

大气等离子喷涂 $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ 陶瓷 涂层的 CMAS 腐蚀抗力

李捷^{1,2}, 罗志新¹, 崔阳¹, 张广珩^{1,2}, 孙鲁超¹, 王京阳¹

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

摘要: 探索能够有效抵抗 1300 °C 及以上温度钙镁铝硅酸盐(Calcium-Magnesium-Aluminum-Silicate, CMAS)腐蚀的新材料是近年来先进航空发动机用环境障涂层研究的重点任务。本工作围绕具有超强 CMAS 腐蚀抗力的 YAG($Y_3Al_5O_{12}$)/ Al_2O_3 体系, 采用大气等离子喷涂(Atmospheric Plasma Spraying, APS)技术制备了具有共晶成分的 YAG/ Al_2O_3 涂层。通过在 1100、1300 和 1500 °C 对制备态涂层进行热处理, 获得了具有不同微观结构的 YAG/ Al_2O_3 涂层。利用不同表征手段研究了 YAG/ Al_2O_3 涂层抵抗 1300 °C CMAS 腐蚀的性能及微观结构对涂层腐蚀抗性的影响。研究结果发现, 经不同温度热处理的 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 的反应产物均为石榴石结构固溶体、 $CaAl_2Si_2O_8$ 和 $Ca_2MgSi_2O_7$ 。腐蚀机制研究发现, 1100 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 反应界面的近连续分布石榴石固溶体层可有效阻隔 CMAS 腐蚀元素的扩散; 1500 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层晶粒尺寸的增加及晶界数量的减少可降低涂层材料在 CMAS 中的溶解速率, 二者均可通过影响腐蚀过程中的离子传输速率而影响各生成物的竞争析出, 进而提升涂层的 CMAS 腐蚀抗力。本工作为 YAG/ Al_2O_3 涂层热处理工艺优化提供了借鉴, 并为通过微观结构优化调控 YAG/ Al_2O_3 涂层的 CMAS 腐蚀抗力提供了新思路。

关键词: YAG($Y_3Al_5O_{12}$)/ Al_2O_3 ; 大气等离子喷涂; 环境障涂层; CMAS 腐蚀抗力; 晶界腐蚀; 热处理温度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0671-10

CMAS Corrosion Resistance of $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ Ceramic Coating Deposited by Atmospheric Plasma Spraying

LI Jie^{1,2}, LUO Zhixin¹, CUI Yang¹, ZHANG Guangheng^{1,2},
SUN Luchao¹, WANG Jingyang¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: The investigation of novel materials exhibiting exceptional resistance to calcium-magnesium-aluminum-silicate (CMAS) corrosion at temperatures of 1300 °C and above has emerged as a pivotal objective in the advancement of environmental barrier coatings for aircraft engines in recent years. In this study, atmospheric

收稿日期: 2024-01-02; 收到修改稿日期: 2024-02-29; 网络出版日期: 2024-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(52130204, U21A2063); 国家重点研发计划(2021YFB3702300); 辽宁省‘兴辽英才计划’项目(XLYC2002018, XLYC2203090); 中国科学院国际伙伴计划(172GJHZ2022094FN)
National Natural Science Foundation of China (52130204, U21A2063); National Key R&D Program of China (2021YFB3702300); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2002018, XLYC2203090); International Partnership Program of the Chinese Academy of Sciences (172GJHZ2022094FN)

作者简介: 李捷(1999-), 女, 博士研究生. E-mail: jli20s@imr.ac.cn

LI Jie (1999-), female, PhD candidate. E-mail: jli20s@imr.ac.cn

通信作者: 孙鲁超, 研究员. E-mail: lcsun@imr.ac.cn; 王京阳, 研究员. E-mail: jywang@imr.ac.cn

SUN Luchao, professor. E-mail: lcsun@imr.ac.cn; WANG Jingyang, professor. E-mail: jywang@imr.ac.cn

plasma spraying (APS) technology was employed to fabricate $\text{YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings with eutectic composition, which was acknowledged as a promising material possessing outstanding CMAS corrosion resistance, thereby rendering it suitable for application in environmental barrier coatings. The as-deposited coatings were annealed at 1100, 1300, and 1500 °C to obtain different microstructures, and the corrosion resistance as well as mechanism of $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings against CMAS were investigated by comparing the corrosion results after exposure to CMAS at 1300 °C. The reaction products between $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings and CMAS were found to be garnet-structure solid solution, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. The nearly continuous distribution of the garnet-structure solid solution layer at the reaction interface between $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating annealed at 1100 °C and CMAS effectively impedes the diffusion of CMAS corrosion elements. For $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating annealed at 1500 °C, the increase in grain size and decrease in grain boundaries reduce the dissolution rate of the coating. Both of the above can affect the competitive precipitation of various products by influencing the ion transport rate in the corrosion process, and then improve the CMAS corrosion resistance of the coating. Moreover, heat-treatment temperature can tailor grain size, which influences both dissolution-precipitation rate and competitive precipitation of reaction products during CMAS corrosion. These findings provide guidance for selecting appropriate heat-treatment temperature and offer a novel approach to optimize CMAS corrosion resistance of $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings through microstructure optimization.

Key words: $\text{YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})/\text{Al}_2\text{O}_3$; atmospheric plasma spraying; environmental barrier coating; CMAS corrosion resistance; grain boundary corrosion; heat-treatment temperature

航空发动机燃烧效率和推重比的提升促使涡轮前进气口温度不断提高,这对应用于航空发动机热端部件的高温结构材料提出了更高的要求。 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料以其低密度和优异的高温力学性能,已成为先进航空发动机用优选高温结构材料^[1-2]。当暴露于高温氧化环境时, SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料很容易被氧化,并在表面形成一层致密且具有保护作用的二氧化硅膜。该二氧化硅膜在高温水蒸气环境中易形成挥发性氢氧化物,引发 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料持续腐蚀失效,进而缩短航空发动机寿命^[3-4]。环境障涂层(Environmental Barrier Coating, EBC)就是为了将 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料与发动机极端服役环境中的高温水蒸气等腐蚀介质隔绝而施加的防护涂层。

目前研究最广泛的 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料用 EBC 是以 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 RE_2SiO_5 (RE 为稀土元素)为代表的稀土硅酸盐体系^[5-7]。但航空发动机在实际服役过程中,机场跑道或空气中的沙砾、灰尘以及火山灰等会随空气吸入发动机,并在高温下形成具有高腐蚀性的低熔点氧化物钙镁铝硅酸盐(Calcium-Magnesium-Aluminum-Silicate, CMAS)。该氧化物在高温下(约 1200 °C)会发生共晶反应,形成的低熔点玻璃相吸附在发动机热端部件上,进而与稀土硅酸盐涂层发生反应,导致涂层消耗、开裂

