

高熵化设计: 稀土硅酸盐材料关键性能优化新策略

孙鲁超¹, 任孝旻^{1,2}, 杜铁锋¹, 罗颐秀¹, 张洁¹, 王京阳¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 陶瓷及复合材料研究部, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学, 材料科学与工程学院, 合肥 230026)

摘要: 环境障涂层是先进航空发动机高温结构部件用碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)陶瓷基复合材料的关键防护。稀土硅酸盐具有低热膨胀系数、优良的抗水氧/CMAS 腐蚀性能以及与硅基陶瓷良好的化学相容性, 是目前国际公认的优选环境障涂层体系。常规含单一稀土元素的稀土硅酸盐环境障涂层材料, 存在热应力失配、高温相转变和耐腐蚀性能差等问题, 尚无法完全满足极端燃气环境中的长寿命服役要求。本综述介绍了为解决稀土硅酸盐环境障涂层的关键性能局限, 利用高熵化合物设计方法, 针对稀土硅酸盐热学性能(热膨胀系数和热导率)调控、耐CMAS 腐蚀性能提升和相结构稳定性优化方面获得的新进展。这些研究进展为稀土硅酸盐材料的创新设计提供了新思路, 为其作为下一代环境障涂层的性能突破提供了支撑。

关键词: 高熵化设计; 高熵陶瓷; 稀土硅酸盐; 环境障涂层; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

High Entropy Engineering: New Strategy for the Critical Property Optimizations of Rare Earth Silicates

SUN Luchao¹, REN Xiaomin^{1,2}, DU Tiefeng¹, LUO Yixiu¹, ZHANG Jie¹, WANG Jingyang¹

(1. Advanced Ceramics and Composites Division, 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, Hefei 230026, China)

Abstract: Environmental barrier coatings (EBCs) have been developed to improve the durability of SiC_f/SiC CMC components against harsh combustion environment. Among the most promising EBC candidates, rare-earth (RE) silicates attract attentions for their low thermal expansion coefficient, excellent high temperature water vapor and CMAS corrosion resistance, and good thermal and chemical compatibility with silicon-based ceramics and composites. Herein, we reviewed the optimizations of critical properties of rare-earth silicates through strategic high entropy design to modify the current performance deficiencies of rare-earth silicates like thermal properties (coefficient of thermal expansion and thermal conductivity), CMAS corrosion resistance and high temperature phase stability. The present advancements demonstrate the merits of high entropy engineering for advanced EBCs for the improvement of crucial properties in engine applications.

收稿日期: 2020-10-27; 收到修改稿日期: 2020-12-14; 网络出版日期: 2020-12-21

基金项目: 航空发动机及燃气轮机重大专项基础研究项目(2017-VI-0020-0093); 国家自然科学基金(51772302); 中科院国际伙伴计划对外合作重点项目(174321KYSB20180008); 辽宁省自然科学基金(2020-MS-006)
National Science and Technology Major Project (2017-VI-0020-0093); National Natural Science Foundation of China (51772302); International Cooperation Key Program (174321KYSB20180008); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2020-MS-006)

作者简介: 孙鲁超(1984-), 男, 副研究员. E-mail: lcsun@imr.ac.cn

SUN Luchao(1984-), male, associate professor. E-mail: lcsun@imr.ac.cn

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

WANG Jingyang, professor. E-mail: jywang@imr.ac.cn

Key words: high entropy engineering; high entropy ceramics; rare earth silicate; environmental barrier coatings; review

高熵合金(High Entropy Alloys, HEAs)通常是指由 5 种及以上元素按等原子比或近等原子比合金化形成的固溶体材料^[1-5]。熵是一个热力学系统混乱程度的量度,体系混乱程度越高,熵越大。相比于传统材料,高熵合金通常具有更优的结构稳定性和综合力学性能,部分还表现出优异的物理(电学、磁学)和化学(抗腐蚀和催化)等性能,是一类应用潜力巨大的新型材料^[6-12]。目前关于高熵合金优异性能的来源主要有四种解释:热力学的高熵效应、动力学的扩散迟滞效应、结构的晶格畸变效应以及性能提升的鸡尾酒效应^[13-14]。

2015 年, Rost 等^[15]首次报导了一种岩盐结构的(MgNiCoCuZn)O 高熵陶瓷材料,将“高熵”概念从合金扩展到陶瓷材料领域。随后,越来越多的高熵陶瓷体系,如高熵氧化物^[16-18]、硼化物^[19]、碳化物^[20-28]、氮化物^[29]、硅化物^[30]、磷酸盐^[31]和锆酸盐^[32]等被广泛报道。目前高熵陶瓷还没有绝对的定义,其概念由高熵合金发展而来,通常定义为含有 5 种以上组元的固溶体陶瓷材料,或根据 $S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ (S_{mix} 为混合熵, R 为理想气体常数)来定义。也有部分文献把含有 4 种组元的固溶体系也称为高熵陶瓷^[2,12]。应该说高熵陶瓷的概念还在不断完善与发展中,但是与传统陶瓷材料相比,已知的高熵陶瓷在成分、结构或性能上表现出明显的差异,突破了简单组元成分的设计局限,为新材料体系研发和关键性能优化提供了更广阔的思路和指导,基于高熵化策略来探索陶瓷材料的性能优化已经成为本领域的一大热点。

以碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)为代表的陶瓷基复合材料具有低密度、高温力学性能及抗氧化性能优异等特点,应用于航空发动机的高温结构部件时,可提高涡轮前温度约 400~500 °C,大幅减重(减重 1/3~2/3),减少对部件冷却结构设计的需求,降低了部件的制造难度,是未来发动机热端结构部件的首选材料。 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料在干燥氧化气氛中,表面能形成致密、抗氧化的 SiO_2 保护层。在航空发动机燃气环境中, SiO_2 保护层会与水蒸气反应生成挥发性 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 造成氧化膜失效及复合材料的挥发与损伤,降低结构部件的力学性能与服役可靠性。因此,必须在部件表面涂覆环境障涂层(Environmental Barrier Coating, EBC),阻止或减缓发动机燃气环境对陶瓷基复合材料高温结构部件的腐蚀与损伤。可以说,高稳定性环境障涂层是 SiC_f/SiC 复合材料应用于高推重比航空发动机的关

键技术。EBC 材料的发展经历过三个阶段^[33]: 第一代和第二代 EBC 以莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和钡锶铝硅酸盐(BSAS)为主体材料,由于高温下化学稳定性和相容性差等原因,它们只能应用于 1300 °C 以下的服役环境;第三代及之后的 EBC 以满足更极端服役环境(>1300 °C)和更长服役时间(>500 h)为首要目标,稀土硅酸盐与 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料基体的热膨胀系数和化学相容性(如稀土双硅酸盐)匹配性好,抗水氧和 CMAS 腐蚀性能与相稳定性(如稀土单硅酸盐)优良,有望在 1300 °C 或者更高温度的燃气环境中长寿命服役,是目前国际公认的 EBC 优选体系^[34]。

1 EBC 用稀土硅酸盐研究现状与性能局限

新一代 SiC_f/SiC 复合材料用 EBC 对材料的综合性能要求极为严苛,要求材料同时具备优异的高温稳定性、抗热震性、高损伤容限、抗高温氧化和腐蚀性能,以及与 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料良好的热膨胀匹配性和化学相容性。稀土硅酸盐材料家族庞大,体系丰富,其中稀土单硅酸盐(RE_2SiO_5)和双硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, RE 表示稀土元素)是最优的 EBC 候选材料。稀土单硅酸盐 RE_2SiO_5 具有两种多型相,即稀土离子半径较大的稀土元素(La~Gd)形成的 X1 相,稀土离子半径较小的元素(Tb~Lu)形成的 X2 相。 RE_2SiO_5 具有热导率低、相稳定性好、耐水蒸气和 CMAS 腐蚀性能好的优点,但是与 Si 或 SiO_2 化学相容性差,且热膨胀系数较大,达到 $(6.94 \sim 8.84) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与 SiC_f/SiC 的热膨胀系数 $((3.5 \sim 5.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ 不匹配^[34-35]。稀土双硅酸盐 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 目前已发现 7 种多型结构,除 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 外,其它 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 均具有至少两种多型结构,且在高温下会发生相转变。与 RE_2SiO_5 相比, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料耐高温腐蚀性能,尤其是耐高温 CMAS 腐蚀性能相对不足。 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 优势在于热膨胀系数为 $(4 \sim 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[35-36],与 SiC_f/SiC 复合材料基体较为匹配,且 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 Si 或 SiO_2 化学相容性好,高温条件下可以稳定共存。总体来说,目前已知的稀土硅酸盐材料各具性能优势和不足,作为 EBC 选材时仍然存在热应力失配、高温相转变和耐高温 CMAS 腐蚀性能不足等问题,综合性能尚无法满足极端燃气环境中的长寿命

服役要求。因此, EBC 用稀土硅酸盐材料的关键性能优化和新体系探索仍是研究重点, 需要不断突破创新。单稀土组元硅酸盐材料及其简单固溶体材料的筛选和优化研究已经遇到瓶颈, 能够实现的性能调控空间较为有限, 难以满足未来环境障涂层的性能要求。

高熵陶瓷和高熵化设计的新概念为人们在全系稀土范围内设计多组元/高熵稀土硅酸盐材料, 开展高熵稀土硅酸盐涂层材料的成分设计和性能调控提供了新思路和新契机。已有研究表明, 稀土硅酸盐材料抵抗燃气环境腐蚀、热膨胀系数和高温相稳定等关键性能均与稀土元素种类直接相关, 前半周期和后半周期的轻或重稀土元素都能够对材料的宏观性能起决定性作用且各具优点^[35-37], 这为通过多稀土组元/高熵化合物设计提供了可能性和指导性原则。近年来, 有研究工作者尝试利用高熵策略来优化稀土硅酸盐材料的性能。高熵稀土双硅酸盐($\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层在室温到 1300 °C 范围内具有优异的相稳定性, 与碳化硅基复合材料的热膨胀匹配较好, 并在 1250 °C, 50% H_2O -50% O_2 水蒸气环境中表现出较优的抗水蒸气腐蚀性能^[38]。高熵稀土单相硅酸盐($\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$) $_2\text{SiO}_5$ 在室温到 1200 °C 范围内相稳定性好且显示出较强的热膨胀各向异性, 有可能通过控制涂层的择优取向实现与碳化硅基复合材料基体的热膨胀匹配^[39]。总体来说, 通过合理的高熵化设计, 有望实现稀土硅酸盐的性能优化, 且性能调控空间较为广阔。本文主要结合环境障涂层用稀土硅酸盐的关键性能局限, 重点介绍目前利用高熵化合物设计策略来实现稀土硅酸盐材料热学、抗 CMAS 腐蚀和相稳定性等关键性能提升的研究进展。

