

文章编号:1673-9981(2019)02-0152-08

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^{*}

谭 僖¹, 陈孝业², 张小锋¹, 刘 伟³, 曹腊梅³

1. 广东省新材料研究所, 广东 广州 510650; 2. 湖南南方通用航空发动机有限公司, 湖南 株洲 412002;
3. 中国航发北京航空材料研究院, 北 京 100095

摘 要:先进的硅基非氧化物陶瓷及其复合材料具有优异的高温力学性能和热稳定性, 是未来先进的空天飞行器及地面燃气轮机热端部件的候选材料。但是硅基非氧化物结构材料在服役过程中存在抗水汽氧化性能不足等问题, 需要使用环境障涂层(EBC)系统来提供额外防护。简单阐述了硅基非氧化物陶瓷在高温水汽氧化环境中的失效机制, 重点介绍了 EBC 系统的发展历史, 以及近年来 NASA 新型 EBC 系统的研究进展。

关键词:环境障涂层; 硅基非氧化物; 陶瓷基复合材料; 高温结构材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A



高推重比航空发动机及高效能地面燃气轮机的设计及应用, 对高压涡轮热端部件提出了更高的要求, 其热端长时服役温度已超过 1400 °C^[1-3]。随着新型武器装备、先进空天飞行器及地面燃气轮机的研发, 当前镍基高温合金的长时承温能力已逐渐无法满足热端部件的需求, 因此需要寻找能够替代镍基高温合金的新型高温结构材料^[4]。

先进的硅基非氧化物陶瓷(SiC, Si₃N₄, SiCN和 SiBCN)及其复合材料被认为是一类潜在的、可取代当前镍基高温合金的高温结构材料^[5-8]。虽然先进的硅基非氧化陶瓷具有优异的高温力学性能, 且在干燥的高温氧化氛围中也表现出良好的热力学稳定性^[6, 7, 9]。但是硅基非氧化陶瓷及其复合材料在高温氧化氛围中主要由于其氧化产物 SiO₂ 或硅酸盐提供有效的氧化防护, 当高温氧化氛围中含有水蒸气时, SiO₂ 可直接与水蒸气反应生成易挥发的 Si(OH)₄^[10-12], 硅酸盐中的 SiO₂ 也会发生选择性蒸发^[13, 14], 使得氧化皮快速失效, 从而加速了材料的腐蚀。这成为了目前制约硅基陶瓷结构材料应用的

主要因素, 环境障涂层(EBC)系统的应用是解决这一问题的关键技术^[4]。

随着陶瓷基复合材料在燃气涡轮发动机热端部件的应用逐渐增多, 为满足下一代燃气轮机高性能及可靠性设计需求, EBC 系统的研发也逐渐成为了发动机总体设计中的一个关键元素^[15], 其重要性甚至被人认为与材料设计相同^[16]。Michael 等人^[17]的一项系统评估结果显示, 低导热率涡轮发动机涂层能够显著提高各种类型发动机的效率并降低 NO_x 的排放。当前先进 EBC 系统的目标是显著提高涡轮发动机的服役温度, 同时减少空气冷却以满足未来发动机更低排放、更高效率及更好可靠性^[15]。

1 硅基非氧化物陶瓷的失效机制

硅基非氧化物陶瓷复合材料需要 EBC 来提供额外防护, 这是由于硅基氧化物陶瓷基复合材料的主要氧化产物 SiO₂ 在高温水汽环境中并不稳定。这里以 SiC 为例, 介绍硅基氧化物陶瓷在高温水汽氧

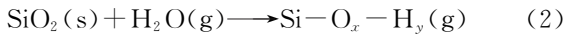
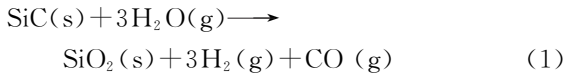
收稿日期: 2019-01-03

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金(51801034); 广东省自然科学基金(2017A030310315, 2016A030312015)

作者简介: 谭僖(1990-), 男, 湖南娄底人, 工程师, 博士, 研究方向为陶瓷基复合材料相关研究及材料表面技术相关研究。

化环境下的失效机制。

1949年,A. C. Lea等人^[18]等首次研究并指出,SiC在水蒸气中的氧化速率比在氧气中要高。Opila等人^[10-12]详细研究并阐述了SiC在高温水蒸气环境中氧化速率较快的原理:在高温水蒸气的环境中,SiC氧化过程中的质量变化随时间呈负线性关系。这是因为SiC在高温下首先与水蒸气反应生成SiO₂,随后SiO₂继续与水蒸气反应形成气相的Si-O-H相。