直至失效^[8-9]。已有稀土硅酸盐与 CMAS 的腐蚀机理研究表明,CMAS 沿晶界的快速腐蚀渗透,是稀土硅酸盐材料或涂层腐蚀失效的主要机制之一。例如, Tian 等^[10]研究了 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (RE=Y, Yb 和 Lu)与 CMAS 在 1300 °C 的反应,发现熔融 CMAS 沿 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶界渗入导致涂层材料失效。Webster 等^[11]用放电等离子烧结技术制备了块体 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 并研究了其与 CMAS 在 1300 °C 的反应。结果显示,当腐蚀时间超过 1 h, 熔融 CMAS 会沿着样品晶界发生快速渗透,且在被渗透的区域产生“泡状裂纹”而导致材料失效。此外, Wang 等^[12]研究了利用大气等离子喷涂(Atmospheric Plasma Spraying, APS)技术和等离子-物理气相沉积(Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, PS-PVD)技术制备的双硅酸镱涂层与 CMAS 在 1300 °C 的腐蚀反应。结果表明, APS 制备的双硅酸镱涂层抗 CMAS 性能优于 PS-PVD 制备的双硅酸镱涂层,该优势主要源自于 APS 制备的双硅酸镱涂层具有致密度更高的层状微观结构。

为对航空发动机高温结构部件实现有效防护,探索可有效抵抗 1300 °C 及以上温度 CMAS 腐蚀的新型材料一直是 EBC 领域研究的热点和难点。近年来,本研究团队利用定向凝固技术,发展了系列可承受 1500 °C 高温 CMAS 腐蚀的 REAG ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (RE 为稀土元素)共晶材料^[13-14]。

研究表明, 该材料优异的 CMAS 腐蚀抗性主要源自以下几个方面: (1)在反应界面处形成的连续且接近致密的石榴石结构固溶体层, 可有效延缓 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 等离子扩散; (2)复合材料成分中的氧化铝和 REAG 相在承受 CMAS 腐蚀时存在活性差异, 该差异通过促进 CMAS 中腐蚀元素的析出, 主动降低 CMAS 活性; (3)定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAG}$ 共晶陶瓷中纯净、稳定的相界面, 可有效减少 CMAS 熔体的渗透路径。

本研究尝试通过 APS 制备了 $\text{YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层, 并研究了其在 1300 °C 的抗 CMAS 腐蚀性能。为探究 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层微观结构与其 CMAS 腐蚀抗性的联系, 分别在 1100、1300 和 1500 °C 对制备态涂层进行热处理以获得不同微观结构的涂层。随后在 1300 °C 对涂层与典型成分 CMAS 进行 1、4 和 25 h 腐蚀反应, 综合利用 X 射线衍射技术、扫描电子显微技术和透射电子显微技术, 精准确定了 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层与 CMAS 腐蚀后的反应产物, 分析了各生成物在反应过程中的竞争关系, 揭示了晶粒尺寸对 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层 CMAS 腐蚀抗性的作用机制。

1 实验方法

以 Al_2O_3 (住友化学有限公司, 日本)和 Y_2O_3 粉末(惠州瑞尔化学科技有限公司, 中国)为原料, 按共晶成分物质的量比 81.6 : 18.4 进行称取, 以无水乙醇为介质球磨 24 h。将球磨后的浆料烘干、过筛, 采用喷雾造粒技术获得球形度好、流动性优的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 球形喂料。为提高球形喂料中粉体颗粒的结合强度, 在 1100 °C 进一步煅烧 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 球形喂料 10 h。采用配备有 SAINT GOBAIN Pro Plasma HP Spray Gun 喷枪的 APS 系统(Multi-coat, Sulzer Metco AG, 瑞士)制备涂层, APS 参数如表 1 所示。热处理过程中, 将制备态涂层放入马弗炉, 以 5 °C/min 的速率分别升温至 1100、1300 和 1500 °C, 保温 20 h 后以 10 °C/min 的速率降温到 800 °C, 然后随炉冷却。

$\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的 CMAS 腐蚀试验选用成分为 33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO₂ 的 CMAS 粉末, 其熔

点约为 1230 °C^[15]。首先根据化学计量比称量 CaO、MgO、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末(国药化学试剂有限公司, 中国), 经球磨混合 24 h 后, 在 60 °C 烘箱中干燥 24 h。然后将混合粉末置于氧化铝坩埚, 在 1200 °C 下煅烧 24 h 得到 CMAS 粉末。CMAS 腐蚀试验具体过程如下: 首先将 CMAS 粉末与乙醇混合, 配制成均匀稳定的悬浮液; 然后将悬浮液均匀涂覆在 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层表面, 涂覆量约为 30 mg/cm²; 再将涂有 CMAS 的 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层样品放入马弗炉中, 以 10 °C/min 的速率加热至 1300 °C, 分别保温 1、4 和 25 h。腐蚀反应结束后, 样品以 10 °C/min 的速率冷却至 800 °C, 然后随炉冷却。

使用 X 射线衍射分析仪(X-ray Diffraction, XRD; D/max-2400, Rigaku, 日本)表征 CMAS 腐蚀后的 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的相组成, Cu K α 入射波长 $\lambda=1.5406$ Å, 扫描速度为 10 (°)/min, 扫描范围为 15°~60°。采用配备有能量色散光谱系统(Energy Dispersive Spectrometer, EDS; Xplore, Oxford Instruments Analytical, 英国)的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM; SUPRA 35, Zeiss, 德国)表征 CMAS 腐蚀后 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的表面和截面形貌及成分。采用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM; FEI Tecnai G2 F20, Thermo Fisher Scientific, 美国)表征 CMAS 腐蚀后 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的截面典型区域的微观形貌及相结构。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层经 1300 °C CMAS 反应 1、4 和 25 h 后样品表面 XRD 图谱。结果显示, CMAS 腐蚀 1、4 以及 25 h 后, 其反应产物的 XRD 图谱主要与数据库中 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (PDF#70-0287)、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (PDF#76-0841)和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF#89-1892)三种物相的衍射数据相符合。对比图 1(a, b)中各生成物衍射峰的相对强度可以发现, 腐蚀 1 和 4 h 的产物主要为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 YAG 相含量较少。图 1(c)显示, CMAS 腐蚀 25 h 后 YAG 相和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 相的相对峰值强度明显强于 CMAS 腐蚀 1 和 4 h 后的结果, 表明随着腐蚀时间延长, YAG 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 在涂层表面的含量增多。值得一提的是, 经 1100 °C 热处理涂层腐蚀后的 YAG 相峰值强度明显大于经 1300 和 1500 °C 热处理后的涂层, 说明其样品表面 YAG 相的比例高于另外两个温度热处理后的涂层。

表 1 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的大气等离子喷涂参数
Table 1 Atmospheric plasma spraying parameters for $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating

Current/A	Ar flow rate/slpm	H ₂ flow rate/slpm	Rotation velocity/%	Distance/mm
650	40	12	30	110

