

Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ 环境障碍涂层的制备与耐水腐蚀性能研究

鲁琳静, 成来飞, 洪智亮, 王一光, 张立同

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 2D C_f/SiC 为基底材料, 采用浆料刷涂工艺制得 Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈(BSAS)环境障碍涂层, 并研究了未涂覆 BSAS 涂层(C_f/SiC)和涂覆 BSAS 涂层(C_f/SiC-BAS)的两种试样的耐水腐蚀性能. 结果表明: 采用浆料刷涂工艺涂覆, 在高纯氩气保护气氛下, 经 1350℃ 高温烧结, 可在 C_f/SiC 试样上制得致密且无明显缺陷的 BSAS 涂层, 一次涂覆烧结的厚度约为 15μm, 三次涂覆烧结涂层的厚度可达 50μm; 在 1250℃、50%H₂O-50%O₂、常压静态气氛下腐蚀 100h 后, C_f/SiC 试样的重量和抗弯强度均发生明显下降, C_f/SiC-BAS 试样的重量基本不变, 强度保持率高达 90%以上.

关 键 词: 环境障碍涂层; 浆料; BSAS; 水腐蚀性能
中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

Fabrication and Water-vapor Corrosion Resistance of Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ Environmental Barrier Coating

LU Lin-Jing, CHENG Lai-Fei, HONG Zhi-Liang, WANG Yi-Guang, ZHANG Li-Tong

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al₂Si₂O₈ (BSAS) as environmental barrier coating (EBC) was coated on the 2D C_f/SiC substrate using slurry-brushing process. The water-vapor corrosion resistance of C_f/SiC and C_f/SiC-BAS were studied in 50%H₂O-50%O₂ water vapor under atmospheric pressure and static atmosphere at 1250℃, respectively. The results show that the dense BSAS coating with free cracks can be prepared by slurry-brushing method followed by heat-treatment at 1350℃ in high purity argon. The coating thickness approximate to 15μm after pasted once, and can reach 50μm after pasted for three times. The weight and flexural strength of C_f/SiC-SiC decreases greatly, while the weight of C_f/SiC-BAS has no obvious change and the flexural strength retention is over 90% after corroded for 100 h.

Key words: environmental barrier coating; slurry; BSAS; water vapor corrosion

连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料(CMC-SiC)具有耐高温、低密度的优点, 通过基体自愈合改性提高抗热力氧化能力可应用于航空发动机热端部件^[1]. 但在航空发动机燃气环境中, CMC-SiC 氧化生成的 SiO₂ 存在热腐蚀和水腐蚀问题. 热腐蚀是由燃油中的微量碱金属硫化物与 SiO₂ 反应生成低熔点挥发物产生的, 而水腐蚀则是由燃气中约 10% 的水蒸气与 SiO₂ 反应生成气态挥发性物质 Si(OH)₄ 产生的^[2]. 表面腐蚀使得 CMC-SiC 内部的热解碳界

面和碳纤维遭到氧化, 导致性能迅速恶化^[3]. 因此, 发展环境障碍涂层(Environmental Barrier Coating, EBC)是 CMC-SiC 热端结构部件提高服役温度和延长服役寿命的关键之一, 已经成为航空发动机材料的研究热点^[4].

迄今为止, EBCs 已经发展了四大体系, 即莫来石与氧化钇稳定氧化锆(Mullite/YSZ)体系、BAS/BSAS 体系、稀土硅酸盐(R.E.silicates)体系以及热/环境障碍涂层(T/EBCs)体系^[5-6]. 其中, 对于 BAS/BSAS 体

收稿日期: 2010-09-09; 收到修改稿日期: 2010-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(51032006, 50820145202) National Natural Science Foundation of China (51032006, 50820145202)

作者简介: 鲁琳静(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: bifrost_07@yahoo.com.cn

通讯作者: 成来飞, 教授. E-mail: chenglf@nwpu.edu.cn

系的研究最为成熟. 吴雅惠等系统地研究了 BAS 体系的环境性能, 并成功用于 C_f/SiC 复合材料在模拟燃气环境中的保护涂层^[7]. 但与 BSAS 相比, 其抗水腐蚀性能仍逊色一筹^[8]. 刘金铃等系统研究不同 Sr 含量的 BSAS 材料体系的耐水腐蚀性能, 发现随着 Sr 含量的增多 BSAS 耐水腐蚀性能将逐步提高^[9].

