

水氧腐蚀对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层裂纹扩展的影响

丁坤英, 刘子剑, 王梦潇, 张 涛, 王 者

(中国民航大学, 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 双硅酸镱($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, YbDS)与碳化硅复合材料(CMC)基体具有良好的热匹配能力, 是目前环境障涂层(EBCs)中常用材料。然而, 在高温水氧腐蚀环境中 YbDS 向单硅酸镱(Yb_2SiO_5 , YbMS)的转变导致涂层发生开裂和分层。为了分析水氧腐蚀对相转变和由此引发的 EBC 内应力的影响, 本工作从实验观察和仿真计算, 采用大气等离子喷涂制备 Si+YbDS 涂层, 通过循环热载荷水氧腐蚀实验分析 YbDS 涂层的腐蚀产物和腐蚀速率, 计算 YbDS 腐蚀过程中导致 EBC 内应力的再分布特征, 分析由此引发的裂纹扩展。结果表明, 完成沉积后的 YbDS 面层受残余压应力作用, 而在蒸汽循环腐蚀后的 YbDS 涂层中出现了拉应力, 较大的应力导致 EBC 过早开裂。YbDS 成分挥发导致的孔隙增加对腐蚀区的应力影响较大, 孔隙也提高了 I 型裂纹的扩展速率。

关键词: 双硅酸镱; 环境障涂层; 水氧腐蚀; 有限元分析; 应力分析

中图分类号: V254.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2981-14

网络出版时间 2024-09-02



伴随着航空燃气轮机不断追求更高的效率和更大的推重比, 发动机涡轮前温度已达到 $1850\sim 1980\text{ K}^{[1-2]}$, 这对热端部件的材料和热防护涂层提出了更高的要求。显然, 传统的镍基高温合金已经逼近使用温度极限, 由于陶瓷基复合材料具有密度低、高温强度高优点^[3-4], 有望逐步替代金属成为高性能涡轮发动机热端部件主要材料。经过研究人员的不断筛选, SiC 陶瓷从一众陶瓷材料中脱颖而出。因其高温抗氧化性强、较低的热膨胀系数有效减少了受热驱使的内应力^[5-6]。具有连续碳化硅纤维增韧的陶瓷基材料(CMC-SiC)既降低了陶瓷材料的固有缺陷又保留了其优良的耐热性, 更适用于制造具有高精度需求的航空部件并保持更长时间的可靠性。然而在使用环境中, CMC 会遭受各种损伤, 例如显著的化学腐蚀和机械剥落^[7], 导致材料的力学性能下降^[8-10]。因此, 在 CMC 表面制备一种耐水氧腐蚀、熔盐腐蚀等环境破坏因素的涂层, 即环境障涂层(EBCs), 已成为 CMC 工程应用的必然^[11]。

EBCs 的设计需要满足低透氧性、匹配的热膨胀系数和相稳定性等特点。它们通常需要设计为多

层结构, 以避免燃气涡轮发动机在运行过程中过早失效^[12]。稀土硅酸盐体系因其与碳化硅优异的化学相容性而备受研究人员的关注。常用的稀土硅酸盐包括单硅酸盐(RE_2SiO_5)和双硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)^[13-14], 经过对含有 Y、Yb、Lu 和 Sc 的稀土硅酸盐的充分比较和筛选试验, 双硅酸镱($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, YbDS)因其优异的耐水蒸气腐蚀性和损伤容限而被认为是最有前途的候选者^[15-16]。YbDS($4.1\times 10^{-6}/\text{K}$)和 SiC ($4.7\times 10^{-6}/\text{K}$)的热膨胀系数非常相似, 在 EBCs 系统中不会产生较高的热循环应力, 然而, 当 YbDS 暴露在含有高温水蒸气的环境中时, 会发生腐蚀转变从而降低 EBCs 的耐久性。因此, 了解 YbDS 衰退行为对于改善服役能力至关重要。目前高温水氧环境中过程中高温、腐蚀与热循环载荷对 YbDS 失效的耦合作用机制尚不明确, 影响更实用的 EBCs 寿命提升方法的提出。

为分析水氧腐蚀与热循环耦合作用下 YbDS 的腐蚀过程、应力特性与裂纹扩展规律, 通过实验确定高温水氧作用下 YbDS 的成分变化以及结构变化, 使用 Abaqus 有限元软件探究水氧腐蚀对涂层应力演化的影响。利用扩展有限元方法(XFEM)模拟裂

收稿日期: 2024-01-18。 修订日期: 2024-02-28。

基金项目: 国家重点研发计划资助(2023YFB4302400)。

第一作者: 丁坤英(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-18. Revised date: 2024-02-28.

First author: DING Kunying(1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dingkunying@126.com

纹在 YbDS 中的扩展路径, 同时讨论了水氧腐蚀对裂纹扩展的加速作用。对于明确热-化-力耦合作用下 YbDS 的失效机制, 探讨 YbDS 的耐久性优化方法具有重要意义。

1 实验

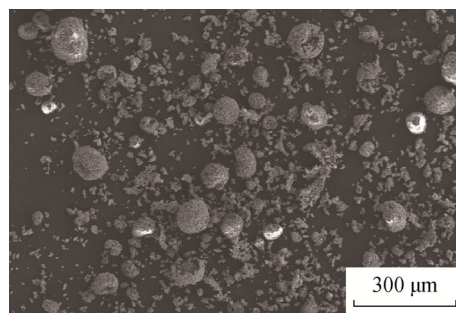
1.1 涂层制备

将 YbDS/Si 涂层通过大气等离子喷涂沉积到经过喷砂处理的直径 25.4 mm 的 SiC 陶瓷基底上。YbDS 粉末为氧化铈和氧化硅粉末经过球磨、固相烧结、破碎、喷雾造粒方法制备, 粒径范围为 75~100 μm , 粉末的形态如图 1 所示。所用喷涂设备为 Praxair 公司生产的 3710 型等离子弧喷涂系统和 ABB 公司生产的 2400M 六轴机械手。喷涂实验在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)条件下进行, 沉积参数如表 1 所示。硅层的厚度设定为 100 μm , YbDS 层的厚度控制在 400 μm 左右。

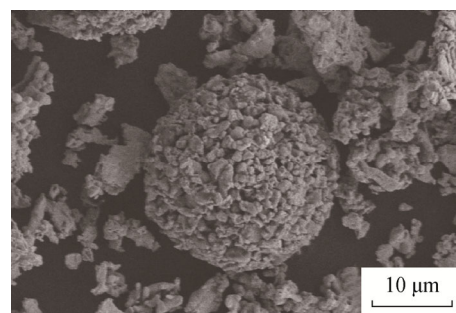
1.2 水氧腐蚀实验

高温水汽氧耦合装置如图 2 所示。采用一个氧化铝管式炉与精密气液混合装置相连, 将不含杂质的蒸馏水按设定流量引入气体混合装置中进行加热, 将液态水转化为高温蒸汽。为了获得水

蒸气和氧气的混合气氛, 将高纯氧气通入气体混合装置中。



(a) Low magnification morphology



(b) High magnification morphology

图1 YbDS粉末形貌

Fig. 1 Morphology of YbDS powder

表1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the environment barrier coatings

Spraying process	Spraying voltage/V	Spraying current/A	Powder feeding amount/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	Spraying distance/mm	Spray gun rate/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Primary gas (Ar)/kPa	Secondary gas(He)/kPa
Surface layer	39	850	3.5	85	250	413.7	206.9
Bonding layer	38	750	3.5	85	450	413.7	758.5

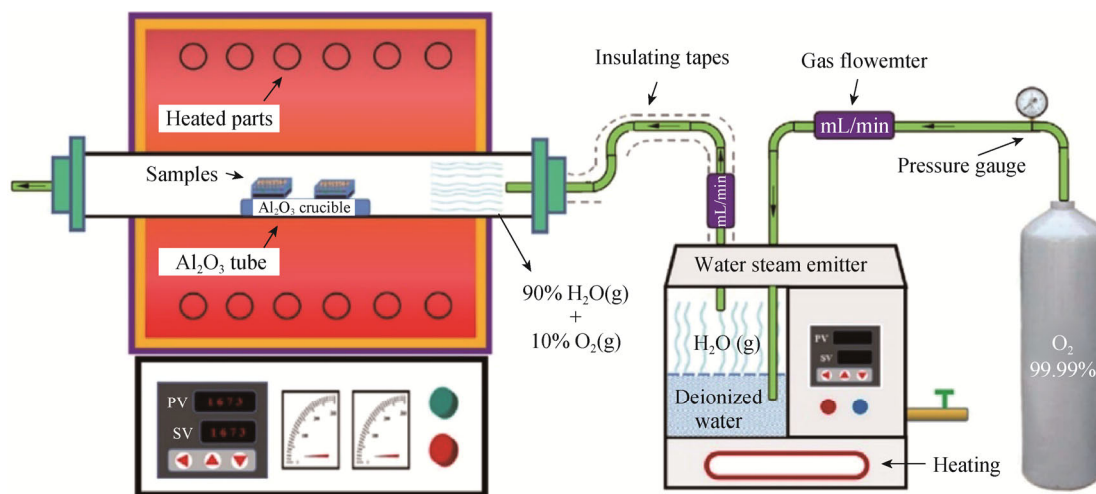


图2 高温水汽氧耦合环境测试装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of high temperature water vapor oxygen coupling environment assessment

