

大气等离子喷涂制备 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层 1 350~1 500 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸气下的腐蚀行为

柯希嘉, 王长亮

(中国航发北京航空材料研究院, 中国航空发动机集团航空材料先进腐蚀与防护重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 为了深入了解双硅酸锆($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)环境障涂层水蒸气腐蚀机理, 采用大气等离子喷涂技术制备全包覆 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 双层环境障涂层, 水蒸气腐蚀实验(1 350~1 500 $^{\circ}\text{C}$, 90% $\text{H}_2\text{O}/10\% \text{O}_2$, 体积分数, 200 h)后对不同阶段和不同温度的样品进行表征以分析腐蚀行为和腐蚀机理。结果表明: 在 1 350~1 500 $^{\circ}\text{C}$ 范围内腐蚀 200 h, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层整体结构完整, 热生长氧化物层生长速率较慢且符合线性增长, 对 SiC 基体具有良好的保护作用, 涂层没有发生剥落失效。在不同温度下, 水蒸气腐蚀机理不同, 不仅有 SiO_2 的挥发, 还会发生“自修复”反应, 同时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的污染也会影响腐蚀行为。

关键词: 双硅酸锆; 环境障涂层; 水蒸气腐蚀; 等离子喷涂

中图分类号: V254.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)07-2341-09

网络出版时间: 2024-06-14



针对航空发动机推重比及效率提升对新材料的需求, SiC 陶瓷基复合材料(SiC -CMCs)的使用可以提高发动机涡轮前进口温度并实现减重^[1-5], 是未来极具应用前景的航空发动机轻量化结构材料^[6]。但在高温水气环境下, SiC -CMCs 氧化生成的 SiO_2 层会与 H_2O 反应生成挥发性 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 从而导致材料产生缺陷而失效, 极大限制了其应用^[7-9]。针对上述腐蚀问题, 在复合材料表面制备环境障涂层(EBCs)是提高 SiC -CMCs 部件的服役寿命的有效手段^[10-11]。

环境障涂层从 20 世纪 90 年代至今经历了 3 代的发展, 其成分体系从最初的莫来石体系发展到钡锶铝硅体系(BSAS)、稀土硅酸盐体系, 环境障涂层的结构、性能均取得很大的改进, 尤其在耐高温性能、耐水氧耦合腐蚀性能方面进展显著^[12]。稀土硅酸盐材料体系中, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1 400~1 600 $^{\circ}\text{C}$ 具有优异的相稳定性, 与 SiC 热膨胀系数(CTE)匹配, 同时与 Si 具有很好的化学相容性, 因此 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是环境障涂层的理想候选材料^[13-15]。

$\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层体系抗水氧腐蚀能力是

目前研究的重点^[16]。Jian 等^[17]研究发现在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 水氧耦合腐蚀下 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层表现出优异的相稳定性。热生长氧化物(TGO)的生长得到了有效的控制。涂层包覆试样的氧化增重率明显低于未包覆试样, 因此得出 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层的抗腐蚀性能优异。Wu 等^[18]在 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 水氧耦合腐蚀实验中观察到 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层发生“自修复”反应, TGO 层生长与时间呈现正线性关系中, 涂层整体结构基本完好。Ridley 等^[19]发现 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 水氧耦合腐蚀后形成多孔 Yb_2SiO_5 层, 厚度、孔径随时间增加而增加, 并且在高速区的反应层出现明显分层, 包括多孔的 Yb_2SiO_5 层、致密的 Yb_2SiO_5 层以及高度多孔的 Yb_2O_3 层, 而致密层的存在阻碍了水汽和氧气的向内扩散, 使得反应层总厚度降低, 对 SiC 基底起到了有效的保护作用^[20]。该体系是否能在更高温度下起到防护作用, 是发动机涡轮叶片等关键部件防护设计选材的迫切需求, 因此开展 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层在 1 350~1 500 $^{\circ}\text{C}$ 连续水氧耦合损伤行为及腐蚀机理的研究至关重要。

收稿日期: 2023-10-11。 修订日期: 2023-12-03。

基金项目: 中国科学技术协会“青年人才托举工程”项目(2023QNRC001)。

第一作者: 柯希嘉(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王长亮(1981—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-10-11. Revised date: 2023-12-03.

First author: KE Xijia (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 948439843@qq.com

Correspondent author: WANG Changliang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cliangwang@126.com

1 实验

1.1 样品制备

实验基体材料为 SiC 板(杭州鑫飞达有限公司), 线切割成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的立方体以及 $\phi 25.0\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 的圆片。喷涂前在 0.35 MPa 气压

下采用 $125\text{ }\mu\text{m}/75\text{ }\mu\text{m}$ 刚玉砂对表面粗糙化处理。使用大气等离子喷涂工艺(APS)喷涂 Si 层和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层, 工艺参数见表 1, Si 层厚度约 $50\text{ }\mu\text{m}$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。喷涂后样品置于箱式高温炉(DC-B15/15 型, 北京独创科技有限公司)中 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 2 h ^[21]。

表 1 Si 层及 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层喷涂工艺参数

Table 1 Spraying parameters for the Si coat and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ coating

Coating	Current/A	Ar flow/(L·min ⁻¹)	H ₂ flow/(L·min ⁻¹)	Pressure of carrier gas/MPa	Feeding rate/(g·min ⁻¹)	Stirring rate/(r·min ⁻¹)	Spray distance/mm
Si	450	35	8	0.30	12.5	50	130
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	600	40	10	0.25	13.0	50	120

1.2 水氧耦合腐蚀测试

水氧耦合腐蚀实验采用自建的测试平台, 如图 1 所示, 炉温设定为 1350 、 1400 、 1450 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 采用氧化锆舟型坩埚($112\text{ mm}\times 55\text{ mm}\times 18\text{ mm}$)装载实验样品, 水蒸气和氧气比例为 90% (体积分数) H_2O – 10% (体积分数) O_2 , 每组实验放置 8 个样品, 50 、 100 、 150 、 200 h 时从高温炉内取出样品, 对实验前后的样品进行称重, 各时间点选取其中 1 个样品进行微观组织分析。

