

陶瓷基复合材料环境障涂层 研究进展

Research Progress of Environmental Barrier Coatings for SiC Ceramic Matrix Composites

中航工业复合材料技术中心先进复合材料国防科技重点实验室 王 岭 焦 健 焦春荣



王 岭

博士,高级工程师,主要从事陶瓷基复合材料的研制及应用研究,课题方向包括:高性能纤维表征以及表面改性、高温功能/结构一体化陶瓷基复合材料制备和应用、超高温陶瓷材料制备及应用等。

新一代高推重比航空发动机的发展,必然导致航空发动机中燃气温度的提高,相应造成高压涡轮热端部件表面温度的提高。高推重比航空发动机热端部件表面温度将达到 1400°C 以上^[1],这远远超过了现有高温合金材料所能承受的温度范围。

在发动机工作环境下,高温、腐蚀介质、燃气冲刷以及复杂应力环境等多因素交互作用, SiC 陶瓷基复合材料表面稳定性急剧恶化,成为制约其应用于航空发动机热端部件的主要因素之一。环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBC)可以有效解决这一难题,成为 SiC 陶瓷基复合材料应用于高推重比航空发动机热端部件的关键技术。

SiC 陶瓷基复合材料具有耐高温(长期使用温度最高达到 1650°C)、低密度、高强度、高模量、抗氧化、抗烧蚀、对裂纹不敏感等特点,成为可以取代高温合金的最有潜力的热结构材料。该材料可以使航空发动机大幅度减重,减少燃气和冷却空气量,提高推重比。在航空发动机上, SiC 陶瓷基复合材料主要应用于热端部件,如尾喷管、燃烧室/加力燃烧室、涡轮等,该材料可以提高工作温度达到 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$,结构减重 $30\%\sim 50\%$,已成为航空发动机提高推重比的关键热结构材料之一。

在发动机工作环境下,高温、腐

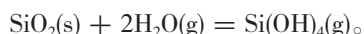
蚀介质、燃气冲刷以及复杂应力环境等多因素交互作用, SiC 陶瓷基复合材料表面稳定性急剧恶化,成为制约其应用于航空发动机热端部件的主要因素之一。环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBC)可以有效解决这一难题,成为 SiC 陶瓷基复合材料应用于高推重比航空发动机热端部件的关键技术。

环境障涂层材料进展

1 环境障涂层材料的要求

SiC 陶瓷基复合材料在高温干燥环境下,表面生成一层致密、稳定

的 SiO_2 , 可以保护材料不发生进一步氧化, 具有良好的表面稳定性^[2]。当环境中含有水蒸汽时, SiC 将发生较大失重^[3]。这归因于 SiO_2 与水蒸汽发生反应生成易于挥发的 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 如下式表示:



该反应对气流速率敏感, 并随气流速率增加而反应加剧。因此 SiC 陶瓷基复合材料在发动机热端部件长期使用必须有环境障涂层保护, 避免材料失效。

环境障涂层是指在发动机工作环境下使用的高温结构材料表面的防护涂层(一般为氧化物或氧化物混合物陶瓷涂层), 该涂层能够在高温结构材料和发动机恶劣环境间设立一道屏障, 阻止或减小发动机环境对高温结构材料性能的影响。环境障涂层的选择必须考虑以下 4 点^[4]:

- (1) 材料本身必须惰性, 氧渗透率低;
- (2) 热膨胀系数与基体匹配良好;
- (3) 有良好的相结构稳定性, 工作环境不发生相转变;
- (4) 涂层和基体及基体表面生成的 SiO_2 之间有较好的化学匹配, 不发生反应。

