

Gd³⁺和 Yb³⁺对 CMAS 腐蚀产物结晶行为的影响及协同作用机理

张广珩^{1,2}, 石金瑜^{1,2}, 沈泓宇^{1,3}, 张洁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; 3. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

摘要: 随着航空发动机服役温度的升高, 低熔点钙镁铝硅酸盐(CaO-MgO-AlO_{1.5}-SiO₂, CMAS)腐蚀成为导致热结构部件防护涂层失效的重要因素。在典型热障涂层(Thermal barrier coating, TBC)及环境障涂层(Environmental barrier coating, EBC)的 CMAS 腐蚀过程中, 稀土组分对反应产物的结晶以及 CMAS 腐蚀渗透过程具有显著影响。本研究聚焦 TBC 和 EBC 体系中广泛采用的两种稀土元素——钆和镱, 制备了一系列钆-镱氧化物((Gd_xYb_{1-x})₂O₃, x=0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 和 1.00), 系统研究其与 CMAS 沉积物在 1300 °C 下的反应产物, 并探讨这两种稀土元素的协同作用机理。结果表明, 钆离子有效诱导磷灰石结构产物的形成, 但熔体消耗效率较低; 镱离子促进石榴石和磷硅酸钙结构产物的形成, 但其产物结晶动力学迟滞。进一步讨论了钆和镱离子在产物中的配分特征以及残余 CMAS 熔体成分的变化, 提出在一定比例范围内(钆摩尔分数为 5%~20%)两者之间存在协同效应。通过合理设计涂层中钆和镱元素的比例, 可以促进磷灰石结晶, 阻止熔体渗透, 同时改善石榴石和磷硅酸钙迟滞的结晶动力学, 从而加速熔体消耗。探究协同作用为 TBC/EBC 的抗 CMAS 腐蚀改性成分设计提供了理论支撑。

关键词: 钆-镱氧化物; CMAS 腐蚀; 反应结晶产物; 协同作用

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0027-10

Synergistic Mechanism of Gd³⁺ and Yb³⁺ on Crystallization Behavior of CMAS Corrosion Products

ZHANG Guangheng^{1,2}, SHI Jinyu^{1,2}, SHEN Hongyu^{1,3}, ZHANG Jie¹, 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; 3. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: As the operating temperature of aero-engine rises, degradation of thermal barrier coatings (TBCs) and environmental barrier coatings (EBCs) on hot-section components affected mainly by infiltration of

收稿日期: 2025-02-20; 收到修改稿日期: 2025-05-14; 网络出版日期: 2025-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2063, 52372071, 52302076, 92360304); 国家重点研发计划(2021YFB3702300); 中国航发集团产学研合作项目(HFZL2023CXY022); 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2002018, XLYC2203090); 中国科学院国际伙伴计划项目(172GJHZ2022094FN); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC2204062) National Natural Science Foundation of China (U21A2063, 52372071, 52302076, 92360304); National Key Research and Development Program of China (2021YFB3702300); Aero Engine Corporation of China Industry-university-research Cooperation Project (HFZL2023CXY022); “Revitalize Liaoning Talent Plan” Project of Liaoning Province (XLYC2002018, XLYC2203090); Chinese Academy of Sciences International Partnership Program (172GJHZ2022094FN); Shenyang Young and Middle-aged Scientific and Technological Innovation Talent Support Program (RC2204062)

作者简介: 张广珩(1996–), 男, 博士. E-mail: ghzhang@lam.ln.cn

ZHANG Guangheng (1996–), male, PhD. E-mail: ghzhang@lam.ln.cn

通信作者: 张洁, 研究员. E-mail: jiezhang@imr.ac.cn

ZHANG Jie, professor. E-mail: jiezhang@imr.ac.cn

calcium-magnesium-alumina-silicate (CaO-MgO-AlO_{1.5}-SiO₂, CMAS) has garnered increasing attention. Rare earth constituents play an essential role in forming corrosion products and subsequent melt penetration when conventional TBCs and EBCs are attacked by CMAS deposits. This study focused on preparation of a series of gadolinium-ytterbium oxides ((Gd_xYb_{1-x})₂O₃, $x=0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$ and 1.00), with particular emphasis on the roles of ytterbium and gadolinium. Their reaction with CMAS deposits was systematically investigated at 1300 °C to explore the synergistic mechanism associated with these two rare earth elements. The results indicate that gadolinium cations can efficiently induce the crystallization of products with apatite structure which have a low melt consumption. Conversely, ytterbium cations can induce the formation of products with garnet and silicocarnotite structure which have sluggish kinetics. Furthermore, partitioning of gadolinium and ytterbium ions within corrosion products, along with variation of residual CMAS melt composition, was further analyzed. It is proposed that these two rare earth ions exhibit a synergistic effect within a certain composition range (5%–20% (in mole) of gadolinium content). The optimized ratio of gadolinium and ytterbium within coatings is anticipated to promote apatite crystallization, prevent melt penetration, and modify the sluggish crystallization kinetics of garnet and silicocarnotite, thereby significantly improving the melt consumption. This investigation on synergistic effect of gadolinium and ytterbium cations provides a theoretical support for the anti-CMAS-corrosion composition modification of TBCs/EBCs.

Key words: gadolinium-ytterbium oxide; CMAS corrosion; reactive crystallization product; synergistic effect

高温防护涂层是保障基体材料发挥优异力学性能、提高服役温度、避免恶劣环境侵蚀的关键技术。应用 TBC^[1]和 EBC^[2]可以显著延长航空发动机服役寿命。随着新一代发动机工作温度进一步提高,环境沉积物(如火山灰、沙砾等)引发的 CMAS 腐蚀问题日益突出^[3-4]。CMAS 在 1200 °C 以上会熔化为腐蚀性液相,导致热端部件服役寿命显著缩短,甚至发动机急停。

TBC/EBC 在 CMAS 腐蚀环境下的失效过程涉及复杂的热化学和热机械耦合作用^[3]。高温下,CMAS 熔体沿孔隙以及晶界渗透,破坏涂层原有结构;冷却过程中,因热膨胀失配引发应力累积,最终导致涂层剥落^[5]。此外,高温 CMAS 熔体会持续溶解涂层并伴随腐蚀产物结晶析出。该溶解-扩散-结晶过程持续进行,直至熔体与未反应的涂层达到热力学平衡或者 CMAS 熔体被完全消耗^[6-7]。因此,提高 TBC/EBC 抗 CMAS 腐蚀性能的关键在于有效阻止熔体渗透并减少涂层的消耗。

当前 TBC 的研究主要集中在稀土锆酸盐 (RE-Zr-O)体系,包括氧化钇稳定氧化锆(YSZ)和各类稀土锆酸盐等^[8];而 EBC 则多采用稀土硅酸盐 (RE-Si-O)体系。研究发现,稀土(RE)组分在 CMAS 腐蚀过程中的作用至关重要^[9-10]。不同稀土成分将显著影响腐蚀反应产物的组成和厚度,其反应层厚度相差 2~10 倍^[11-12]。以钆为代表的前半周期稀土元素,有利于形成磷灰石相硅酸盐(Ca_{2+x}RE_{8-x}(SiO₄)₆O_{2-0.5x},

$0 \leq x \leq 0.5$),满足上述化学式、含有不同稀土元素的腐蚀产物统称为“磷灰石结构产物”;而以镱为代表的后半周期稀土元素可以诱导形成石榴石相硅酸盐 ((RE_{3-x-y}Ca_xMg_y)(Al_{2-z}Mg_z)(Al_{3-x-y-z}Si_{x+y+z})O₁₂, $0 \leq x, y \leq 3, 0 \leq z \leq 2$),满足该化学式的腐蚀产物统称为“石榴石结构产物”^[13-15]。在 CMAS 腐蚀过程中,含钆涂层可迅速析出磷灰石结构产物,形成屏障层,有效阻隔熔体渗透,但其快速反应机制易消耗大量涂层,短时间内形成数十微米厚的反应层^[13, 16]。而含镱涂层诱导的石榴石结构产物尽管结晶孕育期较长,但熔体消耗效率更高,从而减缓涂层损耗^[14, 17-18]。已有报道表明,在 CMAS 熔体侵蚀下,TBC 及 EBC 的衰退深度可达上百微米,这将严重威胁热端部件服役可靠性^[19-20]。

为进一步提高涂层抗 CMAS 腐蚀性能,研究者已逐步将“高熵”设计理念引入 TBC/EBC 材料^[21-22]。Deng 等^[23]和 Luo 等^[24]认为多稀土组元固溶体材料抗 CMAS 腐蚀性能的提高与腐蚀产物结晶驱动力改变有关。Sun 等^[25]和 Wang 等^[26]认为多稀土组元固溶体材料腐蚀抗性提高的原因在于尺寸不同的稀土离子所产生的晶格畸变抑制了稀土离子向 CMAS 熔体扩散,从而提高了材料的稳定性。多稀土组元的协同作用可以显著提升抗 CMAS 腐蚀性能,但其热力学研究相对较少,相关机理尚未完全明确。

