

高熵稀土硅酸盐环境障涂层的界面调控与高温燃气热循环性能

张宇嘉, 吴珂珂, 郭凌翔, 欧鸿康, 张 硕, 孙 佳

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 纤维增强轻质复合材料陕西省重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 新一代航空发动机热端部件服役环境日益严苛, 对 C/C 复合材料表面环境障涂层的高温相稳定性、界面结合可靠性及热循环寿命提出更高要求。针对高熵稀土硅酸盐涂层与 C/C 基体间热膨胀失配及界面氧化易导致早期剥落的问题, 本工作制备了 $(\text{TM}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ (简称 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$) 高熵稀土硅酸盐粉体, 并结合包埋固渗和超音速大气等离子喷涂技术, 分别制备 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 和 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 两种涂层体系, 探究 SiC 黏结层对涂层相结构、界面反应及 1400 °C 燃气热循环性能的影响。结果表明, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体保持稳定的单斜 RE_2SiO_5 固溶体结构, 五种稀土元素分布均匀; 喷涂后涂层厚度约为 $(230 \pm 5) \mu\text{m}$, 快速熔融-凝固过程诱导涂层发生部分非晶化并生成质量分数约 5.88% 的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 相。未引入黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层在 1400 °C 热循环 6 次后大面积剥落, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 含量升至 12.01%, 其失效主要归因于贯穿裂纹加速氧气与水蒸气向界面扩散, 诱发 C、Si 及 SiC 氧化, 削弱界面结合。相比之下, 带有 SiC 黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 涂层经 100 次热循环后仍保持结构完整。SiC 黏结层优异的界面调控作用源于其粗糙结构形成的机械咬合, 以及热循环中 SiC 氧化生成的 SiO_2 与 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 原位反应生成 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 过渡相, 从而构筑成分连续、热膨胀匹配更优的梯度界面, 有效抑制贯穿裂纹扩展和界面氧化损伤。

关 键 词: 高熵稀土硅酸盐; 环境障涂层; 热喷涂; 燃气热循环; C/C 复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号:

Interfacial Regulation and High-temperature Combustion-gas Thermal-cycling Performance of High-entropy Rare-earth Silicate Environmental Barrier Coatings

ZHANG Yujia, WU Keke, GUO Lingxiang, OU Hongkang, ZHANG Shuo, SUN Jia

(State Key Laboratory of Ultra High Temperature Composite Materials, Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Environmental barrier coatings (EBCs) for C/C-based hot-section components must retain phase stability and interfacial integrity under severe thermal cycling. However, thermal-expansion mismatch and interfacial oxidation can lead to premature spallation of high-entropy rare-earth silicate coatings. Here, $(\text{TM}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{SiO}_5$, denoted as $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$, powder was synthesized, and $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ and $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC coating systems were fabricated by combining pack cementation with supersonic atmospheric plasma spraying. The synthesized powder formed a stable monoclinic $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -type solid solution with a homogeneous distribution of the five rare-earth elements. The approximately $(230 \pm 5) \mu\text{m}$ -thick sprayed coating was partially amorphized and contained 5.88% (in mass) $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$

收稿日期: 2026-05-29; 收到修改稿日期: 2026-09-15; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国防基础科研项目(JCKY2022607C007); 国家重点研发计划(2022YFB3708600)

National Defense Basic Scientific Research Program of China (JCKY2022607C007); National Key R&D Program of China (2022YFB3708600)

作者简介: 张宇嘉(2001-), 男, 博士研究生. E-mail: 1074994320@mail.nwpu.edu.cn

ZHANG Yujia (2001-), male, PhD candidate. E-mail: 1074994320@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 孙 佳, 研究员. E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn

SUN Jia, professor. E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn

owing to rapid melting and solidification. Without the SiC bond coat, the coating spalled extensively after only six burner-rig thermal cycles at 1400 °C, accompanied by an increase in the $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ content to 12.01%. Through-thickness cracks accelerated the transport of oxygen and steam to the interface, promoting the oxidation of C, Si and SiC and weakening interfacial bonding. By contrast, the SiC-bonded coating remained macroscopically intact after 100 cycles. The rough SiC surface provided mechanical interlocking, while oxidation-derived SiO_2 reacted *in situ* with $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ to form a $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ transition phase. The resulting compositionally graded reaction zone improved thermal-expansion compatibility near the SiC interface and suppressed crack penetration and interfacial oxidation, thereby markedly extending the thermal-cycling lifetime.

Key words: high-entropy rare-earth silicate; environmental barrier coating; thermal spraying; combustion-gas thermal cycling; C/C composites

航空发动机的制造水平是衡量国家科技实力、国防能力乃至综合国力的重要标志之一。随着推重比的持续提升, 发动机热端部件必须承受更高的服役温度、高速燃气冲刷、高低温交变以及强烈振动等极端条件。传统热结构材料已难以满足新一代航空发动机对轻质、高强度、耐高温材料的迫切需求, 因此, 发展具有优异抗高温和耐烧蚀性能的先进材料成为该领域的紧迫任务^[1-4]。碳纤维增强碳基复合材料(C/C 复合材料)集低密度、高比强度、高比模量、耐高温和抗烧蚀等优异性能于一身, 已广泛应用于飞行器热防护系统和发动机密封环等耐高温部件。然而, 在高温燃气环境中, 材料表面不仅遭受高温氧化, 还同时承受水蒸气腐蚀、高速气流冲刷和反复热循环载荷的耦合作用^[5-7]。此时, 氧气、水蒸气等气体会沿表面孔隙和裂纹向内扩散, 引发碳相氧化, 导致界面结合力下降、材料结构承载能力衰减。因此, 构筑能长期阻隔氧气与水蒸气渗透并适应剧烈温度波动的环境障涂层, 是提升轻质高温复合材料服役可靠性的关键途径。

环境障涂层(Environmental Barrier Coatings, EBCs)是为保护陶瓷基复合材料免受高温水汽、氧气及熔盐等环境介质侵蚀而发展起来的一类特种涂层, 其研究可追溯至 20 世纪 90 年代初^[5, 8]。第一代 EBC 体系通常由莫来石(Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)中间层与氧化钇稳定氧化锆(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)面层组成^[9-10]。第二代 EBC 体系采用钡锶铝硅酸盐($(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$, BSAS)作为面层代替 YSZ, 并以硅为黏结层, 形成 BSAS/Mullite/Si 三层结构^[11-12]。相较于 Mullite/YSZ 和 BSAS 等早期体系, 稀土硅酸盐因具有较低热导率、良好的高温相稳定性、适中的热膨胀系数以及对水蒸气环境的耐受能力, 已成为新一代 EBCs 体系中的重要候选材料^[5, 13-15]。近年来, 高熵陶瓷为 EBCs 材料设计提供了新的思路。Rost 等^[16]关于熵

稳定氧化物的研究表明, 多组元构型熵可以稳定传统相图中难以获得的单相氧化物结构; 随后, 高熵陶瓷的概念被扩展至碳化物、硼化物、氧化物和硅酸盐等体系, 其局域晶格畸变、迟滞扩散和可调控的热物理性能为耐高温、抗腐蚀和低热导材料设计开辟了更宽广的组成空间^[17-18]。对于 EBCs 而言, 多种稀土离子在同一晶格中的等摩尔固溶有望同时调节晶体结构稳定性、热膨胀系数、氧扩散行为和水蒸气腐蚀抗力, 从而突破单一稀土硅酸盐在热循环寿命和界面适配方面的局限^[19-20]。在具体成分选择方面, 可以选用五元等摩尔高熵稀土单硅酸盐($\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$) $_2\text{SiO}_5$ 作为涂层面层材料。其中, Tm、Yb、Er、Lu 和 Ho 均为相邻的重稀土元素, 在稀土硅酸盐中主要以稳定的 RE^{3+} 形式存在, 其单组元 RE_2SiO_5 均倾向于形成具有 C2/c 空间群 of X2 型结构。同时, 五种 RE^{3+} 的离子半径较为接近, 有利于其在 RE 位点发生等价置换并形成化学均匀的多组元固溶体, 从而降低因离子尺寸差异过大而引起元素偏析或多相分离的可能性。已有研究表明, 稀土离子的平均半径及半径偏差是决定多组元稀土单硅酸盐物相形成的重要描述符, 较小的离子半径偏差有利于稳定 X2 型稀土单硅酸盐结构^[21-23]。在此基础上, 五种稀土元素按照等摩尔比例占据 RE 位点, 使各组元的摩尔分数均为 0.2, 该等摩尔设计能够在不突出某一种主导稀土组元的情况下获得较高的构型熵, 并通过不同稀土离子之间的质量和局部键合环境差异增强声子散射, 为降低热导率及调节热膨胀行为提供可能。相关研究已证实, 等摩尔多组元稀土单硅酸盐具有形成单相固溶体的能力, 并表现出较低的热导率、良好的高温相稳定性以及优异的抗水蒸气和抗 CMAS 腐蚀性能^[24-25]。特别是 Wei 等^[26]制备的($\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$) $_2\text{SiO}_5$ 在与 3~9 元等摩尔稀土单硅酸盐对比中表现出良好的 CMAS 腐蚀抗力。

