

doi:10.3969/j.issn.1674-7127.2024.04.005

热处理对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层 抗 CMAS 腐蚀性能的影响

王顺, 郭东辉, 徐宝升

(北京理工大学 先进结构技术研究院, 北京 100081)

摘要: 随着航空工业对航空发动机热端部件及其防护材料的性能要求日益严格。环境障涂层经过长时间发展, 形成了以稀土硅酸盐为主的第三代材料体系, 但是面临长时间 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) 腐蚀, 其性能仍难以满足实际工程应用需求。本工作针对 1350°C 高温下 CMAS 的腐蚀环境, 研究不同热处理时长对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层微观结构及抗 CMAS 腐蚀性能的影响, 探讨了不同热处理时长对复相涂层抗 CMAS 腐蚀能力影响的原因。结果表明: 热处理过程中, 由于发生相转变引起体积膨胀, 涂层内的残余应力由拉应力逐渐转变为压应力, 有利于涂层内部裂纹的愈合。腐蚀产物主要是针状的磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, 适当时间的热处理可以提高复相陶瓷的抗 CMAS 腐蚀能力。

关键词: 环境障涂层; 热处理; 复相涂层; CMAS 腐蚀;

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7127(2024)04-0046-09

Effect of Heat Treatment on CMAS Corrosion Resistance of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 Dual-Phase Coatings

WANG Shun, GUO Donghui, XU Baosheng

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

Abstract: With the continuous development of aviation industry, the performance requirements of hot end components and protective materials of aero-engine are increasingly strict. The environmental barrier coating has undergone long-term development and has formed the third-generation environmental barrier coating based on rare earth silicates, but its performance is still difficult to meet the actual engineering application requirements in the long-term CMAS corrosion environment. This paper studied the influence of different heat treatment times on the microstructures and anti-CMAS corrosion properties of the $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 composite coating at 1350°C , and analyzed the reasons for the influence of different heat treatment times on the anti-CMAS corrosion ability of the composite coating. The results show that during the heat treatment process, the volume expansion caused by the phase transformation leads the residual stress in the coating to change from tensile stress to compressive stress, which is beneficial to the healing of cracks in the coating. The corrosion product is mainly the needle-shaped apatite phase $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, and appropriate heat treatment can improve the anti-CMAS corrosion ability of the composite ceramic.

Key words: environmental barrier coating; heat treatment; dual-phase coating; CMAS corrosion

收稿日期: 2024-12-17

第一作者: 王顺(1994-), 男, 博士。E-mail: wangshun@bit.edu.cn

通信作者: 徐宝升(1983-), 男, 教授。E-mail: xubaosheng211@163.com

0 引言

随着航空工业的快速发展,提高航空发动机的推重比和燃烧效率不仅是技术发展的必然趋势,也是满足日益严格的环保要求和提升飞行器性能的重要手段。提高涡轮进口温度可以有效提高推重比,这对航空发动机内部的热端部件的承温能力提出了更高的要求^[1]。目前应用广泛的镍基高温合金的高温性能已达到极限,碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_t/SiC CMCs)由于具有良好的高温强度和较低的比重,被认为是下一代航空发动机理想的热端部件材料。但是,当 SiC_t/SiC CMCs 在面临严苛的高温水氧环境时,会因氧化腐蚀等问题而快速衰退^[2]。为确保 SiC_t/SiC CMCs 在复杂服役环境下正常使用,环境障涂层(EBCs)被提出用来保护 SiC_t/SiC CMCs 热端部件抵抗服役环境中腐蚀物对基体部件的侵蚀,进而提升部件的服役寿命^[3-6]。由于 EBC 材料的使用环境较为严苛,除其本身需要具备较好的高温稳定性、抗水氧腐蚀和耐冲刷外,还需考虑到其与 SiC_t/SiC CMCs 具有接近的热膨胀系数以及化学相容性。因此,EBCs 材料的发展过程中经历了多个材料体系的演变。早期的 EBCs 基于莫来石和 BSAS,但由于在燃烧环境中的高衰退率,无法在 1 300 °C 以上的温度下保护硅基陶瓷。稀土硅酸盐因其在恶劣环境下的优异高温结构和化学稳定性、低挥发性,被认为是第三代 EBC 系统的有前景的候选材料^[7-10]。

在真实服役环境中,航空发动机除面临高温水氧腐蚀外还存在熔融盐腐蚀,所谓熔融盐腐蚀诱因是飞机在起飞降落或穿越沙漠、火山区域时,可能会吸入空气中的微小颗粒(例如沙粒)或吸入火山灰。这些颗粒主要由氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)组成,统称为钙镁铝熔融硅酸盐熔融盐(CMAS)^[11-13]。由于 CMAS 的熔点较低,在高温结构部件表面容易熔化,并持续与 EBCs 发生反应,最终可能导致涂层的损坏,因此在

EBCs 的设计与筛选过程中,涂层的抗 CMAS 腐蚀能力也作为一项重要的判定依据。

在稀土硅酸盐中,以单硅酸镱(Yb_2SiO_5)为代表的稀土单硅酸盐比稀土双硅酸盐具有更好的抗水氧腐蚀及抗 CMAS 腐蚀能力,但与 SiC 基底相比, Yb_2SiO_5 具有更高的热膨胀系数(CTE)。CTE 的不匹配会引起涂层内部的应力增加,最终导致涂层脱落,无法正常服役^[13-16]。以双硅酸镱($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)为代表的双硅酸盐具有与 SiC_t/SiC CMCs 更接近的 CTE,同时其在高温下保持优异的弹性模量、显著的损伤容限和准塑性^[17-20]。为提高 EBCs 的综合性能,结合两类硅酸盐的优点,设计出单/双硅酸盐复相涂层用于提高涂层的高温稳定性及耐久性。在对复相涂层的研究中,主要集中在对涂层制备工艺、涂层物相以及耐高温循环性能考核,很少关注复相涂层的抗熔融盐腐蚀能力^[21-23]。