其中,在基体中形成SiO₂层的反应(式(1))遵循抛物线规律,而SiO₂相的蒸发(式(2))遵循线性规律。很明显,式(2)是该氧化过程氧化速率的决定性反应^[19]。Opila等人^[10-11]还发现:SiC在氧气中形成的SiO₂层的厚度随时间以抛物线规律增长,该氧化层能够为SiC提供有效的氧化防护;而SiC在1200~1400℃高温水蒸气下长时暴露后,SiO₂层的厚度稳定在10 μm左右。Opila等人^[12]还进一步研究了SiO₂相的蒸发过程,并建立了气态扩散模型来阐述这一过程。他们认为易挥发相的流量受边界层的扩散控制,当SiC基体为平板、水蒸气流为层流形式时,Si(OH)₄相的流量与气流速率、水蒸气的分压及环境压力相关:

$$J_{\text{Si(OH)}_4} \propto v^{1/2} \cdot (\text{PH}_2\text{O})_2 / (P_{\text{total}})^{1/2} \quad (3)$$

其中 J 为流量, v 是气流速率, P 为压力/分压,这个推论得到了相关实验的验证^[20]。

同样在SiBCN陶瓷基复合材料体系中,复合材料在水蒸气环境中的抗氧化性能同样低于在空气中的抗氧化性能^[21]。热端部件往往服役于燃气环境中,不仅燃气环境中的水蒸气及其它具备腐蚀性的物质会对热端部件产生热腐蚀,而且燃气还会以较高的速度冲刷热端部件表面,对热端部件的表面造成摩擦磨损及冲蚀,如果没有EBC系统的保护,硅基非氧化物陶瓷在这种极端环境中会很快失效。

2 环境障涂层系统的发展进展

EBC系统是保障硅基非氧化物陶瓷复合材料在航空发动机及地面燃气轮机中能长时服役的关键因素,其不仅能阻止SiO₂在高温水蒸气环境中蒸发,

还能保护基体不受其它形式的腐蚀,如沉淀诱发型腐蚀等^[22]。因此,EBC系统选料需要满足以下的一些基本条件^[23]:(1)涂层在高温水汽环境中应具有较好的稳定性;(2)涂层的热膨胀系数(CTE)与基体的CTE要接近以尽可能地减少两者之间的热不匹配性;(3)涂层在高温下要能够保持相稳定,因为相变往往意味着体积的改变,从而导致涂层的失效;(4)涂层在高温下需要与基体保持良好的化学相容性,避免发生高温反应;(5)较低的弹性模量,有利于提高涂层在应力作用下的柔度。

国外硅基非氧化物陶瓷复合材料的EBC系统的研究主要集中在SiC/SiC体系上,完整的EBC系统包含热障层、过渡层、表面层、中间层、EBC及结合层中的一层或多层。纵观国内外EBC系统的发展历史,根据EBC系统的特征大致可以分为四代^[24]:第一代,莫来石(Mullite,3Al₂O₃·2SiO₂)/氧化钇稳定氧化锆(YSZ)体系;第二代,钡锶铝硅酸盐体系(BSAS,1-xBaO-xSiO-Al₂O₃-2SiO₂,0≤x≤1)体系;第三代,稀土硅酸盐(Rare-Earth(RE)silicates)体系;第四代,热/环境障涂层(T/EBC)体系。这里将介绍这四代EBC系统的发展历史,并对近年来NASA研发的新型EBC系统进行介绍。

2.1 第一代-莫来石/YSZ体系

莫来石(Mullite,3Al₂O₃·2SiO₂)的CTE与硅基陶瓷相近,二者化学相容性良好,具有优异的抗腐蚀能力。Federer等人^[25]使用浸渍烧结法在SiC陶瓷表面制备了莫来石涂层。随后大气等离子喷涂技术(APS)也被引入用来制备莫来石环境障涂层,如图1(a)所示^[26-28]。不过,早期APS喷涂的莫来石环境障涂层在使用过程中会产生较多的裂纹,这是由于喷涂后的涂层中存在亚稳态莫来石,在高温下这些亚稳态的莫来石会逐渐转变成稳态莫来石,相变过程中的体积变化导致了裂纹的萌生^[27]。Lee等人^[23]使用改进的APS方法喷涂莫来石涂层,有效地控制了涂层中亚稳相的含量及涂层在使用过程中裂纹的出现,然而莫来石环境障涂层在长期使用过程中仍存在抗高温水汽氧化腐蚀能力不佳的问题。随后,YSZ被引入用来作为莫来石环境障涂层的表面层,从而形成了莫来石/YSZ环境障涂层,如图1(b)所示^[29]。Lee等人^[29]的进一步研究显示,YSZ的引入显著提高了EBC体系的抗水氧腐蚀性能。

