

# Si/ 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS/ Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层 1300 °C 抗水蒸气性能研究

Study of Water Vapor Corrosion at 1300 °C of

Si/ 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS/ Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Environmental Barrier Coatings

贺世美<sup>1,2</sup>, 牟仁德<sup>1</sup>, 许振华<sup>1</sup>, 何利民<sup>1</sup>, 黄光宏<sup>1</sup>

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095;

2 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

HE Shi-mei<sup>1,2</sup>, MU Ren-de<sup>1</sup>, XU Zhen-hua<sup>1</sup>,

HE Li-min<sup>1</sup>, HUANG Guang-hong<sup>1</sup>

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central  
South University, Changsha 410083, China)

**摘要:** 采用电子束物理气相沉积和等离子喷涂工艺在 C<sub>t</sub>/SiC 基体上制备了 Si/ 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS/ Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层( Environmental Barrier Coatings, EBC), 研究了在 1300 °C、1.013 × 10<sup>5</sup> Pa、气体流速为 0.54 m/s 的水蒸气环境中 C<sub>t</sub>/SiC 基体和 EBC 涂层的抗水蒸气性能。结果表明: 涂覆 Si/ 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS/ Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> EBC 的 C<sub>t</sub>/SiC 试样, 在实验进行到 175h 时开始出现失重, 实验过程中生成的 Yb(OH)<sub>3</sub> 和 Si(OH)<sub>4</sub> 气体不断地挥发是造成 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层变薄并导致试样失重的主要原因; 同时, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS 中间层内 Ba, Sr, Al 元素的向外扩散、Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层中的 Yb 元素向内扩散, 以及 EBC 涂层内存在的残余应力是导致 EBC 发生失效的主要原因。

**关键词:** Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>; 环境障涂层; 水蒸气; 失效

中图分类号: T32 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)07-0034-05

**Abstract:** A Si bond coat had been deposited on a C<sub>t</sub>/SiC specimen by electron beam physical vapor deposition(EB-PVD), and then a mixed layer of mullite and BSAS and a Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> top coat were sprayed by plasma spraying(PS). The water vapor corrosion behavior was tested under the conditions of 0.54 m/s, 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa and 1300 °C. The results indicate that the loss of mass was observed after 175h exposure under experiment conditions. The formation and volatilization of Yb(OH)<sub>3</sub> and Si(OH)<sub>4</sub> can be accountable for mass loss of those specimens. The combination of outward diffusions of Ba, Sr and Al in middle coating and inward diffusions of Yb in Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coating, and residual stresses existed in EBC lead to the failure of EBC.

**Key words:** Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>; environmental barrier coating; water vapor corrosion; failure

碳纤维增强碳化硅复合材料( Carbon Fiber Reinforced Silicon Carbide Composites, C<sub>t</sub>/SiC) 具备低密度、高强度、高温稳定性及优异的抗氧化性能等特点, 是高推重比航空发动机、火箭发动机以及空天飞行器等高温热结构的理想材料<sup>[1]</sup>。

在高温空气环境下, C<sub>t</sub>/SiC 的表面会形成一层保护性的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 然而在发动机燃烧环境下, 由于大量水蒸气的存在, SiO<sub>2</sub> 会与水蒸气反应生成挥发性的 Si(OH)<sub>4</sub>, 导致 C<sub>t</sub>/SiC 的表面发生严重退化而失

效<sup>[2-5]</sup>。为了获得更长的使用寿命, 在 C<sub>t</sub>/SiC 材料上采用环境障涂层技术是一种有效的解决办法。EBC 是一种在发动机工作环境下使用的高温结构材料表面防护涂层, 该涂层能够在高温结构材料和发动机恶劣环境之间设立一道屏障, 阻止或减小发动机环境(主要是高温和水蒸气)对高温结构材料性能的影响。

经过近三十年的研究, EBC 体系已经发展了四代, 目前典型的第三代环境障涂层 Si/ 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>+ BSAS( (1-x)BaO-xSrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>, 0 ≤ x ≤ 1)/BSAS

