

# RE-Si-Al-O 玻璃相对高熵稀土双硅酸盐微结构及耐 CMAS 腐蚀性能的影响

李刘媛<sup>1</sup>, 黄开明<sup>1</sup>, 赵秀艺<sup>2</sup>, 刘会超<sup>2</sup>, 王 超<sup>2</sup>

(1. 中国航发湖南动力机械研究所, 株洲 412002; 2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

**摘 要:** 环境障涂层是高功重比航空发动机的关键技术, 其目的是阻挡燃气及环境腐蚀介质的侵蚀, 为陶瓷基复合材料热端部件提供有效保护。目前, 高熵稀土双硅酸盐( $(x\text{RE}_{1/x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )是最具潜力的新一代环境障涂层材料。为了进一步提升高熵稀土双硅酸盐的耐高温(1500 °C)CMAS( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )腐蚀能力, 本工作设计制备了一种新型高熵( $\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /RE-Si-Al-O(RE=Yb、Y、La)复相陶瓷。结果表明, 在复相陶瓷中, RE-Si-Al-O 玻璃相不仅能够包裹陶瓷晶粒, 而且能够促进稀土双硅酸盐晶粒长大, 减少晶界数量, 使 CMAS 熔体的渗入通道数量减少。同时, 随着 RE-Si-Al-O 玻璃相中稀土离子半径增大, 玻璃相更易与 CMAS 熔盐中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子反应, 生成磷灰石相, 降低 CMAS 熔体的活性, 抑制高温 CMAS 熔盐对高熵稀土双硅酸盐晶粒的侵蚀, 从而提高高熵稀土双硅酸盐的耐高温 CMAS 腐蚀能力。在 1500 °C 腐蚀 48 h 后, ( $\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /La-Si-Al-O 复相陶瓷表面仍残留 CMAS 熔盐层, 表明该复相陶瓷具有良好的耐高温 CMAS 腐蚀能力。该复相陶瓷的微结构设计为增强环境障涂层材料在高温 CMAS 环境下的长期应用提供了一种新的思路。

**关 键 词:** 高熵稀土双硅酸盐陶瓷; CMAS 腐蚀; RE-Si-Al-O 玻璃相

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0793-10

## Influence of RE-Si-Al-O Glass Phase on Microstructure and CMAS Corrosion Resistance of High Entropy Rare Earth Disilicates

LI Liuyuan<sup>1</sup>, HUANG Kaiming<sup>1</sup>, ZHAO Xiuyi<sup>2</sup>, LIU Huichao<sup>2</sup>, WANG Chao<sup>2</sup>

(1. AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** Environmental barrier coating (EBC) is a key material for high power-to-weight ratio aero engine, which can provide effective protection for the hot end components of ceramic matrix composites, and prevent the erosion of gas and environmental corrosive media. At present, high entropy rare earth disilicates ( $(x\text{RE}_{1/x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) are the most promising next-generation environmental barrier coatings. In order to enhance the CMAS corrosion resistance of high entropy rare earth disilicates, a novel high entropy ( $\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ /RE-Si-Al-O (RE=Yb, Y, and La) multiphase ceramic was designed and prepared. The results show that the RE-Si-Al-O glass phase can not only wrap the ceramic grains, but also exist at the grain boundaries. Moreover, this multiphase ceramics can promote the growth of rare earth disilicate grains, reduce the number of grain boundaries, and decrease the number of diffusion channel of CMAS melt. As the radius of rare earth ion in the RE-Si-Al-O glass phase increases, the glass phase is more prone to

收稿日期: 2024-01-30; 收到修改稿日期: 2024-03-06; 网络出版日期: 2024-03-08

作者简介: 李刘媛(1987-), 女, 硕士, 高级工程师. E-mail: liuyuanwuming@163.com

LI Liuyuan (1987-), female, Master, senior engineer. E-mail: liuyuanwuming@163.com

react with  $\text{Ca}^{2+}$  ion in the CMAS melt, generating apatite, reducing the activity of the CMAS melt, inhibiting the erosion of high entropy rare earth disilicate grains by the CMAS molten salt, and thus improving the CMAS corrosion resistance of high entropy rare earth disilicates. After corrosion at 1500 °C for 48 h, there is still a residual CMAS layer on the surface of  $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$  multiphase ceramics, indicating that the multiphase ceramics have good resistance to CMAS corrosion. In conclusion, the microstructure design of this multiphase ceramic provides a new approach to improve the long-term application of EBC materials in high-temperature CMAS environments.

**Key words:** high entropy rare earth disilicate; CMAS corrosion; RE-Si-Al-O glass phase

为了应对航空发动机及燃气轮机服役的恶劣环境,采用陶瓷基复合材料代替高温合金作为热端部件材料成为新一代发动机的发展趋势<sup>[1-3]</sup>。SiC 陶瓷基复合材料(包括  $\text{C}_f/\text{SiC}$ 、 $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , 简称 SiC-CMCs)具有良好的高温强度、抗氧化、低密度等优异性能,是最有前途的热端部件候选材料,能够应用于发动机燃烧室和涡轮外环等部件<sup>[4-7]</sup>。然而,在高温燃气环境中, SiC-CMCs 易受到高温水蒸气和低熔点氧化沉积物腐蚀,导致其失效或服役可靠性降低<sup>[8-11]</sup>。因此,需要在其表面制备环境障涂层(Environmental barrier coatings, EBCs)以阻隔高温燃气环境。

稀土双硅酸盐( $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , RE 为稀土元素)由于具有良好的抗水蒸气腐蚀能力,相匹配的热膨胀系数,以及化学相容性和损伤容限等优异性能,成为最具潜力的 EBCs 候选材料<sup>[12-14]</sup>。但是,稀土元素种类较多且具有多种晶型,导致  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的相结构稳定性、耐腐蚀性、热导率等性能存在较大差异<sup>[15-17]</sup>。而平衡调控材料的热学性能、耐腐蚀性及高温结构稳定性,提高综合服役性能是  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  获得实际应用的主要难题<sup>[18-20]</sup>。基于“高熵化”概念,研究学者提出采用多组分稀土元素掺杂形成高熵稀土双硅酸盐( $(\text{xRE}_{1/\text{x}})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ),并通过高熵陶瓷四种独特效应(即热力学的高熵效应、结构的晶格畸变效应、动力学的迟滞扩散效应、性能的“鸡尾酒”效应)来调控稀土双硅酸盐的综合性能。与单组分稀土双硅酸盐相比,高熵稀土双硅酸盐不仅表现出优异的高温结构稳定性,而且具有较低的热导率,与 SiC-CMCs 相匹配的热膨胀系数,和良好的耐高温水汽腐蚀能力等<sup>[21-24]</sup>,有望成为新一代 EBCs 材料。

