

引用格式: 魏晓薇, 董琳, 张小锋, 等. 熔渗铝致密化环境障涂层的抗热循环性能研究[J]. 中国材料进展, 2025, 44(2): 125-133.
WEI X W, DONG L, ZHANG X F, *et al.* Thermal Cycling Resistance of Aluminum-Infiltration-Densified Environmental Barrier Coatings[J]. Materials China, 2025, 44(2): 125-133.

特约专栏

熔渗铝致密化环境障涂层的抗热循环性能研究

魏晓薇¹, 董琳¹, 张小锋², 杨冠军¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 广东省科学院 新材料研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 是碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 (SiC_f/SiC CMCs) 在航空发动机热端部件应用的关键, 但在制备过程中 EBCs 难以避免地产生表面裂纹及孔隙, 成为发动机环境水氧等腐蚀介质的快速扩散通道, 因此, 制备致密的 EBCs 是提高 SiC_f/SiC 复合材料抗腐蚀性能的关键。此外, 为保证高低温循环服役条件下的持久性, EBCs 需具备优异的抗热循环性能。采用熔渗铝封孔的方法获得致密化 EBCs, 研究了涂层在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ~ 室温热循环条件下的结构演变规律, 揭示了致密化处理对涂层抗热循环性能的影响机制。结果表明, 熔渗铝封孔法消除了喷涂态 EBCs 的表面裸露孔隙, 并在表面形成镱铝石榴石 (YbAG) 原位反应层; 在热循环过程中, 喷涂态涂层内应力逐渐累积, 致使纵向裂纹数量增多, 裂纹间距减小; 熔渗铝时的热处理过程显著提高了 EBCs 内应力, 促使裂纹早期生长和扩展, 裂纹数量和间距与喷涂态 EBCs 热循环 200 次后的相当, 且在热循环过程中裂纹未新增和扩展。本研究为耐热循环熔渗铝致密化 EBCs 的制备提供了实验数据支撑。

关键词: 环境障涂层 (EBCs); 致密化; 熔渗; 纵向裂纹; 抗热循环性能

中图分类号: TG174.4; V263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)02-0125-09

Thermal Cycling Resistance of Aluminum-Infiltration-Densified Environmental Barrier Coatings

WEI Xiaowei¹, DONG Lin¹, ZHANG Xiaofeng², YANG Guanjuan¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Environmental barrier coatings (EBCs) are crucial for the application of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide ceramic matrix composites (SiC_f/SiC CMCs) in hot end components of aircraft engines. However, during the coating preparation process, it is difficult to avoid surface cracks and pores, which become rapid diffusion channel for corrosive media such as water and oxygen in the engine environment. Therefore, preparing densified EBCs is the key to improve SiC_f/SiC CMCs corrosion resistance. Additionally, to ensure durability under cycling conditions with the high and low temperature changes, distinguished thermal cycling resistance is essential for EBCs. This study used the method of aluminum-infiltration to obtain densified EBCs, and investigated the structural evolution of the coating under $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ~ room temperature thermal cycling, revealing the influence mechanism of densification treatment on the thermal cycling resistance of the coating. The results indicated that the aluminum-infiltration-densified method eliminated the surface exposed pores of the sprayed EBCs and formed an *in-situ* reaction layer of ytterbium aluminum garnet (YbAG) on the surface. During the thermal cycling process, the internal stress of the sprayed EBCs gradually accumulated, resulting in an increase in the number of vertical

cracks and a decrease in crack spacing. The heat treatment of aluminum-infiltration process significantly increased the internal stress of EBCs, promoting early crack growth and propagation, the number and spacing of cracks were comparable to those of sprayed EBCs after 200 thermal cycles, and no new or extended cracks were observed during the thermal cycling. Therefore, this study provides experiment data support for the preparation of thermal cycling resistant

收稿日期: 2024-09-03 修回日期: 2024-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52301102)

第一作者: 魏晓薇, 女, 2000 年生, 硕士研究生

通讯作者: 董琳, 女, 1988 年生, 助理教授,

Email: donglin@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202409005

aluminum-infiltration-densified EBCs.

Key words: environmental barrier coatings (EBCs); densification; infiltration; vertical crack; thermal cycling resistance

1 前言

近年来,我国航空发动机关键技术层层突破,如今提高航空发动机推重比迫在眉睫^[1],可以通过提高涡轮前温度并进行结构减重来提高航空发动机效率。目前航空发动机中镍基高温合金的服役温度已达到其熔点的 85%~90%,接近其承温极限。此外,镍基单晶高温合金密度接近 $9.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,难以满足航空发动机轻量化的需求,因此迫切需要研发承温更高、更轻质的材料体系^[2,3]。碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料(SiC_f/SiC -CMCs)具有优异的高温力学性能、高承温性能($\sim 1450^\circ\text{C}$)、低密度($\sim 2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),可作为航空发动机高温热端部件的新型热结构材料,成为解决镍基高温合金承温难题的重要手段之一^[4,5]。

在高温干燥的有氧环境下, SiC -CMCs 表面氧化生成致密的热生长 SiO_2 薄膜(SiO_2 thermally grown oxide, SiO_2 -TGO),能够阻挡 CMCs 基体的进一步氧化;但在富含高温水蒸气的发动机燃烧环境中, SiO_2 薄膜会与水蒸气发生强烈反应生成 Si-O-H 气态物质,导致 SiC 力学性能退化^[6]。因此,研究人员开发了隔绝恶劣服役环境的高性能防护涂层,即环境障涂层(environmental barrier coatings, EBCs^[7,8])。在 CMCs 基体与外部高温环境间建立一道保护屏障,使 SiC 基体免于严重的高温水氧、熔盐等腐蚀,目前已成为航空发动机防护涂层领域的研究热点^[9]。

经过多年的发展,EBCs 经历了莫来石(mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)/氧化钇稳定氧化锆(yttria stabilized zirconia, YSZ)、 $\text{Si}/\text{Mullite}$ + 钡锶铝硅酸盐($(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$, BSAS)/BSAS 和 $\text{Si}/\text{Mullite}$ /稀土硅酸盐(RE silicates, RE = Y, Er, Sc, Yb, Lu 等)3 代结构设计^[3,10]。稀土硅酸盐具有优异的抗高温水氧腐蚀性能,是极受青睐的 EBCs 材料^[2]。单硅酸锆(Yb_2SiO_5 , YbMS) SiO_2 活度低,使其具有优异的抗水蒸气腐蚀性能,此外该材料兼具高温相稳定性,是理想的 EBCs 候选材料^[8,11-14]。YbMS/Mullite/Si 成为 EBCs 的常用结构体系。