的试车已经超过了 15000h<sup>[6]</sup>, 但该涂层体系存在的主要问题是在当使用温度超过 1300℃时, BSAS 与 Si 反应生成低熔点玻璃态的析出物导致 EBC 涂层发生失效。因此, 为了寻求更高的使用温度和更长的使用寿命, 目前对于 EBC 体系面层的研发方向主要集中在稀土硅酸盐( RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 或 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ) 即第四代环境障涂层上。稀土硅酸盐材料相对于第三代环境障涂层面层材料 BSAS 而言, 在温度超过 1400℃时, 具有更高的相结构稳定性, 同时, 其与 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层化学兼容性较好, 因此适宜作为更高温度下的环境障涂层面层材料<sup>[7]</sup>, 其主要作用是增强该涂层体系的抗高温和抗水蒸气性能, 但其目前存在的主要问题是容易在热循环过程中产生裂纹导致其使用寿命较低, 无法在高推重比航空发动机上获得应用。

本研究采用电子束物理气相沉积( Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) 技术在 C<sub>t</sub>/SiC 上制备 Si 黏结层, 利用等离子喷涂技术( Plasma Spraying, PS) 喷涂 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层和 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层, 在 1300℃下测试其抗水蒸气性能, 通过对涂层的微观组织和相结构分析, 研究涂层在高温水蒸气环境下可能的失效机理。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料及涂层的制备工艺

基体材料为 C<sub>t</sub>/SiC, 试样的尺寸为 30mm×10mm×1.5mm, 黏结层材料为单质 Si, 厚度约为 60μm, 采用 EB-PVD( EBPVD1100 型 EB-PVD 设备) 工艺制备, 其主要工艺参数为电压 9.5~11.0kV, 电流 0.55~0.68A, 工作真空度 2.1~20.0×10<sup>-3</sup>Pa, Si 靶材与工件的间距为 250mm, 工件转速为 8r/min, 沉积速率约为 10μm·h<sup>-1</sup>; 中间层材料为 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>( 莫来石) + BSAS, 其厚度均约为 70μm, 面层材料为 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, 其厚度均约为 110μm, 采用大气等离子喷涂工艺制备( 5500-2000 型大气等离子喷涂设备)。

### 1.2 实验方法

抗水蒸气实验设备的水蒸气发生器的尺寸为 φ320mm×480mm, 加热器功率为 6kW, 水沸腾后, 电压稳定在 135~145V 之间。实验所用的高温炉温度为 1300℃, 通过加热器不断地加热, 将水蒸气和空气的混合气体持续不断地带入高温炉并通过试样表面。实验共进行了 200h, 水的消耗量为 0.1423m<sup>3</sup>, 经过计算, 从水蒸气发生器出口流出的水蒸气流量为 1.189m<sup>3</sup>/h, 通过试样表面的水蒸气流速为 0.54m/s。

### 1.3 测试及表征

涂层的表面和断面微观组织观察和分析利用扫描电子显微镜 FEI-Quanta 600 进行; 用能谱分析仪 INCA-x-sight 6247 测试涂层的元素含量; 涂层的相结构利用 X 射线衍射仪 Bruker D8 Advance 进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层抗水蒸气性能

在温度为 1300℃、压力为 1.013×10<sup>5</sup>Pa、水蒸气流速为 0.54m/s 的条件下, C<sub>t</sub>/SiC 和 C<sub>t</sub>/SiC+EBC 涂层的重量变化曲线如图 1 所示。

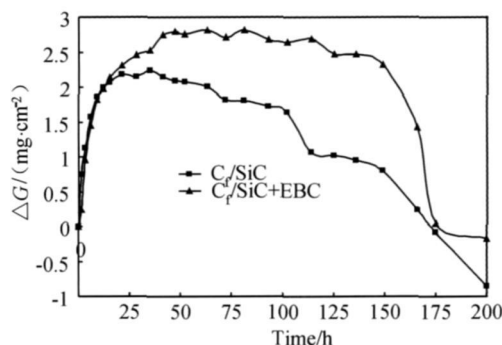


图 1 C<sub>t</sub>/SiC 和 C<sub>t</sub>/SiC+EBC 涂层在 1300℃、1.013×10<sup>5</sup>Pa、水蒸气流速 0.54m/s 的环境下质量变化曲线

Fig. 1 Mass change curves of C<sub>t</sub>/SiC and EBC under experimental conditions of 0.54m/s water vapor flowing and 1.013×10<sup>5</sup>Pa total pressure at 1300℃