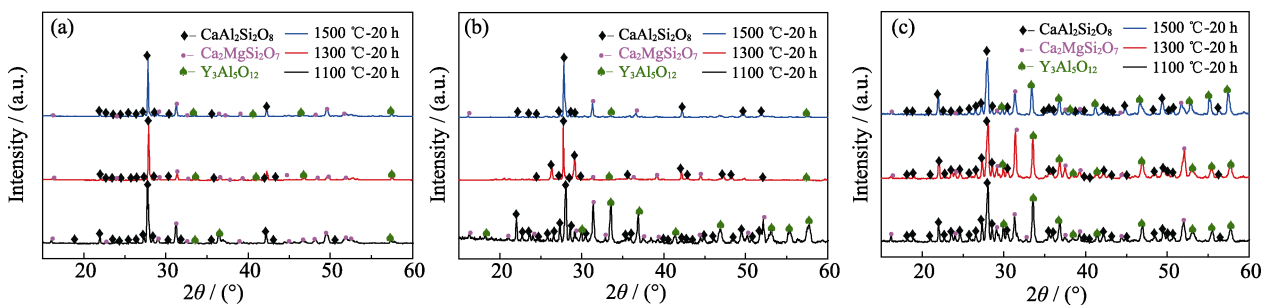


图 1 经 1300 °C CMAS 腐蚀(a) 1、(b) 4 和(c) 25 h 后 YAG/Al₂O₃ 涂层表面的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the surfaces of YAG/Al₂O₃ coatings after CMAS corrosion at 1300 °C for (a) 1, (b) 4, and (c) 25 h

Colorful patterns are available on website

图 2 展示了 YAG/Al₂O₃ 涂层经过 CMAS 腐蚀 1、4 和 25 h 后的表面形貌, 可见所有 CMAS 腐蚀后的涂层样品表面均包含四种不同对比度的区域(深灰色、浅灰色、白色和浅白色)。为确定腐蚀反应后的产物, 本研究选取图 2(a)样品, 对上述区域进行了 EDS 能谱分析, 结果见表 2。需要说明的是, 上述样品中的深灰色相均包含板条状和棒状两种不同形貌, 分别用 A 和 B 标记区分。此外, 浅灰色相、白色相以及浅白色相分别用 C、D 和 E 标记。EDS 结果显示, 深灰色 A 和 B 位置包含 Ca、Al、Si 和 O 元素, 且 Ca : Al 以及 Ca : Si 接近 1 : 2, 结合图 1 中 XRD 结果可以确定这两种不同形貌的深灰色相都是 CaAl₂Si₂O₈。位置 C 的组成元素包含 Ca、Mg、Al、Si 和 O, 且 Ca : Si 接近 1 : 1, 对比 XRD 分析结果, 可以确定其为 Ca₂MgSi₂O₇ 相。D 和 E 两个区域的组

成元素种类相同, 但是各元素比例有差异。区域 D 含有元素 O、Mg、Al、Si、Ca 和 Y, 根据 Godbole 等^[16]提出 YAG 固溶体的取代关系, 即 Ca²⁺或 Mg²⁺取代 Y³⁺, 同时 Si⁴⁺或 Mg²⁺取代 Al³⁺的, 可以确定 D 位置的生成物为石榴石结构的固溶体相。位置 E 同样含有 O、Mg、Al、Si、Ca 和 Y 元素, 相较于位置 D, 其 Al 和 Y 元素含量少, Si 元素含量多。为精确表征该物相, 采用 TEM 进一步分析位置 E, 结果如图 3 所示。图 3(a)中虚线框区域为在位置 E 采用聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 提取的 TEM 照片。图 3(b, c) 分别为样品的明场像及其选区电子衍射 (Selected Area Electron Diffraction, SAED) 图样。该物相的 SAED 图样呈衍射环, 结合此前 XRD 和 EDS 结果, 可以确定 E 位置为非晶 CMAS 相。

此外, 当腐蚀时间为 1 和 4 h 时, 1100 °C 热处理

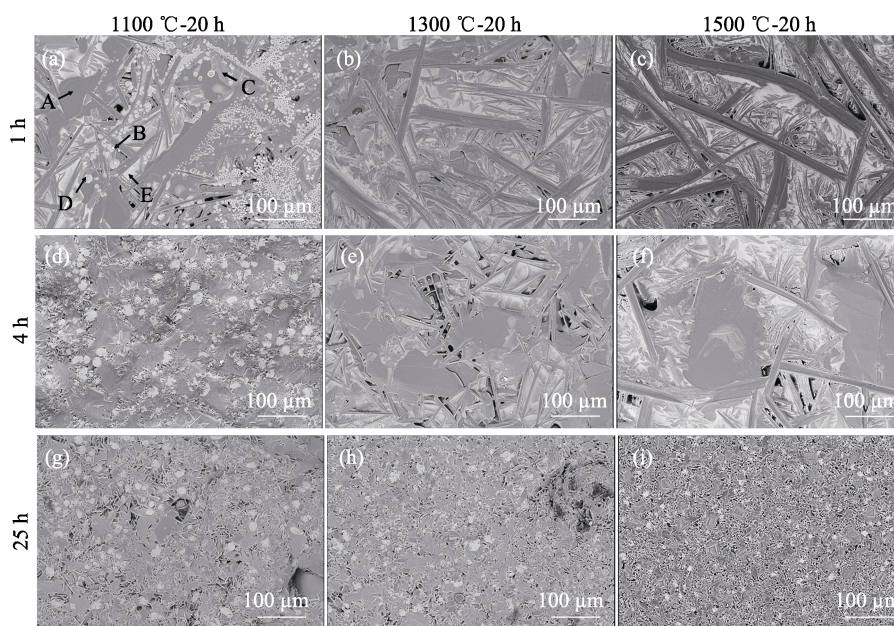


图 2 YAG/Al₂O₃ 涂层经 CMAS 腐蚀试验后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of YAG/Al₂O₃ coatings after CMAS corrosion

Coatings annealed at 1100, 1300, and 1500 °C after CMAS corrosion for (a-c) 1, (d-f) 4, and (g-i) 25 h

表 2 1100 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 后的表面 SEM-EDS 分析结果(% , 原子分数)
Table 2 SEM-EDS analytical results of the phases on the surface of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1100 °C after CMAS corrosion for 1 h (% , in atom)

Region	O	Mg	Al	Si	Ca	Y	Phase
A	50.41±1.59	—	17.47±0.70	22.27±0.71	10.16±0.45	—	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
B	54.10±3.25	—	16.47±0.78	19.42±0.95	10.00±1.84	—	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
C	58.95±0.44	5.60±0.29	3.79±0.49	16.57±0.32	15.09±0.20	—	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$
D	39.07±1.11	3.70±0.34	17.29±0.53	17.48±0.52	12.41±0.50	10.06±0.62	YAG
E	49.54±1.04	3.23±0.40	4.73±0.18	23.34±0.41	13.81±1.60	5.34±0.71	CMAS

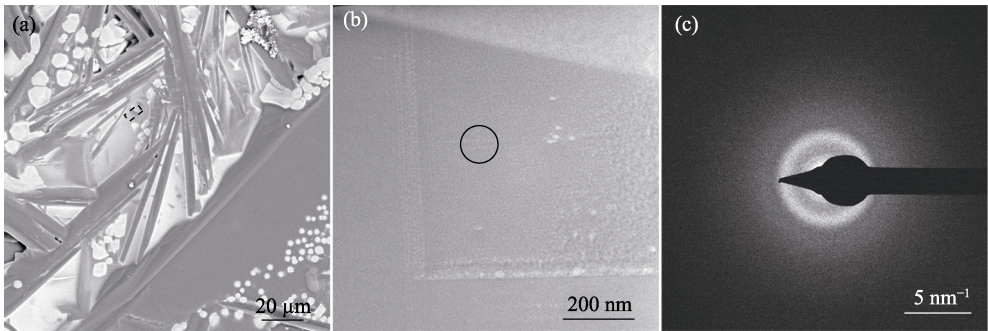


图 3 1100 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 后的 TEM 分析

Fig. 3 TEM analyses of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1100 °C after CMAS corrosion for 1 h
(a) Selected area for TEM sample preparation *via* FIB; (b) Bright-field TEM image from the region indicated by black dashed box in (a); (c) SAED pattern of area marked with black circle in (b)