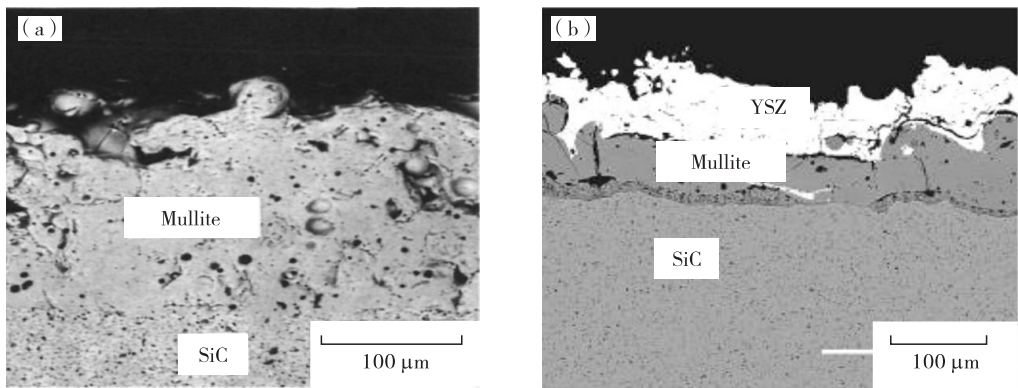


图 1 第一代 EBC 系统的典型结构
(a)莫来石环境障涂层;(b)莫来石/YSZ 环境障涂层(经水汽循环氧化)
Fig. 1 Typical structure of the first-generation EBC system
(a) mulite EBC; (b) mulite/YSZ EBCs(after water vapor cycle)

2.2 第二代-BSAS 体系

第一代的莫来石/YSZ 环境障涂层虽然显著提高了 SiC 材料在燃气环境中的使用寿命,但 YSZ 的 CTE 与莫来石不匹配性较大,因此莫来石/YSZ 体系热循环耐久性不足.由于 BSAS 的 CTE 与莫来石及 SiC 的 CTE 相近,且其抗水氧腐蚀性能比莫来石更好,因此被引入 EBC 系统中替代 YSZ 作为表面层.与此同时,引入 Si 作为 EBC 系统和基材的结合层以提升涂层与基体的结合力,构成了第二代 BSAS 体系的 EBC 系统^[28, 29],其典型结构如图 2 所示^[30].第二代 EBC 系统已得到良好的实际应用,作为最高温度为 1250 ℃ 的涡轮发动机内衬涂层累计超过 24000 h 使用而未发生失效^[28],涂层在高达 1300 ℃ 的温度下也通过了可用性^[31]及耐久性的验证^[31].

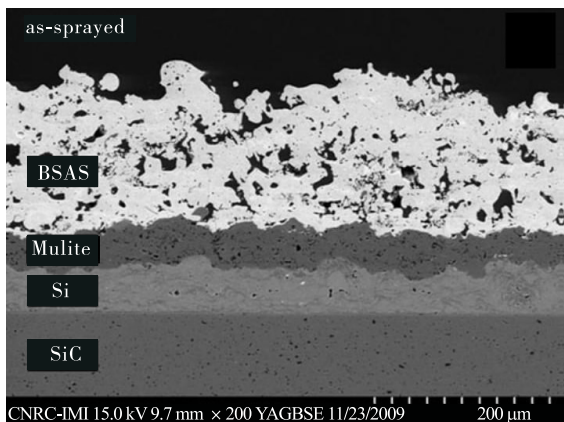


图 2 第二代 EBC 系统的典型结构

虽然 BSAS 与莫来石相比,其 SiO₂ 的活度更低,但总的来说 BSAS 的高温稳定性还是不足,BSAS 在高温下会因为蒸发而发生退化,表 1 为燃气总压为 0.6 MPa、燃气中水蒸气分压为 0.06 MPa 及燃气流速约为 24 m/s 的条件下,BSAS 在燃气环境中不同温度下暴露 1000 h 后的预计退化尺寸^[28].从表 1 可知,1400 ℃ 下 BSAS 在燃气环境中 1000 h 后的预计退化尺寸为 67 μm,已经超过了 EBC 系统中 BSAS 表面层的厚度.由于 BSAS 在高温下会与 SiO₂ 反应形成玻璃相,从而降低了 EBC 层的熔化温度^[28],导致第二代 EBC 系统的长时服役温度较低.