从图 1 可知, C<sub>t</sub>/SiC 试样在实验进行到 35h 前, 基本处于稳定的增重状态, 35h 后增重幅度开始降低, 实验进行到 170h 时, 开始处于失重状态; 涂覆 EBC 涂层的 C<sub>t</sub>/SiC 试样在实验进行到 114h 之前一直处于稳定的增重状态, 114h 后增重幅度开始缓慢降低, 直至 175h 后才开始出现失重。因此, 图 1 的数据表明, Si/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层具备优异的抗水蒸气性能, 如果以试样的增重开始降低处计算, 则涂覆 EBC 涂层后 C<sub>t</sub>/SiC 的抗水蒸气能力提高了 2 倍以上。

图 2 和图 3 分别为 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层实验后的表面状态和断面组织结构。从图 2 可知, 沉积态的 EBC 表面已经发生了一定的烧结, 但不严重, 这主要是因为等离子喷涂过程中等离子体的火焰温度较高造成的; 经过 200h 的水蒸气实验后, 表面已经发生了严重烧结, 而且表面出现了大量裂纹, 裂纹最小宽度为 53μm, 最大裂纹宽度达到了 97μm, 此时涂层已经开始从基体上发生局部脱落。

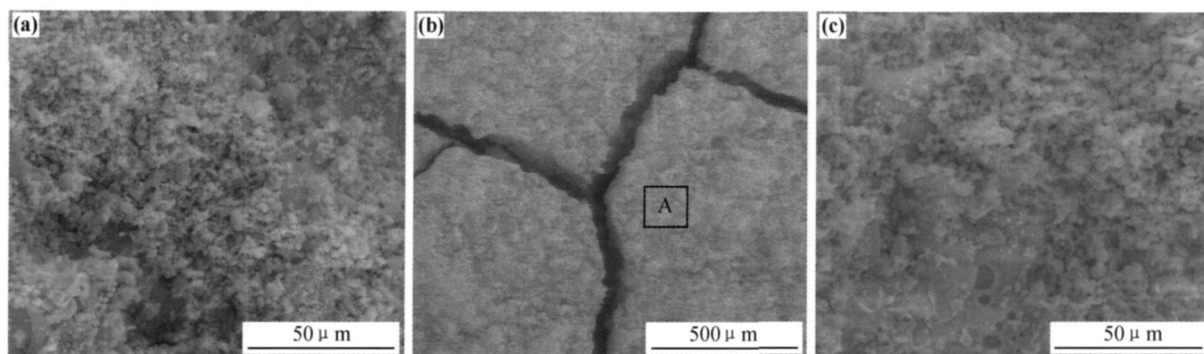


图 2 涂覆 EBC 涂层的  $C_t/SiC$  试样实验后的表面状态(a)沉积态;(b)水蒸气实验 200h 后;(c)是(b)中“A”区域的局部放大图

Fig. 2 Surface morphologies of the EBC on  $C_t/SiC$  substrate as-deposited(a);(b)and(c)exposed under the conditions of 0.54m/s water vapor flowing and  $1.013 \times 10^5$  Pa total pressure at  $1300^\circ C$  for 200h

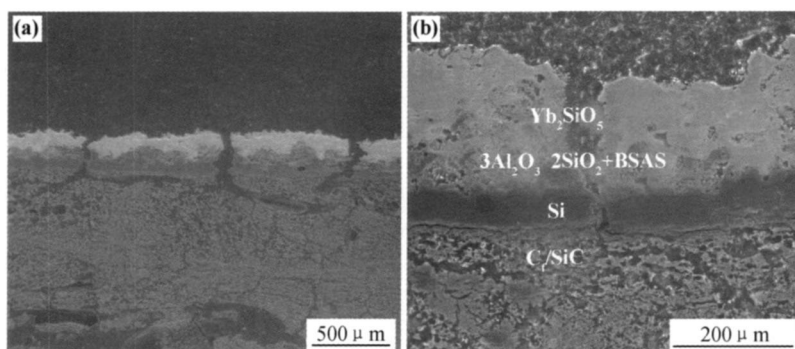


图 3 涂覆 EBC 涂层的  $C_t/SiC$  试样经 200h 水蒸气实验后的断面组织结构 (a) 基体内部的横向裂纹;(b)贯穿涂层的纵向裂纹

Fig. 3 Cross sections of the EBC on  $C_t/SiC$  substrate after 200h exposed to water vapor flowing at 0.54m/s at  $1300^\circ C$  and  $1.013 \times 10^5$  Pa total pressure (a)cracks in the substrate;(b)cracks through the coatings