热处理作为一种涂层缺陷消除手段^[24-25],在涂层制备中具有重要意义。本文通过研究不同热处理时间对复相涂层微观结构的影响,改变复相涂层的抗 CMAS 腐蚀性能,分析不同热处理时间对涂层抗 CMAS 腐蚀能力影响的原因,为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层作为 EBCs 的进一步改进及应用提供数据支撑。

1 试验

采用氧化镱(Yb_2O_3 , 纯度>99.9%,惠州市瑞尔化学科技有限公司)和二氧化硅(SiO_2 , 纯度>99.9%,中国浙江德山化工有限公司)通过喷雾干燥结合固相烧结的方法制备了单/双硅酸镱($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$)复相喂料。利用 APS 技术制备了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层。通过大气等离子技术对涂层进行制备,首先在碳化硅基体上依次制备 Si 黏结层和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层,涂层的喷涂工艺参数如表 1 所示。然后在氩气环境下对涂层进行热处理,处理时间分别为 2 h, 10 h, 25 h 和 50 h。

表 1 涂层喷涂工艺的相关参数

Table 1 Parameters related to coating spraying process

APS layer	Current (A)	Power (kW)	Primary Ar/(slpm)	Secondary H ₂ /(slpm)	Spray distance/mm	Feeding rate/(g·min ⁻¹)
Si	420	40	40	10	120	15
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$	420	44	38	12	120	20

根据航空发动机在沙漠环境中运行的涡流轴盖上检测到的熔体的平均值来选择成分,采用 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 高温处理得到 CMAS 粉末,CMAS 粉的组成为 33Ca-9Mg-13Al-45Si。CMAS

粉末由 Al_2O_3 (纯度>99.9%,中国北京伊诺凯科技有限公司)、 SiO_2 (纯度>99.9%,中国浙江德山化工有限公司)、 MgO (纯度>99.9%,中国上海阿拉丁有限公司)和 CaO (纯度>99.9%,中国上海麦克林

试剂)组成,按规定的摩尔比混合烧结而成。为了使 CMAS 对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层的腐蚀效果更加明显,采用了足量的 CMAS 进行腐蚀。CMAS 首先被压成 $500\ \mu\text{m}$ 厚的压片,然后放置在热处理前后的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层表面。将试样置于 $1\ 350\ ^\circ\text{C}$ 管式炉中并在空气中腐蚀 2 h、10 h 和 25 h。

采用扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN MIRA LMS, Czech Republic) 对喂料和涂层进行显微组织观察,采用 Cu-K α 辐射,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 的 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, RIGAKU, Japan), 对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层的相组成进行表征。为进一步确定涂层的相组成,采用 InViaTM 显微共聚焦拉曼 (Raman, Renishaw, England) 对截面进行信号采集,对涂层内部的物相进行进一步确认。为了进一步研究不同热处理时间对涂层抗 CMAS 腐

蚀能力的影响,对腐蚀前后的涂层截面抛光后进行背散射测试 (BSE) 和能量散射光谱 (EDS) 进而判断涂层被 CMAS 腐蚀的速率。

2 结果及分析

2.1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料制备及表征

图 1 是对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料微观结构进行表征结果。如图 1(a) 所示,可以看出 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料整体球形度高,表面光滑,颗粒适当,可以用于大气等离子喷涂。图 1(c) 为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料的截面图,结合图 1(b) 可以看出 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 喂料较为致密,适合制备高致密涂层。图 1(d) 为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 的粒径分布,由图可知喂料的粒径集中分布在 $10\sim70\ \mu\text{m}$ 之间,满足实际喷涂需要。

