

## 硅酸镱环境障涂层抗熔盐腐蚀行为与机制研究

刘平平<sup>1,2</sup>, 钟鑫<sup>1</sup>, 张乐<sup>3</sup>, 李红<sup>2</sup>, 牛亚然<sup>1</sup>,  
张翔宇<sup>1</sup>, 李其连<sup>3</sup>, 郑学斌<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海大学 复合材料研究中心, 上海 200072; 3. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

**摘要:** 稀土硅酸盐环境障涂层(EBC)是应用于新一代高推重比航空发动机热端部件的重要材料, 但其在高温熔盐环境的腐蚀行为与机制尚不明晰。本工作采用真空等离子喷涂技术(VPS)制备了 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si 环境障涂层, 并研究了该涂层体系在 900 °C、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl(质量分数)熔盐环境中的腐蚀行为与机制。研究发现, 所制备的 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si 涂层体系结构致密, 各层之间结合良好; 涂层体系腐蚀 240 h, 熔盐组分渗透 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 涂层, 在 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中间层发生富集。涂层中 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 相具有良好的稳定性, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相与熔盐发生反应, 且随腐蚀时间延长, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量减少。中间层 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相与熔盐反应生成磷灰石相 NaYb<sub>9</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> 和钠硅酸盐, 并产生 Cl<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等挥发性物质, 从而影响服役寿命。硅黏结层中未发现熔盐渗透现象, 保持完整。该涂层体系具有良好的抗熔盐腐蚀性能。

**关键词:** 环境障涂层; 硅酸镱; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl 熔盐; 腐蚀机制

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Molten Salt Corrosion Behaviors and Mechanisms of Ytterbium Silicate Environmental Barrier Coating

LIU Pingping<sup>1,2</sup>, ZHONG Xin<sup>1</sup>, ZHANG Le<sup>3</sup>, LI Hong<sup>2</sup>, NIU Yaran<sup>1</sup>,  
ZHANG Xiangyu<sup>1</sup>, LI Qilian<sup>3</sup>, ZHENG Xuebin<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Research Center of Composite Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 3. Avic Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Environmental barrier coating (EBC) is essential for protection of ceramic matrix composite hot-sections in future gas turbine engines with high thrust-to-weight ratio. Rare-earth silicates, such as Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, have been developed for potential application as EBC. However, the corrosion behaviors and mechanisms of EBC in molten salt environment such as Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at high temperature are not clear. In this work, the Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si coating was prepared by vacuum plasma spraying (VPS). The molten salt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl, in mass) corrosion behaviors and mechanisms of the coating at 900 °C for 60–240 h were investigated. Results showed that the Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si coating exhibited dense structure with good bonding between the triple ceramic layers. The molten salt of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl penetrated the Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> top layer and enriched in the Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> interlayer, while the interfacial

收稿日期: 2022-05-06; 收到修改稿日期: 2022-05-29; 网络出版日期: 2022-06-16

基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0092); 上海市青年科技英才扬帆计划(19YF1453900); 上海市自然科学基金(20ZR1465700)

National Science and Technology Major Project (2017-VI-0020-0092); Shanghai Sailing Program (19YF1453900); Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1465700)

作者简介: 刘平平(1995–), 女, 硕士研究生. E-mail: ppliu1234@163.com

LIU Pingping (1995–), female, Master candidate. E-mail: ppliu1234@163.com

通信作者: 钟鑫, 助理研究员. E-mail: zhongxin@mail.sic.ac.cn; 李红, 研究员. E-mail: lihong2007@shu.edu.cn

ZHONG Xin, assistant professor. E-mail: zhongxin@mail.sic.ac.cn; LI Hong, professor. E-mail: lihong2007@shu.edu.cn

bonding between the coating and substrate still remained good after corrosion for 240 h. The  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  phase in the top layer exhibited good stability, while the second phase of the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  reacted with molten salt. The content of the  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  decreased with the increase of corrosion time. The  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase in the interlayer reacted with molten salt to form apatite phase of  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and sodium silicate as well as volatile species such as  $\text{Cl}_2$  and  $\text{SO}_2$ , which might shorten the service life of the coating. Moreover, there was almost no molten salt in the silicon bond layer, which remained intact. The  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating exhibited good resistance to molten salt corrosion.