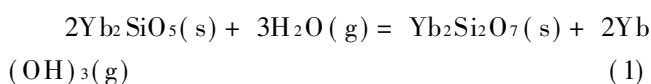
从图 3 可知, 经过 200h 的水蒸气实验后,  $Yb_2SiO_5$  面层的最外侧比较疏松, 同时, 涂层和基体内部都存在裂纹。裂纹在涂层内部的宽度约为  $80\mu m$ , 主要分布方向为纵向, 从  $Yb_2SiO_5$  面层穿过莫来石+BSAS 中间层和 Si 黏结层, 直至延伸到  $C_t/SiC$  基体内部; 裂纹在基体内部的宽度约为  $30\mu m$ , 分布方向为横向, 主要出现在靠近 Si 黏结层附近。

## 2.2 $Yb_2SiO_5$ 环境障涂层在水蒸气环境中的失效机理

### 2.2.1 $Yb_2Si_2O_7$ 的挥发造成 $Yb_2SiO_5$ 面层疏松和变薄

从图 4 可知, 通过对  $Yb_2SiO_5$  粉末、沉积态和经过 200h 水蒸气实验后的 XRD 进行分析后发现,  $Yb_2SiO_5$  粉末以及经过等离子喷涂后的  $Yb_2SiO_5$  涂层相结构并没有发生变化, 即主要是单斜相的  $Yb_2SiO_5$ , 但经过 200h 水蒸气实验后, 面层内不仅含有单斜相的  $Yb_2SiO_5$ , 而且也含有单斜相的  $Yb_2Si_2O_7$ 。

$Yb_2Si_2O_7$  的形成主要是由于在长期的高温和水蒸气环境下,  $Yb_2SiO_5$  与水蒸气发生了以下反应<sup>[8]</sup>:



同时, 式(1)中生成的  $Yb_2Si_2O_7$  又与水蒸气进一

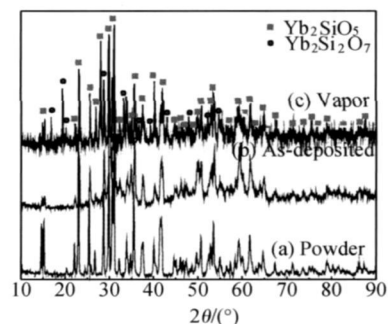
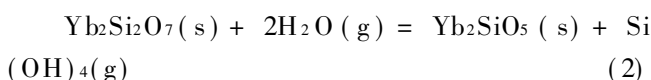


图 4  $Yb_2SiO_5$  面层实验前后的 XRD 谱图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of  $Yb_2SiO_5$  coatings before and after a 200h exposure

步发生了以下反应:



在式(1)和(2)的反应中, 生成了两种气体, 即  $Yb(OH)_3$  和  $Si(OH)_4$ , 这两种气体在水蒸气实验过程中不断地挥发并被经过试样表面的水蒸气带走, 从而导致最外侧的  $Yb_2SiO_5$  面层越来越疏松, 如图 3 所示。随着实验时间的延长, 面层也变得越来越薄, 这是造成

涂覆 EBC 涂层的 C<sub>f</sub>/SiC 试样在实验过程中失重的主要原因之一,另一个主要原因则是实验过程中涂层的局部剥落。造成涂覆 EBC 涂层的 C<sub>f</sub>/SiC 试样增重的主要原因是发生了氧化反应,这些氧化反应包括 SiC 与 H<sub>2</sub>O 反应生成 SiO<sub>2</sub>, 空气中的 O<sub>2</sub> 通过贯穿整个涂层的裂纹与黏结层中的 Si 反应生成 SiO<sub>2</sub>, 以及如式 (1) 所示的 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 与 H<sub>2</sub>O 反应生成了 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Yb(OH)<sub>3</sub>。

