

## Lu-Si-O 体系在高温水蒸气环境中的腐蚀行为

洪智亮, 成来飞, 鲁琳静, 张立同, 王一光

(西北工业大学 超高温复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制得三种镧硅酸盐体系粉体材料. 以氧化物的摩尔比来表示此三种粉体, 分别为:  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$ . 在  $1400^\circ\text{C}$ 、50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  静态常压气氛下, 研究了它们的耐水蒸气腐蚀性能. 以单位面积重量变化率表征材料的耐水蒸气腐蚀性能, 结合 X 射线衍射 (XRD)、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和扫描电镜能谱分析 (SEM-EDS) 等分析手段, 揭示了镧硅酸盐体系在高温水蒸气环境中的腐蚀机制和反应机理. 结果表明: 三种原始粉体主要物相依次为:  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 + \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$ . 在水蒸气作用下,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  相与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成新相  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 而  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相并未受到水蒸气的作用而发生任何反应, 表现出优异的化学稳定性.

**关键词:**  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ;  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; 环境障碍涂层; 水蒸气腐蚀

中图分类号: TB323

文献标识码: A

## Corrosion Behavior of Lu-Si-O System in Water Vapor

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

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

**Abstract:** Three kinds of lutetium silicates powders were prepared by sol-gel method, marked by  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$ , respectively. Their corrosion behavior in water vapor was investigated in 50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  steam environment with a total pressure of  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  at  $1400^\circ\text{C}$ . The specific weight change as a function of corrosion time was recorded. The phase evolution of lutetium silicate at different corrosion stages was observed by X-ray diffraction. The bonds of samples after corroded for different times were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The composition of corroded samples was analyzed by EDS. The results show that the main crystal phases of the as-prepared samples are  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 + \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$  and  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$ , respectively.  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , instead of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to form garnet phase ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) in the water vapor environment. This indicates that  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  exhibits more excellent chemical stability than  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ .

**Key words:**  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ;  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; environmental barrier coating (EBC); water vapor corrosion

利用环境障碍涂层 (Environmental Barrier Coatings, EBCs) 减少 C/SiC 复合材料在航空发动机服役环境介质 (如水蒸气、熔盐等) 中腐蚀<sup>[1-5]</sup>, 已经成为航空发动机材料研究的热点之一. 迄今为止已经发展了多种类型的 EBC 材料, 如 mullite/YSZ ( $\text{ZrO}_2$ -8wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), mullite/BSAS ( $(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) 和稀土硅酸盐等<sup>[5-10]</sup>. 其中, BSAS 已成功投入应用. 而与 BSAS 体系相比, 稀土硅酸盐材料不

仅具有低的热膨胀系数、良好的相稳定性以及优良的耐水腐蚀能力, 并具有耐高温和更好的化学稳定性, 故成为取代 BSAS 的热点材料<sup>[8]</sup>. 基于此, 含多种稀土元素的硅酸盐体系的水腐蚀行为得到了较为广泛的研究, 如 Sc, Lu, Yb, Y 和 Er 等<sup>[9-14]</sup>. 其中, Sc、Lu 两种元素硅酸盐体系的耐水腐蚀性能尤为突出. 与 Sc 原料相比, Lu 原料 (如硝酸镧等), 价格更为低廉, 所以镧硅酸盐是 EBC 热门候选材料.

收稿日期: 2009-06-22, 收到修改稿日期: 2009-09-02

作者简介: 洪智亮 (1984-), 男, 博士研究生. E-mail: phdzhilong@gmail.com

通讯联系人: 王一光, 副教授. E-mail: wangyiguang@nwpu.edu.cn

然而,含同一稀土元素的硅酸盐体系一般存在多种化学组成和相结构,导致它们表现出不同的水腐蚀行为<sup>[9,12-14]</sup>。此外,实验条件的局限性也导致机理研究存在着诸多问题<sup>[9,12-14]</sup>。镨硅酸盐材料体系存在两种硅酸盐,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ 。而其水腐蚀行为又受到了  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  炉管受到水的侵蚀而形成)气氛的影响<sup>[9,15]</sup>,使得其耐水腐蚀性能不能单纯地以单位面积重量变化率作为表征参数,致使其水腐蚀机理研究更加困难。因此,在镨硅酸盐水腐蚀机理较为模糊的情况下,很难比较两相在耐水腐蚀方面的优劣性。