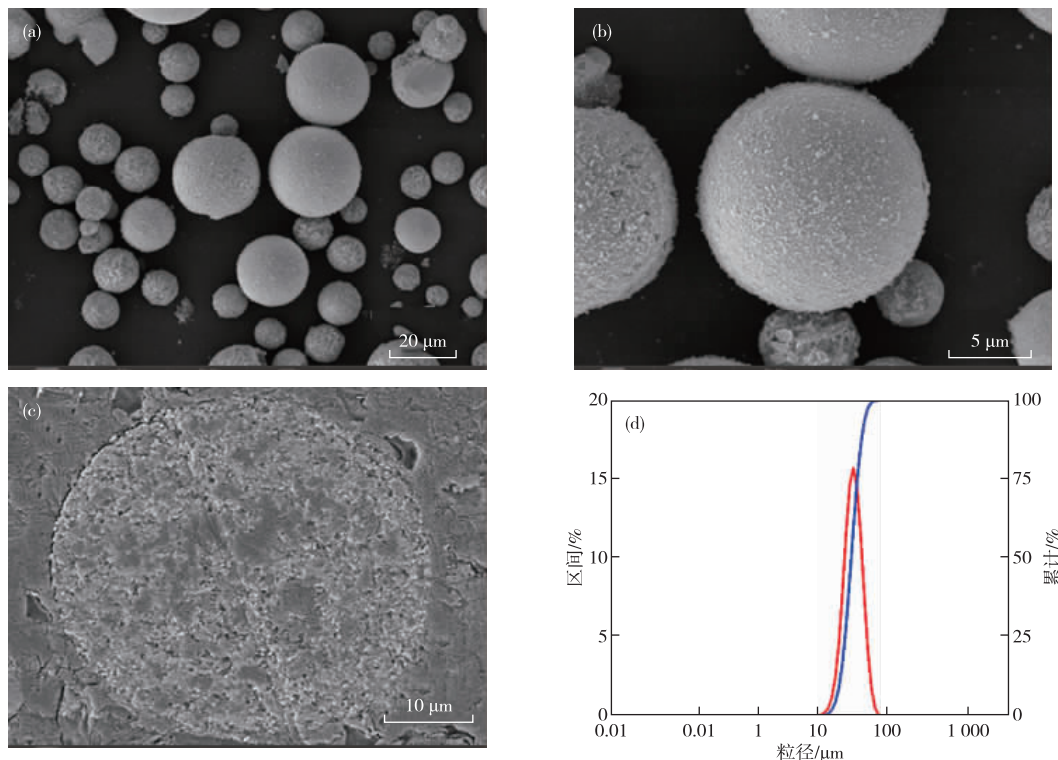


图 1 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料表征: (a) 喂料 SEM 图, (b) 为 (a) 中喂料的放大, (c) 喂料截面 SEM 图, (d) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相喂料粒径分布

Fig. 1 Characterization of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ feedstock: (a-b) SEM image of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ feedstock, (c) cross-sectional SEM image of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ feedstock, (d) particle size distribution of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ feedstock

为了进一步分析相关喂料的物相组成,对喂料进行了 XRD 测试,如图 2 所示 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 喂料的物相由 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS card PDF # 82-0734) 和 $\text{X2-Yb}_2\text{SiO}_5$ (JCPDS card PDF # 40-0386) 组成,其中 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的相对含量较 $\text{X2-Yb}_2\text{SiO}_5$

高。喂料组分设计的原因是,在等离子喷涂过程中,高温离子化的等离子体不仅可以熔化原料粉末,还容易导致 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的蒸气压较高的 SiO_2 优先挥发,形成贫硅熔滴,间接导致喷涂涂层中 Yb_2SiO_5 相的含量增加,因此在喂料制备阶段,适当降低 Yb_2SiO_5 的

含量,起到均衡两种组分含量的效果。

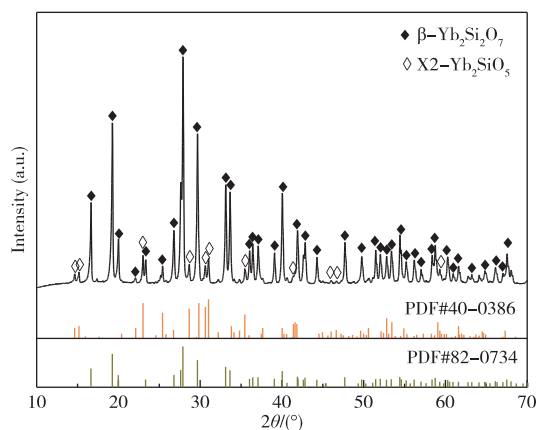


图 2 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 喂料 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ feedstock

2.2 热处理对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层组织结构的影响

图 3 展示了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 涂层在喷涂状态

下的截面形貌。从图中可以观察到,通过大气等离子喷涂技术制备的复相涂层中存在裂纹和孔洞等缺陷,这些缺陷主要是由于喷涂过程中喂料的熔融状态不一致所引起的。具体来说,图 3(a)揭示了喷涂态 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层表面存在众多裂纹、孔洞缺陷以及部分熔融区域。图 3(b)是对图 3(a)中 A 区域的放大视图,显示了该区域裂纹密集且与小孔洞相连,这在腐蚀环境下为侵蚀性物质提供了渗透涂层内部的途径,从而加速了涂层的退化过程。图 3(c)进一步放大了图 3(a)中的 B 区域,该区域的喂料熔融较为理想,呈现出大气等离子喷涂特有的层状结构。通过背散射电子成像技术结合表 2 中的能谱分析(EDS)结果,可以清晰地区分涂层中的复相结构,其中暗色部分为 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,而浅色部分为 Yb_2SiO_5 。图 3(d)则是对图 3(a)中 C 区域的放大,揭示了该区域存在未完全熔融的原始喂料颗粒,这种缺陷在面临腐蚀介质时会导致接触面积增加,进而加剧涂层的衰退速率。