此外,飞机在起降或飞越沙漠、火山时,发动机常会吸入空气中的碎片(如沙子)或摄入火山灰,该类物质主要成分为  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (简称 CMAS),其熔点较低,会在热结构部件表面熔融,不断与表面 EBCs 发生反应而导致涂层失效<sup>[25-26]</sup>。因此,高熵稀土双硅酸盐耐 CMAS 腐蚀性是衡量

EBCs 材料性能的重要指标。Dong 等<sup>[27]</sup>研究了高熵稀土双硅酸盐( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在 1400 °C 下耐 CMAS 腐蚀的能力,发现腐蚀 20 h 后反应层厚度仅为 25  $\mu\text{m}$ ,明显优于单组分稀土双硅酸盐。Chen 等<sup>[28]</sup>研究了两种高熵稀土双硅酸盐( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和 ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Ho}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在 CMAS 熔体中的腐蚀行为,研究发现,掺杂稀土元素的种类与反应产物有较大关联,较大离子半径的稀土元素(如 Y、Ho、Er)易于形成致密的磷灰石阻挡层,阻碍熔体进一步腐蚀陶瓷材料。此外, Sun 等<sup>[29]</sup>研究了高熵稀土双硅酸盐( $\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在高温 CMAS 熔体中的耐腐蚀能力,结果发现,经 1500 °C 腐蚀 50 h 后,高熵稀土双硅酸盐表面和横截面几乎致密,没有大孔隙或裂纹生成,且高熵陶瓷上方仍残留 CMAS 熔盐,表明其耐高温 CMAS 腐蚀能力优于单组分稀土双硅酸盐。但是,该陶瓷的腐蚀层厚度仍然达到 300  $\mu\text{m}$ ,由此可见,对于只有几十至几百微米厚的 EBCs 来说,长时间高温腐蚀产生的损伤仍然是灾难性的。综上,在低、中温(1300~1400 °C)腐蚀过程中,稀土双硅酸盐晶粒会溶解于 CMAS 熔体中,达到饱和之后会在腐蚀前沿反应析出磷灰石阻挡层,阻碍熔体进一步腐蚀硅酸盐。但是,在高温( $\geq 1500$  °C)腐蚀过程中,由于 CMAS 熔体的黏度低、活性高,不但会加速晶粒溶解,而且会腐蚀晶界,导致 CMAS 熔体沿晶界快速渗入内部,从而产生气泡或裂纹<sup>[30]</sup>。因此,改善高熵稀土双硅酸盐的晶界结构对提高其耐高温腐蚀能力至关重要。

本工作通过固相反应法制备高熵稀土双硅酸盐( $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/(\text{4RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , RE=Y、Yb、Er、Tm),并将 RE-Si-Al-O(RE=Yb、Y、La)玻璃相包裹在陶瓷晶粒表面,旨在通过微结构的设计来改变晶界结构,从而进一步提高其耐 CMAS 腐蚀能力。一方面由于 RE-Si-Al-O 玻璃相填充晶界,当 CMAS 熔体腐蚀陶瓷晶粒时,会优先与玻璃相中

的  $\text{RE}^{3+}$  离子发生反应, 消耗掉 CMAS 中的  $\text{Ca}^{2+}$  离子, 从而降低 CMAS 熔体的活性; 另一方面, CMAS 与 RE-Si-Al-O 玻璃相反应生成的产物会封堵 CMAS 熔体的侵蚀路径, 从而阻碍 CMAS 熔体的渗入。本研究系统分析了  $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷在 CMAS 熔体中的腐蚀行为, 研究了 RE-Si-Al-O (RE=Yb、Y、La) 玻璃相中稀土元素种类对复相陶瓷耐 CMAS 腐蚀能力的影响规律, 为新一代高熵稀土双硅酸盐 EBCs 材料的微结构设计提供理论指导。

## 1 实验方法

### 1.1 复相陶瓷的制备

研究采用固相反应法制备高熵稀土双硅酸盐  $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷。首先, 将  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Y、Yb、Er、Tm) 和  $\text{SiO}_2$  粉体按照物质的量比 1 : 2 进行混合, 加入无水乙醇作为介质, 球磨 12 h。混合好的料浆在 60 °C 干燥 12 h, 然后在 1500 °C 下煅烧 2 h, 再经过研磨得到  $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉体。然后, 将  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE=Y、Yb、La)、 $\text{SiO}_2$  粉体和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体按照质量比 30 : 55 : 15 混合均匀, 加入到无水乙醇中, 混合球磨 12 h 后, 将  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合料浆放到 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 烘干后, 再将其放入空气炉中, 在 1650 °C 煅烧 2 h 后得到玻璃液, 通过淬火、球磨、过筛制备出 RE-Si-Al-O 玻璃相粉体。最后, 将合成的  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉体与 RE-Si-Al-O 粉体按照质量比 97 : 3 进行混合, 压制成直径为 12 mm 的坯体, 在 1600 °C 无压烧结 10 h, 制备出  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷。

### 1.2 微观组织结构表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号 XRD-7000, 日本) 检测试样的物相组成, 测试条件为: Cu  $K\alpha$  线, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 。采用扫描电子显微镜 (SEM, 型号 SU8010N, 日本) 分析陶瓷试样的微观形貌, 并利用扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 分析陶瓷中所含元素的分布情况。

### 1.3 CMAS 腐蚀实验

首先, 将  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlO}_{1.5}$  和  $\text{SiO}_2$  粉末按照质量比 33 : 9 : 13 : 45 进行混合, 在 1300 °C 煅烧 24 h, 再经过球磨获得 CMAS 熔盐粉末。然后, 将 CMAS 粉末加入至乙醇中制备成 CMAS 浆料, 以 30 mg/cm<sup>2</sup> 的负载量标准, 均匀涂覆在块体样品表面。最后, 将试样放到马弗炉中, 分别在 1300 和 1500 °C 煅烧 24 和

48 h。采用 SEM 和 XRD 表征腐蚀后产物的形貌及组成。为了进一步探究腐蚀行为, 分别将合成的  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉体和 RE-Si-Al-O 粉体与 CMAS 粉体混合, 其质量比均为 4 : 1, 之后分别在 1300 °C 煅烧 48 h。采用 XRD 分析混合物的物相组成, 从而判断反应过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$ 复相陶瓷的微观结构

图 1 是所制备的  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (RE=Y、Yb、Er、Tm) 陶瓷与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的 XRD 图谱, 以及单组分稀土双硅酸盐  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Tm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的 PDF 卡片。从图中可以发现,  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷的衍射峰位于四个单组分稀土双硅酸盐衍射峰的中间, 且  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷的衍射峰与  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  基本一致, 表明所制备的高熵陶瓷  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  具有  $\beta$  单斜相结构。与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷相比,  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的衍射峰几乎没有发生变化, 没有出现玻璃相和其他杂峰, 这可能是由于所加入的玻璃相含量 (质量分数仅为 3%) 较少, 复相陶瓷的物相组成几乎没有影响。同时也说明高熵稀土双硅酸盐在 RE-Si-Al-O 玻璃相中具有良好的相稳定性。