目前, EBCs 制备方法有很多种, 如等离子喷涂、浆料涂覆、EB-PVD、CVD、反应烧结法等. 其中, 等离子喷涂法应用最广, 但是该方法设备复杂、成本高. 而与之相比, 浆料涂覆工艺则具有工艺操作简单、成本低廉等优点. 美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 也曾利用浆料涂覆工艺制备 BSAS 涂层, 但是关于其性能考核结果却鲜有报道^[6,10-13]. 本工作以 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al_2Si_2O_8$ 作为环境障碍涂层, $2D C_f/SiC$ 材料作为基底材料, 利用浆料刷涂工艺制得 BSAS 涂层, 并对其水腐蚀性能进行测试. 测试条件为: $1250^\circ C$ 、 $50\%H_2O$ - $50\%O_2$, 常压静态气氛. 并通过与未涂覆 BSAS 涂层的试样的水腐蚀行为进行对比, 验证基于浆料刷涂工艺的 BSAS 涂层在静态模拟燃气环境中对基底材料保护的有效性.

1 试验

1.1 BSAS 浆料的制备

1.1.1 柠檬酸 Sol-Gel 法制备 BSAS 粉体

按照 $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Al_2Si_2O_8$ 化学计量比, 称取 $BaCO_3$ (分析纯, 西安中信精细化工有限责任公司)、 $Sr(NO_3)_2$ (分析纯, 天津市博迪化工有限公司)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂) 以及正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司). 根据柠檬酸与金属阳离子的摩尔比: $n(CA)/n(Ba^{2+})=2$, $n(CA)/n(Sr^{2+})=2$, $n(CA)/n(Al^{3+})=3$, 称取所需的柠檬酸 (分析纯, 天津市河东区红岩化学试剂厂), 并将其溶解于蒸馏水中. 将 $BaCO_3$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 依次加入柠檬酸水溶液中溶解. 同时, 将 TEOS、无水乙醇 (分析纯, 天津市河东区红岩化学试剂厂) 和蒸馏水按摩尔比 1: 4: 1 混合互溶. 再将以上两种溶液混合均匀, 添加氨水 (分析纯, 西安三浦精细化工厂) 调节其 pH 值到 2.5~3.0 之间, 可得透明溶液. 将溶液在室温下用磁力搅拌器搅拌 12h, 得到均匀、透明、稳定的 BSAS 溶胶^[7].

将 BSAS 溶胶在 $120^\circ C$ 下烘干得到干凝胶. 使用热重分析仪 (STA409CD, 德国耐驰) 分析 BSAS 干凝胶在热处理过程中的质量变化, 升温速率为

$5^\circ C/min$. 依此, 对干凝胶进行热处理得到 BSAS 粉体. 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2400 Tokyo Japan) 对其进行物相分析, 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描角速度: $0.02^\circ/s$.

1.1.2 BSAS 浆料的制备

将 BSAS 粉体与无水乙醇相混合, 加入聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 作为分散剂, 搅拌 12h 后, 加入 PVB 作为粘结剂, 再搅拌 24h, 即可制得 BSAS 浆料^[14]. 实验初期采用了 2 种浆料配比方案, 详见表 1.

1.2 BSAS 涂层的制备

采用浆料刷涂工艺将 BSAS 浆料涂覆在尺寸为 $40 mm \times 5 mm \times 3.5 mm$ 的 $2D C_f/SiC$ 试样上, 并使用高温管式炉进行热处理. 研究表明, BSAS 存在两种结晶形态: 六方相和单斜相. 其中, 六方相的热膨胀系数 (CTE) 较大, 与 C_f/SiC 材料之间存在热失配问题; 单斜相的 CTE 较小, 与 C_f/SiC 材料的 CTE 匹配良好 (表 2), 且从室温到 $1500^\circ C$ 均稳定^[15].

本实验对不同温度不同时间热处理所得的 BSAS 粉体进行了 XRD 分析, 结果如图 1 所示. BSAS 在 $1350^\circ C$ 热处理 120min 或在 $1500^\circ C$ 热处理 30min 均可完全转变成单斜相, 为了避免高温热处理损伤 C_f/SiC 复合材料, 选择热处理温度为 $1350^\circ C$, 高纯氩气保护气氛. 上述流程重复 3 次.