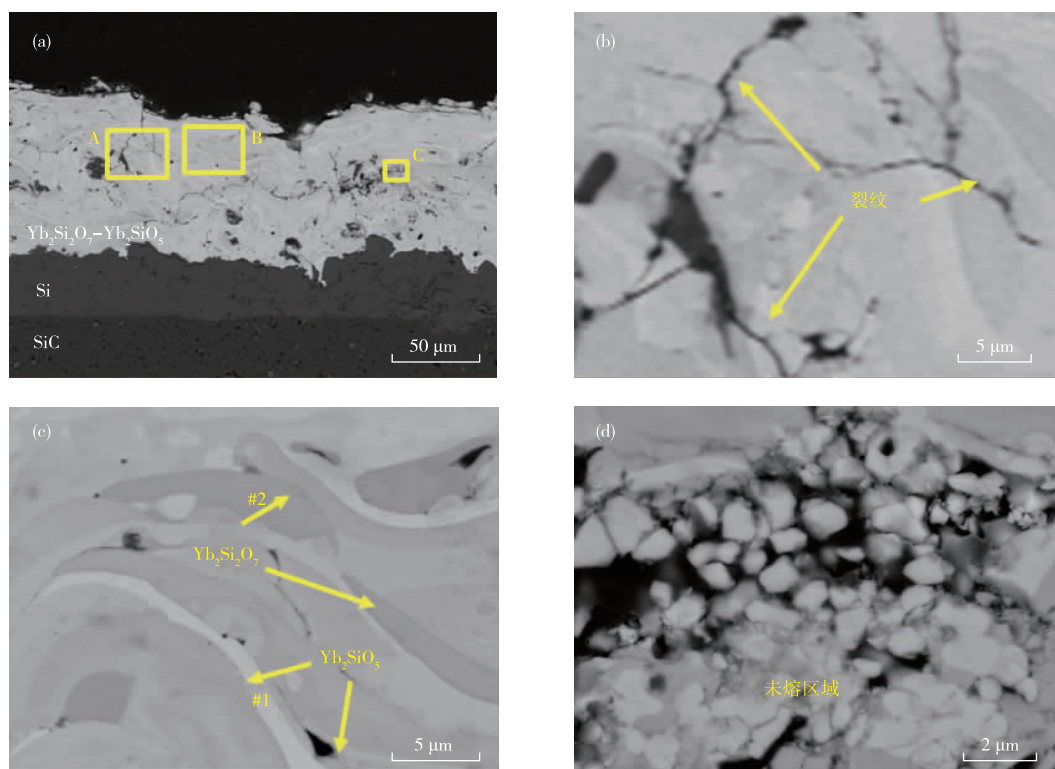


图 3 (a) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层截面的背散射图像, (b) A 区域放大图像, (c) B 区域放大图像, (d) C 区域放大图像

Fig. 3 (a) the image of the cross section of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ composite coating, (b) the magnified image of region A, (c) the magnified image of region B, (d) the magnified image of region C

表 2 涂层内不同位点的 EDS 点扫描
Table 2 EDS spot scans at different sites

	within the coating			/at%
	Yb	Si	O	
# 1	31.90	14.78	55.32	Yb_2SiO_5
# 2	23.03	22.71	54.27	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

图 4 展示了不同热处理时间对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层微观结构的影响。图 4(a) 呈现了热处理前涂层的截面背散射电子 (BSE) 图像, 可以明显观察到涂层内部存在大量孔洞和贯穿裂纹。在图 4(b-e) 中, 经过热处理的涂层显示出无明显的贯穿裂纹, 并且随着热处理时间的增加, 微裂纹的数量逐渐减少, 裂纹宽度呈现缩小趋势, 出现了裂纹愈合的现象。同时, 热处理后的涂层中孔洞数量明显减少, 孔洞尺寸也呈现出收缩趋势。在热处理过程中, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层内部裂纹的减少主要是由于相变引起的体积膨胀促进了裂纹的愈合。此外, 烧结过程减少了孔隙率和微裂纹, 从而提高了材料的密度。晶体化过程中的体积收缩对裂纹有暂时的负面影响, 但随后的相变可以克服这一点。热膨

胀不匹配、应力松弛以及表面和界面粗糙度的增加也在一定程度上影响了裂纹的行为, 这些因素共同作用导致了裂纹的减少, 从而提高了涂层的结构完整性和性能。

图 4 为不同热处理时间复相涂层微观结构形貌图。图 4(a) 是热处理前涂层的截面 BSE 图像, 结合图 3 可以观察到, 涂层内部存在大量的孔洞和贯穿裂纹。在图 4(b-e) 中热处理后的涂层中无明显的贯穿裂纹, 微裂纹的数量随热处理时间增加逐渐减少, 裂纹的宽度有减小趋势, 出现裂纹愈合的现象。同时热处理后的涂层较喷涂态中出现的孔洞明显减少, 孔洞的大小也出现收缩趋势。在热处理过程中, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层内部裂纹的减少主要是由于相变引起的体积膨胀促进了裂纹的愈合, 同时烧结过程减少了孔隙率和微裂纹, 提高了材料密度。晶体化过程中的体积收缩对裂纹有暂时的负面影响, 但随后的相变可以克服这一点。此外, 热膨胀不匹配、应力松弛以及表面和界面粗糙度的增加也在一定程度上影响了裂纹行为, 共同作用导致了裂纹的减少, 从而提高了涂层的结构完整性和抗腐蚀性能。