图 2 为  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的 SEM 照片及 EDS 谱图。从图中可以看到, 制备的  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷的致密性较好, 颗粒能够紧密地结合在一起。由 EDS

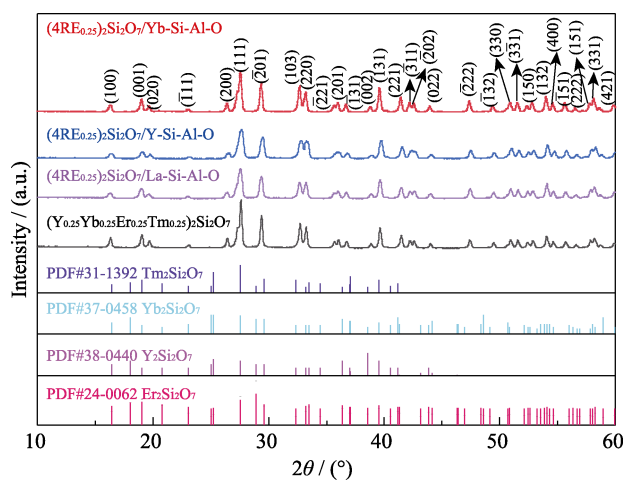


图 1  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics and  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics

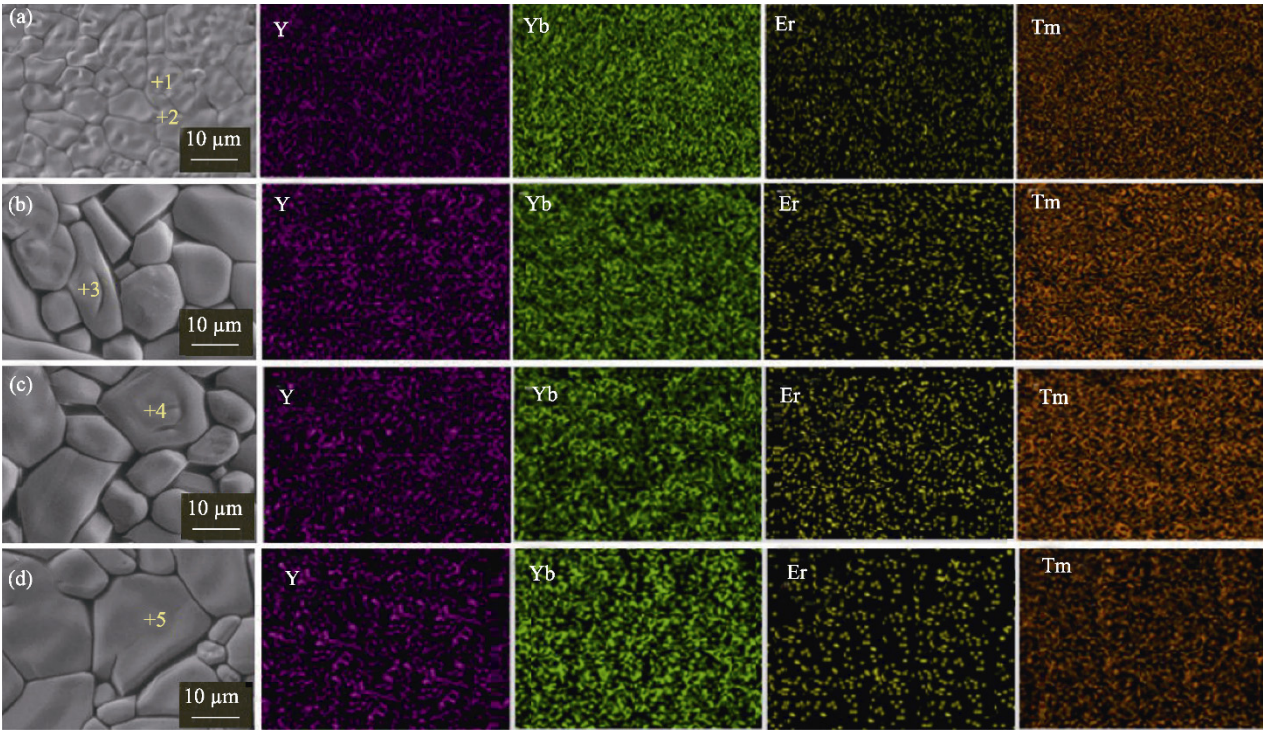


图 2  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的 SEM 照片及 EDS 谱图  
Fig. 2 SEM images and EDS mappings of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics and  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics  
(a)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; (b)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$ ; (c)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$ ; (d)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$

分析结果(表 1)可知,大小颗粒(点 1 和 2)均含有 Y、Yb、Er、Tm、Si、O 元素,且稀土元素分布较为均匀,没有出现偏析现象(EDS 面扫)。结合 XRD 结果,可知合成了高熵稀土双硅酸盐 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  固溶体。复合 RE-Si-Al-O 玻璃相之后,稀土元素分布仍然较为均匀(EDS 面扫),说明加入 RE-Si-Al-O 玻璃相并不影响高熵稀土双硅酸盐的元素分布,复相陶瓷表现出良好的高熵稳定效应。此外,可以看到深灰色的玻璃相出现在晶界位置,将晶粒包裹其中。结合 EDS 谱图(图 3)分析,玻璃相中除了包含 Al、Si、O 元素之外,还包含 Y、Yb、Er、Tm、La 元素,说明 RE-Si-Al-O 玻璃相能够溶解部分 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  晶粒,从而以玻璃相的形式存在于晶

间位置。通过对比晶粒大小还可以看到,加入玻璃相后, $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷均出现晶粒长大现象。这是由于在高温烧结过程中,玻璃相变成熔融液相,

表 1 图 2 中各点的元素组成(% , 原子分数)  
Table 1 Elemental composition of each point in Fig. 2 (% , in atom)

Spot	Y	Yb	Er	Tm	Si	O	Matter
1	4.54	3.55	3.49	3.40	19.29	65.73	$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
2	4.42	4.31	5.48	4.09	18.99	62.71	$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
3	4.49	4.19	4.23	4.06	19.27	63.76	$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
4	5.18	5.69	5.48	5.30	21.41	56.94	$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
5	4.26	1.84	2.13	2.11	17.51	72.15	$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