表 1 BSAS 燃气环境中 1000h 后的预计退化尺寸
Table 1 Projected recession of BSAS after 1000 h under gas environment

温度/℃	1300	1400	1500
预计退化尺寸/μm	28	67	268

2.3 第三代-稀土硅酸盐体系

为满足先进航空发动机的需求,NASA 的 UEET(Ultra Efficient Engine Technology)项目要求表面层长时使用温度需达到 1482 ℃ 以上,而 EBC 粘结层与基体结合处的温度应控制在 1316 ℃,以确保基体能够稳定工作数千小时^[32, 33].稀土硅酸盐由于具有优良的相稳定性、抗水氧腐蚀性能,以及与莫来石化学相容性良好并在燃气环境中具有较好的稳定性等特点^[33, 34],被引入 EBC 系统以替代燃气环境中长时服役温度较低的 BSAS 层,成为

Fig. 2 Typical structure of the second-generation EBC system

万方数据

了第三代 EBC 系统,如图 3 所示^[33]. Lee 等人^[33]研究发现, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Lu_2SiO_5 和 Yb_2SiO_5 等材料适合作为 EBC 系统的表面层. 虽然稀土硅酸盐解决了表面层长时服役温度低的问题,但仍然存在热循环过程中易出现裂纹的缺点,如图 3 所示的 Yb_2SiO_5 构成的表面层在 1380 °C 经 300 h 热循环后出现大量裂纹.

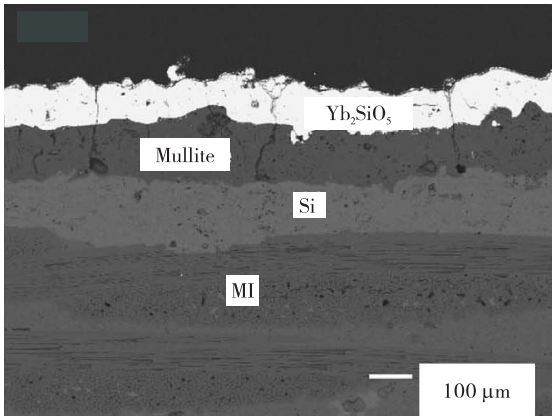


图 3 典型的第三代 EBC 系统截面图

Fig.3 Typical structure of the third-generation EBC system

2.4 第四代-T/EBC 体系

虽然第二代 EBC 系统已获得良好的验证和应用,但 BSAS 在高温下会发生退化,导致涂层长时服役温度较低. 对第二代 EBC 系统进行改良,除了第三代 EBC 系统所采用的更换表面层材料外,还有一条可行的途径是在增加 BSAS 层厚度的同时再加上一层低热导率的耐高温陶瓷层—热障涂层(TBC),构成第四代 T/EBC 体系^[35]. 不过为了匹配陶瓷层和 BSAS 层之间的 CTE,往往还需要引入过渡层, T/EBC 系统的设计原理图如图 4 所示^[35].

Spitsberg 等人^[35]指出在设计 T/EBC 系统的过程中应充分考虑各层之间的高温化学相容性、热匹配性、承温能力、涂层厚度,以及在最高温度下由温度梯度造成的复杂应力状态. 据此,GE 研发的 5 层 T/EBC 系统在 1675 °C 的表面温度(背面温度为 1106 °C)下经受了 50 次/h 的热循环测试而未发生脱落,如图 5 所示^[35].