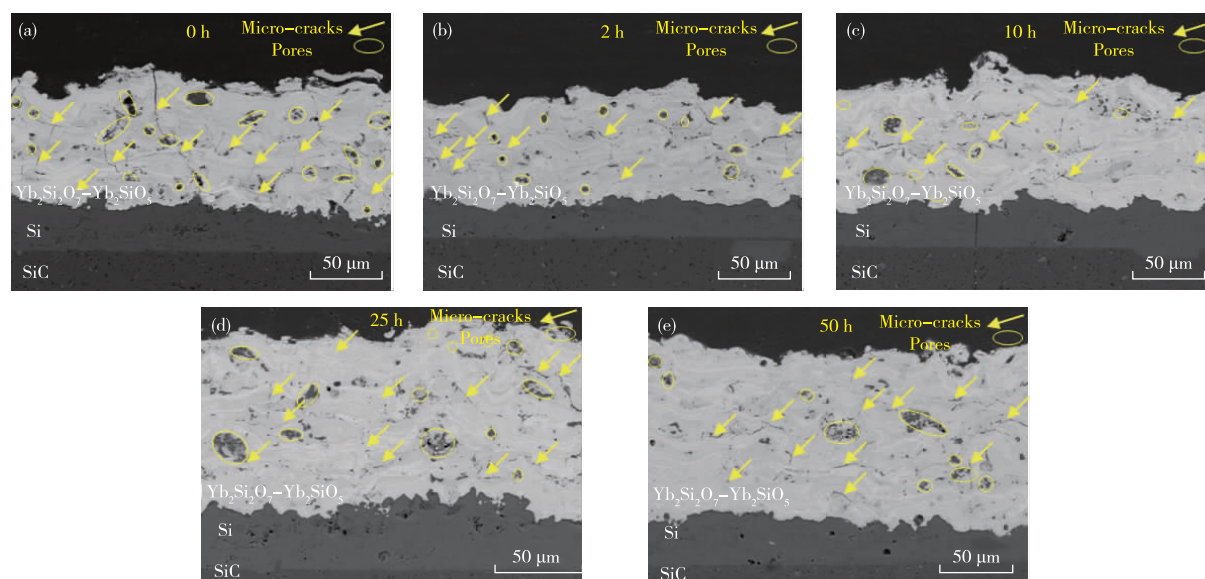


图 4 不同热处理时间 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层微观结构形貌图, (a) 热处理前, (b) 热处理 2 h, (c) 热处理 10 h, (d) 热处理 25 h, (e) 热处理 50 h

Fig. 4 Microstructural morphology diagrams of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 composite coating with different heat treatment times: (a) before heat treatment, (b) 2 hours of heat treatment, (c) 10 hours of heat treatment, (d) 25 hours of heat treatment, (e) 50 hours of heat treatment

图 5 为热处理前后 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 复相涂层的 XRD 谱图, 根据图 5(a) 谱图, 涂层热处理前, 样品存在非晶相, 同时存在 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 两种结晶相, 这是由于在喷涂过程中喂料在高温下迅

速熔化并在撞击基体时快速冷却, 极大地抑制了晶核的形成和晶体生长, 从而有利于非晶相的生成, 此外, 喂料在喷涂中未能完全熔化, 或者熔化程度不均匀, 那么在快速冷却时更容易形成非晶相。涂层热

处理后,所有涂层均消除了非晶相,仅存在结晶的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 ,使用 Jade 软件对物相半定量分析可得两相含量大致相等(图 5(c))。根据文献可知, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的特征峰位置在 922.25 cm^{-1} 和 951.99 cm^{-1} , Yb_2SiO_5 的特征峰位置在 890.47 cm^{-1} 和 910.44 cm^{-1} [26]。为了验证涂层内部物相组成,对涂层内部进行拉曼测试,如图 5(d)所示。从图 5(d)中可以看出,在未热处理前,涂层在 $800\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 内的 Raman 光谱为“馒头峰”,结合 XRD 可知,该结果是涂层中存在大量非晶相所导致的,在热处理后,涂层内的 Raman 光谱出现了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 的

特征峰,且特征峰位置峰形相似,说明热处理后涂层 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Yb_2SiO_5 两种物相组成不随热处理时间发生明显变化。图(b)是 5(a)在 $25\sim 35^\circ$ 局部放大,便于对 (021) 晶面位置进行分析,观察热处理前的涂层可以发现测得(021)峰相对于标准峰向右偏移(衍射角增大),说明涂层内的双硅酸镱的残余应力为拉应力,其原因可能是涂层从喷涂到冷却过程中涂层冷缩,在内部形成拉应力。随着热处理时间增加,实际(021)峰不断向左移动,涂层内的拉应力减小,随之压应力不断增大,这可能与热处理过程中涂层内部材料存在相变,另一方面涂层内部不断致密化,最终导致内部存在压应力。