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-2400 Tokyo Japan) 对制备好的涂层进行物相分析; 利用扫描电镜 (SEM, JEOL6700F Tokyo Japan) 观察涂层厚度, 分析涂层显微形貌及其与基底的结合情况, 并对其能谱 (EDS) 分析, 获得涂层组成元素信息.

1.3 BSAS 涂层的耐水腐蚀性能测试

采用由高温管式炉 (GSL-1600x, 合肥科晶) 改装的自制水腐蚀设备, 获得 $1250^\circ C$ 、 $50\%H_2O$ - $50\%O_2$ 的高温水氧耦合环境^[16]. 在此条件下对未涂

表 1 BSAS 浆料配比
Table 1 Proportion of BSAS slurry

	BSAS powder/g	Ethanol/g	Dispersant/g	Binder/g
Slurry A	2	8	0.03	0.3
Slurry B	5	5	0.03	0.3

表 2 BSAS 系列材料的热膨胀系数
Table 2 Coefficient of thermal expansion of BSAS materials

	BSAS		$2D C_f/SiC$	$n(Ba)/n(Sr)=1:3$
	Monoclinic	Hexagonal		
CTE $/(\times 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1})$	4~5 ^[8]	7~8 ^[8]	3~4	4.67

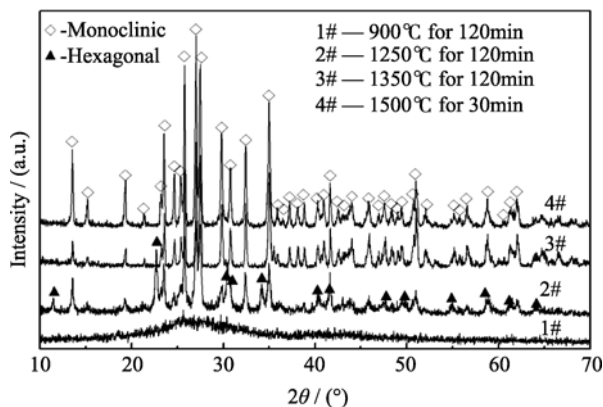


图 1 不同热处理制度的 BSAS 粉体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BSAS heat-treated with different regime

覆和涂覆 BSAS 涂层的两种试样进行水腐蚀性能测试. 使用电子天平(Mettler Toledo AG204, Switzerland)(其精度为: 0.1mg)分别称取经过 0, 1, 2, 5, 10, 15, 25, 50, 75 和 100h 腐蚀后的两种试样的质量. 利用电子万能试验机(SANS CMT4304)测定三点弯曲强度, 实验参数如下: 跨距 30mm, 加载速度 0.5 mm/min. 采用 SEM 观察试样经过高温水腐蚀后的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 BSAS 环境障碍涂层的制备

采用柠檬酸 Sol-Gel 法能够成功制备出均匀、透明、稳定的 BSAS 溶胶, 经过干燥得到 BSAS 干凝胶. 图 2 是 BSAS 干凝胶的差热和热重分析曲线, 从图中可以看出, 干凝胶在 300℃之前失重较小, 这主要是由结晶水和残余溶剂的蒸发所引起的; 300~600℃范围内大量失重, 这是柠檬酸氧化分解, 以气体形式释放出所致, 500℃附近的吸热谷 I 就是柠檬酸分解产生的; 600℃以后重量变化趋于稳定. 本研究使用具有较好的表面活性, 但在热处理过程

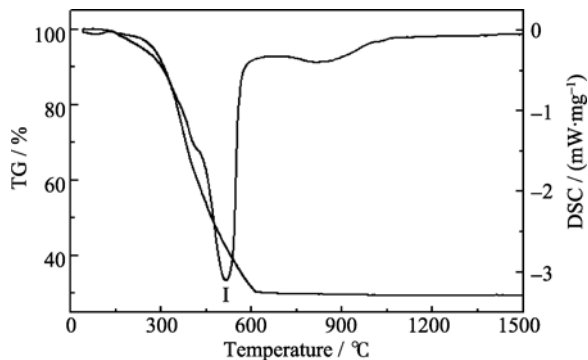


图 2 BSAS 干凝胶的 DSC/TG 分析

Fig. 2 DSC/TG analysis of BSAS dry gel

中质量收缩小的非晶态粉体作为浆料原料. 结合上述分析, 确定以 900℃预处理的 BSAS 粉体作为浆料原料.

