

多组元 BaO–SrO–CaO–MgO–Al₂O₃–2SiO₂ 环境障涂层的 制备与抗 CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ 腐蚀性能

栾世梁, 张 帅, 任 科, 王一光

(北京理工大学先进结构技术研究院, 北京 100081)

摘 要: 采用固相法制备不同摩尔 Ba、Sr、Ca、Mg 配比的 BaO–SrO–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (BSCMAS)陶瓷材料, 研究多组元陶瓷的制备工艺、显微结构及其抗 CMAS 腐蚀性能。结果表明: 通过调控 MgO 的含量, 在 1 400 °C 条件下制备了 Ba_{0.3}Sr_{0.3}Ca_{0.35}Mg_{0.05}Al₂Si₂O₈ (B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS)单相多组元陶瓷材料。在 1 250、1 300 °C 和 1 350 °C 对 B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS 进行 CMAS 腐蚀实验, 相比于 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Al₂Si₂O₈ 材料, B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS 表现出更好的抗 CMAS 腐蚀性能, 这是由于多组元阳离子的迟滞扩散效应减缓了 Ba、Sr 与 Ca、Mg 的相互扩散, 并快速形成钙长石腐蚀过渡层阻挡 Ba、Sr 的流失, 进而显著改善了材料的抗 CMAS 腐蚀性能。

关键词: 多组元材料; 固溶体; 环境障涂层; 迟滞扩散

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1456-07

网络出版时间: 2022-05-30



Fabrication and CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ Corrosion Resistance of Multi-Component BaO–SrO–CaO–MgO–Al₂O₃–2SiO₂ Environmental Barrier Coatings

LUAN Shiliang, ZHANG Shuai, REN Ke, WANG Yiguang

(Institute of Advanced Structure Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The multi-component ceramics of BaO–SrO–CaO–MgO–Al₂O₃–2SiO₂(BSCMAS) with different molar ratio of Ba,Sr,Ca,Mg were prepared by a conventional solid-state reaction. The fabrication procedure, CMAS corrosion resistance, and microstructures of BSCMAS were investigated. The results show that the multi-component ceramics of Ba_{0.3}Sr_{0.3}Ca_{0.35}Mg_{0.05}Al₂Si₂O₈ (B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS) can form a single-phase solid solution by adjusting the concentration of MgO. The CMAS corrosion of B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS were carried out at 1 250, 1 300 °C and 1 350 °C. The B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS showed better CMAS corrosion resistance than Ba_{0.5}Sr_{0.5}Al₂Si₂O₈. The sluggish diffusion of multi-component cations in B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS leads to suppressing the interdiffusion of Ba–Sr with Ca–Mg, combined with the quick formation of anorthite to block the out-diffusion of Ba and Sr, resulting in the improved CMAS corrosion resistance of B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS material.

Keywords: multi-component materials; solid solution; environmental barrier coatings; sluggish diffusion

连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(CMC-SiC)具有低密度、高比强、高比模、耐高温、抗氧化、类金属断裂行为等特点, 被认为是最可能取代高温合金作为航空发动机热端部件的材料体系^[1]。在干氧环境中, CMC-SiC 表面会形成一层致密的

SiO₂, 阻隔氧气向材料内部持续扩散^[2]。然而在燃气环境中存在的腐蚀性介质, 如硫酸盐、氯化盐、钒酸盐等以及火山灰会与 SiO₂ 形成低熔点的物质, 极大促进了氧在 SiO₂ 中的扩散, 加速了 SiC 的腐蚀速率, 进而导致材料剥离损失和构件性能的恶化^[3-5]。

收稿日期: 2022-04-06。 修订日期: 2022-04-18。

基金项目: 国家科技重点专项(2017-VI-0020-0093)。

第一作者: 栾世梁(1991—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王一光(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-06. Revised date: 2022-04-18.

First author: LUAN Shiliang (1991—), male, Doctoral candidate.

E-mail: shiliangluan@126.com

Correspondent author: WANG Yiguang (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyiguang@bit.edu.cn

为了保证陶瓷基复合材料在燃烧室环境下长时间服役,减少燃气环境对CMC-SiC部件的腐蚀,需要在复合材料表面涂覆一层环境障涂层(EBCs)^[6-7]。

BSAS(1-xBaO-xSrO-Al₂O₃-2SiO₂ 0≤x≤1)具有模量低、热膨胀系数与CMC-SiC接近(4×10⁻⁶~5×10⁻⁶·K⁻¹)、抗水氧腐蚀性能良好等特点,成为1350℃以下应用的理想EBC材料体系^[8-9]。近年来,有多个国家机场和航班受到CMAS(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂)的影响导致飞机机身或发动机受到不同程度的损坏^[10],因此CMAS对航空发动机热端结构涂层的腐蚀引起广泛关注^[11-14]。飞机在起飞和降落时,航空发动机会吸入空气中沙砾、火山灰等^[15],CMAS是这些物质的主要组成成分。当温度高于1200℃时,CMAS开始熔化,并附着在燃烧室构件表面,造成表面涂层的腐蚀,进而导致燃烧室构件损坏失效。