2 稀土硅酸盐的高熵化设计与关键性能调控典型案例

2.1 稀土硅酸盐的热学性能调控

典型稀土单硅酸盐 RE_2SiO_5 具有热导率低、相稳定性好、耐水蒸气和 CMAS 腐蚀性能等优点, 是极具性能优势的环境障涂层候选材料。但是稀土单硅酸盐的热膨胀系数一般为 $(6.94\sim 8.84)\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 明显高于 SiC_f/SiC 复合材料 $((3.5\sim 5.5)\times 10^{-6} \text{K}^{-1})$ ^[34-35]。为了将稀土单硅酸盐实际应用于环境障涂层, 必须降低其热膨胀系数以实现良好的热匹配性。

Ren 等^[40]采用高熵化设计方法, 优选了抗水蒸

气腐蚀性能优异的 Ho、Er 元素, 以及耐 CMAS 腐蚀性能好的 Y、Yb 元素, 制备了单相高熵稀土单硅酸盐 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ (简称为 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{SiO}_5$) 材料。从图 1 可见该材料为 X2 结构 RE_2SiO_5 , 且四种稀土元素离子在原子尺度均匀随机分布, 证明该材料为单相高熵稀土单硅酸盐。且高熵 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 在室温至 1200 °C 范围的热膨胀系数明显低于四种单组元稀土硅酸盐 RE_2SiO_5 ($\text{RE}=\text{Y}$ 、Ho、Er 和 Yb), 降低幅度约 11%~19% (如图 2 所示)。此外, 该 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 的室温热导率较四种单组元稀土硅酸盐 RE_2SiO_5 降低了 5.40%~66.8%。热膨胀系数和热导率的协同降低, 可使高熵 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 的热膨胀系数与 SiC_f/SiC 基体匹配良好, 在有效降低 EBC 应力的同时, 可以提供更好的热障防护作用。

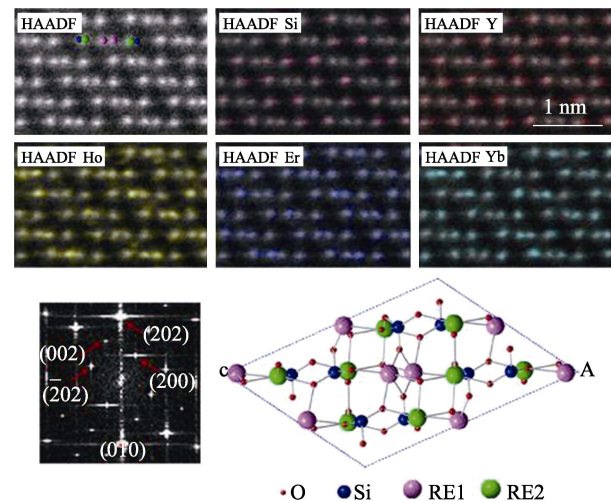


图 1 高熵稀土单硅酸盐 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 的 HAADF-STEM 照片及其原子尺度元素分布图^[40]

Fig. 1 HAADF-STEM image of high entropy $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$, and EDS mapping of uniform spatial distributions for each element^[40]

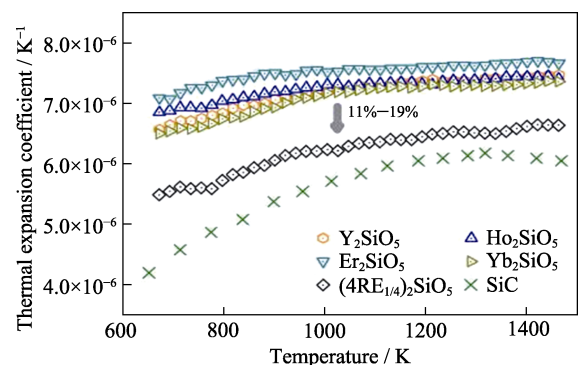


图 2 高熵稀土单硅酸盐 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 的热膨胀系数随温度的变化^[40]

Fig. 2 Temperature dependent thermal expansion coefficient of high entropy $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ ^[40]

Ridley 等^[41]研究了高熵化设计对于稀土单硅酸盐热膨胀系数各向异性及热导率的影响。通过高温 X 射线衍射技术, 对比研究了 Sc_2SiO_5 、 Y_2SiO_5 、 Nd_2SiO_5 、 Dy_2SiO_5 、 Er_2SiO_5 、 Yb_2SiO_5 和高熵($\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{SiO}_5$ 高温热膨胀系数的各向异性差异。研究发现稀土单硅酸盐材料的热膨胀系数各向异性差异明显, 对单稀土组元(Sc 、 Y 、 Dy 、 Er 和 Yb) X2 相单硅酸盐来说, 从室温至 1200 °C, 其 a 轴热膨胀系数均低于 $3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 c 轴方向对应的热膨胀系数通常为 $(9 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。进一步通过放电等离子烧结方法获得了高熵($\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{SiO}_5$, 其各轴向之间的热膨胀系数依然表现出明显的各向异性, 特别是 a 轴和 b 轴方向的膨胀系数以及材料的平均线膨胀系数, 基本与各单组元硅酸盐材料对应热膨胀系数的混合平均值保持一致。Ridley 等进一步利用瞬态板热源法(Hot-disk technique)研究了上述材料的导热性能。研究结果显示: 制备的高熵($\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{SiO}_5$ 的室温热导率为 $1.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 低于对应单组元材料的热导率混合平均值, 且低于所有对应单稀土组元硅酸盐材料。高熵($\text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) $_2\text{SiO}_5$ 的热导率进一步降低, 有助于提升其应用于环境障涂层时的热障功能, 为稀土硅酸盐作为多功能热障/环境障涂层材料的创新应用提供支撑。