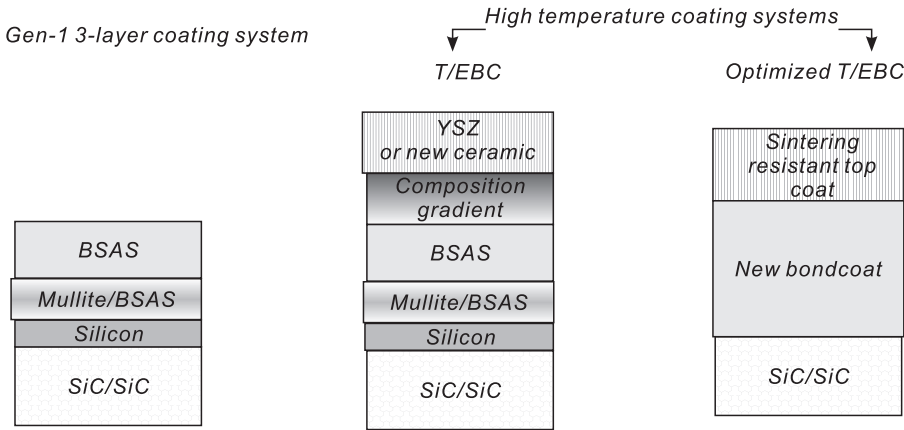


图 4 高温 T/EBC 系统设计原理图

Fig.4 Schematics of approach to designing high-temperature T/EBC system

3 NASA 新型 EBC 系统研究进展

NASA 自 20 世纪 80 年代就开始为硅基陶瓷开发 EBC 系统^[19],其研发的适用于 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的 EBC 系统的发展颇具典型性及参考价值,如表 2 所示^[15]. 目前,NASA 的 FAP(Fundamental Aeronautics Program)等项目研发的新型 EBC 系统逐渐使用稀土硅酸盐、稀土氧化物、合金掺杂物等替代 BSAS 及莫来石,以期望 EBC 系统与 SiO_2 具有良好化学相容性的同时,兼具更高的承温能力^[15].

为了满足下一代高性能发动机的需求,需要 EBC 系统结合层的承温能力达到 1482 °C,表面层承温能力达到 1650 °C,而且 EBC 系统的厚度要求为 127~250 μm ^[15]. 为此,NASA 尝试设计了承温能力为 1650 °C 的用于保护 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的新型 EBC 系统(经改良的 T/EBC 体系),其表面层为先进的 ZrO_2 及 HfO_2 基氧化物热障涂层,同时多层 EBC 成分为多组分的稀土硅酸盐及稀土铝酸盐,并且使用 HfO_2 等稀土氧化物进行掺杂,陶瓷复合材料作为结合层^[32, 36],其设计理念图如图 6(a)所示^[15],对应的 EBC 系统电镜照片如图 6(b)所

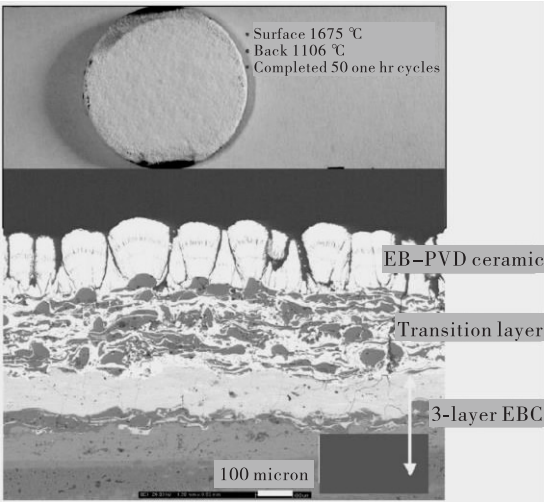


图 5 5 层 T/EBC 系统的涂层样品(上)及涂层横截面(下)

Fig.5 Coating sample view (top) and coating cross-section (bottom) of five-layer T/EBC system

示^[37]. 这种新型的 EBC 涂层整体热导率较低,并且在 1650 ℃的热梯度循环测试中表现出了 300 h 的循环耐久性及优异的水汽稳定性^[37]. 此外,为了提升陶瓷涡轮机翼的承温能力、高温性能及环境耐久性以及满足其它方面的应用,NASA 探究了 CMAS (主要成分为 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) 腐蚀 EBC 及 TBC 的机理,在高达 1500 ℃下对各类材料的耐 CMAS 腐蚀性能进行了研究,结果发现如下材料具有较好的耐 CMAS 腐蚀性能,可以作为 EBC 系统的结合层,如 HfO₂-Si, 稀土-Si, 7DySH, ZrO₂-9.5Y₂O₃-2.2Gd₂O₃-2.1Yb₂O₃ 及 30YSZ^[38, 39]等.

值得一提的是,EBC 系统除了具有优异的热循环耐久性、水汽稳定性外,还必须具备较好的抗冲击、耐蚀、抗蠕变、抗热疲劳等性能,以确保 EBC 系统在实际服役的过程中的长时完整性. 传统 EBC

表 2 NASA 研发的适用于 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的 EBC 技术的演变(EBC 系统的发展)

Table 2 Evolution of NASA EBC technology for SiC/SiC ceramic matrix composites (EBC system developments)