BSAS作为第二代EBC材料,当受到CMAS腐蚀时,其晶体结构快速被破坏,失去了抵抗水氧腐蚀的能力,服役寿命大幅降低^[16]。CMAS腐蚀介质是通过晶界渗透到涂层内部,进入Al-Si-O结构中,形成键能较强的钙长石等物质^[17-18]。Kendra等^[19]认为CMAS腐蚀BSAS是熔融-结晶的过程,经过腐蚀后整个体系中形成4种物质共存的状态:1)Ba含量>Sr含量>Ca含量的钡长石结构;2)Ca含量>Mg含量>Sr含量的钙长石结构;3)无Ba元素的透辉石结构CaMgSi₂O₆;4)非晶CMAS。熔融-结晶过程造成腐蚀物质与涂层材料之间不断的相互扩散,进而导致涂层结构破坏而失效^[19]。

近年来,高熵材料得到迅速发展,其多主元组成使得材料表现出许多独特性质^[20-25],其中,多主元素的迟滞扩散效应是高熵材料的典型特征之一^[26-27]。结合BSAS的CMAS腐蚀失效机制,本工作尝试将BSAS中的碱土金属高熵化,降低其在CMAS环境下的扩散,进而提升材料的抗CMAS腐蚀能力,开发新型具有优良抗CMAS腐蚀的铝硅酸盐EBC涂层体系。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的碳酸钡、碳酸锶、氧化铝、氧化硅为原料,制备多组元BaO-SrO-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂(BSCMAS)材料。由于不存在镁长石结构,MgO在长石中的溶解度与BaO、SrO和CaO存在差异。

本研究首先优化MgO含量,选取3种组成,分别为B_{0.25}S_{0.25}C_{0.25}M_{0.25}AS、B_{0.3}S_{0.3}C_{0.3}M_{0.1}AS、B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS,所需原料如表1所示。

按上述3种组成计量比分别称取原料,放入尼龙罐中,加入去离子水采用氧化锆球磨12h;采用冷冻干燥机去除水分,将得到的粉体放入氧化铝坩锅中,在空气气氛下1400℃保温4h;得到的陶瓷粉和去离子水加入到尼龙罐中,采用行星式球磨机球磨24h;烘干后,将粉体研磨造粒,然后压制成φ18mm×4mm的圆柱,在1500℃烧结4h制得陶瓷样品。

CMAS组成因地域和环境不同而略有差异,基于前期研究结果^[28],采用沙漠环境中飞行涡轮防护罩上检测的熔体元素平均值,按Ca:Mg:Al:Si=33:9:13:45摩尔比配制CMAS,所用原材料为分析纯的氧化钙、氧化镁、氧化铝、氧化硅。通过固相反应法制备33Ca-9Mg-13Al-45Si的CMAS粉体。

1.2 CMAS腐蚀实验

1) 将制备的CMAS粉体进行造粒,并在200MPa下冷压2min,制成10mm的圆片状胚体。将胚体放入氧化铝坩锅中,在空气气氛下置于1200℃箱式炉保温4h,制得CMAS陶瓷片;

2) 将BSCMAS块体表面抛光、清洗、干燥备用;

3) 将CMAS陶瓷片叠加在BSCMAS块体抛光的上方,置于氧化铝坩锅中;

4) 将装有陶瓷片的坩锅置于热腐蚀环境模拟测试装置中,因为CMAS的熔化点在1234℃左右^[29],所以选取1250、1300、1350℃在空气气氛下进行CMAS腐蚀测试,腐蚀时间为4h。

1.3 样品表征

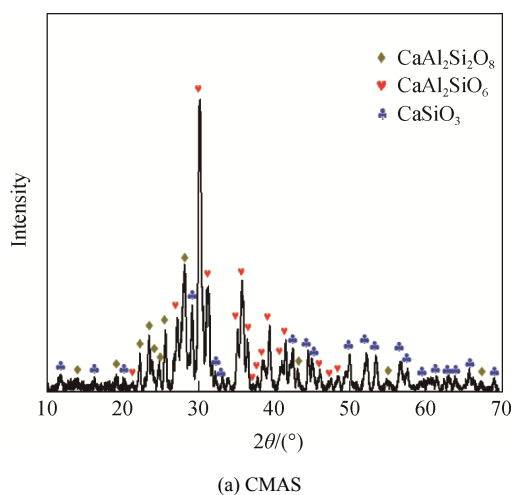
采用Bruker D8-Advance X射线粉末衍射仪分析BSCMAS材料物相组成,测试条件:Cu靶,管电压40kV,管电流40mA;扫描范围2θ=10°~70°,扫描速率0.02(°)/s。采用日立SU8020型扫描电子显微镜(SEM)观察样品显微结构。采用背散射电子(BSE)观察材料CMAS腐蚀前后的物相变化。采用FEI Helios Nanolab G3 CX聚焦离子束(FIB)制备透射电镜样品。采用Themis Z型球差透射电子显微镜的STEM模式观测特定区域,并对其进行能谱(EDS)和电子选取衍射(SAED)分析。