Chen 等^[21]也重点关注了高熵化对于稀土单硅酸盐热膨胀各向异性的影响。通过固态反应烧结方法成功制备了单相纯净的高熵($\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$) $_2\text{SiO}_5$ 稀土单硅酸盐材料, 利用高温 X 射线衍射及晶体结构精修方法研究了该材料从室温至 1473 K 的热膨胀行为各向异性。研究结果显示, 与单组元稀土硅酸盐材料类似, 该高熵稀土硅酸盐材料的热膨胀系数也展现出明显的各向异性: 其 a 轴热膨胀系数为 $2.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, b 轴方向热膨胀系数为 $8.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c 轴方向为 $9.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其平均线膨胀系数为 $7.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。基于上述研究, Chen 等进一步提出利用稀土单硅酸盐热膨胀行为各向异性差异, 通过有目的地控制稀土单硅酸盐涂层的晶体学取向, 可以实现涂层与金属/陶瓷基体热膨胀系数匹配的设想。

此外, Turcer 等^[42]利用高熵化方法对稀土双硅酸盐的热导率进行了调控研究。通过选取 Y、Yb、Sc、Gd 和 Lu 五种稀土元素, 利用放电等离子烧结技术制备了高熵($\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 稀土双硅酸盐材料, 并利用闪光法研究了其室温至 1000 °C 的热导率。研究结果显示, 该高熵材料具有单相 β 型结构, 其热导率显著低于对应的单组元稀土双硅酸盐及简单固溶体材料, 如: $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-(Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.9})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-(Y}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。特别是

1000 °C 时 $\beta\text{-(Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的热导率仅为 $1.52 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 有望为环境障涂层提供优异的隔热性能。

2.2 稀土硅酸盐耐 CMAS 腐蚀性能调控

稀土双硅酸盐具有与 SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料相匹配的热膨胀系数、与 Si/SiO_2 良好的化学相容性以及优异的损伤容限, 是极具潜力的环境障涂层候选材料。受限于稀土双硅酸盐的多型相转变, 目前只有 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等少数材料被优先考虑用于环境障涂层应用。Poerschke 等^[43]对比了几种环境障涂层材料在 1300 °C 与 CMAS 反应的侵入深度与时间的关系, 发现稀土硅酸盐抗 CMAS 腐蚀能力优于第二代环境障涂层材料 BSAS, 且稀土双硅酸盐抗 CMAS 腐蚀能力略低于对应的稀土单硅酸盐材料。Liu 等^[44]研究了几种 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1400 °C 水蒸气环境中与 CMAS 的腐蚀反应, 发现 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 CMAS 发生较为剧烈的反应, 生成磷灰石相, 且反应层中存在大量气孔。Tian 等^[45]研究了 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1300 和 1500 °C 下耐 CMAS 腐蚀 50 h 的性能, 发现 1300 °C 下 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品均与 CMAS 发生剧烈反应, 其中 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1300 °C 下抗 CMAS 腐蚀能力较好, 但其在高温长时间腐蚀环境中会发生相转变, 不适合应用于高稳定性环境障涂层。Tian 等^[45]的实验结果还显示 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 均无法有效抵御 1500 °C 下 CMAS 长时间腐蚀, 熔融 CMAS 沿晶界向样品内部剧烈渗透, 且反应后样品截面发现大量的气泡和横向粗裂纹。Turcer 等^[46-47]研究了 1500 °C 下 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的耐 CMAS 腐蚀性能, 结果与 Tian 等的结论类似, 在 1500 °C 下 CMAS 腐蚀 24 h 后材料均产生了明显失效。

为提高稀土双硅酸盐的耐 CMAS 腐蚀性能, Sun 等^[48]选取了 Er、Tm、Yb 和 Lu 四种元素, 制备了高熵($\text{Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4}$) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (后续简写为 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 稀土双硅酸盐, 并开展了腐蚀性能研究。他们通过无压合成-热压烧结两步法获得了单相致密的高熵 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料, 并研究了其 1500 °C 的耐 CMAS (摩尔比为 $33\text{CaO}-9\text{MgO}-13\text{AlO}_{1.5}-45\text{SiO}_2$) 腐蚀性能。研究结果如图 3 所示, 经过 1500 °C 高温 CMAS 腐蚀反应 4 和 50 h 后, 样品表面均主要分布着板条状反应产物, 结合 X 射线衍射和能谱分析结果判断该产物为磷灰石结构的 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相。放大图 3(b, d) 显示, 经高温 CMAS 腐蚀 4 和 50 h 后, 样品表面依然有黑色衬度的 CMAS 残留, 且二者形

貌有明显区别:(1)腐蚀 4 h 后的样品表面残余 CMAS 明显多于腐蚀 50 h 样品;(2)腐蚀反应 4 h 后生成的磷灰石相多呈现中空的细长管状形貌,长管中心依然残留有未消耗的 CMAS; 腐蚀反应 50 h 后析出的磷灰石相形貌上更为粗大,且中心有 CMAS 残留的板条结构明显减少。图 4 为高熵 $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 经 1500 °C 下 CMAS 腐蚀后样品截面扫描照片。样品经 CMAS 腐蚀反应 4 和 50 h 后,稀土硅酸盐基体(图 4(d) S2)与 CMAS 的反应区之间明显存在平直、完整的反应界面,且两个样品的反应区厚度相差不大,均约为 300 μm 。与腐蚀后表面观察结果类似,截面样品的反应区内同样可观察到板条状的磷灰石相(图 4(d) S3)和残余 CMAS(图 4(d) S1)。值得注意的是, $(4\text{RE}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 CMAS 在 1500 °C 反应 50 h 后,并没有观察到 Tian 和 Turcer 等发现的 CMAS 沿晶界

完全渗入基体的现象,也没有在稀土双硅酸盐基体中观察到明显的横向裂纹。实验结果表明 1500 °C 下该高熵稀土双硅酸盐与 CMAS 的腐蚀反应较为缓慢,可实现多稀土元素抵抗 CMAS 腐蚀的协同优化效应。