项目	EPM 项目 1995~ 2000 年	UEET 项目 2000~ 2004 年	UEET 项目 2000~2005 年	FAP SUP 项目 2005~2011 年	FAP SUP-ERA 项目 2007 ~至今	FAP SUP, AS, TTT 项目 200N~至今
发动机 部件	燃烧室	燃烧室/静叶片	燃烧室/静叶片	静叶片/旋转叶片	静叶片/旋转叶片/ 燃烧室	机翼组件
表面层	BSAS (APS)	RE ₂ Si ₂ O ₇ 或者 RE2SiO ₅ (APS)	(Hf, Yb, Gd, Y) ₂ O ₃ ZrO ₂ /HfO ₂ + RE 硅酸盐 ZrO ₂ /HfO ₂ + BSAS (APS 及 EB-PVD)	RE-HfO ₂ 铝硅酸盐 (APS 和/或 100% EB-PVD)	RE-HfO ₂ -X 先进涂层 RE-HfO ₂ -梯度硅 酸盐 (EB-PVD)	先进表面层
中间层	—	—	RE-HfO ₂ 铝硅酸盐 分层系统	纳米复合材料梯度 氧化物/硅酸盐	纳米复合材料梯度 氧化物/硅酸盐或 者不需要	未知
EBC	莫来石 + BSAS	BSAS + 莫来石	RE 硅酸盐或 RE-Hf 莫来石	RE 掺杂莫来石- HfO ₂ 或 RE 硅 酸盐	多组分 RE 硅酸盐 系统	多组分 RE 硅 酸盐/自生长
结合层	Si	Si	氧化物 + Si 结合层	HfO ₂ -Si-X, 掺杂的 莫来石/Si-SiC 纳 米棒	优化的 HfO ₂ -Si-X 结合层	RE-Si+X 系统
表面温度	1315 ℃	1315 ℃	1648 ℃/1315 ℃ (CMC)	1482 ℃/1315 ℃ (CMC)	1648 ℃	1482~1648 ℃
结合层 温度	限制为 1350 ℃	限制为 1350 ℃	限制为 1350~ 1482 ℃	1426 ℃已证实,进 一步目标为 1482 ℃	1482 ℃以上	1482 ℃以上
分类	第二代	第三代	第四代改良/新型 EBC 系统	新型 EBC 系统	新型 EBC 系统	新型 EBC 系统

注:X代表合金掺杂物

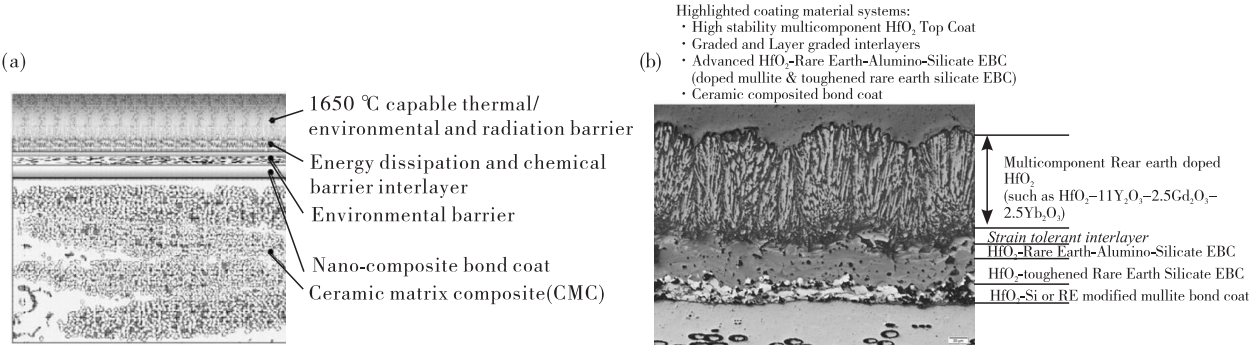


图 6 NASA 设计的一种承温能力为 1650 °C 的新型 EBC 系统

(a)新型 EBC 系统的设计理念图;(b)使用 APS-电子束物理气相沉积(EB-PVD)制备的新型 EBC 系统的电镜照片

Fig.6 NASA 1650 °C advanced EBC system

(a) the schematic concept; (b) an optical micrograph of a coating cross-sectional microstructure of air plasma sprayed (APS)-electron-beam physical vapor deposited (EB-PVD) hybrid advanced EBC system

系统的结合层往往是硅基的,而实际服役过程中硅基结合层形成的玻璃相的熔点低于 1410 °C,是制约 EBC 系统承温能力最主要的原因^[15, 28]. 对此, NASA 也对非硅基结合层进行探索,发现 Hf-Si(O),Zr-Si(O)、多组分稀土-Si(O)及复合材料^[40]等具备优异的氧化稳定性及热循环耐久性,适合作为新型 EBC 系统的结合层. 图 7 给出了一种 NASA 制备的多组分稀土硅化物结合层于 1500 °C 氧气环境中暴露 100 h 后的电镜照片^[41]. 从图 7 可见,氧化后的涂层仍然与 SiC/SiC 复合材料的基体结合紧密,氧化后的涂层大致可以分为三层,即表层为稀土硅酸盐、过渡层为复合材料、内层为富硅层^[41].