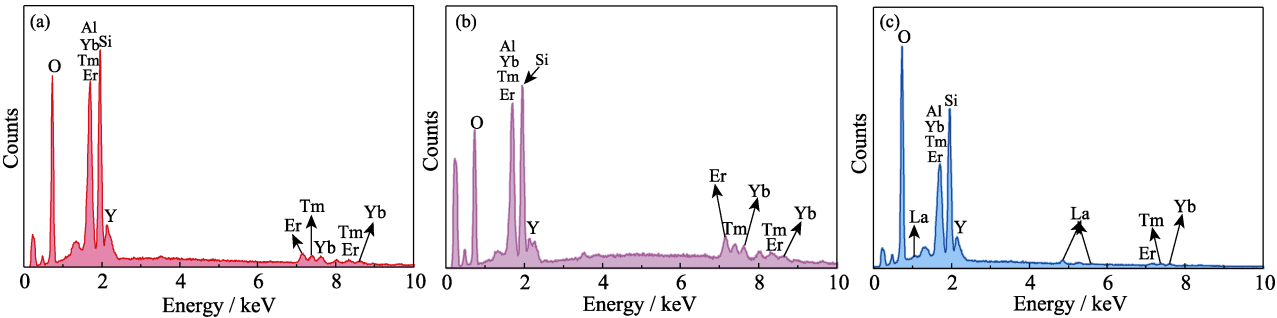


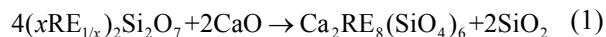
图 3  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷中玻璃相的 EDS 谱图  
Fig. 3 EDS patterns of glass phases in  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics  
(a)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$ ; (b)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$ ; (c)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$

有利于物质的传输, 导致晶粒长大。在高温腐蚀过程中, CMAS 熔体的黏度较低, 活性较高, 会腐蚀晶界<sup>[31-32]</sup>。因此, 晶界数量减少对抑制高温 CMAS 腐蚀具有重要意义。

## 2.2 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O 复相陶瓷耐 CMAS 腐蚀性

为了探究复相陶瓷的耐 CMAS 腐蚀能力, 分别在 1300 和 1500 °C 对 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷与 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O 复相陶瓷进行 CMAS 腐蚀测试。图 4 为四种陶瓷在 1300 °C 腐蚀 48 h 后的截面 SEM 照片, 从图中可以看到, 四种陶瓷腐蚀后均呈现出三层结构, 即残留 CMAS 熔盐层、反应层与基体层。腐蚀 48 h 后, 仍然残留 CMAS 熔盐层, 且反应层厚度均小于 20 μm。Tian 等<sup>[19]</sup>研究了单组分稀土双硅酸盐 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(RE=Y、Yb、Lu) 的耐 CMAS 腐蚀性, 发现 1300 °C 腐蚀 50 h 后, γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、β-Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 β-Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的反应层厚度分别为 155、125 和 330 μm。与单组分 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷相比, 实验制备的 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷与 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O 复相陶瓷均表现出优异的耐 CMAS 腐蚀能力。为了研究腐蚀过程, 对各层的元素组成进行 EDS 分析, 如表 2 所示。可以看到, 残留 CMAS 熔盐层中不仅含有 Si、O、Ca、Mg、Al 元素, 而且含有少量的 Yb、Tm、Er、Y 元素。而反应层由深灰色颗粒紧密堆积而成, 不仅包含 Yb、Tm、Er、Y 元素, 而且包含大量的 Ca 元素。为了进一步确定反应产物的物相组成, 将 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 CMAS 混合, 在 1300 °C 下煅烧 48 h, 其产物的 XRD 图谱如图 5(a) 所示。(4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 CMAS 的反应产物中除 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相外, 还存在磷灰石 Ca<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>-(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 相。结合 EDS 分析, 可以确定反应层中深灰色颗粒为磷灰石。基于以上分析, 可以得出陶瓷在 1300 °C 腐蚀过程中, 熔融 CMAS 会溶解界面处的 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 颗粒, 由于浓度差异, 稀土元素会逐渐向 CMAS 熔体中扩散<sup>[33]</sup>。当稀土元素达到一定浓度后, 会降低 CMAS 熔体对 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 颗粒

的溶解能力。同时, CMAS 熔体中的 Ca<sup>2+</sup>离子会侵蚀 (4RE<sub>1/4</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶粒<sup>[34-35]</sup>, 并通过反应-析出机制在腐蚀前沿生成磷灰石产物<sup>[36]</sup>, 其反应过程如公式(1)所示。生成的磷灰石颗粒能够紧密结合, 在腐蚀前沿形成一层致密的反应层, 从而阻碍 CMAS 熔体的进一步腐蚀, 这有利于提高其耐 CMAS 腐蚀性。



另外, 可以看到, 在反应层下方的 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷基体中出现了深灰色相, 如图 4(a) 中点 4 位置。通过 EDS 分析可知, 其含有少量的 Yb、Tm、Er、Y、Si、O 元素, 以及 Ca 元素。分析结果说明, 虽然高熵化能够有效地提高稀土双硅酸盐的耐 CMAS 腐蚀能力, 但是熔融 CMAS 会腐蚀晶界并沿着晶界渗入到基体内部。对于 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O 复相陶瓷, 由于 RE-Si-Al-O 玻璃相包裹在 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶粒表面, 当熔融 CMAS 腐蚀晶界时, 会先与 RE-Si-Al-O 玻璃相发生反应, 从而影响腐蚀行为<sup>[34]</sup>。为了表征具体的反应产物, 将 RE-Si-Al-O 玻璃相与 CMAS 混合后在 1300 °C 下煅烧 48 h, 煅烧产物的 XRD 图谱如图 5(b) 所示。可以看到, 由于玻璃相中 RE 离子半径差异, 产生了不同反应产物。Yb-Si-Al-O 玻璃相与 CMAS 发生反应后, 产物仅为 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 CaSiO<sub>3</sub> 析晶相, 没有形成 Yb 与 Ca 元素的化合物。这是由于 Yb<sup>3+</sup>离子半径较小 (0.868 Å), 与 Ca<sup>2+</sup>离子半径 (1.18 Å) 相差较大, 不易形成稳定的含 Ca 化合物。因此, 在腐蚀过程中, Yb-Si-Al-O 玻璃相将作为 CMAS 熔体沿晶界渗入的通道, 使 CMAS 熔体渗入陶瓷内部。而稀土离子半径较大的 Y-Si-Al-O 与 La-Si-Al-O 玻璃相 (Y<sup>3+</sup>与 La<sup>3+</sup>离子半径分别为 0.9 与 1.032 Å) 与 CMAS 发生反应, 分别生成环硅酸盐 Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> 与磷灰石 Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 这不但消耗了 CMAS 中的 Ca<sup>2+</sup>离子, 减弱了 Ca<sup>2+</sup>离子对 (4RE<sub>1/4</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶粒的侵蚀, 而且生成的产物能够封堵 CMAS 熔体侵蚀路径, 阻碍 CMAS 熔体渗入。其反应过程与机理在我们前期研究中已经详细阐述<sup>[34]</sup>。尽管加入 RE-Si-Al-O 玻璃相对