2 第一代环境障涂层

早期的涂层工作主要针对熔融盐的防护, 发展了第一代莫来石涂层。莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 与 SiC 具有相近的热膨胀系数 ($\text{CET}(\text{SiC}) = 4.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\text{CET}(\text{莫来石}) = 5.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 和良好的化学相容性, 并且热导率低、氧透过率低、具有较好的耐高温腐蚀性能。单层莫来石涂层显示出良好的抗热震和抗热腐蚀性能^[5]。然而等离子涂层工艺制备的莫来石涂层容易在受热后产生裂纹, 导致腐蚀性介质通过裂纹侵蚀基体。NASA Glenn 研究小组发现等离子喷涂的莫来石涂层在快速降温时形成无定形态, 但在工作温度下受

热发生结晶引起体积收缩, 从而导致裂纹发生^[6]。经过工艺改进后涂层形成多晶态莫来石, 极大地提高了莫来石涂层的抗热冲击和可靠性, 涂层可以在空气中 1300°C 下保持 1200h, 高压热腐蚀环境中 1000°C 下保持 150h^[7-8]。

20 世纪 90 年代中期, SiO_2 在水蒸汽环境生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的机理被研究者认识到, 环境障涂层研究的重点因此转移到对水蒸汽侵蚀的防护。莫来石具有较高的 SiO_2 活度(约 0.4), 抗水蒸汽侵蚀能力弱, 在水蒸汽环境表面稳定性差。随后 NASA Glenn 研究团队尝试在莫来石表面加上 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 (YSZ), 但是因热胀系数不匹配造成涂层可靠性差, 涂层在 1300°C 含水蒸汽环境下 100h 就发生氧化失效^[9]。

3 第二代环境障涂层

针对第一代环境障涂层的问题, NASA 通过 HSR-EPM 计划(The high speed research-enabling propulsion materials)发展了第二代涂层^[4]。该涂层为多层结构, 形成了黏结层/中间层/面层三层涂层体系。使用 Si 作为黏结层, 进一步增强与基体的附着力; 中间层为莫来石或者莫来石 + BSAS ($\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$); 选择 BSAS 作为面层材料。BSAS 与莫来石匹配性较好, 拥有极好的抗裂纹扩展能力, 同时有较低的 SiO_2 活度(约 0.1), 能减少涂层在腐蚀环境中的挥发。该涂层体系的确立极大地提高了环境障涂层的使用寿命和可靠性,

典型的等离子喷涂环境障涂层 $\text{Si}/$ 莫来石 + BSAS/BSAS 涂层结构见图 1^[10]。燃气发动机外场考核证明带有 EBC 涂层 ($\text{Si}/\text{mullite-BSAS/BSAS}$) 的 SiC/SiC 燃烧室衬套使用寿命能够延长接近 3 倍^[11]。

BSAS 作为面层材料也有不足, 主要是 BSAS 的最高工作温度不能超过 1300°C 。相图分析, 1311°C 时 BSA ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 与质量分数为 49% 的 SiO_2 生成低共熔化合物, 同样 BSAS 也会与 SiO_2 生成低共熔化合物, 形成玻璃相。由此会导致 EBC 涂层的损耗和过早失效 ($>1300^\circ\text{C}$), 这限制了其在更高温度下的使用。通过大量测试数据研究, NASA Glenn 的研究团队认为 $\text{Si}/$ 莫来石/BSAS 涂层或者 $\text{Si}/$ 莫来石 + BSAS/BSAS 涂层体系能够在 1300°C 正常工作 1000h 以上, 而不能超过 1400°C , 因为在超过 1400°C 的含有水蒸汽环境中, BSAS 会因为发生大量的挥发而损耗, 这会导致整个涂层体系发生过早失效^[12]。因此, 要想延长 EBC 的使用寿命或提高其工作温度, 有必要寻找一种比 BSAS 有更低损耗速率的材料。

4 第三代环境障涂层

BSAS 作为面层材料并没有完全发挥出 SiC 陶瓷基复合材料的潜能。为了寻求更高的使用温度, 美国 NASA 正在研究新的面层材料来替代 BSAS 面层材料, 这种材料表面能够承受 1482°C (2700°F) 的温度, 并且在 1400°C (2552°F) 或更高温度