4 结束语

EBC 系统可以避免硅基非氧化物陶瓷复合材料应用于热端部件时过早失效. 从目前发展趋势来看,未来 EBC 系统将在承温能力和环境稳定性方面应有更进一步的提升,这取决于 EBC 系统材料和制备工艺的进步. 此外,高温结构部件的抗蠕变性能和抗疲劳性能也当有所提升,以满足更为复杂的涡轮发动机工作环境对其的需求.

参考文献:

[1] MENON M N, FANG H T, WU D C, et al. Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride; part I, experimental observations [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(5): 1217-1227.

[2] MENON M N, FANG H T, WU D C, et al. Creep and

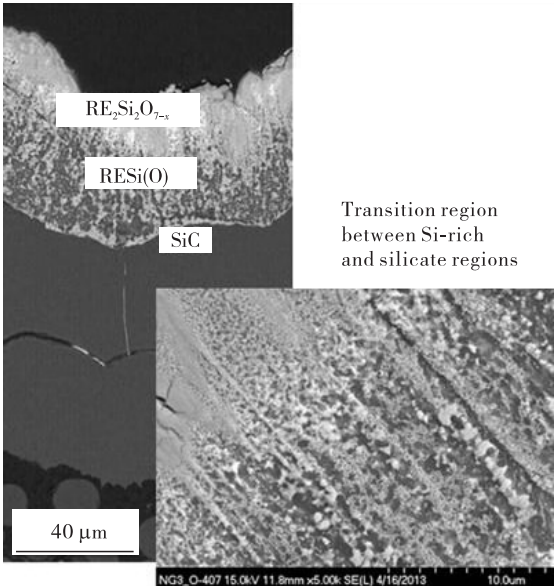


图 7 一种使用 PVD 在 SiC/SiC 陶瓷基复合材料表面沉积的多组分稀土硅化物结合层于 1500 °C 氧气环境中暴露 100 h 后的电镜照片

Fig. 7 A multicomponent doped RE-silicide bond coat system using PVD on SiC/SiC CMC after 100-h exposure at 1500 °C in O₂

stress rupture behavior of an advanced silicon nitride; part II, creep rate behavior [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(5): 1228-1234.

[3] MENON M N, FANG H T, WU D C, et al. Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride; part III, stress rupture and the nonkman-grant Relationship [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(5): 1235-1241.