2.2.2 元素互扩散导致中间层和面层功能下降

从图 5 可知, Si/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

环境障涂层在 1300℃、压力为 1.013×10<sup>5</sup>Pa、水蒸气流速为 0.54m/s 的环境下在经过 200h 实验后, 原本仅存在于 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层中的 Ba, Sr, Al 元素也存在于 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层中, 这主要是由于 Ba, Sr, Al 元素在实验过程中不断地向 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层中扩散造成的, 即 Ba, Sr, Al 元素向外扩散, 而其中尤以 Al 元素的扩散最为严重。同时, Yb 元素也由面层扩散进入了 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层内, 即 Yb 元素向内扩散, 只是没有 Ba, Sr, Al 元素的扩散程度明显。

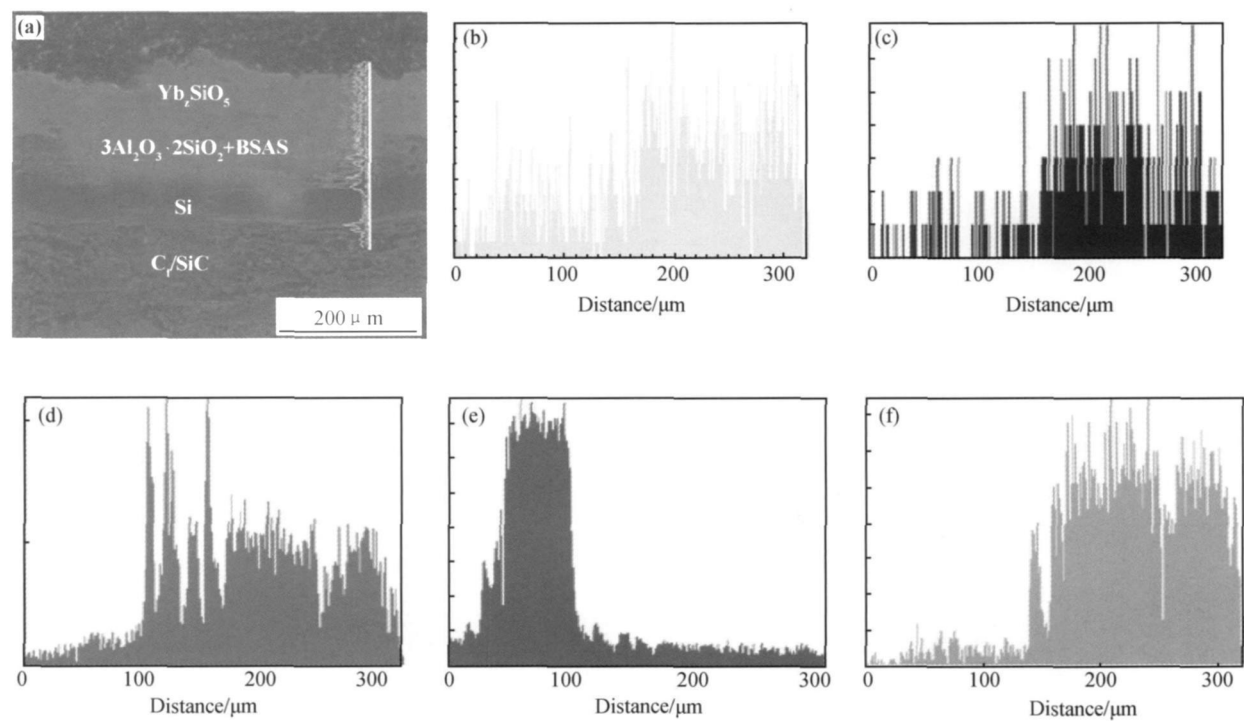


图 5 EBC 涂层水蒸气实验 200h 后元素线扫描结果 (a) SEM 图片; (b) Ba; (c) Sr; (d) Al; (e) Si; (f) Yb  
Fig. 5 EDS line scan results of EBC after an exposure of 200h (a) SEM image; (b) Ba; (c) Sr; (d) Al; (e) Si; (f) Yb