2.3 稀土硅酸盐结构稳定相调控

已知稀土双硅酸盐存在多达 7 种多型结构,除 $\beta\text{-Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 外,其它稀土双硅酸盐均存在高温多晶型相变。考虑到 Sc 和 Lu 元素价格昂贵,目前 EBC 用稀土双硅酸盐研究多集中于 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。因此,抑制高温多晶型相变是稀土双硅酸盐应用于 EBC 的关键性能突破方向。已有研究表明,稀土双硅酸盐的晶型与稀土离子半径大小存在明显依赖关系^[49],考虑到多稀土组元固溶体离子半径的调制作用以及高熵化合物的熵稳定作用,高熵化可能是提高稀土双硅酸盐相稳定性的有效途径。结合前述高熵化设计对于稀土双硅酸盐耐 CMAS 腐蚀性能提升的探索结果,合理的高熵化策略有望为 EBC 用稀土双硅酸盐材料的成分筛选和性能调控提供更广阔的设计空间,推动其在下一代环境障涂层的创新应用。

Dong 等^[38]研究了 β 结构高熵稀土双硅酸盐的相稳定性,他们首先利用溶胶凝胶法获得了 β 结构 $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 高熵稀土双硅酸盐粉体材料,利用热重-差热分析研究了该材料的高温稳定性。研究结果显示,在室温至 1300 °C 范围内,没有发现明显的吸热/放热峰,该材料展现出优异的高温相稳定性。Dong 等进一步研究了该粉体材料在 1400 °C、50% H_2O -50% O_2 水蒸气腐蚀条件下的稳定性及耐腐蚀性能,并将该材料涂覆在 C_f/SiC 基体上,研究了该高熵稀土硅酸盐作为环境障涂层材料在 1250 °C 下耐 50% H_2O -50% O_2 水蒸气腐蚀性能。研究结果表明,该高熵稀土硅酸盐粉体经 1400 °C、50% H_2O -50% O_2 水蒸气腐蚀 200 h 后,依然保持 β 结构,展现出优异的相稳定性。同时,该高熵稀土双硅酸盐作为 C_f/SiC 材料的环境障涂层,经 1250 °C、50% H_2O -50% O_2 腐蚀 300 h 后,依然展现出优异的相稳定性和耐水蒸气腐蚀性能。

Sun 等^[50]利用高熵化策略对 γ 结构稀土双硅酸盐进行了研究,通过选定 Gd、Tb、Dy、Tm、Yb 和 Lu 六种稀土元素,利用无压合成法获得了 $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/6}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (后续简称为 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$)粉体材料。图 5(a)所示为制备的高熵稀土双硅酸盐及对应单稀土组元双硅酸盐的 XRD

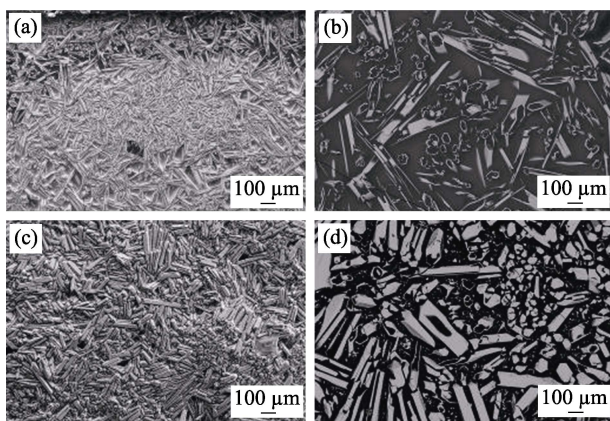


图3 高熵稀土双硅酸盐 $(\text{Er}_{1/4}\text{TM}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1500 °C 高温 CMAS 腐蚀(a~b)4 h 和(c~d)50 h 后样品表面形貌^[48]

Fig. 3 Surface observations of high entropy $(\text{Er}_{1/4}\text{TM}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ after CMAS corrosion at 1500 °C for 4 h (a-b) and 50 h (c-d)^[48]

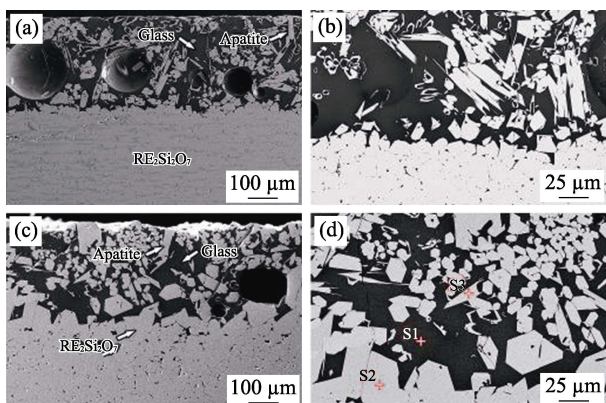


图4 高熵稀土双硅酸盐 $(\text{Er}_{1/4}\text{TM}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1500 °C 下 CMAS 腐蚀(a~b)4 h 和(c~d)50 h 截面形貌^[48]

Fig. 4 Observations of the reaction front in the cross-sections of high entropy $(\text{Er}_{1/4}\text{TM}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ after CMAS corrosion at 1500 °C for 4 h (a,b) and 50 h (c,d)^[48]

