

陶瓷基复合材料及其环境障涂层 发展现状研究*

江舟^{1,2,3}, 倪建洋^{1,2,3}, 张小锋^{1,2,3}, 何兵^{2,3}, 王超^{2,3}, 董琳^{2,3}, 邓春明^{2,3}, 邓畅光^{2,3}, 刘敏^{1,2,3}

(1. 广东工业大学材料与能源工程学院, 广州 510640;

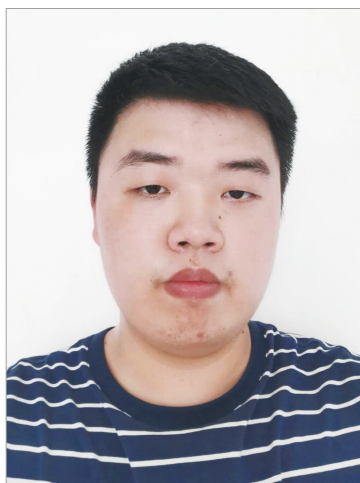
2. 广东省新材料研究所现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广州 510650;

3. 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650)

[摘要] 陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMC)具有耐高温、低密度、抗氧化、抗腐蚀、耐磨损等一系列优越性能,被视为新一代高推重比航空发动机高温部件的首选材料。但 CMC 在应用环境中存在抗水汽氧化性能不足等问题,需要在环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBCs)的保护下长期服役。首先介绍了陶瓷基复合材料和环境障涂层的整体发展现状,其次分别对陶瓷基复合材料和环境障涂层进行详细论述;综述了陶瓷基体、纤维、界面层和陶瓷基复合材料的研究进展、应用情况以及近些年国内外学者新的研究成果;同时介绍了环境障涂层的研究进展、制备方法,并综述了其失效机理的研究进展;总结了陶瓷基复合材料和环境障涂层当前存在的问题,并对今后研究工作的重点作出了展望。

关键词: 陶瓷基复合材料(CMC); 环境障涂层(EBCs); 水氧腐蚀; 热端部件

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2020.14.048



江舟

硕士研究生,主要从事环境障涂层研究,创新性地发展了等离子喷涂-物理气相沉积新工艺在环境障涂层领域的新应用。

陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMC)作为未来航空航天发展的核心技术,将成为航空发动机制造的需求材料。目前推重比 10 一级的航空发动机涡轮进口温度达到 1500℃,推重比 12~15 的发动机涡轮进口平均温度超过 1800℃,推重比 15~20 以上的发动机涡轮进口温度最高可达 2227~2470℃,而耐热性能最好的镍基高温合金工作温度约 1100℃,并已发展到接近其使用温度的极限^[1]。区别于现有的高温合金材料体系,CMC 的工作温度高达 1650℃,不仅能减轻发动机质量、减少油耗、提高涡轮前温度,而且能够承受极端高温

环境下的应力要求,延长服役寿命,是一种非常理想的发动机热端部件材料^[2]。当前 CMC 主要应用于发动机非转子组件的热端部件,如喷管、低压涡轮静子叶片、喷管调节片等,未来主要的应用目标为高压压气机、高压涡轮叶片、导向叶片等。经过 40 年的发展,CMC 在国外已成功应用于多款型号发动机并实现工程化生产,国内目前具备构件研制和小批量生产能力,但相比较国外仍有明显的差距。高性能陶瓷纤维的量产局限着 CMC 的量产,阻碍着 CMC 的应用;CMC 制备技术尚不成熟,只有美国、法国等少数几个国家掌握连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料

* 基金项目: 国家自然科学基金(51801034); 广东省特支(2019BT02C629); 广东省科学院百年青年项目(2020GDASYL-20200104030); 广州市珠江新星专项(201906010015)。

产业化技术。

CMC 综合性能优越,具有广泛的应用前景,但在服役过程中会面临应力氧化、环境腐蚀两个主要问题。应对氧化问题已经找到有效的解决方法,环境腐蚀问题还在进一步探索研究^[3]。如何使 CMC 构件在燃气环境中长时间服役成为决定 CMC 在发动机热端部件上实际应用的关键。环境障涂层(EBCs)正是解决这一难题的关键技术。环境障涂层具备熔点高、结构致密、表面稳定性好、氧渗透能力低、化学稳定性好等特点^[4],主要用来抵抗环境腐蚀,同时还兼具阻断及愈合裂纹和空隙的作用^[5]。目前环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBCs)已经发展到第3代,第1代环境障涂层抗水氧腐蚀能力不佳;第2代环境障涂层研究日趋成熟,已经通过了发动机试车考核,但在高温下(1300℃),涂层中的钡铝硅酸盐(Bariam, Strontium, Aluminosilicate, BSAS)与SiO₂反应生成的低熔点玻璃相会使涂层的结合力下降;第3代环境障涂层稀土硅酸盐解决了表面层长时间服役温度的问题,但在热循环过程中仍然会出现裂纹。着眼于未来 CMC 的发展与应用,美国 NASA 结合热障

涂层设计了承温能力为 1650℃的用于保护 CMC 的新型 EBCs 系统(T/EBCs 体系)。环境障涂层发展迅速,但还有很多问题尚待解决^[6]。

CMC

CMC 由陶瓷基体、增强纤维和界面层构成,在陶瓷基体中引入纤维作为增强材料,形成以纤维作为增强相、以陶瓷基体为连续相的复合材料^[7]。陶瓷基复合材料构件制备流程如图 1 所示^[4],其制备过程可分为 4 个阶段:具体结构纤维预制体的制备→陶瓷先驱体在纤维预制体表面沉积或浸渍—裂解形成界面相→致密化纤维预制体,形成陶瓷基体→进一步加工制造形成制品^[4]。

CMC 种类繁多,不同类型的基体材料、纤维材料、界面层材料将影响复合材料整体性能,本节从结构上介绍 3 个组成部分的基本情况、制备工艺、性能及研究进展,进而阐述 CMC 的制备工艺、性能研究进展及应用。

1 陶瓷基体

1.1 基本介绍

陶瓷基体主要分为 3 类:玻璃陶瓷、氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷。不同的基体性能存在较大的区别:(1)

玻璃陶瓷基体的制备过程中,增强纤维的损伤比较小,增韧效果好,但是容易产生高温蠕变,耐热性较差;(2)氧化物陶瓷基体在高温氧化环境中,纤维稳定性较差,容易与基体发生反应,甚至纤维会出现热退化情况,总的来说,氧化物陶瓷基体的耐热性能也比较差;(3)非氧化物陶瓷主要指的是 SiC 陶瓷和 Si₃N₄ 陶瓷,这类陶瓷具有耐腐蚀、抗氧化、耐高温、高强度的特性,应用前景非常广阔^[8-9]。

陶瓷基体的选择需要考虑两个方面:(1)材料是否具有较高的耐温性及良好的界面相容性,这将决定材料是否能够保护纤维,承受载荷;(2)材料的稳定性,材料能否承受服役环境的考核,如果基体产生裂纹,其扩展方式如何变化等。这两个方面都与陶瓷本身具有的性质有关,除此之外,陶瓷的成型性能、基体与纤维结合性能都会影响到陶瓷基体的选择^[10]。

目前主要用到的基体材料为 SiC、Si₃N₄、BN,基本性能如表 1 所示^[10],可以看到,BN 的力学性能比较差, Si₃N₄ 的烧结温度比较低,只有 SiC 综合性能良好。除表 1 中介绍的,还有一些常用的基体材料如 Al₂O₃、ZrO₂、钙铝硅酸盐玻璃、石英玻璃等,由于性能差异,这些基体材料应用范

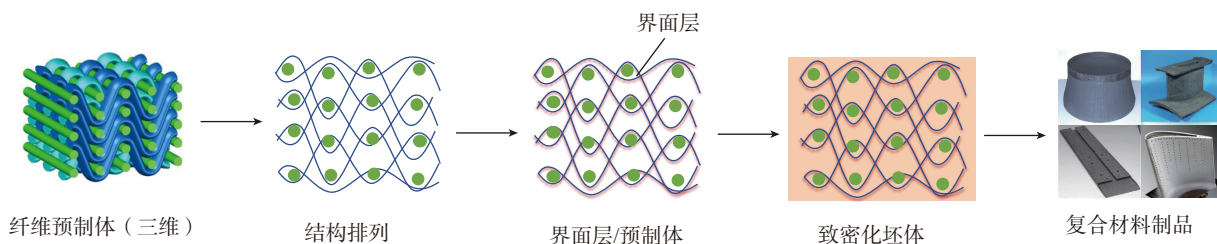


图1 陶瓷基复合材料构件制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of ceramic matrix composites

表1 常见陶瓷基体的性能

Table 1 Properties of common ceramics

不同陶瓷基体	密度 / (g·cm ⁻³)	弯曲强度 /GPa	相变温度 /℃	弹性模量 /GPa	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
SiC	3.17	700	2600	100	4.5
Si ₃ N ₄	2.4	171	1899	98	3.1
BN	1.25	96	3000	11	—

围也存在区别。以 CMC 在航空发动机热端部件的应用为例,玻璃陶瓷基体一般不适用于此方向,氧化物陶瓷基体应用受到限制,而非氧化物陶瓷基体得到广泛应用^[1]。镍基高温合金与陶瓷基复合材料的性能差异如图 2 所示,直观地比较了 CMC 相对于高温合金的优势和劣势。

1.2 制备方法

陶瓷基体的制造方法一般有反应烧结(Reaction Sintering, RS)、先驱体浸渍裂解法(Precursor Infiltration Pyrolysis, PIP)、液相硅渗透法(Liquid Silicon Infiltration, LSI)、化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI)等,比较常用的有等压热梯度 CVI 法。这些制造方法主要是将原料物质以气相、液相或者粒子的形式导入纤维预制体,

通过反应或烧结过程形成陶瓷基体。关于 SiC 陶瓷基体的制备,纯 SiC 陶瓷主要通过聚碳硅烷的高温裂解和三氯甲基硅烷的化学气相沉积所得,而 SiC 基复合陶瓷则是对纯 SiC 陶瓷掺杂其他元素进行改性^[7,11]。制备陶瓷基体各方法的原理以及优缺点如表 2 所示^[12]。

2 增强纤维

2.1 基本介绍

增强纤维作为 CMC 的主要承力部分,其性能的优劣将决定产品性能的好坏。因此,对增强纤维的要求,首先应具备纤维增韧的特性:如连续性、高强度、高弹性等;其次还应具备耐高温、高比强、高的介电常数等。

常用的增强纤维有碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、氮化硅纤维、硼

纤维、石英纤维等。碳纤维是目前开发最成熟、性能最好的纤维之一,其高温性能好、抗氧化性能差;氧化铝纤维虽然抗氧化性能较好,但在高温条件下会出现晶粒相变、晶粒粗化、玻璃相蠕变等现象,影响高温性能;氮化硅纤维具有优异的力学性能、高温性能、抗氧化腐蚀性能,但性能不稳定、杂质含量较高;硼纤维制造困难、生产率很低、价格昂贵;石英纤维具有热退化倾向,工作温度超过 600℃强度会急剧下降;而碳化硅纤维作为一种新型纤维,具有高的比强度和比模量、卓越的耐热性能、优良的抗疲劳和抗蠕变性及使用可靠性^[10,13]。由于 SiC 纤维在航空航天、原子能、武器装备等领域具有良好的应用前景及应用价值,因此对 SiC 纤维的研究成为各国研究的重点,也是本文研究的重点。

2.2 研究现状

国外由先驱体转化法已成功制备出 3 代碳化硅纤维,已实现工业化和商业化。国内对碳化硅纤维的研究起步较晚,其研究和应用相对落后。目前国内对碳化硅纤维的研究在制备技术上已经突破核心技术,制备出来的产品也已经接近国外同类产品;在工程化生产上,国内已经实现第 1 代碳化硅纤维的工业化生产和初步实现第 2 代碳化硅纤维工业化生产。但是在纤维的综合