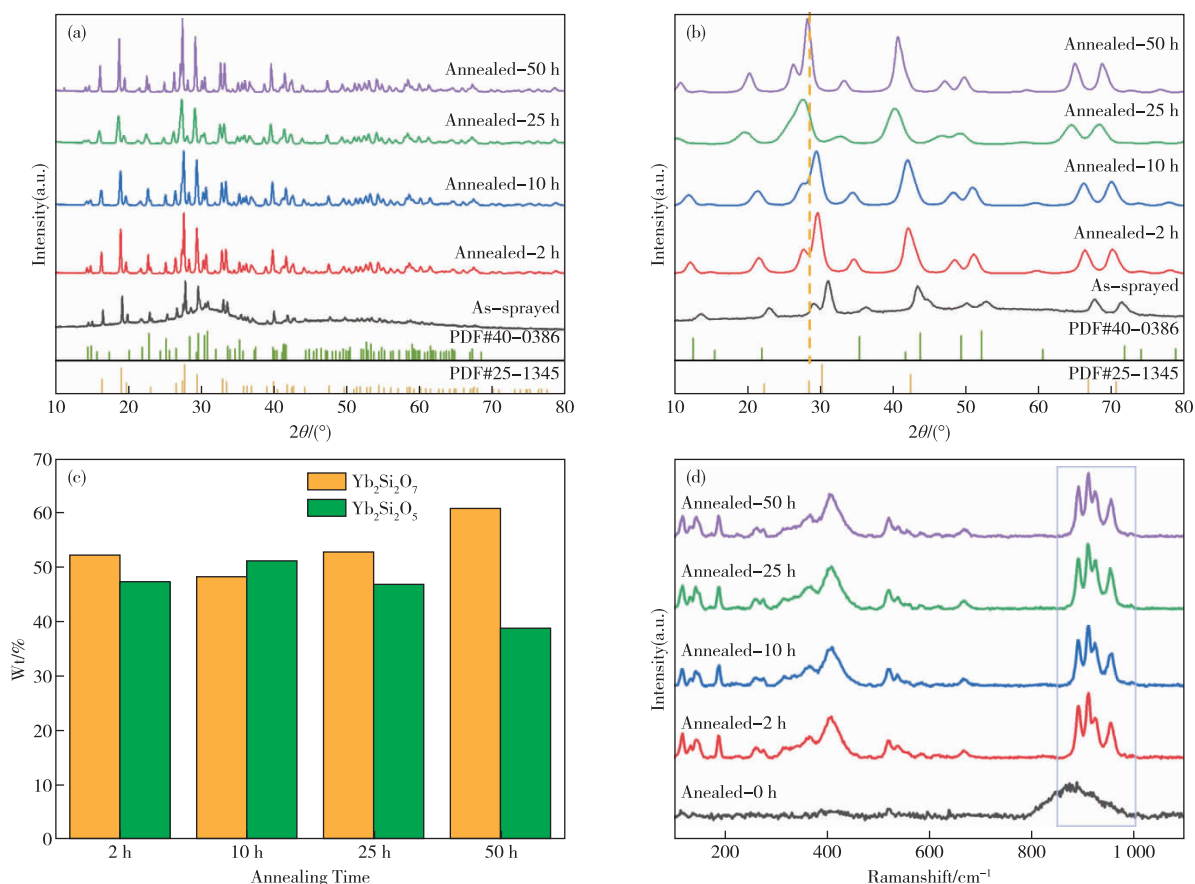


图5 (a)热处理前后 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层的 XRD 谱图, (b) $25\sim 35^\circ$ 局部放大, (c) XRD 物相分析的半定量结果, (d) 涂层截面的 Raman 谱图

Fig. 5 (a) XRD spectra of the $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ dual-phase coating before and after heat treatment, (b) local magnification of $25\sim 35^\circ$, (c) semi-quantitative results of XRD phase analysis, (d) Raman spectra of the coating cross-section

2.3 热处理对复相涂层抗 CMAS 性能的影响

图 6 展示了 CMAS 腐蚀样品在低倍放大下的腐蚀形貌。观察整体形貌可以发现,CMAS 在熔融后呈现出扁平化的状态。特别地,涂层中部位置的 CMAS 腐蚀层显得较厚。这一现象的出现可以归因于两个主要因素:首先,CMAS 粉末在熔融后倾

向于向涂层中心区域聚集;其次,中部区域的 CMAS 浓度相对较高,这两个因素共同作用导致涂层中部的腐蚀程度更为严重。

图 7 详细描绘了 CMAS 腐蚀后涂层的形貌以及不同位置的元素分析结果。在 CMAS 熔盐区与涂层的交界处,即反应区的微观结构中,可以明显观

观察到针状产物的形成。通过截面分析,发现 CMAS 粉末在熔化后首先溶解并进入液态 CMAS 中。在这一过程中,液态 CMAS 可以被视为“溶剂”,而 Yb-Si-O 涂层成分则相当于“溶质”。当熔盐内部溶解的涂层成分达到饱和状态时,反应产物开始从 CMAS 熔盐中析出,进而形成了观察到的针状产物。表 3 是图 7 中不同位点的 EDS 元素分析结果,根据位置 #4 和 #5 的成分分析结果可以判定该区域为未被腐蚀的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层区域;根据位置 #6 的元素组成可以判定该区域为 CMAS;在位置 #3 的元素中 Mg 和 Al 的含量极低,且 Yb 与 Ca 比为 $\text{Yb}:\text{Ca}=3.97$,与 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的理论比值 4 接近,再结合 Si 和 O 元素的组成情况,可以判定该位点为 CAMS 在侵蚀的过程中典型的产物磷灰石相的 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [26]。

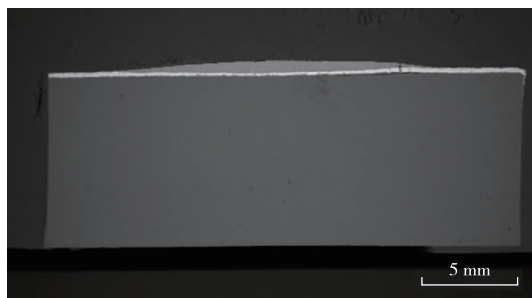


图 6 CMAS 腐蚀样品低倍下的腐蚀形貌图

Fig. 6 Corrosion morphology of CMAS corrosion samples at low magnification

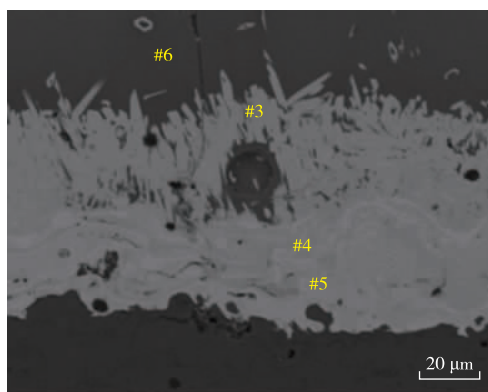


图 7 CMAS 腐蚀后涂层形貌及不同位置元素

Fig. 7 Analysis of the morphology and elements at different positions of the coating after CMAS corrosion

为了深入研究热处理对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层抗 CMAS 腐蚀能力的影响,本工作开展了不同条件下的 CAMS 腐蚀实验,实验分为两个阶段:首先对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层进行不同时间的热处理;然后对处理前后的涂层进行不同时间的 CMAS 腐蚀实验。图 8 是热处理时间及不同 CMAS 腐蚀时间 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层微观形貌以及 Ca 元素沿涂层厚度方向的元素分布,由于 Ca 元素在腐蚀产物 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 与 CAMS 以及 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 存在较为明显的台阶,因此可以通过 Ca 元素的含量判断腐蚀产物的生成厚度,通过腐蚀产物的厚度进而判断 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 涂层的抗腐蚀能力。