EBCs 普遍采用大气等离子喷涂技术(atmospheric plasma spraying, APS)制备。大量研究表明,涂层喷涂过程难以避免地形成大量表面微裂纹甚至纵向贯通孔隙,是环境中水氧等腐蚀介质的快速渗透通道,因此提高涂层致密度、减少涂层贯通孔隙是提高涂层抗腐蚀性能的重要手段。

目前提高涂层致密度的方法主要包括改善工艺参数、优化涂层物相成分或对涂层进行后处理等。优化工艺参

数有助于改善涂层致密度,例如通过调节主气流量控制粉末粒子进入焰流的状态^[15],有助于获得更致密的涂层,适当的主气流量可以让粉末充分熔融,使粒子获得适当的撞击基体的速度,从而在基体上充分熔融铺展。但调控喷涂工艺参数无法消除冷却过程中热失配应力释放导致的贯通孔隙。Ou 等^[16]将质量分数为 10%的 Al_2O_3 粉末和 YbMS 粉末混合,通过超音速 APS 技术制备了 Al_2O_3 改性的 YbMS 涂层, Al_2O_3 与涂层内 Yb_2O_3 反应,从而减少 Yb_2O_3 扩散产生的孔隙,提高了涂层致密度,但仍然存在很多未被 Al_2O_3 填充的纵向裂纹,影响涂层抗腐蚀性能。杨博等^[17]对 APS 喷涂制备的 YbMS 涂层进行 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ 热处理,涂层内部晶粒长大,孔隙表面出现多点桥接,使得孔隙逐渐愈合,从而提高了涂层致密度;但孔隙愈合尺寸存在临界值,超过这一临界尺寸的孔隙将无法愈合。Zhang 等^[18,19]在等离子物理气相沉积(plasma physical vapor deposition, PS-PVD)制备的 EBCs 表面制备了一层铝膜,有效封堵了制备态表面裂纹并原位反应形成 Al_2O_3 薄层,涂层的热循环性能、抗 CMAS 腐蚀性能显著提高。但该致密层覆盖层厚度仅 $5 \mu\text{m}$ 左右,其完整性极易遭到破坏。

本团队进一步采用金属铝作为封孔剂,并通过外压辅助法使金属铝渗入孔隙、实现喷涂态 EBCs 的渗层致密化^[20],有效提高了 EBCs 的抗水氧腐蚀性能^[21]。但在实际的发动机服役环境中,EBCs 不仅要应对高温水氧腐蚀的挑战,还要抵抗发动机启停带来的高温-低温循环热冲击,因此需要进一步研究熔渗致密化 EBCs 的抗热循环性能,获得其在热循环条件下的结构演变规律和熔渗致密化对 EBCs 内应力的影响机制,为耐热循环致密化 EBCs 的制备提供方法指导和理论支撑。

2 实验

2.1 涂层制备与处理

制备 EBCs 涂层所用粉末包括:商用球形 Si 粉末($25 \sim 48 \mu\text{m}$,购自天津德天助非晶纳米科技有限公司)、Mullite 粉末($20 \sim 62 \mu\text{m}$,购自利特新材料有限公司)、YbMS 粉末($40 \sim 60 \mu\text{m}$,购自天津德天助非晶纳米科技有限公司),基体材料为 SiC 陶瓷片($\Phi 25.4 \times 3 \text{ mm}$)。使用商用 APS 喷涂系统(GDP-80,江西九江等离子喷涂设备厂)制备 EBCs 涂层,具体工艺参数如表 1 所示。

采用磁控溅射法在喷涂态 EBCs 表面制备厚度 $\sim 5 \mu\text{m}$ 均匀致密的铝膜。将镀铝 EBCs 试样放至自主研发的气氛管式炉内,以 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热试样至 750°C ;

表1 EBCs 各层 APS 喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of APS spraying for each layer of EBCs

Parameters	Si	Mullite	YbMS
Power/W	32	42	42
Plasma gas flow (Ar/H ₂) /SLPM	45/3	5/7	45/9
Powder feeding gas flow(N ₂) /SLPM	6~7	6~7	6~7
Powder feeder speed/(r·min ⁻¹)	3.0	3.0	3.0
Spray line spacing/mm	3.0	3.0	3.0
Torch traverse speed/(mm·s ⁻¹)	600	600	600
Spray distance/mm	80	80	80
Preheating temperature of substrate/℃	~150	~150	~150

向炉内通入氧分压小于 0.001 ppm 的高纯氩气, 使炉内压力升高至 0.1 MPa, 保持 1 h, 实现铝对喷涂态孔隙的渗透。随后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率继续升温至 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h, 对致密化涂层进行热处理, 最后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度随炉降至室温。

2.2 涂层抗热循环性能测试

采用等温热震炉对喷涂态 EBCs 及熔渗致密化 EBCs 涂层进行热循环测试。为了准确评估涂层在热循环测试中的耐久性, 参考国际标准 ISO 14188: 2012 进行涂层耐热循环性测试。基于低压涡轮的工作温度范围为 $900\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22], 本研究选用了 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 典型温度。将试样放置于等温热震炉内升温, 具体热循环温度变化曲线如图 1 所示, 依次为升温阶段(A 10 min)、高温保温阶段(B, 30 min)、降温阶段(C, 15 min)、低温保温阶段(D, 5 min), 以此为一个完整的热循环。此过程反复, 直至达到预定循环时间。

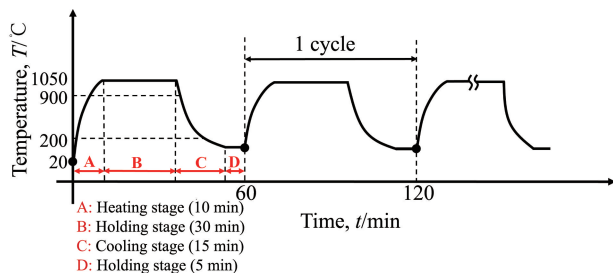


图1 热循环过程温度变化曲线

Fig. 1 Temperature change curve of the thermal cycling

2.3 涂层的结构表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance) 对喷涂态涂层、熔渗致密化涂层以及热循环不同次数的涂层的相结构进行表征。采用 Cu 衍射靶发射 $K\alpha$ 射线, 波长为