在 Si/3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 环境障涂层体系中, 由于 Si 与 C<sub>f</sub>/SiC 的热膨胀系数较接近, 因此 Si 涂层主要起黏结作用, 即增强基体与 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层和 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层之间的结合力。中间层中的 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 在 EBC 中常作为黏结层使用, 但在采用等离子喷涂时, 由于莫来石固化凝结过程中温降速率较大, 使得涂层中存在较多的亚稳态的莫来石, 这些亚稳态的莫来石在长时间的高温环境下要转化成自由能较低的稳态的莫来石, 两者的密度不同, 在转变过程中就会产生热应力, 从而造成裂纹的发生<sup>[9]</sup>; 而 BSAS 具有较低的热膨胀系数及弹性模量, 和莫来石匹配较好, 涂层在热循环过程中产生的热应力较小, 会抑制裂纹的产生, 因此, 目前的第三代 EBC 都将 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 和 BSAS 二者混合起来作为中间

层, 以便在 Si 黏结层和面层之间建立一个过渡区, 其主要作用是起黏结作用, 同时具备一定的抗水蒸气能力。Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 材料在温度超过 1400℃时, 具有更高的相结构稳定性, 与 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层化学兼容性也较好, 其主要作用是增强该涂层体系的抗高温和抗水蒸气性能。

因此, 如果中间层中的 Ba, Sr, Al 元素在实验过程中不断地向 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层中扩散, 导致中间层内这些元素的缺失, 就会破坏 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 和 BSAS 原有的相结构, 导致中间层失去其功能; 同样, Yb 元素的向内扩散也会破坏 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 原有的相结构, 从而降低其抗高温和抗水蒸气性能。所以, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>+BSAS 中间层内 Ba, Sr, Al 元素的向外扩散和 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 面层中的 Yb 元素向内扩散是导致涂层发生

失效的主要原因之一。

### 2.2.3 涂层内存在的残余应力造成 EBC 涂层内部出现裂纹

在式(1)发生反应过程中生成的  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  以及  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Si}$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , BSAS 的热膨胀系数与 SiC 均不相同<sup>[7]</sup>, BSAS ( $4 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 与 SiC ( $4.5 \sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的热膨胀系数比较相近, 而 Si ( $3.5 \sim 4.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  ( $3.5 \sim 4.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的热膨胀系数都小于 SiC, 莫来石 ( $5 \sim 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的热膨胀系数大于 SiC。因此, 在实验过程中, 热膨胀系数的不匹配导致在试样取出称重这一冷却过程中产生了一定的残余应力。当 EBC 涂层被加热到  $1300^\circ\text{C}$  时, 部分裂纹会自动愈合, 从而使残余应力得到局部释放; 然而, 涂层长期在  $1300^\circ\text{C}$  的水蒸气环境及冷却条件下, 内部的残余应力会不断加剧, 当应力积累到一定程度时导致 EBC 涂层内部萌生裂纹, 这些裂纹甚至进一步扩展至  $\text{Cr}/\text{SiC}$  基体, 从而导致涂层失效, 如图 2, 3 所示。

研究表明, 在 EBC 涂层的厚度远小于基体厚度的前提下, EBC 涂层受到的应力可以利用式(3)进行计算<sup>[10]</sup>:

$$\sigma_c = \frac{E_{\text{SiC}}}{1 - \nu_{\text{SiC}}} \frac{t_{\text{SiC}}^2}{6Rt_c} \quad (3)$$

式中,  $\sigma_c$  为 EBC 涂层受到的应力,  $E_{\text{SiC}}$  为  $\text{Cr}/\text{SiC}$  的弹性模量,  $\nu_{\text{SiC}}$  为  $\text{Cr}/\text{SiC}$  的泊松比,  $t_{\text{SiC}}$  为  $\text{Cr}/\text{SiC}$  的厚度,  $t_c$  为涂层的厚度,  $R$  为试样的弯曲半径。本研究中, EBC 涂层的总厚度为  $240\mu\text{m}$ , 基体的厚度为  $1500\mu\text{m}$ , 因此, 在确定  $\text{Cr}/\text{SiC}$  的弹性模量、泊松比的情况下, EBC 涂层的残余应力可以利用式(3)计算出来, 但由于 EBC 涂层的厚度约为基体的厚度  $1/6$ , 因此计算结果可能存在一定误差。