上述成分设计为兼顾涂层的相稳定性、热物理性能和耐腐蚀性能提供了材料基础。然而, 具有良好本征性能的高熵稀土硅酸盐在以涂层形式应用于 C/C-SiC 碳基复合材料时, 仍面临两个突出问题。第一, 等离子喷涂过程中的快速熔融-凝固、层片堆叠和局部相分解会在涂层中引入非晶相、孔隙和残余应力, 进而影响后续热循环稳定性^[27-28]。第二, C/C-SiC 基体表面往往同时存在 C、Si 和 SiC 等相, 若稀土硅酸盐面层直接沉积于基体表面, 热循环中形成的贯穿裂纹将使氧气和水蒸气快速到达界面, 引发游离碳、游离硅或 SiC 氧化, 并通过气相产物逸出和氧化层生长削弱界面结合^[5, 8]。因此, 相较于单纯提高涂层面层材料的相稳定性, 界面结构调控和黏结层设计同样决定着高熵稀土硅酸盐 EBCs 能否在高温燃气热循环中保持完整。

本研究以五元高熵稀土单硅酸盐 ($\text{TM}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$)₂SiO₅ 为涂层面层材料, 以反应熔渗改性的 C/C-SiC 复合材料为基体, 采用超音速大气等离子喷涂 (Supersonic atmospheric plasma spraying, SAPS) 技术制备高熵稀土硅酸盐 EBCs, 并通过包埋固渗工艺在面层与基体之间引入 SiC 黏结层。系统分析了涂层在 1400 °C 燃气热循环过程中的相组成变化、表面/截面形貌演化和界面反应行为, 重点讨论了 SiC 黏结层的机械咬合作用、氧化生成 SiO₂ 及其与高熵单硅酸盐原位反应生成高熵双硅酸盐过渡相的协同机制, 为 C/C-SiC 复合材料表面高熵稀土硅酸盐 EBCs 的界面设计和长寿命服役提供机制依据与技术支持。

1 实验方法

1.1 高熵稀土硅酸盐粉体合成

采用高温固相反应法制备五元高熵稀土单硅酸盐粉体。以 SiO₂、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Er₂O₃、Lu₂O₃ 和 Ho₂O₃ 粉体为原料, 其中稀土氧化物和 SiO₂ 的纯度均不低于 99.99%, 粒度为 5~10 μm。按照 ($\text{TM}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$)₂SiO₅ (简称 (5RE_{0.2})₂SiO₅) 的化学计量比称量原料, 以无水乙醇为分散介质、氧化锆球为研磨介质, 在 550 r/min 下球磨 10 h, 使各组元充分混合。随后将浆料置于 60 °C 烘箱中干燥, 得到混合均匀的原料粉体。

将干燥后的混合粉体装入氧化锆坩埚, 在空气气氛下升温至 1550~1650 °C 并保温 10~12 h, 获得 (5RE_{0.2})₂SiO₅ 高熵稀土单硅酸盐。烧结产物经破碎、

研磨和筛分后, 将粉体、PVA 溶液、无水乙醇和去离子水按质量比 4:4:1:1 配制成料浆, 球磨 4~6 h 后进行喷雾造粒, 并经 200 目 (74 μm) 筛分, 选取筛下适用于 SAPS 沉积的球形喷涂粉体。

1.2 涂层制备

选用密度约 1.3~1.4 g/cm³ 的铺层针刺 C/C 复合材料作为基体材料, 并加工成 $\varnothing 25\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的圆柱形试样。试样经无水乙醇超声清洗、干燥后进行反应熔渗改性。将 Si 粉、C 粉和 SiC 粉混合球磨后作为渗剂, 与 C/C 试样共同置于石墨坩埚中, 在真空环境下降温至 1550~1600 °C 并保温 2~3 h, 使熔融 Si 进入 C/C 基体孔隙并与 C 原位反应生成 SiC, 获得 C/C-SiC 复合材料基体。

为缓解陶瓷面层与 C/C-SiC 基体之间的热膨胀失配, 并增强界面结合, 在 C/C-SiC 基体表面采用包埋固渗法制备 SiC 黏结层。将 Si 粉、C 粉和促渗剂混合球磨 6~8 h 后作为包埋粉料, 将 C/C-SiC 试样埋入粉料中, 在 Ar 气氛下升温至 2000~2100 °C 并保温 2~3 h。随炉冷却后去除残余粉料, 经无水乙醇超声清洗和 70 °C 干燥 12 h, 得到具有 SiC 黏结层的 C/C-SiC 试样。

采用 SAPS 技术分别在 C/C-SiC 基体和带 SiC 黏结层的 C/C-SiC 基体表面沉积 (5RE_{0.2})₂SiO₅ 涂层。制备 (5RE_{0.2})₂SiO₅ 和 (5RE_{0.2})₂SiO₅-SiC 两类涂层试样, 用于对比分析 SiC 黏结层对涂层热循环性能和界面稳定性的影响。SAPS 工艺参数见表 1。

表1 喷涂涂层的制备参数

Table 1 Preparation parameters of SAPS coatings	
Parameter	Value
Spraying power/kW	45~55
Powder feeding disc speed/(r•min ⁻¹)	1.5~3.0
Ar flow rate/slp _m	60~80
H ₂ flow rate/slp _m	1.5~3.0
Spraying distance/mm	80~120

1.3 高温燃气热循环性能测试

采用氧-丙烷火焰烧蚀设备 (如图 S1 所示) 测试涂层的高温燃气热循环性能, 测试过程参照《航空燃气涡轮发动机涡轮气冷叶片热冲击试验方法》(HB 20321-2016) 执行。O₂ 和 C₃H₈ 的供气压力分别设定为 0.40 和 0.15 MPa, 流量分别为 30 和 15 L/min。通过调节喷枪与涂层表面的距离, 使试样热侧温度稳定在 1400 °C, 并采用双色红外测温仪进行实时监测。

单次热循环包括 300 s 燃气冲刷和 300 s 压缩空

气冷却,总时长为 600 s。冷却阶段采用约 2 m/s 的压缩空气使试样表面降至室温附近。在多次热循环考核过程中,定期记录试样表面宏观形貌,观察裂纹萌生、扩展、鼓泡及剥落行为。以有效涂覆面积为分母,采用同一光照/尺度的宏观图像进行二值化统计;当涂层剥落(或基体暴露)面积比例达到 10%,或出现贯穿至基体的连续剥落时,判定试样失效。

1.4 材料结构与性能表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical)表征高熵稀土硅酸盐粉体、喷涂态涂层以及热循环后涂层的物相组成,测试采用 Cu 靶,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速率为 $5(^{\circ})/\text{min}$,步长为 0.02° 。采用 Jade 9 软件进行物相检索、峰位标定和 Rietveld 精修分析。

采用热膨胀仪(NETZSCH DIL 402E)测定致密稀土硅酸盐陶瓷的热膨胀行为,测试在大气环境中进行,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为室温 $\sim 1450^{\circ}\text{C}$,根据试样长度随温度的变化计算热膨胀系数。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM)及其附带的能谱仪(EDS)观察涂层热循环前后的表面和截面形貌,并分析界面区域元素组成及分布。测试的加速电压为 15~20 kV,电子束电流为 0.6~0.8 nA。采用透射电子显微镜(TEM, Talos F200X)及 Super-X EDS 系统表征高熵粉体的晶格条纹、选区电子衍射(SAED)和高角环形暗场像(HAADF),以确认多组元稀土元素的均匀固溶特征。

采用 3D 光学轮廓测定仪(Nanovea HS 1000)对热循环前后的涂层表面粗糙度和轮廓演变进行量化,固定扫描面积为 $28\text{ mm}\times 28\text{ mm}$,并根据样品表面上所有测量点相对于参考平面的高度差计算样品的表面粗糙度(S_a)。计算公式(1)如下:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (1)$$

式中, A 是采样表面的几何面积 (mm^2), $Z(x,y)$ 是表面高度分布函数 (μm); x 和 y 为二维空间坐标。

2 结果与讨论

2.1 高熵稀土硅酸盐粉体表征

图 S2 为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体的 XRD 测试结果。由图 S2 可以看出,采用高温固相反应法制备的高

熵陶瓷晶体属于单斜晶系(空间群 $I2/a$)。对比 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的衍射峰位置与各个单组元稀土单硅酸盐(Tm_2SiO_5 , Yb_2SiO_5 , Er_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , Ho_2SiO_5) 标准衍射峰位置可以发现,所有单组元稀土单硅酸盐的标准衍射峰大致相同,且均与高熵陶瓷的衍射峰重合,说明所得粉体以单斜稀土单硅酸盐相为主。后续 Rietveld 精修和 TEM-EDS 结果进一步证实了多组元稀土离子在该结构中的均匀固溶。