的 YAG/ Al_2O_3 涂层表面出现了白色呈圆形块状的石榴石固溶体相(图 2(a, d)); 而 1300 和 1500 °C 热处理的涂层表面没有观察到明显的石榴石固溶体相(图 2(b, c, e, f))。当 CMAS 腐蚀时间为 25 h 时, 图 2(g~i)所示三种涂层表面均可观察到 YAG 相, 说

明无论采用何种热处理温度, 当 CMAS 腐蚀反应足够长, 涂层表面均会产生 YAG 相。

图 4 展示了不同温度热处理的 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1、4 和 25 h 后的截面形貌, 可以发现 CMAS 腐蚀后的涂层截面中主要存在 4 种不同衬

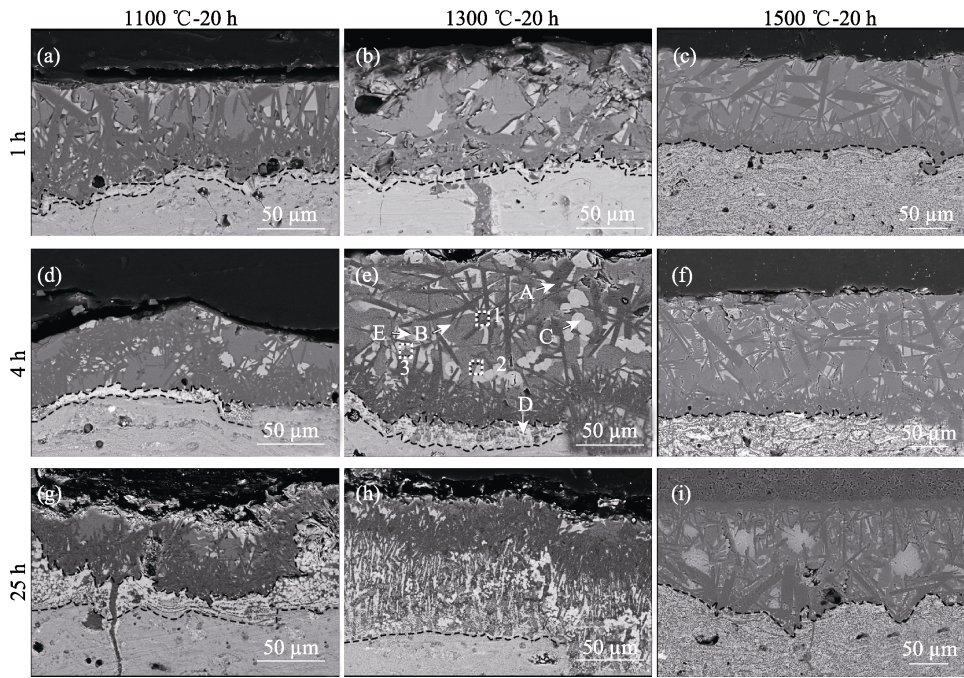


图 4 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀试验后的截面形貌

Fig. 4 Cross-sectional morphologies of YAG/ Al_2O_3 coatings after CMAS corrosion
Coatings annealed at 1100, 1300, and 1500 °C after CMAS corrosion for (a-c) 1, (d-f) 4, and (g-i) 25 h

度的相, 分别为用 A 标记的深灰色相、B 标记的灰色相、用 E 标记的浅白色相以及用 C 和 D 标记的白色相, 其中 C 为离散分布于灰色衬度相中的白色相, 而 D 为靠近涂层基体呈近连续分布的白色相。为确定反应产物, 选取图 4(e)样品, 采用 EDS 对以上区域进行了元素分析, 结果见表 3。位置 A 包含 Ca、Al、Si 和 O 元素, 且 Ca : Al 和 Ca : Si 接近 1 : 2, 结合图 2 表面分析结果, 推测其为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相。位置 B 的灰色相含有 O、Mg、Al、Si、Ca 元素, 结合图 2 和图 3 物相结果, 推测其为残余 CMAS 相。C

和 D 位置均含有 O、Mg、Al、Si、Ca 和 Y 元素, 其中 D 处 Y : Al 为 17.18 : 29.42, 接近石榴石结构中 Y : Al=3 : 5 的比例取代关系, 可确定其为石榴石结构固溶体相。C 位置同样含有 O、Mg、Al、Si、Ca 和 Y 元素, 但其 Y : Al 为 12.67 : 8.98, 明显偏离石榴石固溶体相中 Y : Al=3 : 5 的比值。位置 E 含有的元素与位置 C 和位置 D 相同, 但位置 E 的 Y 元素更少, 结合图 2 和图 3 的物相结果, 推测其为含 Y 元素的 CMAS 相。为此, 进一步采用 TEM 分析 CMAS 腐蚀反应后的截面, 结果如图 5 所示。

表 3 1300 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 4 h 后的截面 SEM-EDS 分析结果(% , 原子分数)
Table 3 SEM-EDS analytical results of phases in the cross-section of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1300 °C after CMAS corrosion for 4 h (% , in atom)

Region	O	Mg	Al	Si	Ca	Y	Phase
A	24.15±0.56	—	24.40±0.29	34.29±0.21	17.16±0.22	—	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
B	23.06±3.46	5.43±0.30	11.72±0.42	28.70±1.50	31.09±1.49	—	CMAS
C	18.45±2.17	3.63±0.42	8.98±0.70	35.71±1.30	20.57±0.38	12.67±0.82	YAG
D	26.70±2.79	2.13±0.61	29.42±0.78	14.12±1.62	10.47±0.54	17.18±0.81	YAG
E	31.18±1.51	1.40±0.17	10.56±0.53	31.3±0.53	21.09±0.73	4.47±0.14	CMAS