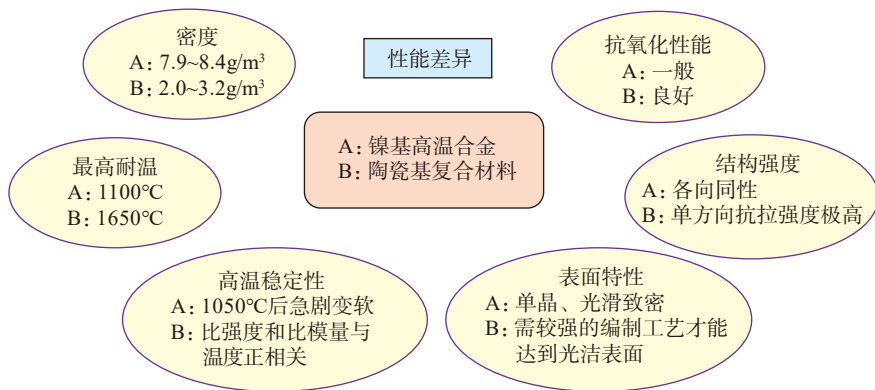


图2 镍基高温合金与陶瓷基复合材料的性能差异

Fig.2 Performance differences between nickel-based superalloy and ceramic matrix composites

表2 陶瓷基体制备方法的原理和优缺点

Table 2 Principles, advantages and disadvantages of preparation method of ceramic substrate

CMC基体制备方法	原理	优点	缺点
CVI 法	在高温下原料气体通入纤维预制体,在纤维表面反应,围绕纤维堆积形成陶瓷基体	有利于形成高纯度和高结晶度的基体	预制体表面堵塞时,基体的致密性很难提高,沉积速度低,工艺时间长,高成本
PIP 法	聚合物陶瓷先驱体液相浸渍纤维预制体,然后通过热处理硬化和无机化形成陶瓷基体	成本相对较低	难以形成稳定和坚固的陶瓷基体,多次浸渍-裂解增加成本
LSI 法	熔融硅浸渍 C/C 复合材料毛坯,共同冷却硬化后填埋了孔隙形成陶瓷基体	有较高的气密性和高的结晶性	碳化体积收缩,形成大的气孔,导致在填埋的地方形成硅残留和未反应的碳残留
RS 法	在高温高压下进行热处理液相反应,采用添加烧结剂的基体微细粒子填充纤维预制体形成陶瓷基体	比较致密,结晶性也较高	微粒填充纤维预制体难以做到均质分布

性能与产能上,与国外产品仍有一段差距,如日本碳公司和日本宇部兴产公司已实现百吨级产能,而我国大部分碳化硅纤维研制公司仅达到10t级产能。

第1代高氧高碳SiC纤维主要以日本碳公司生产的Hi-Nicalon系列的纤维和日本宇部兴产公司生产的Tyranno Lox-M纤维为代表。两者的成分组成分别为 $\text{Si}_{56.5}\text{C}_{31.2}\text{O}_{12.3}$ 、 $\text{Si}_{54}\text{C}_{32}\text{O}_{12}\text{Ti}_2$,纤维含氧质量分数均在10%以上,纤维中含有部分玻璃态的 SiO_xC_y 相和游离碳。在惰性高温环境中,玻璃态相发生分解,随着SiC的粗化,产生大量的裂纹和空隙;在氧化环境中,除了玻璃态相的分解外,纤维表面发生氧化,产生CO气体,导致产生孔洞,使得纤维的力学性能和高温稳定性受到了很大影响^[4,7]。

第2代低氧高碳SiC纤维主要以日本碳公司和日本宇部兴产公司生产的Hi-Nicalon纤维和Tyranno ZE纤维为代表。两者的成分组成分别为 $\text{Si}_{62.5}\text{C}_{37}\text{O}_{0.5}$ 和 $\text{Si}_{58.5}\text{C}_{38.5}\text{O}_2\text{Zr}_1$,与第1代纤维相比较,氧含量变低、游离碳含量升高,结晶后的SiC晶粒尺寸更大,使得第2代SiC纤维能够在1200~1300℃的大气环境中热稳定性明显提高,但其在高温氧化气氛中稳定性依旧不够好^[4,7]。

第3代SiC纤维主要以日本碳公司的Hi-NicalonS纤维、日本宇部

公司的Tyranno SA纤维和美国道康宁公司的Sylramic纤维等为代表。3者的成分组成分别为 $\text{Si}_{69}\text{C}_{31}\text{O}_{0.2}$ 、 $\text{Si}_{68}\text{C}_{32}\text{Al}_{0.6}$ 、 $\text{Si}_{67}\text{C}_{29}\text{O}_{0.8}\text{B}_{2.3}\text{N}_{0.4}\text{Ti}_{2.1}$,与第2代纤维相比较,有3个重大改进:一是其组成近化学计量比型;二是游离碳含量进一步降低;三是制备过程中引入烧结助剂有效阻止纤维晶粒的过大生长及多孔结构的形成。这些改进进一步提高了纤维的致密化程度和耐高温性能、抗氧化性能以及抗蠕变性能,使得第3代纤维能在1300~1800℃的大气环境中保持稳定性^[4,7,14]。我国部分研究单位对SiC纤维的研究成果如不同耐温特性和不同功能的系列连续碳化硅纤维KD-I型、KD-II型和KD-SA型的纤维各项性能达到或接近了国外同类产品水平;通过电子辐照和热化学交联的方式,实现了碳化硅原丝纤维的非氧气氛交联,制得低氧含量的交联纤维,再经过高温烧成制得低氧含量的高耐温碳化硅纤维,其性能接近日本同类产品水平,实现了第1代碳化硅纤维的产业化^[4]。

2.3 制造方法

碳化硅纤维的制备方法有4种:化学气相沉积法、有机体聚合物先驱体转化法、活性炭纤维转化法和超微细粉烧结法,但主要的制备技术还是化学气相沉积法和有机体聚合物先驱体转化法。

化学气相沉积法(CVD)制作

SiC纤维,常用水银电极直流加热法,即在连续的钨丝或碳丝芯材上沉积SiC。在管式反应器中,向水银电极通直流电,加热基体(钨芯或碳芯)到1200℃以上;然后,通入氯硅烷和氢气的混合气体,两者反应裂解为碳化硅微晶,并沉积在基体上,形成带有基体的复合型SiC连续纤维。此方法制备出来的SiC纤维具有极好的抗拉强度和抗蠕变性能,但生产效率太低、成本太高,无法实现工业化生产^[15]。

有机体聚合物先驱体转化法制作SiC纤维,具体步骤:(1)二甲基二氯硅烷脱氯聚合生成聚二甲基硅烷;(2)聚二甲基硅烷通过热分解、重排、缩聚形成聚碳硅烷;(3)聚二甲基硅烷熔融纺丝形成原纤维;(4)原纤维的不融化处理和不融化纤维的高温烧成。这种方法避免了陶瓷的高温烧成,降低能耗,实现低成本制造,但是制备周期长,材料的孔隙率较高,需要多次浸渍才能获得致密的复合材料^[4,14]。聚合物先驱体转化法制备过程中的一些反应过程及机理如图3所示^[14]。

3 界面层

3.1 基本介绍

界面层作为纤维和基体传递载荷的过渡区,其界面种类、结合强度、结合方式、界面相的作用,对复合材料的力学性能、纤维受损程度、断裂行为产生很大的影响。界面层的存

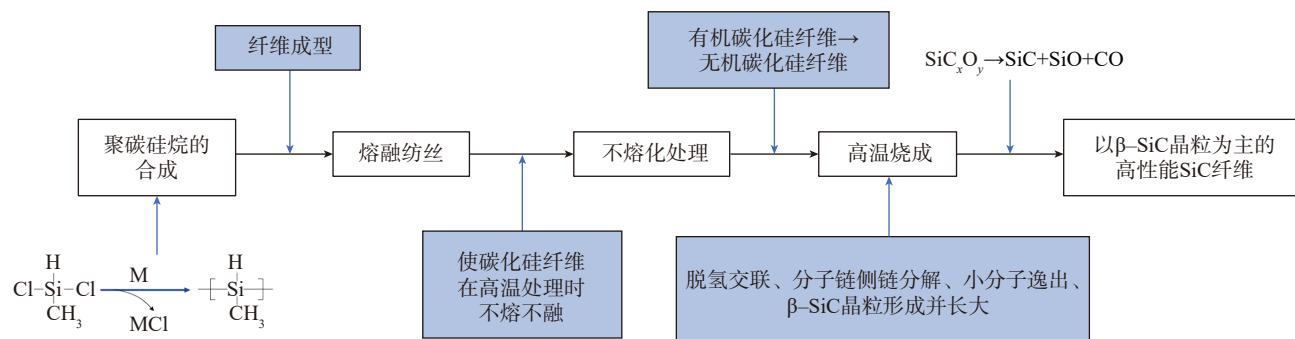


图3 聚合物先驱体转化法制备SiC纤维流程图

Fig.3 Flow chart of preparation of SiC fiber by polymer precursor conversion

在使在纤维 / 基体结合体系中引入弱连接, 能够使陶瓷基复合材料发生韧性断裂, 其断裂行为主要包括裂纹偏转、微裂纹形成、界面解离、纤维断裂以及纤维拔出等形式^[16]。界面层在断裂过程中的主要功能:(1) 具备一定的强度, 将载荷由基体传递给纤维;(2) 防止热膨胀失配及纤维反应受损;(3) 降低界面结合强度, 裂纹发生偏转, 实现韧性破坏^[17]。

界面层对界面结合力有很高的要求, 结合太强会出现脆性断裂; 若界面结合强度过低, 界面将无法传递外部载荷到陶瓷纤维上, 难以起到增强的作用。降低界面结合强度有两种方法:(1) 在基体与界面或界面与纤维之间产生滑移面;(2) 界面层与基体和纤维的剪切强度大于界面层的剪切强度, 使界面层发生剪切变形, 产生屈服界面, 提高 CMC 的力学性能。利用第 2 种方法来降低界面结合强度如图 4 所示, 在纤维表面沉积易剪切断裂的物质, 使界面层发生剪切变形, 来改变 CMC 的断裂方式, 可以看到, 材料由脆性断裂变为韧性断裂^[18-19]。

CMC 的界面结合方式包括化学结合、物理结合、机械结合和扩散结合, 其中以化学结合为主。考虑界面的结合形式, 界面相材料的选择也不

是任意的, 首先要满足低模量的要求, 能够缓冲基体和纤维的热膨胀系数, 减小纤维损伤; 其次要求低的剪切模量, 较低的剪切模量才能实现裂纹偏转, 从而增韧; 最后要求高的稳定性, 能够在服役环境中稳定存在^[17]。

目前常用的界面层为热解碳界面层(PyC)和氮化硼界面层(BN)。热解碳界面层主要是在纤维和基体中产生弱界面来提高断裂韧性, 最佳厚度为 0.1~0.3 μm , 界面破坏的形式以界面滑移为主, 常用的制备方法有化学气相渗透法和树脂浸渍裂解法。氮化硼界面层与热解碳界面层有所区别, 主要是通过阻止氧气对纤维的氧化来提高其高温性能, 抗氧化能力优于热解碳界面层, 最佳厚度为 0.3~0.5 μm , 界面破坏的形式以层内剪切为主, 常用的制备方法有化学气相渗透法、先驱体浸渍裂解法及蘸涂反应法^[19]。这两种界面层都满足低

模量、低剪切模量的要求, 但抗氧化性差。一些其他常用界面层的性能如表 3 所示^[20], 可以看到, 热膨胀系数相差不大, SiC 界面层的抗氧化能力优于 BN, 对研究复合界面层具有重要的参考价值。