0.15406 nm ; 测试时, 工作电压为 40 kV , 工作电流 40 mA , 扫描角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 速度为 $0.2^{\circ}\text{ s}^{-1}$, 步长为 0.02° 。

采用高精度的场发射扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN) 对涂层表面、断面显微结构进行表征。同时采用能谱分析仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对涂层中的元素含量进行分析。

为了统计涂层中的 TGO 厚度, 利用 SEM 设备配备的 Demo VegaTC 软件, 对相同倍数的截面 BSE 图像中 TGO 厚度进行测量统计。以 TGO 界面法线方向作为测量方向, 间隔均匀地选取测量线, 每张图像选取不少于 10 条测量线, 选取不少于 10 张图像进行统计。

为了测量涂层中裂纹间距和裂纹数量, 在涂层截面连续不间断拍摄 10 张低倍数 BSE 图像, 对图片拼接处理, 采用 ImageJ 软件测量相邻两裂纹之间的间距。每种涂层选取不少于 30 张 BSE 图像进行统计, 并记录该区域长度内的裂纹数量。

3 结果与讨论

3.1 熔渗致密化对涂层组织结构的影响

喷涂态和熔渗铝致密化涂层的 XRD 图谱如图 2 所示, 常规喷涂态涂层的主要相组成是 YbMS, 同时检测到了较宽的衍射峰, 这表明因喷涂过程的快速冷却而存在部分非晶相。熔渗致密化 EBCs 的衍射峰变窄, 说明热处理后晶化程度显著增加。致密化 EBCs XRD 图谱中检测到了大量的 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) 高熔点陶瓷相, 这是由于 Al 与面层 YbMS 在热处理过程中原位反应而出现 [22, 23]。

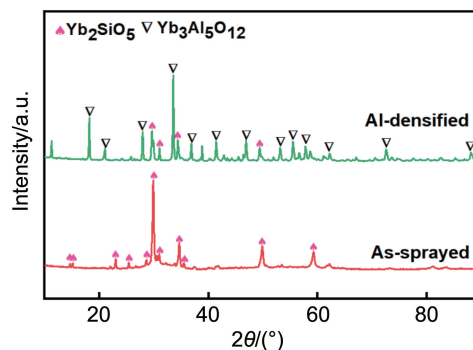


图2 常规喷涂态 EBCs 与致密化 EBCs 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of conventional sprayed and densified EBCs

喷涂态和熔渗致密化涂层的表面显微形貌如图 3 所示。喷涂态 EBCs 表面存在粒子扁平化铺展堆叠的完全熔融区域及凸起溅射粒子、球状的未熔融颗粒及微熔颗粒; 表面可以观察到大量微米级、亚微米级微裂纹, 这主要是由于喷涂过程中熔融液滴快速冷却以及 YbMS 面

层热膨胀失配造成的应力释放而产生。经过熔渗致密化处理,涂层表面平整度增加,且无显微裂纹。在高倍放大显微形貌照片(图 3d)中可以观察到已被填充的微裂纹,说明在熔渗过程中,熔融金属铝渗入喷涂态涂层的裸露微裂纹,裸露裂缝被封堵,使涂层致密性显著提高。

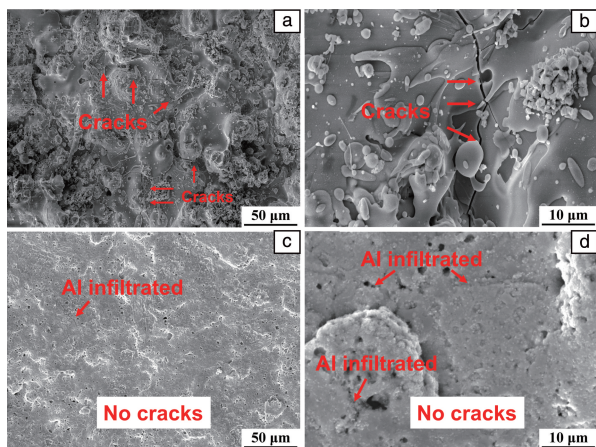


图 3 涂层表面微观形貌: (a, b) 常规喷涂态 EBCs, (c, d) 致密化 EBCs

Fig. 3 Surface morphology of coating: (a, b) conventional sprayed EBCs, (c, d) densified EBCs

两种涂层断面显微形貌如图 4 所示。图 4a 和 4b 显示喷涂态涂层具有典型的层片状形貌,存在大量纵向和横向微裂纹,还存在未熔/微熔粒子堆积形成的孔洞。这些裂纹和孔隙在三维空间内相互连通形成裂纹网络。在喷涂过程中,高速高温熔融粒子快速凝固收缩,使得单个片层内产生大量纵向微裂纹;在冷却过程中,由于 YbMS 热膨胀系数高于 SiC 基体,在基体对 YbMS 层变

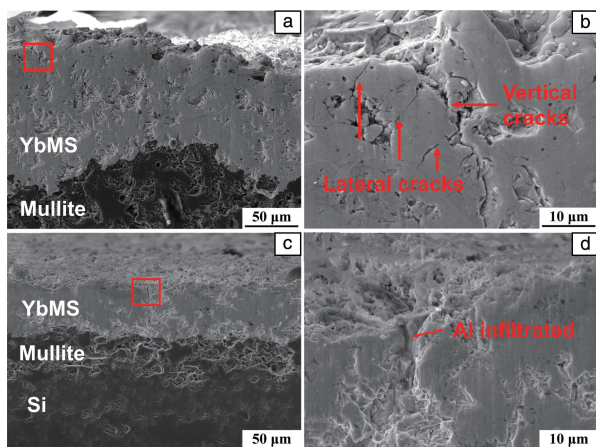


图 4 涂层截面微观形貌: (a, b) 常规喷涂态 EBCs, (c, d) 致密化 EBCs

Fig. 4 Cross-sectional morphology of coating: (a, b) conventional sprayed EBCs, (c, d) densified EBCs

的约束作用下,涂层内产生较大的拉应力。应力释放形成较大的纵向裂纹,甚至贯穿整层厚度^[24]。在实际服役环境中,裂纹成为水氧等腐蚀介质的快速扩散通道,极大地降低涂层的抗腐蚀性能。