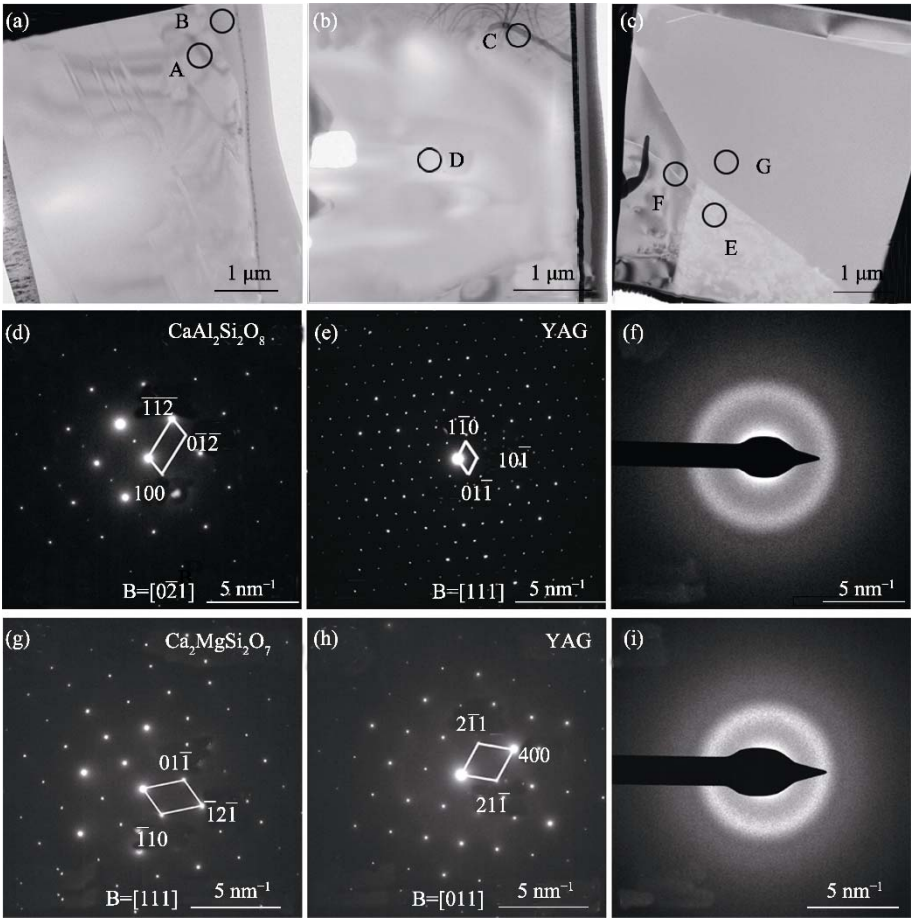


图 5 1300 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 4 h 后的 TEM 分析

Fig. 5 TEM analyses of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1300 °C after CMAS corrosion for 4 h
(a-c) Bright-field TEM images from regions indicated by dashed box with numbers 1, 2 and 3 in Fig. 4(e), respectively;
(d) SAED pattern of area in (a) marked with letter A; (e-i) SAED patterns of areas in (a) marked with letters C–G, respectively

图 5(a)为图 4(e)中数字 1 标记区域所对应的明场像 TEM 照片, 其中包括字母 A 和 B 两个相; 图 5(b)为数字 2 标记区域所对应的明场像 TEM 照片, 其中包括字母 C 和 D 两个相; 图 5(c)为数字 3 标记区域所对应的明场像 TEM 照片, 其中包括字母 E、F 和 G 三个相。图 5(a, b)中字母 A 和 C 所标记区域对应于图 4(e)中深灰色相 A 和白色相 C, 相应的 SAED 图样分别在图 5(d, e)中示出, 结合 EDS 结果, 沿晶带轴 $[0\bar{2}1]$ 方向的 A 相和 $[111]$ 方向的 C 相分别被确认为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相和石榴石结构固溶体 YAG 相。字母 B 和 D 所标记区域对应于图 4(e)中的浅灰色相 B, 对应的 SAED 图样在图 5(f)中示出。SAED 图样为衍射环表明, B 和 D 相均为非晶 CMAS。图 5(c)中字母 E、F 和 G 所标记的区域分别对应于图 4(e)中的灰色相 B、白色相 C 和浅白色相 E, 其对应的 SAED 图分别展示于图 5(g-i)。结合 EDS 结果, 可确定浅白色 E 相为非晶态 CMAS。字母 E 所代表的浅白色相未在图 4(e)标明, 结合 TEM-EDS 结果 (见表 S1), 可确认其为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 与表面产物 XRD 分析结果相符。TEM-EDS 结果表明, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 与图 4(e)中浅灰色非晶 CMAS 相具有类似的 $\text{Ca} : \text{Si}$, 且 $(\text{Mg}+\text{Al}) : \text{Ca}$ 均接近 1: 2, 推测 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 为非晶 CMAS 的结晶相。

值得一提的是, 经 1100°C 热处理的涂层, 在反应界面前沿出现了明显的石榴石固溶体相富集区域, 并形成了相对连续致密的石榴石固溶体相层, 如图 4(a, d, g)中黑色虚线所示。与 1100°C 热处理涂层相比, 1300°C 热处理涂层在反应界面处也出现了石榴石固溶体相富集的现象, 但没有形成连续致密层; 1500°C 热处理涂层在反应界面处未发现明显的石榴石固溶体相富集, 取而代之的是灰色棒状

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 层, 且这些 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 随着反应时间延长而逐渐长大。此外, 在图 4 所示的所有涂层截面中, 远离反应界面的残余 CMAS 相中同样可以观察到石榴石固溶体相和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相, 且两相的形貌均与界面处石榴石固溶体相和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相不同。具体来说, 对于 1100 和 1300°C 热处理涂层, 其残余 CMAS 中的石榴石固溶体相尺寸明显大于反应界面处的石榴石固溶体相; 对于 1500°C 热处理涂层, 腐蚀 1 和 4 h, 残余 CMAS 中的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相尺寸明显大于反应界面处, 而腐蚀 25 h 后, 其反应界面处 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相的尺寸明显增大。

为解释上述变化, 选取 1100 和 1500°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层进行对比分析。图 S1 为 1100°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 1300°C CMAS 腐蚀 1、4 和 25 h 后样品截面形貌的高倍扫描照片, 可以发现反应界面前沿的石榴石固溶体层更加连续致密, 厚度分别为 4.93、6.62 和 $15.91\ \mu\text{m}$, 说明该层厚度随着腐蚀反应时间延长而增加。图 S2 为 1500°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 1300°C CMAS 腐蚀 1、4 和 25 h 后样品截面形貌的高倍扫描照片, 可见其靠近 YAG/ Al_2O_3 涂层的反应前沿并没有生成连续致密的石榴石固溶体层, 而主要生成 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相层, 且界面处 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相尺寸随腐蚀时间延长而增大。

进一步采用 SEM-EDS 面扫描技术分析了 1100 和 1500°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀后的样品截面。图 6 为 1100°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 的 EDS 面扫描结果。可见 Ca 和 Si 元素主要分布在残余 CMAS 相、腐蚀反应生成的石榴石固溶体相和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相中。Mg 元素主要分布在残余 CMAS 相和石榴石固溶体相中。值得一提的是, Mg 元素在反应界面前沿的石榴石固溶体

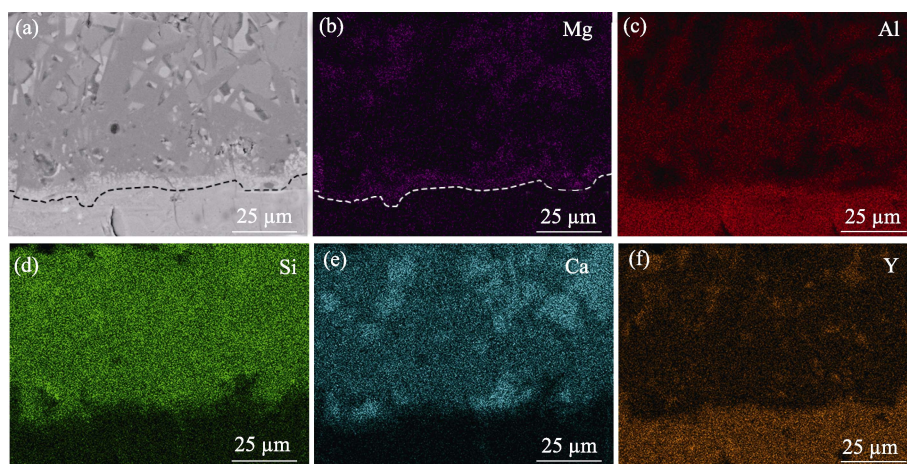


图 6 1100°C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 后截面的 EDS 面扫描结果

Fig. 6 EDS mappings of the cross-section of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1100°C after CMAS corrosion for 1 h