为此,本工作采用溶胶-凝胶法制得了三种镨硅酸盐粉体,通过记录其单位面积重量变化曲线,结合其不同腐蚀时间所得试样的 XRD、FTIR 分析以及 EDS 分析,对其在  $1400^\circ\text{C}$ 、50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  静态常压气氛下的水腐蚀行为进行了研究,揭示镨硅酸盐的水腐蚀机理,比较了  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  两相的耐水腐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 粉体制备

采用溶胶-凝胶法制备三种硅酸镨材料。原料有:  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (上海帝阳化工有限公司, 99.99%), 正硅酸乙酯 TEOS (天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯), 无水乙醇 (西安三浦精细化工厂, 分析纯), 蒸馏水。原料配比(摩尔比)按如下三种硅酸镨材料体系设计:  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ )、 $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) 和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$  ( $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$ ), 其中, 括号内为目标材料体系。依此确定  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 TEOS 的物质, 而 TEOS、蒸馏水和无水乙醇的配比固定为:  $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1:4:4$ 。

配制硅酸镨溶胶工艺流程如下:将 TEOS 溶于蒸馏水中, 搅拌使其充分互溶, 得到混合液; 向混合液中加入设定量的  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 使其充分溶解; 再添加一定量的蒸馏水, 并在室温强烈搅拌, 直至形成透明凝胶; 将凝胶依次置于烘箱  $60^\circ\text{C}/24\text{h}$ ,  $120^\circ\text{C}/12\text{h}$ , 得到干凝胶, 然后  $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$  热处理得硅酸镨粉。利用湿磨法球磨 6h 后冷冻干燥, 最终得到硅酸镨粉体。经 BET 法 (Brunauer Emmett Teller Procedure) 测试 (ASAP 2020M 物理吸附仪器, 美国麦克公司), 得到三种硅酸镨粉体的单位面积分别为  $0.0215$ 、 $0.0146$  和  $0.0204\text{m}^2/\text{g}$ 。

### 1.2 水腐蚀性能测试及其表征

水腐蚀性能测试在自制的水腐蚀测试系统中进

行。系统模拟环境为:  $1400^\circ\text{C}$ 、50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  气氛、混合气体流速达  $8.5 \times 10^{-4}\text{m/s}$  (可视为静态环境)。文献[10]介绍了对水蒸气的引入和水分压的控制方法。

实验采用恒温间歇称重法。为使试样完全暴露在环境介质(水蒸气)中并与其充分接触, 采用粉体试样。取样称重时, 将取出的试样置于密闭的干燥皿中冷却后再称量, 目的是排除粉体对室内环境中水的吸附。称重采用高精度电子天平 (METTLER TOLEDO AG135,  $0.01\text{mg}$ )。每种粉体试样均分 4 只圆柱形刚玉坩埚装取, 将其移入方刚玉坩埚内, 一起置于水腐蚀测试系统, 即相当于每种粉体每个温度点称取四组样品。粉体试样排布方式见图 1。

采用 XRD 衍射分析仪 (Rigaku D/max-2400) 对不同腐蚀时间的三种粉体试样进行物相分析, 得到其物相演变规律 (半定量分析); 采用 KBr 压片法, 利用 FTIR 分析 (FTIR, 60SXR FTIR0, USA) 获得粉体试样不同腐蚀程度的价键状态或官能团的变化; 通过 SEM 及其 EDS 能谱分析 (SEM, JEOL-6700F, Tokyo, Japan), 获取腐蚀后粉末试样的元素信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重量变化曲线

图 2 为  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$  三种镨硅酸盐体系, 在  $1400^\circ\text{C}$ 、50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  水氧耦合环境下的重量变化曲线。结果显示,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  试样随腐蚀时间延长, 单位面积重量变化呈持续缓慢上升趋势。而试样  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$  在试验初期失重明显, 实验中后

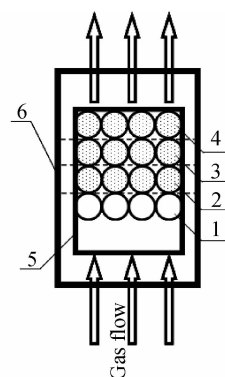


图 1 三种粉体试样和坩埚在水腐蚀性能测试系统的放置示意图

Fig. 1 Layout diagram of three kinds of powder samples and crucibles in the testing system for water-vapor corrosion behavior