将预处理后的粉体分别按照配方 A、B 配制成浆料, 刷涂在复合材料上. 前期的探索性试验表明, 按照配方 A 制备的浆料由于粘度较低, 涂覆烧结 4 次的平均厚度只有 30μm(如图 3), 故试验最终确定使用配方 B 制备浆料. 从烧结后的 BSAS 涂层的 XRD 分析可知(图 4), 涂层为纯的单斜相.

图 5 是 C_f/SiC -BSAS 的表面、横截面微观形貌及涂层的 EDS 分析. 由图 5(a)的表面形貌可知涂层致密, 表面存在一些气泡所留下的痕迹, 这是涂层在热处理过程中释放出气体所造成的, 可以通过降低升温速率和多次涂覆减少并封填这些坑孔. 图 5(b)是涂覆烧结一次的 C_f/SiC -BSAS 横截面形貌, 可以看出 BSAS 涂层致密, 与基底结合良好, 1 次涂覆烧结的厚度约为 15μm, 经过 3 次涂覆烧结厚度可达 50μm(图 5(c)). 使用 EDS 分析可知涂层的成分(元素 Au 的出现是进行扫描电镜分析时对试样喷金所致).

2.2 BSAS 环境障碍涂层的耐水腐蚀性能

2.2.1 试样重量随腐蚀时间的变化

图 6(a)为 C_f/SiC 和 C_f/SiC -BSAS 在 1250℃、50% H_2O -50% O_2 条件下的重量变化曲线, 由图可知, 经过 100h 的腐蚀, C_f/SiC 试样明显失重, 而 C_f/SiC -