1.3 样品表征测试

使用 X 射线衍射仪(XRD, XD-3, Aeris, 荷兰)分析样品表面的相组成。使用扫描电子显微镜(SEM, MIRA 3, Tescan, 捷克)分析样品截面的微观结构和相分布, 观察前对样品截面表面喷金处理(厚度约 15 nm), 使用能量色散光谱(EDS)分析元素分布以及各相的元素比例。使用拉伸试验机(34SC-05, Instron, 上海)按照标准 HB5476—1991 进行涂层结合强度测试。

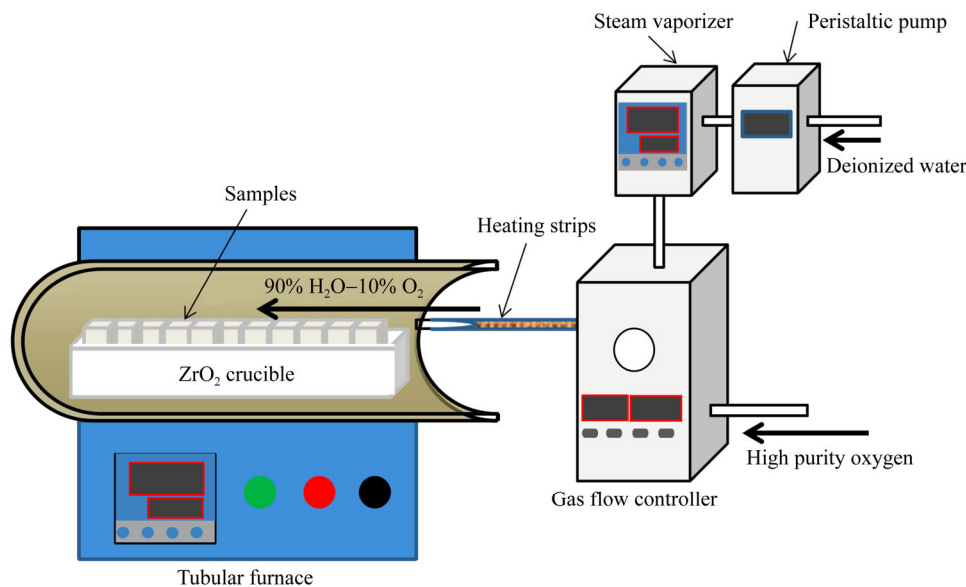


图 1 水氧耦合腐蚀实验平台示意图

Fig. 1 Schematic diagram of water vapor oxygen coupled corrosion experimental platform

2 结果与讨论

2.1 制备态和热处理后涂层的微观结构及相组成

由图 2 可见, 制备态面层中主相为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相(占 74%), 而 Yb_2SiO_5 相以融流状嵌入其中, 并未

发现明显的未熔颗粒, 表明实验选用的工艺参数能够获得较好的沉积效果。XRD 谱中显示制备态涂层主要为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Yb_2SiO_5 相和一些非晶相, 热处理后的涂层晶化程度明显提高, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 占比约为 78% 。由图 3a 可见, 制备态涂层中有少量黑色点状

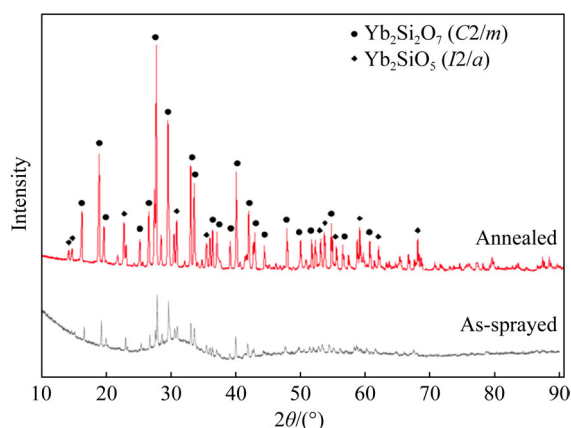
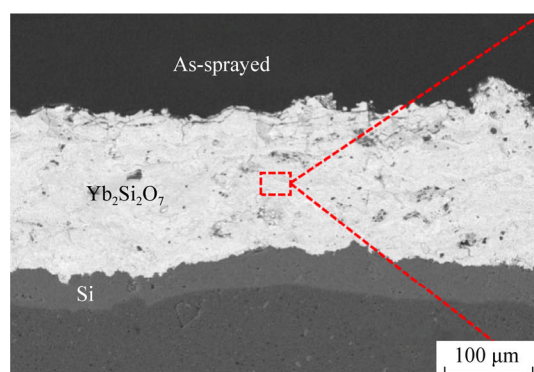


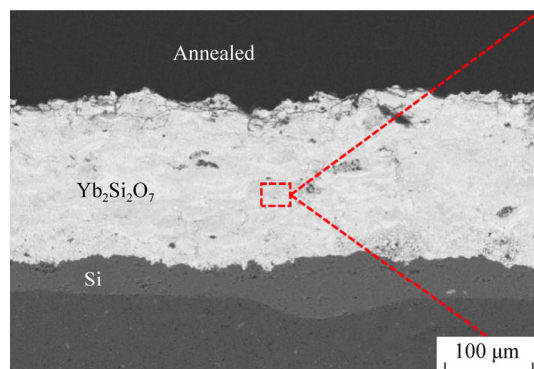
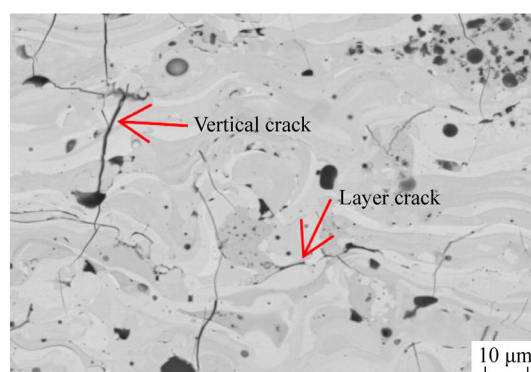
图 2 制备态和热处理态涂层相的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of as-sprayed and annealed coatings