3.2 研究进展

热解碳界面层和氮化硼界面层虽然在 C/SiC、SiC/SiC 复合材料已被广泛应用, 但近年针对性的研究仍在不断深入进行。下面是一些国内外学者对两种界面层制备方法、性能的进一步研究。

于新民等^[21]利用低压化学气相沉积法(LPCVD)制备了 SiC_f/SiC 复合材料的热解碳界面层, 主要研究了 LPCVD 中反应气丙烯的含量变化对碳层结构特性和力学性能的影响, 发现热解碳界面层形貌粗糙程度将影响 SiC_f/SiC 复合材料断裂机理。Zhen 等^[22]通过化学气相沉积法

表3 常用界面层的性能

Table 3 Performance of common interface layers

性能	密度 / (g·cm ⁻³)	熔点 / °C	沸点 / °C	热膨胀系数 / (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	氧化温度 / °C
SiO ₂	2.32	1728	2950	5	—
TiO ₂	4.24	1840	2227	4-8	—
Al ₂ O ₃	3.97	2015	2980	8	—
SiC	3.217	3000	3500	4.2-5.5	900-1000

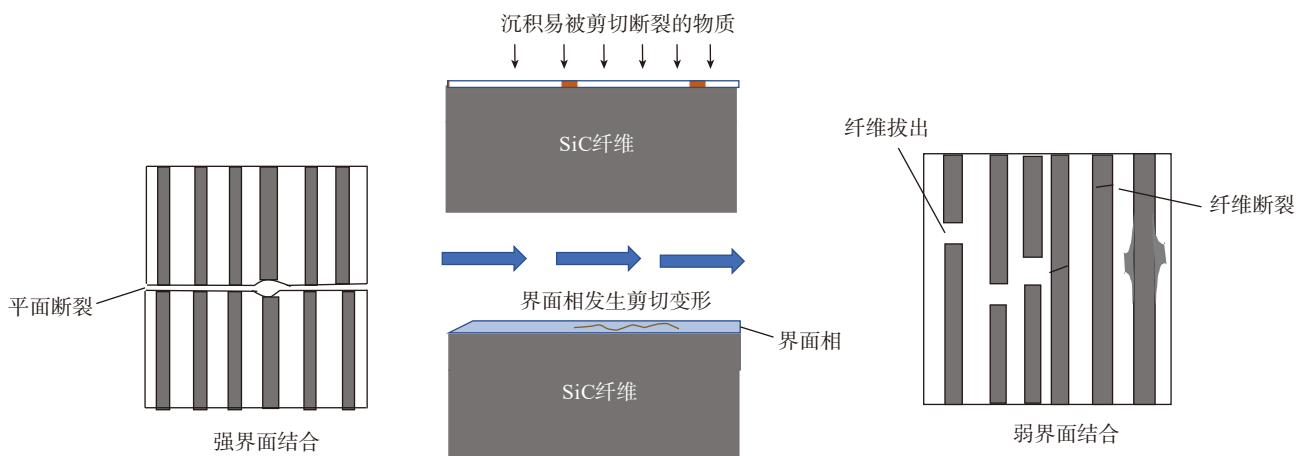


图4 陶瓷基复合材料的界面结合情况

Fig.4 Interface bonding of ceramic matrix composites

(CVD)在热解碳界面上原位引入垂直排列的碳纳米管,发现碳纳米管的加入使 SiC/SiC 复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别提高了1.298 倍和1.359 倍,更容易发生韧性断裂。张冰玉等^[23]利用先驱体浸渍裂解法制备了热解碳界面层和热解碳与氮化硼的双界面层(在 PyC 层外加1层 BN 层),研究了单界面层与双界面层对 SiC_f/SiC 复合材料力学性能和氧化性能的影响,发现双界面层体系中 BN 层的存在对纤维具有一定的保护作用。宋麦丽等^[24]研究了热解碳界面层的厚度对 3D C/SiC 复合材料弯曲强度、界面结合情况的影响,发现在界面厚度为 0.7 μm 时,复合材料综合性能好。

Tak 等^[25]利用原子取代法在 SiC 纤维表面制备 BN 涂层,详细介绍了制备流程和发生原子取代的过程、涂层的特点,发现原子取代法减少了 BN 层的表面不均匀和开裂现象;吕晓旭等^[26]总结了 BN 界面层及复合界面层的制备工艺条件,并详细研究了工艺条件(先驱体气体比例、载气、沉积压力及温度)对其界面层沉积速率和微观结构的影响,发现温沉积的 BN 界面层对纤维的损伤比较大,复合界面层具有优异的抗氧化性能,但均匀性难以控制。

杨金华等^[17]详细介绍了界面层性能评价技术,并具体分析了其测试步骤;康永等^[27]总结了现阶段对界面改性控制的 3 种主要方法,可通过人为控制使界面层达到理想效果;Li^[28]研究了纤维/基体界面特性对二维 SiC/SiC 复合材料拉伸和疲劳行为的影响,建立了界面性能与复合材料拉伸和疲劳损伤之间的关系,详细分析了界面剪应力和界面脱黏能对初始基体开裂应力、基体开裂的演化、初始和完全界面脱黏应力等影响。

4 CMC 的制备工艺

CMC 经过几十年的发展,制备工艺已趋向成熟。目前常用的制备

方法有化学气相渗透法(CVI)、聚合物先驱体浸渍裂解法(PIP)和熔渗法(MI)。

4.1 CVI法

CVI 法是由化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)发展起来的,其特点跟 CVD 很相似,可以调整材料组分、改变晶体结构、控制材料的形态等,但其原理、工艺不同于 CVD 法。传统的 CVD 法是直接在衬底材料表面沉积涂层,而 CVI 法涉及到反应气体渗透的问题,是在材料预制体内部生成固态陶瓷类物质,以涂层的形式沉积到内部纤维表面^[29-30]。CVI 技术按照工艺的制备方法,可以分为:等温 CVI(ICVI)、热梯度 CVI 法、压力梯度 CVI 法、热梯度-压力梯度 CVI 法(FCVI)、脉冲 CVI 法 5 大类,如表 4 所示^[30],不同工艺气体的输送模式、反应温度、设备结构形式、加热方法都不同,可以利用上述 5 种技术的优缺点来制备需要的 CMC 材料。

CVI 法原理:将具有特定形状的纤维预制体置于沉积炉中,通入的气态先驱体通过扩散、对流等方式进入预制体内部,在一定温度下由于热激活而发生复杂的化学反应,生成固态的陶瓷类物质并以涂层的形式沉积于纤维表面,随着沉积的继续进行,纤维表面的涂层越来越厚,纤维间的空隙

越来越小,最终各涂层相互重叠,成为材料内的连续相,即陶瓷基体^[29]。

4.2 PIP法

PIP 工艺最先用于以沥青或树脂高聚物先驱体制备 C_f/C 复合材料,后来逐渐推广到 CMC 制备,目前关于 PIP 工艺技术已趋向成熟^[1]。用 PIP 工艺制备 CMC,具体流程为:将液态陶瓷先驱体浸渍到真空、密封的纤维编织体内,液态先驱体经过干燥或交联固化,在惰性气体保护下或真空环境下高温裂解,原位转化成陶瓷基体。由于先驱体裂解过程中气态副产物逸出及裂解后基体收缩,单次裂解过程的陶瓷收缩率较低,制备过程需重复多次浸渍-裂解过程才能实现材料的致密化^[31]。

4.3 MI法

MI 法是熔体在无外力的作用下,借助浸润产生的毛细管压力自发进入多孔预制体的一种工艺。金属熔体熔融浸渗法是首先将陶瓷粉末通过一定的烧结工艺制成预制体,并在高温下使金属熔体或金属间化合物熔体自发的渗入到陶瓷预制体中形成烧结制品。MI 法工艺路线:液态金属或合金利用毛细管效应填充至纤维预制体中,通过化学反应生成基体相。具体流程为:(1)在预制体中的纤维表面沉积形成界面相;(2)在预制体内形成一定量的多孔热解

表4 5种CVI类型的优缺点

Table 4 Advantages and disadvantages of five CVI types

CVI 类型	优点	缺点
等温 CVI (ICVI)	工艺稳定、生产成本低、商业性强,对工件形状没有要求	沉积速率低,生产周期太长,密度不均匀
热梯度 CVI 法	防止预制体表面结皮,沉积速率较快、致密化时间较短	各部件形成的组织结构和形貌存在差异
压力梯度 CVI 法	制件的密度均匀性增加	仍易出现表面结皮的现象,部件结构单一、不能沉积异型件
热梯度-压力梯度 CVI 法(FCVI)	沉积效率高、致密化时间短,制件有较好的密度均匀性	只能沉积结构简单的薄壁构件,设备要求高
脉冲 CVI 法	减小制件的密度梯度	设备要求较高,如果不回收处理反应废气,浪费很大

碳(PyC)基体;(3)在高温真空环境中,将液态熔融硅渗入预制体内;(4)熔融硅与PyC发生反应,最终生成连续致密的SiC基体^[1,4]。

对3种CMC制备方法的工艺流程、优缺点进行总结如图5和表5所示^[4,31]。

4.4 研究进展

各国对CVI法、PIP法和MI法都进行了详细研究,目前CVI法和MI法均已实现工业化生产,PIP法制备的部分产品也已达到实用化水

平^[31-32],但3种制备工艺由于其各自的局限性,已经很难满足高性能复合材料的制备要求,因此,学者们提出了新的研究方向。

一些学者认为新的制备工艺或优化上述的工艺过程能够改善CMC性能。高晔等^[33]介绍了一种制备碳化硅纤维增强碳化硅基(SiC/SiC)复合材料的新方法(Nano-Infiltration and Transient Eutectic, NITE),并详细介绍了NITE工艺发展历程、复合材料性能特点以及应用

领域。Shimoda等^[34]用液相烧结法(Liquid-Phase Sintering, LPS)研制出无纤维/基体界面碳化硅纤维增强碳化硅多孔基(SiC/SiC)复合材料,并介绍了复合材料的制备方法、制备过程中组织演变、力学性能、断裂行为以及抗氧化性能,揭示了复合材料的力学性能与基体组织之间的关系、抗氧化性能与传统SiC/SiC复合材料之间的区别、基体的多孔结构对断裂行为的影响;Schönfeld等^[35]用PIP法制备出碳化硅纤维增强碳