本研究聚焦于应用最为广泛的两种稀土元素——

钆和镱, 系统研究钆-镱氧化物($(Gd_xYb_{1-x})_2O_3$, $x=0$ 、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 和 1.00)在 1300 °C 下与 CMAS 熔体的热力学相互作用。本研究旨在揭示钆和镱元素对腐蚀反应热力学平衡的影响规律, 阐明两者的协同作用机制, 为抗 CMAS 腐蚀高温防护涂层的成分设计提供理论依据。

1 实验方法

1.1 样品制备

本研究选用商用氧化钆(Gd_2O_3)和氧化镱(Yb_2O_3)粉末(材料供应商及纯度信息见补充材料表 S1), 采用固相反应法制备一系列不同成分的钆-镱氧化物($(Gd_xYb_{1-x})_2O_3$, $x=0$ 、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 和 1.00)。分别按化学计量比称重氧化钆和氧化镱粉末, 将其放入氮化硅球磨罐中, 以无水乙醇为介质球磨 24 h。所得混合浆料在 80 °C 干燥箱中烘干 6 h 后, 置于马弗炉中升温至 1500 °C 并保温 10 h。反应产物再次进行球磨破碎, 获得粒径均匀的钆-镱氧化物粉末。

选取研究最为广泛的 33CaO-9MgO-13AlO_{1.5}-45SiO₂(熔点约为 1233 °C)作为 CMAS 沉积物。CMAS 粉末同样采用固相反应法制备。取氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)和氧化硅(SiO_2)商业粉末(材料信息见表 S1)放入马弗炉中, 800 °C 下预处理 2 h 以去除吸附水和碳酸盐。随后按照化学计量比称重, 将各组份置于氮化硅球磨罐中, 加入无水乙醇, 球磨 24 h 以充分混合。混合物经烘干后, 放入马弗炉中加热至 1150 °C 并保温 20 h。产物经球磨、干燥与过筛, 制得粒径均匀的 CMAS 粉末。

对制备态的钆-镱氧化物和 CMAS 粉末分别进行结构、形貌和成分表征。

1.2 $(Gd_xYb_{1-x})_2O_3$ 与 CMAS 的反应

将钆-镱氧化物与 CMAS 粉末分别按照 RE : CMAS(即 $n(Gd+Yb) : n(Ca+Mg+Al+Si)$)=1 : 10 和 1 : 5 进行称量, 然后放入烧杯中并加入乙醇和搅拌子, 充分搅拌均匀后, 在 80 °C 下干燥 12 h, 得到两组反应混合物。上述两种比例分别模拟 CMAS 腐蚀初期和平衡状态的结晶行为。干燥后的混合物被压制成 $\phi 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的圆片, 放置在表面镀铂的单晶氧化铝基片上。然后, 装入马弗炉中以 5 °C/min 速率升温至 1300 °C 并保温 1 h, 再以相同速率降温至 700 °C 后, 随炉冷却至室温。反应后的样品被分割成两部分: 一部分去除铂镀层及氧化铝基底后研

磨成粉末, 用于相组成分析; 另一部分用亚克力粉和固化剂进行冷镶嵌, 打磨抛光后用于微观形貌和成分分析。

1.3 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Discover, Bruker, Massachusetts, 美国)分析钆-镱氧化物、CMAS 粉末及其高温反应产物的相组成, 使用 Cu $K\alpha$ 作为射线源。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55, LEO, Oberkochen, 德国)观察样品形貌, 其中粉末样品采用二次电子(Secondary electron, SE)模式, 高温反应产物采用背散射电子(Backscattered electron, BSE)模式。基于金相学原理, 采用计算选区面积的方法定量分析反应产物的相含量。采用配套的能量色散 X 射线光谱仪(EDS, X-Max, Oxford, 英国)进行能谱分析, 结合 BSE 图像识别不同结晶区域的元素组成。为了提高数据准确性, 每组样品至少选取 5 个不同位置进行成分分析, 取平均值作为结果。

2 结果与分析

2.1 钆-镱氧化物以及 CMAS 粉末表征

图 1 为不同成分钆-镱氧化物($(Gd_xYb_{1-x})_2O_3$, $x=0$ 、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50 和 1.00)的 XRD 图谱、SE 图像和 EDS 面扫描结果。 Gd_2O_3 为立方结构(空间群 $Ia\bar{3}$), Yb_2O_3 为单斜结构(空间群 $C2/m$)。本工作设计的氧化物固溶体中镱含量较高(摩尔分数 $\geq 50\%$), 均呈现与 Yb_2O_3 相同的立方结构。随着大尺寸 Gd 离子含量增加, 由于 Gd^{3+} 离子半径大于 Yb^{3+} , 衍射峰整体向低角度偏移, 表明 $(Gd_xYb_{1-x})_2O_3$ 晶格常数增大。形貌观察结果显示, 所制备粉末的粒径均小于 2 μm 。EDS 面扫描结果表明, Gd 和 Yb 元素在制备的粉末中均匀分布, 未观察到明显的元素偏析。综合 XRD 和 EDS 结果可知, 在所设计的成分范围内, Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 可形成组成均匀的单相固溶体, 为后续与 CMAS 沉积物反应提供了均质反应界面。

图 2 为 CMAS 粉末的 XRD 图谱和 SE 图像。如图 2(a)所示, CaO、MgO、 Al_2O_3 和 SiO_2 混合粉末在 1150 °C 处理发生了固相反应, 生成了多个结晶相, 包括硅灰石(Wollastonite)、透辉石(Diopside)、钙长石(Anorthite)及钙铝黄长石(Gehlenite)。从图 2(b)可以看出, CMAS 粉体尺寸均小于 1 μm 。表 1 列出了制备态 CMAS 粉末的 EDS 结果, 测量值与理论值差别很小, 表明所制备材料成分符合设计要求。

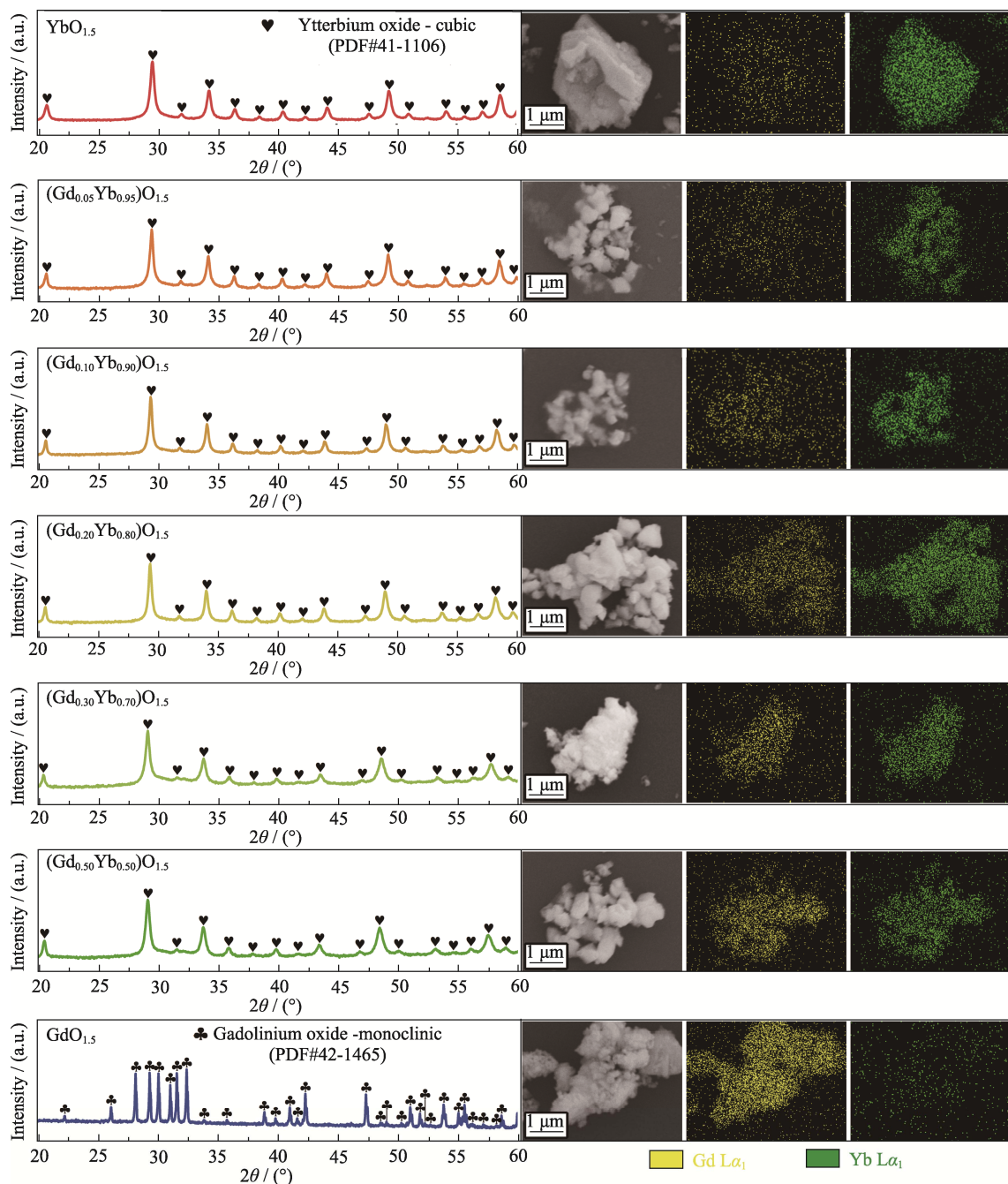


图 1 钆-铈氧化物的 XRD 图谱、SE 图像和 EDS 面扫描结果
Fig. 1 XRD patterns, SE images and EDS mappings of gadolinium-ytterbium oxides