**Key words:** environmental barrier coating; ytterbium silicate;  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$  NaCl molten salt; corrosion mechanism

硅基非氧化物陶瓷及其复合材料具有低密度、高比强度、耐高温、抗氧化和优异的高温力学性能等特点,可部分取代高温合金应用于航空发动机的热端部件<sup>[1]</sup>。在干燥环境中,硅基非氧化物陶瓷材料与氧气发生反应生成  $\text{SiO}_2$  保护层,可以避免其继续氧化。然而,航空发动机的服役环境包含多种腐蚀介质(如高温水蒸气、熔盐等),会与  $\text{SiO}_2$  保护层反应生成挥发性的  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,导致材料性能迅速退化<sup>[2-3]</sup>。环境障涂层(Environmental Barrier Coating, EBC)涂覆于硅基非氧化物陶瓷材料表面,能够将基体与发动机中的腐蚀性介质隔离开来,从而有效提高材料在发动机环境中的性能稳定性<sup>[4]</sup>。

稀土硅酸盐材料具有良好的相稳定性、优异的耐蚀性能、与基体匹配的热膨胀系数等特点,是最具应用潜力的环境障涂层材料。王京阳等<sup>[5]</sup>结合第一性原理和实验表征系统研究了不同稀土硅酸盐块体材料的力学与热学性能。王一光等<sup>[6-7]</sup>针对稀土硅酸盐块体材料的耐蚀性能开展了相关研究工作,发现  $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$  比  $\text{X1-RE}_2\text{SiO}_5$  具有更好的耐蚀性能。近年来,通过高熵化设计优化稀土硅酸盐材料的性能也引起了研究者的关注<sup>[8-9]</sup>。这些工作为 EBC 的选材和结构优化设计提供了可靠的理论依据。稀土硅酸盐用作涂层材料时,其结构、性能与块体材料相比会产生差异。本研究团队<sup>[10-15]</sup>针对不同稀土硅酸盐涂层材料的显微结构、热学力学性能和耐蚀性能开展了系列研究,发现稀土硅酸盐涂层在制备过程中易形成孔隙和裂纹等缺陷,并分解产生氧化物第二相,从而影响涂层的抗热震和耐蚀性能。为提高 EBC 的服役性能,研究者<sup>[16-17]</sup>开发了稀土硅酸盐/Si 和稀土硅酸盐/Mullite/Si 等涂层体系。张小锋等<sup>[18-21]</sup>采用等离子喷涂-物理气相沉积技术(Plasma Spray-Physical Vapor Deposition, PS-PVD)制备了  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Mullite}/\text{Si}$  环境障涂层体系,探讨了涂层沉积机制及其在高温环境下的显微结构演化过程,并提出了通过表面镀 Al 来提高 EBC 耐蚀性的新方法。Hu 等<sup>[22]</sup>设计了  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Lu}_2\text{SiO}_5/\text{Mullite}$  双涂层体系,该体系可有效提高服役温度(1450 °C),但热循环过程中因产生贯穿裂纹

而失效。本研究团队<sup>[10,23]</sup>设计并制备了  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系,发现该涂层体系各层之间化学相容性好,具有良好的抗热震性能、抗裂纹扩展性能和抗 CMAS( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ )腐蚀性能。

涡轮发动机在服役过程中会面临  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、NaCl 等盐污染物引起的热腐蚀<sup>[24-26]</sup>。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  主要由矿物燃料中硫的氧化产物( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ )与大气中的 NaCl 气溶胶反应而形成。如果涡轮发动机在海洋环境中运行,NaCl 会与发动机燃料中的  $\text{SO}_3$  及水蒸气发生反应生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>[27]</sup>。此外,吸入的 NaCl 与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的共晶混合物熔点较低( $\sim 620$  °C),也会导致材料在低温下发生腐蚀<sup>[28]</sup>。EBC 中硅黏结层的氧化产物  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  发生反应生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{SO}_3$ ,进一步加剧了涂层性能的衰退<sup>[29]</sup>。因此,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、NaCl 等沉积物对 EBC 的腐蚀是值得引起重视的问题。