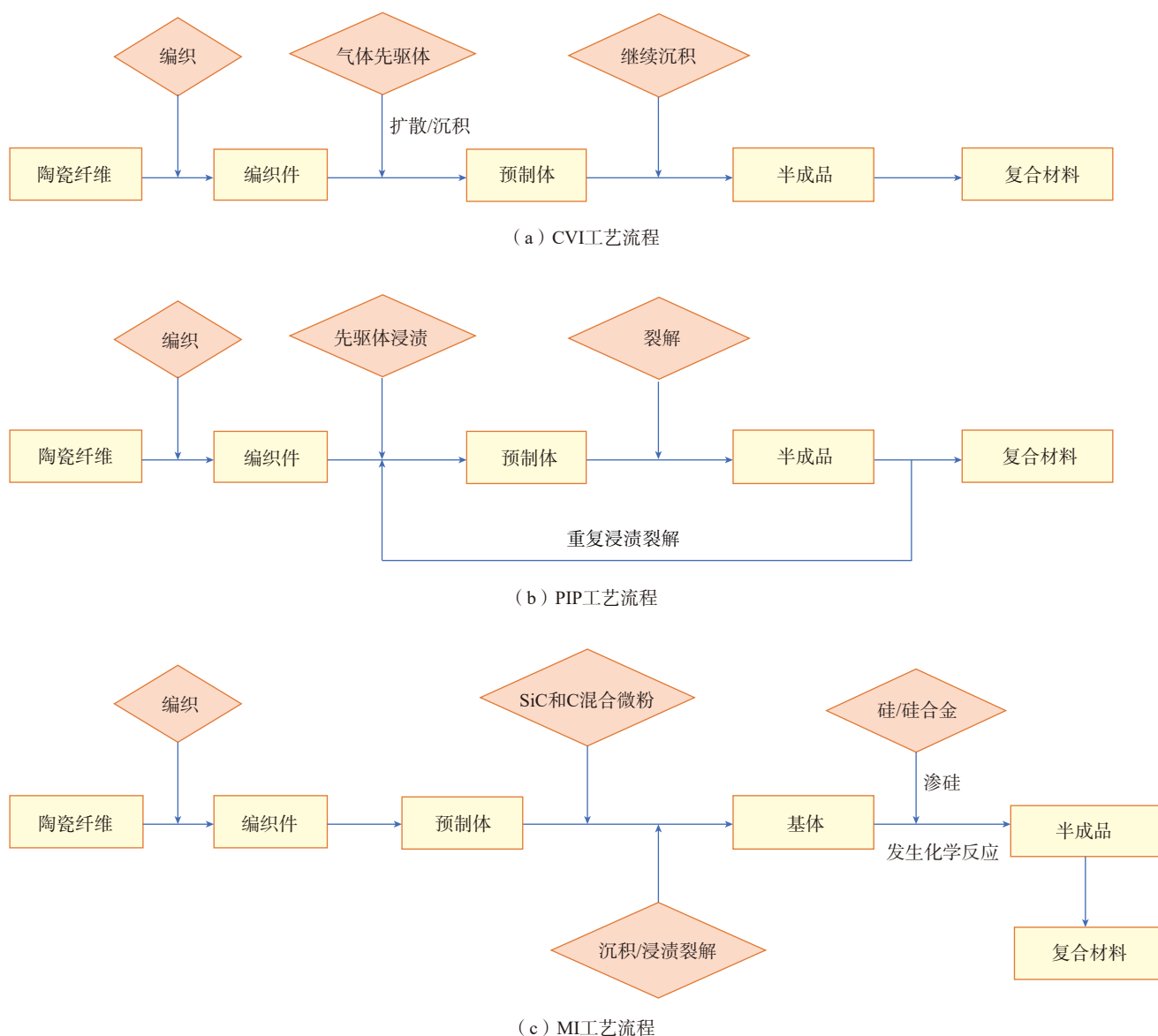


图5 3种CMC制备方法的工艺流程

Fig.5 Process flow of three CMC preparation methods

表5 3种CMC制备工艺方法的优、缺点

Table 5 Advantages and disadvantages of three CMC preparation methods

制备工艺	温度要求 / °C	优点	缺点
CVI 法	900~1200 (中温)	纤维损伤小、制备的陶瓷基体纯度高	沉积速率低、制造周期长、成本高、复合材料孔隙率高
PIP 法	800~1100 (低温)	处理温度较低、近净成型,能够制备复杂的大尺寸构件	陶瓷收缩率低、周期长、复合材料孔隙率高
MI 法	>1410 (高温)	工艺简单、反应速度快、制备周期短、致密化程度较高	处理温度较高,制备过程中残留有一定体积的金属,影响复合材料的性能

化硅基(SiC/SiC)复合材料,与常规PIP法不同,这项研究展示出一种无需纤维涂层即可调节纤维-基体键合的方法,通过将填料与适当的烧结助剂结合使用,可以有针对性地调整纤维与基体的黏结,从而制备耐损伤的SiC/SiC复合材料,详细研究了工艺过程中粉状填料、烧结助剂对纤维、基体、复合材料力学性能的影响;Wang等^[36]通过在PIP工艺中引入活性填料硼,降低了C_f/SiC复合材料内部的孔隙率,提高了材料的机械性能;Liao等^[37]将铝合金直接填充到多孔C_f/SiC复合材料中,使其具有更好的断裂韧性和性能稳定性,主要研究了多孔3D针刺C_f/SiC复合材料(称为PIP-7)和3D针刺C_f/SiC-Al复合材料(由碳纤维、SiC和铝合金组成)的堆积密度和开孔孔隙率,研究发现铝合金引入多孔3D针刺C_f/SiC复合材料明显减少了复合材料的制造时间和成本,力学性能得到很大的提高。

还有一部分学者认为可以通过多种制备工艺相互辅助来改善其性能。Yang等^[38]用微波烧结和热成型方法辅助PIP工艺成功制备出碳化硅纤维增强碳化硅基(SiC/SiC)复合材料,详细研究了微波烧结、热成型压力对力学性能的影响,发现微波烧结和热成型方法有利于减少制造时间,提高致密化程度,改善力学性能;Ortona等^[39]通过CVI和PIP

工艺制造了SiC_f/SiC复合材料,来降低工艺成本;Zhu等^[40]引入了铝粉作为活性填料,通过压力渗透工艺将SiC和Al粉填充到纤维预成型坯中,来提高陶瓷产量,研究发现,铝的渗入减少了基体中微裂纹的形成机会;童长青等^[41]通过CVI和料浆浸渍工艺制备了2D C/SiC复合材料,发现复合制备工艺制备出的复合材料比纯CVI法制备的复合材料具有更低的断裂强度和断裂模量,并且具有更少的刚性破坏行为,其中料浆浸渍工艺降低了层间剪切强度,但对拉伸强度影响很小。

5 CMC的性能研究

目前,CMC性能研究主要集中在力学性能、高温抗氧化性能、抗热振性能,对于性能考核体系、寿命评估模型的研究仍处在基础研究阶段。

张立同等^[42]研究了CVI法制备的连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(CMC-SiC)的微结构特征、应力应变特征、氧化特征、抗热振性、抗烧蚀性,总结了我国CVI法制造的CMC-SiC与国外材料性能的差异;焦健等^[1]总结了二维编制的C/SiC复合材料的基本性能、二维编制的SiC_f/SiC复合材料的基本性能,不同型号的CMC的基本性能;Yang等^[43]对CMC的疲劳损伤模型进行总结,提出了一种新的疲劳损伤模型,用以表征二维编织氧化物/氧化物-陶瓷基复合材料疲劳损伤的演变过程,

并预测循环热冲击作用下的疲劳寿命,在循环热冲击和无循环热冲击两种条件下研究了复合材料的拉伸-压缩疲劳行为,分析了其极限疲劳强度、循环应力应变曲线、疲劳破坏机制等,发现该模型与试验数据吻合较好;Hui等^[44]利用数值方法和试验方法研究了二维SiC/SiC复合材料的损伤机理,提出了一种微尺度-中尺度耦合建模方法,从微观和中观尺度上对SiC/SiC复合材料的损伤行为进行数值模拟和试验研究,经过模拟结果与试验结果比较,来验证多尺度建模策略的有效性;Tao等^[45]对碳化硅纤维增强碳化硅基复合材料的导热性能进行了研究,发现先在SiC_f预制体体积分数约4% SiC纳米线(NWs),再用CVI法制备出来的SiC_f/SiC复合材料具有良好导热性能,而且梯度分布的SiC纳米线不仅使复合材料内部的孔隙率降低、导热率提高,而且使复合材料的弯曲强度也得到明显提高。Han等^[46]研究了热处理温度对SiC/SiC复合材料组织和力学性能的影响。在1300℃和1500℃的Ar环境中对SiC纤维和SiC/SiC复合材料进行了50h的热处理,发现纤维表面出现新的缺陷,基体表面晶粒细化,随着热处理温度的提高,纤维的平均抗拉强度、模量以及基体裂纹密度和界面剪切应力都会降低;Lamon^[47]对陶瓷、纤维的蠕变行为进行研究,论述了CMC的蠕变和断裂行为,以及影响蠕变和断裂行为的因素,最后对不同类型的纤维增强复合材料进行了蠕变试验和蠕变性能研究,讨论了其机理和模型,重点研究CMC微观结构-性能之间关系、纤维和基体之间的载荷传递;Sevener等^[48]利用数字图像相关法(DIC)和裂纹张开位移(COD),在扫描电子显微镜下研究了熔体渗透SiC/SiC CMC在单轴拉伸载荷下的基体裂纹演化规律;Chen等^[49]使用X射线计算机断层扫描技术对

CMC 材料管中的裂纹进行 3D 检测和定量表征,将数字体图像相关法(DVC)与 X 射线计算机断层扫描技术相结合,来判断样品的整体变形、复杂的裂缝网络、裂纹的局部开口及方向等; Hilmas 等^[50]利用 X 射线断层扫描技术,对熔体浸润的 SiC/SiC 复合材料试样进行加载成像,观察损伤累积的演化过程,并定量分析基体开裂和纤维断裂等复合材料内部的损伤机制; Hussey 等^[51]利用纤维推出法研究 SiC 纤维复合材料的局部非均匀界面性能,发现界面脱附与界面相的结构无关,界面剪切强度与界面相的结构也没有直接联系; Gowayed 等^[52]使用刚度平均方法研究了 CMC 缺陷对其弹性性能的影响,发现不同种类缺陷对不同种类复合材料的平面内拉伸模量、剪切模量以及整个厚度的压缩模量产生不同的影响; Santoro 等^[53]用放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)和热压烧结制备出 SiC/SiC 复合材料,研究了两种制备工艺对制备过程中 α -SiC 相(最常见的 SiC 多型体)和 β -SiC 相(3C 立方对称多型体)相转变的影响,发现放电等离子烧结(SPS)制备出来的复合材料烧结过程中不会发生相转变,只有 β -SiC 相,从而改善其力学性能; Li 等^[54-56]在室温和高温情况下,对 C/SiC 和 SiC/SiC 两种复合材料的损伤演化行为、疲劳寿命、不同纤维预制体下界面剪应力降解速率进行了比较,介绍了不同条件下两种材料性能的差异。

6 CMC 的应用

CMC 的应用领域很广泛,在航空航天领域,主要应用于航空发动机、导弹、大型运载火箭、航天飞机等^[31-32,57]。CMC 在航空发动机上具体应用如图 6^[5]和表 6 所示^[1]。

环境障涂层

环境障涂层的发展借鉴了抗氧化涂层的发展历程,结构上从单层体

系到双层体系,再到 3 层复合涂层体系;组分上从硼硅化合物及硅酸盐,发展到同时抗氧化、耐腐蚀的难熔金属氧化物,由于与基体材料热失配较大,涂层易剥离,所以选择了与 SiC 热膨胀系数相匹配的莫来石,以莫来石为基础逐渐发展出 3 代环境障涂层^[3,58]。

环境障涂层的研究主要是为了保护 CMC 在高温、腐蚀介质、燃气

冲刷、复杂应力的作用下稳定存在,而对于 CMC 工件则是直接面临水氧腐蚀降解严重威胁^[2,59-60]。SiC-CMC 在高温、干燥的环境下,会生成一层致密的 SiO₂ 氧化膜,当环境中含有水蒸气时, SiO₂ 氧化膜会与水蒸气反应, SiC 将发生较大的失重,进而导致表面稳定性急剧下降^[6,61]。SiC_f/SiC 在水氧耦合环境中的腐蚀行为示意如图 7 所示^[62]。