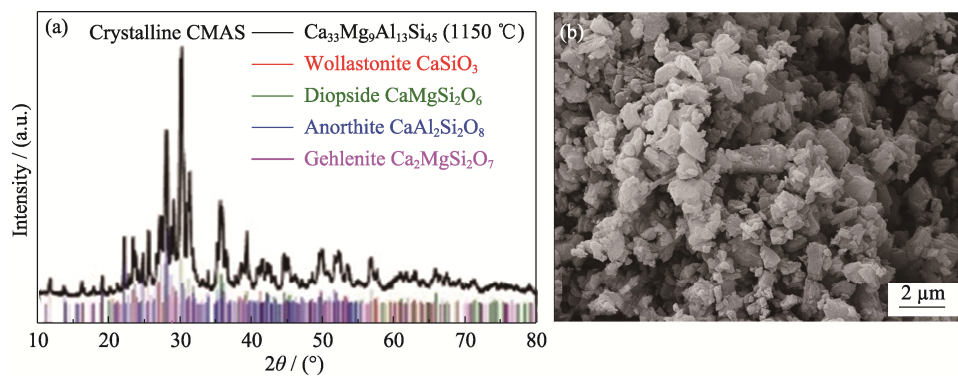


图 2 CMAS 粉末的(a) XRD 图谱和(b) SE 图像
Fig. 2 (a) XRD pattern and (b) SE image of CMAS powders
Colorful figures are available on website

表 1 CMAS 成分的理论值和测量值

Table 1 Theoretical and measured values of CMAS composition

CMAS	Chemical composition/% (in mole)			
	CaO	MgO	AlO _{1.5}	SiO ₂
Theoretical value	33	9	13	45
Measured value	32.2±2.3	9.4±1.0	13.2±1.4	45.2±0.9

2.2 钇-镱氧化物与 CMAS 的反应产物

在 1300 °C 处理 1 h 后, RE : CMAS=1 : 10 混合粉末的 XRD 图谱和 BSE 图像如图 3 所示。氧化钇与 CMAS 熔体反应生成少量白色析出物, 晶粒尺寸约为 10 μm , 其衍射峰与文献报道的磷灰石结构产物(PDF#27-1054)相符, 以下简称磷灰石(Apatite,

Ap), 图中用蓝色标识。其余较暗区域为残余 CMAS (图 3(a))。添加摩尔分数 5% 和 10% 钆组分的 (Gd_xYb_{1-x})₂O₃ 与 CMAS 反应后, 除了大量细小的磷灰石晶粒外, 还观察到浅灰色和深黑色晶粒 (图 3(b, c))。结合 XRD 图谱和 EDS 结果, 可以确定浅灰色晶粒为石榴石结构产物(PDF#23-1476, 简称石榴石(Garnet, G), 用绿色标识); 深黑色晶粒为钙铝黄长石相 ($Ca_2(Al_{1-x}Mg_x)(Al_{1-x}Si_{1+x})O_7$, $0 \leq x \leq 1$; PDF#79-2423), 具有该化学式的腐蚀产物统称为钙铝黄长石结构产物, 以下简称钙铝黄长石(Gehlenite, Geh), 用黄色标识。当钆的摩尔分数提高至 20%、30% 和 50% 及 100%(纯 Gd_2O_3) 时, 与 CMAS 的反应产物仅包括磷灰石和钙铝黄长石(图 3(d~g))。

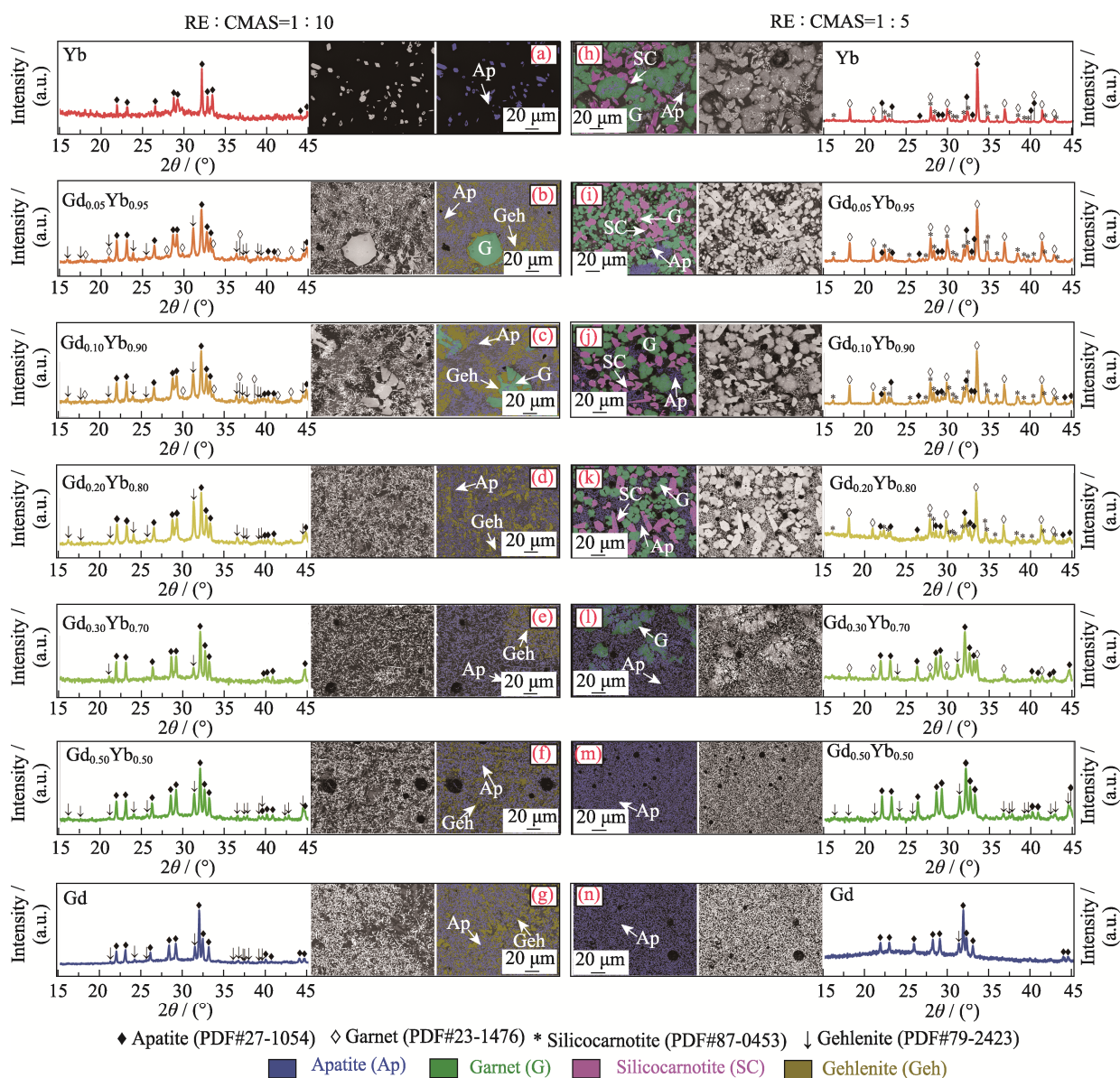


图 3 RE : CMAS 摩尔比分别为(a~g) 1 : 10 和(h~n) 1 : 5 的混合粉末经 1300 °C 热处理 1 h 后的 XRD 图谱和 BSE 图像
Fig. 3 XRD patterns and BSE images of the mixed powders with RE : CMAS mole ratios of (a-g) 1 : 10 and (h-n) 1 : 5 after heat treatment at 1300 °C for 1 h