2 结果与讨论

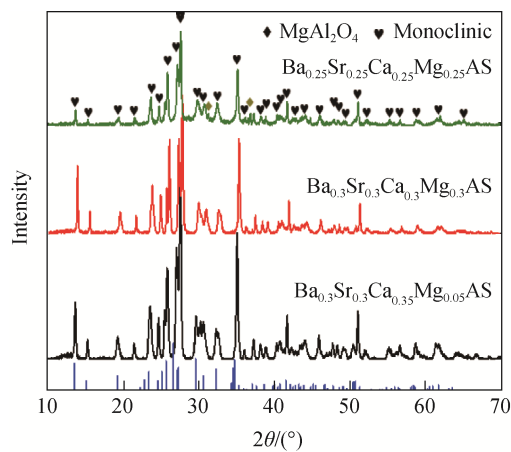
2.1 多组元BSCMAS材料表征

图1为CMAS与BSCMAS的XRD谱。由图

1a 可见, 制备的 CMAS 主要由 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 、 CaSiO_3 相组成, 由于 Mg 含量较少, 未发现含 Mg 物质的峰, 由于 Mg 的性质和 Ca 相近, 推测可能有 MgSiO_3 、 $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ 等物质的存在。图 1b 所示, 3 种 BSCMAS 粉体的主相均与 BSAS 相近, 为单斜相。在 $\text{B}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{AS}$ 、 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{AS}$ 的 XRD 谱中均能观察到 MgAl_2O_4 的衍射峰, 说明 MgO 含量高的 BSCMAS 会有 MgAl_2O_4 析出, 无法形成单相固溶体; 在 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 的 XRD 谱中未观察到 MgAl_2O_4 衍射峰的存在。



(a) CMAS



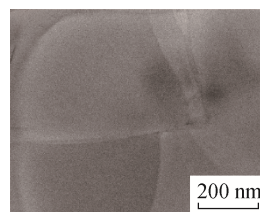
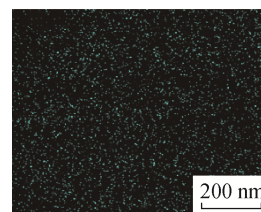
(b) BSCMAS

图 1 CMAS 与 BSCMAS 陶瓷的 XRD 谱

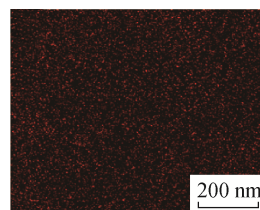
Fig. 1 XRD pattern obtained for the CMAS and BSCMAS ceramics

图 2 为 STEM 表征 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 的元素分布图。由图 2c~图 2f 可见, Sr、Ba、Ca、Mg 在晶粒中分布均匀, 没有出现元素偏析和富集的现象。由图 2g 可见, 入射电子束平行于 $[10\bar{3}]$ 晶带轴方向, 显示合成的 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 为单斜晶相。由上述结果可知, 当 BSCMAS 中的 MgO 含量较少时, 可

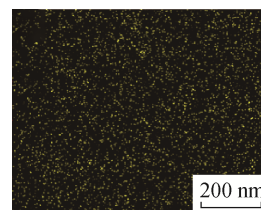
获得 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 固溶体, 将其作为多组元 EBC 材料, 研究其抗 CMAS 腐蚀性能。

(a) Surface morphologies of $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ (b) STEM patterns of $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 

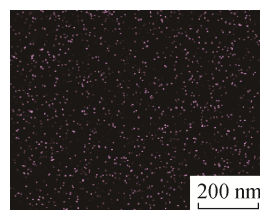
(c) Sr



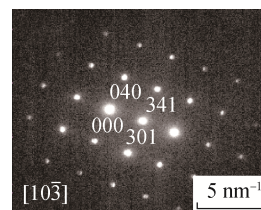
(d) Ba



(e) Ca



(f) Mg



(g) SAED patterns

图 2 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 陶瓷表面形貌、元素面扫描、电子衍射图Fig. 2 Surface morphologies, elemental mappings, SAED pattern of the $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$

2.2 多组元 BSCMAS 的 CMAS 腐蚀性能

前期研究表明^[29], 本工作使用的 CMAS 组成对应的熔点在 1 216.6~1 245.7 °C 间。据此, 选定 3 个温度点 1 250、1 300、1 350 °C, 对 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 的 CMAS 腐蚀性能开展研究。采用的 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 是在 1 500 °C 条件下烧结的块体, 将表面抛光后用于 CMAS 腐蚀试验, 抛光面的 SEM 照片如图 2a 所示, 表明 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 表面致密无明显缺陷, 避免 CMAS 沿孔隙进入基体内部, 对物质的抗 CMAS 腐蚀性能分析造成干扰。

图 3 为 $\text{B}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.35}\text{Mg}_{0.05}\text{AS}$ 在 1 250 °C 下腐蚀不