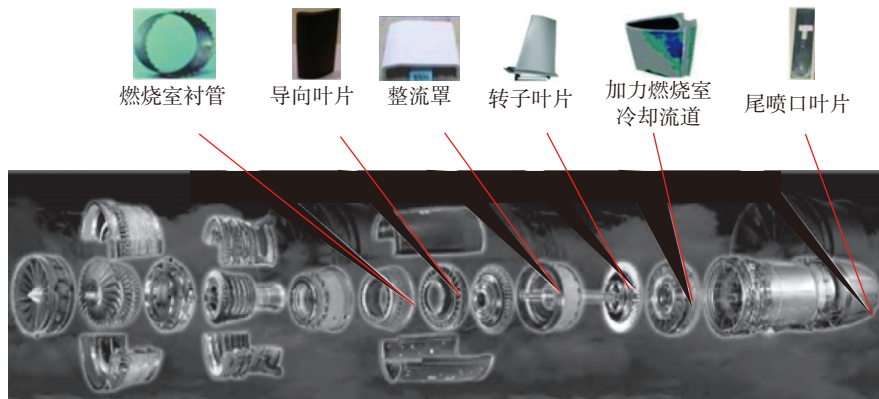
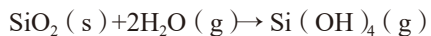
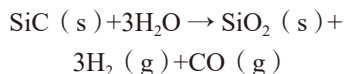


图6 CMC在航空发动机上具体应用
Fig.6 Specific application of CMC in aero-engine

表6 CMC在不同航空发动机部位的具体应用
Table 6 Specific applications of CMC in different aero-engine parts

发动机型号	材料体系	应用机型	应用部位
M88-2	SPECARBINOX A262C _f /SiC 复合材料	阵风	外调节片
F119	SiC 复合材料	F-22	矢量喷管内壁板和外壁板
F414	SiC 复合材料	F/A-18	燃烧室
F100	SiC _f /SiC	F-15、F-16	密封片
F100-PW-229	SiC 基密封片	F-15、F-16	密封片
F110	SiC _f /SiC	F-6、F-15E	调节片
XTC76/3	SiC _f /SiC	预研	燃烧室火焰筒
XTC77/1	SiC 复合材料	预研	燃烧室火焰筒,高压涡轮静子叶片
XTC97	SiC 复合材料	预研	燃烧室
XTE76/1	SiC _f /SiC	预研	低压涡轮静子叶片
EJ200	SiC _f /SiC	EF-2000	燃烧室、火焰稳定器和尾喷管调节片
Trent800	SiC 复合材料	A330 等	扇形涡轮外环
F136	CMC	—	涡轮 3 级导向叶片
Leap-X	CMC	C919 等	低压涡轮导向叶片



在设计环境障涂层时,必须考虑以下4个要求:(1)材料氧渗透率低;(2)环境障涂层的热膨胀系数与基体匹配良好;(3)工作环境不发生相转变,保持相结构稳定性;(4)涂层和基体与基体表面生成的SiO₂不发生化学反应,有良好的化学匹配性。环境障涂层材料上述几点要求示意如图8所示^[54],常用环境障涂层材料的热膨胀系数如表7所示^[3,63]。

1 体系

第1代是莫来石/YSZ体系,由莫来石中间层和氧化钇稳定的氧化锆顶层组成,莫来石/YSZ涂层降低了SiO₂的挥发,但是保护持久性不足,在1300℃水蒸气环境下服役100h左右,涂层会氧化失效^[64]。同时莫来石涂层黏结性差,容易产生裂纹等

缺陷,YSZ的CET较高(是莫来石或SiC的2倍),涂层多次循环过程会产生开裂或分层,故第1代环境障涂层的抗水氧腐蚀能力不佳^[6,58,63,65]。

第2代是BSAS(BaOSrO-Al₂O₃-SiO₂)体系,由莫来石中间层和BSAS面层组成,BSAS与莫来石匹配性好,抗裂纹扩展能力强,具有较低的SiO₂活度,能够减少涂层在腐蚀环境中的挥发,但在高温(>1300℃)、高速燃气环境中,有较大的挥发率,此外,在1300℃时,BSAS会与过程中产生的SiO₂反应,生成低熔点玻璃相,使涂层的结合力下降^[61]。第2代与第1代相比,在涂覆莫来石涂层前,硅基陶瓷材料表面加了一层硅,增强了涂层与基体的结合力^[6,58,63,65]。

第3代是稀土硅酸盐体系,BSAS面层换成温度更高的稀土硅酸盐、锆酸盐等,此体系具有低的

SiO₂活度、低的热膨胀系数,高温相稳定,故抗水氧腐蚀能力非常优良。但是稀土硅酸盐本身与硅基陶瓷的结合力不好,故需要考虑稀土硅酸盐与莫来石层的化学相容性。目前稀土硅酸盐环境障涂层很大问题是在热循环过程中容易产生裂纹^[6,66-67]。

第4代T/EBCs涂层体系,主要包括4层:面层是耐高温的热障涂层,主要由La₂Zr₂O₇和Gd₂Zr₂O₇等具有低热导率的陶瓷材料组成,为下面涂层和基体提供热保护,同时作为第1级辐射屏蔽层减少来自高温服役环境和涂层高温表面的热辐射;第2层是能量消耗层和化学阻挡层,以减缓面层和底层涂层间的应力;第3层是第2级辐射阻挡层和热控化学阻挡中间层即EBCs涂层;第4层是纳米复合材料黏结层涂层^[5,58,63]。美国NASA自20世纪80年代开始研发EBC系统,将环境障涂层划分成6代,前3代为上述的涂层体系,后3代环境障涂层主要是对稀土进行掺杂或选用多组分稀土硅酸盐。其中,第4代为稀土掺杂莫来石-HfO₂或稀土硅酸盐;第5代为多组分稀土硅酸盐体系;第6代为多组分稀土硅酸盐/自生长,对多组分硅酸盐体系掺杂,掺杂物形成的氧化物对裂纹具有封闭作用,因此涂层具有更好的

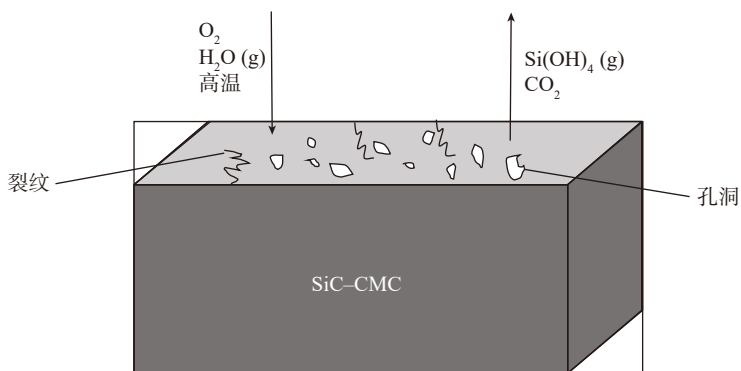


图7 SiC_r/SiC在水氧耦合环境中的腐蚀行为示意图

Fig.7 Corrosion behavior of SiC_r/SiC in water-oxygen coupling environment

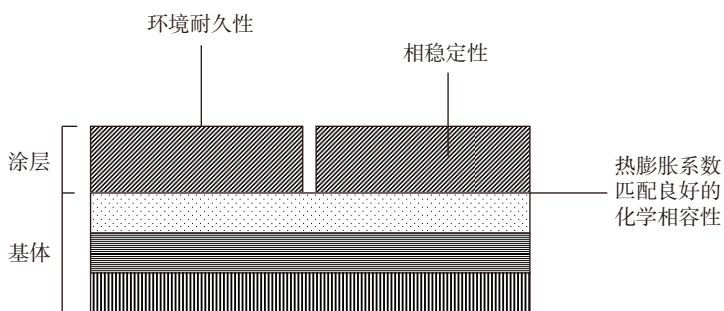


图8 环境障涂层材料的要求

Fig.8 EBCs material requirements

表7 常用环境障涂层材料的热膨胀系数

Table 7 Coefficient of thermal expansion of common EBCs

材料	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
Si	3.5~4.5
Si ₃ N ₄	3~4
SiC	4.5~5.5
BSAS (单斜)	4~5
BSAS (六方)	7~8
莫来石	5~6
Y ₂ SiO ₅	5~6
Er ₂ SiO ₅	5~7
Yb ₂ SiO ₅	3.5~4.5

耐久性和自愈性^[66]。谭僖等^[6]简单分析了环境障涂层失效机制,重点介绍了EBC系统的发展历史,并详细介绍了近年NASA新型环境障涂层的研究进展。上述第4代T/EBCs涂层的结构如图9所示,EBC代际的发展如图10所示^[62-67],由第1代服役温度1300℃向第4代服役温度1650℃转变,与此同时,服役寿命也随着EBC代际发展而延长。

2 制备方法

与抗氧化涂层的制备方法相似,环境障涂层的主要制备方法是大气等离子喷涂法、等离子体-物理气相沉积法、料浆浸渍和溶胶-凝胶法等。

大气等离子喷涂法(Air Plasma Spraying, APS)本质是利用等离子火焰加热熔化喷涂粉末来形成涂层。工艺流程为:先将基体预热,利用等离子体火焰加热熔化喷涂粉末,并在高速等离子体焰流的作用下,高速沉积在经过粗化的洁净构件表面产生塑性变形,形成扁平层并瞬间凝固,最终形成由无数变形粒子相互交错勾连,呈波浪式堆叠的层状结构涂层。发生塑性变形的扁平粒子主要依靠钩锚作用及部分的冶金结合相互叠加形成涂层,涂层呈现典型的多孔层状结构。该工艺喷涂效率高,能获得较致密、结合强度较高的涂层,但是涂层为无定形态,在高温使用过

程中容易发生晶粒长大和析晶的情况,导致产生大量裂纹,而且制备成本偏高^[3, 5, 58, 68]。

在等离子喷涂的基础上,又发展出等离子体-物理气相沉积技术(Plasma Physical Vapor Deposition, PS-PVD)制备环境障涂层。在一个低压受控的环境中沉积涂层,粉末通过载气内送粉到喷枪,在喷枪内及喷枪前端等离子焰流中受热熔融、气化,在不同的焰流位置可实现气、液、固多相沉积,能获得不同结构的涂层如层状、柱状、混柱状等。PS-PVD制备环境障涂层首先能实现基体预热,莫来石在沉积过程中发生非晶反应;其次组织结构变化多样,能够在同一个设备上完成3层环境障涂层的制备;最后,PS-PVD与其他试验装置相比,具有非视线喷涂的优点。张小锋等^[2,69]利用PS-PVD法制备出Yb₂SiO₅环境障涂层,比较了APS和PS-PVD两种方法制备同样涂层抗水氧腐蚀性能的优劣,研究表明致密的PS-PVD EBCs相比于APS EBCs具有更好的抗水氧腐蚀性能^[3, 5, 58, 68]。

料浆法的工艺流程为:首先将各组分材料按照一定的比例混合均匀,制成符合一定粒度要求的浆料后,加入黏结剂和分散剂,形成一定黏附性和流动性的浆料;其次将浆料冲刷或喷涂到基体材料表面;最后经过干燥固化、烧结、热处理形成涂层。该工艺操作简单、成本低、不受基体材料尺寸的影响,但是一次性制备的涂层厚度较薄,因过厚容易引起涂层开裂,需要多次制备多次烧结,故会对复合材料的纤维造成损伤^[3, 5, 58, 68]。

溶胶-凝胶法是利用金属化合物经醇解或水解后形成溶胶,并将溶胶涂覆到基体材料表面形成凝胶,再通过加热处理去除有机物后形成涂层。该工艺操作简单、成本低、能在复杂的构件上形成涂层,但是在热处