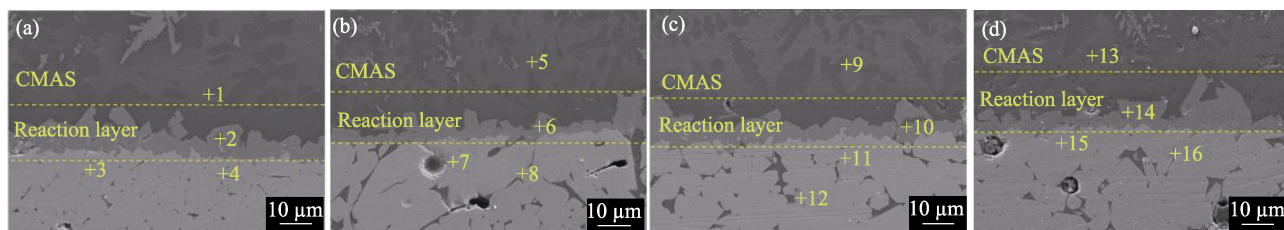


图 4 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷与 (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O 复相陶瓷在 1300 °C 腐蚀 48 h 后的截面 SEM 照片  
Fig. 4 Cross-sectional SEM images of (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics and (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/RE-Si-Al-O multiphase ceramics after corrosion at 1300 °C for 48 h

(a) (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; (b) (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Yb-Si-Al-O; (c) (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Y-Si-Al-O; (d) (4RE<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/La-Si-Al-O

表 2 图 4 中各点的元素组成(%，原子分数)

Table 2 Elemental composition of each point in Fig. 4 (%，in atom)

Spot	Yb	Tm	Er	Y	Si	O	Ca	Mg	Al	Sm	La	Matter
1	0.76	0.69	0.71	0.69	22.15	57.64	9.43	0.99	6.94			CMAS
2	2.85	2.78	2.67	2.19	21.16	52.94	13.05		2.36			$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
3	6.06	5.55	5.23	3.81	21.75	57.60						$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
4	1.91	1.89	2.02	1.24	23.55	58.21	11.18					CMAS
5	0.61	0.54	0.54	0.46	23.43	58.28	8.82	0.90	6.42			CMAS
6	2.02	1.82	1.84	0.82	24.39	57.84	11.27					$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
7	5.54	5.11	5.36	3.77	22.74	57.48						$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
8	0.53	0.61	0.69	0.53	23.82	58.48	9.71		5.63			Yb-Si-Al-O-Ca
9	0.51	0.40	0.52	0.43	22.40	59.87	8.46	0.75	6.66			CMAS
10	1.79	1.90	1.98	0.95	23.72	58.85	10.81					$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
11	5.98	4.92	4.89	3.56	21.68	58.97						$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
12	0.37	0.34	0.37	0.23	23.14	59.04	8.50	0.27	7.74			Y-Si-Al-O-Ca
13	0.76	0.71	0.68	0.69	24.75	55.79	9.23	1.01	6.22		0.16	CMAS
14	1.87	1.99	2.07	0.80	26.09	54.97	12.02				0.19	$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
15	5.98	5.96	5.54	3.02	23.81	55.69						$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
16	0.22	0.35	0.45	0.21	26.26	57.49	7.13	0.28	6.32		1.29	La-Si-Al-O-Ca

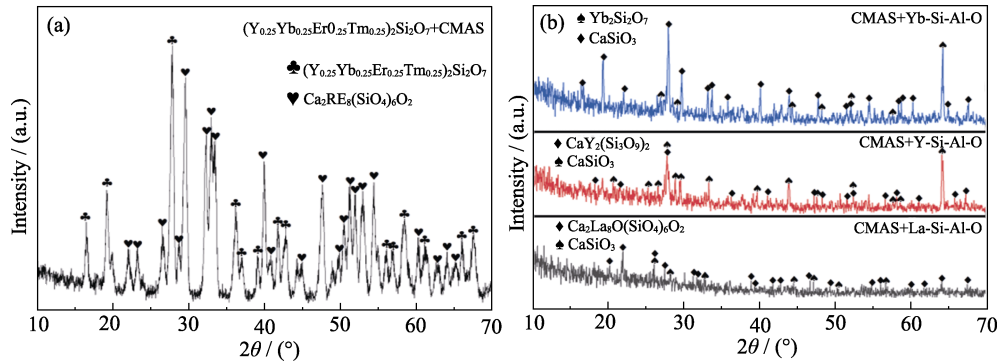


图 5  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和 RE-Si-Al-O 与 CMAS 混合后在 1300 °C 煅烧反应 48 h 后的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and RE-Si-Al-O mixed with CMAS after calcination at 1300 °C for 48 h  
(a) Mixture of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and CMAS; (b) Mixture of RE-Si-Al-O and CMAS

耐低温(1300 °C) CMAS 腐蚀影响较弱,但是对于提高耐高温 CMAS 腐蚀能力非常有利。

为了进一步探究 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷的耐高温 CMAS 腐蚀能力,分别在 1500 °C 腐蚀 24 和 48 h。图 6 为 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷在 1500 °C 腐蚀后的 XRD 图谱,从图中可以看出, $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷高温下被 CMAS 熔盐腐蚀后,主要产物为磷灰石  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  相,同时出现少量的 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。Sun 等<sup>[29]</sup>研究了 $(\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在高温 CMAS 熔体中的腐蚀行为,发现 1500 °C 腐蚀后不但有反应产物磷灰石相,而且还会重新析出多组元高熵稀

土双硅酸盐。在高温腐蚀过程中,CMAS 熔体的黏度较低<sup>[37-38]</sup>、活性较高,从而促进高熵稀土双硅酸盐晶粒的不断溶解。当 RE/Ca 比例达到一定值时,产物磷灰石相开始沉淀,同时残留 CMAS 中的 Ca/Si 比值逐渐下降。当熔体中的主要成分  $\text{RE}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  达到不同浓度阈值时,残留 CMAS 熔体中的整体反应保持新的动态平衡,多组元高熵稀土双硅酸盐开始再沉淀<sup>[39]</sup>。

图 7 为 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷 1500 °C 腐蚀 24 和 48 h 后的截面 SEM 照片。可以看出,腐蚀 24 h 后,试样上方的 CMAS 熔盐完全被消耗掉,并在其表面形成了一层由棒状颗粒组成的反应产物层,说明如果存在更多的 CMAS 熔盐将会造成更加严重的腐