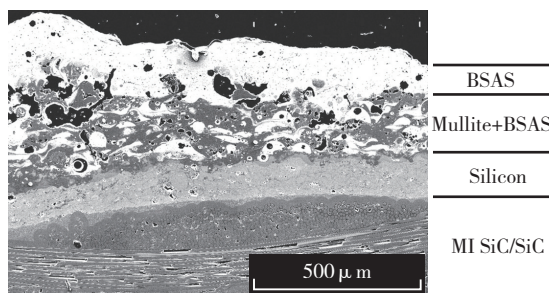


图1 典型的等离子喷涂 $\text{Si}/$ 莫来石 + BSAS/BSAS 涂层结构

下和莫来石(或莫来石+BSAS)中间层有很好的化学兼容性与热物理匹配性。稀土硅酸盐材料由于具有低的热膨胀系数、高温相稳定性和低的SiO₂活度,有可能取代BSAS在更高温下使用,成为新型环境障涂层层的候选材料^[13]。

在众多的稀土硅酸盐中,通过相结构稳定性、与莫来石化学相容性分析, Lu₂Si₂O₇、Lu₂SiO₅、Yb₂SiO₅等几种化合物的表面稳定性和化学相容性优于BSAS,适宜作为更高温下的涂层的面层材料。图2为以稀土硅酸盐为面层材料的环境障涂层截面微观结构,其在1500℃下的抗水热腐蚀能力远优于BSAS。稀土硅酸盐作为涂层的面层材料,热胀匹配不及BSAS好,容易在热循环过程中产生裂纹,从而影响材料的可靠性和防护性能。稀土硅酸盐涂层材料的应用研究还不够成熟,但是代表了未来环境障涂层的研究方向。

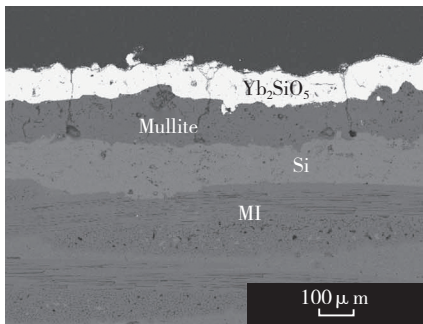


图2 Si/莫来石/Yb₂SiO₅环境障涂层截面微观结构^[13]

EBC 涂层环境性能测试技术的发展

EBC涂层的可靠性直接影响陶瓷基复合材料构件的可靠性,发达国家都十分重视EBC涂层环境性能测试技术。航空发动机热端部件工作环境非常复杂,是高温、各类化学腐蚀(氧、水蒸气和盐等)与复杂应力的综合。EBC涂层的环境性能主要由热物理化学环境因素决定,包括:氧、水蒸汽、腐蚀介质(以盐为主)、燃气温度、燃气压力、燃气流速等。对

陶瓷基复合材料EBC涂层环境性能最直接的考核就是发动机燃气环境考核,如20世纪90年代美国开展的在Solar Turbines公司Centaur 50S燃气涡轮发动机上进行的陶瓷基复合材料燃烧室衬套外场考核,考核试车时间最长达到了15144h,并证明EBC涂层(Si/mullite-BSAS/BSAS)能够使SiC/SiC燃烧室外衬套使用寿命延长2~3倍^[14]。

但是航空发动机要求材料长寿命,而作相应的长时试验模拟耗费巨大,发展等效实验模拟方法受到重视,能够以经济便利的实验手段和资源、较短时间试验获得长时试验结果。美国NASA和GE发动机公司发展了一套模拟发动机燃气环境的EBC环境性能实验室测试方法和设备^[15-17]。测试的EBC环境性能包括:涂层的界面附着力、水蒸汽腐蚀、燃气流速、涂层温度梯度(热导率)、高的热/冷速率、化学腐蚀。测试的设备包括:空气环境热循环、水热循环、激光梯度台架试验(Laser Gradient Rig Test)、火焰喷射梯度试验(Flame Jet Gradient Test)和台架燃气模拟(Burner Rig Test)。其中,空气和水蒸汽热循环容易实现。激