相中有明显分布,如图 6(a, b)所示。据此,石榴石固溶体相析出的前沿位置可以通过 Mg 元素分布来确定(在图 6(a, b)中分别用黑色虚线和白色虚线表示)。Al 元素主要分布在 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相、反应界面处的石榴石固溶体相以及未反应的 YAG/ Al_2O_3 涂层中。Y 元素主要存在于析出的石榴石固溶体相和未反应的 YAG/ Al_2O_3 涂层中。根据图 6(a, b, d, e)结果,析出石榴石固溶体层下面的 YAG/ Al_2O_3 涂层中没有检测到 Ca 和 Si 元素,表明此处是 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 腐蚀反应的前沿位置,同时也说明该石榴石固溶体相层可有效阻挡 CMAS 元素向涂层的扩散或迁移。

1500 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 后样品截面的 SEM-EDS 面扫描结果如图 7 所示。首先, Ca、Mg、Si、Al 和 Y 等元素在各相中的分布情况与 1100 °C 热处理涂层结果相同。区别在于图 7 中的靠近 YAG/ Al_2O_3 涂层位置为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相,而没有形成连续石榴石固溶体层。且从图 7(b)中可以看到, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 层下方存在 Mg 元素,这说明该层在腐蚀过程中对 Mg 元素的扩散阻挡作用较弱,CMAS 可以扩散至该层以下位置。此外,可以通过 Mg 元素的分布来确定腐蚀反应的前沿位置,如图 7(a, b)中的黑色虚线和白色虚线标记位置。

以上结果清晰地表明,采用相同工艺制备的 YAG/ Al_2O_3 涂层,经过 1100、1300 和 1500 °C 热处理后,其抗 CMAS 腐蚀行为也相应发生明显变化。为了探究该变化的原因,分析了 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 之间的化学反应。根据前述反应生成物的表征结果可知, YAG/ Al_2O_3 涂层与熔融 CMAS 的主要反应过程为 YAG 与 Al_2O_3 溶解在 CMAS 中,随后与 CMAS 反应生成 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和含 Ca、

Mg、Si 成分的石榴石固溶体相。伴随着 YAG 和 Al_2O_3 溶解,以及 CMAS 熔体中 Ca、Mg、Si、Al 和 Y 等元素含量的变化,石榴石固溶体相和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 析出存在竞争关系。其可能的化学反应式归纳如下: $0.19[\text{Y}_3\text{Al}_5]+0.81[\text{Al}_2]+2.11(y+z)\text{Ca}_{0.33}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{0.13}\text{Si}_{0.45} \rightarrow 0.19[(\text{Y}_{3-x-y}\text{Ca}_x\text{Mg}_y)(\text{Al}_{2-z}\text{Mg}_z)(\text{Al}_{3-x-y-z}\text{Si}_{x+y+z})]+(-0.19x+0.70y+0.70z)[\text{CaAl}_2\text{Si}_2]+(0.19x+0.19y)\text{Y}(1.62+0.57x-0.94y-0.75z)\text{Al}(0.19x-0.64y-0.64z)\text{Si}$ 。其中, $[(\text{Y}_{3-x-y}\text{Ca}_x\text{Mg}_y)(\text{Al}_{2-z}\text{Mg}_z)(\text{Al}_{3-x-y-z}\text{Si}_{x+y+z})]$ 表示析出的石榴石固溶体相; $(0.19x+0.19y)\text{Y}(1.62+0.57x-0.94y-0.75z)\text{Al}(0.19x-0.64y-0.64z)\text{Si}$ 代表反应后熔体中元素含量相对于初始 CMAS 熔体元素含量的变化。 x 、 y 和 z 分别表示 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对 Y^{3+} , 以及 Mg^{2+} 对 Al^{3+} 的取代比例,且满足 $x+y+z \leq 3$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$ 。

分析上述化学反应式可知, x 值越大,也就是析出石榴石固溶体相中 Ca^{2+} 取代 Y^{3+} 比例越大, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 析出越少,同时 CMAS 熔体中 Y、Al 元素含量越高,这对应于反应初期熔体中 Ca 元素较多时的情况。此外,对于远离 YAG/ Al_2O_3 涂层的石榴石固溶体相来说,其 x 值较大(如根据图 4(e)位置 C 的能谱结果计算为 $x=1.67$),同样可观察到其周围析出的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 较少,且周围 CMAS 熔体中 Y、Al 元素含量增加,形成浅白色的非晶 CMAS 相。随着 CMAS 反应时间延长,或析出位置靠近 Y^{3+} 比例更高的反应前沿,CMAS 熔体中 Ca 元素含量减少,新析出的石榴石固溶体相中 x 值减小,进而导致析出的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相增加。例如,靠近图 4(e)位置 D,其 x 值为 1.05,说明该位置周围析出 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相的可能性增加,表现在图 4(e)中可以看到石榴石固

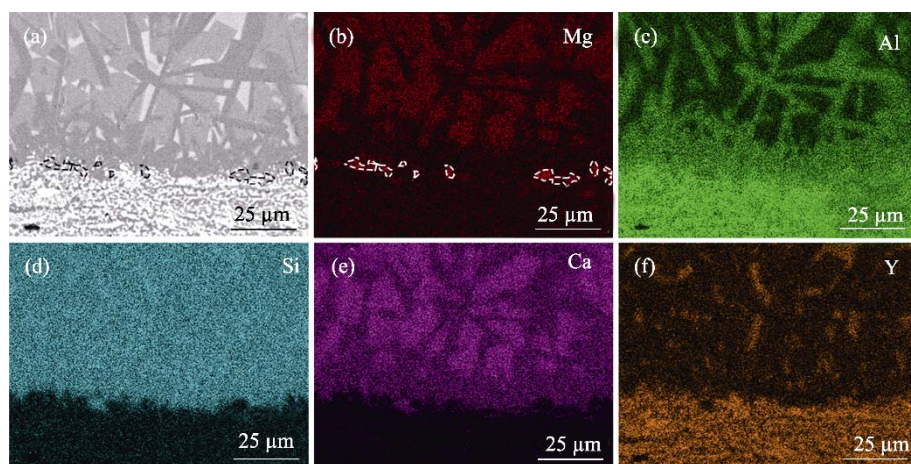


图 7 1500 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀 1 h 后截面的 EDS 面扫描结果

Fig. 7 EDS mappings of the cross-section of YAG/ Al_2O_3 coating annealed at 1500 °C after CMAS corrosion for 1 h