为进一步确定高熵陶瓷的晶体结构以及晶体学常数,采用 Jade 9 软件对所得 XRD 图谱进行 Rietveld 精修,精修结果如图 S2(b)所示。精修优度的拟合因子 R 为 6.91%,实验谱与计算谱吻合较好^[29]。精修得到的晶胞参数为 $a=12.41\text{ \AA}$, $b=6.677\text{ \AA}$, $c=10.33\text{ \AA}$, $\beta=102.6^{\circ}$ 。所制备的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的晶体结构参数与各组元稀土单硅酸盐的晶体结构参数的对比结果如表 S1 所示,其中各组元稀土单硅酸盐的晶体参数来源于 ICDD PDF 数据库。结果表明, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的晶体结构与 Tm_2SiO_5 最为接近,这与 XRD 谱图结果一致。 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的晶体结构示意图如图 S2(c)所示, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 保持单斜 RE_2SiO_5 结构,五种稀土离子共同占据两个不等价 RE^{3+} 位点,并通过 REO_7 多面体与 SiO_4 四面体连接形成稳定骨架,为多组元固溶和局域晶格畸变提供结构基础^[15]。

图 1 展示了 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体的 TEM 表征结果。图 1(a)为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体颗粒的 HAADF 图像及各元素相应的 EDS 面分布图。由图可见, Tm 、 Yb 、 Er 、 Lu 、 Ho 五种稀土元素在纳米尺度上分布均匀,未出现明显的成分偏析,表明该高熵体系具有良好的化学均匀性。

图 1(b)显示了 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体颗粒的高分辨 TEM 图像,可观察到清晰的晶格条纹,其间距为 $5.861\text{ \AA}$,与单斜结构 Tm_2SiO_5 的 $(1\bar{1}0)$ 晶面的晶面间距($5.856\text{ \AA}$)相近,表明 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的晶体结构与 Tm_2SiO_5 相近,均呈单斜结构。为进一步确认其晶体结构,沿 $[1\bar{1}3]$ 晶带轴的选区电子衍射(SAED)图像如图 1(c)所示。通过衍射斑点的平行四边形关系分析^[30],证实所制备的高熵陶瓷颗粒具有单晶有序的单斜结构,与 XRD 精修结果相符。此外,图中还可观察到少量弱衍射斑点。已有研究表明^[31],在高熵材料中,当不同种类的原子共同掺杂至同一晶格时,由于各原子半径存在差异,晶格内部应力增大,导致晶格发生畸变,该类晶格应力导致的衍射衬度变化是高熵材料的常见特征。

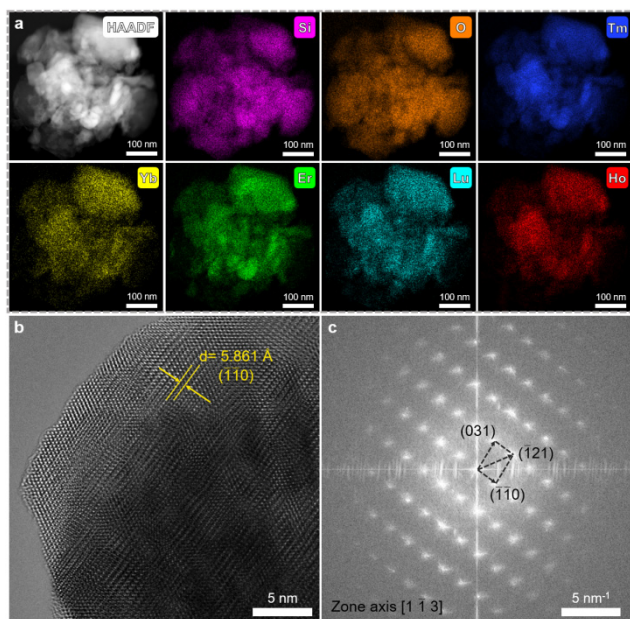


图 1 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体的 TEM 分析

Fig. 1 TEM analyses of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ powder

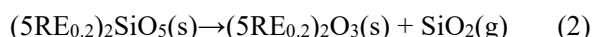
(a) High-angle annular dark-field image and corresponding EDS elemental mappings; (b) High-resolution TEM micrograph; (c) Selected area electron diffraction (SAED) pattern

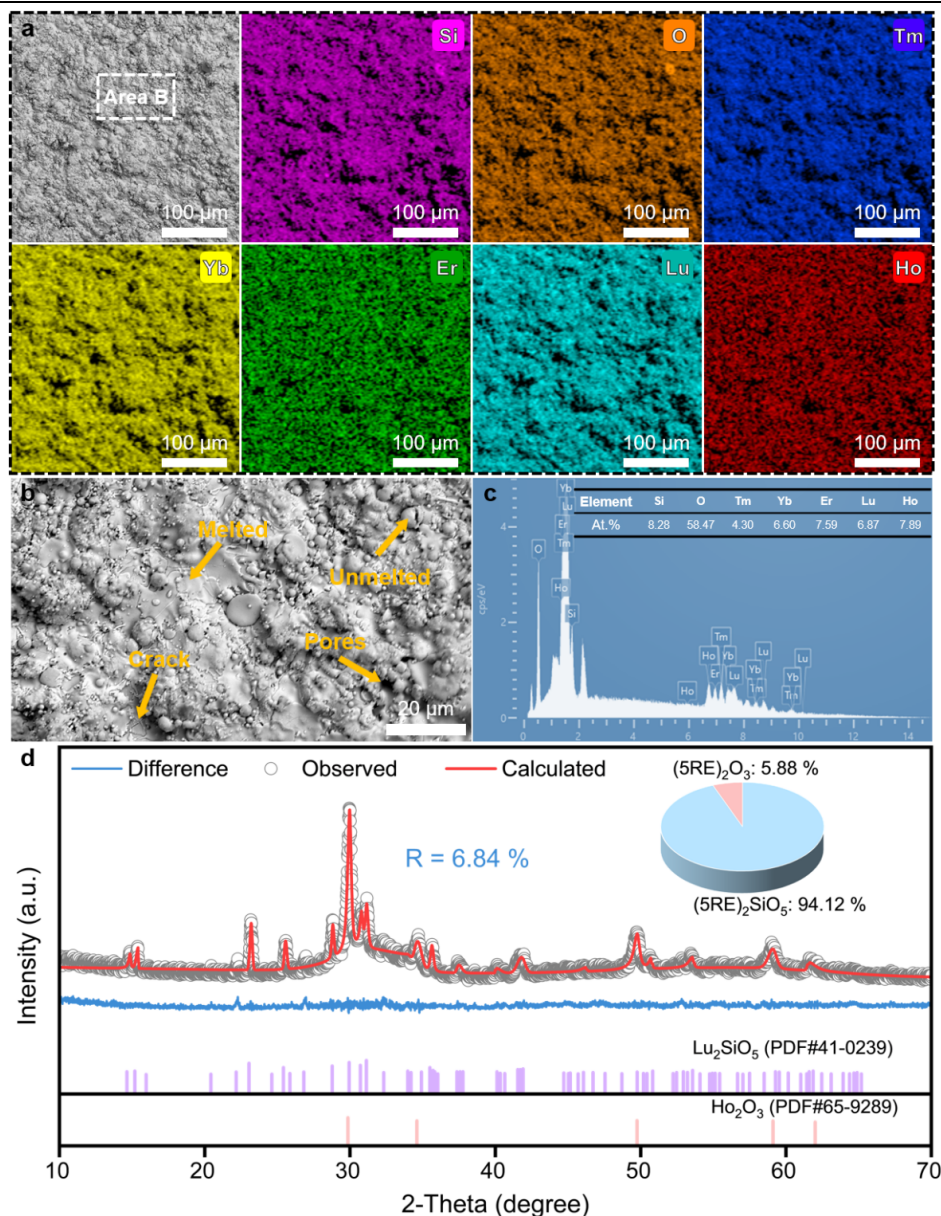
2.2 高熵稀土硅酸盐涂层表征

通过 SAPS 工艺在 C/C-SiC 复合材料基体表面沉积 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层, 得到带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的 C/C-SiC 试样。图 2 为所制备的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层表面形貌、元素分布及物相分析结果。从图 2(a)可以看出, 涂层表面整体均匀致密, 无明显宏观缺陷; EDS 面扫结果显示各稀土元素在涂层中分布均匀, 未见区域性偏析, 表明成功制备了 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层。更高倍数下的微观形貌图(图 2(b))显示, 涂层呈现典型的热喷涂涂层形貌特征^[32-33], 主要包括扁平的熔融态液滴、未完全熔融的颗粒以及少许气孔和

微裂纹。其中, 熔融颗粒的形成源于等离子焰流中心温度极高, 远超过 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的熔点, 使粉末颗粒迅速熔化为液滴, 并在撞击基体时发生铺展与快速凝固; 未熔颗粒的形成则与团聚粉体粒径、内部结构、注入轨迹及在等离子焰流中的停留时间差异有关。微裂纹的形成主要归因于两方面机制^[34-35]: 一是喷涂过程中熔融颗粒撞击基体后急速冷却, 因热收缩不协调产生淬火应力; 二是已沉积涂层在后续颗粒连续撞击下承受机械应力, 导致脆性断裂。气孔的来源则更为复杂, 主要包括: 喷涂过程中卷入的空气被熔融颗粒包裹未能逸出, 粉体在高温下发生分解反应产生气体产物(如气态 SiO_2), 以及层片间堆叠不完全所导致的未填充间隙。