由图 6 可知, 涂覆 EBC 涂层的试样在  $1300^\circ\text{C}$ 、压力  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水蒸气流速  $0.54 \text{ m/s}$  的环境下经过 50h 实验后, 试样发生了一定程度的弯曲; 当实验达到 100h 时试样的弯曲程度更加严重。显然, 图 6 中试样 A 面受到的压力状态为压应力, B 面则为拉应力。同时, 根据  $\text{Cr}/\text{SiC}$  试样的尺寸和 EBC 涂层的厚度, 经过计算, 50h 实验后涂覆 EBC 涂层试样的弯曲半径为  $90.84 \text{ mm}$ , 经 100h 实验后涂覆 EBC 涂层试样的弯曲半径为  $57.58 \text{ mm}$ 。因此, 根据式(3), 经过 50h 实验后, EBC 涂层受到的应力增加了  $57.7\%$ 。

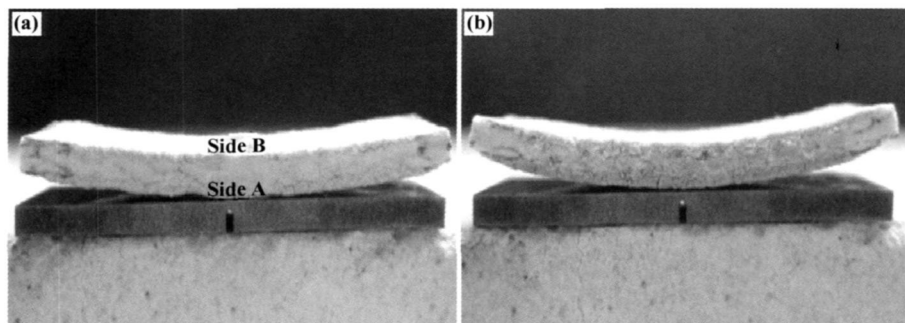


图 6 EBC 涂层实验后试样外观 (a) 50h; (b) 100h

Fig. 6 Macroscopic photographs of the EBC specimens after an exposure of 50h (a) and 200h (b)

如前所述, 由于 EBC 涂层材料的热膨胀系数不匹配, 涂层内部的残余应力随着实验时间的延长而不断加剧, 同时, 涂层受到的应力也不断增加, 二者的交互作用, 使涂层内部出现的裂纹越来越多, 裂纹宽度也不断增大, 这些裂纹甚至进一步扩展至  $\text{Cr}/\text{SiC}$  基体。水蒸气沿着这些裂纹穿过莫来石 + BSAS 中间层和 Si 黏结层, 内扩散到  $\text{Cr}/\text{SiC}$  基体表面, 从而造成 Si 黏结层和基体的加速氧化腐蚀而导致涂层失效。

### 3 结论

(1) 涂覆  $\text{Si}/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BSAS}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  环境障涂层的  $\text{Cr}/\text{SiC}$  试样在  $1300^\circ\text{C}$ 、压力  $1.013 \times$

$10^5 \text{ Pa}$ 、水蒸气流速  $0.54 \text{ m/s}$  的环境下, 当实验进行到 175h 时试样开始失重。

(2) 水蒸气实验过程中生成了单斜相的  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  进一步与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成的  $\text{Yb}(\text{OH})_3$  和  $\text{Si}(\text{OH})_4$  气体不断地挥发是造成  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  面层疏松和变薄并导致试样失重的主要原因。

(3) 在实验过程中  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{BSAS}$  中间层内 Ba, Sr, Al 元素的向外扩散造成中间层失去其功能,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  面层中的 Yb 元素向内扩散破坏其原有的相结构是导致涂层发生失效的原因之一。

(4) EBC 涂层内存在的残余应力随着实验时间的延长而增加, 当应力水平达到一定程度时将导致涂层

(下转第 43 页)

### 3 结论

(1) 电刷镀/激光熔覆复合处理显著降低了铸铁激光熔覆裂纹敏感性,为铸铁零件的再制造提供了一条可行的技术途径。

(2) 电刷镀/激光熔覆复合涂层组织致密、无裂纹、气孔等冶金缺陷,涂层主要由 Fe 和 Ni<sub>3</sub>Si 两相组成,涂层的显微硬度为 422~426HV<sub>0.3</sub>;复合处理显著改善了铸铁在干摩擦条件下的耐磨性能。

#### 参考文献

[1] CUI Chen-yun, GUO Zu-xing, WANG Hong-ying, et al. In situ TiC particles reinforced grey cast iron composite fabricated by laser cladding of Ni-Ti-C system[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 183(2-3): 380-385.