表 3 CMAS 腐蚀后不同位点的 EDS 元素分布

Table 3 EDS element distribution at different sites after CMAS corrosion							/at%
	Yb	Si	O	Ca	Mg	Al	化学式(或原子比)
3	23.79	19.28	50.13	6.00	0.81	0.00	$\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
4	30.06	17.54	51.93	0.05	0.43	0.00	Yb_2SiO_5
5	23.10	24.00	52.81	0.08	0.01	0.00	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
6	3.50	22.91	53.33	11.02	3.88	5.36	$33\text{CaO-9MgO-13AlO}_{1.5}\text{-45SiO}_2$

将腐蚀产物的厚度进行统计,结果如图 9 所示,结合图 8 可以发现,在相同热处理条件下,腐蚀速率随腐蚀时间的增长呈现降低趋势,这是由于生成产物 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 对 CAMS 的渗透在一定程度上起到了阻碍作用。相同 CMAS 腐蚀条件下,未热处理样品腐蚀最为严重,随着热处理时间增加涂层腐蚀深度出现先减小后增加的趋势。热处理后的样品较热处理前样品腐蚀能力提高的原因可能是一方面是由于涂层微观结构的改变,涂层裂纹愈合减少了 CMAS 的

渗透通道;另一方面是涂层物相的改变;涂层由非晶相向结晶相转变,增大了 Yb 元素向 CMAS 熔体中扩散的难度。涂层随着热处理时间的增加抗 CMAS 腐蚀能力反而降低的原因可能和涂层内部的残余应力有关,随着热处理时间的增加涂层内部的残余应力随之增加,CMAS 腐蚀本身也会引起涂层内部残余应力的增加,涂层在残余应力的作用下导致涂层微观结构发生破坏,增大了 CMAS 扩散的概率,最终导致随热处理时间 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层的抗腐蚀能力下降。

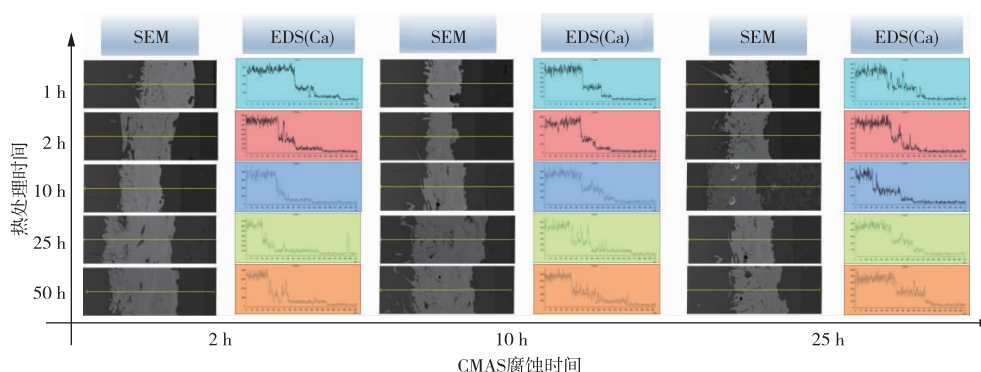


图 8 不同热处理时间和 CMAS 腐蚀时间下 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层 BSE 图及 EDS 图谱

Fig. 8 BSE and EDS patterns of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ dual-phase coatings under different heat treatment time and CMAS corrosion time

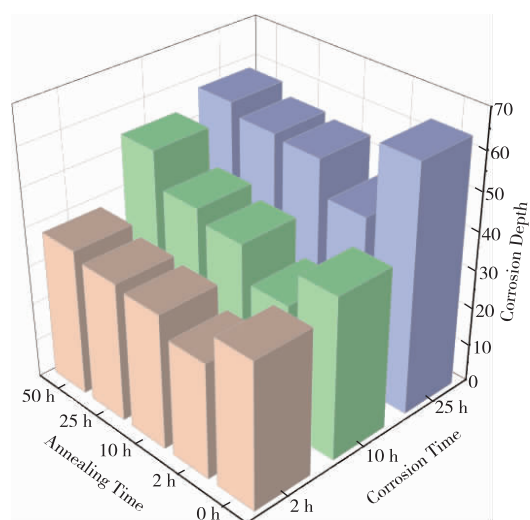


图 9 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层 CAMS 腐蚀深度

Fig. 9 CAMS corrosion depth of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ dual-phase coating

3 结论

本文采用 APS 方法制备了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层,研究了热处理对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层微观结构以及抗 CMAS 腐蚀能力的影响,得出了以下结论:涂层在 CAMS 侵蚀的过程中的腐蚀产物主要是针状的磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在相同热处理条件下,由于生成产物对 CAMS 的阻碍作用,腐蚀速率随腐蚀时间延长而降低。在相同 CMAS 腐蚀条件下,未热处理的 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 复相涂层表现出更严重的腐蚀。随着热处理时间的增加,涂层的腐蚀深度先降低后升高,初期热处理通过促进裂纹愈合和相变,增强了涂层的抗腐蚀能力,减少了 CMAS 的渗透。但随着热处理时间的进一步延长,涂层内部残余应力的增加以及 CMAS 腐蚀

引起的应力变化导致涂层微观结构破坏,增加了 CMAS 的扩散机会,从而降低了涂层的抗 CMAS 腐蚀能力。

参考文献

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [2] PADTURE N P. Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramic-matrix composites in gas-turbine engines [J]. Materials Degradation, 2019, 3(1): 1-6.
- [3] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.
- [4] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 86(8): 1299-1306.
- [5] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 804-809.
- [6] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines & Power, 1999, 122(4): 632-636.
- [7] TEJERO M D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(3): 1747-1768.
- [8] 陈旭, 洪智亮, 鲁琳静, 等. 环境障碍涂层研究综述[J]. 材料导报, 2011, 25(19): 32-38.