溶体层上方存在大量 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。

基于上述分析可知,对于 YAG/ Al_2O_3 涂层来说,热处理温度的变化不会改变上式中的化学反应,热处理温度对 YAG/ Al_2O_3 涂层抗 CMAS 腐蚀性能的影响,更多的是通过改变涂层显微结构特征(晶粒大小、晶粒及晶界数量等)来影响 CMAS 腐蚀反应中的石榴石固溶体相形核长大及 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 等各离子的扩散过程,进而影响石榴石结构固溶体相和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相的竞争析出。根据已有报道, Satoshi 等^[17]研究了 YAG 与 CMAS 在 1400 °C 的腐蚀行为,发现腐蚀反应起始于 YAG 相晶界的优先溶解。同时 Thomas 等^[18]和 Philip 等^[19]研究发现多晶 Al_2O_3 与 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔体的腐蚀过程同样始于 Al_2O_3 晶界的优先溶解。对于本研究的 YAG/ Al_2O_3 涂层来说,我们此前在定向凝固共晶陶瓷 CMAS 腐蚀行为研究中发现的 YAG 相和 Al_2O_3 相的溶解速率差异依然存在;此外,作为多晶复合材料涂层,其晶粒大小或晶界数量多少同样不可避免地会影响 CMAS 腐蚀反应。为此,比较了不同温度热处理涂层的微观形貌,如图 S3 所示,制备态涂层与 1100 °C 热处理涂层没有观察到明显的共晶形貌,1300 和 1500 °C 热处理涂层出现了明显的非规则共晶形貌,且 1500 °C 热处理后涂层晶粒大,晶界数量少。说明随着热处理温度升高,涂层的结晶化程度增加,晶粒尺寸增大,晶界数量减少。在 CMAS 腐蚀过程中,1100 °C 热处理涂层与 CMAS 腐蚀反应依然起始于涂层的晶界处,且 Al_2O_3 的溶解速率大于 YAG 的溶解速率。这个过程伴随着 CMAS 熔体中 Y^{3+} 和 Al^{3+} 相对含量升高以及 Ca^{2+} 、 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 离子相对含量降低。当 Y^{3+} 或 Al^{3+} 含量升高至可析出石榴石固溶体时,由于反应界面处 YAG 相晶粒小,可提供足够的形核点而促进石榴石固溶体相析出,且该石榴石固溶体晶粒易和周围的晶粒彼此相接,在反应界面前沿生成部分连续层,并在一定程度上起到扩散阻挡作用。对于 1500 °C 热处理的 YAG/ Al_2O_3 涂层,上述溶解和析出过程同样存在,差别在于该涂层中 YAG 和 Al_2O_3 的晶粒较大,腐蚀反应前沿涂层中的 Al_2O_3 率先溶解后,尚未完全溶解的 YAG 晶粒间距较大,虽然 YAG 晶粒仍可作为石榴石固溶体相的析出形核点,但析出石榴石固溶体晶粒难以与相邻晶粒结合形成连续层。表现在图 S2(c)中石榴石固溶体相晶粒尺寸明显大于图 S2(a, b),且各晶粒彼此离散分布。结合 Zhao 等^[20]提出的“等效”厚度概念,统计分析沉淀析出的 YAG 固溶相,用于间接测量 YAG/ Al_2O_3 涂层的衰退厚度,析出 YAG 相“等效”厚度的测量和计算结果如图 S4 所示。可见 1300 °C

热处理涂层经 CMAS 腐蚀反应后涂层截面 YAG 相的“等效”厚度大于 1100 和 1500 °C 热处理涂层截面 YAG 相的“等效”厚度,且经 CMAS 腐蚀 1、4 和 25 h 后均保持同一趋势。值得一提的是,1100 和 1500 °C 热处理涂层的抗 CMAS 腐蚀性能均优于 1300 °C 热处理涂层。这可能是由于 1100 °C 热处理涂层的界面前沿 YAG 连续层减缓了溶解-析出过程;而 1500 °C 热处理涂层的晶界更少,只能提供更少的 CMAS 扩散通道,进而降低了涂层的溶解速率。

3 结论

本研究采用 APS 制备了具有共晶成分的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层,系统研究了该涂层与低熔点氧化物 CMAS 在 1300 °C 的腐蚀反应过程。研究结果表明 1100、1300 和 1500 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 反应后的产物都是石榴石固溶体相、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 相。1100 °C 热处理后的 YAG/ Al_2O_3 涂层反应界面生成了近连续分布的石榴石固溶体层,且其厚度会随着反应时间的延长逐渐增加,并对 CMAS 腐蚀元素的扩散有阻隔作用。1500 °C 热处理的 YAG/ Al_2O_3 涂层与 CMAS 反应的界面主要为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相,其原因在于涂层中的 YAG 和 Al_2O_3 晶粒相对较大,导致腐蚀过程中无法形成连续的石榴石固溶体相层。涂层衰退厚度对比结果表明上述两类界面均有利于提高涂层的 CMAS 腐蚀抗力:1100 °C 热处理涂层界面处的连续石榴石固溶体层通过减缓腐蚀反应的溶解-析出过程发挥作用;而 1500 °C 热处理涂层反应界面处的晶界更少,通过减少 CMAS 腐蚀介质扩散通道和降低涂层的溶解速率来提升涂层的 CMAS 腐蚀抗力。本工作揭示了微观结构差异对 YAG/ Al_2O_3 涂层抗 CMAS 腐蚀行为的影响机制,验证了通过微观结构调控提升 YAG/ Al_2O_3 涂层及其他 EBC 体系 CMAS 腐蚀抗性的可行性。

补充材料:

与本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240001> 查阅。

参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, **15**: 804.
- [2] MANUEL B. Advanced ceramic materials for high temperature applications. *Advanced Engineering Materials*, 2006, **8**(8): 693.

- [3] JACOBSON N S, OPILA E J, LEE K N. Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2001, **5**(4): 301.
- [4] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(14/15): 2741.
- [5] POERSCHKE D L, VAN SLUYTMAN J S, WONG K B, *et al.* Thermochemical compatibility of ytterbia-(hafnia/silica) multilayers for environment barrier coatings. *Acta Materialia*, 2013, **61**(18): 6743.
- [6] BAKAN E, MARCANO D, ZHOU D P, *et al.* Yb₂Si₂O₇ environmental barrier coatings deposited by various thermal spray techniques: a preliminary comparative study. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, **26**(6): 1011.
- [7] TIAN Z L, ZHENG L Y, WNAG J M, *et al.* Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **36**: 189.
- [8] 王京阳, 孙鲁超, 罗颐秀, 等. 以抗 CMAS 腐蚀为目标的稀土硅酸盐环境障涂层高熵化设计与性能提升. *金属学报*, 2023, **59**(4): 523.
- [9] SUN L C, REN X M, DU T F, *et al.* High entropy engineering: new strategy for the critical property optimizations of rare earth silicates. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 339.
- [10] TIAN Z L, REN X M, LEI Y M, *et al.* Corrosion of RE₂Si₂O₇ (RE=Y, Yb, and Lu) environmental barrier coating materials by molten calcium-magnesium-alumino-silicate glass at high temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 4245.
- [11] WEBSTER R I, OPILA E J. Mixed phase ytterbium silicate environmental-barrier coating materials for improved calcium-magnesium-alumino-silicate resistance. *Journal of Materials Research*, 2020, **35**(17): 2358.
- [12] WANG H Y, LUO Z X, SUN L C, *et al.* Comprehensive microstructural characterization and CMAS infiltration resistance of ytterbium disilicate coatings with lamellar and quasi-columnar structures. *Corrosion Science*, 2023, **221**: 11316.
- [13] SUN H F, SUN L C, REN X M, *et al.* Outstanding molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) corrosion resistance of directionally solidified Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic ceramic at 1500 °C. *Corrosion Science*, 2023, **220**: 111289.
- [14] ZHOU C, SUN L C, DU T F, *et al.* Excellent calcium-magnesium-luminosilicate corrosion resistance of high-entropy garnet/alumina directionally solidified eutectic at 1500 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(3): 1748.
- [15] STOLZENBURG F, JOHNSON M T, LEE K N, *et al.* The interaction of calcium-magnesium-aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials. *Surface & Coating Technology*, 2015, **284**: 44.
- [16] GODBOLE E, KARTHIKEYAN N, POERSCHKE D, *et al.* Garnet stability in the Al-Ca-Mg-Si-Y-O system with implications for reactions between TBCs, EBCs, and silicate deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(9): 5270.
- [17] SATOSHI K, MAKOTO T, NAOKI K, *et al.* CMAS degradation of ytterbium aluminum garnets. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**: 4863.
- [18] THOMAS M S, PETE R D. Forces between aluminum oxide grains in a silicate melt and their effect on grain boundary wetting. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(10): 2495.
- [19] PHILIP L F, JOSEPH A P. Penetration of polycrystalline alumina by glass at high temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, **70**(7): 449.
- [20] ZHAO H B, RICHARDE B T, LEVI C G, *et al.* Molten silicate reactions with plasma sprayed ytterbium silicate coatings. *Surface & Coating Technology*, 2016, **288**: 151.