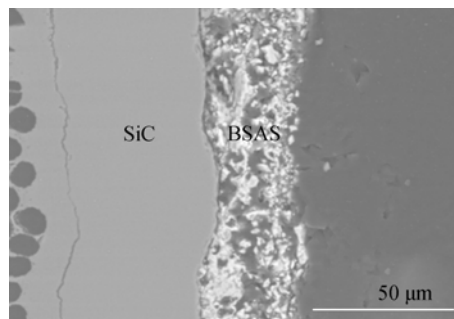


图 3 经涂覆烧结 4 次的 A 配方制备的 BSAS 涂层

Fig. 3 BSAS coating made from slurry A after coating and sintering four times

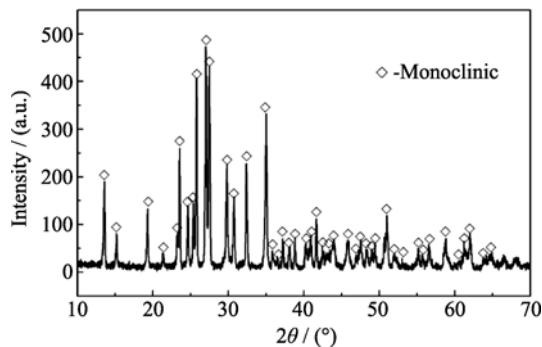
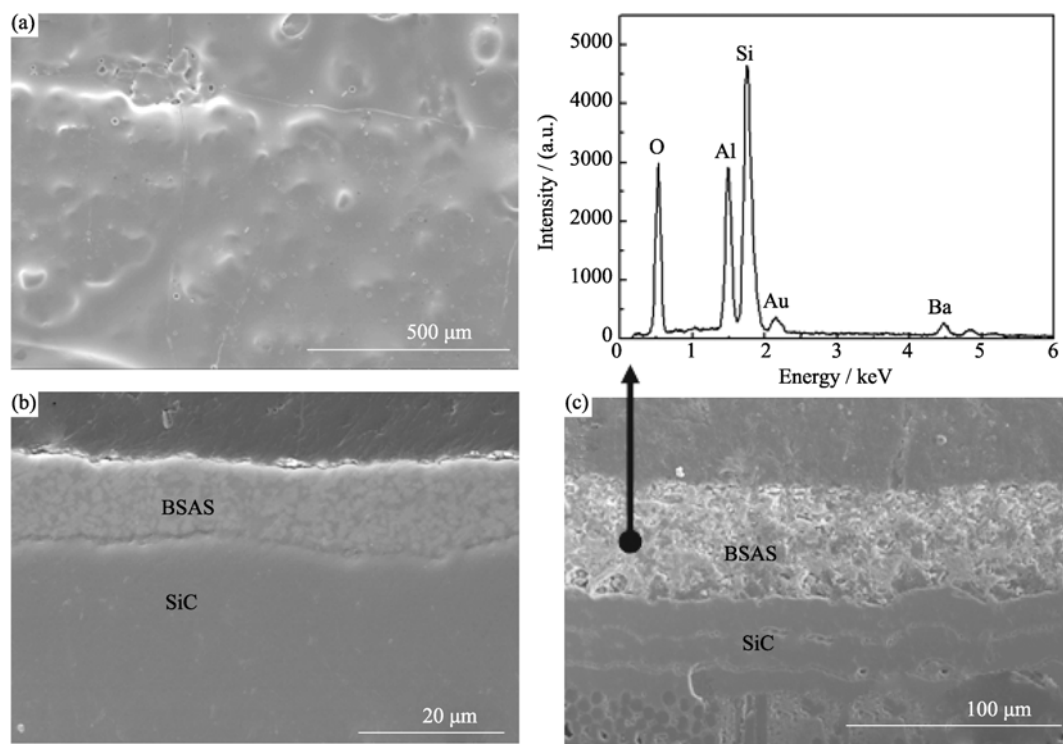
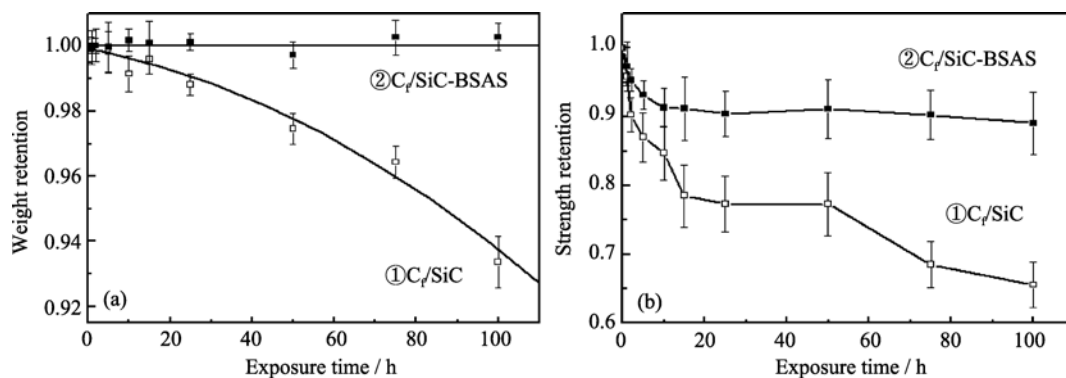


图 4 由配方 B 制备的 BSAS 涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of BSAS coating made from slurry B

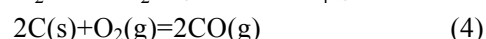
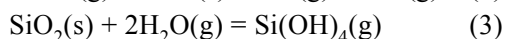
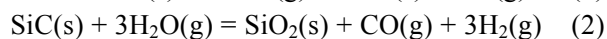
图 5 C_f/SiC -BSAS 的表面、截面 SEM 照片及 EDS 分析Fig. 5 Surface, cross-section morphologies and EDS analysis of C_f/SiC -BSAS

(a-Surface morphology of BSAS coating, b-Cross section of sample pasted once, c-Cross section of sample pasted for three times)

图 6 C_f/SiC 与 C_f/SiC -BSAS 在 $1250^{\circ}C$, $50\%H_2O$ - $50\%O_2$ 条件下的耐蚀性能Fig. 6 Corrosion resistance of C_f/SiC and C_f/SiC -BSAS as a function of time at $1250^{\circ}C$, in $50\%H_2O$ - $50\%O_2$ atmosphere (a-Weight retention; b-Strength retention)

BSAS 试样的重量则基本保持不变. 在高温水氧耦合环境中, C_f/SiC 表面氧化生成的 SiO_2 与水蒸气反应生成挥发性的 $Si(OH)_4$, 削弱了 SiC 对碳纤维的保护能力, 加速了热解碳界面和碳纤维的氧化, 导致复合材料的性能迅速下降, 期间发生的主要反应如式(1)~(4)所示. SiO_2 的生成引起增重, $Si(OH)_4$ 的生成、热解碳界面和碳纤维的氧化则引起失重. 腐蚀初期, 两组试样的重量变化均不明显, 因为初期只有外层的 SiC 遭到腐蚀, 即只发生反应(1)~(3). 随着腐蚀时间的增长, 氧化性介质通过材料中的缺陷扩散至材料内部, 使其中的碳相也开始逐步氧化(如式

(4)), 进而导致 C_f/SiC 试样总体质量的不断下降.