1. Empty cylindrical corundum crucible (inside diameter:  $\phi 6\text{mm}$ , height:  $4\text{mm}$ ); 2.  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  powder; 3.  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  powder; 4.  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2.26\text{SiO}_2$  powder; 5. Rectangle corundum crucible ( $100\text{mm} \times 32\text{mm} \times 20\text{mm}$ ); 6.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  furnace tube

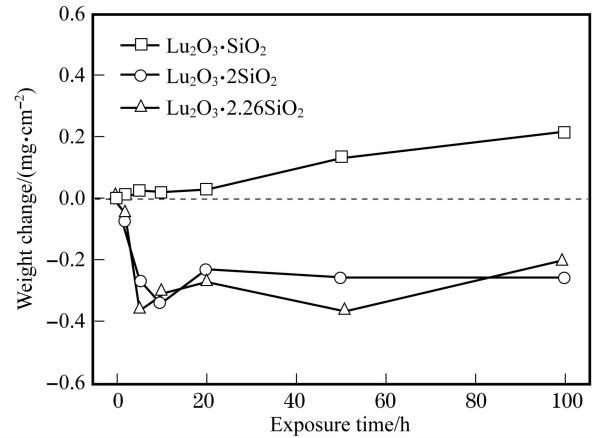


图2 三组镧硅酸盐在 1400℃, 50% H<sub>2</sub>O-50% O<sub>2</sub> 水氧环境条件下腐蚀后的重量变化曲线  
Fig.2 Weight change curves of three groups of lutetium silicate samples exposed to 50% H<sub>2</sub>O-50% O<sub>2</sub> water vapor at 1400℃

期试样重量变化平缓, 趋于恒重.

初步分析认为: Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 试样的持续增重, 可能是由于 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 在水环境下蒸气发生化学反应形成凝聚态物质而造成的. 试样 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.26SiO<sub>2</sub> 重量变化分为明显失重和重量变化趋于平缓两个阶段. 失重的原因可能是 SiO<sub>2</sub> 受到水蒸气的腐蚀作用生成气态物质(如反应(SiO<sub>2</sub>(s) + 2H<sub>2</sub>O(g) = Si(OH)<sub>4</sub>(g))挥发掉; 重量变化趋于平缓则说明这两种材料体系在经历初期的水腐蚀作用

后, 不稳定性物质消耗殆尽, 剩余成分化学性质则趋于稳定.

2.2 XRD 分析

图 3 为 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.26SiO<sub>2</sub> 三种材料体系粉末试样分别经水蒸气腐蚀 0、5、50 和 100h 后的 XRD 图谱. 表 1 为物相组成及相对含量. 结果表明, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 原始试样, 主相为 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 和 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 两相. 经水蒸气腐蚀作用 100h 后, 其主相成分未变, 但其相对含量发生了变化: Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 含量逐步减少, Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 则逐渐增加. 而经水蒸气腐蚀 50h 后, 出现了新相 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的衍射峰. 表 1 也显示随着时间的延长, Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 相的相对含量逐渐增多. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.26SiO<sub>2</sub> 原始试样, 其主相均为 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 且都含极少量的 SiO<sub>2</sub> 相. 随着腐蚀的进行, SiO<sub>2</sub> 相相对含量逐渐减少直至消失, 而 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相则逐步增多(图 3 亦证实).

基于上述结果, 分析如下: SiO<sub>2</sub> 相对含量的减少直至消失, 也意味着 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.26SiO<sub>2</sub> 中的 SiO<sub>2</sub> 受到水蒸气的腐蚀作用发生反应而逐步消耗殆尽. 与此同时, 除了其中 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相对含量小幅增加外, XRD 并未检测到其相成分发生任何变化. 这说明 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相未受到水蒸气的腐蚀, 且在本实验条件下也未与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 炉管或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中的 Al 发生化学反应生成新的物质. 这与其重量变化曲线