补充材料:

大气等离子喷涂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层的 CMAS 腐蚀抗力

李 捷^{1,2}, 罗志新¹, 崔 阳¹, 张广珩^{1,2}, 孙鲁超¹, 王京阳¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

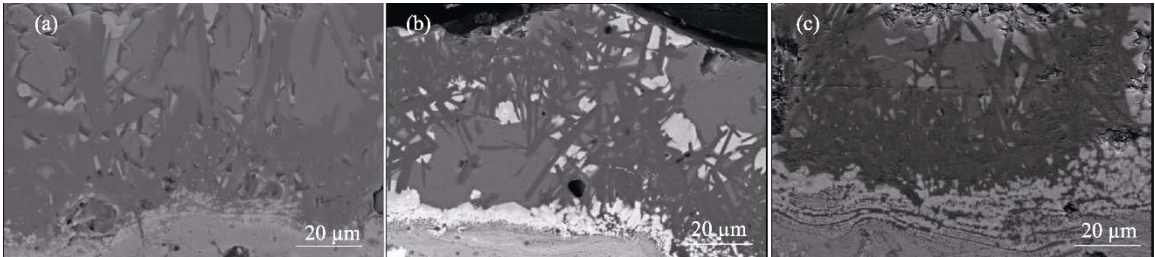


图 S1 1300 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀(a) 1, (b) 4 和(c) 25 h 后样品截面形貌的高倍照片
Fig. S1 High-magnification cross-section observations of YAG/ Al_2O_3 coatings annealed at 1300 °C after CMAS corrosion for (a) 1, (b) 4, and (c) 25 h

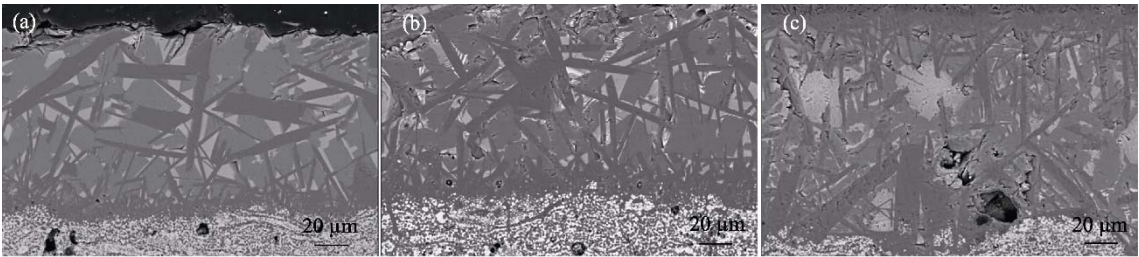


图 S2 1500 °C 热处理 YAG/ Al_2O_3 涂层经 CMAS 腐蚀(a) 1, (b) 4 和(c) 25 h 后样品截面形貌的高倍照片
Fig. S2 High-magnification cross-section observations of YAG/ Al_2O_3 coatings annealed at 1500 °C after CMAS corrosion for (a) 1, (b) 4, and (c) 25 h

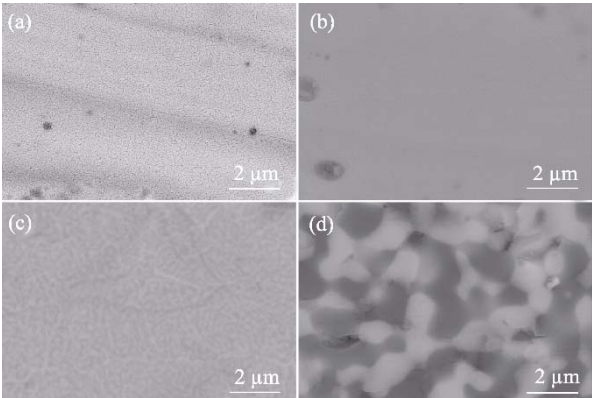


图 S3 (a)制备态 $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层和分别经(b)1100、(c)1300 和(d)1500 °C 热处理的截面形貌
Fig. S3 Cross-section observations of (a) as-deposited $\text{YAG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating and coatings annealed at (b) 1100, (c) 1300, and (d) 1500 °C

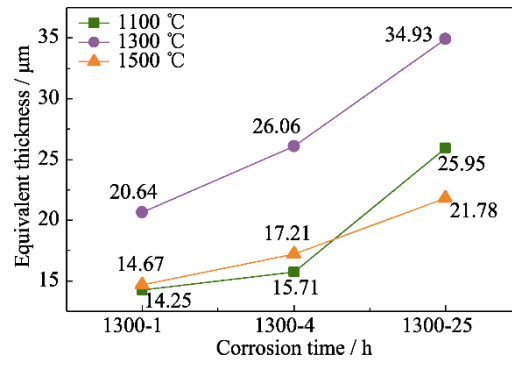


图 S4 不同温度热处理后涂层析出 YAG 石榴石固溶体相的“等效”厚度统计

Fig. S4 Equivalent thickness statistics of precipitation YAG garnet-structure solid solution of coatings annealed at different temperatures

表 S1 图 5(c)中区域 E、F 和 G 的 TEM-EDS 结果(%, 原子分数)

Table S1 TEM-EDS results of the regions marked with letters E, F, and G in Fig. 5(c)(%, in atom)

Region	O	Mg	Al	Si	Ca	Y	Phase
E	43.12±4.00	6.84±0.22	3.49±0.30	21.96±1.32	24.59±2.26		Ca ₂ MgSi ₂ O ₇
F	50.79±0.93	5.61±0.19	6.51±0.27	17.50±0.82	11.34±0.49	8.25±0.42	YAG
G	59.33±2.03	0.54±0.14	4.95±0.26	19.53±0.73	13.38±0.89	2.27±0.14	CMAS