本实验预定的混合气流量比例为 90% H_2O –10% O_2 , 压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 混合气总流量为 4 L/min, 流速为 44 mm/s。水氧混合气的环境温度为 1 325 $^\circ\text{C}$, 每次测试 5 h 后取出涂层试件, 自然冷却至室温后将样品再次放入管式炉中, 重复上述工作即可得到循环条件下的试片失效状态。

双层 YbDS/Si 涂层在高温水氧环境中不同时间腐蚀后的宏观形貌如图 3 所示。由图 3 可见, 水氧腐蚀后, 涂层表面出现了网状的微裂纹, 并且随着腐蚀时间的延长, 表面裂纹生长进一步加剧。

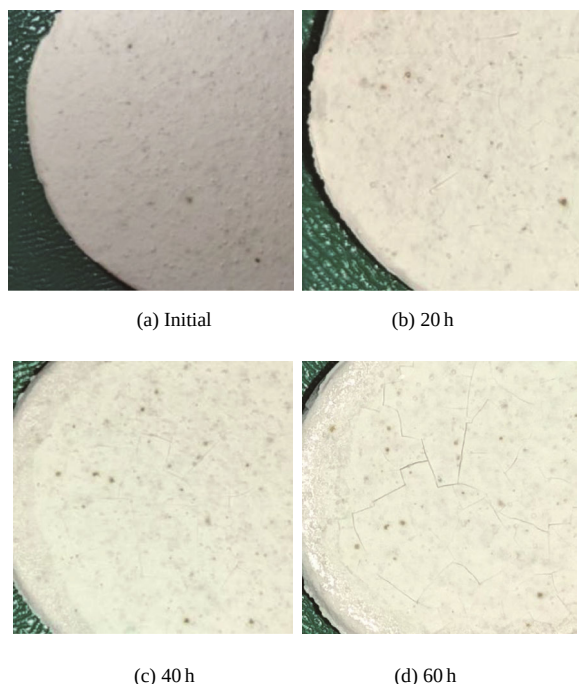


图3 不同腐蚀时长涂层表面局部放大形貌

Fig. 3 Surface morphology of coatings with different corrosion durations

1.3 涂层表征

将不同腐蚀时长下的试样进行切割、冷镶嵌、打磨、抛光以获得截面形貌。使用 Zeiss Sigma300 型扫描电子显微镜分别在二次电子模式(SE2)和背散射电子模式(BSE)下观察所制备的涂层的截面和表面形貌变化, 使用附带的 X-MaxN 150SD 型能量色散光谱仪进行元素微量分析^[17], 测试条件: 加速电压 20 kV, 探针电流 800 pA, 工作距离 8.5 mm。使用 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪分析水氧腐蚀不同阶段下涂层表面的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描角度 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。使用 Burker Hysitron TI980 型纳米压痕仪测量涂层在不同腐蚀时长下的弹性模量变化。使用 TUKON 2500-6 型显微 Vickers 硬度计在不同载荷下获得涂层的裂纹长度以计算断裂韧性的变化。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的相转变和结构变化

不同状态下 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层表面的 X 射线衍射结构如图 4 所示。由图 4 可知, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 粉末保持了良好的纯度, 以 YbDS 为主, 仅存在少量的单硅酸钇(Yb_2SiO_5 , YbMS)。等离子喷涂后, 少部分 YbDS 通过反应式(1)转变成了 YbMS 。在 1 325 $^\circ\text{C}$ 高温水氧条件下, 越来越多的 YbDS 转变成了 YbMS , 并与水汽发生反应, 其反应式为式(2)和式(3)。

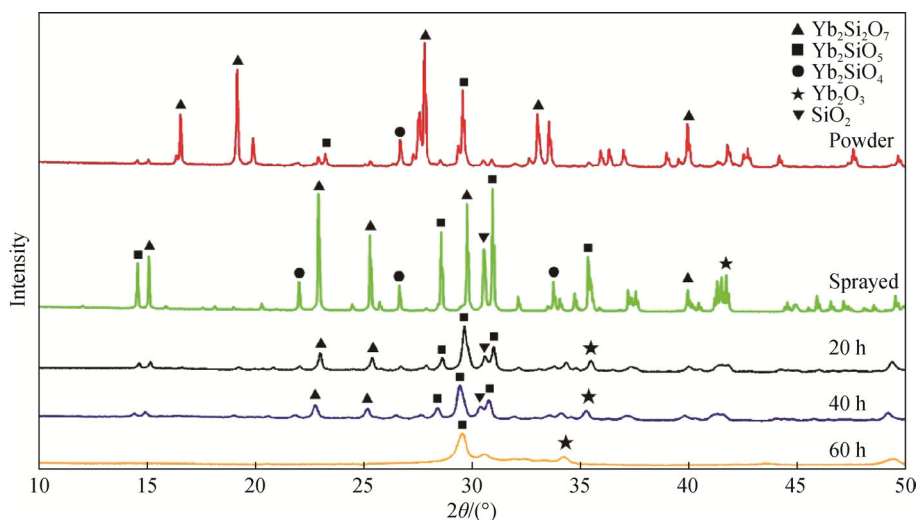
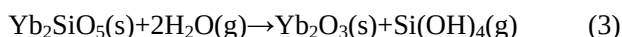
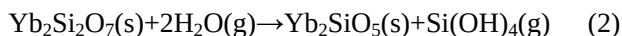
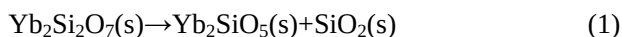


图4 不同阶段涂层表面XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of coating surfaces at different stages

利用参考强度比(RIR)方法^[18]分析相含量发现 Yb₂Si₂O₇、Yb₂SiO₅ 和 Yb₂O₃ 为主要成分, 并且经过 20、40、60 h 水氧腐蚀后, YbMS 的质量含量分别为 58.1%、95.1%和 91.5%, 如表 2 所示。图 5a~图 5d 显示了水氧环境不同暴露时间下的表面形貌图, 其表面呈现多孔的挥发状结构, 随着腐蚀时间增长, 表面孔洞纵深增加后直径变宽, 最终呈现脊

状纹理结构。对图 5e~图 5h 多处进行晶格间打 EDS 能谱点位测试, 通过检测元素含量检测判断腐蚀产物, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, Yb 原子与 Si 原子的摩尔比从 20 h 约 1:1 下降到 40 h 约 2:1, 100 h 时接近于 4:1, 该结果与表面 XRD 测试一致, 由于实验环境中无 Yb 元素的其他来源, 因此可以确定为 Si 元素含量发生下降。

表 2 不同腐蚀时长下的相含量
Table 2 Phase mass fraction under different corrosion durations

Component	Value of RIR	w/%			
		Sprayed	20 h	40 h	60 h
Yb ₂ SiO ₅	1.30	21.6	58.1	95.1	91.5
Yb ₂ Si ₂ O ₇	4.01	73.8	33.6	1.5	0.0
Yb ₂ O ₃	14.05	4.6	8.3	3.4	8.5

RIR is reference intensity ratio; w—Mass fraction.

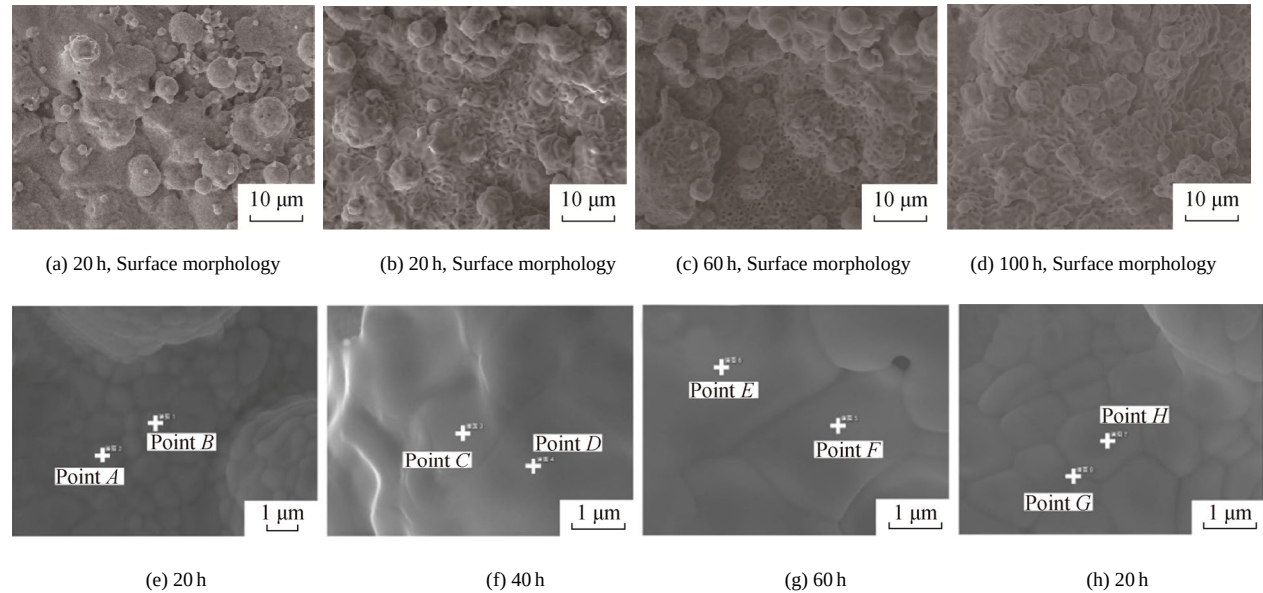


图 5 不同腐蚀时长表面形貌及 EDS 点位

Fig. 5 Surface morphology and EDS point positions under different corrosion durations

表 3 不同腐蚀时长下元素原子比
Table 3 Atomic ratio of elements under different corrosion durations

Corrosion durations/h	x/%		
	Yb	Si	O
20	20.98	20.84	58.18
40	19.26	20.60	60.14
60	25.77	13.76	60.47
100	23.18	6.08	70.74

x—Mole fraction.