[2] 吕耀辉, 徐滨士, 向永华, 等. 灰口铸铁镍基等离子熔覆组织和性能[J]. 中国表面工程, 2009, 22(1): 46-55.

[3] TONG Xin, ZHOU Hong, REN Lu-qian, et al. Thermal fatigue characteristics of gray cast iron with non-smooth surface treated by laser alloying of Cr powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2527-2534.

[4] 李达, 杨庆祥, 崔占全, 等. 高耐磨药芯焊丝堆焊组织及基体选择[J]. 焊接学报, 2009, 12(30): 69-72.

[5] PANAYOTOVA M. Deposition of Fe-C alloy on structural steel and cast iron for repair of worn machine parts[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124(2-3): 266-267.

[6] 郭绍义, 李兴俊, 杨秋合, 等. 激光熔覆 WC-Ni/TiC 涂层的组织

和摩擦磨损性能研究[J]. 材料工程, 2008, (6): 72-75.

[7] 栾景飞, 严密. TiG-Fe<sub>3</sub>C 对铸铁激光熔敷层耐磨性的影响[J]. 摩擦学报, 2002, 22(5): 339-342.

[8] NAVAS C, CONDE A, FERNANDEZ B J, et al. Laser coatings to improve wear resistance of mould steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194(1): 136-142.

[9] DONG S Y, XU B S, WANG Z J, et al. Laser remanufacturing technology and its applications[C] // Lasers in Material Processing and Manufacturing III. Beijing: Proc of SPIE, 2007: 68251N. 1-6.

[10] ZHONG M L, LIU W J, NING G Q, et al. Laser direct manufacturing of tungsten nickel collimation component[J]. Materials Processing Technology, 2001, 147(2): 167-173.

[11] SHEPELEVA L, MEDRES B, KAPLAN W D, et al. Laser cladding of turbine blades[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1-3): 45-48.

[12] 谢长生, 王爱华, 黄开会, 等. 铸铁表面激光熔覆裂纹的形成原因[J]. 钢铁, 1994, 29(8): 48-53.

[13] 栾景飞, 罗伟, 严密, 等. 铸铁表面抗裂耐磨激光熔覆材料的研制[J]. 中国激光, 2002, 29(7): 652-656.

基金项目: 国家自然科学基金项目(50975284); 国家科技支撑项目(2006BAF02A19)

收稿日期: 2010-11-18; 修订日期: 2011-04-26

作者简介: 董世运(1973—), 男, 研究员, 博士, 主要从事激光加工、装备再制造方面的研究, 联系地址: 北京丰台杜家坎 21 号再制造重点实验室(100072), E-mail: syd422@sohu.com

(上接第 38 页)

内部出现裂纹,水蒸气沿着裂纹穿过莫来石+BSAS 中间层和 Si 黏结层,内扩散到 Cr/SiC 基体,从而造成 Si 黏结层和基体的加速氧化腐蚀而失效。

#### 参考文献

[1] 周长城, 张长瑞, 胡海峰, 等. Cr/SiC 复合材料制备工艺研究[J]. 材料导报, 2007, 21(2): 148-150.

[2] MENON M N, FANG H T, WU D C, et al. Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(5): 1217-1241.

[3] GASDASKA C J. Tensile creep in an in situ reinforced silicon nitride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(9): 2408-2418.

[4] RENDTEL A, HÜBNER H, HERRMANN M, et al. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nanocomposite materials: II. Hot strength, creep, and oxidation resistance[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(5): 1109-1120.

[5] 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.

[6] BHATIA T, EATON H, SUN E, et al. Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC composites[A]. Proceeding of GT2005[C]. Nevada: Reno-Tahoe, 2005. 1-6.

[7] LEE K N, DENNIS S, NAROTTAM P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.

[8] SHUNKICHI U, TATSUKI O, HUA L. Recession behavior of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase under high speed steam jet at high temperatures[J]. Corrosion Science, 2008, 50(1): 178-182.

[9] LEE K N, MILLER R A, SON J. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon-carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 705-710.

[10] LEE K N, ELDRIDGE J, ROBINSON R C. Residual stress and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(12): 3483-3488.

收稿日期: 2011-01-09; 修订日期: 2011-05-08

作者简介: 贺世美(1977—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事热障涂层、环境障涂层等高温防护涂层的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: heshimei2001@163.com