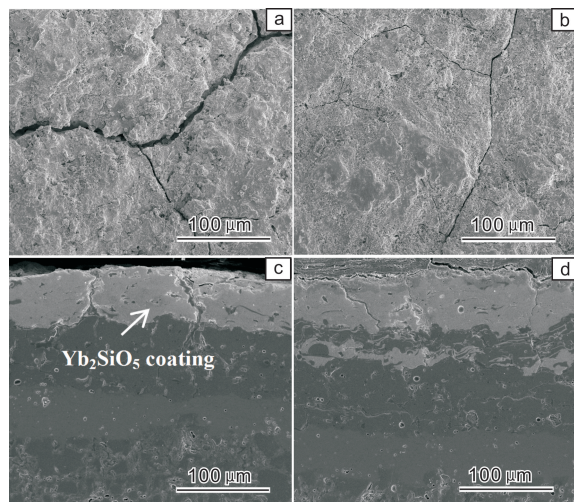


图 6 1300 °C 水淬 50 次热循环后喷涂态和镀 Al 改性 EBCs 表面和断面 SEM 照片: (a, c) 喷涂态 EBCs, (b, d) 镀 Al 改性 EBCs

Fig. 6 Surface and cross-sectional morphology of as-sprayed and Al-modified EBCs after water-quenching 50 thermal cycles at 1300 °C: (a, c) as-sprayed EBCs, (b, d) Al-modified EBCs

### 3.4 CMAS 腐蚀对比

作为环境障涂层失效主要因素之一,CMAS 腐蚀主要来源于灰尘、砂石、飞机跑道磨屑等。航空发动机服役时 CMAS 会随着进气内涵道吸入发动机,经过压气机及燃烧室高温加热后变为熔融体吸附在环境障涂层表面并与涂层发生热化学反应,进而使涂层提前失效<sup>[4, 5]</sup>。

对喷涂态和镀 Al 表面改性涂层样品进行 CMAS 腐蚀实验,腐蚀后涂层断面形貌和成分分析如图 7a~7f 所示。图 7a 为喷涂态 CMAS 腐蚀后的断面形貌,图 7b 为 CMAS 腐蚀物与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层界面放大照片,图中显示两者已发

生相互扩散，这是由于高温下  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  会逐渐溶解于熔融 CMAS 中并发生热化学反应<sup>[25]</sup>。腐蚀产物成份分析(1、2、3 区域)如图 7c 所示，图中显示区域 1 含有 Ca, Mg, Al, Si, Yb, O 元素，这是由于高温下  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  逐渐溶解于熔融 CMAS 中导致的。当 CMAS 达到饱和时其逐渐脱溶出长石相  $\text{Ca}_2\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ <sup>[26]</sup>，如图 7b 中区域 2 长棒状晶粒。此外，随着腐蚀时间的增加，熔融 CMAS 还会在  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层表面继续析出长石相  $\text{Ca}_2\text{YbAl}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ ，如图 7b 中区域 3 所示。图 7d 和 7e 为镀 Al 表面改性后涂层 CMAS 腐蚀后断面形貌，腐蚀产物成份分析如图 7f 所示。通过对比腐蚀后喷涂态涂层断面(图 7a)和镀 Al 表面改性涂层断面(图 7d)，发现镀 Al 表面改性涂层样品腐蚀

相互作用区深度较浅。如图 7e 所示，区域 1 为溶解有  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  的 CMAS 区域，区域 2 为腐蚀产物  $\text{Ca}_2\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  长棒状晶粒，对比发现镀 Al 改性涂层腐蚀产物长棒状晶粒数量比喷涂态涂层少，这是由于镀 Al 表面改性后涂层表面原位生成了一层  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  致密层，其阻碍了 Yb 元素向表层熔融 CMAS 扩散，与此同时致密层也减缓了熔融 CMAS 向涂层内部扩散。另外，由于在镀 Al 表面改性涂层表面存在富  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相，其在 CMAS 与涂层界面并没有析出长石相  $\text{Ca}_2\text{YbAl}(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ ，而是析出了耐腐蚀长石相  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ，如图 7e 区域 3 所示，区别于喷涂态涂层，该相的形成可提高镀 Al 表面改性涂层的耐腐蚀性能<sup>[19]</sup>。