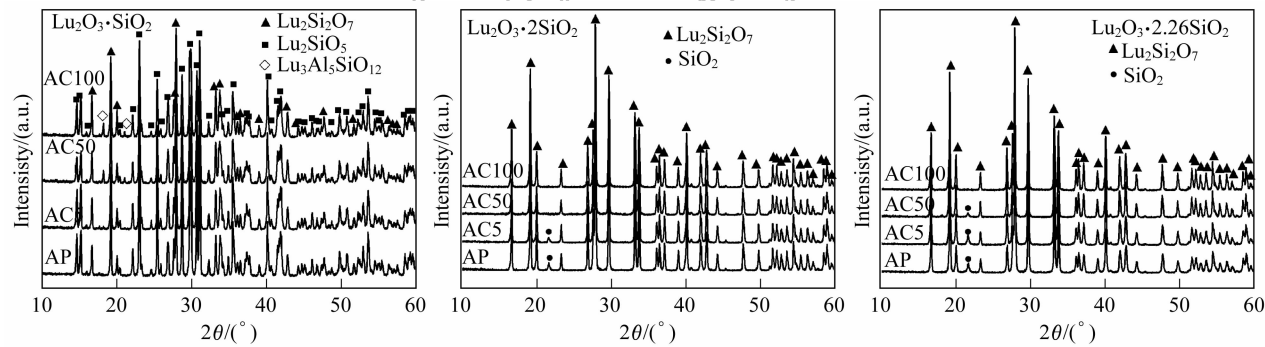


图3 三种镧硅酸盐试样腐蚀 0、5、50 和 100h 后的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> after corrosion in 50% H<sub>2</sub>O-50% O<sub>2</sub> steam environment at 1400℃ for 0, 5, 50 and 100h

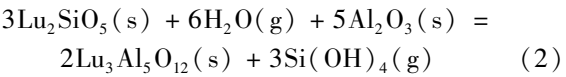
“AP”-as-prepared samples; “AC5”-as-corroded samples for 5h; “AC50”-as-corroded for 50h; “AC100”-as-corroded for 100h

表 1 三种镧硅酸盐试样腐蚀 0、5、50 和 100h 后物相组成及其相对含量 (wt%)

Table 1 Relative content of main crystalline phase in lutetium silicates samples corroded in 50% H<sub>2</sub>O-50% O<sub>2</sub> steam environment at 1400℃ for 0, 5, 50 and 100 h (wt%)

	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2.26SiO <sub>2</sub>		Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>		
	Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SiO <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SiO <sub>2</sub>	Lu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
AP	94.3	5.7	91.36	8.64	36.94	63.06	0
AC5	95.8	4.2	91.19	8.81	37.70	62.30	0
AC50	100	0	95.87	4.13	41.28	50.87	7.84
AC100	100	0	100	0	40.81	49.05	10.14

基本相符. 因此, 结合图 3 中  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  试样分析结果, 可以断定, 新相  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  并不是由  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在水的作用下与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应而生成的, 而只与  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  的腐蚀相关, 并可能发生如下反应:



这也解释了相应的单位重量变化曲线表现为增重的原因.

2.3 FTIR 及能谱分析

对经水蒸气腐蚀不同时间的粉体试样  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  进行 FTIR 分析, 结果见图 4. 腐蚀 50h 后的  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  粉末试样红外谱带所对应波数如下: 1111.29、917.63、854.10、566.10、501.09 和 474.78 $\text{cm}^{-1}$ . 据文献报道<sup>[16]</sup>, 纯  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相的红外谱带有: 1114、914、852、564、500 和 474 $\text{cm}^{-1}$ , 其中, 1114 $\text{cm}^{-1}$  谱带对应着 Si—O—Si 键中的 Si 原子与 O 原子的非对称伸缩振动. 而在 Si—O—Si 二硅酸盐网络结构单元中, 两个 Lu 原子与其中的 O 原子形成与 Si—O—Si 键近似平行的配位键, 此伸缩振动频率为 914 $\text{cm}^{-1}$ . 853 $\text{cm}^{-1}$  谱带的形成则归功于多重 Si—O 键的伸缩振动, 其中包括二硅酸

盐结构中所有 O 原子和 Si 原子. Lu—O 键的伸缩振动频率范围为 600~500 $\text{cm}^{-1}$ , 而 Si—O 键弯曲振动范围是 500~400 $\text{cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>. 上述特征谱带与本文中  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  AC50 试样所有谱带基本一致. 因此, 可确定  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  AC50 试样只含  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相, 这与 XRD 分析结果相一致. 此外,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  原始粉末 FTIR 图谱与腐蚀 50h 的试样相比, 主要谱带并无明显差异, 其区别在于原始图谱中 1100 $\text{cm}^{-1}$  谱带显得较为尖锐, 且偏离 1114 $\text{cm}^{-1}$ . 这是因为  $\text{SiO}_2$  在 1109 $\text{cm}^{-1}$  处有很强的谱带<sup>[16]</sup>, 与  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  对应的 1114 $\text{cm}^{-1}$  谱带重叠, 并将其覆盖.  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  AC50 试样 1100 $\text{cm}^{-1}$  谱带减弱则是 1109 $\text{cm}^{-1}$  谱带消失造成的. 因此, 亦可证明  $\text{SiO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应而损耗殆尽.