同时间后材料截面的BSE图及EDS能谱。由图3a~图3d可知:CMAS腐蚀过程中在CMAS熔体内部有枝晶状物质生成,在CMAS与样品表面之间有致密的腐蚀过渡层形成,并随着腐蚀时间的延长,该过渡层逐渐变厚。为了确定枝晶和过渡层中物质的组成,选取腐蚀4 h后的截面图进行元素分析(见图3e~图3h);由图3g可以看出,过渡层中Ba元素缺失,而CMAS中的枝晶则含有Ba元素;进一步对CMAS中枝晶进行能谱分析(见图3d内插图),可见Ca、Mg、Al、Si、Ba、O的峰。由于Ba元素不在初始的CMAS中,枝晶中Ba元素是从B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS扩散至CMAS中。能谱中Sr的峰与Si的峰位置重叠,无法在能谱中区分。前期研究表明^[29]:Sr也会溶入到CMAS中,溶入的Ba、Sr在冷却过程中会以长石结构再结晶析出,由于Sr的原子序数低于Ba的原子

序数,因此富Sr的长石枝晶在BSE中呈暗灰色,而富Ba的长石枝晶呈亮白色。由图3a~图3d可见,CMAS中再结晶枝晶的颜色均呈暗灰色,由此可推断,Sr在1250℃时从B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS中扩散到CMAS的量高于Ba,CMAS中再结晶枝晶主要为含少量Ba的锶长石。由图3e和图3f可知,CMAS中Ca、Mg浓度>腐蚀过渡层中Ca、Mg浓度>未腐蚀样品中Ca、Mg浓度,这表明,CMAS中少量Ca、Mg溶入到腐蚀过渡层中。综上可推断,CMAS对B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS腐蚀过程如下:CMAS作用下,B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS中的Ba、Sr率先扩散进入CMAS中,当温度冷却后再结晶析出长石结构枝晶;Ca、Mg元素向B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS中扩散,填补Ba、Sr向外扩散时留下的空位。由于Ba、Sr向CMAS扩散优先于Ca、Mg向试样内部的扩散,扩散顺序和扩散速率的差异促使在CMAS与样品之间形成一层致密的腐蚀过渡层。

图4为B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS在1300℃腐蚀不同时间的截面BSE图及EDS能谱。与1250℃时相比,随着腐蚀温度的提高,腐蚀过渡层厚度增加,但CMAS中的再结晶枝晶变细,呈针状。图4a中CMAS的枝晶处,出现亮白色物质;并且随着腐蚀时间延长,CMAS中枝晶处的亮白色聚集增多。选用1300℃条件下腐蚀4 h的样品进行EDS分析如图4d,由图4e和4f可知,CMAS中枝晶处Mg、Ca明显缺失,而过渡层中Ca、Mg元素增多。与1250℃条件下腐蚀的样品相比,CMAS中的Ba元素增多,而过渡层中含量减少如图4g。进一步对枝晶处亮白色区域进行元素能谱分析如图4d内插图,与1250℃条件下腐蚀的样品相比,Ba元素峰变强,Ca、Mg峰变弱,同时枝晶内部含有Al、Si、O。结合上节所述,可判定白亮的枝晶物质主要为富Ba的长石,而暗灰色的针状结晶物为富Sr的长石。随着腐蚀温度的提高,Ba、Sr从B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS中更快地向CMAS中扩散,且Ba的扩散变得更显著。由于Sr的扩散速率显著高于Ba,导致CMAS中Sr的浓度较高,优先结晶生成富锶长石;随时间延长,扩散到CMAS中的Ba浓度增加,会在富锶长石表面进一步富集成富Ba的长石。由于富钡长石和富锶长石结晶形成可能存在差异,Ba、Sr在CMAS中再结晶过程存在竞争关系,高温下,Ba在CMAS中的相对含量增加使得富锶长石再结晶过程受到干扰,析出的枝晶变细小。