图 6 为涂层区域的横截面背散射电子(BSE)照片。由图 6 可见, 与下面未受影响的材料相比, 表面挥发层中的 Yb 含量增加, 且 Si 含量减少(相同

电压下 Yb 元素呈现更浅的颜色)。根据 BSE 采集到的灰度变化拟合出腐蚀速率曲线, 如图 7 所示, 其腐蚀深度变化特征满足幂指数规律^[19], 如式(4)所示。

$$\delta^2 = k_p t$$
 (4)

其中: δ 为腐蚀层的厚度; t 为 1 325℃时的保温时间; k_p 为腐蚀动力学常数($5.767 \times 10^{-8} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

对图 5a 不同区域进行 EDS 能谱分析, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 表面挥发层中的 Si 含量在逐渐减少, 随着时间的延长, 腐蚀层逐渐向涂层内部扩展。

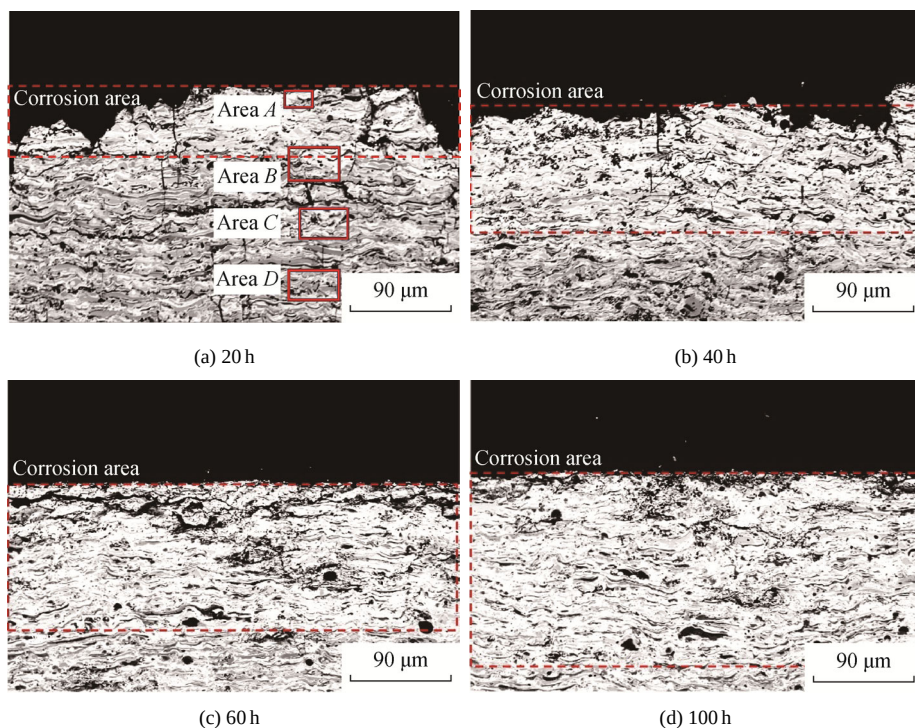


图6 不同时间蒸汽循环后近表面腐蚀层的BSE照片

Fig. 6 Back-scattered electron images of near surface corrosion layer after different steam cycles

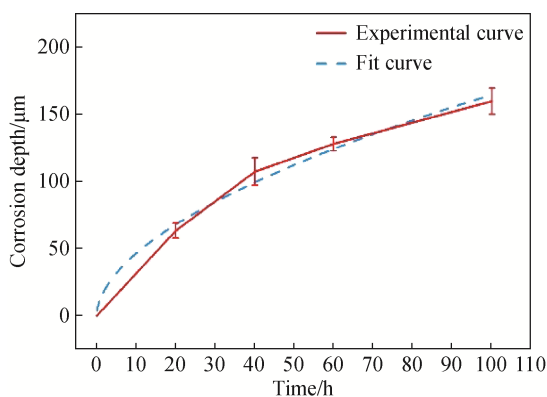


图7 腐蚀深度速率曲线

Fig. 7 Corrosion depth rate curves

表 4 水氧腐蚀 20 h 不同点位元素质量分数(见图 6a)

Table 4 Mass fraction of elements at different areas after 20 h of corrosion (in Fig. 6(a))

Area	Yb	Si	O	C
A	68.90	5.79	13.69	12.69
B	67.09	7.42	12.14	13.36
C	69.24	8.19	12.18	10.39
D	69.13	9.86	11.06	9.94

图 8 为蒸汽循环后微观形貌。图 8a 为腐蚀 30 h 后涂层近表面孔隙的分布形貌, 这些孔的横截面大

致呈圆形, 但长度较长, 更偏向于出现深色部分, 即 Si 元素含量较高的区域。图 8b 为腐蚀 30 h 界面位置处, 微裂纹附近的 Si 黏接层处也呈现较为密集的腐蚀孔洞, 尽管环境障涂层能够对基体提供保护作用, 但黏接层中的 Si 元素也较易受高温水汽环境影响。从涂层表面和截面 2 个维度综合分析了形貌和成分变化, 结果表明, 在高温蒸汽环境下 YbDS 涂层会发生挥发现象导致 Si 元素流失^[20-21], 忽略腐蚀过程中 Yb 元素的损耗, 假设只存在 Si—O 的挥发, 那么在固定体积面层材料属性发生转变的同时会发生一定的空化作用, 根据反应式(1)对比前后固态物质的体积变化, 消耗的 1 mol SiO_2 占初始体积比例为^[22]:

$$V_{\text{Shrink}} = \frac{V_{\text{SiO}_2(s)}}{V_{\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7(s)}} = \frac{M_{\text{SiO}_2(s)} \rho_{\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7(s)}}{M_{\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7(s)} \rho_{\text{SiO}_2(s)}} = 26\% \quad (5)$$

其中: V_{Shrink} 为体积减少的比值; m 、 v 为摩尔质量和摩尔体积; ρ 为各种物质的固态密度; m_{SiO_2} 与 $m_{\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7}$ 分别为 60 g/mol 和 514 g/mol, ρ_{SiO_2} 和 $\rho_{\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7}$ 分别取 2.50 g/cm³ 和 5.64 g/cm³。利用 ImageJ 图像软件测得腐蚀后涂层的平均孔隙率约为 11.8%, 面层材料在达到腐蚀稳定后最高会发生 14.2% 的体积收缩。

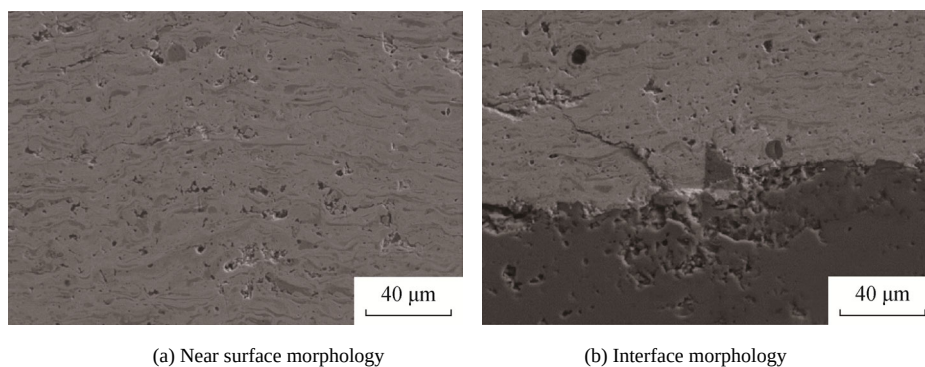


图8 蒸汽循环后的微观形貌
Fig. 8 SE2 images after steam cycle

2.2 数值模型的建立

采用 abaqus 有限元分析软件, 探究水氧腐蚀造成涂层相变后, 不同结构变化形式以及耦合作用下对表面开裂的影响。根据喷涂制备的试样各层厚度建立二维物理模型如图 10, 并预制 $1\text{ }\mu\text{m}$ 喷涂中产生的氧化层, 材料设置为 SiO_2 。各层的材料参数见表 5。左侧采用对称边界条件实现模型的周期性, 右侧添加多点耦合限制右侧边界上所有节点位移量相同。EBCs 中的应力计算采用双线性四结点热耦合平面应变四边形单元(CPE4T)。