光梯度台架试验由NASA Glenn中心开发,利用激光产生较大热流加热涂层表面,涂层金属背板空气冷却,通过温度差测定可以获得涂层热导率,该装置改进后可以进行水蒸汽环境下的温度梯度试验。火焰喷射梯度试验由GE飞机发动机公司研制,利用丙烷/氧焰加热涂层表面,涂层背板有压缩空气冷却,涂层表面温度最高可达到1760℃,温度梯度大,可以模拟发动机不同的热冲击条件。台架燃气模拟(图3)由NASA Lewis研究中心研制,最早应用于金属环境涂层评价,可以替代高温风洞来研究材料在燃气环境中的热腐蚀和氧化行为,燃气中可以加入盐、甚至陶瓷颗粒用以评价涂层的抗热腐蚀和热应力冲击的能力,测试中试样取向可以模拟不同的燃气冲击角度。以上测试方法与发动机工作环境比较见表1。从表1各测试方法比较来看,虽然单个试验不能模拟发动机工作环境,但是通过几种试验组合可以有效的评价EBC涂层的环境性能。

我国陶瓷基复合材料及其EBC涂层针对航空发动机应用的考核研究相对落后,突出表现在长时性能测试手段满足不了需求,材料环境性能

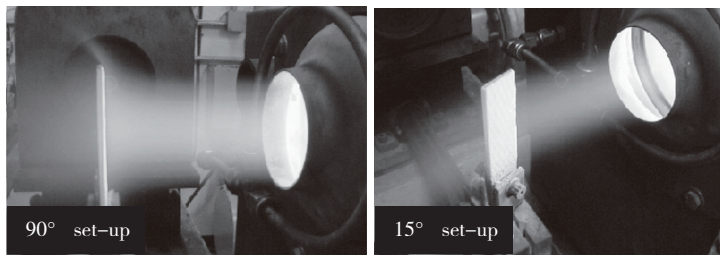
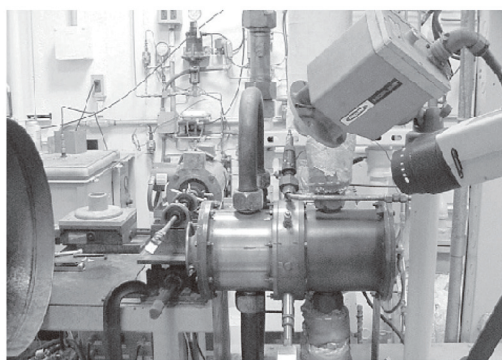


图3 台架燃气模拟试验

表1 EBC实验室测试条件与发动机工作条件比较^[15]

涂层环境性能	发动机环境	热循环		温度梯度		燃气流速
		热循环(空气)	水热循环(90%水蒸汽)	激光梯度台架试验	火焰喷射梯度试验	
涂层附着力	√	√	√	√	√	√
水蒸汽腐蚀	√	—	√	—	—	—
燃气流速	√	—	—	—	√	√
涂层温度梯度	√	—	—	√	√	—
热/冷冲击	√	—	—	—	√	√
化学腐蚀	√	—	—	—	—	√

的等效模拟试验工作刚刚开展,缺乏完备的环境性能考核评价体系。国内还没有陶瓷基复合材料及其EBC涂层在发动机燃气环境的长时(约1000h)考核数据。针对EBC涂层环境性能,开展的比较多的主要是的空气气氛下抗热震性能,抗水蒸汽性能研究有北京航空材料研究院、西北工业大学等单位开展^[18-20],系统的环境性能评价非常缺乏。国内材料研制部门和应用部门已认识到这一问题,正在逐步重视和增加对环境性能考核的投入。目前比较迫切的是针对发动机燃气环境发展科学、简易的模拟测试方法,建立环境性能考核评价体系,为材料的应用和改进发展提供准确信息。