分布,其主要成分元素为 Si 和 O,是喷涂状态下 Yb 挥发造成的。面层中存在少量纵向微裂纹,横向裂纹不显著,沉积效果较为优异。由图 3c 可见,热处理态存在较少的纵向微裂纹,涂层的致密度提高。无论制备态还是热处理态, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$ 界面、 Si/SiC 界面均未有明显孔洞。通过以上现象分析,由于大气等离子喷涂(APS)技术温度冷却过快导致制备态产生较多非晶相^[22],热处理后,涂层中非晶相向晶相转变导致的体积收缩,使得大部分裂纹愈合,从而使涂层更加致密。3 个涂层样品拉伸结合强度分别为 30.85、32.93、33.08 MPa,测试结果均在 30 MPa 以上,证明涂层的结合力优异。



(a) As-sprayed coating



(b) Annealed coating

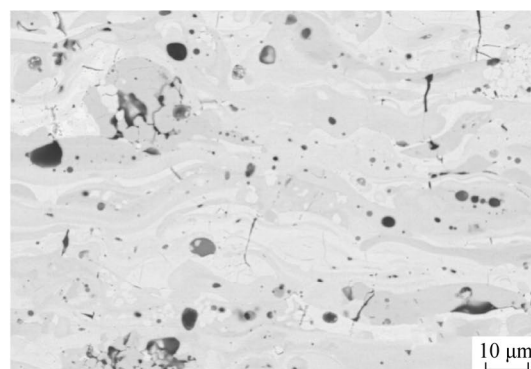


图 3 制备态和热处理态涂层相微观形貌

Fig. 3 Cross-section micromorphologies of as-sprayed and annealed coatings

2.2 水氧耦合腐蚀行为分析

2.2.1 温度对涂层微观结构的影响 从宏观角度观察,如图 4 所示,样品经过水氧耦合腐蚀后,在棱角处出现裂纹,其形成的主要原因为应力集中导致的涂层开裂,并非涂层腐蚀状态下开裂失效,因此需要对涂层截面微观结构进行观察。

在 1350 °C 水氧腐蚀至 200 h,涂层整体结构完好,界面处结合良好,如图 5a 所示。随着腐蚀时间

的增加, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层的孔隙增加,一部分是由于 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相向 Yb_2SiO_5 相转变产生挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,如反应式(1)所示,一部分是由于涂层中部 SiO_2 与 H_2O 发生反应生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$,从而挥发形成孔洞,如反应式(2)所示。同时,疏松多孔的腐蚀反应层的厚度随时间增加而增加,其相成分均为 Yb_2SiO_5 ,EDS 数据见表 2,并且裂纹尺寸也随之增大,相互交错相连,主要原因归结于 CTE 失配以及

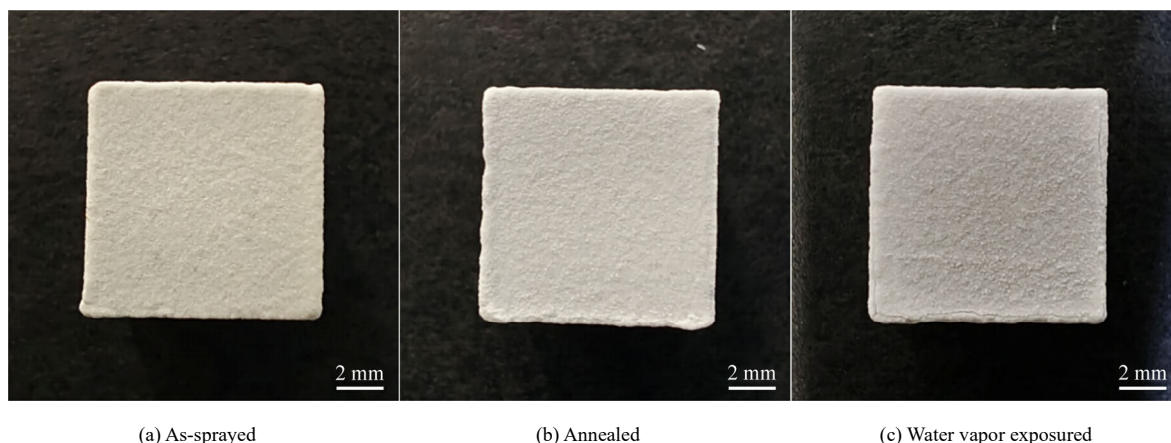
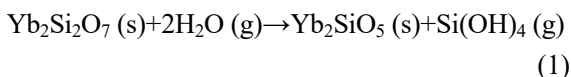
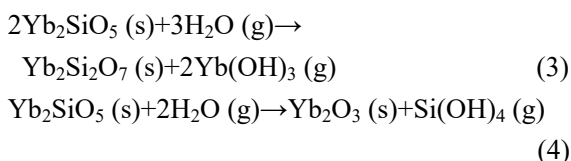


图4 实验样品的涂层表面照片
Fig. 4 Macroscopic images of experimental samples

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面相变带来的体积变化。 Si 层与面层界面出现氧化产物, Si 层内部存在少量孔洞及微裂纹。

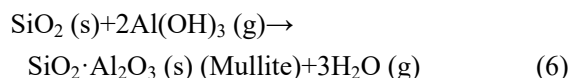
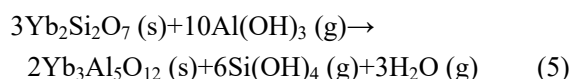


当腐蚀温度提高到 1400°C 时, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层的腐蚀反应层开始出现明显的横向的深裂纹, 对比 1350°C , 该温度下反应层表面出现部分暗灰色相 ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), 表明反应式(3)发生, 部分 Yb_2SiO_5 相反应转化为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相。同时反应层中观察到亮白色相, 经 EDS 检测该相仅有 Yb 和 O 两种元素(表 2 中点 4), 显然反应式(4)发生并且生成了 Yb_2O_3 。由于反应式(3)产生挥发性 $\text{Yb}(\text{OH})_3$, 以及反应式(4)产物 Yb_2O_3 具有较高的热膨胀系数, 导致反应层出现大尺寸裂纹, 如图 5b 所示。 Si 层界面氧化层生长明显, 并且在腐蚀后期出现了少量孔洞。