2.2.1 腐蚀相变 腐蚀过程中材料动态相变由 Abaqus/Standard 中开发的户子程序“USDFLD”控制, 通过引入的 SDV(Solution dependent state variables)状态变量来控制每一腐蚀层材料性能从 YbDS 转变为 YbMS。YbDS 在 10 个热循环过程中转变为 YbMS, 系统在不同时间下对材料参数插值并赋值给 SDV, “USDFLD”场变量子程序保证相变只发生在 $1\text{ }325\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下^[21]。分析步开始时, SDV 为 0, 当分析步结束时 SDV 值达到 1 时, 腐蚀结束并伴随材料属性转变完成, 如图 9 所示。

表5 EBC系统材料热机械性能^[22–23]

Table 5 Thermo-mechanical properties of EBC system components^[22–23]

Material	Thermal expansion coefficient/ $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$	Thermal conductivity/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	Specific heat/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1})$	Elastic modulus/ GPa	Poisson's ratio	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
SiC	3.20	80.00	1.12	415	0.16	3.16
Si	4.02	24.50	0.87	120	0.22	2.33
SiO_2	10.00	10.00	1.32	70	0.18	2.50
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	4.50	0.98	0.58	94	0.30	5.67
Yb_2SiO_5	7.35	0.85	0.49	172	0.23	7.08

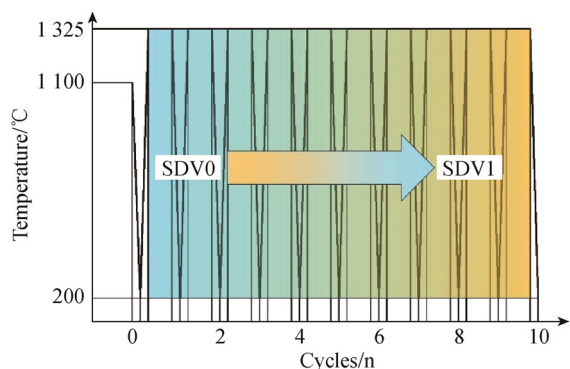


图9 蒸汽循环下不同时间的SDV值
Fig. 9 SDV values at different times under steam cycle

2.2.2 腐蚀结构变化 根据式(1)拟合曲线, 将不同时间下腐蚀层厚度分为 12 层, 每层的层厚分别为

52.0、21.2、16.5、14.0、12.2、11.0、10.2、9.5、8.9、8.4、8.0 μm 和 7.7 μm 。利用 ImageJ 图像软件测得腐蚀后涂层的平均孔隙率约为 11.8%, 并在有限元模型中应用 Python 随机函数生成总面积为 11.8% 的孔隙, 在每 1 腐蚀层最后 1 个热循环保温阶段结束时应用生死单元网格逐层控制单元失效来模拟新生孔隙。预估的 14.2% 体积收缩通过 Fortran 语言编写“UEXPAN”子程序实现无应力应变功能, 并在热循环保温阶段逐步赋予每 1 腐蚀层。由于缺乏腐蚀层横纵收缩比的数据, 参考热障涂层热生长氧化物(TGO)生长的应变比将 x 轴于 y 轴 2 个方向的应变定为 $\varepsilon_{11}:\varepsilon_{22}=0.1$ ^[24]。当 SDV 值为 1 时, 其材料性能完全转变为 YbMS 的材料性能, 并发挥充分的收缩应变。

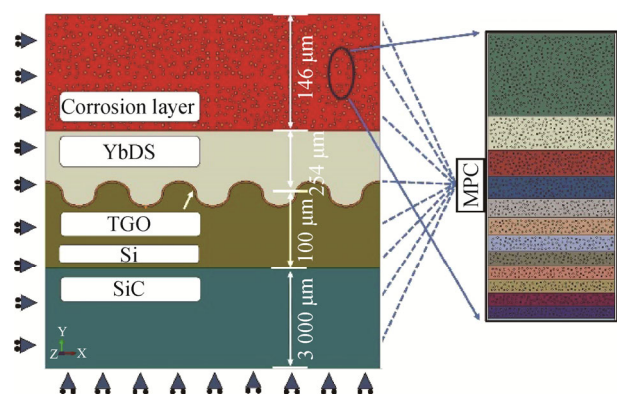


图10 有限元模型示意图

Fig. 10 Finite element numerical model diagram

2.2.3 腐蚀裂纹扩展 为了进一步探究腐蚀作用对表面裂纹的影响, 引入扩展有限元方法 (XFEM) 模拟表面预制裂纹的扩展。使用 XFEM 中的最大主应力损伤起始准则, 并定义了幂律混合模式下基于能量的损伤演化准则, 分别如式(6)和式(7)所示。当 $\varepsilon_{\max}$ 在公差 $1 \leq f \leq 1 + f_{\text{tol}}$ 范围内达到 $\varepsilon_{\max}^0$ 时损伤起始, f_{tol} 为定义公差, 使用系统默认值 0.05; G_n 为法向损伤起始的能量释放率; G_s 、 G_t 为用于 2 个切向的临界能量值。由于本工作使用二维模型, 所以 2 个切向能量值相等。通过压痕法确定面层 I 型裂纹断裂韧性, 通过式(8)计算 YbDS 层断裂韧性, 如图 11 所示, 并用式(9)和式(10)计算 YbDS 层的临界应变能释放率用于裂纹的扩展判据^[16,25-27]。

$$f = \left\{ \begin{array}{l} < \varepsilon_{\max} > \\ \varepsilon_{\max}^0 \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$\left\{ \frac{G_n}{G_n^c} \right\} + \left\{ \frac{G_s}{G_s^c} \right\} + \left\{ \frac{G_t}{G_t^c} \right\} = 1 \quad (7)$$

$$K_{\text{IC}} = 0.016 \cdot \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \quad (8)$$

$$G_I = \frac{K_{\text{IC}}^2}{\bar{E}} \quad (9)$$

$$\bar{E} = \begin{cases} \frac{E}{1-\nu^2}, & \text{Plane strain} \\ E, & \text{Plane stress} \end{cases} \quad (10)$$

其中: G_I 为计算 I 型裂纹的临界应变能释放率; K_I 为 I 型裂纹的临界应力强度因子; E 为弹性模量; H_V 为 Vickers 硬度; c 为压痕中心到裂纹尖端的距离; a 为压痕半对角线长度; μ 为 poisson's 比。腐蚀前后的 YbDS 的临界应力强度因子分别为 $2.43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $1.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 通过平面应变模式下的

等效弹性模量计算 YbDS 和 YbMS 发生开裂的临界能量释放率分别近似为 $30 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $20 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

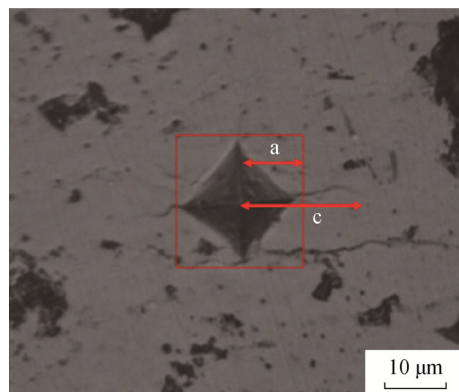
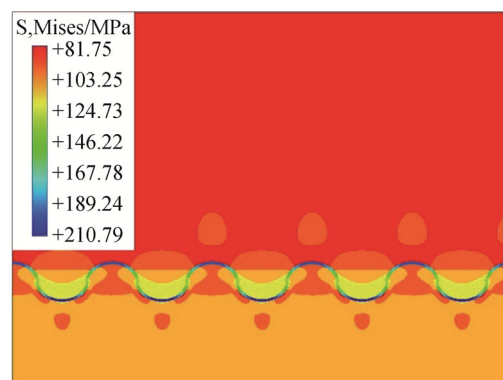