熔渗致密化涂层的截面显微形貌如图 4c 和 4d 所示。致密化处理过程中,铝膜熔融,在气氛压力作用下渗入涂层内部,填充了涂层中裸露的贯通裂纹,涂层致密度显著增加,测得涂层孔隙率由 5.2% 减小至 1.8%。其中,图像分析法测得的孔隙率为表观孔隙率,包含涂层内部的孤立孔隙等,内部孔隙无法通过熔渗后处理的方法消除,而这些孔隙并非环境腐蚀介质的快速通道。这与图 3c 和 3d 的表面形貌特征一致,进一步证明熔渗致密化处理消除了喷涂态 EBCs 的裸露贯通孔隙,形成了致密面层,有效阻挡环境中水氧等腐蚀介质的快速渗入,从而减缓对涂层的腐蚀。

3.2 热循环过程中涂层相结构演变

实际服役过程中,因发动机启停而存在冷热循环,这要求涂层具有较高的应力容限。纵向裂纹有助于释放应力,提高涂层的抗热循环性能。熔渗致密化处理消除了喷涂态纵向贯通孔隙,涂层的抗腐蚀性能显著提高^[21],然而,该致密层对涂层热循环性能的影响未有研究。因此,本研究分别测试了喷涂态 EBCs 和熔渗致密化 EBCs 在 1050 °C 热循环条件下的相组成及显微结构演变,对比分析了致密化处理对涂层抗热循环性能的影响。

常规喷涂态 EBCs 在上述条件下循环不同周期后表面相组成演变如图 5 所示。600 次循环过程中,涂层表面主要组成相始终是 YbMS,同时检测到少量 Yb₂O₃ 衍射峰,并未检测出其他新相,说明在该热循环条件下喷涂态 EBCs 的相组成较为稳定。除此之外,与喷涂态 EBCs 的 XRD 图谱相比,YbMS 衍射峰逐渐窄化,说明热循环处理提高了涂层的结晶度。

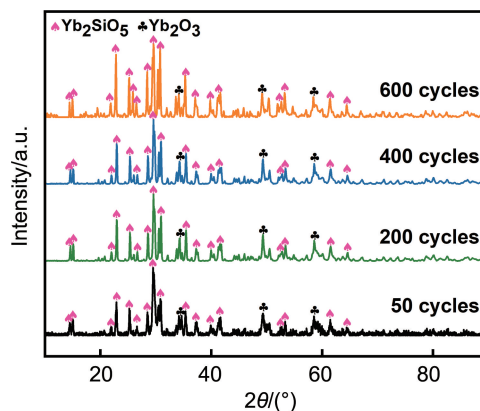


图 5 常规 EBCs 在 1050 °C 热循环过程中相组成演变

Fig. 5 Phase evolution of conventional sprayed EBCs during thermal cycling process

熔渗铝致密化 EBCs 在 1050 °C 热循环过程的相结构演变如图 6 所示。在循环过程中, 涂层的主要组成相为 YbAG, 并包含少量 YbMS 相和 Yb_2O_3 相, 与热循环前相比, 致密化涂层的相组成并无明显改变。

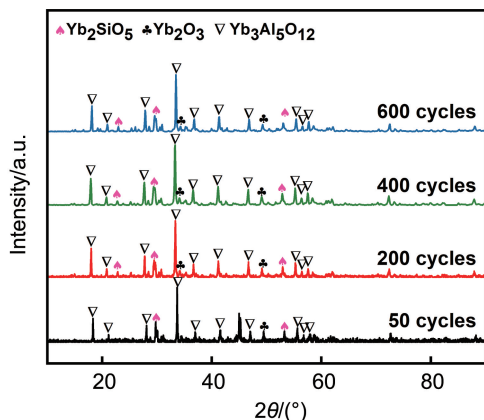


图6 致密化 EBCs 在 1050 °C 热循环过程中相组成演变

Fig. 6 Phase evolution of densified EBCs during thermal cycling

3.3 热循环过程中涂层显微组织演变

3.3.1 熔渗致密化对涂层开裂行为的影响

在热循环过程中, 热失配应力累积, 再叠加以涂层制备时的残余应力, 一旦超过涂层的临界应力强度因子, 应力释放从而产生纵向贯穿裂纹。

常规喷涂态 EBCs 在热循环不同次数下的断面形貌如图 7 所示, 图中箭头所指即为热循环过程中生成的纵向裂纹, 裂纹贯穿整个面层, 甚至至 Si/Mullite 界面处。可以发现, 循环 100 次后的试样, 该视野内只含 1 条纵向裂纹, 在循环次数达 300 次及以上的同倍数视野中,

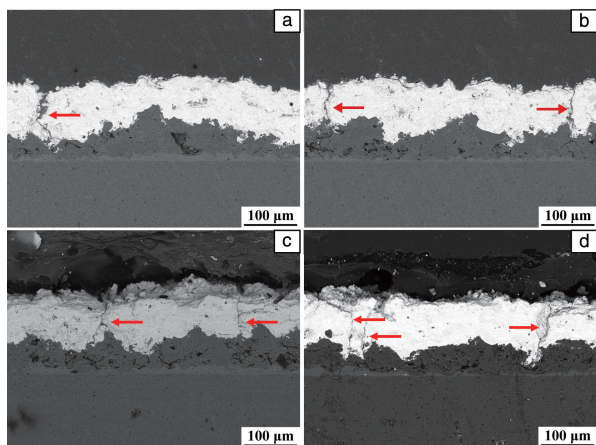


图7 热循环过程中常规 EBCs 断面形貌演变: (a)100 次, (b)300 次, (c)400 次, (d)600 次

Fig. 7 Evolution of cross-section morphology of conventional sprayed EBCs during thermal cycling: (a) 100 cycles, (b) 300 cycles, (c) 400 cycles, (d) 600 cycles

纵向贯通裂纹数量增多。因此可知, 随着热循环次数的增加, 涂层内因应力释放而产生新纵向裂纹。

致密化 EBCs 热循环不同次数时的断面形貌如图 8 所示。低循环次数的试样的裂纹特征明显不同于图 7 的喷涂态 EBCs 的, 在相同倍数视野内的贯穿裂纹数量均超过 1 条。继续增加循环次数至 600 次, 贯穿裂纹数量基本不变。可见, 在热循环初期, 涂层内应力便已得到释放, 增加热循环次数并未导致新纵向裂纹的生成。