而 C_f/SiC -BSAS 的重量基本保持不变, 说明在水氧环境中 BSAS 涂层对 C_f/SiC 复合材料起到了一定的保护作用.

2.2.2 试样弯曲强度随腐蚀时间的变化

图 6(b)为 C_f/SiC 和 C_f/SiC -BSAS 在 $1250^{\circ}C$ 、 $50\%H_2O$ - $50\%O_2$ 条件下的强度变化曲线. 如图 6(b)

所示, 经过 100h 的腐蚀, C_f/SiC 的弯曲强度明显下降, 这主要是由于碳纤维的氧化造成的. 而 C_f/SiC -BSAS 的弯曲强度保持率则达到 90% 以上, 表明 BSAS 涂层对复合材料起到了很好的保护作用.

2.2.3 腐蚀后试样的微观形貌变化

图 7 为 C_f/SiC 水氧腐蚀形貌, 从图 7 中可以看出, 经过 100h 的高温水氧腐蚀, C_f/SiC 的表面生成了几个微米厚的 SiO_2 层, 并且存在大量微裂纹(如图 7(a)), 这层 SiO_2 会与高温环境中的水反应生成挥发性的 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 使得内层的 SiC 被进一步氧化, 削弱了其对复合材料内部的保护. 微裂纹则充当了水蒸气和氧气扩散的另一通道, 加速了这一反应及内部碳相的氧化反应. 经过长时间的腐蚀, 碳纤维变

细, 与 SiC 基体分离, 局部的碳纤维甚至被腐蚀殆尽, 只留下基体形成的孔洞(如图 7(b)), 致使复合材料的重量和弯曲强度严重下降.

图 8 是经过 100h 腐蚀的 C_f/SiC -BSAS 的横截面及断口形貌, 可以看出 BSAS 涂层致密, 与基底结合良好, 涂层本身和复合材料都没有遭到明显腐蚀. 这说明 BSAS 涂层与复合材料热匹配良好, 经高温热震没有发生涂层开裂或剥落; 由于 Sr 取代了 BAS 中的 Ba, 改变了其中的键长和电子分布, 使 Si-O 结合得更紧^[9], 提高了涂层的抗水腐蚀性能; BSAS 涂层致密, 其中的玻璃态物质不仅起到了裂纹自愈合作用, 而且封填了 SiC 层中的裂纹, 阻断了水氧腐蚀的通道, 使复合材料得到了有效的保护.

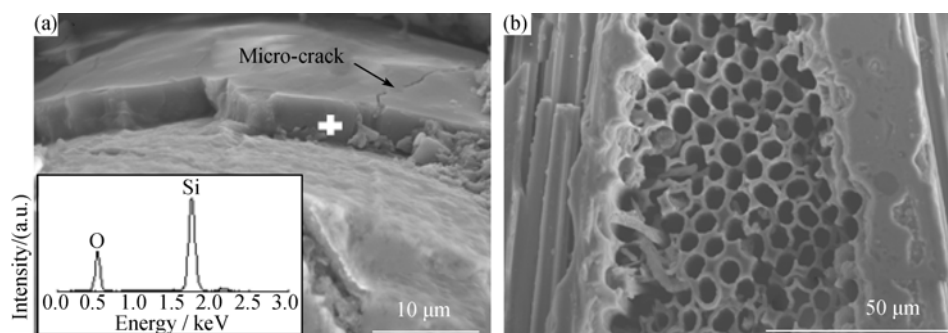


图 7 C_f/SiC 水氧腐蚀形貌(1250℃、50% H_2O -50% O_2 、100h、 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)

Fig. 7 Water vapor corrosion micrograph of C_f/SiC (1250℃, 50% H_2O -50% O_2 , 100h, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)
(a-Cross section of C_f/SiC ; b-Hole left after C fiber corrosion)