图11 压痕法测涂层断裂韧性

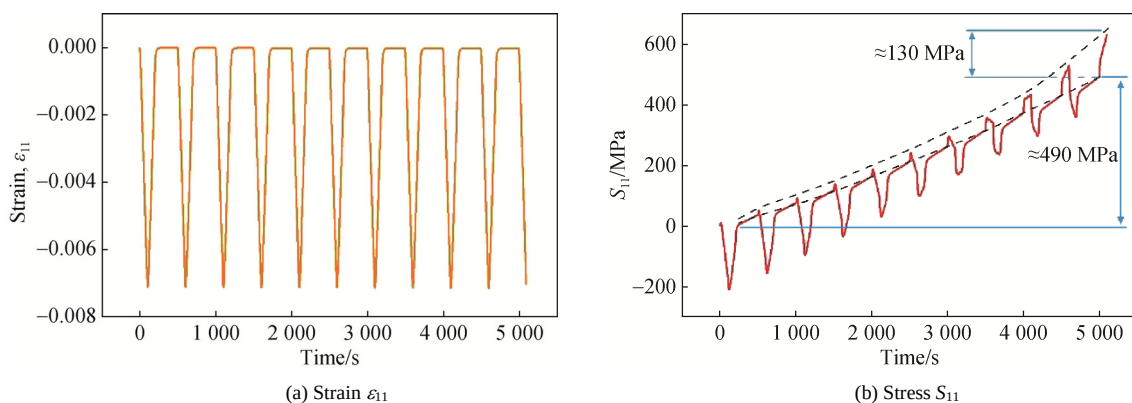
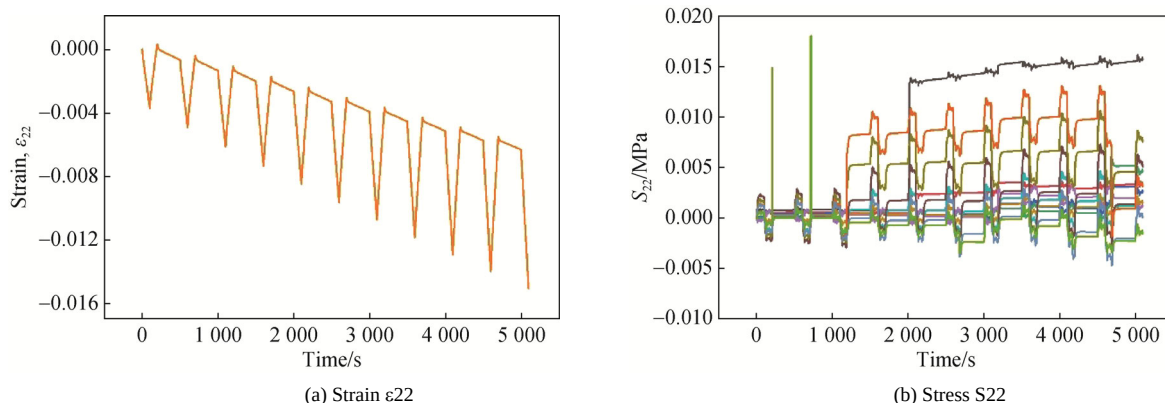
Fig. 11 Indentation method for measuring the fracture toughness of coatings

2.3 水氧腐蚀导致的应力演化

2.3.1 喷涂态残余应力分析 预设高温喷涂阶段为无应力状态, 喷涂态冷却后的应力分布如图 12 所示。由图 12 可见, YbDS 面层和硅结合层分别保持在约 81 MPa 和 119 MPa 的压应力状态下, 这种应力分布与 Richards^[28]的结果一致。由于各层材料有着略高于 SiC 基体的热膨胀系数, YbDS 层内的压应力使 EBC 不易开裂, 这是 YbDS 作为 EBCs 面层的优势。

图12 无腐蚀YBDS与Si层应力 S_{11} 值Fig. 12 Value of S_{11} without corrosion

2.3.2 收缩应变对应力分布的影响 忽略新生孔隙的影响, 探究收缩应变对内部应力的影响。早期热蒸汽循环过程中近表面层中 x 轴方向应变 ε_{11} 和应力 S_{11} 的变化分别如图 13a 和图 13b 所示, y 轴方向应变 ε_{22} 和应力 S_{22} 的变化分别如图 14a 和图 14b 所示。

图13 早期阶段第1腐蚀层的 ε_{11} 和 S_{11} 值Fig. 13 ε_{11} and S_{11} value of first corrosion layer in early stage图14 早期阶段第1腐蚀层的 ε_{22} 和 S_{22} 值Fig. 14 ε_{22} and S_{22} value of first corrosion layer in early stage

由图 13a 可以看出, x 方向的应变在整个热循环过程中并没有显著波动, 这是因为 x 方向受到模型边界条件的限制。本模型的建立取自于真实涂层结构中内部一部分, 不考虑边缘的相对位移, 在实际中由于涂层内部 x 方向两侧位移受约束作用较为显著, 而在 y 方向除了底部为固定端, 上部为自由移动端, 因此 ε_{11} 呈现基本无波动状态, 相应的 y 方向应力 S_{22} 受结构约束存在较大波动, 但整体保持在较低的应力值。 x 方向应力 S_{11} 在初始无应力状态到腐蚀结束后升高至 631.4 MPa。在早期的冷却阶段, 由于 YbDS 层的热膨胀系数与其他界面层相近, 明显低于 TGO 层的热膨胀系数, 因此在冷却后受压应力作用, 这点与热障涂层的 TGO 作用相似, 即早期 TGO 的生长是有利于保持面层更好的结合性能。

在保温阶段, 由于 YbDS 涂层发生腐蚀作用, y 方向体积收缩发挥作用并对 x 方向应力产生影响。通过 ε_{22} 与 S_{11} 在保温阶段的变化看出, 稳定腐蚀状态下 ε_{22} 保持着稳定变化速率, 而随着循环次数增加保温期间 S_{11} 上升速度也不断提高, 因此, 稳定腐蚀带来结构收缩的累积效应导致腐蚀层内 S_{11} 非线性增长。通过对 ε_{22} 进行观察发现, 随着相变的进

行, 冷却阶段的应变幅值逐步增加, 导致更多的拉应力作用在相变层内, 因此发现循环初期降温后 S_{11} 的压应力值出现降低, 并在第 4 个循环冷却后转变为拉应力。整个过程的应力变化反映了 YbDS 腐蚀收缩与相变的耦合作用, 即 YbDS 腐蚀不仅改变了涂层的应力状态, 而且使拉应力急剧增加, 导致涂层早期失效。第 10 个循环结束的应力增长达到约 130 MPa, 而腐蚀收缩导致的整体应力上升约为 490 MPa, 远远高于热失配对应力的影响, 可以推测在早期开裂过程中, 腐蚀收缩作用发挥主要作用。

2.3.3 新生孔隙的影响 在受到下方未被腐蚀的 YbDS 的横向约束下, 腐蚀引起的体积缩小导致新转化的 YbMS 中产生孔隙^[29,22]。新转变的 YbMS 层中的孔隙率与 YbDS 腐蚀过程中的体积减小成反比, 较高的孔隙率会减少热失配力在整个涂层体系中的分配面积从而导致孔隙区域的应力增加。因此有必要研究腐蚀区域新生孔隙对应力演变的影响, 这有助于理解不同服役条件下 EBC 的失效机制。

图 15 为利用“生死单元”技术不同腐蚀层在高温阶段转化为 YbMS 后逐步出现孔洞的 Mises 等

效应力云图。由图 15 可见, 最高的应力总是出现在新完成相转变并出现孔隙的腐蚀层, 而早期的

腐蚀层在后期应力逐步下降, 但依旧保持着拉应力状态。

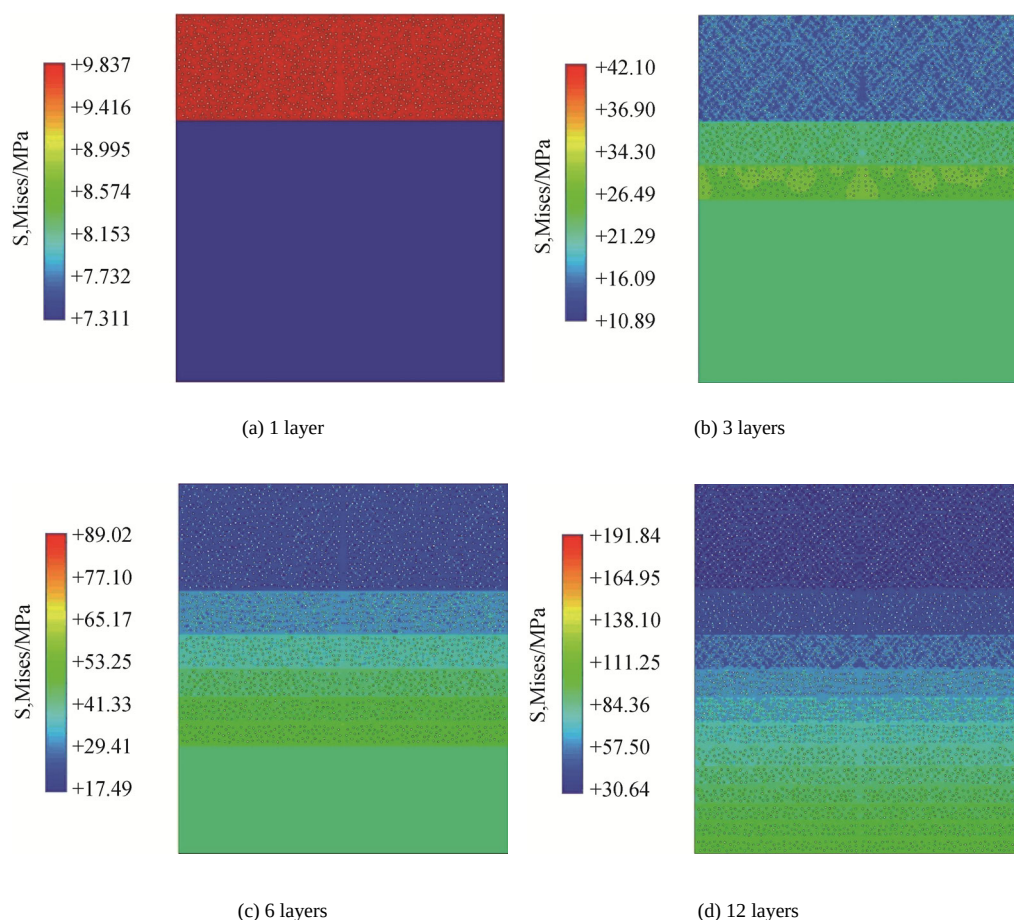


图15 1325 °C条件下完成腐蚀的Mises等效应力
Fig. 15 Mises equivalent stress after corrosion at 1325 °C