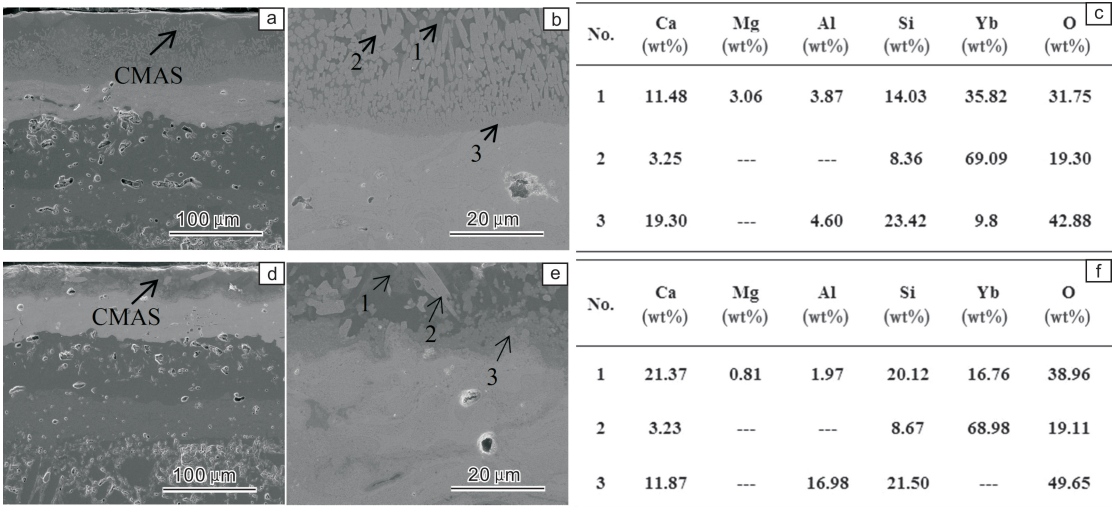


图 7 1300 ℃ CMAS 腐蚀 24 h 后喷涂态和镀 Al 改性涂层断面形貌和成份：(a) 喷涂态涂层，(b) 腐蚀区界面放大图，(c) 图 7b 中不同区域成份；(d) 镀 Al 表面改性涂层，(e) 腐蚀区界面放大图，(f) 图 7e 中不同区域成份

Fig. 7 Cross-sectional morphology and compositions in as-sprayed and Al-modified EBCs after CMAS corrosion for 24 h at 1300 ℃: (a) as-sprayed, (b) magnified corrosion area in Fig. 7a, (c) compositions of different area in Fig. 7b; (d) Al-modified, (e) magnified corrosion area in Fig. 7d, (f) compositions of different area in Fig. 7e

4 结 论

采用大气等离子喷涂技术在  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  复合材料表面制备了三层结构环境障涂层(EBCs)——硅/莫来石/硅酸锆( $\text{Si}/3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ )。为提高 EBCs 服役性能，对其进行镀 Al 表面改性并对比了两者的水氧腐蚀、热循环以及 CMAS 腐蚀性能，探讨了镀 Al 表面改性对 EBCs 性能的影响机制，结论如下：

(1) 在大气等离子喷涂涂层表面进行镀 Al 表面改性，可在涂层表面形成致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  层，这是 Al 膜在真空热处理过程中往涂层内部渗透并与  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  发生原位反应导致的。

(2) 镀 Al 改性涂层样品由于涂层表面形成有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  致密层，显示出比喷涂态涂层样品更好的水氧

腐蚀性能。另外，该致密层并没有明显影响涂层的热循环性能。

(3) 镀 Al 表面改性涂层在 CMAS 腐蚀下，由于表面具有致密  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  层，其可抑制熔融 CMAS 往涂层内部扩散。另外富  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相可促进 CMAS 析出耐腐蚀的长石相，从而提高涂层的耐腐蚀性能。

参考文献 References

[1] Liu Daxiang (刘大响), Cheng Ronghui (程荣辉). *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics* (北京航空航天大学学报) [J], 2002, 28(5): 490496.