XRD 谱图中, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 晶相衍射峰数量减少、强度降低, 并出现明显宽化现象, 表明涂层中存在非晶相。非晶化的主要原因在于熔融颗粒撞击基体后的极高冷却速率抑制了原子长程扩散与有序排列, 使部分材料以亚稳态非晶形式保留。此外, 在 $2\theta \approx 29.95^\circ$ 处出现一个异常强峰, 这是因为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 与 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 两者衍射峰在此处叠加。通过全谱拟合精修定量分析, 发现 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 占比约为 5.88%, 说明在等离子喷涂过程中, 部分 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 相因高温焰流发生了如公式(2)所示的相分解, 导致涂层中生成了少量 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 相。值得注意的是, XRD 并未检测到 SiO_2 结晶相, 与 EDS 中 Si 元素含量下降的结果相互印证, 这可能由于 SiO_2 在等离子焰流的高温条件下以气态形式挥发, 并随气流离开涂层体系。该过程不仅造成硅元素损失, 也在涂层中留下额外气孔, 进一步影响涂层的致密性与相组成。



图 2 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层表面形貌、元素分布及物相分析Fig. 2 Analysis of surface morphology, elemental distribution, and phase composition of the $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ coating

(a) Microscopic morphology and elemental mappings of the coating surface; (b) High-magnification microscopic morphology of region B in (a); (c) EDS surface energy spectrum scanning results of (b); (d) XRD analysis of the coating surface

图 3 展示了带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的 C/C-SiC 试样的截面形貌、元素分布及界面成分分析结果。如图 3(a)所示, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层已均匀沉积于 C/C-SiC 基体表面, 形成连续且完整的表面防护层。高倍 BSE 图像(图 3(b, c))进一步显示, 涂层厚度约为 $(230 \pm 5) \mu\text{m}$, 涂层与基体之间界面清晰、结合紧密, 未见分层、剥离或明显裂纹, 表明喷涂工艺实现了良好的界面匹配与附着。由图 3(d)所示的元素面分布结果可见, 各稀土元素(Tm, Yb, Er, Lu, Ho)及 Si 元素在涂层区域内分布均匀, 未出现明显的成分偏析, 说明涂层在沉积过程中保持了高熵体系的化学

均匀性。为进一步明确界面区域的化学成分, 对涂层近界面处与基体界面层分别进行 EDS 点扫描分析(图 3(e-f))。结果显示, 涂层区域的元素原子比符合 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的理论化学计量; 基体界面层则主要由 SiC 组成, 进一步印证了涂层与基体之间形成了清晰的物相界限与良好的化学兼容性。

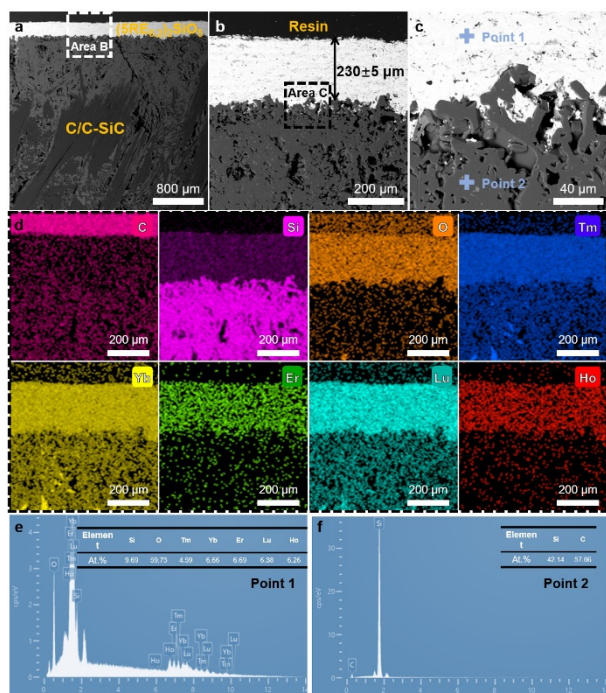


图3 带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的 C/C-SiC 试样的截面 BSE 照片及相分析结果

Fig. 3 Cross-sectional BSE images and phase analyses of the C/C-SiC sample with $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ coating

(a) Microscopic morphology of the cross-section; (b) High-magnification image of region B in (a); (c) High-magnification image of region C in (b); (d) Elemental mappings of (b); (e) EDS point scan result of point 1 in (c); (f) EDS point scan result of point 2 in (c)

以带有 SiC 黏结层的 C/C-SiC 试样为基体材料,采用 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 球形粉末作为喷涂材料,通过 SAPS 工艺制备了带有 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层的 C/C-SiC 试样。该试样的截面微观结构、元素分布及微区成分分析结果如图 4 所示。从截面形貌图(图 4(a))可见,试样呈现典型的三层结构:最外层为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层,中间为通过包埋渗硅形成的 SiC 黏结层,最内层为 C/C-SiC 复合材料基体。高倍 BSE 图像(图 4(b~c))显示, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的厚度约为 $(230\pm 5)\mu\text{m}$,与直接喷涂于 C/C-SiC 基体上的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层(图 3)厚度基本一致,反映了 SAPS 工艺良好的稳定性与可控性。尤为重要的是,与未添加黏结层的单层涂层体系相比, SiC 黏结层的粗糙表面及楔形起伏有利于喷涂层片在界面处形成机械嵌合,从而提高界面结合稳定性^[36]。另一方面,涂层各层之间的热膨胀差异会影响热循环裂纹的萌生与扩展,因此需要结合各层热膨胀系数对界面热应力进行分析^[37-38]。

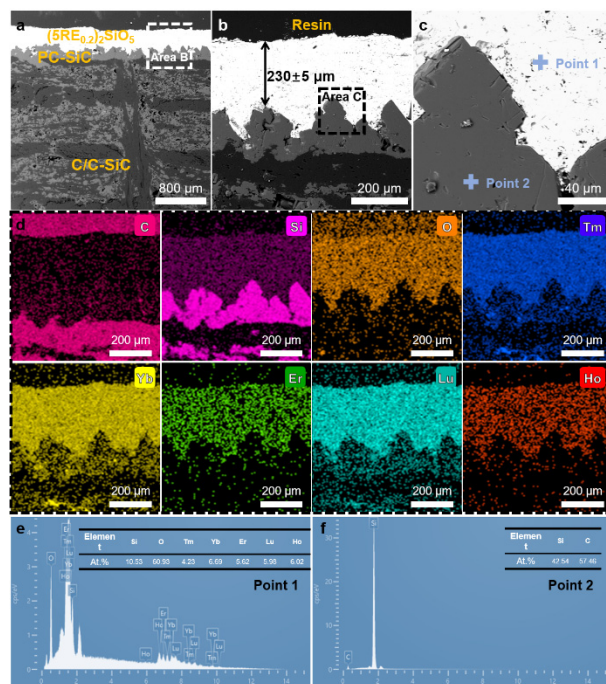


图4 带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层的 C/C-SiC 试样的截面 BSE 照片及相分析结果

Fig. 4 Cross-sectional BSE images and phase analyses of the C/C-SiC sample with $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC coating

(a) Microscopic morphology of the cross-section; (b) High-magnification image of region B in (a); (c) High-magnification image of region C in (b); (d) EDS surface scan result of (b); (e) EDS point scan result of point 1 in (c); (f) EDS point scan result of point 2 in (c)

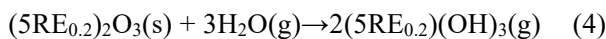
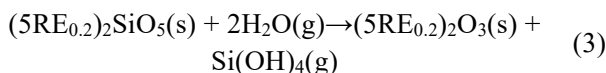
元素面分布结果(图 4(d))表明: C 元素主要富集于内部 SiC 黏结层与 C/C-SiC 基体中; Si 与 O 元素在涂层区域内均匀分布; 五种稀土元素(Tm, Yb, Er, Lu, Ho)在涂层中呈高度弥散、无偏析的分布状态,未发生明显的相分离或元素聚集。为进一步明确各区域的化学成分,分别对涂层(Point 1)及 SiC 黏结层(Point 2)进行了 EDS 点扫描分析(图 4(e, f))。结果显示, Point 1 处各元素的原子比例与 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的理论化学计量高度吻合; Point 2 则以 Si 和 C 为主,符合 SiC 的组成特征^[39],说明涂层与黏结层之间形成了清晰而稳定的物相界面,两者在化学成分上互不干扰,体现出良好的物理与化学相容性。

2.3 涂层高温热循环考核

为评估涂层在高温、高速燃气环境中的服役性能,采用图 S1 所示的考核装置,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的 C/C-SiC 试样开展了系统的热循环考核。对考核前后的试样进行了高精度三维轮廓扫描表征,结果如图 S4 所示。由图 S4(a)可知,考核前涂层试样表面较为平整,三维轮廓扫描