Sun 等<sup>[30]</sup>研究了  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  腐蚀行为和机制,发现其在 950 °C 环境下腐蚀 20 h 生成条形的磷灰石相  $\text{NaY}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$  和富硅层,腐蚀产物在高温下易熔融形成液相,可填充涂层内部孔隙,有利于延缓腐蚀。Fan 等<sup>[31]</sup>发现在 950 °C、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$  熔盐环境下,  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  腐蚀 20 h 会生成  $\text{NaY}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$  相。Opila 等<sup>[27]</sup>对  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  腐蚀行为研究发现,经 1316 °C 腐蚀不足 1 h,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  全部反应;涂层体系失效的原因是热生长氧化物(Thermally Grown Oxide, TGO)的生成以及无定型硅酸钠的渗透与迁移。目前未发现文献报道  $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  的相图,但  $\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  化合物的合成研究已证明存在钠磷灰石相  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$  以及  $\text{Na}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{NaYbSiO}_4$  相<sup>[32-33]</sup>。

$\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系具有良好的高温性能,但其在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  热腐蚀环境中的腐蚀行为和机制尚无系统研究。本工作以  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系为研究对象,探究该体系在 900 °C、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%$  NaCl 熔盐环境中的腐蚀行为,明确不同腐蚀时间的涂层体系中各层的显微结构变化及失效机制。这些结果将为稀土硅酸盐环境障涂层的设计和性能优化提供科学依据。

## 1 实验方法

### 1.1 涂层制备

采用固相反应法合成  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 喷涂粉体的具体合成方法参考团队前期工作<sup>[12,15]</sup>。以尺寸为  $\phi 25.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的 SiC 陶瓷作为基体, 采用真空等离子喷涂技术(VPS, A-2000; Oerlikon Metco, Switzerland)分别将 Si、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  粉体依次喷涂在基体上, 最终获得  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系。制备的样品用无水乙醇超声清洗 3 次, 烘干、备用。真空等离子喷涂参数见表 1。

### 1.2 腐蚀实验

研究采用马弗炉进行热腐蚀实验。模拟的熔盐腐蚀环境为  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  空气环境, 熔盐成分为  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{ NaCl}$ 。首先以去离子水为分散剂, 将熔盐粉体均匀分散, 涂覆于涂层表面。随后在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 15 min, 反复涂覆, 使表面熔盐浓度达  $6 \text{ mg/cm}^2$ 。将样品放入马弗炉中, 设置并启动升温程序, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  升温至  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  并保温 10 h, 然后取出样品并在其表面重新涂覆  $6 \text{ mg/cm}^2$  的熔盐粉体, 此为一个循环。观察样品形貌, 实验循环进行至涂层开始出现剥落为止。

表 1 真空等离子喷涂参数

Table 1 Operating parameters used for vacuum plasma spraying

	$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Si
Primary Ar/(L·min <sup>-1</sup> )	46	53	52
Secondary H <sub>2</sub> /(L·min <sup>-1</sup> )	14	10	13
Carrier Ar/(L·min <sup>-1</sup> )	2.3	2.3	2.0
Spray distance/mm	220	220	290

### 1.3 样品表征

采用光学显微镜(OM, E3CMOS, 宁波舜宇仪器有限公司, 中国)观察样品实验前后的宏观形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, RAX-10, Rigaku, 日本)表征不同腐蚀时间的涂层物相。根据衍射峰强度, 通过 RIR 值法计算腐蚀后涂层表面的物相含量(Jade 6.5)。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Magellan 400, FEI, 美国)分析涂层的表面和截面等微观结构。分析截面样品前, 需要进行金相抛光处理, 后经无水乙醇超声清洗并烘干。采用电子顺磁共振仪(EPR, A300-10, Bruker, 德国)表征涂层中的氧空位浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 喷涂态涂层显微结构分析