Colorful figures are available on website

图 3(h~n)为 RE : CMAS=1 : 5 混合粉末在 1300 °C 处理后的相组成和微观形貌。Yb-CMAS 样品中除了少量的白色磷灰石外, 还观察到块状晶粒(图 3(h))。根据 XRD 图谱以及 EDS 结果, 确定浅灰色晶粒为石榴石, 晶粒尺寸大多在几十微米左右, 用绿色标识。浅白色晶粒为磷硅酸钙相($\text{Ca}_3\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, PDF#87-0453), 该类产物统称为磷硅酸钙结构产物, 以下简称磷硅酸钙(Silicocarnotite, SC), 晶粒尺寸约十几微米, 用紫色标识。当钆摩尔分数为 5%~20%时, 反应产物包括磷灰石、石榴石和磷硅酸钙(图 3(i~k)), 其中石榴石晶粒尺寸约为 10 μm 。钆摩尔分数增至 30%时, 反应产物由磷灰石和石榴石组成(图 3(l)); 进一步增加至 0.50 及 1.00(纯 Gd_2O_3)时, 仅生成磷灰石产物(图 3(m, n))。

对比文献发现, 钆-镱氧化物与 CMAS 混合粉末在 1300 °C 下反应所生成的磷灰石、石榴石和磷硅酸钙, 与钆酸钇 TBC 及硅酸钇 EBC 的 CMAS 腐蚀产物一致^[3, 27]。三种产物均包含稀土以及熔体组分, 属于反应结晶产物, 是决定腐蚀行为的关键, 也是构建抗 CMAS 腐蚀策略的基础^[3]。大量研究详细讨论了阳离子在腐蚀产物中的占位行为^[28-30]。结合表 S2 的成分结果, 可以推导三种产物的化学反应方程式(式(1~3))。结果表明, 稀土组分、熔体中的钙和硅组分均参与了三种产物的结晶, 而石榴石的形成还需要熔体中镁和铝组分的参与。图 4 显示了不同 RE : CMAS 配比下三种反应产物中的 $\text{GdO}_{1.5}$ 、 $\text{YbO}_{1.5}$ 以及 $\text{REO}_{1.5}$ 含量变化。磷灰石中 $\text{GdO}_{1.5}$ 和 $\text{YbO}_{1.5}$ 含量呈现互补关系, 总 $\text{REO}_{1.5}$ 的摩尔分数稳定在 40.2%~47.3%之间。石榴石中稀土组分的变化相对复杂。随着稀土氧化物中 Gd : RE 比值的增加, $\text{GdO}_{1.5}$ 含量单调递增, 而 $\text{YbO}_{1.5}$ 含量在 $\text{Gd}_{0.10}\text{Yb}_{0.90}$ -CMAS 样品中达到峰值。整体来看, 石榴石产物中 $\text{GdO}_{1.5}$ 摩尔分数不超过 3%, $\text{YbO}_{1.5}$ 占据

主导地位, 由此推断石榴石的形成更依赖于小尺寸的 Yb 离子, 这与已有报道相符^[14-15, 30]。石榴石产物中总 $\text{REO}_{1.5}$ 摩尔分数在 12.3%~22.4%范围内。磷硅酸钙中的 $\text{GdO}_{1.5}$ 和 $\text{YbO}_{1.5}$ 含量变化趋势与磷灰石一致, 其总 $\text{REO}_{1.5}$ 的摩尔分数为 25.5%~25.8%。对比发现, $\text{REO}_{1.5}$ 在磷灰石中的含量远高于在石榴石和磷硅酸钙中, 说明后两者的生成可以更有效地减缓 CMAS 腐蚀。后续将详细讨论两种稀土离子在不同腐蚀产物中的配分特征及其对腐蚀产物结晶行为的影响。钙铝黄长石产物($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_7$)仅由 CMAS 成分构成, 属于自发结晶产物。其多在降温过程中形成, 对腐蚀行为的影响甚微^[3, 27]。

$$(8-x)\text{REO}_{1.5} + (2+x)\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_{2(\text{CMAS})} = (\text{Ca}_{2+x}\text{RE}_{2-x})\text{RE}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-0.5x} \quad (0 \leq x \leq 2) \quad (1)$$

$$(3-x-y)\text{REO}_{1.5} + x\text{CaO} \cdot (y+z)\text{MgO} \cdot (5-x-y-2z)\text{AlO}_{1.5} \cdot (x+y+z)\text{SiO}_{2(\text{CMAS})} = (\text{RE}_{3-x-y}\text{Ca}_x\text{Mg}_y)(\text{Al}_{2-z}\text{Mg}_z)(\text{Al}_{3-x-y-z}\text{Si}_{x+y+z})\text{O}_{12} \quad (0 \leq x, y \leq 3, 0 \leq z \leq 2) \quad (2)$$



利用体视学中的统计和随机几何原理^[31], 将三维微观结构特征与二维形貌的产物分布联系起来, 分析了 RE : CMAS 分别为 1 : 5 和 1 : 10 的混合粉末样品中磷灰石、石榴石和磷硅酸钙的体积分数, 结果如图 5 所示。量化腐蚀产物体积分数变化有助于揭示不同稀土元素掺杂对腐蚀产物形成的影响。对于 RE : CMAS=1 : 10 的 Yb-CMAS 样品(无 $\text{GdO}_{1.5}$), 依据相组成和形貌结果可知, 氧化钇几乎完全溶解于 CMAS 熔体中, 仅诱导约 5%(体积分数)磷灰石析出。掺入摩尔分数为 5%~10%的钆后, 磷灰石体积分数增加至 27%~28%, 并形成了 11%~14%(体积分数的石榴石。继续增加钆成分, 反应产物仅有磷灰

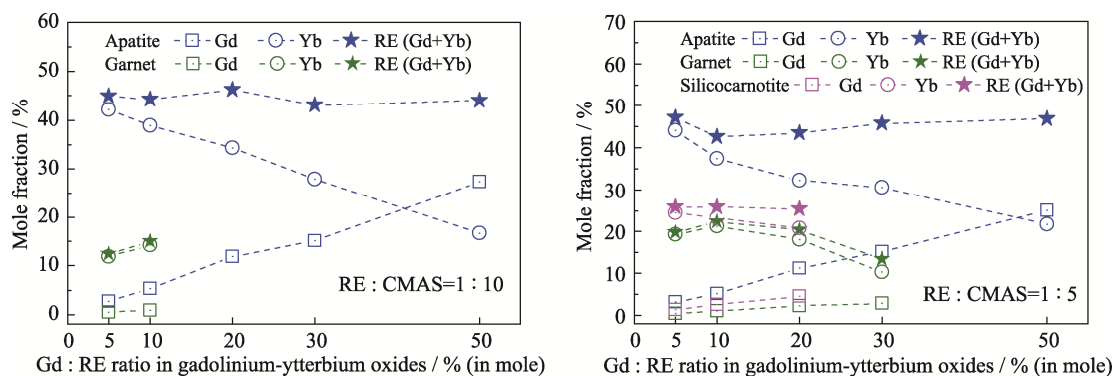


图 4 三种反应产物中 $\text{GdO}_{1.5}$ 、 $\text{YbO}_{1.5}$ 以及 $\text{REO}_{1.5}$ 含量的对比

Fig. 4 Comparison of $\text{GdO}_{1.5}$, $\text{YbO}_{1.5}$ and $\text{REO}_{1.5}$ contents in three reaction products

Colorful figures are available on website

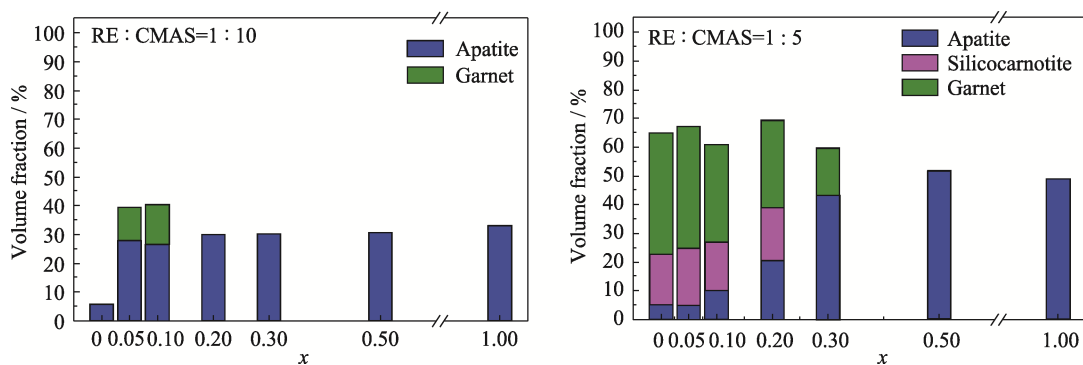


图 5 $\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x}$ -CMAS ($x=0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$ 和 1.00) 样品中反应产物的体积分数
Fig. 5 Volume fractions of products in $\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x}$ -CMAS ($x=0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$ and 1.00) samples
Colorful figures are available on website