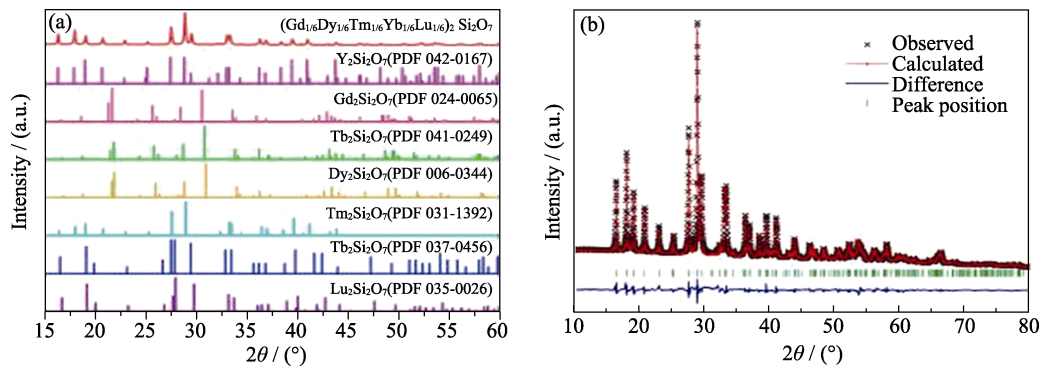


图 5 (a)高熵稀土双硅酸盐 $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 及 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 和 Lu)的 XRD 图谱和(b)高熵稀土双硅酸盐 $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图谱 Rietveld 精修结果^[50]
Fig. 5 (a) XRD patterns of $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, along with the standard XRD patterns of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu) and (b) Rietveld refinement of XRD pattern for $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[50]

数据, 可见该材料为单相 γ 晶型稀土双硅酸盐。特别需要指出的是: Gd 、 Tb 和 Dy 三种稀土元素对应的高温稳定稀土双硅酸盐为 δ 相结构, 而 Tm 、 Yb 和 Lu 三种元素对应的高温稳定结构为 β 相结构。通过 Rietveld 方法对 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 XRD 数据进行精修, 结果如图 5(b)所示, 确定该材料为新出现的 γ 相结构: 属于 $\text{P}2_1/\text{c}$ 空间群, 晶胞参数为 $a=0.4683 \text{ nm}$; $b=1.083 \text{ nm}$; $c=0.5572 \text{ nm}$; $\beta=95.98^\circ$ 。

Sun 等^[50]进一步利用热压烧结方法成功制备了 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 块体样品, 从图 6(a)可见, 所得样品为均匀致密的块体材料。进一步利用高角环形暗场像-扫描透射电子成像技术(HAADF-STEM)对制备样品进行原子尺度元素分析, 结果如图 6(b)所示, 六种稀土元素均匀分布在稀土元素的格点位置, 且完全无序固溶, 可以断定该 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 为一种高

熵陶瓷。该工作还展示了新奇的高熵相稳定结果: 与传统高熵合金晶体结构通常与某种或某几种单组元合金结构保持一致的情况不同, 该 γ - $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构有别于对应单稀土组元硅酸盐的稳定结构(β 和 δ 相结构), 通过高熵化设计实现了一种“无中生有”的全新相稳定模式。

Sun 等^[50]还采用热重-差热分析研究了 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的高温稳定性, 研究结果如图 7(a)所示: 该材料从室温至 1600°C 表现出优异的热稳定性和晶体结构稳定性。在 1800°C 和 1900°C 下对其热处理 2 h, 然后利用 X 射线衍射对冷却后的样品进行相分析, 如图 7(b)所示。热处理样品的 XRD 衍射峰均对应于 γ 型稀土双硅酸盐, 未检测到其它物相或多型相的衍射峰, 表明 $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1800°C 和 1900°C 高温下依然具有优异的晶体结构稳定性。

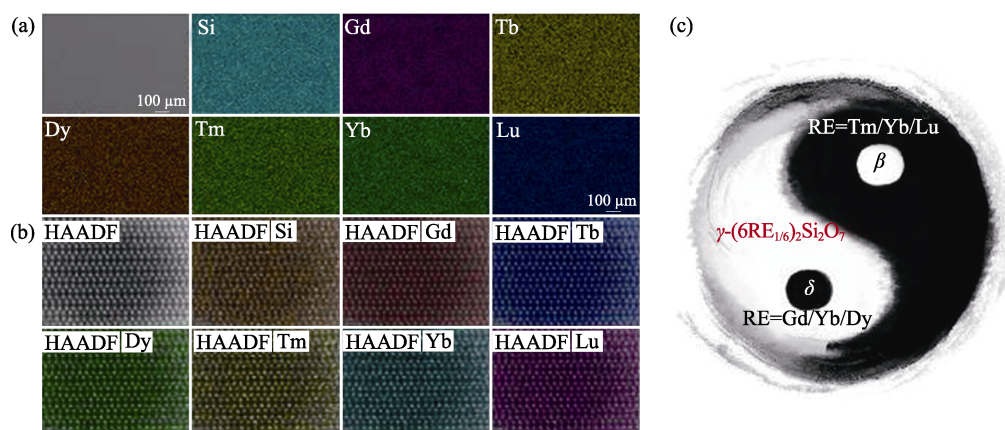


图 6 高熵稀土双硅酸盐 $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的(a) SEM 照片和各元素分布的面扫描能谱分析; (b) HAADF-STEM 图像及原子尺度元素分布; (c)稀土双硅酸盐全新相稳定模式示意图^[50]

Fig. 6 (a) SEM image of $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ surface with EDS mappings of Si, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb and Lu, (b) STEM high angle annular dark field (HAADF) image and corresponding selected compositional EDS maps of high entropy $(\text{Gd}_{1/6}\text{Tb}_{1/6}\text{Dy}_{1/6}\text{Tm}_{1/6}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, and (c) schematic diagram of the phase formation of $(6\text{RE}_{1/6})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[50]