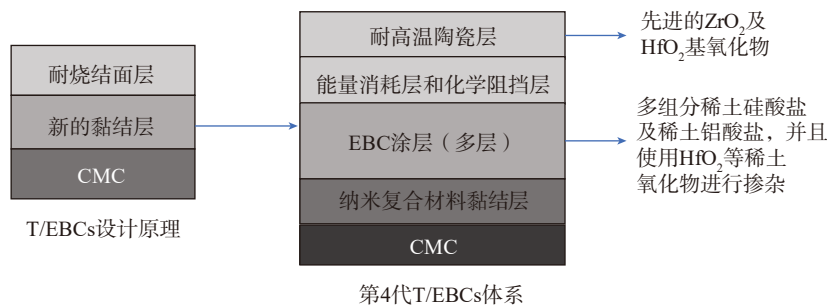


图9 第4代T/EBCs涂层的结构
Fig.9 Structure of fourth generation T/EBCs coating

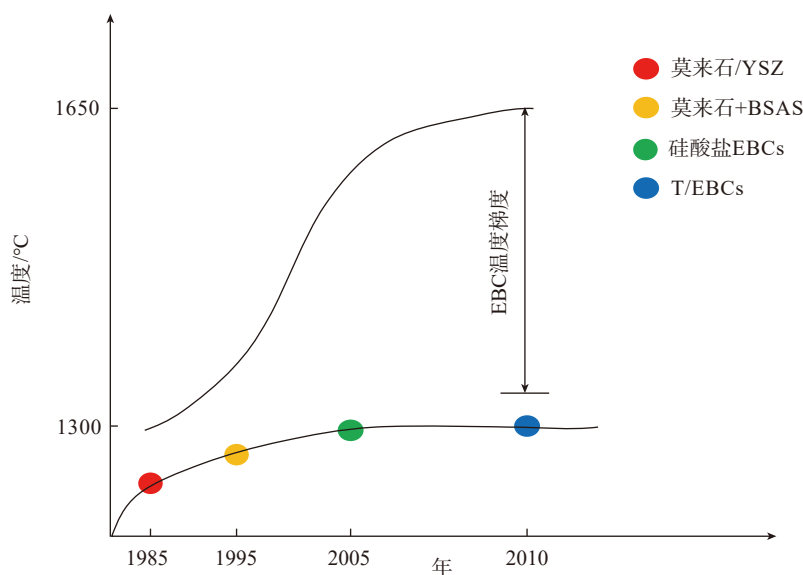


图10 EBC代际发展图
Fig.10 EBC intergenerational development

理过程中有机物的挥发会造成体积收缩,使涂层致密性大大降低^[3, 5, 58, 68]。上述不同工艺的主要影响参数以及优缺点如表 8 所示。

单一工艺制备 EBCs 还存在很多问题,需要结合其他工艺方法来解决缺陷。贺世美等^[70]采用电子束物理气相沉积(Electrom Beam-Physical Vapor Deposition, EB-PVD)技术在 C_f/SiC 上制备 Si 黏结层,利用等离子喷涂技术喷涂 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + BSAS$ 中间层和 Yb_2SiO_5 面层,利用超低压等离子喷涂技术(Ultra Low Pressure Plasma Spraying, LPPS)、等离子体-物理气相沉积技术(Plasma Physical Vapor Deposition, PS-PVD)在 SiC_f/SiC 基材上制备 $Si/Yb_2SiO_5/Yb_2SiO_7$ 涂层;许振华等^[71]用化学气相沉积与原位合成相结合的方法制备 $Si/Mullite/La_2Zr_2O_7$ 环境障涂层;Webster 等^[72]利用流延成型工艺和烧结工艺,在 C/SiC 基体表面制备出 Y_2SiO_5 、 $Y_2SiO_5/Y_2Si_2O_7$ 两种外层;Ueno 等^[73]利用溅射浸渍法在 Si_3Ni_4 基体上制得致密的 $Lu_2Si_2O_7$ 涂层,还采用氧化结合反应烧结法制得致密的 $Lu_2Si_2O_7$;王超等^[74-76]提出了一种新的等离子体-物理气相沉积技术,在 SiC/SiC CMC 材料上制备了具有层状和柱状复合结构的环境障涂层,研究表明此方法制备的 $Si/Mullite/Yb_2SiO_5$ 涂层,明显减少了水氧腐蚀速度,并且

表现出良好的抗热振性。

3 失效机理研究进展

环境障涂层的失效与涂层各层的稳定性有关,还与各层之间的相容性有关,具体服役环境下涂层如何失效,很多文献已经做了详细的研究。

范金娟等^[77-78]对环境障涂层失效机理进行了划分,把环境障涂层失效分为 3 种类型:氧化失效、热冲击失效、水氧耦合失效。氧化失效产生的原因是基体材料、黏结层发生氧化,生成 SiO_2 ,增加界面应力导致失效;热冲击失效是涂层热膨胀系数相差过大,在冷热循环过程中开裂导致失效;水氧耦合失效的主要原因是涂层结构界面出现了一层多孔的 SiO_2 层,孔洞相连导致涂层脱落失效,而孔洞的产生与水氧作用下生成的 $Si(OH)_4$ 气体有关。 SiO_2 与 BSAS 反应产生玻璃相,也会导致涂层失效。上述研究还采用化学气相沉积与等离子喷涂相结合的方法在 SiC/SiC 复合材料基体上制备了 $Si/莫来石/Er_2SiO_5$ 环境障涂层,该涂层在 $1350^\circ C$ 可长时间使用,在 $1500^\circ C$ 短时间使用。在 $1350^\circ C$ 时,涂层氧化失效主要是由于涂层材料与基体材料热膨胀不匹配使涂层中产生了垂直于表面的裂纹,裂纹成为元素扩散通道,加速环境中 O 元素扩散至黏结层与基体并将其氧化,降低了涂层与基体之间的黏结强度,从而导致涂层脱落;在 $1500^\circ C$ 时,涂层氧化失

效主要是元素快速扩散、反应生成大量的气泡状玻璃态物质所致。

航空发动机运行过程中,硅质碎屑被进气吸入并沉积在部件表面时,EBCs 容易受到钙镁铝硅酸盐(Calcium Magnesium Aluminum Silicate, CMAS)熔体的侵蚀^[79-80],这是导致环境障涂层失效的原因之一。Grant 等^[81]通过改变 CMAS 沉积物的量、作用时间、温度来研究 CMAS 和 BSAS 之间的相互作用,结合微观结构分析和渗透过程分析,发现 EBCs 易受熔融 CMAS 的热化学降解影响,相互作用涉及到 BSAS 在熔体中的溶解以及二次结晶相的再沉淀等;Ahlborg 等^[79]研究了 CMAS 和几种 EBCs 材料在 $1500^\circ C$ 下的热化学反应,详细介绍了不同时间段 CMAS 反应抗性和相稳定性;Zhang 等^[82-84]研究出一种 EBCs 表面镀 Al 改性的新方法制备 $Si/莫来石/Yb_2SiO_5$ 环境障涂层,发现经 Al 改性后,Al 和 Yb_2SiO_5 发生反应,在 Yb_2SiO_5 顶涂层上形成了 Al_2O_3 覆盖层,这些覆盖物会阻碍 CMAS 与 EBCs 之间的反应,主要原因是 CMAS 上析出了许多难熔晶粒。经 Al 改性的 EBCs 样品比常规的 EBCs 具有更好的抗水氧腐蚀性能、热循环性能以及 CMAS 耐腐蚀性。

陈旭等^[3]通过不同的表征方法,揭示了材料环境性能的演变规律,利用质量变化、剩余强度、弹性模量、声发射、热导率、内耗变化等手段,从另一个角度解释环境障涂层失效的原因:服役环境下涂层是否发生失重、基体和纤维是否受损、基体裂纹是否受到液相填封、涂层是否因较大的烧结收缩导致涂层开裂、内耗对材料损伤行为的影响等;Richards 等^[85]用一种经过优化的大气等离子喷涂工艺,以低功率沉积参数在 $\alpha-SiC$ 衬底上沉积 $Yb_2SiO_5/Al_6Si_2O_{13}/Si$ EBCs 系统,以减少硅损耗,改善界面附着力并减少缺陷浓度,研究发现改

表 8 不同工艺的主要影响参数及优缺点

Table 8 Main influence parameters, advantages and disadvantages of different processes

制备工艺	主要参数	优点	缺点
大气等离子喷涂法	粉料粒度、等离子弧能量、主要气压与辅助气压、喷涂距离等	喷涂效率高,能获得较致密、结合强度较高涂层	涂层为无定形态,高温中容易产生裂纹,制备成本高
溶胶-凝胶法	凝胶结构、黏度、温度、时间	操作简单、成本低,能在复杂的构件上形成涂层	在热处理过程中体积收缩,使涂层致密性大大降低
料浆法	粉料粒度、黏度、料浆的稳定性、流变性能	操作简单、成本低,不受基体材料尺寸的影响	一次制备的涂层较薄,多次制备对材料纤维有损伤

变沉积工艺以获得更高的密度和增加的层附着力并没有克服 $Yb_2SiO_5/Al_6Si_2O_{13}/Si$ EBCs 系统的基本热机械限制。试图通过增加涂层密度和界面附着力来抑制氧化,并不能克服由不匹配的 CTE (热膨胀系数)引起的该材料系统固有的高应变能释放速率,并且产生了还未报道过的破坏机理。

对上述失效机理进行总结,如图 11 所示,将失效原因分为 4 个方面:(1)长时间高温环境下,涂层收缩产生微裂纹等缺陷;(2)涂层相变产生裂纹,导致基体材料和黏结层发生氧化;(3)涂层热膨胀系数不匹配产生热应力,导致涂层开裂;(4)水氧腐蚀、熔盐腐蚀使涂层表面产生裂纹、孔洞等缺陷。

结论

CMC 的研究是从基体、纤维、界面、涂层改性等几个方面入手,通过改变组分、优化结构来提高复合材料的服役温度和寿命。CMC 具有轻质、高强度、耐高温、长寿命等优点,而韧性和可加工性却很差。虽然 CMC 在研究上取得很大进展,但是实际应

用上还有些问题尚未解决,现将问题总结如下:

(1)CMC 数据库不完善,关于基体、纤维、界面的结构特点、界面反应、力学性能、热物理性能等没有详细介绍,不利于结构设计。

(2)纤维的制备工艺、CMC 的成型工艺、无损检测工艺等都较难控制且制备工艺复杂,稍微差错可能会导致材料制备失败。因此,开发新型的制备工艺、工艺装置,将推动 CMC 发展。

(3)建立材料寿命评估模型。材料损伤是航空发动机不可避免的一个问题,损伤的程度将严重影响材料的性能。因此,必须根据材料的服役环境、失效机理进行寿命评估。

(4)产品工程化生产能力不足,要克服产业链中的关键核心技术如预制体编织、基体致密化、材料的精确加工与装配等。

CMC 尽管已具有广泛的应用范围,但仍远未得到充分利用。倘若上述问题得到解决之后,CMC 在各个领域的应用将会有质的飞跃,尤其是在航空航天中的应用。此外,CMC

损伤后的自愈问题,也是未来的研究热点。

在 CMC 表面沉积 EBCs 能够显著提高陶瓷基体的表面稳定性,但仍然存在很多问题。EBCs 选材主要根据目标材料的性能而定,缺乏判断某种材料能否成为 EBCs 的理论依据。各种制备工艺均存在不足,直接表征复杂环境行为的手段很匮乏。就上述问题,针对 EBCs 的发展提出如下展望:

(1)满足高推重比航空发动机对 CMC 的要求,在理论指导下开发更耐高温、更耐腐蚀的 EBCs 体系。

(2)建立一种能评估 EBCs 涂层复合材料的环境腐蚀损伤行为的方法,以替代传统表征方法;建立简单、低成本、高效的环境考核评价体系,尽快实现材料的现实应用。

(3)改善涂层制备方法和工艺,提高稀土硅酸盐环境障涂层的抗裂纹生长性能。

参考文献

[1] 焦健,陈明伟.新一代发动机高温材料—陶瓷基复合材料的制备、性能及应用[J].航空制造技术,2014,57(7):62-69.

JIAO Jian, CHEN Mingwei. New generation of high-temperature material for engine: preparation, property and application of ceramic matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57 (7): 62-69.

[2] 张小锋. PS-PVD 制备 Yb_2SiO_5 环境障涂层及水蒸气腐蚀性能研究[C]//第九届国际稀土开发与应用研讨会暨 2019 中国稀土学会学术年会.北京,2019.