石, 体积分数为 30%~33%。对于 $\text{RE}:\text{CMAS}=1:5$ 的样品, 钆摩尔分数低于 30% 时, 反应产物以石榴石和磷硅酸钙为主, 体积分数为 49%~60%, 而磷灰石仅占 5%~20%。当钆摩尔分数大于 30% 时, 磷灰石成为主要产物, 体积分数为 43%~52%。综上所述, 相比于以磷灰石为主要腐蚀产物的样品, 以石榴石和磷硅酸钙为主的样品中腐蚀产物总体积分数增加了 10%~30%。

2.3 氧化物块体 CMAS 腐蚀研究

前述研究表明, $(\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{O}_3$ 中 Gd 元素增加会导致腐蚀产物的变化。考虑到 CMAS 腐蚀过程涉及溶解、扩散以及结晶等复杂的动力学过程, 为明确腐蚀产物结晶动力学的差异, 开展了氧化镱和氧化钆块体的 CMAS 腐蚀实验。块体材料的制备以及 CMAS 腐蚀测试方法已在前期研究中报道^[32], 详细内容见补充材料。

图 6 展示了氧化钆和氧化镱块体陶瓷在 1300°C 下经 CMAS 腐蚀 1、20、50、100 和 200 h 后的典型截面形貌及衰退层深度。依据表 S3 和表 S4 中的 EDS 结果, 并参考图 3 的标识方式对反应产物进行了标注。氧化钆块体的腐蚀产物仅有磷灰石, 直至 CMAS 熔体中的钙和硅组分被完全消耗 (图 6(b~e))。氧化镱块体在 1 和 20 h 的 CMAS 腐蚀过程中, 仅形成磷灰石 (图 6(f, g)); 50 和 100 h 的 CMAS 腐蚀后, 形成石榴石 (图 6(h, i)); 200 h 的 CMAS 腐蚀后, 形成磷硅酸钙, CMAS 熔体几乎完全耗尽 (图 6(j))。块体氧化物的 CMAS 腐蚀产物与混合粉末的结果一致, 即钆离子仅能诱导形成磷灰石, 而镱离子依次诱导磷灰石、石榴石和磷硅酸钙结晶。此外, 该结果也证明了混合粉末实验能够可靠地反映腐蚀过程中的热力学平衡产物。

在 1300°C 、涂敷量为 30 mg/cm^2 的 CMAS 腐蚀过程中, 短时间内 (<20 h) 氧化钆和氧化镱的衰退

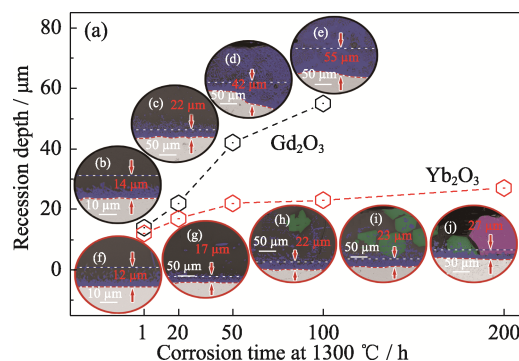


图 6 Yb_2O_3 和 Gd_2O_3 块体在 1300°C 下 CMAS 腐蚀不同时间的 (a) 衰退深度以及 (b~j) BSE 图像

Fig. 6 (a) Recession depth and (b~j) BSE images of cross sections for Yb_2O_3 and Gd_2O_3 pellets after CMAS corrosion at 1300°C for different time

Yb_2O_3 : (b) 1 h; (c) 20 h; (d) 50 h; (e) 100 h
 Gd_2O_3 : (f) 1 h; (g) 20 h; (h) 50 h; (i) 100 h; (j) 200 h

深度差异并不明显; 而在 100 h 后, 氧化镱的衰退深度仅为氧化钆的三分之一。这表明石榴石结晶可以提高熔体消耗效率, 减缓 CMAS 腐蚀。然而, 石榴石和磷硅酸钙的结晶过程极为缓慢, 需要几十甚至上百小时的孕育期。

2.4 镱和钆离子协同提升 CMAS 腐蚀抗性

由前述研究可知, 单一的镱和钆元素抗 CMAS 腐蚀存在局限性: 钆离子能有效诱导形成磷灰石结构产物, 但该产物的熔体消耗效率较低; 镱离子则可以诱导形成熔体消耗效率较高的石榴石和磷硅酸钙结构产物, 但结晶动力学迟滞, 改善腐蚀行为需要较长的孕育期。本节将重点探讨成分优化设计协同提升腐蚀抗性的可行性。

根据图 3 中腐蚀反应产物的相组成可以看出, 在钆-镱氧化物与 CMAS 反应中, 当钆摩尔分数为 5%、10% 和 20% 时, 钆和镱离子表现出明显的协同作用, 促进了石榴石和磷硅酸钙的结晶。当 $\text{RE}:\text{CMAS}=1:10$ 时, 部分样品经热处理后观察到

石榴石晶粒;当RE:CMAS=1:5时,样品中石榴石和磷硅酸钙晶粒数量增加,尺寸减小。钆和镱离子协同作用有望改善实际CMAS腐蚀过程中石榴石和磷硅酸钙产物结晶迟缓和动力学缓慢的问题。

依据表S2中腐蚀产物的化学成分,通过对比钆-镱氧化物以及三种腐蚀产物中钆元素占稀土元素的比例(即Gd:RE),讨论了腐蚀产物中钆和镱元素的配分特征。如图7(a)所示,相较于钆-镱氧化物(黑色划线所示),磷灰石产物中钆元素占比高出参考值(稀土氧化物中钆元素占比)10%~30%,而在石榴石产物中钆元素占比低于参考值30%~50%,磷硅酸钙产物中的钆元素占比则接近参考值。尽管Gd和Yb离子在同一腐蚀产物中占据相同的晶体学位点^[33],但是二者在不同腐蚀产物中的配分存在差异。这种差异与腐蚀产物的结晶结构以及阳离子尺寸有关。磷灰石和石榴石晶体中包含一系列阳离子与氧阴离子构成的配位多面体,其内部空间决定了可容纳的阳离子尺寸。Gd离子的尺寸比Yb离子大6%~8%^[34],因此Gd离子倾向于占据磷灰石结构中9配位多面体的阳离子位点,而Yb离子更容易被石榴石结构的8配位多面体容纳^[30, 35]。尺寸差异决定了Gd和Yb离子在晶体结构中的选择性,从而加速了磷灰石结晶过程中Gd离子的消耗。

混合粉末和块体氧化物CMAS腐蚀的实验结果均表明,磷灰石析出是石榴石和磷硅酸钙结晶难以跨越的过程。由反应式(1)可以看出,磷灰石的形成会消耗熔体中的CaO和SiO₂成分,其中SiO₂的消耗量约为CaO的1.5~3.0倍。因此,磷灰石结晶后,熔体中MgO、Al₂O₃和CaO的相对含量增加。反应式(2, 3)表明,石榴石结晶会消耗熔体中MgO和Al₂O₃成分,而磷硅酸钙则大量消耗CaO成分。通过(Mg+Al):Si以及Ca:Si定量分析了熔体成分的变化,结果如图7(b, c)所示。在钆摩尔分数为5%、10%、20%和30%的样品中,尽管优先结晶了一定量的磷灰石产物,但是后续反应产物仍以石榴石和/或

磷硅酸钙为主,熔体中(Mg+Al):Si和Ca:Si增长较为缓慢,甚至在部分样品中略有减小。在钆摩尔分数为50%的样品中,磷灰石结晶持续进行,熔体中(Mg+Al):Si和Ca:Si明显增加。对比不同样品中(Mg+Al):Si和Ca:Si变化趋势可知,熔体成分变化同样是决定反应产物结晶的重要因素,其中,MgO和Al₂O₃含量变化诱导石榴石结晶,而CaO含量变化决定了磷硅酸钙的形成。这与Poerschke等^[15]和Zheng等^[36]的研究结果一致。

腐蚀产物的结晶行为由稀土离子以及熔体成分共同决定。基于此,可以得出Gd和Yb离子在CMAS腐蚀过程中产生的协同作用机理:高温条件下,液态CMAS不断溶解涂层材料,熔体中的Gd离子主导初始阶段的腐蚀反应,诱导磷灰石晶体形成,大量消耗SiO₂,并加速CMAS熔体中MgO、Al₂O₃和CaO的相对含量变化。Yb离子主导后续反应,分别结合Mg、Al以及Ca离子,诱导石榴石和磷硅酸钙的形成。少量的Gd离子(摩尔分数5%~20%)在磷灰石结晶过程中几乎被完全消耗,协同作用显著,如图8(a)所示。大量的Gd离子(摩尔分数>30%)会抑制石榴石和磷硅酸钙结晶,整个腐蚀过程中磷灰石持续析出,阻碍协同作用的产生,如图8(b)所示。发挥协同作用的有效成分范围与Gd和Yb离子在磷灰石和石榴石晶体中的选择性密切相关。因此,实现协同作用的关键在于设计两种稀土元素的比例,使其分别主导不同的腐蚀反应过程,在加速腐蚀产物结晶动力学过程的同时,提高熔体消耗效率,降低涂层的损耗。