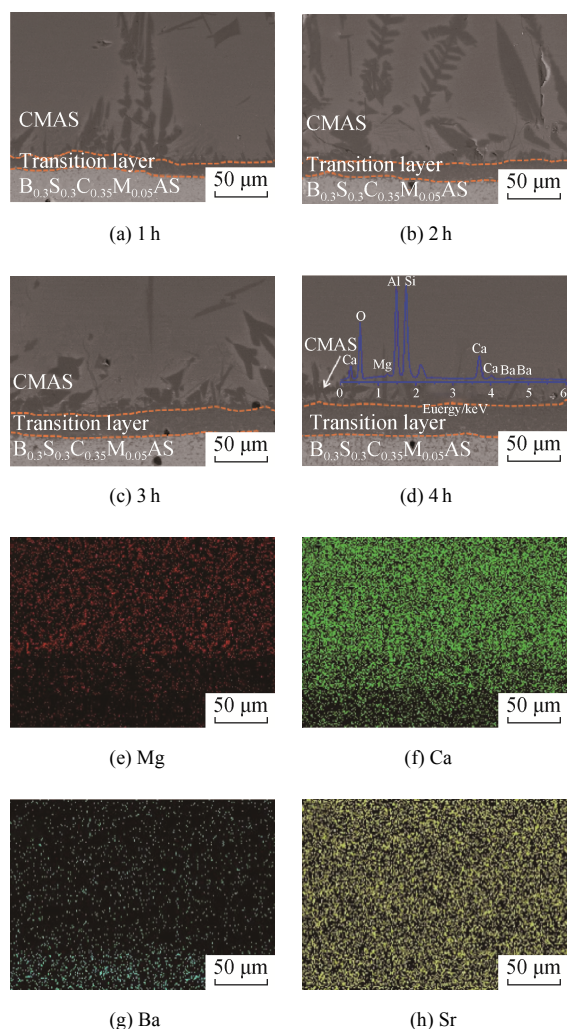


图3 B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS在1250℃下CMAS腐蚀截面图及腐蚀4 h元素扫描图谱

Fig. 3 Cross-section morphologies of B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS after CMAS corrosion at 1250 °C and element mapping for B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS after corrosion for 4 h

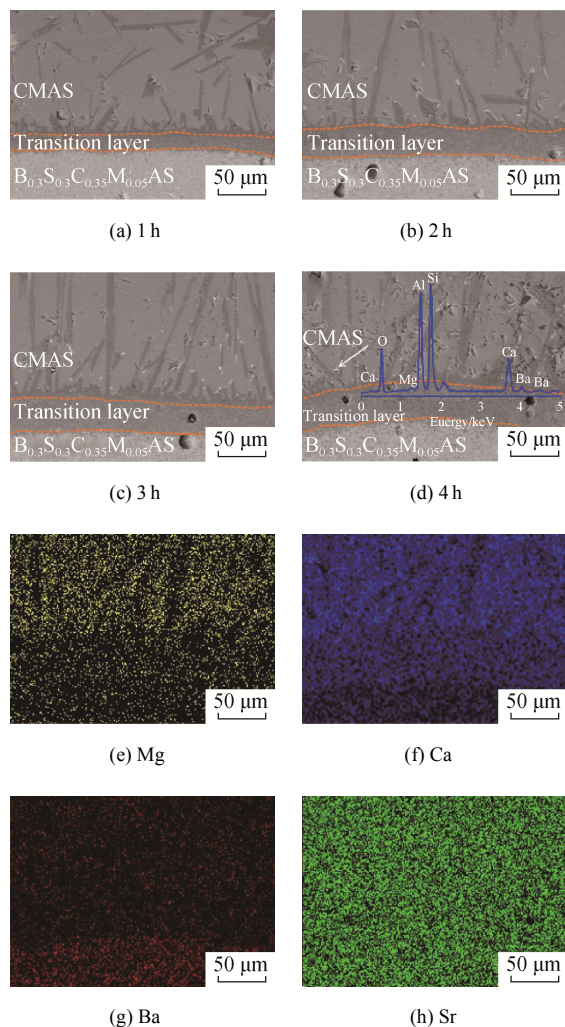


图4 $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 CMAS 腐蚀截面图及腐蚀 4 h 元素扫描图谱

Fig. 4 Cross-section morphologies and element mapping of $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ after CMAS corrosion at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h

图 5 为 $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 在 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下 CMAS 腐蚀不同时间的截面 BSE 图及 EDS 能谱。随着腐蚀温度进一步提高, CMAS 中的暗灰色的枝晶变得粗大, 更多的亮白色物质围绕着枝晶析出。选取 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 腐蚀 4 h 样品的截面图进行 EDS 分析, 由图 5g 可知, 枝晶处亮白色区域 Ba 元素大量聚集, 腐蚀过渡层中的 Ba 元素明显缺失; 图 5e 和图 5f 显示 Mg、Ca 在枝晶处都有不同程度的缺失, 腐蚀过渡层中 Ca、Mg 含量增多。进一步对枝晶明亮处进行能谱分析(见图 5d 内插图), 可观察到 Ba、Al、Si、Ca、Mg、O 的峰, 且 Ba 元素的峰进一步增强, 结合上节分析, 可以判定枝晶处亮白色物质主要为富钡长石。随着腐蚀温度增加, Ba、Sr 更快速的扩散进入 CMAS 中, 溶入 CMAS 中的 Ba、Sr 会根据浓度的差异, 先析出富钡长石, 再在富钡长石上进

一步析出富钡长石。由于腐蚀温度更高, 再结晶时生成的长石更加粗大。温度的提升, 也会加速 Ca、Mg 进入样品中填补 Ba、Sr 扩散后留下的空位形成过渡层, 但由图 5 可以看出, 生成的过渡层厚度相比于在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相同腐蚀时间下的过渡层没有增加, 甚至略有减小。