ZHANG Xiaofeng. Yb_2SiO_5 environmental barrier coatings prepared by PS-PVD and water vapor corrosion performance research[C]//The 9th International Rare Earth Development and Application Symposium and 2019 Annual Conference of Chinese Society of Rare Earths. Beijing, 2019.

[3] 陈旭,洪智亮,鲁琳静,等.环境障涂层研究综述[J].材料导报,2011,25(19):32-38.

CHEN Xu, HONG Zhiliang, LU Linjing, et al. Overview on the development of environment barrier coating[J]. Materials

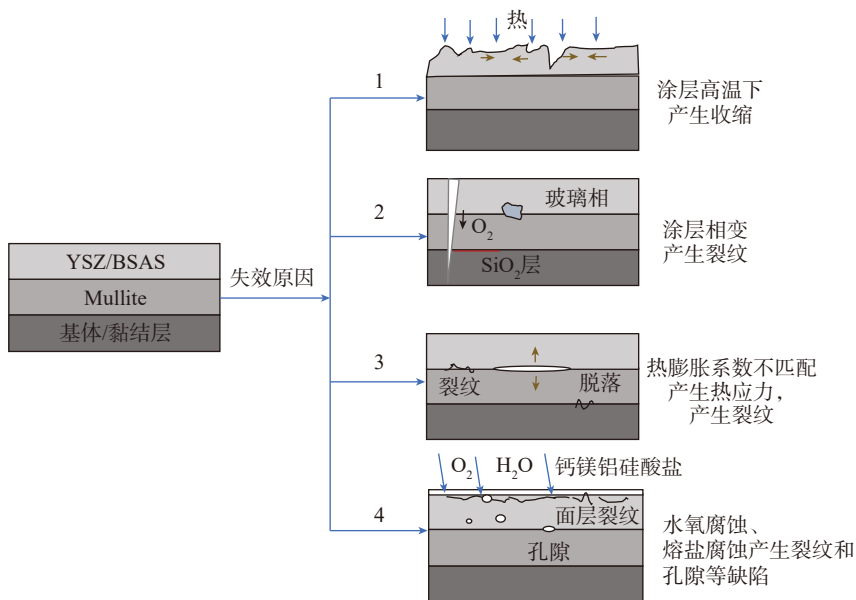


图11 环境障涂层失效原因

Fig.11 Failure causes of environmental barrier coating

Review, 2011, 25(19): 32–38.

[4] 邹豪, 王宇, 刘刚, 等. 碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的发展现状及其在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2017, 60(15): 76–84, 91.

ZOU Hao, WANG Yu, LIU Gang, et al. Development situation and application of SiC/SiC ceramic matrix composites in aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(15): 76–84, 91.

[5] 黄璇璇, 郭双全, 姚改成, 等. 航空发动机 SiC/SiC 复合材料环境障涂层研究进展[J]. 航空维修与工程, 2017(2): 28–31.

HUANG Xuanxuan, GUO Shuangquan, YAO Gaicheng, et al. Research progress of environmental barrier coatings of SiC/SiC composite for aero-engine[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2017(2): 28–31.

[6] 谭禧, 陈孝业, 张小锋, 等. 硅基非氧化物陶瓷复合材料的环境障涂层系统的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(2): 152–159.

TAN Xi, CHEN Xiaoye, ZHANG Xiaofeng, et al. The process of environmental barrier coating system for silica-based non-oxide ceramic matrix composites[J]. Materials Research and Application, 2019, 13(2): 152–159.

[7] 陈明伟, 谢巍杰, 邱海鹏. 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(6): 393–402.

CHEN Mingwei, XIE Weijie, QIU Haipeng. Recent progress in continuous SiC fiber reinforced SiC ceramic matrix composites[J]. Advanced Ceramics, 2016, 37(6): 393–402.

[8] 艾江, 张小红, 王坤, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料合成技术及发展趋势[J]. 陶瓷, 2016(12): 9–13.

AI Jiang, ZHANG Xiaohong, WANG Kun, et al. Synthetic technology and development trend of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Ceramics, 2016(12): 9–13.

[9] 李思维. 纤维增韧自愈合碳化硅陶瓷基复合材料的高温模拟环境微结构演变[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.

LI Siwei. Microstructural evolution of the self-healing continuous fiber ceramic composites under simulated environment[D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.

[10] 王欢. 快速成型 SiC 陶瓷基复合材料及其性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.

WANG Huan. Study on rapid prototyping SiC ceramic matrix composite and its

properties[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.

[11] 文章苹, 张骋, 张永刚. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J]. 人造纤维, 2018, 48(1): 18–24.

WEN Zhangping, ZHANG Cheng, ZHANG Yanggang. Research progress and application of carbon fiber reinforced silicon carbide ceramic matrix composites[J]. Man-Made Fiber, 2018, 48(1): 18–24.

[12] 李崇俊. SiC 陶瓷基体及抗氧化涂层[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(1): 10–18.

LI Chongjun. Silicon carbide based ceramic matrix and anti-oxidation coatings[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39(1): 10–18.

[13] 李涛, 陈秋阳, 匡乃航, 等. 先驱体转化法制备连续纤维增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 纤维复合材料, 2014, 31(1): 17–21.

LI Tao, CHEN Qiuyang, KUANG Naihang, et al. Research and development of continuous-fiber-reinforced ceramic matrix composites fabricated by precursor-infiltration-pyrolysis[J]. Fiber Composites, 2014, 31(1): 17–21.

[14] 陈建军, 彭志勤, 董文钧, 等. 先驱体制备 SiC 纤维的发展历程与研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(1): 35–42.

CHEN Jianjun, PENG Zhiqin, DONG Wenjun, et al. Development and progress of polymer-derived SiC fibers[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(1): 35–42.

[15] 刘翠霞, 杨延清, 徐婷, 等. 化学气相沉积法连续 SiC 纤维的研究现状和发展趋势[J]. 材料导报, 2006, 20(8): 35–37, 40.

LIU Cuixia, YANG Yanqing, XU Ting, et al. Progress and prospect of CVD continuous SiC fibers[J]. Materials Review, 2006, 20(8): 35–37, 40.

[16] 王杰. 热解碳与碳纳米管对碳纤维/碳化硅复合材料界面改性的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.

WANG Jie. The effects of PyC interlayers and carbon nanotubes interlayers on microstructure and properties of carbon fiber/pyrolytic carbon/silicon carbide composites[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

[17] 杨金华, 吕晓旭, 焦健. 碳化硅陶瓷基复合材料界面层技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2018, 61(11): 79–87.

YANG Jinhua, LÜ Xiaoxu, JIAO Jian. Progress in interphase technology of silicon carbide matrix composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(11): 79–87.

[18] 徐颖, 邵彬彬, 许维伟, 等. PIP 法制备 C/SiC 复合材料及其微观结构分析[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2016, 36(6): 55–60.

XU Ying, SHAO Binbin, XU Weiwei, et al. Study on dynamic mechanical properties of short carbon fiber C/SiC ceramic matrix composites[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science), 2016, 36(6): 55–60.

[19] 钟杰华. 三种界面 C/Si-C-N 材料的制备和典型性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.

ZHONG Jiehua. Research on preparation and representative performance of three C/Si-C-N composites with different interlayers[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.

[20] 王延斌, 苏勋家, 候根良, 等. 碳纤维增韧陶瓷基复合材料界面的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(S3): 431–433.

WANG Yanbin, SU Xunjia, HOU Genliang, et al. Research on interface of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Materials Review, 2007, 21(S3): 431–433.

[21] 于新民, 周万城, 郑文景, 等. 界面层制备工艺对 SiC_f/SiC 材料力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 462–465.

YU Xinmin, ZHOU Wancheng, ZHENG Wenjing, et al. Effect of fabrication process of carbon interlayer on mechanical properties of SiC_f/SiC composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S2): 462–465.

[22] ZHEN C, LI X Q, ZHANG B X, et al. The improvement of mechanical properties of SiC/SiC composites by in situ introducing vertically aligned carbon nanotubes on the PyC interface[J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3368–3376.

[23] 张冰玉, 王岭, 焦健, 等. 界面层对 SiC_f/SiC 复合材料力学性能及氧化行为的影响[J]. 航空制造技术, 2017, 60(12): 78–83.

ZHANG Bingyu, WANG Ling, JIAO Jian, et al. Effect of interface on mechanical property and oxidation behavior of SiC_f/SiC composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(12): 78–83.

[24] 宋麦丽, 闫闻生, 邹武, 等. 界面层的厚度对 C/SiC 材料强度的影响[C]// 第十届全国复合材料会议论文集. 上海, 1998.

SONG Maili, YAN Wensheng, ZOU Wu, et al. Influence of thickness of interface layer on strength of C/SiC material[C]// Proceedings of the 10th National composite Conference.

Shanghai, 1998.

[25] TAK W S, HWANG J U, JEONG Y K, et al. Coating with boron nitride on SiC fiber using atomic substitution[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2020, 57(2): 200–205.

[26] 吕晓旭, 齐哲, 赵文青, 等. SiC_f/SiC 复合材料氮化硼(BN)界面层及其复合界面层研究进展[J]. 航空材料学报, 2019, 39(5): 13–23.

LÜ Xiaoxu, QI Zhe, ZHAO Wenqing, et al. Research progress of BN interphase and its multilayers in SiC_f/SiC composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(5): 13–23.

[27] 康永, 豆高雅. 陶瓷基复合材料研究现状和应用前景[J]. 陶瓷, 2016(11): 9–14.

KANG Yong, DOU Gaoya. The research status and future development of ceramic matrix composites[J]. Ceramics, 2016(11): 9–14.

[28] LI L B. Effect of interface properties on tensile and fatigue behavior of 2D woven SiC/SiC fiber-reinforced ceramic-matrix composites[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 2020: 1–17.

[29] 侯向辉, 李贺军, 刘应楼, 等. 先进陶瓷基复合材料制备技术—CVI法现状及进展[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(2): 32–36.

HOU Xianghui, LI Hejun, LIU Yinglou, et al. The advanced process for fabrication of ceramic matrix composites: chemical vapor infiltration[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 1999, 18(2): 32–36.

[30] 范本勇, 陈宁, 张宝东, 等. CVI法制备先进陶瓷基复合材料[J]. 现代技术陶瓷, 2004, 25(3): 33–35, 41.

FAN Benyong, CHEN Ning, ZHANG Baodong, et al. Advanced ceramic matrix composites fabricated by CVI process[J]. Advanced Ceramics, 2004, 25(3): 33–35, 41.

[31] 周新贵. PIP工艺制备陶瓷基复合材料的研究现状[J]. 航空制造技术, 2014, 57(6): 30–34.

ZHOU Xingui. Research status of ceramic matrix composites via PIP process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(6): 30–34.

[32] 焦健, 杨金华, 李宝伟. 熔渗法制备陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2015, 58(S2): 1–6, 11.

JIAO Jian, YANG Jinhua, LI Baowei. Progress in ceramic matrix composites fabricated by melt infiltration process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, 58(S2): 1–6, 11.

[33] 高晔, 焦健. NITE工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2019,

47(8): 33–39.

GAO Ye, JIAO Jian. Research progress on NITE process for fabricating SiC_f/SiC composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(8): 33–39.

[34] SHIMODA K, HINOKI T, PARK Y H. Development of non-brittle fracture in SiC_f/SiC composites without a fiber/matrix interface due to the porous structure of the matrix[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 115: 397–404.

[35] SCHÖNFELD K, KLEMM H. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(13): 3557–3565.

[36] WANG Z, GAO L, DING Y S, et al. Microstructure observation and analysis of 3D carbon fiber reinforced SiC-based composites fabricated through filler enhanced polymer infiltration and pyrolysis[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 535–540.