仪定量分析表明,该初始状态下涂层的表面粗糙度(S_a)仅为 $27.64\ \mu\text{m}$ 。经过 6 次模拟服役的热循环考核后,试样表面形貌发生显著劣化(图 S4(b)), $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层出现大面积不规则剥落区域,剥落区域直接暴露了下方的 C/C-SiC 基底,且未剥落区域的涂层表面也伴随明显的起伏、微裂纹等损伤特征。尤为关键的是,此次涂层剥落主要发生在涂层主体区域而非边缘区域,说明该失效更可能由热循环过程中界面损伤累积引起,而非由边缘局部应力集中单独导致。

为深入揭示 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层经 $1400\ ^\circ\text{C}$ 热循环考核后的微观失效机制,对考核后的试样开展了涂层表面 XRD 物相分析及表面和界面的 BSE 分析,相关结果如图 5 所示。从表面 XRD 图谱(图 5(a))可以看出,即使经历 6 次热循环考核,涂层主相仍为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ (占比仍达 87.99%)。但对比考核前的 XRD 结果(图 2(d))可以发现,考核后 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 占比显著提升(达 12.01%)。这是由于热循环考核中,模拟燃气环境里丙烷燃烧生成的水蒸气与 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 发生如式(3)所示的高温水蒸气腐蚀反应,生成 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$;而生成的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 还可能进一步与水蒸气反应(如式(4))^[40-41],生成挥发性氢氧化物。该反应不仅引入了副相,产物的挥发还会在涂层内部形成微小孔隙(图 5(e)),间接削弱涂层的结构致密性。



观察涂层表面的 BSE 形貌(图 5(b~c)): 经 6 次热循环后,涂层表面仍保留熔融铺展并快速凝固形成的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$, 仅伴随少量分散孔隙(图 5(c)); 与考核前的初始表面(图 2(a~b))相比,未出现晶粒畸变、大面积开裂等特征。这一结果与 XRD 结论相互印证,表明 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 相在热循环中仍具有良好的物相稳定性,涂层剥落并非由主体相变直接引起。截面形貌(图 5(d~e))显示,涂层内部出现多条垂直于基体的贯穿裂纹,延伸至界面处,并伴有显著的层间脱黏与剥落。这表明剥落的核心诱因是界面反应性损伤:反应熔渗后的 C/C 基体虽然已经引入一定量的 SiC,但其表层仍残留一定量的游离碳(C)和游离硅(Si);在热循环过程中, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层受“升温-降温”循环热应力的反复作用,不可避免地萌生并扩展出贯穿性裂纹。为定量分析热膨胀失配对裂纹形成的影响,进一步测定了高熵稀土单硅酸盐和双硅酸盐致密陶瓷的热膨胀系数,结果见图 S3。在

$1400\ ^\circ\text{C}$ 附近, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 的热膨胀系数约为 $5.47 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 高于 SiC 的文献值 $(4.3 \sim 4.6) \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。因此,在由 $1400\ ^\circ\text{C}$ 快速冷却至室温的过程中,单硅酸盐面层具有更大的自由收缩趋势,但受到下方基体约束,容易产生面内拉应力。该拉应力优先集中于喷涂涂层固有的孔隙、层片边界和微裂纹尖端,促进垂直裂纹的萌生与贯通;裂纹到达界面后,热失配产生的界面拉伸和剪切应力又与 C、Si 及 SiC 氧化造成的界面弱化协同作用,最终导致涂层脱黏和面积剥落。这些裂纹成为氧气渗入的通道,可直接扩散至涂层与基体的界面结合区域。而在高温环境下, C、Si 都易与氧气发生氧化反应,生成挥发性氧化物(CO/CO₂、SiO/SiO₂)^[42];随着热循环次数增加,界面区域的氧化反应持续进行,涂层与基体间的界面结合面积不断缩减、结合强度逐步衰减,最终引发涂层的破坏性大面积剥落。

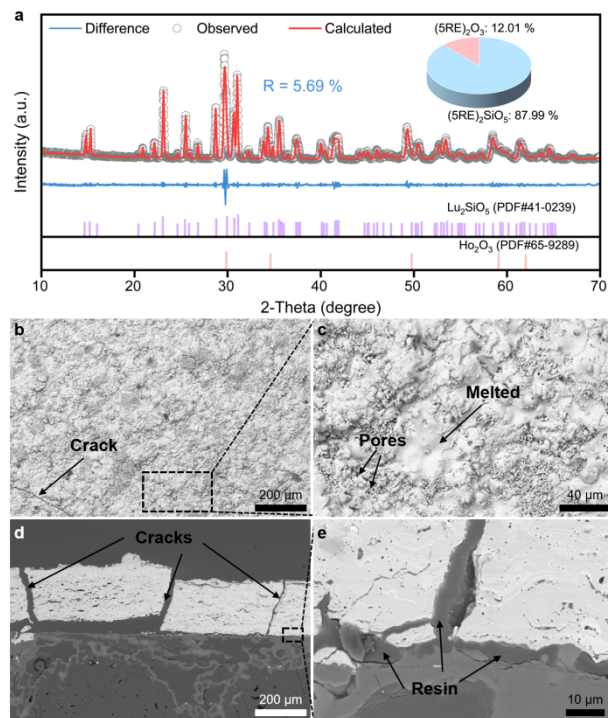


图 5 热循环后 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的物相与形貌表征

Fig. 5 Phase and morphological analysis of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ coating after thermal cycling

(a) Surface XRD pattern; (b) Low-magnification BSE of surface; (c) High-magnification BSE of surface; (d) Low-magnification BSE of cross-section; (e) High-magnification BSE of cross-section

对带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层的 C/C-SiC 试样进行热循环考核,考核前后的三维表面形貌如图 S5 所示。如图 S5(a)所示,与直接喷涂于 C/C-SiC 基

体上的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层(图 S4(a))相比,该双层涂层试样表面整体呈现更高的粗糙度。通过三维白光干涉轮廓仪定量分析,测得初始表面粗糙度(S_a)为 $55.07\text{ }\mu\text{m}$,该形貌特征主要源于 SiC 黏结层自身的粗糙表面及其与涂层形成的机械咬合界面。经过 100 次热循环考核后,涂层表面中心区域出现轻微隆起,整体表面粗糙度增加至 $72.85\text{ }\mu\text{m}$ (图 S5(b))。尽管表面形貌发生一定程度演变,涂层整体保持完整,未出现剥落、开裂或明显宏观缺陷,表现出显著的结构稳定性。与无黏结层的涂层相比,其抗热循环性能具有明显提升,说明引入 SiC 黏结层可以显著提升涂层体系的耐久性与服役寿命。

为进一步评价涂层对 C/C-SiC 基体的氧化防护作用,对两类涂层试样在燃气热循环前后的质量进行了测定,结果列于表 S2。未引入 SiC 黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -C/C-SiC 试样经过 6 次热循环后,其质量损失为 8.001%;带有 SiC 黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC-C/C-SiC 试样经 100 次热循环后,其质量损失仅为 0.561%。此外,对热循环后两类试样的 C/C-SiC 基体区域进行了截面 BSE 观察,结果见图 S6。未引入 SiC 黏结层的试样,经过 6 次热循环后,基体内部可见较多尺寸较大的不规则暗色孔洞,部分孔洞相互连通;高倍图像中还可观察到局部纤维束暴露以及纤维与周围基体之间间隙增大的现象。结合该试样中已形成的贯穿裂纹和涂层剥落,可推断氧气和水蒸气沿裂纹到达涂层/基体界面后,造成了局部碳相消耗及纤维/基体界面损伤。相比之下,带有 SiC 黏结层的试样经过 100 次热循环后,C/C-SiC 基体仍保持相对连续、致密的微观结构,纤维及其周围基体的轮廓较为完整,未观察到大面积纤维烧蚀、明显中空化或连续粗大孔洞。尽管该试样经历了更多次热循环,其基体结构完整性仍明显优于无 SiC 黏结层试样。这说明高熵稀土硅酸盐面