分别提取 1、3、6 和 12 腐蚀层在腐蚀过程中的 S_{11} 应力变化探究动态孔隙变化对应力的影响, 并与不设置孔隙生成的模型进行对比, 如图 16 所示。由图 16 可见, S_{11} 结果与 Mises 应力结果一致, 随着当前腐蚀层的反应推进, 层内拉应力不断提高, 在腐蚀完成后达到峰值并在进入下一腐蚀层后逐渐下降。当孔隙伴随着腐蚀层蔓延到内部时, 与无孔隙模型的应力差值逐步增大, 第 6 腐蚀层从全程压应力状态转变为每 1 个循环过程都将受到 100 MPa 的拉应力, 第 12 腐蚀层由腐蚀开始时的 -120 MPa 转变为 80 MPa。腐蚀产生的 YbMS 会与黏接层和基体产生极大的热失配应力, 孔隙的增多会提升应力集中的水平, 最终形成面层内部横向最大拉应力“由表及里”的转移趋势。

2.3.4 耦合作用下的裂纹扩展 在水蒸气腐蚀下, YbDS 表面 Si 元素挥发与腐蚀层体积收缩导致腐蚀区产生较大的拉应力, 从而导致 EBC

表面开裂, 为了评估水氧腐蚀对裂纹扩展的影响, 在上述模型中同时添加收缩应变与动态孔隙, 并在中间区域添加 1 μm 预制裂纹用于 XFEM 裂纹计算。图 17a 和图 17b 分别为不生成孔隙和生成孔隙下裂纹的扩展位置情况, 根据计算结果提取不同热循环次数后预制裂纹的扩展深度见图 16。

由图 17 可见, 每一腐蚀阶段, 存在孔隙生成的模型裂纹深度总是大于无孔隙生成的模型, 在不考虑其他能量损耗的情况下, 每一腐蚀层在完成材料转变后产生的热失配应变能将在表面垂直裂纹中以断裂能的形式释放, 从而推动裂纹不断生长。但由于新生的孔隙降低腐蚀层的应力作用面积, 导致裂纹尖端富集区域的应变能密度提高, 因此保温阶段生成的孔隙在降温阶段对裂纹扩展具有推动作用。从应力云图界面处的应力值可以看到, 没有孔隙生成的模型在腐蚀层与未腐蚀层之间累积了大量层间

应力, 而存在孔隙时, 由于涂层内部结构发生变化, 应力集中点从层间界面转移到孔隙的端点, 如图 18 所示, 其应力值高达 686 MPa, 远远高于面层断

裂的临界应力值(约 100 MPa), 因此腐蚀孔隙成为新的裂纹萌生危险点, 促使多个孔隙之间连接形成大的贯穿裂纹。

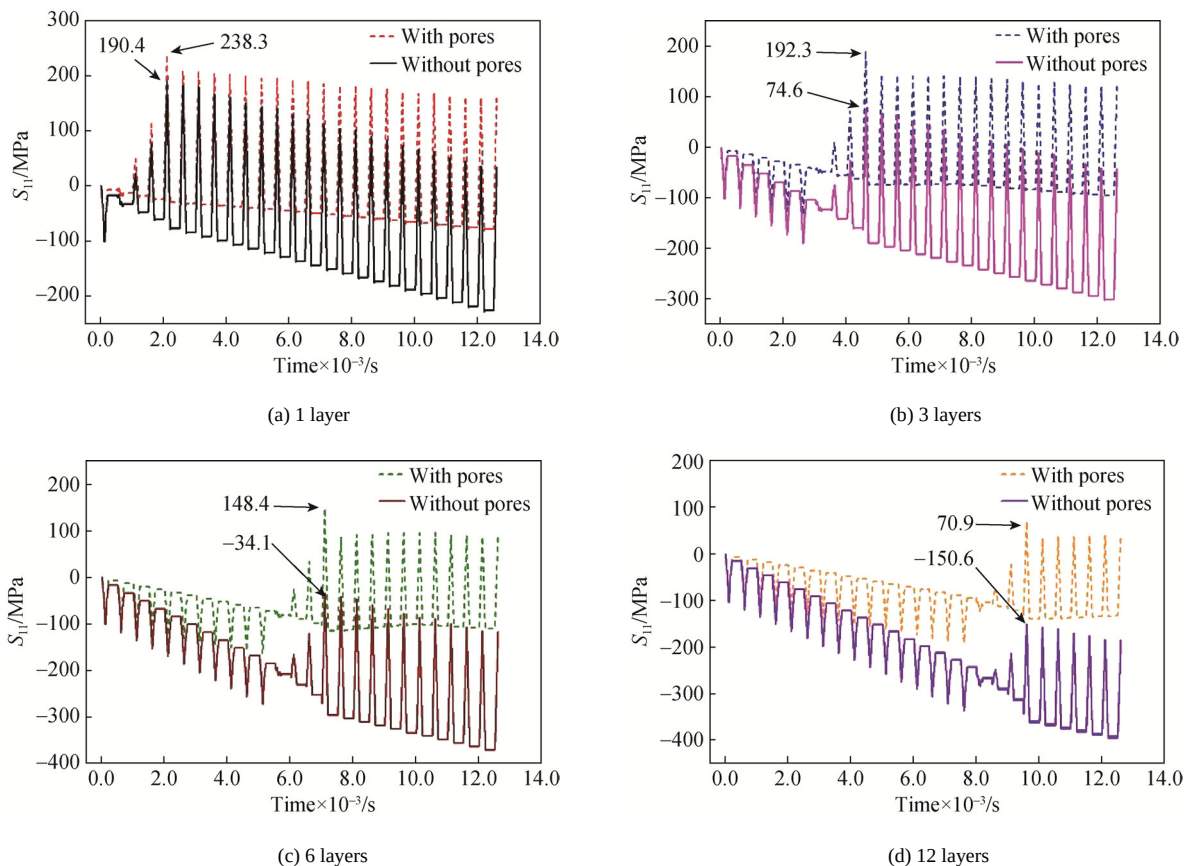
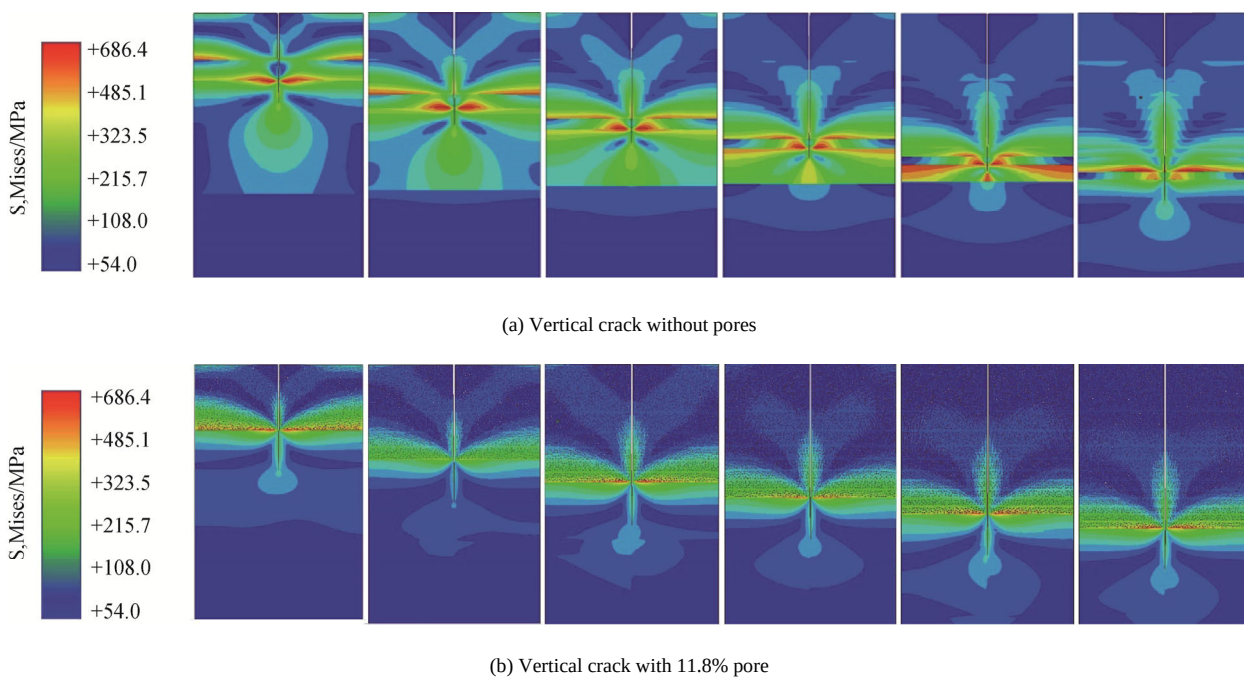