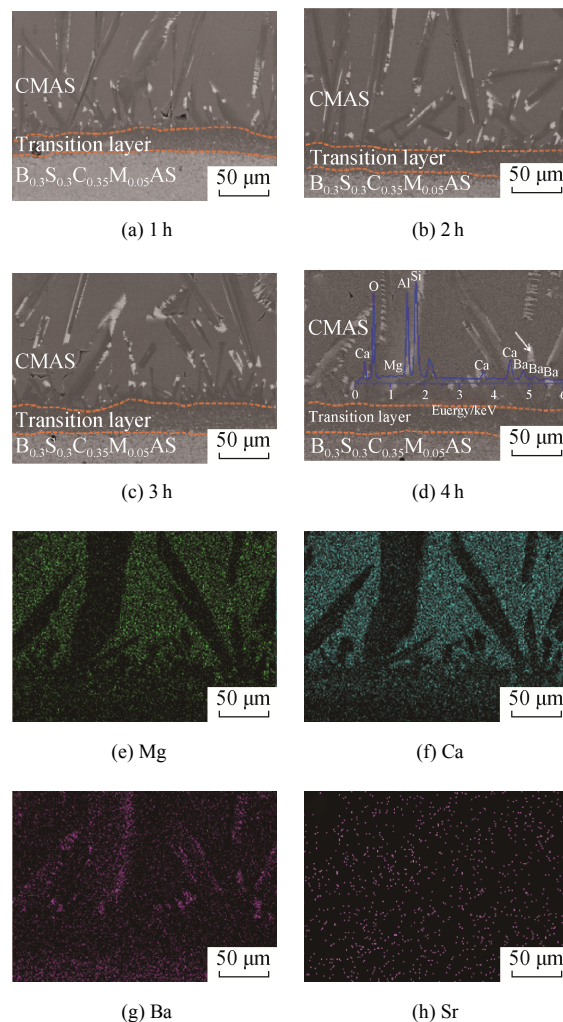


图5 $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 在 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 CMAS 腐蚀截面图及腐蚀 4 h 元素扫描图谱

Fig. 5 Cross-section morphologies and element mapping of $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ after CMAS corrosion at $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h

图 6 为 $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 腐蚀 4 h 的样品腐蚀过渡层的 STEM 照片和 EDS 能谱。在 STEM 照片中可观察到过渡层中有 3 种材料, 分别标记为材料 A、材料 B 和材料 C。EDS 分析结果见表 1。材料 A 呈现 Ba 含量高的钡长石结构; 材料 B 呈现 Ca 含量高的钙长石结构; 材料 C 表明 Ca 还未完全扩散进入区域。由此可见, 腐蚀过渡层中存在着 Sr、Ba 的快速流失和 Ca、Mg 的快速补充, 进而形成以钙长石为主的过渡层; 钙长石的形成可能还会抑制 Ba、Sr 等的扩

散, 形成了孤立在钙长石中的钡长石孤岛(材料 A)。

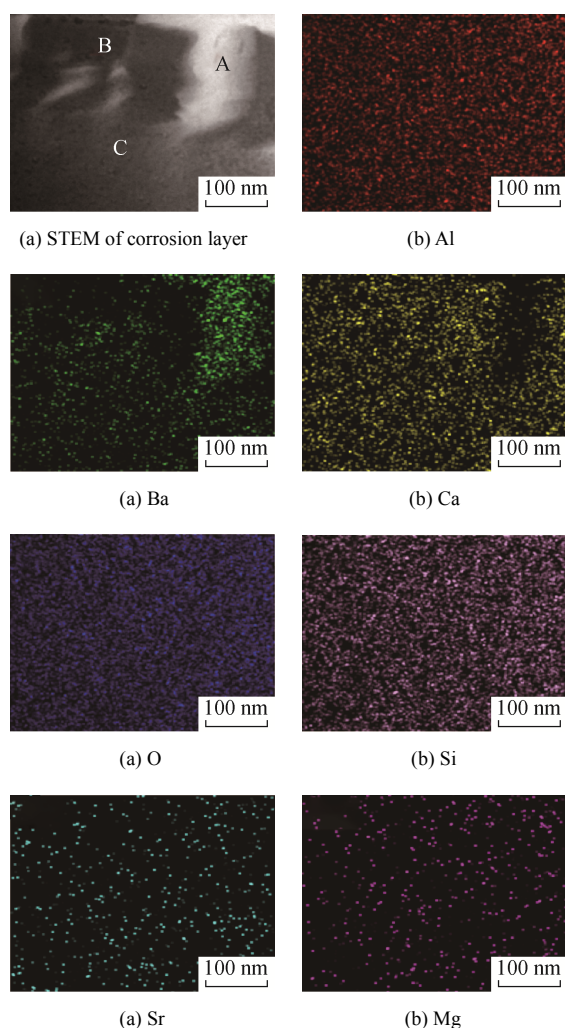


图 6 B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS 在 1 350 °C 条件下腐蚀 4 h 后过渡层的 STEM 元素分布图

Fig. 6 Element mapping in the transition layer of B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS after corrosion for 4 h at 1 350 °C

表 1 EDS 分析腐蚀过渡层中不同位置的材料元素含量

Table 1 EDS analysis of element content at different locations in the corrosion transition layer $x/\%$

Material	Ba	Sr	Ca	Mg	Al	Si
A	3.96	0.89	0.99	0.28	14.21	15.06
B	0.28	0.76	5.05	0.27	13.55	14.54
C	0.58	1.20	4.11	0.23	14.82	14.39

x —Mole fraction.