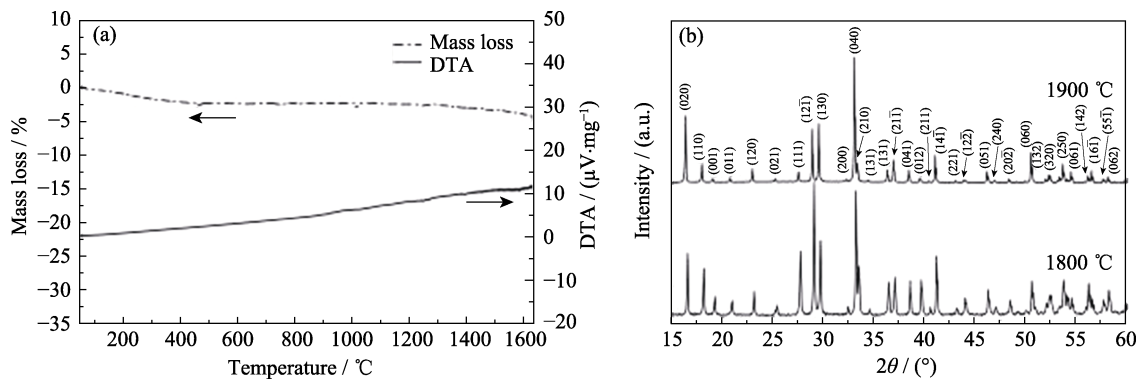


图 7 高熵稀土双硅酸盐($Gd_{1/6}Tb_{1/6}Dy_{1/6}Tm_{1/6}Yb_{1/4}Lu_{1/6}$) $_2Si_2O_7$ 的(a)热重-差热分析曲线和(b)1800 及 1900 °C 热处理 2 h 后样品的 XRD 图谱^[50]

Fig. 7 (a) TG/DTA curves of ($Gd_{1/6}Tb_{1/6}Dy_{1/6}Tm_{1/6}Yb_{1/4}Lu_{1/6}$) $_2Si_2O_7$ and (b) XRD patterns of specimens after being heat-treated at 1800 and 1900 °C for 2 h^[50]

熔点测试结果显示, $(6RE_{1/6})_2Si_2O_7$ 的熔点大约为 1907~1935 °C。图 8 汇总了稀土双硅酸盐的多晶型转变温度及熔点, 多型相结构由不同的颜色表示, 柱状图顶端对应温度表示材料的熔点^[47]。对比发现 $(6RE_{1/6})_2Si_2O_7$ 不但在全温域范围内保持晶体结构稳定性, 而且具有稀土双硅酸盐材料家族中最高的熔点, 展现出优异的晶体结构稳定性。

3 结束语

高熵化设计策略在稀土硅酸盐材料的热学性能(低热膨胀系数和热导率)调控、耐高温低熔点氧化物(CMAS)腐蚀抗性提升以及高温相/结构稳定性优化等方面的应用, 成功避免或克服了现有稀土硅酸盐材料作为环境障涂层应用的性能局限, 为 EBC 用稀土硅酸盐材料的关键性能优化和创新设计提供了新途径。但是后续研究仍需针对多稀土组元/高熵稀土硅酸盐开展系统研究, 从稀土硅酸盐材料的结构、成分与力学、热学和腐蚀性能的内禀关联和协

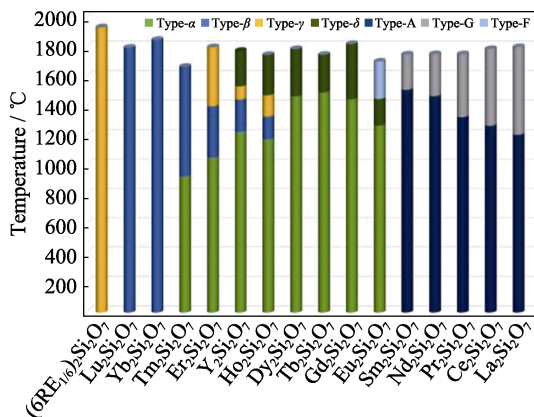


图 8 稀土双硅酸盐多晶型转变温度及熔点示意图^[50]
Fig. 8 Schematics of the polymorphic transformation temperatures and melting points of $RE_2Si_2O_7$ disilicates^[50]

同作用机制开展深入探索, 基于高熵化设计的科学思路, 探究高熵稀土硅酸盐的形成机理和固溶体稳定控制机理, 明晰稀土组元差异对于材料晶格畸变和构型熵的影响机制, 探索基于稀土组元内禀特性的高熵稀土硅酸盐的性能调制原则, 提出多功能热障/环境障涂层用稀土硅酸盐材料综合性能调控设计的新途径, 实现航空发动机用陶瓷基复合材料热结构部件的热障/环境障涂层的设计、选材与性能突破, 为环境障涂层用稀土硅酸盐的发展提供新材料储备和关键技术支撑。

参考文献:

- [1] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2014, **2**(3): 107–123.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448–511.
- [3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299–303.
- [4] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, *et al.* Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(12): 74–78.
- [5] TONG C J, CHEN Y L, CHEN S K, *et al.* Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, **36**(4): 881–893.
- [6] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, **61**: 1–93.
- [7] MURTY B S, YEH J W, RANGANATHAN S. High-entropy Alloys. London: Elsevier, 2014.
- [8] ZHANG Y, ZUO T T, CHENG Y Q, *et al.* High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 1455.
- [9] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, *et al.* Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high entropy alloys. *Acta Materialia*, 2011, **59**(16): 6308–6317.
- [10] JIANG S C, HU T, GILD J, *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, **142**: 116–120.
- [11] TSAI M H. Physical properties of high entropy alloys. *Entropy*,