腐蚀温度到达 1450°C 时, 如图 5c 所示, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层表面和内部黑色相增加, 并且在黑色相周围出现大尺寸缺陷。经 EDS 检测面层内部的黑色相(见表 2 中点 6)含有 Al 、 Si 、 O 元素, 推测其成分为莫来石, 这与 Wu 等^[18]的实验结果一致。而面层顶部黑色相的 EDS 结果显示含有 Yb 、 Al 、 O 元素(见表 2 中点 5), 推测其成分为镱铝石榴石 ($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)^[23], 其形成原因是实验炉管材质为刚玉 (Al_2O_3), 在温度达到 1450°C 后, Al_2O_3 与水蒸气进入快速反应阶段, 产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 接触到表层的

$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 后发生反应式(5)形成 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 同时气态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 短时间内迅速扩散到面层内部, 与内部残存的 SiO_2 发生反应式(6)生成莫来石。同时观察到面层反应层几乎没有大尺寸的裂纹, 并且反应层的厚度较小, 表明该条件下“自修复”反应占据主导地位, 相变带来的体积变化“修复”了部分裂纹, 因此反应层中 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 呈现斑点状分布。但相比较 1400°C , 该温度下反应层并未观察到 Yb_2O_3 相的生成, 推测有 2 个原因: 1) 1450°C 下表面的“自修复”反应占据优势, 导致更多的 Yb_2SiO_5 参与反应式(3), 竞争关系下抑制了反应式(4); 2) 由于腐蚀条件下氧气和水蒸气的流速小, 该温度下反应式(5)生成的大量 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 一定程度抑制了反应式(4)的发生。 Si 层内部出现较大尺寸的缺陷, 并且孔洞缺陷的周围也被氧化。



腐蚀温度上升到 1500°C 后, 首先 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层顶部出现明显的横向贯穿式裂纹, 并呈现表层大面积剥落的趋势, 如图 5d 所示, 因此推测该温度“自修复”反应被抑制, 反应式(1)占据优势地位。同时在面层与 Si 层界面附近观察到明显的横向裂纹和大尺寸缺陷, 裂纹扩展通道顶端观察到亮白色的 Yb_2O_3 相(见表 2 点 8), 并且相的数量随着腐蚀时间的增加而增加, 由于 Yb_2O_3 的 CTE 远大于面层及 Si 层材料, 因此其数量增加会加剧内应力使得裂纹大量生长。同时温度的升高极大的促进了 Si 层的氧化, 相较于 1450°C , 界面周围的大尺寸裂纹增加,

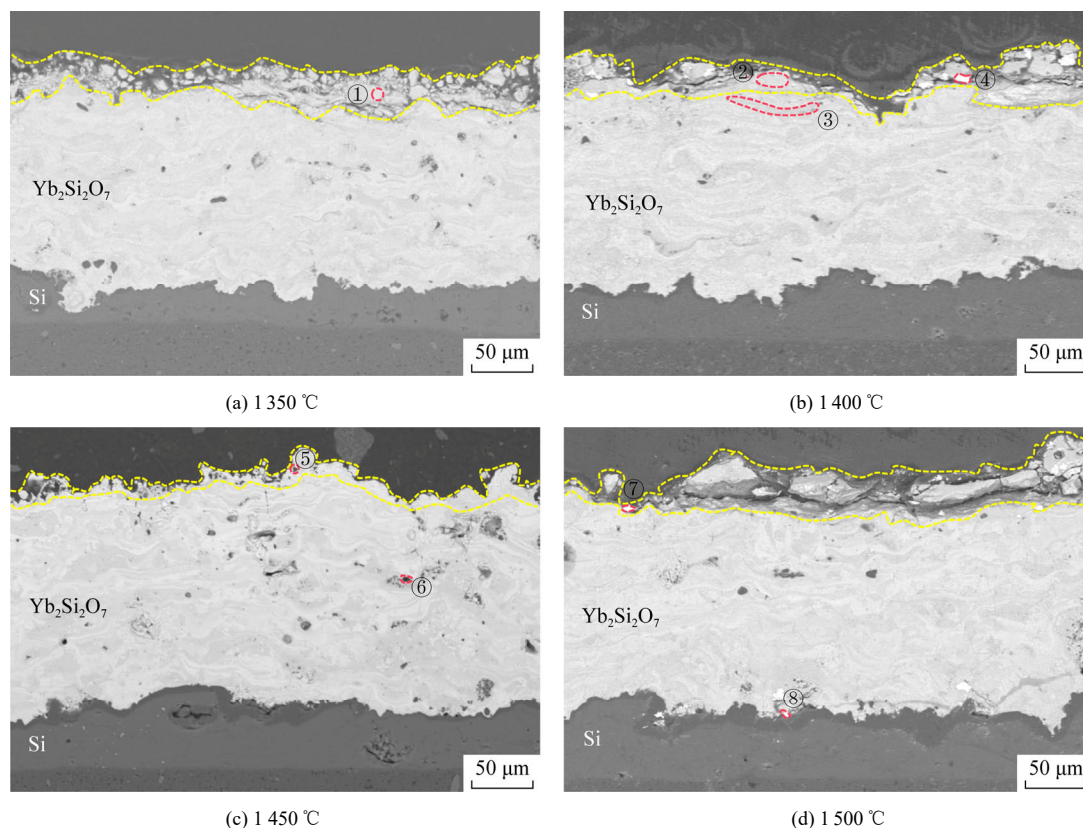


图 5 水氧耦合腐蚀 200 h 的截面微观形貌照片

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of samples corroded by continuous water vapor exposure for 200 h