图 16 不同部位孔隙对 S_{II} 演化的影响

Fig. 16 Influence of pores on the evolution of S_{II} in different corrosion layers



(b) Vertical crack with 11.8% pore

图 17 不同孔隙下裂纹扩展情况

Fig. 17 Crack propagation under pores action

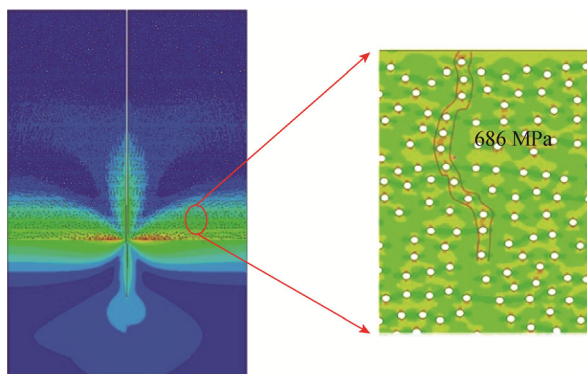


图18 局部应力值
Fig. 18 Local stress value

图 19 为不同孔隙下裂纹最终扩展深度, 每一腐蚀层厚度用横实线标注出来, 2 条虚线较之间为冷却阶段。由图 19 可以看出, 裂纹随着腐蚀层的增加逐步向内生长, 并且裂纹深度总是大于腐蚀深度, 验证了水氧腐蚀对 I 型裂纹具有推动作用。同时在腐蚀深度达到第 9 腐蚀层之前, 裂纹只在保温期间发生增长, 当腐蚀层厚度达到 $147\text{ }\mu\text{m}$ 时, 由于已腐蚀层的热膨胀系数差异导致裂纹在降温期间也发生增长, 有孔隙的模型冷却开裂时间要早于无孔隙模型, 并且随着腐蚀厚度增加, 冷却阶段裂纹的增长速度逐步攀升, 由腐蚀带来的失配应力成为裂纹增长的主要推动力。结果表明, 水氧腐蚀在深度上是一个受限的过程, 即在达到一定深度后, 腐蚀速度显著下降, 结合对垂直裂纹的仿真结果分析, 得出早期腐蚀阶段, 水氧腐蚀产生的收缩应变对裂纹生长起到主导作用, 而中后期, 腐蚀层与残余层之间的热失配成为面层开裂的主要作用力。

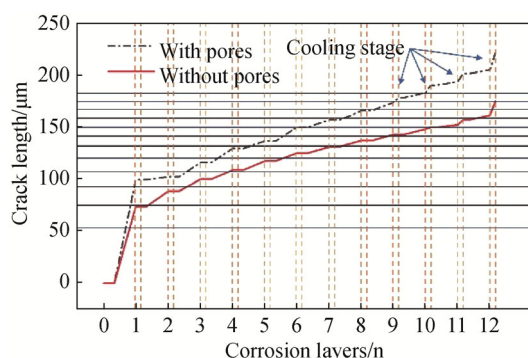
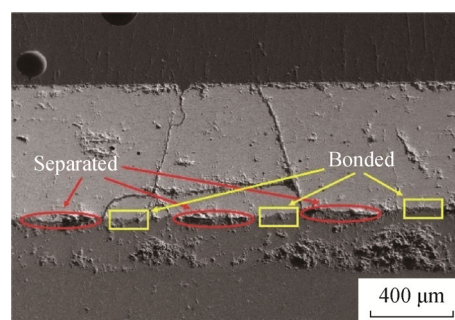


图19 不同孔隙下裂纹最终扩展深度
Fig. 19 Final crack propagation depth under different pores

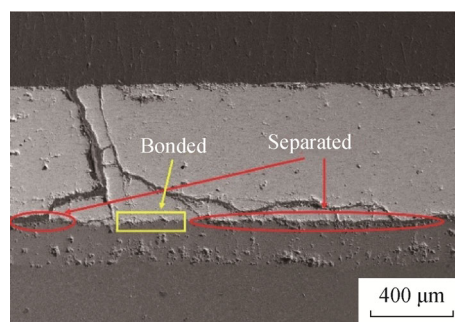
2.4 综合分析

图 20 为水氧腐蚀后的涂层截面形貌, 由图 20 可见, 50 h 后面层中出现明显垂直裂纹, 并延伸至

黏结层, 这可能成为腐蚀介质扩散的理想通道, 从而直接攻击黏结层和基材。60 h 后涂层的损伤较为严重, 此时裂纹在靠近界面位置倾向于偏转分叉释放更大的应变能, 产生较长的横向裂纹, 此时的涂层界面处在存在大量脱粘的部分, 且脱粘部分分布在贯穿界面裂纹两侧, 巨大的裂纹和气孔导致面层结合力急剧下降, 这是导致涂层界面失效的直接原因。本工作通过有限元的方法再现了环境障涂层内部(非边缘)应力演化过程, 裂纹扩展模拟结果说明内部应力演变驱动涂层发生纵向开裂, 长期水氧环境下面层近表面部分的裂纹生长模式与仿真结果一致, 而实际中不同部位面层受到非均匀轴向应力作用会导致裂纹发生偏转, 本工作不考虑非均匀应力对倾角的影响。通过上述分析, YbDS/Si 双层环境障涂层的失效形式可分为 2 个阶段: 第 1 阶段为涂层近表面在高温水汽环境下腐蚀导致的 $\text{Si}-\text{O}$ 挥发促使垂直裂纹的扩展为内部腐蚀提供路径; 第 2 阶段为黏接层暴露后的腐蚀导致界面退化, 使面层出现大范围脱黏开裂。



(a) 50 h



(b) 60 h

图20 50 h和60 h界面腐蚀裂纹形貌

Fig. 20 Morphology of interface corrosion cracks

3 结论

1) 通过对水氧腐蚀时长 20 h 和 40 h 后的试样表面进行 XRD 测试, 发现 Yb_2SiO_5 的相含量从初始喷涂态的 21.6% 上升到 58.1% 和 95.1%, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

相含量从喷涂态的 73.8% 下降到 33.6% 和 1.5%，60 h 后没有检测到 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相成分，并且 Yb_2SiO_5 相出现轻微下降到 91.5%，期间有少量 Yb_2O_3 成分增加。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层在高温水汽环境下会优先分解为 Yb_2SiO_5 ，并且 Yb_2SiO_5 表现出比 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 更好的高温相稳定性。

2) YbDS 在腐蚀和热循环的共同作用下，腐蚀区的应力状态不仅从压缩转变为拉伸，而且在冷却后应力增加至 631.4 MPa，从而导致早期腐蚀 EBC 开裂和快速水蒸气渗透。腐蚀区域成分挥发产生的体积收缩对腐蚀层的应力影响较大，腐蚀结束产生的拉应力约为 490 MPa，而循环阶段的热失配影响相对较小，最终冷却后的残余拉应力约为 130 MPa。

3) 通过对热循环冷却阶段的峰值应力对比发现，第 1 和第 3 腐蚀层存在孔隙时相比无孔隙时峰值应力分别上升 125% 和 257%，第 6 和第 12 腐蚀层也从残余压应力状态转变为峰值 148.4 MPa 和 70.9 MPa 的拉应力，并在后续循环中保持残余拉应力状态。腐蚀区的孔隙随着腐蚀深度的增加逐步改变了内部的应力场分布，特别是当腐蚀深度达到面层厚度半程以上时，应力累计作用更加显著。高温腐蚀阶段的体积收缩现象在腐蚀层较浅时对表面裂纹扩展影响较大，当腐蚀深度达到 147 μm 时，水氧腐蚀导致的热失配逐步转为裂纹扩展主要动力，两者共同作用导致面层纵向开裂。结合实验结果分析，涂层表面开裂为界面腐蚀提供了暴露于外部环境的通道，最终 YbDS 与 Si 层之间的脱黏促使涂层发生脱落。

参考文献:

- [1] HENNING F, MOELLER E. Handbuch Leichtbau: Methoden, Werkstoffe, Fertigung[M]. München: Hanser Verlag, 2011: 393–411.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(5): 1347–1364.
- [3] DESMAISON-BRUT M, ALEXANDRE N, DESMAISON J. Comparison of the oxidation behaviour of two dense hot isostatically pressed tantalum carbide (TaC and Ta_2C) Materials[J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17(11): 1325–1334.
- [4] AHLÉN N, JOHNSON M, NYGREN M. Oxidation behaviour of $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{C}$ and $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{CyN}_{1-y}$ whiskers[J]. Thermochem Acta, 1999, 336(1/2): 111–120.
- [5] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds[J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19(13/14): 2405–2414.
- [6] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride–silicon carbide in air up to 1500 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(6): 2495–2501.
- [7] HUANG L M, XIANG Y, CAO F, et al. The degradation behavior of UHTCs based coatings coated PIP-C/SiC composites in thermal cycling environment[J]. Compos Part B Eng, 2016, 86: 126–134.
- [8] FAN C Y, ZOU B L, ZHU L, et al. Oxidation and thermal shock resistant properties of $\text{Si}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coating deposited on Cf/SiC composites[J]. Mater Des, 2017, 116: 261–267.
- [9] CHEN Y G, LU Y H, YE Q, et al. A self-healing environmental barrier coating: TiSi_2 -doped $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /barium strontium aluminosilicate coating[J]. Surf Coat Technol, 2016, 307: 436–440.
- [10] COJOCARU C V, LÉVESQUE D, MOREAU C, et al. Performance of thermally sprayed Si/mullite/BSAS environmental barrier coatings exposed to thermal cycling in water vapor environment[J]. Surf Coat Technol, 2013, 216: 215–223.
- [11] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE 2 SiO 5 (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(1): 189–202.
- [12] MORE K L, TORTORELLI P F, FERBER M K, et al. Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(1), 211–213.
- [13] ZHANG X F, WANG C, YE R J, et al. Mechanism of vertical crack formation in Yb_2SiO_5 coatings deposited via plasma spray-physical vapor deposition[J]. J Materomics, 2020, 6(1): 102–108.
- [14] COSTA G C C, JACOBSON N S. Mass spectrometric measurements of the silica activity in the Yb_2O_3 – SiO_2 system and implications to assess the degradation of silicate-based coatings in combustion environments[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(15): 4259–4267.
- [15] TIAN Z L, REN X M, LEI Y M, et al. Corrosion of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (RE=Y, Yb, and Lu) environmental barrier coating materials by molten calcium-magnesium-alumino-silicate glass at high temperatures[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(14): 4245–4254.
- [16] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Damage tolerance and extensive plastic deformation of β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from room to high temperatures[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(9): 2843–2851.
- [17] ZHAO H B, LEVI C G, WADLEY H N G. Molten silicate interactions with thermal barrier coatings[J]. Surf Coat Technol, 2014, 251: 74–86.
- [18] 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.
- [19] RICHARDS B T, ZHAO H B, WADLEY H N G. Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium silicate coatings[J]. J Mater Sci, 2015, 50(24): 7939–7957.
- [20] OLSON D H, DEJKERS J A, QUIAMBAO-TOMKO K, et al. Evolution of microstructure and thermal conductivity of multifunctional environmental barrier coating systems[J]. Mater Today Phys, 2021, 17: 100304.
- [21] LI K B, WANG W Z, YANG T, et al. Simulation of 1500 °C thermal shock for novel structural thermal/environmental barrier coatings system[J]. Coatings, 2023, 13(1): 96.
- [22] RIDLEY M, OPILA E. Thermochemical stability and microstructural evolution of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in high-velocity high-temperature water vapor[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(5): 3141–3149.
- [23] 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.
- [24] TORKASHVAND K, POURSAEIDI E, MOHAMMADI M. Effect of

- TGO thickness on the thermal barrier coatings life under thermal shock and thermal cycle loading[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 9283–9293.
- [25] LU M H, XIANG H M, FENG Z H, et al. Mechanical and thermal properties of Yb_2SiO_5 : A promising material for T/EBCs applications[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(4): 1404–1411.
- [26] KASSEM R, AL NASIRI N. A comprehensive study on the mechanical properties of Yb_2SiO_5 as a potential environmental barrier coating[J]. *Surf Coat Technol*, 2021, 426: 127783.
- [27] WANG X, XUE Z L, ZHOU Z M, et al. Influence of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ doping concentration on mechanical properties and thermal conductivity of Yb_2SiO_5 - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ composite ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 889: 161718.
- [28] OKAWA A, NGUYEN S T, WIFF J P, et al. Self-healing ability, strength enhancement, and high-temperature oxidation behavior of silicon carbide-dispersed ytterbium disilicate composite for environmental barrier coatings under isothermal heat treatment[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(13): 6170–6181.
- [29] RICHARDS B T, SEHR S, DE FRANQUEVILLE F, et al. Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure[J]. *Acta Mater*, 2016, 103: 448–460.

Effect of Water Oxygen Corrosion on Crack Propagation of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Coating

DING Kunying, LIU Zijian, WANG Mengxiao, ZHANG Tao, WANG Zhe

(Tianjin Key Laboratory for Airworthiness and Maintenance of Civil Aircraft, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract

Introduction The aimed environmental barrier coatings (EBCs) need to meet the characteristics of low oxygen permeability, match thermal expansion coefficient, and keep phase stability under service conditions, which usually need to be designed as a multi-layer structures to avoid premature failure of gas turbine engines during operation. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (YbDS) is considered the most promising candidate due to its excellent resistance to water vapor corrosion and damage tolerance, a similar coefficient of thermal expansion ($4.1 \times 10^{-6}/\text{K}$) to that of the matrix material (SiC, $4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$), and does not generate high thermal cycling stress in EBCs systems. However, when YbDS was exposed to an environment containing with high-temperature water vapor, corrosion transformation may occur, which would reduce the durability of EBCs. To analyze the corrosion process, stress characteristics, and crack propagation laws of YbDS under the coupling effect of water-oxygen corrosion and thermal cycling, the compositional and structural changes of YbDS under high-temperature water-oxygen action were determined through experiments, also the influence of water-oxygen corrosion on the stress evolution of the coating was explored using finite element software Abaqus. The extended Finite Element Method (XFEM) was used to simulate the propagation path of cracks in YbDS, and the accelerating effect of water-oxygen corrosion on crack propagation was discussed finally.

Methods The Si powder was used for bond coat deposition, and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ powder was used for top coat deposition. Powders used in this experiment were designed with a particle size distribution suitable for thermal spray applications. Both the bond coat and top coat were deposited onto the $\phi 25.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ SiC substrate using the Praxair 3710 air plasma spraying system. Thermal cycling tests of the EBC system was conducted in an aluminum oxide tube furnace at 1325°C . The ratio of water vapor to oxygen was controlled to 9:1 by a gas-liquid mixing device, samples were took out and cooled to room temperature when insulation for 5 h. Repeated this steps until the coating failed. The cross-sectional and surface morphology changes of the coatings were observed via a scanning electron microscope for both secondary electron mode (SE2) and backscattered electron mode (BSE). Energy dispersive spectroscopy was used for elemental trace analysis, and X-ray diffraction was used to analyze the phase composition of the coating surface at different stages of water oxygen corrosion. The fracture toughness of the coating was calculated via the indentation methods. The changes in phase, structure, and mechanical properties collected from the experiment were compiled into the USDFLD and UEXPAN subroutines in Abaqus, and then substituted them into the established two-dimensional finite element model for calculation. By prefabricating XFEM cracks in the model, the influence of the cracks on the coating was analyzed.

Results and discussion The XRD results showed that the Yb_2SiO_5 increased from 21.6% in the initial spray state to 58.1% and 95.1%, and the phase content of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ decreased from 73.8% in the spray state to 33.6% and 1.5% when the sample surface suffered 20 h and 40 h of water oxygen corrosion. After 60 h corrosion, phase composition of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ was not detected, and the content of Yb_2SiO_5 increased slightly to 91.5%, and some Yb_2O_3 was observed results show that the $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ would preferentially decompose into Yb_2SiO_5 under high temperature water vapor environment, and the Yb_2SiO_5 has better high temperature stability than that of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

The finite element results showed that the corrosion zone of YbDS changed from compressive stress to tensile stress under the joint action of corrosion and thermal cycle. After cooling, the stress increased to 631.4 MPa, resulting in an early corrosion EBC cracking and rapid water vapor penetration. The volume shrinkage caused by the volatilization of the components in corrosion area made a great influence on the stress of the corrosion layer, and the residual tensile stress caused by it was about 490 MPa, while the effect of thermal mismatch in cycle stage was relatively small, only about 130 MPa. It should be noted that the new pores in high temperature corrosion stage would change the stress field in the coating, and the more the corrosion depth, the more the new pores

effect on the stress field. Through the simulation of crack growth process, it was found that the volume shrinkage in high temperature corrosion stage exhibited a more important impact on the surface crack growth when the corrosion area was shallow. The thermal mismatch caused by water oxygen corrosion gradually became the main driving force for the crack propagation when corrosion depth reached 147 μm . The above two alternate actions led to the surface cracking.

Conclusions The composition of environmental barrier coating would decompose to Yb_2SiO_5 corroded under high temperature water-oxygen environment. The volatilization of Si—O caused the increase of shrinkage stress in surface coating, and thermal mismatch between Yb_2SiO_5 and the matrix material also increased, the residual stress accumulated as the cyclic thermal load continued. The alternating action of these two factors caused the surface layer to crack. At the same time, the pores generated during the high-temperature corrosion stage could also result in the internal stress field of the coating, and its impact increases with the increase of corrosion degree.

Keywords ytterbium silicate; environmental barrier coating; water oxygen corrosion; finite element analysis; stress analysis