- 2013, **15**: 5338–5345.
- [12] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展. 中国材料进展, 2019, **38(9)**: 855–865.
- [13] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie-Science des Materiaux*, 2006, **31**: 633–648.
- [14] MIRACLE D B. High-entropy alloys: a current evaluation of founding ideas and core effects and exploring “nonlinear alloys”. *JOM*, 2017, **69(11)**: 2130–2136.
- [15] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6(1)**: 8485.
- [16] CHELLALI M R, SARKAR A, NANDAM S H, *et al.* On the homogeneity of high entropy oxides: an investigation at the atomic scale. *Scripta Materialia*, 2019, **166**: 58–63.
- [17] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides. *Materials Research Letters*, 2017, **5(2)**: 102–109.
- [18] DUPUY A D, WANG X, SCHOENUNG J M. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides. *Materials Research Letters*, 2019, **7(2)**: 60–67.
- [19] GILD J, ZHANG Y Y, HARRINGTON T, *et al.* High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37946.
- [20] YAN X L, CONSTANTIN L, LU Y F, *et al.* (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(10)**: 4486–4491.
- [21] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(8)**: 1700–1705.
- [22] CASTLE E, CSANADI T, GRASSO S, *et al.* Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*, 2018, **8(1)**: 8609.
- [23] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, *et al.* High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*, 2018, **9(1)**: 4980.
- [24] YE B L, WEN T Q, NGUYEN M C, *et al.* First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C high-entropy ceramics. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 15–23.
- [25] HARRINGTON T J, GILD J, SARKER P, *et al.* Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*, 2019, **166**: 271–280.
- [26] YE B L, WEN T Q, HUANG K H, *et al.* First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(7)**: 4344–4352.
- [27] WANG K, CHEN L, XU C G, *et al.* Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **39**: 99–105.
- [28] ZHANG W, CHEN L, XU C G, *et al.* Densification, microstructure and mechanical properties of multicomponent (TiZrHfNbTaMo)C ceramic prepared by pressureless sintering. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **72**: 23–28.
- [29] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, *et al.* Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy. *Advanced Materials*, 2018, **30(23)**: 1707512.
- [30] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, *et al.* A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂. *Journal of Materiomics*, 2019, **5(3)**: 337–343.
- [31] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* (TiZrHf)P₂O₇: an equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, **35(10)**: 2227–2231.
- [32] LIU Y C, JIA D C, ZHOU Y, *et al.* Zn_{0.1}Ca_{0.1}Sr_{0.4}Ba_{0.4}ZrO₃: a non-equimolar multicomponent perovskite ceramic with low thermal conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**: 6272–6277.
- [33] ZHU D M. Advanced Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Ceramic Matrix Composite Turbine Components. Engineered Ceramics: Current Status and Future Prospects, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016.
- [34] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(10)**: 1705–1715.
- [35] 田志林. 几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [36] LUO Y X, SUN L C, WANG J M, *et al.* Tunable thermal properties in yttrium silicates switched by anharmonicity of low-frequency phonons. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 2043–2052.
- [37] POERSCHKE D L, HASS D D, EUSTIS S, *et al.* Stability and CMAS resistance of ytterbium-silicate/hafnate EBCs/TBC for SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(1)**: 278–286.
- [38] DONG Y, REN K, LU Y H, *et al.* High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 2574–2579.
- [39] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* High entropy (Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25})₂SiO₅ with strong anisotropy in thermal expansion. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **36**: 134–139.
- [40] REN X M, TIAN Z L, ZHANG J, *et al.* Equiatomic quaternary (Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂SiO₅ silicate: a perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material. *Scripta Materialia*, 2019, **168**: 47–50.
- [41] RIDLEY M, GASKINS J, HOPKINS P, *et al.* Tailoring thermal properties of multi-component rare earth monosilicates. *Acta Materialia*, 2020, **195**: 698–707.
- [42] TURCER L R, SENGUPTA A, PADTURE N P. Low thermal conductivity in high-entropy rare-earth pyrosilicate solid-solutions for thermal environmental barrier coatings. *Scripta Materialia*, 2021, **191**: 40–45.
- [43] 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**: 297–330.
- [44] LIU J, ZHANG L T, LIU Q M, *et al.* Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**: 3419–3428.
- [45] TIAN Z L, REN X M, LEI Y M, *et al.* Corrosion of RE₂Si₂O₇ (RE=Y, Yb, and Lu) environmental barrier coating materials by molten calcium-magnesium-alumino-silicate glass at high temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 4245–4254.
- [46] 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 I, YAlO₃ and γ-Y₂Si₂O₇. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 3905–3913.
- [47] 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, β-Yb₂Si₂O₇ and β-Sc₂Si₂O₇. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**: 3914–3924.
- [48] SUN L C, LUO Y X, TIAN Z L, *et al.* High temperature corrosion of (Er_{0.25}Tm_{0.25}Yb_{0.25}Lu_{0.25})₂Si₂O₇ environmental barrier coating material subjected to water vapor and molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corrosion Science*, 2020, **175**: 108881.
- [49] FELSCHE J. The Crystal Chemistry of the Rare-earth Silicates. Rare Earths. Structure and Bonding, Vol 13. Berlin, Heidelberg: Springer, 1973.
- [50] SUN L C, LUO Y X, REN X M, *et al.* A multicomponent γ-type (Gd_{1/6}Tb_{1/6}Dy_{1/6}Tm_{1/6}Yb_{1/6}Lu_{1/6})₂Si₂O₇ disilicate with outstanding thermal stability. *Materials Research Letters*, 2020, **8(11)**: 424–430.