[4] 黄光宏, 王宁, 何利民, et al. 环境障涂层研究进展

- [J]. 失效分析与预防, 2007, 2(1): 59-64.
- [5] GASDASKA C J. Tensile creep in an in situ reinforced silicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(9): 2408-2418.
- [6] KLEMM H, HERRMANN M, SCHUBERT C. High temperature oxidation and corrosion of silicon-based non-oxide ceramics [J]. Journal of engineering for gas turbines and power, 2000, 122(1): 13-18.
- [7] KLEMM H, SCHUBERT C. Silicon nitride/molybdenum disilicide composite with superior long-term oxidation resistance at 1500°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10): 2430-2432.
- [8] BANSAL N P. Handbook of ceramic composites [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2006.
- [9] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. Science, 1999, 285(5428): 699-703.
- [10] OPILA E J, HANN R E. Paralineer oxidation of CVD SiC in water vapor [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 197-205.
- [11] OPILA E J, FOX D S, JACOBSON N S. Mass spectrometric identification of Si-O-H (g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(4): 1009-1012.
- [12] OPILA E J, SMIALEK J L, ROBINSON R C, et al. SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamics and gaseous-diffusion model [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(7): 1826-1834.
- [13] LEE K N, JACOBSON N S, MILLER R A. Refractory oxide coatings on SiC ceramics [J]. MRS Bulletin, 1994, 19(10): 35-38.
- [14] LEE K N, MILLER R A. Durability of mullite/YSZ-coated SiC in 90% H₂O/O₂ [J]. NASA, 1998, 1 (19990027441): 1-10.
- [15] OHJI T, SINGH M. Engineered ceramics: current status and future prospects [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [16] KRIVEN W M. Developments in Strategic ceramic materials; a Collection of papers presented at the 39th international conference on advanced ceramics and composites [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [17] TONG M T, JONES S M, ARCARA P C, et al. A probabilistic assessment of NASA ultra-efficient engine technologies for a large subsonic transport; proceedings of the ASME turbo expo 2004: Power for land, sea, and air [C]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2004.
- [18] LEA A. The oxidation of silicon carbide refractory materials [J]. J Soc Glass Technol, 1949, 33(150): 27-50.
- [19] 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.
- [20] ROBINSON R C, SMIALEK J L. SiC recession caused by SiO₂ scale volatility under combustion conditions: I, experimental results and empirical model [J]. Journal of The American Ceramic Society, 1999, 82(7): 1817-1825.
- [21] TAN X, LIU W, CAO L, et al. Oxidation behavior of a 2D-SiCf/BN/SiBCN composite at 1350-1650°C in air [J]. Materials and Corrosion, 2018, 69 (9): 1227-1236.
- [22] JACOBSON N S, OPILA E J, LEE K N. Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5(4): 301-309.
- [23] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics; proceedings of the ASME 1999 international gas turbine and aeroengine congress and exhibition [C]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1999.
- [24] 黄璇璇, 郭双全, 姚改成, 等. 航空发动机 SiC/SiC 复合材料环境障碍涂层研究进展 [J]. 航空维修与工程, 2017(2): 28-31.
- [25] FEDERER J. Alumina base coatings for protection of SiC ceramics [J]. Journal of materials engineering, 1990, 12(2): 141-149.
- [26] VAN ROODE M, PRICE J R, STALA C. Ceramic oxide coatings for the corrosion protection of silicon carbide; proceedings of the ASME 1991 international gas turbine and aeroengine congress and exposition [C]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1991.
- [27] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 705-710.
- [28] 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, 2003, 86(8): 1299-1306.
- [29] LEE K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133: 1-7.
- [30] COJOCARU C, KRUGER S, MOREAU C, et al. Elastic modulus evolution and behavior of Si/Mullite/BSAS-based environmental barrier coatings exposed to high temperature in water vapor environment [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1-2): 92-99.
- [31] VAN ROODE M, PRICE J, KIMMEL J, et al. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2007, 129(1): 21-30.
- [32] ZHU D, BANSAL N P, MILLER R A. Thermal conductivity and stability of $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ evaluated for 1650 °C thermal/environmental barrier coating applications; proceedings of the proceedings of the 105th annual meeting and exposition of the american ceramic society [C]. Nashville: The American Ceramic Society, 2003.
- [33] 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.
- [34] JIANG F, CHENG L, WANG Y. Hot corrosion of RE_2SiO_5 with different cation substitution under calcium-magnesium-aluminosilicate attack [J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 9019-9023.
- [35] SPITSBERG I, STEIBEL J. Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 291-301.
- [36] ZHU D, MILLER R A. Hafnia-based materials developed for advanced thermal/environmental barrier coating applications [J]. NASA, 2004, 1(1): 1-10.
- [37] ZHU D, MILLER R A. Multi-functionally graded environmental barrier coatings for Si-based ceramic components [J]. Provisional Patent Application, 2005, 60(712): 605.
- [38] ZHU D. NASA's advanced environmental barrier coatings development for SiC/SiC Ceramic matrix composites: understanding CMAS degradations and resistance [J]. NASA, 2014, 1(1): 1-10.
- [39] COSTA G, ZHU D. High Temperature Degradation of advanced thermal and environmental barrier coatings (TEBCs) by $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) [J]. NASA, 2017, 1(1): 1-10.
- [40] ZHU D, HURST J B. Advanced high temperature and fatigue resistant environmental barrier coating bond coat systems for SiC/SiC ceramic matrix composites: US, 13/923, 450 [P/OL]. 2013.
- [41] ZHU D, HARDER B, HURST J B, et al. Development of advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC ceramic Matrix composites: Path toward 2700 F temperature capability and beyond [J]. NASA, 2017, 1(1): 1-10.

The process of environmental barrier coating system for silica-based non-oxide ceramic matrix composites

TAN Xi¹, CHEN Xiaoye², ZHANG Xiaofeng¹, LIU Wei³, CAO Lamei³

1. Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China; 2. Hunan South General Aviation Engine Co. Ltd., Zhuzhou 412002, China; 3. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095, China

Abstract: Due to their excellent high temperature mechanical properties and thermostability, advanced silica-based non-oxide ceramics and ceramic matrix composites were considered as candidate materials for hot end components of future advanced aerospace vehicle and land gas turbine. However, the poor resistance to water vapor oxidation of silica-based non-oxide structural materials was failed to fulfill the requirement of service, unless employing extra protection from environmental barrier coating (EBC) system. In this paper, failure mechanism of silica-based non-oxide ceramic under oxidation conditions with high-temperature water vapor, process of EBC system development and recent evolution of NASA novel EBC system were discussed.

Key words: environmental barrier coating; silica-based non-oxide; ceramic matrix composites; high temperature structural materials