图 7 为不同温度下腐蚀过渡层厚度随腐蚀时间变化趋势。由图 7 可知, 随着腐蚀时间的延长, 腐蚀厚度增长逐渐趋缓。将腐蚀过渡层厚度的平方与腐蚀时间进行拟合如图 7 中插图, 数据基本符合线性关系, 这表明腐蚀过渡层厚度随腐蚀时间变化呈抛物线规律, 腐蚀过程是扩散控制的动力学过程。综上分析可知, 整个扩散过程是 Ba、Sr 向外,

Ca、Mg 反向填充的互扩散过程。在 1 250 °C 时, Ba、Sr 和 Ca、Mg 的互扩散较慢, 随着时间的延长, 腐蚀过渡层会逐渐增加; 在 1 300 °C 时, Ba、Sr 和 Ca、Mg 的扩散速度差异进一步增加, 与 1 250 °C 相比, 腐蚀过渡层厚度增大, 同时 Ca、Mg 进入过渡层逐渐形成致密钙长石, 阻挡后续 Ba、Sr 向外扩散。随着时间延长, 腐蚀过渡层厚度仍会增加, 但增长速度低于初始阶段; 在 1 350 °C 时, 由于前期 Ba、Sr 与 Ca、Mg 的扩散差异, 首先形成过渡层, 随着时间的延长, 过渡层中 Ca、Mg 快速占据 Ba、Sr 留下的空位, 形成致密的钙长石, 并逐渐变厚, 阻碍了 Ba、Sr 的进一步向外扩散, 使 Ba、Sr 和 Ca、Mg 的互扩散差异减小, 导致过渡层厚度变小。由于 B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS 中含有 Ca、Mg 元素, 一方面这 2 种元素的存在对 Ba、Sr 扩散的迟滞影响; 另一方面可以促进致密钙长石过渡层的快速形成, 进而在高温下表现出比 BSAS 更好的抗 CMAS 性能^[29]。

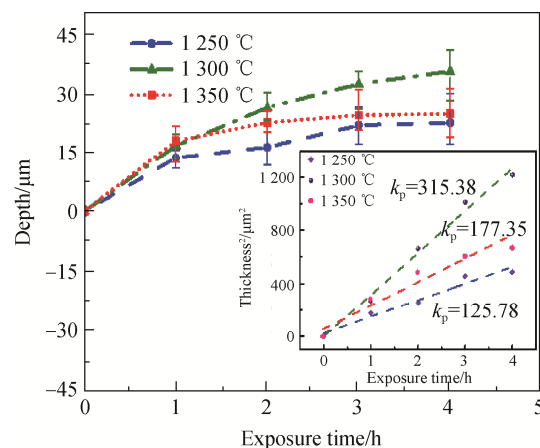


图 7 不同温度下腐蚀过渡层厚度随时间变化曲线

Fig. 7 Depth change of transition layer as a function of corrosion time at different temperatures

图 8 为 CMAS 腐蚀 BSCMAS 的模型。由图 8 可见: 腐蚀初始阶段, CMAS 发生熔化, 吸附在 BSCMAS 表面; 随后与 BSCMAS 进行反应,

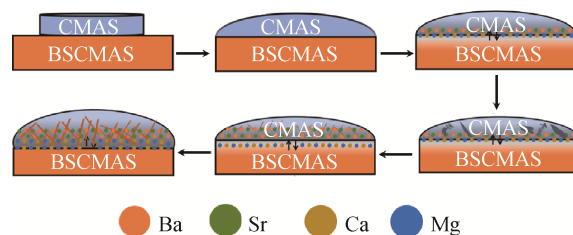


图 8 B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS 的 CMAS 腐蚀模型示意图

Fig. 8 A schematic illustration of the corrosion mechanism proposed for the B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS-CMAS system

BSCMAS 中的 Ba、Sr 优先扩散到 CMAS 中, 再结晶析出枝晶状的 Ba 长石和 Sr 长石; 而 Ba、Sr 扩散后留下的空位则被 CMAS 中的 Ca、Mg 所占, 形成以 Ca 长石、Ba 长石为主的腐蚀过渡层, 可有效的阻止 BSCMAS 中的 Ba、Sr 扩散到 CMAS 中, 抑制 CMAS 对材料的进一步腐蚀。

3 结论

1) 通过调控 Ca、Mg 的含量, 在 1 400 °C 下合成出单一单斜相的多组元 $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 环境障涂层材料;

2) 多组元 BSCMAS 的腐蚀过程是 BSCMAS 中的 Ba、Sr 向 CMAS 扩散和 CMAS 中的 Ca、Mg 补充 Ba、Sr 留下的空位的互扩散过程, 在 Ba、Sr 和 Ca、Mg 互扩散过程中形成了钙长石为主的过渡层;