综上所述,本工作通过不同钆-镱氧化物与CMAS沉积物的热力学研究,明确了钆和镱离子在CMAS腐蚀产物结晶行为中的协同作用机理,并探讨了协同作用的成因。基于研究结果,本研究团队将进一步开展成分优化设计,测试钆-镱硅酸盐或钆-镱硅酸盐涂层材料的抗CMAS腐蚀性能,以期开发出新型耐CMAS腐蚀涂层材料体系。

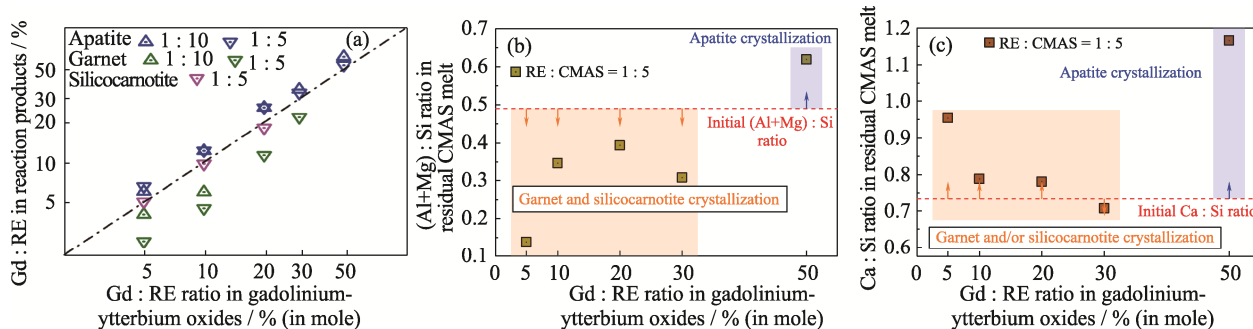


图 7 (a)反应产物中Gd:RE以及CMAS熔体中(b)(Mg+Al):Si和(c)Ca:Si随初始钆-镱氧化物成分的变化
Fig. 7 Variations of (a) Gd:RE ratio in reactive crystallization products as well as (b) (Mg+Al):Si and (c) Ca:Si ratios in residual CMAS melt with the initial composition of gadolinium-ytterbium oxides

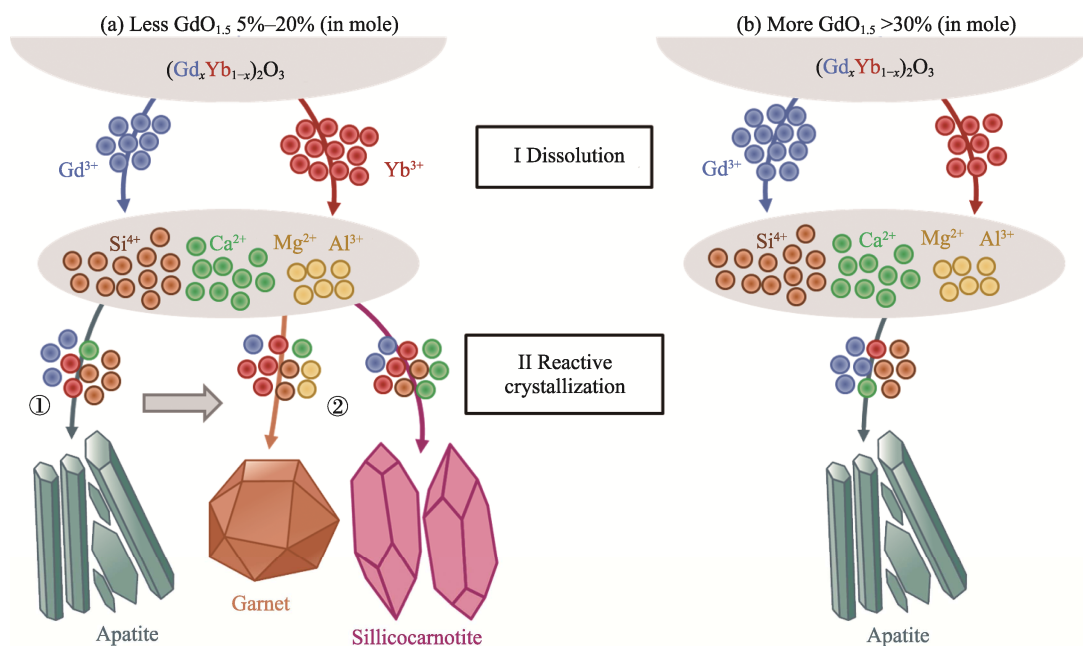


图 8 $(\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{O}_3$ 与 CMAS 沉积物相互作用过程中不同反应产物消耗钆和镱离子的示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of Gd^{3+} and Yb^{3+} consumed by different reaction products in the interaction between $(\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{O}_3$ and CMAS deposits
(a) Less $\text{GdO}_{1.5}$ (5%–20%, in mole); (b) More $\text{GdO}_{1.5}$ (>30%, in mole)

3 结论

本工作系统研究了 $(\text{Gd}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{O}_3$ 与 CMAS 沉积物在 1300 °C 的反应产物演化, 探究了 Gd 和 Yb 离子对腐蚀产物的影响, 分析了其协同作用机理。主要结论如下。

(1) Gd 和 Yb 离子显著影响 CMAS 腐蚀反应产物种类: Gd 离子促进磷灰石结构反应产物结晶, 但该产物的熔体消耗效率较低; Yb 离子则是诱导石榴石和磷硅酸钙结构产物形成的重要元素, 两种产物对熔体消耗率较高。然而, 不同反应产物的结晶动力学差异明显, 磷灰石结晶迅速, 而石榴石和磷硅酸钙呈现迟滞的结晶动力学特征。

(2) Gd 和 Yb 离子共同存在的情况下, Gd 离子主要被磷灰石消耗, 而 Yb 离子更倾向于参与形成石榴石; 在一定成分范围内, Gd 和 Yb 离子(钆摩尔分数为 5%~20%)表现出协同效应。尺寸差异决定了 Gd 和 Yb 离子在不同腐蚀产物中的配分, 从而影响体系的热力学平衡, 进而产生协同作用。

(3) 发挥两种元素协同作用的关键在于合理设计钆-镱固溶成分, 诱导磷灰石优先结晶, 促进扩散屏障层形成, 同时克服石榴石和磷硅酸钙迟滞的结晶动力学, 有效抑制熔体的持续渗透。探究钆和镱离子协同效应为 TBC/EBC 涂层的设计和开发提供了理论指导。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250073> 查看。

参考文献:

- [1] WEI Z, MENG G, CHEN L, *et al.* Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(7): 985.
- [2] TEJERO M D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(3): 1747.
- [3] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions. *Annual Review of Materials Research*, 2017, **47**(1): 297.
- [4] NIETO A, AGRAWAL R, BRAVO L, *et al.* Calcia-magnesia-alumina-silicate (CMAS) attack mechanisms and roadmap towards Sandphobic thermal and environmental barrier coatings. *International Materials Reviews*, 2020, **66**(7): 451.
- [5] MERCER C, FAULHABER S, EVANS A G, *et al.* A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta Materialia*, 2005, **53**(4): 1029.
- [6] POERSCHKE D L, SHAW J H, VERMA N, *et al.* Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coatings with calcium-magnesium-iron alumino-silicate melts. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 451.
- [7] SUMMERS W D, POERSCHKE D L, TAYLOR A A, *et al.* Reactions of molten silicate deposits with yttrium monosilicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(4): 2919.