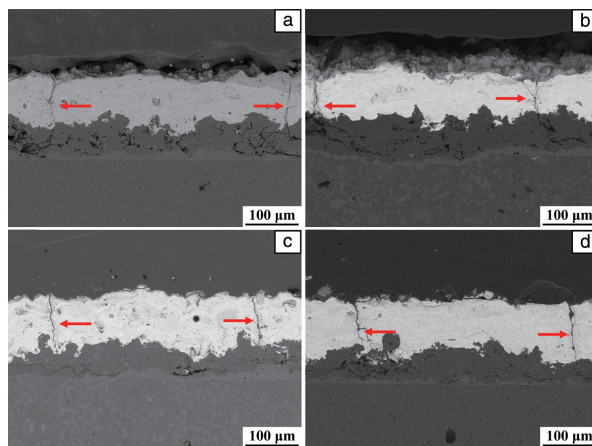


图8 热循环过程中致密化 EBCs 断面形貌演变: (a) 100 次, (b) 300 次, (c) 400 次, (d) 600 次

Fig. 8 Evolution of cross-section morphology of densified EBCs during thermal cycling: (a) 100 cycles, (b) 300 cycles, (c) 400 cycles, (d) 600 cycles

统计了两种涂层在各循环次数下截面区域内长度大于 1.5 cm 的裂纹数量, 结果如图 9 所示。对于常规喷涂态 EBCs, 在热循环初期 (<200 次), 随着循环次数的增加, 贯穿裂纹数量逐渐增多; 当循环 200 次以后, 贯穿裂纹数量基本稳定, 这与图 7 观察到的现象基本一致。对于熔渗致密化涂层, 在热处理过程就形成贯通裂纹,

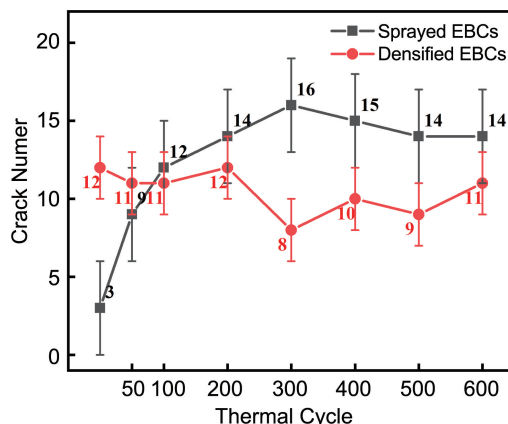


图9 常规 EBCs 与致密化 EBCs 不同热循环次数下裂纹数量

Fig. 9 Crack numbers of conventional sprayed and densified EBCs during thermal cycling

热循环过程中裂纹数量与应力释放的常规 EBCs 相当。这说明熔铝仅可封堵喷涂态裸露孔隙,在热处理过程中,铝与涂层发生化学反应形成 YbAG 高熔点相,对于热处理过程中新形成的贯穿微裂纹,则无法通过封堵消除。同时,熔渗后热处理促进了涂层内喷涂态残余应力的早期释放,因此,在热循环过程中,贯穿裂纹数量基本不变。

进一步对两种涂层在不同次数热循环后的裂纹间距进行了统计和拟合,分别如图 10 和图 11 所示。

如图 10 所示,对于常规喷涂态 EBCs,当热循环 50, 100, 200 次时,裂纹间距主要集中在 $\sim 500 \mu\text{m}$,同时存在间距 $\geq 900 \mu\text{m}$ 的大间距裂纹,甚至有 $\geq 1100 \mu\text{m}$ 的更大裂纹间距。进一步热循环至 300 次,裂纹间距则主要集中在 $\sim 300 \mu\text{m}$,裂纹间距减小,且并未观察到大间距裂纹。随着循环次数的增加,裂纹间距基本不变。这说明在热循环初期,涂层内应力累积,应力的释放导致在大间距裂纹之间形成了新的贯穿裂纹,因此裂纹数量增多、裂纹间距减小,这与图 7 和图 9 的实验结果一致。

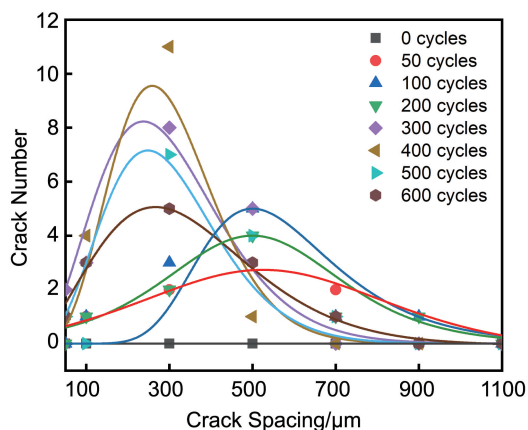


图 10 常规 EBCs 不同热循环次数后裂纹间距分布

Fig. 10 Crack spacing distributions of conventional sprayed EBCs after different thermal cycles

如图 11 所示,对于熔渗致密化 EBCs,贯穿裂纹间距则主要集中在 $\sim 400 \mu\text{m}$,无大间距裂纹,在热循环过程中裂纹间距基本保持稳定。贯穿微裂纹特征与应力完全释放的喷涂态 EBCs 近似。该结果进一步说明熔渗铝致密化热处理有助于促使喷涂态涂层应力早期释放而产生纵向开裂。

综上可知,熔渗铝致密化处理能够有效消除 EBCs 的喷涂态裸露孔隙,但在随后的热处理过程中,因喷涂态残余应力的释放,仍然不可避免形成贯穿微裂纹。

3.3.2 熔渗致密化对 TGO 生长动力学行为的影响

在热循环过程中, Si 粘结层氧化生成 SiO_2 -TGO 并增厚,该过程伴随着一定的体积膨胀,在 220°C 会发生 $\beta\text{-SiO}_2$ 到 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的相转变,体积收缩 4.5%, $\alpha\text{-SiO}_2$ 的热