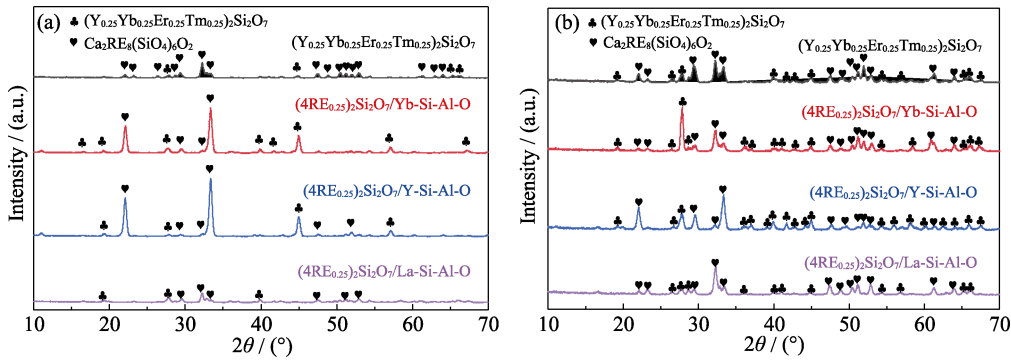


图 6  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀(a) 24 和(b) 48 h 后的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics and  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics after corrosion at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 24 and (b) 48 h

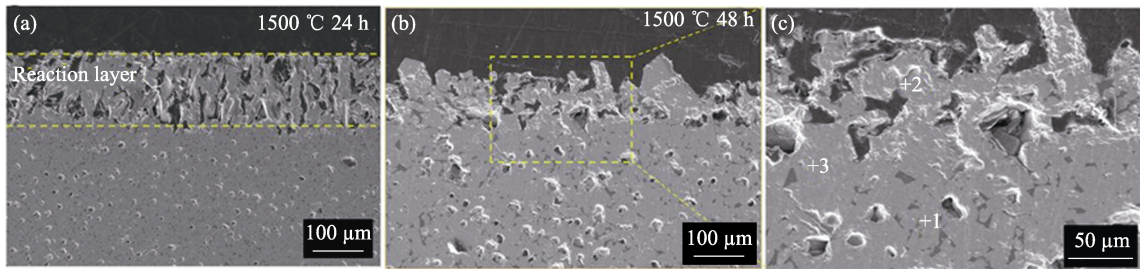


图 7  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀(a) 24 和(b) 48 h 后的截面 SEM 照片  
Fig. 7 Cross-sectional SEM images of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics after corrosion at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  for (a) 24 and (b) 48 h  
(c) Partial enlargement of area in (b)

蚀。当腐蚀时间延长至 48 h, 磷灰石反应层厚度相应减小, 且由致密结构变为多孔结构, 基体中气孔数量出现增多的趋势。EDS 分析结果(表 3)表明, 棒状颗粒主要含有 RE、Si、O、Ca 元素, 以及少量 Al 和 Mg 元素, 结合 XRD 结果可以确认, 棒状颗粒为生成的  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  磷灰石反应产物。而反应层中的黑色相(点 1)含有大量的 Ca、Mg、Al、Si、O 元素, 以及少量的 Yb、Y、Er、Tm 元素, 可以确定其为残余的 CMAS 熔体。在高温腐蚀过程中, CMAS 熔体活性较高, 不但会促使反应前沿晶粒溶解, 而且会腐蚀晶界, 并沿晶界快速渗入基体内部, 导致反应层与基体中气孔数量增多。

图 8 为  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀 24 与 48 h 后的截面 SEM 照片。与  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷对比, 腐蚀 24 h 后试样上方仍然残留 CMAS 熔盐层。这说明在高温腐蚀过程中,

CMAS 熔盐并没有完全被消耗, 复相陶瓷表现出较好的耐高温 CMAS 腐蚀能力。对比这三种复相陶瓷, 发现残留 CMAS 熔盐层的厚度随稀土离子半径的增大逐渐增大, 说明稀土离子半径较大的 RE-Si-Al-O 玻璃相能够增强其耐腐蚀能力。随着腐蚀时间延长至 48 h,  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$  和  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$  两种复相陶瓷上方的熔盐层完全被消耗掉, 而  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$  复相陶瓷上方的熔盐层仍然存在, 说明  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$  复相陶瓷具有更加优异的耐高温 CMAS 腐蚀能力。

为了探究其耐腐蚀机制, 对图 8 中虚线框区域进行局部放大, 如图 9 所示。可以看到, 反应层是由灰色颗粒和深灰色晶间相构成。由 EDS 分析结果(表 4)可知, 灰色颗粒含有 Yb、Tm、Er、Y、Si、O、Ca 元素, 为磷灰石相; 深灰色晶间相除了含有 RE、

表 3 图 7 中各点的元素组成(% , 原子分数)  
Table 3 Elemental composition of each point in Fig. 7 (% , in atom)

Spot	Yb	Tm	Er	Y	Si	O	Ca	Mg	Al	La	Matter
1	1.39	1.12	1.03	0.84	22.26	54.21	14.35	0.39	4.41		CMAS
2	7.80	8.12	8.21	8.46	14.57	45.43	7.41				$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
3	8.10	8.39	8.13	4.03	28.68	42.67					$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

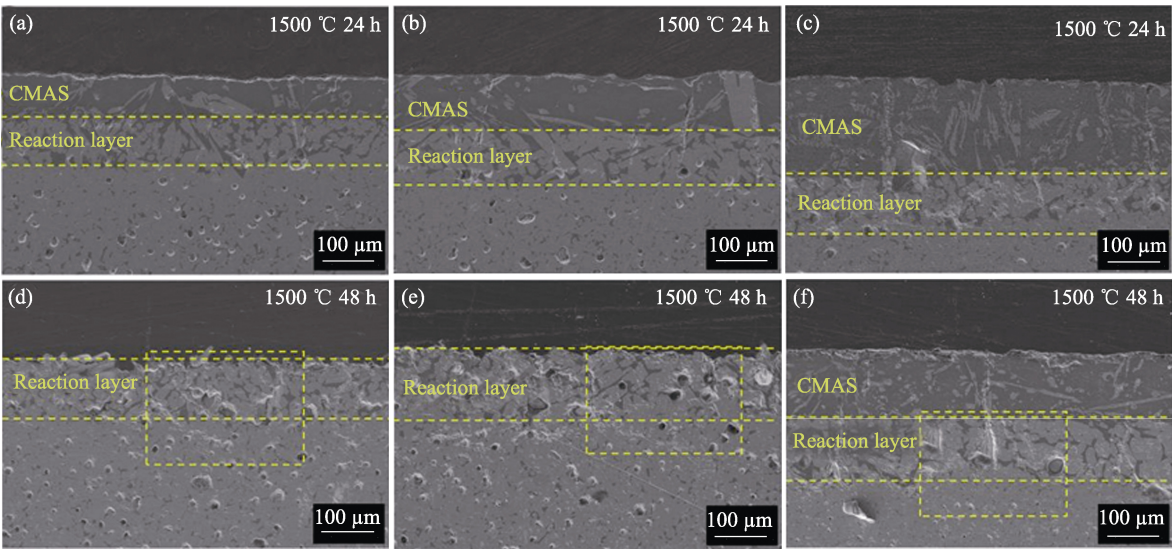


图 8  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷在 1500 °C 腐蚀 24 与 48 h 后的截面 SEM 照片  
Fig. 8 Cross-sectional SEM images of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics after corrosion at 1500 °C for 24 and 48 h  
(a, d)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$ ; (b, e)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$ ; (c, f)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$