层与 SiC 黏结层能够延长氧化介质向内部基体扩散的路径,并减缓碳纤维和碳基体的氧化损伤。

为深入探究 SiC 黏结层对高熵硅酸盐涂层热循环稳定性的影响机制,采用 BSE 与 XRD 对 100 次热循环后的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层表面及截面形貌、相组成进行了系统表征,结果如图 6 所示。从图 6(a)的 XRD 分析结果可以看出,经 100 次循环后,涂层主体仍为 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$;但对比 6 次循环后的 XRD 图谱(图 5(a)),可明显观察到 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 衍射峰显著增强,定量分析显示其占比已达 21.75%(质量分数)。这表明随热循环次数增加,涂层持续发生热分解与水汽反应(如反应式(3, 4)所示),导致稀土氧化物相不断析出。该反应过程同时伴随着气相产物(如 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $(5\text{RE}_{0.2})(\text{OH})_3$)的生成与逸出,从而在涂层内部留下大量气孔(图 6(d)),成为后续氧化介质渗透的通道。从涂层表面形貌(图 6(b~c))可以看出,经 100 次循环后涂层整体仍具有良好结构完整性,未见宏观裂纹或剥落,仅表面起伏略有增加,与三维轮廓分析结果(图 S5(b))相符。截面 BSE 结果(图 6(d))显示,热循环后涂层内部孔隙增多,并出现少量垂直裂纹。这是因为随着热循环次数的不断增加, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 会在反应式(3)下与水汽不断反应产生 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ^[43], $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 继续与水汽反应发生如式(4)的反应,转化为气态产物 $(5\text{RE}_{0.2})(\text{OH})_3$ ^[44]。气态产物的挥发使涂层中的孔隙不断增多,更多的水汽与氧气进入涂层更深处。此外,涂层中还出现垂直于涂层的竖状贯穿裂纹,但其密度与宽度均显著低于未引入 SiC 黏结层的对比试样(图 5(d))。这表明 SiC 黏结层通过其粗糙的表面结构实现了与涂层的机械互锁,减少了 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层与基体界面的氧化,从而显著抑制了裂纹的扩展与展宽。

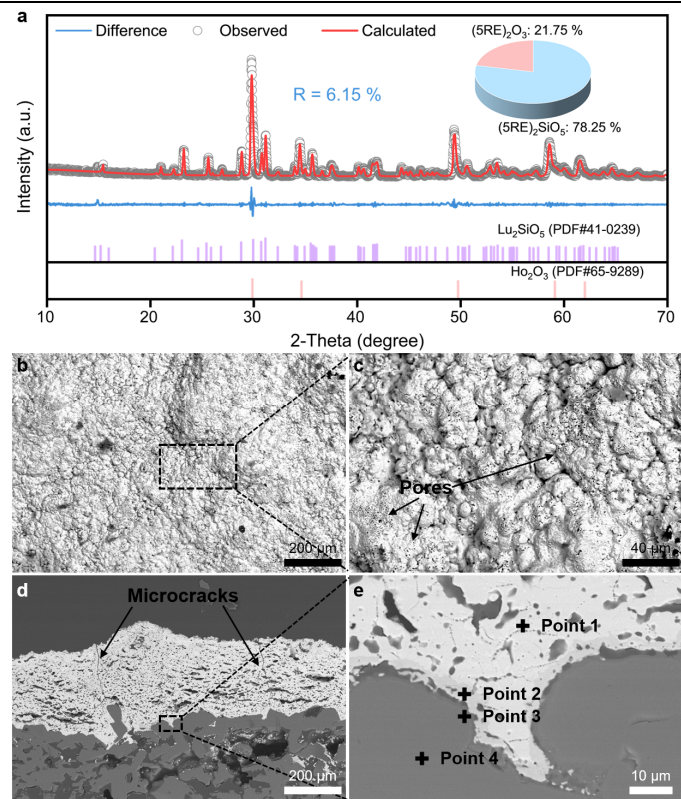


图 6 热循环 100 次后(5RE_{0.2})₂SiO₅-SiC 双层涂层的物相与形貌表征

Fig. 6 Phase and morphology characterization of the (5RE_{0.2})₂SiO₅-SiC double-layer coating after 100 thermal cycles

(a) Surface XRD pattern; (b) Low-magnification BSE of surface; (c) High-magnification BSE of surface; (d) Low-magnification BSE of cross-section; (e) High-magnification BSE of cross-section

表 2 图 6(e)中各点的 EDS 点扫结果/(%in atom)

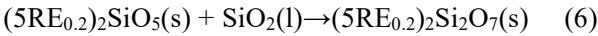
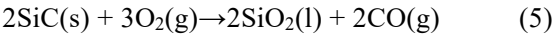
Table 2 EDS point-analysis results for the locations marked in Fig. 6(e)/(in atom)

	Tm	Yb	Er	Lu	Ho	Si	O	C
Point 1	4.24	5.78	8.14	5.56	7.13	14.66	54.49	-
Point 2	2.40	4.14	5.50	3.07	5.85	24.22	54.82	-
Point 3	-	-	-	-	-	40.16	39.93	19.91
Point 4	-	-	-	-	-	46.46	10.78	42.76

此外，高倍界面图像(图 6(e))显示涂层与 SiC 层之间结合依然紧密，无剥离或脱黏现象，进一步证实该黏结层在长期热循环中仍能维持良好的界面结合状态。值得注意的是，涂层与 SiC 黏结层之间出现了一层深灰色的过渡区。为探明该部分区域的形成原因，对涂层区(Point 1)、过渡区(Point 2、3)、黏结层区(Point 4)分别进行 EDS 点扫描分析，结果如表 2 所示。

对比 Point 1 和 Point 2 的扫描结果可以发现，深灰色区的稀土元素含量明显下降，而硅含量明显上升，且符合(5RE_{0.2})₂Si₂O₇的原子组成，表明该过渡区很可能由稀土双硅酸盐相构成。此外，界面附

近 Point 3 与 Point 4 的成分显示氧含量显著升高、碳含量下降，说明界面处有大量 SiO₂ 生成。综合以上现象，推测在长期热循环过程中，氧气通过涂层气孔逐渐渗入界面区域，与 SiC 黏结层中的 SiC 发生式(5)所示的氧化反应，生成 SiO₂ 并富集于界面。随后，该 SiO₂ 继续与涂层中的(5RE_{0.2})₂SiO₅ 发生如式(6)的反应，原位生成(5RE_{0.2})₂Si₂O₇ 相^[45]。



上述界面反应形成的(5RE_{0.2})₂Si₂O₇ 过渡相，在结构与化学成分上介于面层(5RE_{0.2})₂SiO₅ 与黏结层 SiC 之间，构成了一层原位形成的成分梯度与结构

缓冲层。一方面,该双硅酸盐相具有与涂层主相相似的高熵特性与晶体结构,能够通过化学亲和性增强界面结合力^[46];另一方面,其热膨胀系数介于涂层与黏结层之间,热膨胀测试结果(图 S3)表明, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1400 °C 附近的热膨胀系数约为 $3.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 SiC 的热膨胀系数差小于 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 与 SiC 之间的差值。尽管 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数并非严格介于单硅酸盐和 SiC 之间,但原位反应区具有连续变化的化学组成,并与粗糙多孔的 SiC 黏结层共同形成具有一定结构顺应性的过渡界面,有助于改善 SiC 侧的热膨胀匹配并分散界面应力集中,抑制裂纹的萌生与沿界面的扩展^[47]。此外,界面生成的硅氧相可能在高温下发生黏滞流动或局部软化,从而对微裂纹和孔隙起到一定填充作用^[48-49]。这一“反应-扩散-成相”的界面相原位生成过程表明,该涂层体系在服役中并非静态存在,而是能够通过动态的界面化学反应实现微观结构的自适应调整。SiC 黏结层不仅提供了初始的机械锚定作用,更在长期热-氧耦合环境中引导形成了化学结合更强、热匹配更优的梯度界面结构。

3 结论

利用高温固相反应法制备出五元高熵稀土单硅酸盐 $(\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体,并结合反应熔渗、包埋固渗及超音速大气等离子喷涂技术在 C/C-SiC 复合材料表面构建出两种高熵稀土硅酸盐 EBCs 体系: $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 单层涂层和 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层。室温下, $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 粉体保持稳定的单斜 RE_2SiO_5 固溶体结构,五种稀土元素在纳米尺度上均匀分布;经 SAPS 沉积后,涂层厚度约为 $(230 \pm 5) \mu\text{m}$,面层整体连续致密,但快速熔融-凝固过程使涂层发生一定程度非晶化,并生成少量 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 相,其质量分数约为 5.88%。在 1400 °C 燃气热循环条件下,未引入黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 单层涂层经过 6 次循环后出现大面积剥落,热循环后 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{O}_3$ 质量分数升至 12.01%。贯穿裂纹使氧气和水蒸气快速到达涂层/基体界面,诱发界面处 C、Si 及 SiC 氧化并削弱界面结合,是该体系早期失效的主要原因。相比之下,带有 SiC 黏结层的 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层在 100 次热循环后仍保持整体完整,未发生宏观开裂和剥落,表面粗糙度仅由 $55.07 \mu\text{m}$ 增加至 $72.85 \mu\text{m}$ 。热循环过程中, SiC 黏结层一方面通过粗糙结构与喷涂面层

形成机械咬合,另一方面氧化生成 SiO_2 并进一步与 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 反应,原位形成 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 过渡相,构筑了具有成分连续性和热膨胀缓冲作用的梯度界面。该界面调控机制有效抑制了贯穿裂纹扩展和界面氧化损伤,使高熵稀土硅酸盐涂层表现出更优异的高温燃气热循环防护能力。

参考文献:

- [1] PETERS A B, ZHANG D J, CHEN S, *et al.* Materials design for hypersonics. *Nature Communications*, 2024, **15**: 3328.
- [2] LIU B, SUN J, GUO L X, *et al.* Materials design of silicon based ceramic coatings for high temperature oxidation protection. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2025, **163**: 100936.
- [3] YIN Q, SHEN K H, WANG Y, *et al.* Research progress of rare earth zirconate thermal barrier coating ceramic materials. *Materials Today Communications*, 2025, **42**: 111579.
- [4] 钟鑫, 牛亚然, 郑学斌, 等. 稀土硅酸盐环境障涂层耐水氧腐蚀研究进展. *中国材料进展*, 2025, **44(2)**: 134.
- [5] PADTURE N P. Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramic-matrix composites in gas-turbine engines. *npj Materials Degradation*, 2019, **3**: 11.
- [6] ZHAO T T, DAI J X, SU C, *et al.* Microstructure and ablation resistance of C/C composites modified by Hf-Si-based coating-matrix integrated structure fabricated by reactive melt infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, 2026, **41(5)**: 583.
- [7] ZHANG Y Y, ZHANG X M, OU H K, *et al.* Heat dissipation of carbon shell in ZrC-SiC/TaC coating to improve protective ability against ultrahigh temperature ablation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(7)**: 1080.
- [8] 陈勋磊, 陈琳, 田将, 等. 陶瓷热障/环境障涂层材料的关键力-热学性能测试与应用. *现代技术陶瓷*, 2025, **46(5)**: 389.
- [9] BASU S N, KULKARNI T, WANG H Z, *et al.* Functionally graded chemical vapor deposited mullite environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(2)**: 437.
- [10] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2000, **122(4)**: 632.
- [11] 崔永静, 郭孟秋, 马玉洁, 等. 大气等离子喷涂 Si/Mullite+BSAS/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 环境障涂层的制备与水氧腐蚀行为. *航空材料学报*, 2024, **44(4)**: 37.

- [12] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, *et al.* Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(8): 1299.
- [13] LUO Y X, SUN L C, WANG J M, *et al.* Phase formation capability and compositional design of β -phase multiple rare-earth principal component disilicates. *Nature Communications*, 2023, **14**: 1275.
- [14] FAN K F, OU H K, ZHANG X M, *et al.* Long term durability against water vapor corrosion at 1500 °C for environmental barrier coating modified by alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45**(10): 117354.
- [15] FAN Y, ZHAO J L, LI J C, *et al.* Unveiling surface stability and oxygen vacancy segregation of Yb_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 by first-principles calculations. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(8): 5033.
- [16] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [17] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5**(4): 295.
- [18] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, *et al.* High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*, 2018, **9**: 4980.
- [19] WANG X, MENG M Y, XU F H, *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.
- [20] GUO L X, HUANG S W, LI W, *et al.* Theoretical design and experimental verification of high-entropy carbide ablative resistant coating. *Advanced Powder Materials*, 2024, **3**(5): 100213.
- [21] HAN J, WANG Y F, LIU R J, *et al.* Study on water vapor corrosion resistance of rare earth monosilicates RE_2SiO_5 (RE = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Y, and Sc) from first-principles calculations. *Heliyon*, 2018, **4**(10): e00857.
- [22] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, *et al.* Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed ytterbium silicate coatings. *Ceramics International*, 2020, **46**(18): 28237.
- [23] MENG H, WEI P, TANG Z Y, *et al.* Data-driven discovery of formation ability descriptors for high-entropy rare-earth monosilicates. *Journal of Materiomics*, 2024, **10**(3): 738.
- [24] TAN Y Q, LIAO W, ZENG S, *et al.* Microstructures, thermophysical properties and corrosion behaviours of equiatomic five-component rare-earth monosilicates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **907**: 164334.
- [25] HUANG Y L, CHEN Z Y, XIONG Y F, *et al.* Investigation of thermal properties of rare-earth X_2 -type monosilicates through high-entropy design and defect engineering. *Ceramics International*, 2025, **51**(2): 1479.
- [26] WEI P, BAI H, LIU Y, *et al.* Composition engineering of high-entropy rare-earth monosilicates enables remarkable CMAS corrosion resistance. *Journal of Materiomics*, 2025, **11**(4): 100967.
- [27] CHEN G H, ZHANG Y L, GUO X T, *et al.* Microstructure and water corrosion behavior of $(\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ high-entropy rare-earth disilicate coating for SiC coated C/C composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(8): 3647.
- [28] GILDERSLEEVE V E J, BAKAN E, RASINSKI M, *et al.* Unveiling microsecond diffusion bonding phenomena enabled by air plasma spraying zirconia thermal barrier ceramics onto rare earth environmental barrier silicates. *Scientific Reports*, 2025, **15**: 27031.
- [29] MANDAL S, PRAMANICK A, CHAKRABORTY S, *et al.* Phase determination of ZrB_2 - B_4C ceramic composite material using XRD and Rietveld refinement analysis. *Materials Today: Proceedings*, 2020, **33**: 5664.
- [30] 罗树琼, 管学茂. 现代材料分析测试技术, 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2024.
- [31] CHAE S, WILLIAMS L, LEE J, *et al.* Effects of local compositional and structural disorder on vacancy formation in entropy-stabilized oxides from first-principles. *npj Computational Materials*, 2022, **8**: 95.
- [32] GUO L X, TANG Y, HUANG S W, *et al.* Ablation resistance of high-entropy oxide coatings on C/C composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(1): 61.
- [33] ZHANG Y J, ZHANG Z X, ZHANG X M, *et al.* Machine learning guided design and ablation behavior of ZrC - TaC - SiC ternary coatings. *Corrosion Science*, 2026, **260**: 113499.
- [34] JIA Y J, LI H J, YAO X Y, *et al.* Long-time ablation protection of carbon/carbon composites with different- La_2O_3 -content modified ZrC coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 1046.
- [35] JIA Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* A ZrC - SiC / ZrC - LaB_6 / ZrC multilayer ablation resistance coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **309**: 545.
- [36] MATĚJČEK J, VILÉMOVÁ M, MUŠÁLEK R, *et al.* The influence of interface characteristics on the adhesion/cohesion of plasma sprayed tungsten coatings. *Coatings*, 2013, **3**(2): 108.
- [37] TEJERO-MARTIN 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.
- [38] LIANG S H, TANG J L, WANG Y Y, *et al.* Perspectives on developing burn resistant titanium based coatings—an opportunity for cold spraying. *Materials*, 2023, **16(19)**: 6495.
- [39] FU Q G, LI H J, WANG Y J, *et al.* A Si–SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites prepared by a two-step pack cementation. *Ceramics International*, 2009, **35(6)**: 2525.
- [40] FAN Y, BAI Y L, HE X D, *et al.* Revealing corrosion mechanisms and enabling predictive lifetime assessment of high-entropy rare-earth disilicates with superior CMAS corrosion resistance. *Journal of Advanced Ceramics*, 2026, **15(3)**: 9221251.
- [41] UENO S, OHJI T, LIN H T. Recession behavior of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase under high speed steam jet at high temperatures. *Corrosion Science*, 2008, **50(1)**: 178.
- [42] WANG Y W, QIN Q, CHEN J Y, *et al.* Tensile strength and electromagnetic wave absorption properties of B-doped SiC nanowire/silicone composites. *Nanomaterials*, 2025, **15(17)**: 1298.
- [43] COURCOT E, REBILLAT F, TEYSSANDIER F, *et al.* Stability of rare earth oxides in a moist environment at elevated temperatures—experimental and thermodynamic studies. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(9)**: 1911.
- [44] WANG C, LIU M, FENG J L, *et al.* Water vapor corrosion behavior of Yb_2SiO_5 environmental barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition. *Coatings*, 2020, **10(4)**: 392.
- [45] AL NASIRI N, PATRA N, JAYASEELAN D D, *et al.* Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application. *Ceramics International*, 2017, **43(10)**: 7393.
- [46] 田志林, 王京阳. 稀土硅酸盐陶瓷材料研究进展. *现代技术陶瓷*, 2018, **39(5)**: 295.
- [47] RICHARDS B T, BEGLEY M R, WADLEY H N G. Mechanisms of ytterbium monosilicate/mullite/silicon coating failure during thermal cycling in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(12)**: 4066.
- [48] YANG H T, YANG Y P, CAO X Q, *et al.* Thermal shock resistance and bonding strength of tri-layer Yb_2SiO_5 /mullite/Si coating on SiC_f/SiC composites. *Ceramics International*, 2020, **46(17)**: 27292.
- [49] XIAO F, ZHANG X, LI B, *et al.* Nanostructured Yb_2SiO_5 /mullite-SiC/Si environmental barrier coating with long-term stability at 1250 °C. *Ceramics International*, 2024, **50(16)**: 27974.