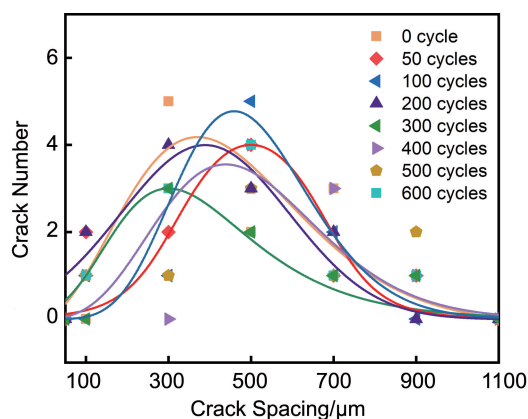


图 11 致密化 EBCs 不同热循环次数后裂纹间距分布

Fig. 11 Crack spacing distributions of densified EBCs after different thermal cycles

膨胀系数约 $10.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 Si ($3.5 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 Mullite ($5 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 差异大,从而产生较大的热失配应力,导致涂层开裂^[25, 26]。因此, TGO 增厚开裂是导致 EBCs 剥落失效的主要原因之一^[10, 27]。

在热循环过程中喷涂态 EBCs Si/Mullite 界面显微结构的演变如图 12 所示。在热循环初期(50 次), Si/Mullite 界面可观察到明显的 SiO_2 -TGO 膜,厚度为 $(0.87 \pm 0.25) \mu\text{m}$ 。随着热循环次数的增加, TGO 膜逐渐增厚,直至 600 次循环后, TGO 厚度为 $(1.79 \pm 0.31) \mu\text{m}$ 。该 TGO 氧化膜内无裂纹,且与上下层层间结合良好,一方

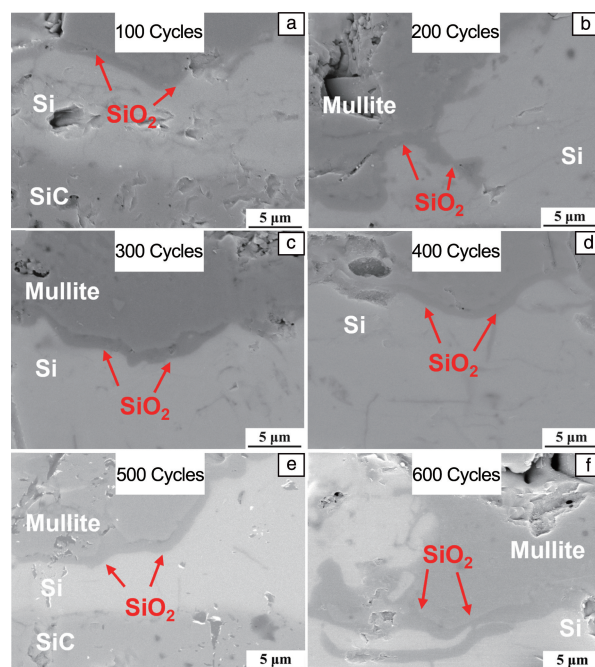


图 12 常规 EBCs 热循环过程中 Si/Mullite 界面显微结构演变

Fig. 12 Microstructure evolution of Si/Mullite interface of conventional sprayed EBCs during thermal cycling

面在于氧化膜较薄, TGO 生长应力小; 另一方面是由于 Mullite 层 Al 元素对 SiO_2 晶格的改性抑制了冷却过程中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变, 从而降低了 TGO 相变应力, 避免了开裂。

致密化 EBCs 在热循环过程中 Si/Mullite 界面处的显微结构演变如图 13 所示, Si 表面同样形成了清晰可辨的 SiO_2 -TGO 氧化膜。TGO 内无裂纹, 且与 Si 层、Mullite 层结合紧密, 测得 TGO 厚度由热循环前 (0.77 ± 0.15) μm 增厚至循环 600 次的 (1.60 ± 0.17) μm 。

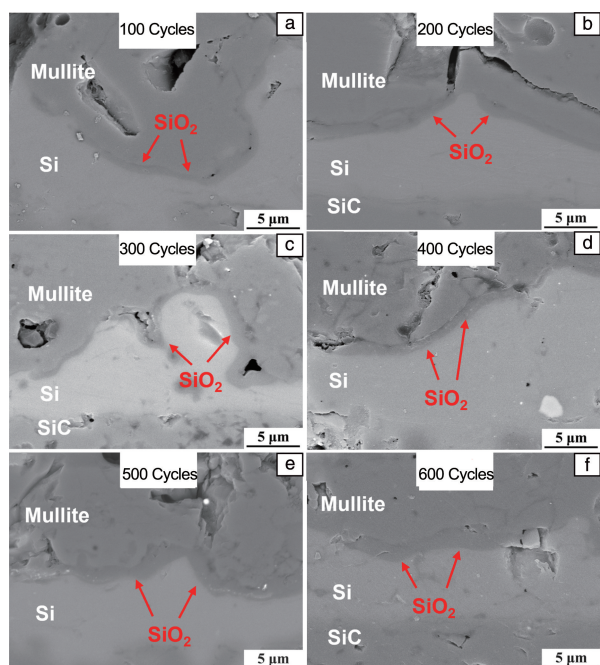


图 13 致密化 EBCs 热循环过程中 Si/Mullite 界面显微结构演变
Fig. 13 Microstructure evolution of Si/Mullite interface of densified EBCs during thermal cycling

两种涂层 SiO_2 -TGO 生长曲线如图 14 所示, 随着循环次数的增加, SiO_2 氧化膜厚度均逐渐增大。将热循环保温时间转换为等温保温时间, TGO 增厚与时间的平方根近似线性关系, 符合抛物线生长规律, 这与之前的报道一致^[28], 可以认为 TGO 的生长行为是由扩散控制的。拟合得到常规喷涂态 EBCs 的 TGO 生长速率常数为 $0.051 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}$, 熔渗致密化后, 生长速率常数为 $0.04 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}$, 由此可见, TGO 生长速率并无明显差异。

在本研究的热循环过程中, 一方面, 环境氧会以分子的形式通过涂层热应力释放产生的纵向裂纹向 Si 层表面快速扩散^[26]; 另一方面, 氧以离子形式通过晶界扩散至 Si 层表面。前者扩散速率远远大于后者, 是导致 Si 层氧化的主要原因。前述试验结果表明, 在热循环过程中, 常规喷涂态 EBCs 形成新的贯穿纵向微裂纹; 熔渗致密化虽消除了喷涂态裸露微裂纹, 但由于喷涂态