[37] LIAO J H, CHEN Z F, LI B B, et al. Microstructure and mechanical properties of C/SiC–Al composites fabricated by PIP and vacuum pressure infiltration processes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803: 934–941.

[38] YANG H Y, ZHOU X G, WANG H L, et al. Flexural behaviors and microstructures of SiC/SiC composites fabricated by microwave sintering assisted with heat molding process[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 2693–2702.

[39] ORTONA A, DONATO A, FILACCHIONI G, et al. SiC–SiC_f CMC manufacturing by hybrid CVI–PIP techniques: Process optimisation[J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51–52: 159–163.

[40] ZHU Y Z, HUANG Z R, DONG S M, et al. The fabrication of 2D C_f/SiC composite by a modified PIP process using active Al powders as active filler[J]. Materials Characterization, 2008, 59(7): 975–978.

[41] 童长青, 成来飞, 刘永胜, 等. CVI结合浆料浸渍法制备 2D C/SiC 复合材料的微观结构和力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(3): 317–322, 361.

TONG Changqing, CHENG Laifei, LIU Yongsheng, et al. Microstructure and mechanical properties of 2D C/SiC composites fabricated by CVI combining with slurry infiltration[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 28(3): 317–322, 361.

[42] 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, 45(1): 24–32.

ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong. Progress in research work of new CMC–SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003, 45(1): 24–32.

[43] YANG Z M, LIU H. A continuum fatigue damage model for the cyclic thermal shocked ceramic-matrix composites[J]. International Journal of Fatigue, 2020, 134: 105507.

[44] HUI X Y, XU Y J, HOU Y L. A coupled micro-meso-scale study on the damage mechanism of 2D SiC/SiC ceramic matrix composites[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2020, 27(1): 1–13.

[45] TAO P F, WANG Y G. Improved thermal conductivity of silicon carbide fibers-reinforced silicon carbide matrix composites by chemical vapor infiltration method[J]. Ceramics International, 2019, 45(2): 2207–2212.

[46] HAN X, GAO X G, SONG Y D. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC/SiC mini-composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 746: 94–104.

[47] LAMON J. Review: creep of fibre-reinforced ceramic matrix composites[J]. International Materials Reviews, 2020, 65(1): 28–62.

[48] SEVENER K M, TRACY J M, CHEN Z, et al. Crack opening behavior in ceramic matrix composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(10): 4734–4747.

[49] CHEN Y, GÉLÉBART L, CHATEAU C, et al. 3D detection and quantitative characterization of cracks in a ceramic matrix composite tube using X-ray computed tomography[J]. Experimental Mechanics, 2020, 60(3): 409–424.

[50] HILMAS A M, SEVENER K M, HALLORAN J W. Damage evolution in SiC/SiC unidirectional composites by X-ray tomography[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(5): 3436–3447.

[51] HUSSEY A, DE MEYERE R, DECK C, et al. Statistically sound application of fiber push-out method for the study of locally non-uniform interfacial properties of SiC–SiC fiber composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 1052–1056.

[52] GOWAYED Y, OJARD G, PREVOST E, et al. Defects in ceramic matrix composites and their impact on elastic properties[J]. Composites Part B: Engineering,

2013, 55: 167–175.

[53] SANTORO U, NOVITSKAYA E, KARANDIKAR K, et al. Phase stability of SiC/SiC fiber reinforced composites: The effect of processing on the formation of α and β phases[J]. *Materials Letters*, 2019, 241: 123–127.

[54] LI L B. Comparisons of damage evolution between 2D C/SiC and SiC/SiC ceramic-matrix composites under tension-tension cyclic fatigue loading at room and elevated temperatures[J]. *Materials*, 2016, 9(10): 844.

[55] LI L B. Comparisons of interface shear stress degradation rate between C/SiC and SiC/SiC ceramic-matrix composites under cyclic fatigue loading at room and elevated temperatures[J]. *Composite Interfaces*, 2017, 24(2): 171–202.

[56] LI L B. Comparison of fatigue life between C/SiC and SiC/SiC ceramic-matrix composites at room and elevated temperatures[J]. *Applied Composite Materials*, 2016, 23(5): 913–952.

[57] 郭鑫, 郑李威, 王毅, 等. 高速列车用陶瓷基复合材料研究与制备现状[J]. *炭素*, 2018(2): 29–34.

GUO Xin, ZHENG Liwei, WANG Yi, et al. Research and preparation of ceramic matrix composites for high speed trains[J]. *Charcoal Element*, 2018(2): 29–34.

[58] 刘巧沐, 许建锋, 刘佳. 碳化硅陶瓷基复合材料基体和涂层改性研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(12): 1700–1706.

LIU Qiaomu, XU Jianfeng, LIU Jia. Development on anti-oxidation modification of CMC-SiC composites matrix and coating[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(12): 1700–1706.

[59] ZHANG X F, SONG J B, DENG Z Q, et al. Interface evolution of Si/Mullite/Yb₂SiO₅ PS-PVD environmental barrier coatings under high temperature[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(4): 1478–1487.

[60] 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]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 4066–4075.

[61] 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]. *Surface and Coatings*

Technology, 2013, 216: 215–223.

[62] XU Y, HU X X, XU F F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5847–5855.

[63] 王超, 乔瑞庆, 吴玉胜, 等. Si基陶瓷表面环境障涂层的研究进展[J]. *中国陶瓷工业*, 2017, 24(2): 28–33.

WANG Chao, QIAO Ruiqing, WU Yusheng, et al. Developments of environmental barrier coatings on the Si-based ceramics[J]. *China Ceramic Industry*, 2017, 24(2): 28–33.

[64] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133–134: 1–7.

[65] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(10): 1705–1715.

[66] 王铀. 环境障涂层—挑战与机遇[J]. *国际航空航天科学*, 2018, 6(3): 17–29.

WANG You. Environmental barrier coating: challenges and opportunities[J]. *International Aerospace Science*, 2018, 6(3): 17–29.

[67] ZHU D M. Durability and CMAS resistance of advanced environmental barrier coatings systems for SiC/SiC ceramic matrix composites[C]. *Daytona Beach Conference*, Florida, 2015.

[68] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14–15): 2741–2747.

[69] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 等离子喷涂—物理气相沉积 Si/莫来石/Yb₂SiO₅ 环境障涂层[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(3): 325–330.

ZHANG Xiaofeng, ZHOU Kesong, LIU Min, et al. Preparation of Si/mullite/Yb₂SiO₅ environment barrier Coating(EBC) by plasma spray—physical vapor Deposition(PS—PVD)[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(3): 325–330.

[70] 贺世美, 牟仁德, 陆峰, 等. BSAS 环境障涂层抗水蒸汽性及其失效机理[J]. *失效分析与预防*, 2011, 6(1): 44–49.

HE Shimei, MOU Rende, LU Feng, et al. Vapor resistance and failure mechanism of BSAS environment barrier coatings[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2011, 6(1): 44–49.

[71] 许振华, 何利民, 戴建伟, 等. 新

型 La₂Zr₂O₇ 环境障涂层的 1300℃热冲击行为研究[J]. *真空*, 2014, 51(3): 20–25.

XU Zhenhua, HE Limin, DAI Jianwei, et al. Thermal shock behavior of a new La₂Zr₂O₇ environmental barrier coating at 1300°C[J]. *Vacuum*, 2014, 51(3): 20–25.

[72] WEBSTER J D, WESTWOOD M E, HAYES F H, et al. Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(16): 2345–2350.

[73] UENO S, OHJI T, LIN H T. Recession behavior of a silicon nitride with multi-layered environmental barrier coating system[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(5): 859–862.

[74] 王超, 张小锋, 周克崧, 等. 等离子喷涂—物理气相沉积制备纳米复合结构环境障涂层及其热循环性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(11): 3455–3462.

WANG Chao, ZHANG Xiaofeng, ZHOU Kesong, et al. Nano-composite structured environmental barrier coatings prepared by plasma spray—physical vapor deposition and their thermal cycle performance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(11): 3455–3462.

[75] ZHANG X F, WANG C, YE R J, et al. Mechanism of vertical crack formation in Yb₂SiO₅ coatings deposited via plasma spray—physical vapor deposition[J]. *Journal of Materiomics*, 2020, 6(1): 102–108.

[76] WANG C, LIU M, FENG J L, et al. Water vapor corrosion behavior of Yb₂SiO₅ environmental barrier coatings prepared by plasma spray—physical vapor deposition[J]. *Coatings*, 2020, 10(4): 392.

[77] 范金娟, 常振东, 陶春虎, 等. Si/莫来石/Er₂SiO₅ 环境障涂层的高温氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1553–1559.

FAN Jinjuan, CHANG Zhendong, TAO Chunhu, et al. High temperature oxidation behavior of Si/mullite/Er₂SiO₅ environmental barrier coatings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1553–1559.

[78] 范金娟, 常振东, 陶春虎. 环境障涂层失效机理研究进展[J]. *失效分析与预防*, 2017, 12(6): 386–391.

FAN Jinjuan, CHANG Zhendong, TAO Chunhu. Research progress of failure analysis of EBCs[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2017, 12(6): 386–391.

[79] AHLBORG N L, ZHU D M. Calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS)

reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237: 79–87.

[80] LEE K N. Environmental barrier coatings for SiC_f/SiC[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

[81] GRANT K M, KRÄMER S, LÖFVANDER J P A, et al. CMAS degradation of environmental barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4–7): 653–657.

[82] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M,

et al. CMAS corrosion and thermal cycle of Al-modified PS-PVD environmental barrier coating[J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15959–15964.

[83] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 大气等离子喷涂环境障涂层镀 Al 表面改性[J]. 中国材料进展, 2018, 37(12): 978–984, 993.

ZHANG Xiaofeng, ZHOU Kesong, LIU Min, et al. Al-modified environmental barrier coating prepared by atmospheric plasma spray[J]. Materials China, 2018, 37(12): 978–984, 993.

[84] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M,

et al. Oxidation and thermal shock resistant properties of Al-modified environmental barrier coating on SiC_f/SiC composites[J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13075–13082.

[85] RICHARDS B T, SEHR S, DE FRANQUEVILLE F, et al. Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 448–460.

通讯作者: 张小锋, 主要研究方向为先进涂层技术, E-mail: zxf200808@126.com。

Research Progress of Ceramic Matrix Composites and Their Environmental Barrier Coatings

JIANG Zhou^{1,2,3}, NI Jianyang^{1,2,3}, ZHANG Xiaofeng^{1,2,3}, HE Bing^{2,3}, WANG Chao^{2,3}, DONG Lin^{2,3},
DENG Chunming^{2,3}, DENG Changguang^{2,3}, LIU Min^{1,2,3}

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology,
Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China;

3. The Key Laboratory of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

[ABSTRACT] Ceramic matrix composite (CMC) has a series of superior properties such as high temperature resistance, low density, oxidation resistance, corrosion resistance, and wear resistance, and is regarded as the first choice material for the new generation of high thrust-to-weight ratio aero-engine high temperature components. In the application environment, CMC has problems such as insufficient resistance to water vapor oxidation. It needs to be in service for a long time under the protection of environmental barrier coatings (EBCs). First, this article introduces the overall development status of ceramic matrix composites and environmental barrier coatings; Second, it discusses ceramic matrix composites and environmental barrier coatings in detail. The research progress and application of ceramic matrix, fiber, interfacial layer and ceramic matrix composites materials are reviewed as well as new research results of scholars at home and abroad in recent years. At the same time, the research progress and preparation methods of environmental barrier coatings are introduced, and the research progress of its failure mechanism is reviewed. The article summarizes the current problems of ceramic matrix composites and environmental barrier coatings as well as prospects for future research.

Keywords: Ceramic matrix composites (CMC); Environmental barrier coatings (EBCs); Water oxygen corrosion; Hot-end component

(责编 古系)