表 2 图 5 中标记点的化学成分及颜色

Table 2 Chemical compositions and color of the labelled points in Fig. 5

Point	Color	Mole fraction/%			
		Yb	Si	O	Al
1	Grey	22.42	12.67	64.91	
2	Grey	23.58	11.93	64.48	0.01
3	Dark grey	18.23	16.45	65.32	
4	Bright white	42.66		57.34	
5	Dark	18.67	0.02	65.35	15.96
6	Dark	0.01	16.76	58.66	24.57
7	Bright white	38.93		61.04	0.03
8	Bright white	35.49	0.11	64.40	

Si 层与面层界面出现裂纹横向扩展并与孔洞相连, Si 层内部的裂纹尺寸也有所增加。

2.2.2 温度对 TGO 氧化层生长的影响 水氧耦合腐蚀实验中, 由于 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层结构上具有氧透过性, 加之纵向微裂纹提供快速流通通道, O_2 会在界面处与 Si 层发生氧化反应, 氧化反应的生成物为 $\alpha\text{-SiO}_2$ ^[24]。由于 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的 CTE 数值较大, 高温下其产生的内应力容易导致裂纹扩展, 为 H_2O 和 O_2 提供扩散通道, 进一步加剧 Si 层的氧化, 最终导致涂层剥落失效^[25]。

图 6 中 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 界面处的深灰色相即为 TGO 层, 对于特定温度及特定时间下的样品, 选取 3 个不同位置的涂层截面图, 随机选取 5 个厚度较为均匀处测量 TGO 层的厚度值, 统计其平均值后绘制不同腐蚀温度下的厚度与时间的关系曲线。同一温度下, TGO 层厚度随时间的增加而增加。图 7 为水氧耦合腐蚀后样品中心区域截面 TGO 的平均生长厚度和腐蚀时间的关系曲线。由图 7 可见, 温度在 1 350~1 450 $^\circ\text{C}$ 时, 样品 TGO 厚度的生长与时间呈线性关系, R^2 均大于 0.9, 说明该温度段下线性关系显著, 与 Richards 等^[11]的实验结果趋势比较一致, 但低于其增长速率。当温度达到 1 500 $^\circ\text{C}$ 时, 曲线斜率(厚度增长速率)显著高于 1 450 $^\circ\text{C}$, 但线性关系不显著($R^2=0.8744$)。由于 1 500 $^\circ\text{C}$ 下 TGO 层周围裂纹尺寸增大, 为氧气提供快速扩散通道, 从而影响 TGO 层线性增长。

图 8 为不同温度下的试样平均质量增加量与腐蚀时间的关系曲线。由图 8 可见, 在同一温度下的试样平均质量变化都是随时间的增加而增加, 并且线性关系显著, 这与 TGO 厚度的生长情况趋势相似。从现有的研究可知, 试样的质量变化主要来自于 3 个方面: 1) 基体 SiC 的氧化; 2) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层中

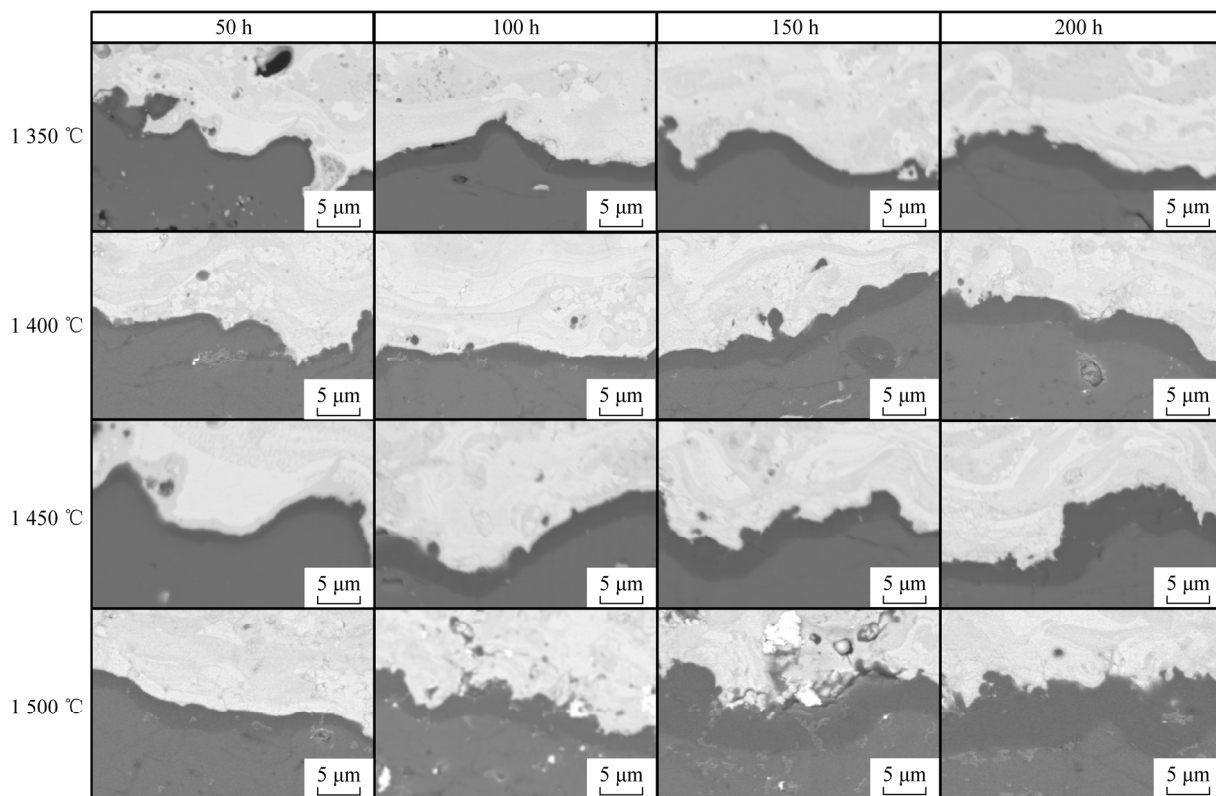


图6 水氧耦合腐蚀200 h 内的 TGO 生长情况截面照片

Fig. 6 Thermally grown oxide (TGO) evolution of the interfacial layer with time and temperature during continuous water vapor exposure