涂层中残余应力在热处理时释放而产生新的开裂, 这些微裂纹均为环境氧的快速扩散通道。因此, 对于常规喷涂态涂层和熔渗致密化涂层, TGO 的生长速率并没有明显差异。

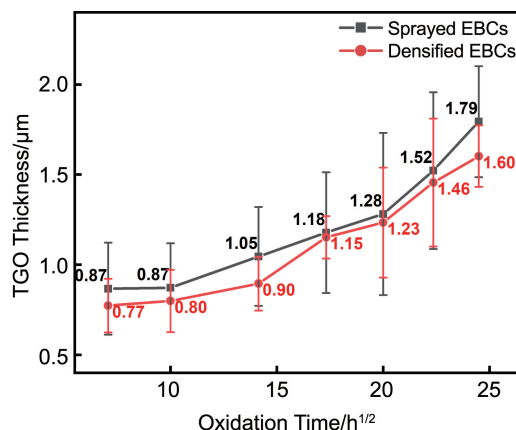


图 14 热循环过程中常规 EBCs 与致密化 EBCs 的 SiO_2 -TGO 生长动力学曲线
Fig. 14 Growth kinetic curves of SiO_2 -TGO in conventional sprayed and densified EBCs during thermal cycling

3.4 熔渗致密化对涂层抗热循环性能的影响机制

在 EBCs 体系中, 涂层与 SiC 基体具有不同的热膨胀系数, 在热循环过程中, 热失配等因素导致涂层内累积较高的残余应力, 为开裂提供了驱动力。对于熔渗致密化 EBCs, 在热处理过程中, Al 与涂层发生原位化学反应, 形成了新覆盖层。

常规喷涂态 EBCs 和熔渗致密化 EBCs 的表面显微形貌如图 15 所示, 表层的衬度差异表明涂层由不同相组成。表 2 为涂层 EDS 元素点分析结果。图 15 中深灰色区域 (点 1 和点 4) 的元素成分比例 Yb : Si : O 接近 2 : 1 : 5, 应为 YbMS 相; 浅灰色区域 (点 2 和点 5) 的元素成分比例 Yb : O 接近 1 : 1.5, 应是 Yb_2O_3 相, 这与图 2 的 XRD 测试结果相一致。经过熔渗致密化处理后, EBCs 表面形成新反应层, 图 15b 中点 3 的元素成分比例 Yb : Al : O 接近 3 : 5 : 12, 为 YbAG 相, 进一步证实了致密化处理后 Al 与 YbMS 发生原位反应, 在 EBCs 表面形成了 YbAG 薄层。

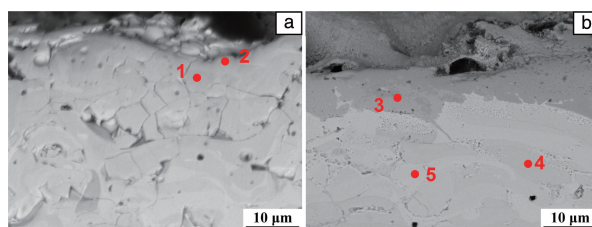


图 15 常规 EBCs (a) 和致密化 EBCs (b) 表面显微形貌
Fig. 15 Micromorphology of surface layer of conventional sprayed (a) and densified (b) EBCs

表 2 图 15 中标记点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis result of points marked in Fig. 15 (at%)

Point	Yb	Al	O	Si
1	25.4	—	60.3	14.3
2	34.2	—	65.8	—
3	16.0	32.0	52.0	—
4	29.0	—	56.0	15.0
5	46.0	—	54.0	—

EBCs 面层各相的热物理性能参数如表 3 所示。在低热膨胀系数 SiC 基体的约束作用下, YbMS 和 YbAG 处于拉伸状态, 微裂纹在涂层内应力集中处形核、扩展。在热循环过程中, EBCs 面层的热失配应力可通过式 (1) 计算^[29]:

$$\sigma = \frac{E\Delta\alpha}{1-\nu}\Delta T \quad (1)$$

式中: E —弹性模量, Pa; T —温度, K; α —热膨胀系数, K^{-1} ; ν —泊松比, 无量纲。

表 3 材料的热物理性能参数^[30, 31]Table 3 Thermophysical performance parameters of materials^[30, 31]

	CTE(α) / ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	Elastic modulus (E) / GPa	Poisson's ratio (ν)
YbMS	7.2	158	0.27
YbAG	7.5	257	0.24
SiC _f /SiC	4.67	430	0.14

采用表 3 的热力学性能参数计算可知, YbMS 面层的热失配应力值为 548 GPa, 在热循环过程中, 涂层内应力增大, 释放后形成纵向裂纹, 随着应力的持续累积, 更多的新裂纹在已形成的裂纹间萌生并扩展, 最终形成周期性纵向贯穿裂纹。

经过熔渗铝致密化后, 表面新增 YbAG 层, 其热失配应力值为 957 GPa。可见, 在 YbAG 层的热处理过程中, 涂层内应力较常规喷涂态体系提高了 2 倍以上。致密化 EBCs 内的高应力水平使得裂纹尖端应变能释放率超过材料临界值, 周期性纵向裂纹在熔渗热处理过程中过早产生^[32, 33]。尽管熔渗处理消除了喷涂态 EBCs 的裸露孔隙, 但致密原位反应层的热失配应力与喷涂态残余应力累积, 使涂层内应力水平提高了 2 倍以上, 在涂层内产生新的纵向裂纹, 降低了涂层的致密度。

据此, 首先降低喷涂态 EBCs 的残余应力水平, 再进行熔渗致密化处理, 有利于优化涂层的致密化效果。因此, 未来将进一步开展喷涂态涂层熔渗致密化喷涂方法

的研究, 考察致密化涂层在更高温度下的抗热循环性能, 探究热循环过程中涂层的应力演变规律和抗热循环机理。

4 结 论

(1) 采用大气等离子喷涂技术喷涂环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 过程中, 由于 EBCs 内残余应力释放而形成大量表面微裂纹及孔隙, 经过熔渗铝处理后, 金属铝渗入喷涂态表面孔隙, 实现了喷涂态 EBCs 的致密化。