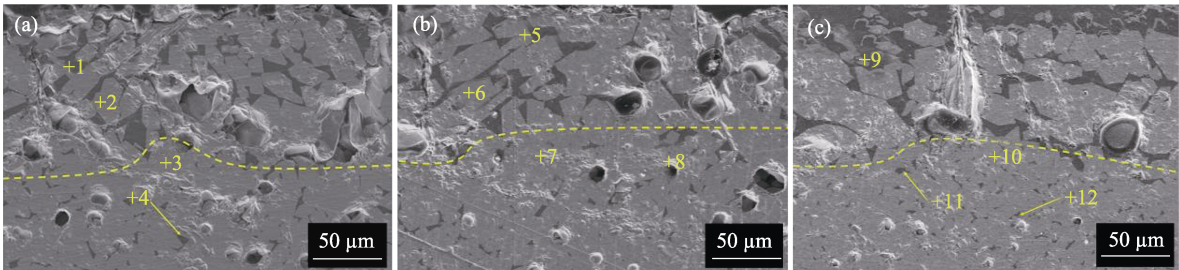


图 9  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  复相陶瓷在 1500 °C 腐蚀 48 h 后局部放大的 SEM 照片  
Fig. 9 Local enlarged SEM images of  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$  multiphase ceramics after corrosion at 1500 °C for 48 h  
(a)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$ ; (b)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$ ; (c)  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$

表 4 图 9 中各点的元素组成(%，原子分数)  
Table 4 Elemental composition of each point in Fig. 9 (%，in atom)

Spot	Yb	Tm	Er	Y	Si	O	Ca	Mg	Al	La	Matter
1	1.23	0.90	0.84	0.72	23.01	55.92	10.20	0.38	6.80		CMAS
2	6.17	7.43	7.75	8.02	16.47	47.83	6.33				$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
3	6.92	6.61	6.34	3.64	24.73	51.76					$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
4	0.34	0.44	0.48	0.21	25.89	54.59	10.73	0.34	6.98		Yb-Si-Al-O-Ca
5	1.01	0.92	0.81	0.74	24.10	55.69	9.65	0.22	6.86		CMAS
6	5.92	6.23	6.52	6.94	16.85	52.31	5.23				$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
7	5.27	5.35	5.64	3.77	23.11	56.86					$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
8	0.64	0.69	0.76	0.41	24.03	56.45	9.70	0.43	6.89		Y-Si-Al-O-Ca
9	5.61	5.82	6.15	6.43	15.97	53.99	5.02			1.01	$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
10	5.81	5.34	5.62	3.50	23.47	56.26					$(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$
11	0.39	0.47	0.53	0.23	25.11	56.14	9.01	0.27	7.18	0.67	La-Si-Al-O-Ca
12	1.73	1.82	1.89	1.57	28.54	54.01		0.36	8.17	1.91	La-Si-Al-O

Si、O、Ca 元素之外，还含有少量的 Mg 和 Al 元素，为残留的 CMAS 熔盐。此外， $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb-Si-Al-O}$  和  $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Y-Si-Al-O}$  两种复相陶瓷中的晶间相均由 RE、Si、Al、O、Ca、Mg、Al 元素组成，说明熔融 CMAS 与 RE-Si-Al-O(RE=Yb、Y)玻璃相互溶，并沿着 RE-Si-Al-O(RE=Yb、Y)玻璃相渗

入基体内部。对于 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$ 复相陶瓷,靠近反应层的玻璃相(点11)含有Ca元素,而远离反应层的玻璃相(点12)不含Ca元素。可以推断,残留的CMAS熔盐层下面的腐蚀区由反应层和扩散层组成,且熔融CMAS并没有完全渗入到基体内部,因此 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$ 复相陶瓷展现出较好的耐高温CMAS腐蚀能力。分析1300℃腐蚀的结果(图4和图5),可以发现不同的腐蚀现象与玻璃相中稀土离子半径大小密切相关。一方面,离子半径较大的稀土元素(如 $\text{La}^{3+}$ 离子)更易与 $\text{Ca}^{2+}$ 发生反应,生成稳定的磷灰石相,减少CMAS熔体中 $\text{Ca}^{2+}$ 离子的数量,降低CMAS熔体的活性,减弱对 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒的侵蚀;另一方面,CMAS与RE-Si-Al-O玻璃相反应生成的磷灰石,能够封堵CMAS熔体的侵蚀路径,阻碍CMAS熔体渗入。此外,由图2可知,RE-Si-Al-O玻璃相能够促进 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒长大,且稀土离子半径越大,晶粒长大越明显。晶粒长大减少了晶界数量,进而减少高温CMAS熔体的渗入通道,从而抑制CMAS腐蚀<sup>[40]</sup>。综上,由于 $\text{La}^{3+}$ 离子的离子半径更大, $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$ 复相陶瓷表现出更加优异的耐高温CMAS腐蚀能力。

### 3 结论

为了改善高熵稀土双硅酸盐耐CMAS腐蚀能力,设计制备了一种新型 $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{RE-Si-Al-O}$ 复相陶瓷。RE-Si-Al-O玻璃相复合后, $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒长大,晶界数量减少,从而减少了CMAS熔体渗入通道的数量。同时,离子半径较大的 $\text{RE}^{3+}$ 更易与 $\text{Ca}^{2+}$ 发生反应,快速析出磷灰石阻挡层,阻止CMAS熔盐对晶粒的持续侵蚀,从而提高了高熵稀土双硅酸盐陶瓷耐CMAS腐蚀能力。在1500℃腐蚀48h后, $(4\text{RE}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{La-Si-Al-O}$ 复相陶瓷表面仍残留CMAS熔盐层,表明该复相陶瓷具有良好的耐高温CMAS腐蚀能力。