图 1(a)为  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  粉体和喷涂态涂层的 XRD 图谱, 与粉体相比, 涂层中除  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  相外, 还出现了  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  相和非晶相。 $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  粉体在温度远高于其熔点的等离子火焰中易发生分解, 分解产物氧化硅挥发,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  留在涂层中, 使得涂层的物相组成不同于粉体<sup>[4]</sup>。非晶相是由喷涂过程中熔融粒子迅速冷却造成的。涂层表面由熔融良好的粒子充分铺展而成, 具有等离子喷涂涂层的典型形貌, 含有少量微裂纹和气孔(图 1(b))。通过截面形貌(图 1(c))可以看出, 涂层体系包含明显的 Si、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  三层结构,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Si 和  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  界面均结合良好, 涂层内部存在少量气孔和微裂纹等缺陷(图 1(d, e))。

### 2.2 熔盐腐蚀行为研究

图 2 是  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  熔盐

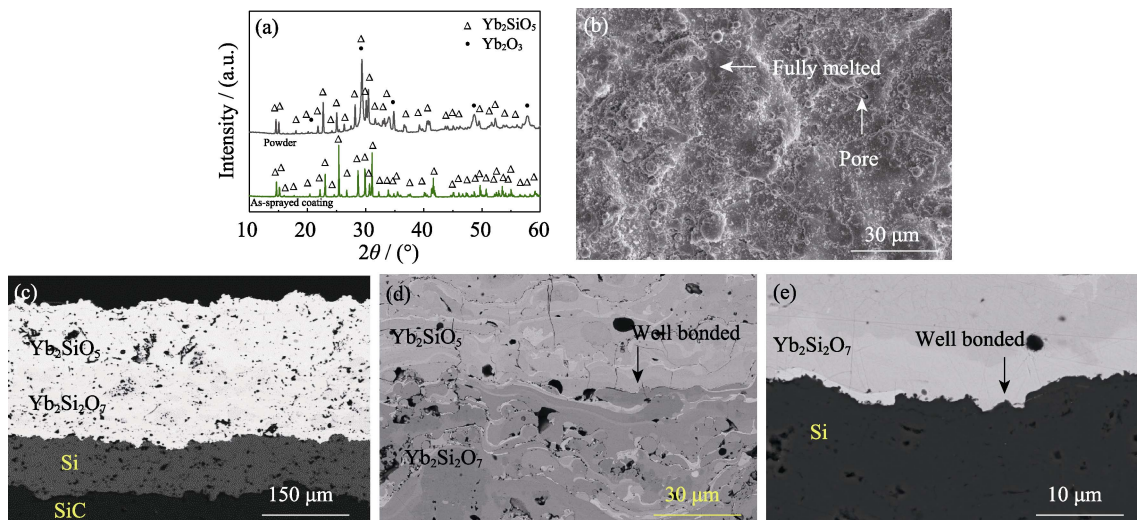
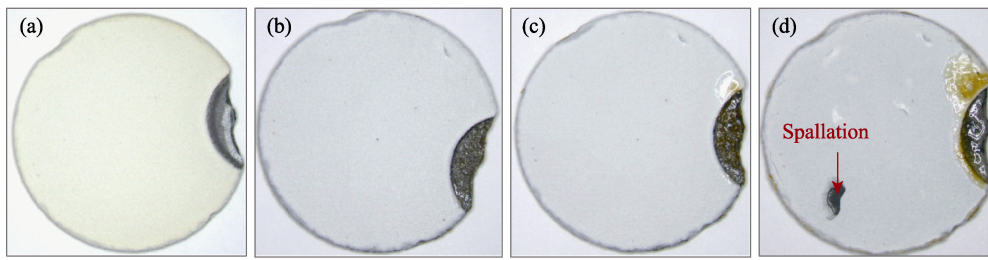


图 1 喷涂态  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层的 XRD 图谱和显微结构

Fig. 1 XRD patterns and SEM morphologies of as-sprayed  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating  
(a) XRD patterns; (b) Surface morphology; (c-e) Cross-sectional morphologies