(2) 在热循环过程中, 喷涂态 EBCs 纵向裂纹数量逐渐增多, 裂纹间距减小, 直至循环 200 次后, 纵向裂纹特征基本不变。

(3) 致密化 EBCs 在熔渗后热处理时形成周期分布的纵向裂纹, 裂纹数量和间距与应力完全释放的常规喷涂态 EBCs 近似, 在热循环过程中纵向裂纹特征基本不变。

(4) 在热循环过程中, 常规喷涂态 EBCs 和熔渗致密化 EBCs 的 SiO₂-TGO 膜均逐渐增厚, 符合抛物线生长规律, TGO 生长速率并无明显差异, 主要归因于二者的纵向裂纹特征一致, 环境氧向 Si 粘结层的扩散氧化速率相同。

(5) 熔渗铝致密化后, 涂层表层原位形成了高熔点 YbAG 致密层, 涂层热失配应力理论计算值较常规喷涂态体系提高了 2 倍以上, 使得裂纹尖端应变能释放率超过材料临界值, 周期性纵向裂纹在熔渗热处理过程中过早产生。

参考文献 References

- [1] 焦健, 齐哲, 吕晓旭, 等. 航空动力[J], 2019(5): 17-21.
JIAO J, QI Z, LV X X, *et al.* Aerospace Power[J], 2019(5): 17-21.
- [2] 王佳宁, 王超会, 王铀, 等. 中国表面工程[J], 2021, 34(6): 21-32.
WANG J N, WANG C H, WANG Y, *et al.* China Surface Engineering[J], 2021, 34(6): 21-32.
- [3] 谭僖, 陈孝业, 张小锋, 等. 材料研究与应用[J], 2019, 13(2): 152-159.
TAN X, CHEN X Y, ZHANG X F, *et al.* Materials Research and Application[J], 2019, 13(2): 152-159.
- [4] 王敏涓, 黄浩, 王宝, 等. 航空材料学报[J], 2023, 43(6): 1-19.
WANG M J, HUANG H, WANG B, *et al.* Journal of Aeronautical Materials[J], 2023, 43(6): 1-19.
- [5] STEIBEL J. American Ceramic Society Bulletin[J], 2019, 98(3): 30-33.
- [6] 马帅, 李广荣, 刘梅军, 等. 中国表面工程[J], 2019, 32(4): 123-132.

- MA S, LI G R, LIU M J, *et al.* China Surface Engineering[J], 2019, 32(4): 123-132.
- [7] BAKAN E, SOHN YJ, KUNZ W, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(4): 1507-1513.
- [8] 王子媛, 曹鑫鑫, 蒋婷, 等. 航空材料学报[J], 2024, 44(4): 46-56.
- WANG Z Y, CAO X X, JIANG T, *et al.* Journal of Aeronautical Materials[J], 2024, 44(4): 46-56.
- [9] 张欢欢, 高俊国, 李岩. 现代技术陶瓷[J], 2022, 43(3): 197-205.
- ZHANG H H, GAO J G, LI Y. Advanced Ceramics[J], 2022, 43(3): 197-205.
- [10] 马壮, 刘玲, 郑伟. 现代技术陶瓷[J], 2019, 40(5): 331-344.
- MA Z, LIU L, ZHENG W. Advanced Ceramics[J], 2019, 40(5): 331-344.
- [11] LU M H, XIANG H M, FENG Z H, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2016, 99(4): 1404-1411.
- [12] ZHANG X F, SONG J B, DENG Z Q, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(4): 1478-1487.
- [13] WANG Y, WANG W, CAO X, *et al.* International Journal of Applied Ceramic Technology[J], 2024, 21(1): 358-369.
- [14] CHEN L, LI J H, WANG G Q, *et al.* Corrosion Communications[J], 2022, 8: 9-17.
- [15] 刘静, 梁加森, 孙靖, 等. 材料与冶金学报[J], 2022, 21(5): 350-357.
- LIU J, LIANG J M, SUN J, *et al.* Journal of Materials and Metallurgy[J], 2022, 21(5): 350-357.
- [16] OU H, FAN K, GUO L, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2024, 44(2): 1202-1216.
- [17] 杨博, 李广荣, 徐彤, 等. 材料工程[J], 2021, 49(11): 116-124.
- YANG B, LI G R, XU T, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2021, 49(11): 116-124.
- [18] ZHANG X F, LI M, ZHANG A, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2022, 11(7): 1093-1103.
- [19] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(13): 15959-15964.
- [20] DONG L, LIU M J, ZHANG X F, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2022, 11(17): 145-157.
- [21] DONG L, LIU M J, ZHANG X F, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(16): 23638-23648.
- [22] MAIER N, NICKEL K, RIXECKER G. Journal of the European Ceramic Society[J], 2007, 27(7): 2705-2713.
- [23] 胡祥鹏, 蒋文昊, 李彪. 材料保护[J], 2024, 57(3): 63-69.
- HU X P, JIANG W H, LI B. Materials Protection[J], 2024, 57(3): 63-69.
- [24] ABUBAKAR A, ARIF A F M, AKHTAR S S. Ceramics International[J], 2020, 46(17): 26731-26753.
- [25] DUAN Z, DENG L, LÜ K, *et al.* Ceramics International[J], 2024, 50(9, Part B): 16309-16317.
- [26] YAN L, PENG Y, LUO Z, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2024, 107(8): 5637-5646.
- [27] 陆永洪. 陶瓷基复合材料环境屏障涂层的耐久性设计与优化[D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- LU Y H. Durability Design and Optimization of SiC-CMC Coated with Environmental Barrier Coatings[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018.
- [28] KANE K, GARCIA E, STACK P, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2022, 105(1): 590-605.
- [29] BAKAN E, ZHOU D, MACK D E, *et al.* Corrosion Science[J], 2024, 235: 112174.
- [30] AL NASIRI N, PATRA N, HORLAIT D, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2016, 99(2): 589-596.
- [31] KAWAI E, KAKISAWA H, KUBO A, *et al.* Coatings[J], 2019, 9(11): 697.
- [32] 庄铭翔, 都业源, 袁建辉, 等. 中国表面工程[J], 2020, 33(3): 33-49.
- ZHUANG M X, DU Y Y, YUAN J H, *et al.* China Surface Engineering[J], 2020, 33(3): 33-49.
- [33] ZHANG X F, ZHU T, NIU Y R, *et al.* Journal of Materials Science Technology[J], 2021, 85: 141-151.