- [8] MOTOC A M, VALSAN S, SLOBOZEANU A E, *et al.* Design, fabrication, and characterization of new materials based on zirconia doped with mixed rare earth oxides: review and first experimental results. *Metals*, 2020, **10**(6): 746.
- [9] ZHANG Z, PENG F, HUANG Y, *et al.* CMAS corrosion resistance of rare-earth cerates at higher temperature. *Ceramics International*, 2025, **51**(6): 7906.
- [10] MOURET T, MAILLÉ L, DANET J, *et al.* Thermochemical interaction of pure rare earth silicates (Y and Yb) with CMAS: role and stability of the corrosion products. *Corrosion Science*, 2025, **250**: 112864.
- [11] TIAN Z, ZHANG J, ZHENG L, *et al.* General trend on the phase stability and corrosion resistance of rare earth monosilicates to molten calcium-magnesium-aluminosilicate at 1300 °C. *Corrosion Science*, 2019, **148**: 281.
- [12] POERSCHKE D L, LEVI C G. Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(2): 681.
- [13] KRÄMER S, YANG J, LEVI C G. Infiltration-Inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(2): 576.
- [14] ZHONG X, WANG Y, NIU Y, *et al.* Corrosion behaviors and mechanisms of ytterbium silicate environmental barrier coatings by molten calcium-magnesium-alumino-silicate melts. *Corrosion Science*, 2021, **191**: 109718.
- [15] POERSCHKE D L, BARTH T L, LEVI C G. Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts. *Acta Materialia*, 2016, **120**: 302.
- [16] KIM S H, NAGASHIMA N, MATSUSHITA Y, *et al.* Interaction of $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with CMAS melts for environmental barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(2): 593.
- [17] WU N, WANG Y, TONG Y, *et al.* Interaction of ytterbium monosilicate environmental barrier coating material with molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corrosion Science*, 2023, **211**: 110864.
- [18] LIU P, ZHONG X, NIU Y, *et al.* Reaction behaviors and mechanisms of tri-layer $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$ environmental barrier coatings with molten calcium-magnesium-alumino-silicate. *Corrosion Science*, 2022, **197**: 110069.
- [19] TURCER L R, PADTURE N P. Towards multifunctional thermal environmental barrier coatings (TEBCs) based on rare-earth pyrosilicate solid-solution ceramics. *Scripta Materialia*, 2018, **154**: 111.
- [20] STEINBERG L, MIKULLA C, NARAPARAJU R, *et al.* Erosion behavior of CMAS/VA infiltrated EB-PVD $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBCs: special emphasis on the effect of mechanical properties of the reaction products. *Wear*, 2022, **506/507**: 204450.
- [21] QIAN B, WANG Y, ZU J, *et al.* A review on multicomponent rare earth silicate environmental barrier coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, **29**: 1231.
- [22] VAKILIFARD H, SHAHBAZI H, LIBERATI A C, *et al.* High entropy oxides as promising materials for thermal barrier topcoats: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2024, **33**(2/3): 447.
- [23] DENG S, HE G, YANG Z, *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. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **107**: 259.
- [24] LUO Z, JIANG J, DONG S, *et al.* ($\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and ($\text{Sc}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ high-entropy rare-earth disilicates as promising materials for environmental barrier coatings. *Ceramics International*, 2024, **50**(13): 23342.
- [25] SUN L, LUO Y, TIAN Z, *et al.* High temperature corrosion of ($\text{Er}_{0.25}\text{Tm}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coating material subjected to water vapor and molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corrosion Science*, 2020, **175**: 108881.
- [26] WANG X, MENG M, XU F, *et al.* ($\text{Lu}_{1/7}\text{Yb}_{1/7}\text{Sc}_{1/7}\text{Er}_{1/7}\text{Y}_{1/7}\text{Ho}_{1/7}\text{Dy}_{1/7}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ high entropy rare-earth disilicate with low thermal conductivity and excellent resistance to CMAS corrosion. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(5): 549.
- [27] POERSCHKE D L. Developments in thermodynamic models of deposit-induced corrosion of high-temperature coatings. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2021, **74**(1): 260.
- [28] POERSCHKE D L, BARTH T L, FABRICHNAYA O, *et al.* Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia-silica-yttria system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1743.
- [29] YAMANE H, NAGASAWA T, SHIMADA M, *et al.* $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1997, **53**: 1367.
- [30] GODBOLE E, VON DER HANDT A, POERSCHKE D. Apatite and garnet stability in the Al-Ca-Mg-Si-(Gd/Y/Yb)-O systems and implications for T/EBC: CMAS reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **105**(2): 1596.
- [31] PICCINELLI F, LAUSI A, SPEGHINI A, *et al.* Crystal structure study of new lanthanide silicates with silico-carnotite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **194**: 233.
- [32] ZHANG G, ZHANG J, WANG J. Synthesis and characterization of ytterbium oxide: a novel CMAS-resistant environmental barrier coating material. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **106**(1): 621.
- [33] GODBOLE E, KARTHIKEYAN N, POERSCHKE D. 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.
- [34] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 1976, **25**: 751.
- [35] ZHANG G, SHI J, ZHANG J, *et al.* Investigation on crystallization behavior between ($\text{Sc}_x\text{Yb}_{1-x}$) $\text{O}_{1.5}$ and CMAS: a new insight in the effect of Sc substitution. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(6): 789.
- [36] ZHENG X, ZHANG L, LI Q, *et al.* Corrosion behavior and mechanism of aluminum-rich CMAS on rare-earth silicate environmental barrier coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(5): 544.

补充材料:

Gd³⁺和 Yb³⁺对 CMAS 腐蚀产物结晶行为的影响及协同作用机理

张广珩^{1,2}, 石金瑜^{1,2}, 沈泓宇^{1,3}, 张 洁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; 3. 东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

S1 原料信息

表 S1 汇总了实验中所使用的几种氧化物的原料信息。所使用的稀土氧化物粉末纯度较高, 质量

分数均在 99.99%以上; 制备 CMAS 粉末所涉及的氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化硅粉末均达到分析纯(质量分数为 98.5%)。高纯度的粉末保证了实验结果的准确性。

表 S1 几种氧化物原料信息
Table S1 Information of several oxide raw materials

药品名称	纯度	厂家	产地
氧化钪($\text{GdO}_{1.5}$)	99.99%	定南大华新材料资源有限公司	江西赣州
氧化镱($\text{YbO}_{1.5}$)	99.99%	定南大华新材料资源有限公司	江西赣州
氧化钙(CaO)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司	上海
氧化镁(MgO)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司	上海
氧化铝($\text{AlO}_{1.5}$)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司	上海
氧化硅(SiO_2)	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司	上海

S2 氧化物块体 CMAS 腐蚀实验方法

采用热压烧结法制备了氧化钪和氧化镱块体。将球磨后的氧化钪和氧化镱粉末装入直径为 50 mm 的石墨模具, 然后放入热压炉中, 以 10 °C/min 速率升温至 1650 °C, 在 30 MPa 压力下保温 2 h, 随后以 10 °C/min 速率降温至 1200 °C, 最后随炉冷却。

热压样品打磨抛光后, 用金刚石切片机加工成尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm 的块体。将 CMAS 粉末分散在无水乙醇中, 涂覆在块体样品表面; 80 °C 下烘干, 去除乙醇。不断重复涂覆和干燥过程, 直至样品表面的 CMAS 含量达到 30 mg/cm²。将涂覆 CMAS 沉积物的样品放入马弗炉, 以 5 °C/min 速率升温至 1300 °C, 分别保温 1、4、20、50、100 和 200

h, 随后以 5 °C/min 速率降温至 700 °C, 然后随炉冷却。沿着中心将腐蚀后的样品切开, 对样品横截面打磨抛光后, 进行微观形貌以及成分组成的表征。

S3 反应产物成分

通过 SEM-EDS 测量了钪-镱氧化物与 CMAS 粉末在 1300 °C 下热处理 1 h 后的结晶产物以及剩余 CMAS 熔体的成分, 相关结果汇总在表 S2 中。腐蚀产物成分的分析为后续协同作用的讨论提供了重要的证据支撑。

表 S3 和表 S4 分别汇总了氧化钪和氧化镱块体在 1300 °C 下 CMAS 腐蚀 1、20、50、100 以及 200 h 后腐蚀产物的成分组成。块体材料 CMAS 腐蚀产物与粉末样品产物一致。

表 S2 (Gd_xYb_{1-x})O_{1.5}-CMAS 样品中反应产物的成分Table S2 Compositions of reaction products and residual CMAS melt in (Gd_xYb_{1-x})O_{1.5}-CMAS samples