[2] Jiao Chunrong (焦春荣), Wang Ling (王 岭), Yang Jinhua (杨金华), et al. *Materials China*(中国材料进展) [J], 2016, 35(6): 466-471.



- [3] Huang Guanghong (黄光宏), Wang Ning (王 宁), He Liming (何利民). *Failure Analysis and Prevention* (失效分析与预防) [J], 2007, 2(1): 59–64.
- [4] Zhu D M, Ahlborg N. *Surface and Coatings Technology* [J], 2013, 237: 79–87.
- [5] Jang B, Feng F, Suzuta K, et al. *Ceramics International* [J], 2017, 43: 1880–1886.
- [6] Lee K, Miller R, Jacobson N. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1995, 78: 705–710.
- [7] Lee K. *Surface and Coatings Technology* [J], 2000, 133: 1–7.
- [8] Jiang F, Cheng L, Wang Y. *Ceramics International* [J], 2017, 43: 9019–9023.
- [9] Fan Jinjuan (范金娟), Chang Zhendong (常振东), Tao Chunhu (陶春虎), et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程) [J], 2014, 10: 90–95.
- [10] He Shimei (贺世美), Mo Rende (牟仁德), Lu Feng (陆 峰), et al. *Failure Analysis and Prevention* (失效分析与预防) [J], 2011, 6 (1): 44–49.
- [11] Lu Minghui (路明辉), Feng Zhihai (冯志海), Zhou Yanchun (周延春). *Journal of Ceramics* (陶瓷学报) [J], 2015, 36 (2): 107–118.
- [12] Bradley T, Stephen S, Foucault F, et al. *Acta Materialia* [J], 2016, 103: 448–460.
- [13] Chen G, Lee K, Tewari S. *Journal of Ceramic Processing Research* [J], 2007, 8: 142–144.
- [14] Lu Y, Ganguli R, Drewien C, et al. *Nature* [J], 1997, 389: 364–368.
- [15] Colombo P, Mera G, Riedel R, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2010, 93: 1805–1837.
- [16] Zhang Xiaofeng (张小锋), Zhou Kesong (周克崧), Liu Min (刘 敏), et al. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报) [J], 2018, 33(3): 325–330.
- [17] Zhang X F, Zhou K S, Xiao X L, et al. *Materials Science Forum* [J], 2015, 816: 219–225.
- [18] Zhang X F, Zhou K S, Xu W. *Ceramics International* [J], 2014, 40: 12703–12708.
- [19] Zhang X F, Zhou K S, Liu M. *Ceramics International* [J], 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.019>
- [20] Richard B, Sehr S, Franqueville F. *Acta Materialia* [J], 2016, 103: 448–460.
- [21] Zhang Xiaofeng (张小锋), Zhou Kesong (周克崧), Song Jinbing (宋进兵), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报) [J], 2015, 43(1): 21–27.
- [22] Zhang X F, Zhou K S, Liu M, et al. *Ceramics International* [J], 2016, 42: 13969–13975.
- [23] Cojocar C, Levesque C, Moreau C, et al. *Surface and Coatings Technology* [J], 2013, 216: 215–223.
- [24] Zhong X, Niu Y, Li H, et al. *Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 349: 636–646.
- [25] Stolzenburg F, Kenesei P, Almer J, et al. *Acta Materialia* [J], 2016, 105: 189–198.
- [26] Stolzenburg F, Johnson M, Lee K, et al. *Surface and Coatings Technology* [J], 2015, 284: 44–50.

(编辑 吴 锐)