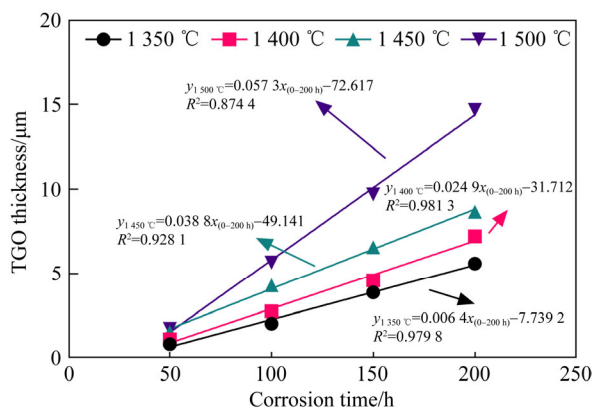
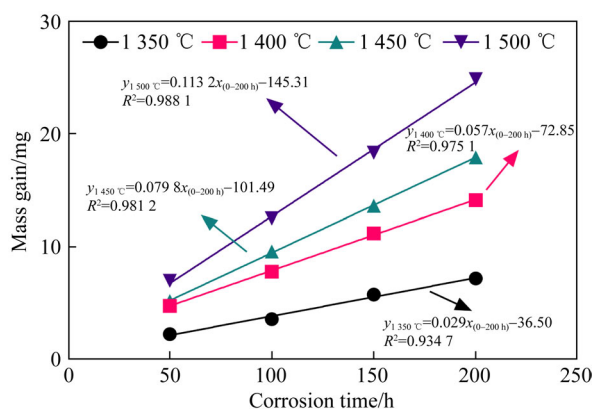


图7 不同温度下 TGO 层厚度与水氧耦合腐蚀时间的关系曲线

Fig. 7 Curves of TGO layer thickness as a function of water vapor exposure time at different temperatures

相变产生挥发性产物; 3) Si 层中氧化形成 TGO 层。一方面, 本工作中对 SiC 基体六面进行全包覆喷涂, 虽然部分 Si 层氧化但未挥发, SiC 基体并未裸露在外, 因此对于基体 SiC 氧化带来的质量变化可以忽略不计。另一方面, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层中的反应大部分集中在表层的反应区, 在不同温度下涂层材料所发生的反应不同, 除了少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的污染反应之

外均为质量减少反应。在环境各因素均匀变化情况下, 默认 Si 层的氧化是均匀生长的, 故可以理解为 TGO 的质量增加是线性的, 试样的质量变化是 TGO 生长导致的质量增加与面层腐蚀造成的质量减小综合作用的结果。因此整体质量变化的稳定程度可以作为判断涂层腐蚀程度的依据之一, 如果试样整体质量变化发生突变或者大幅度减小, 代表涂层可能发生失效甚至剥落。

图8 不同温度下质量变化与水氧耦合腐蚀时间的关系曲线
Fig. 8 Curves of mass gain as a function of water vapor exposure time at different temperatures

2.3 腐蚀机理分析

通过上述的表征数据及理论分析, 发现不同温度下的腐蚀机理不同, 因此可以将腐蚀分为 3 个类型: 第 I 类对应的温度为 1 350 °C, 第 II 类对应的温度为 1 400 °C 和 1 450 °C, 第 III 类对应的温度为 1 500 °C。

第 I 类腐蚀, 在 1 350 °C, 表层的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与水蒸气反应生成 Yb_2SiO_5 , 即反应式(1)为主要反应, 形成了疏松多孔的反应层, 随着时间的延长裂纹扩展形成“大尺寸横向裂纹-小尺寸纵向裂纹”的网状结构。由于没有反应式(3)的产生并且 CTE 的不匹配, 反应层呈现出“碎块化”特征, 且随着时间的延长, “碎块化”的程度越来越显著, 并逐渐向涂层内部延展。该阶段 Si 层具有少量孔隙, 同时 TGO 生长缓慢, 表明该条件下涂层对于 SiC 基体具有良好的保护作用。

第 II 类腐蚀包含 1 400 °C 和 1 450 °C, 2 个温度具有较为相似的腐蚀行为。相较于 1 350 °C, 反应层发生了明显的“自修复”现象。在 1 400 °C 时, 涂层表面反应式(1)、反应式(3)和反应式(4)同时进行, 因此相比于 1 350 °C, 1 400 °C 的反应层没有表现出明显的网格结构, 而是具有较大尺寸的涂层“碎块”, 并且“碎块”的界面处有 Yb_2O_3 相, 该特征随着时间延长逐渐削弱, 这表明反应式(3)在竞争反应中逐渐占据优势, 因此可以确认“自修复”反应的触发条件不止是温度, 同时与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 浓度有关。随着腐蚀时间的延长, 更多的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 沿内部裂纹挥发并吸附在涂层表面周围, 一定程度上抑制了反应式(4), 从而进一步促进了“自修复”反应的进行, 有效的阻止了水蒸气向内扩散。腐蚀温度达到 1 450 °C 时, 反应式(3)成为主反应, 因此在 1 450 °C 时反应层没有“碎块化”特征, 也不存在 Yb_2O_3 相。但随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的渗透越来越严重, 前期只是在表面形成 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 后期与涂层中残存的 SiO_2 反应生成莫来石, 而由于莫来石与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 CTE 不匹配, 因此在莫来石相周围会出现热应力导致的裂纹簇。该条件下 Si 层结构完整, 随温度的升高, TGO 层明显增厚, 并且出现大尺寸的腐蚀孔洞。

第 III 类腐蚀对应温度为 1 500 °C, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层面表面的反应层大尺寸贯穿式的横向裂纹, “碎块化”结构和 Yb_2O_3 相的出现与 1 400 °C 时相似, 证明在该阶段“自修复”反应被抑制, 反应式(1)和反应式(4)占据主导地位, 但该温度下反应层有剥落的趋势。在腐蚀时间达到 100 h 后, 在 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层界