3) $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 的多组元迟滞扩散效应, 降低了 Ba、Sr、Ca、Mg 的扩散速率, 同时也促使在高温下致密钙长石过渡层的快速形成, 抑制 Ba、Sr 元素的进一步扩散, 使得 $B_{0.3}S_{0.3}C_{0.35}M_{0.05}AS$ 表现出比 BSAS 更优的高温抗 CMAS 性能。

参考文献:

- [1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24–32.
- [2] ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong. Aeronautical Manuf Technol (in Chinese), 2003(1): 24–32.
- [3] JACOBSON N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(1): 3–28.
- [4] LIU J, ZHANG L T, WANG Y G, et al. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1 400 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(13): 3419–3428.
- [5] LIU J, ZHANG L T, WANG Y G, et al. Polymer-derived yttrium silicate coatings on 2D C/SiC composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(2): 433–439.
- [6] HONG Z L, CHENG L F, WANG Y G. An investigation of environment barrier Coating on 2D C/SiC composites prepared by liquid phase process[J]. J Inorg Organomet P, 2012, 22: 692–698.
- [7] FUKUDOME T, TSURUZONE S, TATSUMI, et al. Development and evaluation of ceramic components for a gas turbine[J]. Key Eng Mater, 2006, 317–318: 146–157.
- [8] LEE KN. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Surf Coat Technol, 2000, 11: 133–134.
- [9] JACOBSON N S, FOX D S, SMIALEK J L, et al. Performance of ceramics in severe environments[J]. Corrosion Mater, 2005, 13B: 565–578.
- [10] BHATIA T, EATON H, SUN E, et al. Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC composites[M]. New York: ASM Engineers, 2005: 253–258.
- [11] PICQUOUT A, LAVIGNE F, MEI E T W, et al. Air traffic disturbance due to the 2010 Merapi volcano eruption[J]. J Volcanol Geoth Res, 2013, 261(3): 366–375.
- [12] BANSAL N P, CHOI S R. Properties of CMAS glass from desert sand[J]. Ceram Int, 2015, 41(3): 3901–3909.
- [13] CHEN X. Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coating[J]. Surf Coat Tech, 2006, 200(11): 3418–3427.
- [14] AHLBORG N L, ZHU D. Calcium–magnesium–aluminosilicate (CMAS) reaction and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coating[J]. Surf Coat Tech, 2013, 237: 79–87.
- [15] WWLLMAN R, WHITMAN G, NICHOLLS JR. CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage[J]. Int J Refract Met H, 2010, 28(1): 124–132.
- [16] DESCLOITRES J. Visible earth: a catalog of NASA images and animations of our home planet; 2005.
- [17] HARDER B J, RAMIREZRICCO J, ALMER J D, et al. Chemical and mechanical consequences of environmental barrier coating exposure to calcium-magnesium-aluminosilicate[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94: 178–185.
- [18] 刘金铃. 抗高温水氧腐蚀硅酸盐的第一性原理研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2009.
- [19] LIU Jinling. First-principles investigation on the high-temperature water vapor corrosion resistant silicates (in Chinese, dissertation). Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009.
- [20] 蒋凤瑞. $B_{1-x}S_xAS$ 及稀土硅酸盐环境障涂层热腐蚀性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2017.
- [21] JIANG Fengrui. Hot Corrosion Behavior and Mechanism of $B_{1-x}S_xAS$ and Rare Earth Silicate Based Environment Barrier Coatings (in Chinese, dissertation). Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2017.
- [22] KENDRA M G. CMAS degradation of environmental barrier coatings[J]. Surf Coat Tech, 2007, 202: 653–657.
- [23] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [24] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534(7606): 227–230.
- [25] WANG H X, CAO Y J, LIU W, et al. Oxidation behavior of $(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C-xSiC$ ceramics at high temperature[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 11160–11168.
- [26] TAN Y Q, CHEN C, Li S G, et al. Oxidation behaviours of high-entropy transition metal carbides in 1 200 °C water vapor[J]. J Alloy Compd, 2020, 816: 152523.
- [27] REN K, WANG Q K, SHAO G, et al. Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating[J]. Scripta Mater, 2020, 178: 382–386.
- [28] DONG Y, REN K, LU Y H, et al. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 39(7): 2574–2579.
- [29] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys[J]. Acta Mater, 2013, 61(13): 4887–4897.
- [30] KUCZA W, DABROWA J, CIESLAK G, et al. Studies of “sluggish diffusion” effect in Co–Cr–Fe–Mn–Ni, Co–Cr–Fe–Ni, and Co–Fe–Mn–Ni, high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach[J]. J Alloy Compd, 2018, 731: 920–928.
- [31] KRAMER S, YANG J Y, JOHNSON C A, et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS) deposits[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89: 3167.
- [32] JIANG F R, CHENG L F, WANG Y G, et al. Calcium–magnesium aluminosilicate corrosion of barium–strontium aluminosilicates with different strontium content[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 212–221.