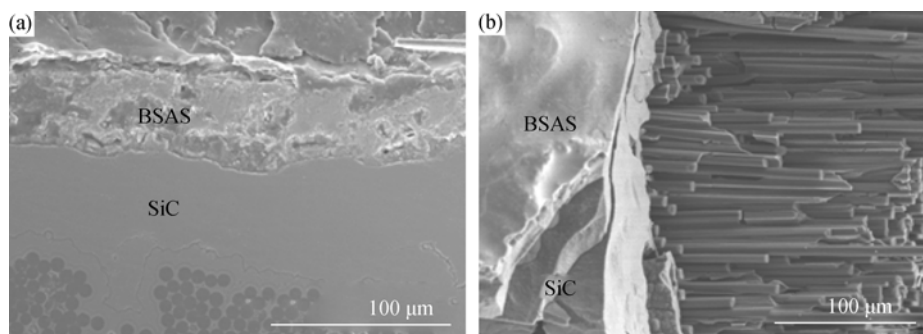


图 8 C_f/SiC -BSAS 水氧腐蚀形貌(1250℃, 50% H_2O -50% O_2 , 100h, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)

Fig. 8 Water vapor corrosion micrograph of C_f/SiC -BSAS (1250℃, 50% H_2O -50% O_2 , 100h, $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)
(a-Cross section of C_f/SiC -BSAS; b-Fractography of C_f/SiC -BSAS)

3 结论

1) 采用浆料刷涂法可在 C_f/SiC 基底上制备出 BSAS 环境障碍涂层, 且涂层致密无明显缺陷, 与基底材料结合良好. 涂层相组成成分均匀单一, 并全部为单斜相.

2) 在 1250℃、50% H_2O -50% O_2 、常压静态气氛

条件下, C_f/SiC -BSAS 经过 100h 水腐蚀后, 其重量基本保持不变, 且强度保持率达 90% 以上. 说明 BSAS 涂层在该环境下, 能够有效地保护 C_f/SiC 复合材料抵御水蒸汽的侵蚀.

参考文献:

- [1] 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. 航空制造技术, 2003(1): 24-32.

- [2] Jacobson S N, Fox S D, Opila J E. High temperature oxidation of ceramic matrix composites. *Pure and Applied Chemistry*, 1998, **70(2)**: 493–500.
- [3] More L K, Tortorelli F P, Walker R L, *et al.* High-temperature stability of SiC-based composites in high-water-vapor-pressure environments. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86(8)**: 1272–1281.
- [4] Eaton E H, Linsey D G, Sun Y E, *et al.* EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment-Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations. Proceeding of ASME TURBOEXPO, 2001-GT-0513: 1–8.
- [5] Lee K N, Miller A R. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and Si₃N₄ ceramics. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **86-87(1)**: 142–148.
- [6] Lee K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133-134**: 1–7.
- [7] 吴雅惠, 成来飞, 王一光, 等 (WU Ya-Hui, *et al.*). BaO-Al₂O₃-SiO₂ 环境隔离涂层的制备与耐腐蚀性能表征. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2009, **37(8)**: 1299–1305.
- [8] Lee K N, Fox S D, Bansal P N. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(10)**: 1705–1715.
- [9] Wang Y G, Liu J L. Corrosion of barium aluminosilicates by water-vapour: an investigation from first principles. *Corrosion Science*, 2009, **51(9)**: 2126–2129.
- [10] Armstrong L B, Cooley M K, Haynes A J, *et al.* Slurry Based Environmental Barrier Coating (EBC) Concepts. http://www.ornl.gov/sci/de_materials/documents/ARMSTRONGslurry.pdf.
- [11] Matsumoto K, Itoh Y, Kameda T. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, **4(2)**: 153–158.
- [12] Haynes A J, Lance J M, Cooley M K, *et al.* CVD mullite coatings in high-temperature, high-pressure Air-H₂O. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(3)**: 657–659.
- [13] Ueno S, Jayaseelan D D, Ohji T, *et al.* Corrosion and oxidation behavior of ASiO₄ (A=Ti, Zr and Hf) and silicon nitride with an HfSiO₄ environmental barrier coating. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2005, **6(1)**: 81–84.
- [14] Chen G F, Lee K N, Tewari N S. Slurry development for the deposition of a GdSiO₄+Mullite environmental barrier coating on silicon carbide. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2007, **8(2)**: 142–144.
- [15] Liu L M, Ye F, Zhang H J, *et al.* Celsian formation in Si₃N₄-Ba_{0.75}Sr_{0.25}Si₂Al₂O₈ composites. *Scripta Materialia*, 2009, **60(6)**: 463–466.
- [16] Hong Z L, Cheng L F, Zhang L T, *et al.* Water vapor corrosion behavior of scandium silicates at 1400°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(1)**: 193–196.