在水蒸气腐蚀 50h 后,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  试样中出现新相  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . 因此, 从  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  试样 FTIR 图谱中去除已知的  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的特征谱带, 即可得到  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  红外谱带, 对应波数为: 927.31、600.32、533.18、449.36 和 421.61 $\text{cm}^{-1}$ . 随着腐蚀时间的延长,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  谱带明显宽化, 尤以 927.31、600.32、533.18 $\text{cm}^{-1}$  最为明显. 这也表明  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  发生了变化, 而且其含量降低了. 换言之, 在水蒸气的作用下  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  发生了化学反应. 另外通过比较  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  AC5 和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  AC50 的红外图谱, 发现  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  AC50 红外光谱在 700~800 $\text{cm}^{-1}$  处

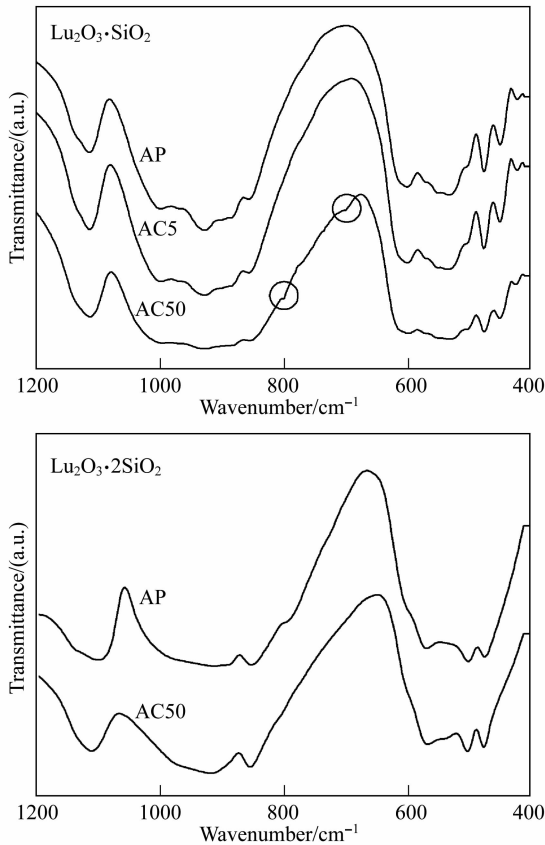


图 4 试样  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  和  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  水蒸气腐蚀前后 FTIR 分析

Fig. 4 FTIR analyses of  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  before and after corrosion in 50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  steam environment at 1400 $^{\circ}\text{C}$

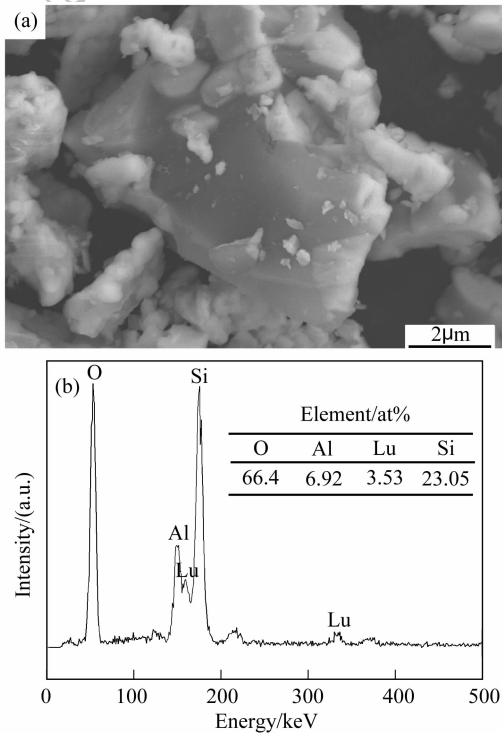


图 5 试样  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  腐蚀 100h 后的 SEM 照片和 EDS 分析结果

Fig. 5 SEM image and EDS analysis of  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  after corrosion in 50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  steam environment at 1400 $^{\circ}\text{C}$  for 100h

出现了两处微弱的“平台”. 这与  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  相中的  $[\text{AlO}_4]$  四面体结构或  $[\text{AlO}_6]$  八面体结构所对应的 802 和  $701\text{cm}^{-1}$  谱带相一致<sup>[18]</sup>, 证实了新相  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的生成, 验证了反应(2)的存在.