结束语

针对高推重比航空发动机热端部件使用的SiC陶瓷基复合材料可以通过环境障涂层保护避免材料失效。目前研究得比较成熟的是以莫来石为中间层,以BSAS为面层的环境障涂层,该涂层在工作温度1300℃以下具有优异的性能。以稀土硅酸盐作为面层的环境障涂层能够在更高的温度下实现对陶瓷基复合材料的防护,代表了未来环境障涂层发展的方向。稀土硅酸盐环境障涂层存在的不足是涂层在使用过程中容易产生裂纹,影响环境障涂层的可靠性。环境障涂层的环境性能考核评价也迫切需要重视。国内相关

材料研制和应用部门需要针对发动机燃气环境发展科学、简易的模拟测试方法,建立环境性能考核评价体系,为材料的应用和改进发展提供准确信息。

参考文献

- [1] Klemm H. Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002(22): 2735-2740.
- [2] Jacobson N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(1): 3-28.
- [3] More K, Tortorelli P, Ferber M, et al. Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (1): 211-213.
- [4] Lee K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *Surface and Coatings Technology*, 2000(133/134):1-7.
- [5] Price J R, Roode M, Stala C. Ceramic oxide-coated silicon carbide for high temperature corrosive environments. *Key Eng Mater*, 1992 (72-74): 71-84.
- [6] Lee K N, Miller R A, Jacobson N S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon-carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78: 705-710.
- [7] Lee K N, Miller R A. Oxidation behavior of mullite-coated SiC and SiC/SiC composites under thermal cycling between room temperature and 1200~1400℃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 620-626.
- [8] Lee K N, Jacobson N S, Miller R A. Refractory oxide coatings on SiC ceramics. *MRS Bulletin*, 1994, 14: 35-38.

[9] Lee K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *ASME*, 2000: 632-636.

[10] Bhatt R T, Choi S R, Cosgriff L M, et al. Impact resistance of environmental barrier coated SiC/SiC composites. *Materials Science and Engineering*, 2007: 1-12.

[11] Kimmel J, Miriyala N, Price J, et al. Evaluation of CFCC liners with EBC after field testing in a gas turbine. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002(22): 2769-2775.

[12] Lee K N, Fox D S, Eldridge J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1299-1306.

[13] Lee K N, Fox D S. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005(25): 1705-1715.

[14] Roode M, Price J, Kimmel J, et al. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations. *Journal of the Engineering for Gas Turbine and Power: Transactions of the ASME*, 2007(129): 21-30.

[15] Spitsberg I, Steibel J. Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine application. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004(1):291-301.

[16] Zhu D M, Miller R A, Nagaraj B A, et al. Thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings evaluated by a steady-state laser heat flux technique. *Surface and Coating Technology* 2001(138):1-8.

[17] Fox D, Jacobson N, Smialek J. Hot Corrosion of SiC and Si₃N₄ at 1000℃. *Ceramic Transactions*, 1990(10): 227-249.

[18] 贺世美, 牟仁德, 许振华, 等. Si/3Al₂O₃·2SiO₂+BSAS/Yb₂SiO₅ 环境障涂层 1300℃抗水蒸气性能研究. *材料工程*, 2011(7): 34-38.

[19] 鲁琳静, 成来飞, 洪智亮, 等. Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ 环境障涂层的制备与耐腐蚀性能研究. *无机材料学报*, 2011(26): 701-706.

[20] 吴雅惠, 成来飞, 王一光, 等. BaO-Al₂O₃-SiO₂ 环境障涂层的制备与耐腐蚀性能表征. *硅酸盐学报*, 2009(37):1299-1305.

(责编 深蓝)