CHEN X, HONG Z L, LU L J, et al. Overview on the

- development of environment barrier coating [J]. Material Reports, 2011, 25(19): 32-38.
- [9] 王铀, 孟君晟, 刘赛月, 等. 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 Y, MENG J S, LIU S Y, et al. Environmental barrier coatings—challenges and opportunities [J]. Journal of Aerospace Science and Technology, 2018, 6(3): 17-29.
- [10] LEE K N, ZHU D, LIMA R S. Perspectives on environmental barrier coatings (EBCs) manufactured via air plasma spray (APS) on ceramic matrix composites (CMCs): a tutorial paper [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30(1): 40-58.
- [11] 白博添, 章德铭, 冀晓鹏, 等. 环境障涂层选材研究进展[J]. 热喷涂技术, 2022, 14(3): 1-12.
BAI B T, ZHANG D M, JI X J, et al. Research progress on the selection of materials for environmental barrier coating [J]. Thermal spray technology, 2022, 14(3): 1-12.
- [12] 白博添, 原慷, 彭浩然, 等. $\text{Er}_{0.5}\text{Yb}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层高温 CMAS 熔盐腐蚀行为研究 [J]. 热喷涂技术, 2023, 15(4): 84-92.
BAI B T, YUAN K, PENG H R, et al. Study on high-temperature CMAS molten salt corrosion behavior of $\text{Er}_{0.5}\text{Yb}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coating [J]. Thermal spray technology, 2023, 15(4): 84-92.
- [13] 郑学斌, 王亚文, 钟鑫, 等. 稀土硅酸盐环境障碍涂层高温腐蚀行为与机理研究 [C]//中国稀土学会 2021 学术年会论文摘要集. 2021, 1. DOI: 10. 26914/c. cnkihy. 2021. 043117.
ZHENG X B, WANG Y W, ZHONG X, et al. Research on the behavior and mechanism of high temperature corrosion of rare earth silicate environmental barrier coating [C]//Summary set of papers of 2021 Annual Conference of Chinese Rare Earth Society. 2021, 1 DOI: 10. 26914/c. cnkihy. 2021. 043117.
- [14] WANG Y, ZOU B L, FAN X Z, et al. Effect of Yb_2SiO_5 ceramic layer thickness on the thermal cycling life of $\text{Yb}_2\text{SiO}_5\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coating deposited on CSiC composites [J]. Key Engineering Materials, 2013, 537: 36-41.
- [15] ZHENG T, XU B, WANG S, et al. Microstructure and nanomechanical properties of plasma-sprayed nanostructured Yb_2SiO_5 environmental barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(4): 2666-2678.
- [16] 侯伟骛, 卢晓亮, 高丽华, 等. Yb_2SiO_5 稀土硅酸盐环境障涂层研究进展 [J]. 热喷涂技术, 2019, 11(3): 7-13, 37.
HOU W A, LU X L, G L H, et al. Research progress on Yb_2SiO_5 rare earth silicates environmental barrier coatings [J]. Thermal spray technology, 2019, 11(3): 7-13, 37.
- [17] 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.
- [18] 周益春, 王明明, WU Rudder, 等. 环境障涂层黏结层的研究进展 [J]. 航空制造技术, 2021, 64(13): 14-25.
ZHOU Y C, WANG M M, WU R, et al. Research progress on bond coat of environmental barrier coatings [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(13): 14-25.
- [19] DONG Y, REN K, WANG Q, et al. Interaction of multicomponent disilicate ($\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with molten calcia-magnesia-aluminosilicate [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11: 66-74.
- [20] LI B, ZHANG X, ZHANG Z, et al. Preparation and characterization of a novel nanostructured $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ feedstock used for plasma-sprayed environmental barrier coatings [J]. Ceramics International, 2023, 49(7): 10897-10905.
- [21] WANG H, ZHANG J, SUN L, et al. Microstructure and phase composition evolution of dual-phase ytterbium silicate coatings plasma sprayed from stoichiometric $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ feedstock powder [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 437: 128373. DOI: 10. 1016/j. surfcoat. 2022. 128373.
- [22] GARCIA E. Phase and microstructure evolution in plasma sprayed $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 1477-1486.
- [23] GARCIA E, SOTELO M O, POBLANO S C A, et al. Characterization of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ composite environmental barrier coatings resultant from in situ plasma spray processing [J]. Ceramics International, 2020, 46(13): 21328-21335.
- [24] MOLIAN P. Laser nanostructuring of EB-PVD thermal barrier coatings for ultra-low thermal conductivity [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(22): 9491-9494.
- [25] LV B, ZHUO X, WANG C, et al. Mechanisms of crack healing in dense Yb-Si-O environmental barrier coatings by plasma spray-physical vapor deposition [J]. Ceramics International, 2022, 48(11): 15975-15983.
- [26] WANG S, ZHENG T, QIN Y, et al. Influence of annealing on the CMAS corrosion behaviour of ytterbium disilicate environmental barrier coatings: a Raman imaging study [J]. Corrosion Science, 2024, 240: 112450. DOI: 10. 1016/j. corsci. 2024. 112450.