最后, 对  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  AC100 试样进行 SEM 能谱分析, 结果见图 5, 从 SEM 照片可以看出粉末中存在少许颗粒, 其原子百分比符合  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  化学计量比, 这进一步证明了有  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  存在.

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法合成了三种硅酸镨粉体, 在  $1400^\circ\text{C}$ 、50%  $\text{H}_2\text{O}$ -50%  $\text{O}_2$  常压气氛下, 研究了其水蒸气腐蚀性能. 在水蒸气的作用下,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  与环境中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生化学反应, 生成新相  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ; 而  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在此环境中则表现出优异的耐水蒸气腐蚀性能和更好的化学稳定性; 游离  $\text{SiO}_2$  极易受到水蒸气的侵蚀.

### 参考文献:

- [1] Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, *et al.* Preparation of an oxidation protection coating for C/C composites by low pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, 2000, **38**(10): 2103-2108.
- [2] Opila E J, Fox D S, Jacobson N S. Mass spectrometric identification of  $\text{Si}-\text{O}-\text{H}(\text{g})$  species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(4): 1009-1012.
- [3] Robinson R C, Smialek J L. SiC recession caused by  $\text{SiO}_2$  scale volatility under combustion conditions: I, experimental results and empirical model. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(7): 1817-1825.
- [4] Opila E J, Smialek J L, Robinson R C, *et al.* SiC recession caused by  $\text{SiO}_2$  scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamics and gaseous-diffusion model. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(7): 1826-1834.
- [5] Opila E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(8): 1238-1248.
- [6] Lee K N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **133-134**: 1-7.
- [7] Lee K N, Miller R A. Development and environmental durability of mullite and mullite/YSZ dual layer coatings for SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **86-87**(1/2/3): 142-148.
- [8] Lee K N, Fox D S, Eldridge J I. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **86**(8): 1299-1306.
- [9] Lee K N, Fox D S, Bansal N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC-SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(10): 1705-1715.
- [10] Hong Z L, Cheng L F, Zhang L T, *et al.* Water vapor corrosion of scandium silicates at  $1400^\circ\text{C}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(1): 193-196.
- [11] Wang Y G, Liu J L. First-principles investigation on the corrosion resistance of rare earth disilicates in water vapor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(11): 2163-2167.
- [12] Ueno S, Jayaseelan D D, Ohji T. Comparison of water vapor corrosion behavior of silicon nitride with various EBC layers. *Ceram. Process. Res.*, 2004, **5**(4): 355-359.
- [13] Ueno S, Jayaseelan D D, Kita H, *et al.* Comparison of water vapor corrosion behaviors of  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}$ ) and  $\text{AlSiO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  and  $\text{Hf}$ ) EBC's. *Key Eng. Mater.*, 2006, **317-318**: 557-560.
- [14] Ueno S, Jayaseelan D D, Ohji T. Water vapor corrosion behavior of lutetium silicates at high temperature. *Ceram. Int.*, 2006, **32**(4): 451-455.
- [15] Maier N, Nickel K G, Rixecker G. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates ( $\text{Y, Yb, Lu}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in the presence of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  impurities. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(7): 2705-2713.
- [16] Kępiński L, Mączka M, Drozd M. Formation and characterization of Lu silicate nanoparticles in amorphous  $\text{SiO}_2$ . *J. Alloys Compounds*, 2007, **443**(1/2): 132-142.
- [17] Alba M D, Chaín P. Persistence of lutetium disilicate. *Appl. Geochemistry*, 2007, **22**(1): 192-201.
- [18] Li H L, Liu X J, Huang L P. Synthesis of lutetium aluminum garnet powders by nitrate-citrate sol-gel combustion process. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(6): 1141-1143.