### 参考文献:

- [1] 刘巧沐,黄顺洲,何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用需求及挑战. 材料工程, 2019, **47**: 1.
- [2] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nat. Mater.*, 2016, **15**: 804.
- [3] 刘大响. 一代新材料,一代新型发动机: 航空发动机的发展趋势及其对材料的需求. 材料工程, 2017, **45**: 1.
- [4] ZHU S J, MIZUNO M, NAGANO Y, *et al.* Creep and fatigue behavior in an enhanced  $\text{SiC}_p/\text{SiC}$  composite at high temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 2269.
- [5] CURTIN W A. Theory of mechanical properties of ceramic-matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2837.
- [6] 任孝旻. 高熵稀土单硅酸盐热障/环境障涂层材料的设计、制备和性能研究. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2022.
- [7] 黄璇璇,郭双全,姚改成等. 航空发动机SiC/SiC复合材料环境障涂层研究进展. 航空维修与工程, 2017(2): 28.
- [8] ZHU D M. Durability and CMAS resistance of advanced environmental barrier coatings systems for SiC/SiC ceramic matrix composites. *J. Nucl. Mater.*, 2010, **8**: 203.
- [9] POERSCHKE D L, HASS D D, EUSTIS S, *et al.* Stability and CMAS resistance of yttrium-silicate/hafnate EBCs/TBC for SiC composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**: 278.
- [10] WANG Y, MENG J S, LIU S Y, *et al.* Environmental barrier coatings challenges and opportunities. *J. Aerosp. Sci. Technol.*, 2018, **6**: 17.
- [11] 周邦阳,崔永静,王长亮,等. 稀土硅酸盐环境障涂层研究进展. 材料工程, 2023, **51**(12): 12.
- [12] 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**: 1705.
- [13] 王浩宇. 几种稀土硅酸盐环境障涂层的制备、表征与性能研究. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2023.
- [14] 孙晓文. 稀土硅酸盐环境障涂层成分结构设计及高温失效机制研究. 天津: 河北工业大学硕士学位论文, 2022.
- [15] MAIER N, RIXECKER G, NICKEL K G. Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**: 1630.
- [16] LUO Y X, SUN L C, WANG J M, *et al.* Material-genome perspective towards tunable thermal expansion of rare-earth di-silicates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**: 3547.
- [17] 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.
- [18] TIAN Z L, ZHENG L Y, LI Z J, *et al.* Exploration of the low thermal conductivities of  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , and  $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as novel environmental barrier coating candidates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**: 2813.
- [19] TIAN Z L, REN X M, LEI Y M, *et al.* Corrosion of  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (RE=Y, Yb, and Lu) environmental barrier coating materials by molten calcium-magnesium-alumino-silicate glass at high temperatures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39**: 4245.
- [20] TURCER L R, SENGUPTA A, PADTURE N P. Low thermal conductivity in high-entropy rare-earth pyrosilicate solid-solutions for thermal environmental barrier coatings. *Scr. Mater.*, 2021, **191**: 40.
- [21] SUN L C, REN X M, LUO Y X, *et al.* Exploration of the mechanism of enhanced CMAS corrosion resistance at 1500℃ for multicomponent  $(\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  disilicate. *Corros. Sci.*, 2022, **10**: 110343.
- [22] GUO X T, ZHANG Y L, LI T, *et al.* High-entropy rare-earth disilicate  $(\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ : a potential environmental barrier coating material. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, **42**: 3570.
- [23] SUN L C, LUO Y X, REN X M, *et al.* A multicomponent  $\gamma$ -type  $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/6}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  disilicate with outstanding thermal stability. *Mater. Res. Lett.*, 2020, **8**: 424.
- [24] WANG X, HE Y X, WANG C, *et al.* Thermal performance regulation of high-entropy rare-earth disilicate for thermal environmental barrier coating materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, **2**: 18456.
- [25] WOLF M, MACK D E, GUILLON O, *et al.* Resistance of pure and mixed rare earth silicates against calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS): a comparative study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**: 7056.

- [26] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions. *Annu. Rev. Mater.*, 2017, **47**: 297.
- [27] DONG Y, REN K, WANG Q K, *et al.* Interaction of multicomponent disilicate ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) with molten calcia-magnesia-aluminosilicate. *J. Adv. Ceram.*, 2022, **11**: 66.
- [28] CHEN Z Y, LIN C C, ZHENG W, *et al.* Investigation on improving corrosion resistance of rare earth pyrosilicates by high-entropy design with RE-doping. *Corros. Sci.*, 2022, **199**: 110217.
- [29] SUN L C, LUO Y X, TIAN Z L, *et al.* High temperature corrosion of ( $\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}$ ) $\text{Si}_2\text{O}_7$  environmental barrier coating material subjected to water vapor and molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corros. Sci.*, 2020, **175**: 108881.
- [30] TURCER L R, KRAUSE A R, GARCES H F, *et al.* Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: part II,  $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**: 3914.
- [31] Ahlborg N L, ZHU D M, AHLBORG N L, ZHU D M. Calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **237**: 79.
- [32] GRANT K M, KRÄMER S, LÖFVANDER J P A, *et al.* CMAS degradation of environmental barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **202**: 653.
- [33] WU N N, WANG Y L, TONG Y L, *et al.* Interaction of ytterbium monosilicate environmental barrier coating material with molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corros. Sci.*, 2023, **211**: 110864.
- [34] WANG X, CHENG M H, XIAO G Z, *et al.* Preparation and corrosion resistance of high-entropy disilicate ( $\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Sc}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) ceramics. *Corros. Sci.*, 2021, **192**: 109786.
- [35] HE Y X, XIAO G Z, WANG C, *et al.* Improved thermal properties and CMAS corrosion resistance of rare-earth monosilicates by adjusting the configuration entropy with RE-doping. *Corros. Sci.*, 2024, **226**: 11664.
- [36] DENG S X, HE G, YANG Z C, *et al.* Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant high entropy ceramic ( $\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) for thermal barrier coatings. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2022, **107**: 259.
- [37] WEBSTER R I, OPILA E J. Viscosity of  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) melts: experimental measurements and comparison to model calculations. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2022, **584**: 121508.
- [38] SHIMIZU F, TOKUNAGA H, SAITO N, *et al.* Viscosity and surface tension measurements of  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  (RE=Y, Gd, Nd and La) melts. *ISIJ Int.*, 2006, **46**: 388.
- [39] XIAO G Z, SHEN Q Y, TIAN Y, *et al.* Investigation on the relation of microstructures and CMAS corrosion resistance of high entropy RE disilicates. *Corros. Sci.*, 2024, **227**: 111727.
- [40] HE Y X, WANG X, WANG C, *et al.* Significantly improved corrosion resistance of high-entropy rare-earth silicate multiphase ceramics against molten CMAS. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023, **106**: 2744.