System	Phase	Chemical composition/% (in mole)					
		CaO	MgO	AlO _{1.5}	SiO ₂	GdO _{1.5}	YbO _{1.5}
Yb : CMAS = 1 : 10	Apatite	15.5 ± 0.4	—	—	37.2 ± 0.2	—	47.3 ± 0.2
	Melt	31.7 ± 0.2	8.7 ± 0.3	12.2 ± 0.5	42.0 ± 0.5	—	5.5 ± 0.4
Yb : CMAS = 1 : 5	Apatite	15.9 ± 0.7	—	—	38.0 ± 0.6	—	46.1 ± 0.8
	Garnet	15.4 ± 0.7	15.5 ± 1.4	16.4 ± 1.7	30.4 ± 2.0	—	22.4 ± 2.3
	Silicocarnotite	35.1 ± 0.1	—	—	39.4 ± 0.2	—	25.5 ± 0.2
	Melt	43.6 ± 0.2	2.6 ± 0.2	3.9 ± 0.1	46.0 ± 0.3	—	3.9 ± 0.2
Gd _{0.05} Yb _{0.95} : CMAS = 1 : 10	Apatite	15.6 ± 0.2	—	—	39.4 ± 0.8	2.7 ± 0.2	42.2 ± 0.4
	Garnet	24.8 ± 1.6	13.1 ± 1.2	12.4 ± 1.2	37.3 ± 0.6	0.5 ± 0.1	11.9 ± 1.5
	Gehlenite	41.1 ± 0.5	13.9 ± 0.2	7.3 ± 0.3	37.7 ± 0.5	—	—
	Melt	28.4 ± 0.6	5.1 ± 1.0	15.5 ± 0.2	45.6 ± 1.1	0.2 ± 0.1	5.2 ± 0.6
Gd _{0.05} Yb _{0.95} : CMAS = 1 : 5	Apatite	13.9 ± 0.3	—	—	38.9 ± 0.5	3.1 ± 0.5	44.1 ± 0.3
	Garnet	19.2 ± 1.4	14.1 ± 0.5	13.8 ± 1.3	33.0 ± 0.8	0.5 ± 0.1	19.3 ± 1.2
	Silicocarnotite	36.4 ± 0.2	—	—	37.7 ± 0.2	1.3 ± 0.2	24.5 ± 0.4
	Melt	44.1 ± 1.6	2.3 ± 0.4	4.1 ± 1.6	46.2 ± 0.5	0.2 ± 0.1	3.2 ± 0.5
Gd _{0.10} Yb _{0.90} : CMAS = 1 : 10	Apatite	15.3 ± 0.2	—	—	40.5 ± 0.1	5.4 ± 0.2	38.9 ± 0.4
	Garnet	22.4 ± 0.6	14.7 ± 0.6	10.5 ± 0.6	37.2 ± 0.6	0.9 ± 0.1	14.2 ± 0.9
	Gehlenite	42.2 ± 0.2	13.2 ± 0.3	8.4 ± 0.1	36.1 ± 0.5	—	—
	Melt	27.9 ± 1.4	5.2 ± 0.2	16.9 ± 1.3	44.6 ± 0.5	0.3 ± 0.1	5.1 ± 0.5
Gd _{0.10} Yb _{0.90} : CMAS = 1 : 5	Apatite	16.8 ± 0.6	—	—	40.5 ± 0.9	5.2 ± 0.1	37.4 ± 0.4
	Garnet	17.0 ± 1.5	14.1 ± 0.1	15.5 ± 1.2	31.0 ± 0.4	1.0 ± 0.2	21.3 ± 0.9
	Silicocarnotite	35.9 ± 0.2	—	—	38.3 ± 0.2	2.5 ± 0.2	23.3 ± 0.2
	Melt	35.9 ± 0.9	2.2 ± 0.4	13.6 ± 0.5	45.5 ± 0.3	0.5 ± 0.1	2.3 ± 0.2
Gd _{0.20} Yb _{0.80} : CMAS = 1 : 10	Apatite	14.0 ± 0.4	—	—	39.8 ± 0.8	11.9 ± 0.6	34.3 ± 1.2
	Gehlenite	41.1 ± 0.2	13.0 ± 0.2	8.3 ± 0.2	37.5 ± 0.6	—	—
	Melt	27.7 ± 0.5	5.5 ± 0.3	16.9 ± 0.5	44.5 ± 0.3	0.8 ± 0.1	4.6 ± 0.5
Gd _{0.20} Yb _{0.80} : CMAS = 1 : 5	Apatite	15.4 ± 0.6	—	—	41.0 ± 0.7	11.2 ± 0.7	32.3 ± 0.9
	Garnet	18.4 ± 0.6	14.2 ± 0.3	13.7 ± 1.1	33.2 ± 1.6	2.3 ± 0.3	18.1 ± 1.4
	Silicocarnotite	36.7 ± 0.3	—	—	37.8 ± 0.3	4.6 ± 0.4	20.8 ± 0.7
	Melt	34.8 ± 0.8	3.1 ± 1.2	14.4 ± 1.4	44.6 ± 0.9	1.1 ± 0.1	1.9 ± 0.3
Gd _{0.30} Yb _{0.70} : CMAS = 1 : 10	Apatite	17.0 ± 0.9	—	—	39.8 ± 0.5	15.2 ± 0.8	27.9 ± 1.0
	Gehlenite	39.8 ± 0.9	11.3 ± 0.3	11.3 ± 0.6	37.6 ± 0.7	—	—
	Melt	31.6 ± 0.5	9.4 ± 0.3	13.1 ± 0.3	41.6 ± 0.5	1.0 ± 0.1	3.4 ± 0.2
Gd _{0.30} Yb _{0.70} : CMAS = 1 : 5	Apatite	15.7 ± 0.1	—	—	38.5 ± 0.4	15.2 ± 0.4	30.6 ± 0.8
	Garnet	22.8 ± 0.7	13.3 ± 0.5	13.5 ± 0.9	37.0 ± 0.6	2.9 ± 0.2	10.4 ± 0.4
	Melt	33.8 ± 0.2	2.1 ± 0.1	12.6 ± 0.5	47.8 ± 0.7	1.2 ± 0.1	2.5 ± 0.1
Gd _{0.50} Yb _{0.50} : CMAS = 1 : 10	Apatite	18.4 ± 0.2	—	—	37.6 ± 1.3	27.3 ± 1.1	16.7 ± 0.8
	Gehlenite	40.3 ± 0.4	11.8 ± 0.1	9.5 ± 0.4	38.4 ± 0.1	—	—
	Melt	27.0 ± 0.2	5.3 ± 0.1	18.2 ± 0.1	45.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	2.8 ± 0.2
Gd _{0.50} Yb _{0.50} : CMAS = 1 : 5	Apatite	15.1 ± 0.3	—	—	38.0 ± 0.6	25.1 ± 0.7	21.7 ± 0.9
	Melt	39.9 ± 0.6	11.3 ± 0.2	9.9 ± 0.2	34.3 ± 0.3	2.5 ± 0.6	2.1 ± 0.4
Gd : CMAS = 1 : 10	Apatite	20.7 ± 1.0	—	—	38.6 ± 0.1	40.7 ± 1.0	—
	Gehlenite	39.9 ± 0.9	13.7 ± 0.8	9.2 ± 0.4	37.2 ± 1.3	—	—
	Melt	25.7 ± 0.1	5.4 ± 0.5	20.6 ± 0.7	45.6 ± 0.7	2.7 ± 0.1	—
Gd : CMAS = 1 : 5	Apatite	19.9 ± 0.7	—	—	39.9 ± 0.8	40.2 ± 1.5	—
	Melt	39.7 ± 0.7	12.8 ± 0.4	9.9 ± 0.6	34.9 ± 0.7	2.7 ± 1.6	—

表 S3 Gd_2O_3 块体样品中反应产物的成分

Table S3 Compositions of reaction products in Gd_2O_3 pellets

System	Phase	Chemical composition/% (in mole)				
		CaO	MgO	$\text{AlO}_{1.5}$	SiO_2	$\text{GdO}_{1.5}$
1300 °C, 1 h	Apatite	14.1 ± 0.5	—	—	36.5 ± 0.5	49.4 ± 1.0
1300 °C, 20 h	Apatite	13.7 ± 0.7	—	—	35.9 ± 0.5	50.3 ± 0.9
1300 °C, 50 h	Apatite	13.6 ± 0.1	—	—	35.4 ± 0.4	51.0 ± 0.4
1300 °C, 100 h	Apatite	14.1 ± 0.2	—	—	35.8 ± 0.6	50.0 ± 0.7

表 S4 Yb_2O_3 块体样品中反应产物的成分

Table S4 Compositions of reaction products in Yb_2O_3 pellets

System	Phase	Chemical composition/% (in mole)				
		CaO	MgO	$\text{AlO}_{1.5}$	SiO_2	$\text{YbO}_{1.5}$
1300 °C, 1 h	Apatite	13.4 ± 0.4	—	—	49.6 ± 0.4	37.0 ± 0.5
1300 °C, 20 h	Apatite	12.7 ± 0.4	—	—	49.8 ± 0.4	37.5 ± 0.4
1300 °C, 50 h	Apatite	12.7 ± 0.4	—	—	49.0 ± 0.6	38.3 ± 0.5
1300 °C, 100 h	Garnet	24.2 ± 1.0	13.6 ± 0.5	12.2 ± 0.6	37.4 ± 0.2	12.5 ± 1.0
	Apatite	14.1 ± 0.2	—	—	35.8 ± 0.6	50.0 ± 0.7
	Garnet	24.8 ± 1.3	12.5 ± 1.1	12.8 ± 1.1	36.8 ± 0.4	13.1 ± 0.2
1300 °C, 200 h	Apatite	12.7 ± 0.1	—	—	47.8 ± 0.6	39.6 ± 0.7
	Garnet	18.2 ± 0.2	15.1 ± 0.4	10.9 ± 0.2	38.6 ± 0.8	17.2 ± 0.9
	Silicocarnotite	33.8 ± 0.4	—	—	41.5 ± 0.5	24.7 ± 0.5