补充材料

高熵稀土硅酸盐环境障涂层的界面调控与高温燃气热循环性能

张宇嘉, 吴珂珂, 郭凌翔, 欧鸿康, 张 硕, 孙 佳

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 纤维增强轻质复合材料陕西省重点实验室, 西安 710072)

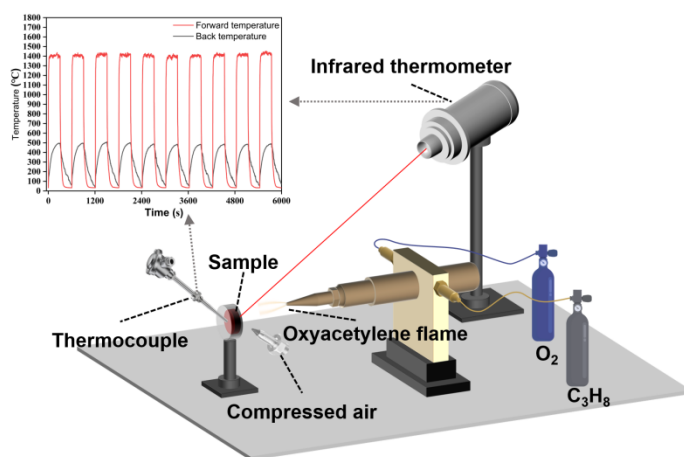


图 S1 热循环考核装置示意图

Fig. S1 Schematic diagram of the thermal cycling test device

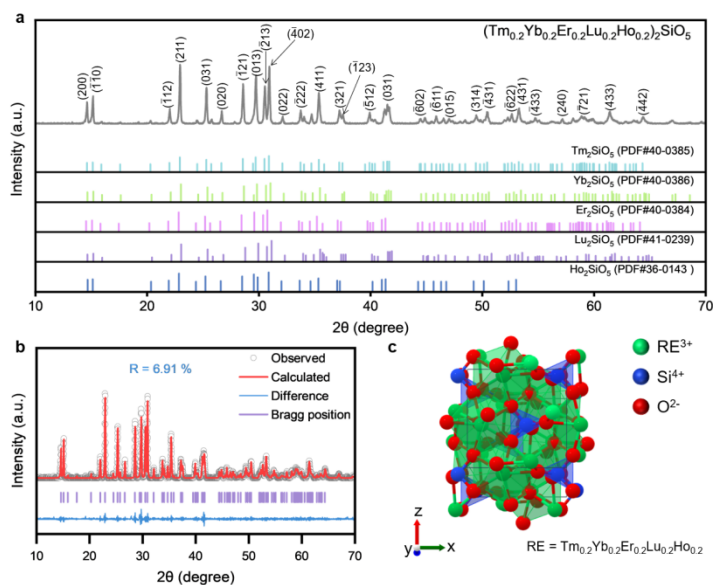


图 S2 高熵稀土单硅酸盐粉末 XRD 分析

Fig. S2 XRD analysis of high-entropy rare earth monosilicate powders

(a) XRD pattern of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ powder with standard diffraction peaks of constituent monosilicate phases; (b) Rietveld refined XRD pattern of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$; (c)Ideal crystal structure of $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$

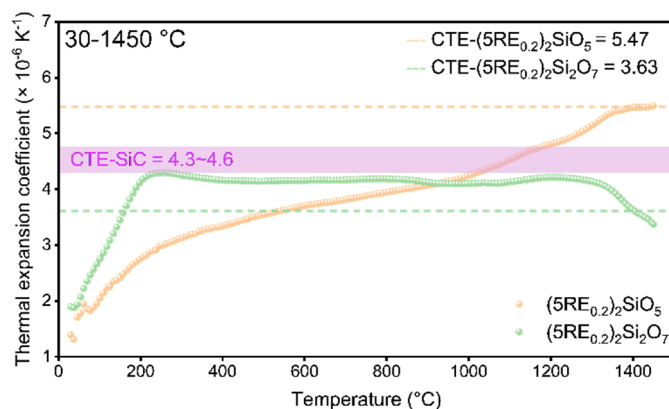
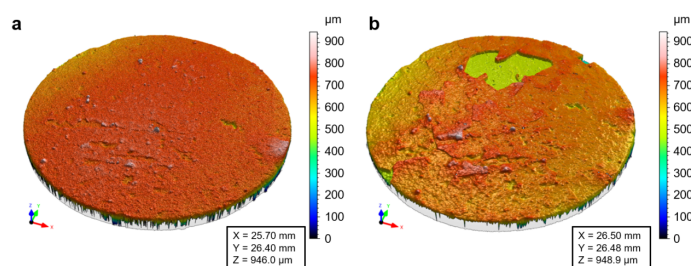


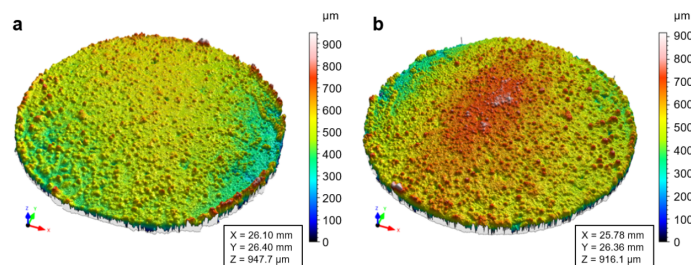
图 S3 高熵稀土单硅酸盐与双硅酸盐陶瓷的热膨胀系数随温度的变化

Fig. S3 Temperature-dependent coefficients of thermal expansion of high-entropy rare-earth monosilicate and disilicate ceramics

The shaded region represents the reported CTE range of SiC

图 S4 带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层的 C/C-SiC 试样热循环 6 次前后的三维形貌Fig. S4 Three-dimensional morphologies of the C/C-SiC sample with $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ coating before and after 6 thermal cycles

(a) Before assessment; (b) After 6 thermal cycles

图 S5 带 $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC 双层涂层的 C/C-SiC 试样热循环 100 次前后的三维形貌Fig. S5 Three-dimensional morphology of the C/C-SiC sample with $(5\text{RE}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ -SiC layer coating before and after 100 thermal cycles

(a) Before assessment; (b) After 100 thermal cycles

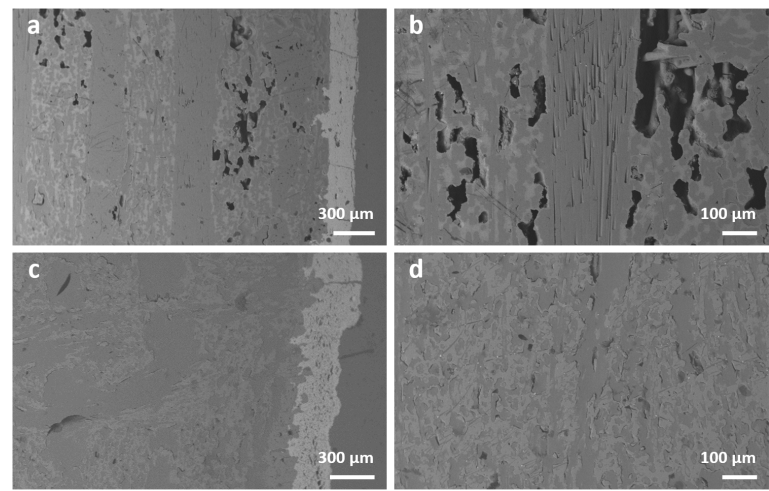


图 S6 两种高熵稀土硅酸盐涂层 C/C-SiC 试样经 1400 °C 燃气热循环后的基体截面 BSE 形貌

Fig. S6 Cross-sectional BSE micrographs of the substrate regions of two high-entropy rare-earth silicate-coated C/C-SiC specimens after burner-rig thermal cycling at 1400 °C

(a, b) (5RE_{0.2})₂SiO₅-C/C-SiC specimen after 6 cycles; (c, d) (5RE_{0.2})₂SiO₅-SiC-C/C-SiC specimen after 100 cycles

表 S1 (5RE_{0.2})₂SiO₅ 与各单组元稀土单硅酸盐标准卡片的晶体参数对比

Table S1 Comparison of crystallographic parameters between (5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅ and the standard reference patterns of constituent rare-earth monosilicates							
Compound	Structure	Space group	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	β/(°)	Reference
(5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/a	12.41	6.677	10.33	102.6	
Tm ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/a	12.42	6.685	10.33	102.6	PDF#40-0385
Yb ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/a	12.38	6.666	10.29	102.54	PDF#40-0386
Er ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/c	10.33	6.689	12.37	102.9	PDF#40-0384
Lu ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/a	12.36	6.644	10.25	102.4	PDF#41-0239
Ho ₂ SiO ₅	Monoclinic	I2/a	10.35	6.720	12.35	102.5	PDF#36-0143

表 S2 两种涂层 C/C-SiC 试样在 1400 °C 燃气热循环前后的质量变化

Table S2 Mass changes of two coated C/C-SiC specimens before and after burner-rig thermal cycling at 1400 °C			
Sample	Thermal cycling times	mass/g	Relative mass change/%
(5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅ -C/C-SiC	0	10.973	8.001%
(5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅ -C/C-SiC	6	10.095	
(5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅ -SiC-C/C-SiC	0	11.046	0.561%
(5RE _{0.2}) ₂ SiO ₅ -SiC-C/C-SiC	100	10.984	