面处出现 Yb_2O_3 相, 这证明水蒸气已经通过纵向贯穿的微裂纹渗透到界面处, 一方面水蒸气与 Yb_2SiO_5 反应生成 Yb_2O_3 , 另一方面水蒸气在界面处与 SiO_2 反应生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 挥发后使得 $\text{Si}-\text{SiO}_2$ 相变形成的孔隙相互连接, 最终导致 TGO 界面出现大尺寸的通道裂纹和腐蚀孔隙。

3 结论

使用 APS 技术在 SiC 块体上制备 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 双层环境障涂层, 热处理后置于 1 350~1 500 °C (90% H_2O -10% O_2 , 体积分数) 环境下连续腐蚀 200 h, 并对涂层的腐蚀行为和腐蚀机理进行分析。主要结论如下:

1) APS 技术制备的 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层具有明显层状特征, 表面平整且仅有少量微裂纹分布, 内部缺陷较少, 涂层结构完整致密。1 300 °C 热处理后涂层无定形相消除, 涂层晶粒长大并发生部分烧结, 内部裂纹减少, 各层界面结合良好, 涂层拉伸结合强度大于 30 MPa。

2) 经过 1 350、1 400、1 450、1 500 °C 连续 200 h 的水氧耦合腐蚀, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 面层出现明显反应层, 但未发生剥落失效, 涂层内部相结构稳定。Si 层未发生明显挥发现象, 但随温度的升高裂纹和孔洞数量增加, 界面处 TGO 层生长速率与时间呈线性关系。

3) 不同起始温度的腐蚀机理不同。在 1 350 °C 时主要是 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与水蒸气反应气体产物导致微裂纹和少量孔洞的生成, 产物 Yb_2SiO_5 的 CTE 不匹配导致裂纹扩展。当温度为 1 400 °C 和 1 450 °C 时, “自修复”反应逐渐起到了主导作用, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的渗透产生的新相使得涂层中产生孔洞。温度达到 1 500 °C 后, 腐蚀后期水蒸气扩散至 $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层, 界面处反应产生 Yb_2O_3 相, 导致 TGO 层界面产生通道裂纹。

参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nat Mater, 2016, 15(8): 804-809.
- [2] LEE K N. Protective coatings for gas turbines[M]//Gas Turbine Handbook. 2006: 419-437.
- [3] NASLAIN R R. SiC-matrix composites: Nonbrittle ceramics for thermo-structural application[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2005, 2(2): 75-84.
- [4] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 412(1/2): 177-181.
- [5] BELMONTE M. Advanced ceramic materials for high temperature

- applications[J]. *Adv Eng Mater*, 2006, 8(8): 693–703.
- [6] STEIBEL J. Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 2019, 98: 30–33.
- [7] OPILA E J, HANN R E Jr. Paralineer oxidation of CVD SiC in water vapor[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 197–205.
- [8] OPILA E J, FOX D S, JACOBSON N S. Mass spectrometric identification of Si–O–H(g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(4): 1009–1012.
- [9] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002(22): 2741–2747.
- [10] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(8): 1299–1306.
- [11] RICHARDS B T, YOUNG K A, DE FRANCQUEVILLE F, et al. Response of ytterbium disilicate–silicon environmental barrier coatings to thermal cycling in water vapor[J]. *Acta Mater*, 2016, 106: 1–14.
- [12] ZHU Dongming. Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC ceramic matrix composite turbine components[M]//*Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects*. 2016: 187–202.
- [13] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(3): 1747–1768.
- [14] BAKAN E, SOHN Y J, KUNZ W, et al. Effect of processing on high-velocity water vapor recession behavior of Yb-silicate environmental barrier coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 1507–1513.
- [15] BAKAN E, KINDELMANN M, KUNZ W, et al. High-velocity water vapor corrosion of Yb-silicate: Sprayed vs. sintered body[J]. *Scr Mater*, 2020, 178: 468–471.
- [16] JIAN Y J, WANG Y F, LIU R J, et al. Oxidation performance of ytterbium disilicate/silicon environmental barrier coating via optimized air plasma spraying[J]. *J Mater Sci Chem Eng*, 2021, 9(4): 19–26.
- [17] JIAN Y J, WANG Y F, LIU R J, et al. Property evolutions of Si/mixed Yb₂Si₂O₇ and Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings completely wrapping up SiCf/SiC composites under 1 300 °C water vapor corrosion[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(16): 22373–22381.
- [18] WU J, YANG W C, ZHANG X F, et al. Corrosion behavior of PS-PVD spray Yb₂Si₂O₇ environmental barrier coatings during continuous water vapor exposure[J]. *Corros Sci*, 2023, 210: 110831.
- [19] RIDLEY M, OPILA E. Thermochemical stability and microstructural evolution of Yb₂Si₂O₇ in high-velocity high-temperature water vapor[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(5): 3141–3149.
- [20] LEE K N. Yb₂Si₂O₇ Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(3): 1507–1521.
- [21] ZHU T, NIU Y R, ZHONG X, et al. Influence of phase composition on thermal aging behavior of plasma sprayed ytterbium silicate coatings[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(14): 17359–17368.
- [22] WADA M, MATSUDAIRA T, KAWASHIMA N, et al. Effect of water vapor on mass transfer in polycrystalline Yb₂Si₂O₇ under oxygen potential gradients at high temperatures[J]. *Acta Mater*, 2020, 201: 373–385.
- [23] MAIER N, NICKEL K G, RIXECKER G. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates (Y, Yb, Lu)₂Si₂O₇ in the presence of Al(OH)₃ impurities[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(7): 2705–2713.
- [24] RICHARDS B T, BEGLEY M R, WADLEY H N G. Mechanisms of ytterbium monosilicate/mullite/silicon coating failure during thermal cycling in water vapor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(12): 4066–4075.
- [25] DONG L, LIU M J, ZHANG X F, et al. Pressure infiltration of molten aluminum for densification of environmental barrier coatings[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(1): 145–157.

Corrosion Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed Yb₂Si₂O₇ Environmental Barrier Coatings in Water Vapor at 1 350–1 500 °C

KE Xijia, WANG Changliang

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, Key Laboratory of Advanced Corrosion and Protection for Aviation Materials, Aero Engine Corporation of China, Beijing 100095, China)

Extended Abstract

Introduction SiC-based ceramic matrix composites (SiC-CMCs) can meet both of these conditions for excellent high-temperature strength and oxidation resistance simultaneously, making them highly promising lightweight structural materials for future aerospace engine applications. Si dioxide generates volatile Si(OH)₄ compounds when reacting with water molecules in the high-temperature environment of an engine in which there exists water and oxygen corrosion. With the progress of the reaction, the SiC substrate is continuously lost, resulting in a sharp decline in the physical and chemical properties of CMCs. Therefore, environmental barrier coatings (EBCs) are needed to be coated on the CMCs surface to prevent the materials from being damaged by corrosive media such as water vapor and improve the service life of SiC-CMCs.

Si/Yb₂Si₂O₇ EBCs is formed by a relatively mature controllable preparation method, and its resistance to water vapor corrosion is a key to the related research. Jian *et al.* found that Yb₂Si₂O₇ coating had an excellent phase stability under the water vapor corrosion at 1 300 °C. The growth of thermally grown oxides (TGO) was effectively controlled. The oxidation weight gain rate of the coated sample was lower than that of the uncoated sample, thus indicating that Yb₂Si₂O₇ topcoat could have an excellent corrosion resistance. Zhang *et al.* observed a “self-healing” reaction of Yb₂Si₂O₇ topcoat in the water vapor corrosion at 1 350 °C, and the growth of the TGO layer showed a positive linear relationship with time, and the overall structure of the coating was basically intact. Ridley *et al.*

reported that after $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ topcoat was subjected to water vapor corrosion at 1 400 °C, a porous Yb_2SiO_5 layer was formed, the thickness and pore size increased with time, and a distinct layered structure appeared in the reaction layers in the high-speed area, *i.e.*, a porous Yb_2SiO_5 layer, a dense Yb_2SiO_5 layer, and a highly porous Yb_2O_3 layer. The existence of the dense layer hindered the inward diffusion of water vapor and oxygen, reducing the total thickness of the reaction layer and effectively protecting SiC substrate. In this paper, a gradient structure yttrium silicate-based environmental barrier coating was prepared for the improvement of high-performance aero-engine thermal protection coating material. In addition, the continuous water vapor damage behavior and corrosion mechanism at 1 350–1 500 °C were also investigated.

Methods SiC composite samples were cut to a cube of 10 mm × 10 mm × 10 mm. Si bond coat (~50 μm) and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ topcoat (~200 μm) both were deposited by an air plasma spray technique in an air plasma spray system. These samples were annealed in vacuum at 1 300 °C for 2 h before the corrosion test. The equipment used for continuous water vapor exposure was a self-designed experimental platform. And the coating samples were placed in a flowing 90% (in volume) H_2O –10% O_2 under an atmospheric pressure. For the experiments, the furnace temperature was set at different temperatures (*i.e.*, 1 350, 1 400, 1 450 °C and 1 450 °C), respectively. The ten samples were prepared in a zirconia crucible. Finally, the sample was removed from the furnace tube at each temperature for different durations (*i.e.*, 50, 100, 150 h and 200 h).

The composition phases on the surface of the samples were analyzed by a model XD-3 X-ray diffractometer (XRD, Aeris Co., the Netherlands). The microstructure of the sample cross section and the thickness of the TGO layer in secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) images were determined by a model MIRA 3 emission-scanning electron microscopy (SEM, Tescan Co., Czech Republic). The element distribution and proportion were characterized by an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Results and discussion After 200 h water vapor corrosion, the coatings at different temperatures show different results. At 1 350 °C, the coating shows a transformation from $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase to Yb_2SiO_5 phase, as well as some holes appear due to the volatilization of $\text{Si}(\text{OH})_4$. The coefficient of thermal expansion (CTE) mismatch results in a “fragmented” layer on the top of the coating. At 1 400 °C, a “self-healing” reaction occurs in the coatings. The proportion of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase increases slightly, and some transverse cracks heal. The “self-healing” reaction is related to $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentration. Also, Yb_2O_3 phase appears, and some cracks occur due to the CTE mismatch. At 1 450 °C, a black phase (*i.e.*, $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) appears on the top of the coatings. Gaseous $\text{Al}(\text{OH})_3$ diffuses into the coating, and a dark mullite phase forms. The “self-healing” reaction still exists at 1 450 °C. At 1 500 °C, many transverse cracks appear on the top of the coatings, the “self-healing” reaction is inhibited, Yb_2O_3 phase appears at the coating interface, and many cracks and holes occur inside the coating. The coating mass gain and TGO growth are linearly related to the corrosion time at <1 500 °C, but they are not related to the corrosion time at 1 500 °C.

Conclusions After 200 h continuous water vapor corrosion at 1 350–1 500 °C, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ topcoat exhibited an excellent phase stability, and TGO layer grew at a slow rate. This indicated that Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bi-layer EBCs could have a good corrosion resistance, and the preparation process of the fully covered sample could reflect the protective effect of the coating on the SiC substrate. The corrosion mechanisms were different at different starting temperatures. At 1 350 °C, the reaction volume of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and water vapor decreased to generate cracks, and the CTE mismatch of the product Yb_2SiO_5 led to crack expansion. At 1 400 °C and 1 450 °C, the “self-healing” reaction gradually played a dominant role, and the new phase generated by the penetration of $\text{Al}(\text{OH})_3$ led to some holes in the coating. At 1 500 °C, water vapor diffused to Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ coat interface in the later stage of corrosion and reacted to produce Yb_2O_3 phase, resulting in channel cracks at the TGO layer interface.

Keywords ytterbium disilicate; environmental barrier coating; water vapor corrosion; atmosphere plasma spray