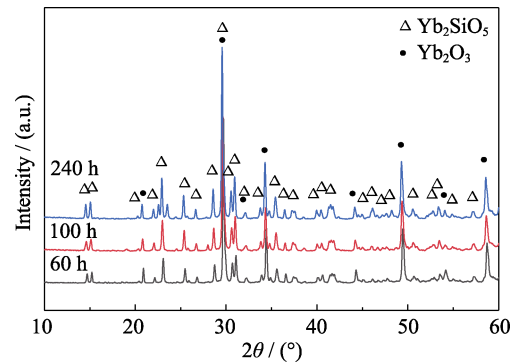
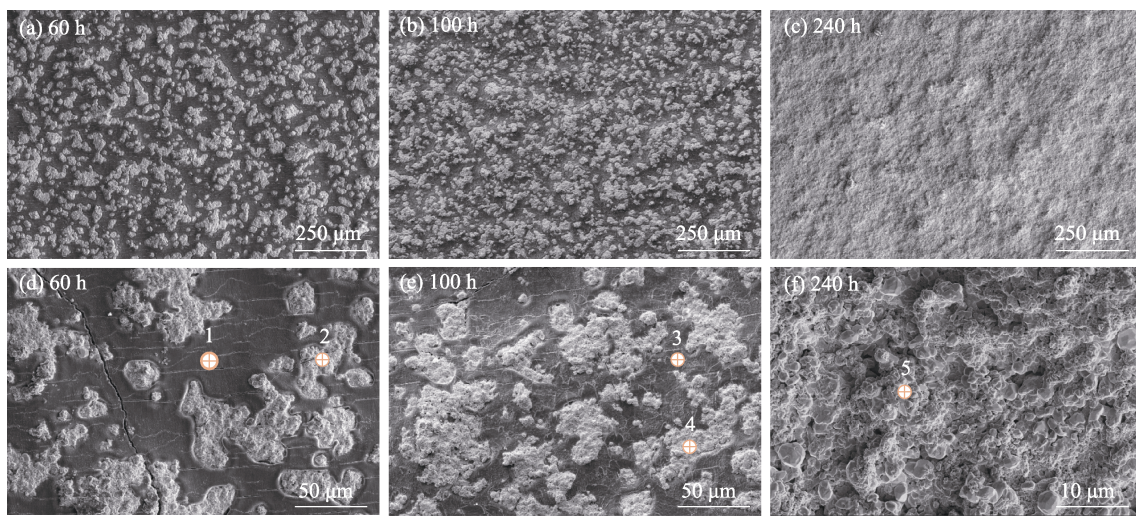


图 2  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层熔盐腐蚀不同时间的宏观形貌Fig. 2 Macro-photographs of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating after molten salt corrosion for different time  
(a) As-sprayed; (b) 60 h; (c) 100 h; (d) 240 h

腐蚀不同循环次数的宏观形貌。可以发现, 经 6 个和 10 个腐蚀循环后, 涂层保持完整; 直至 24 个腐蚀循环后(240 h), 涂层开始出现剥落现象。

$\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经不同时间腐蚀后的 XRD 图谱如图 3 所示。可以发现, 经腐蚀后, 涂层表面物相仍由  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  相和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  相组成。通过 RIR 值法计算涂层中的  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  第二相含量, 经 60、100 和 240 h 腐蚀,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的质量分数分别为 36.15%、30.65% 和 25.59%。可见, 随着循环次数增加,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量逐渐减少。

图 4 是  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系经熔盐腐蚀不同时间后的表面显微结构图。可以发现, 腐蚀 60 和 100 h 后涂层表面主要包括白色衬度的粗糙

图 3  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经熔盐腐蚀不同时间的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating after molten salt corrosion for different time

	Yb/(%, in atom)	Si/(%, in atom)	S/(%, in atom)	Na/(%, in atom)	O/(%, in atom)
1	—	—	22.07	34.70	43.23
2	47.03	—	—	2.67	50.31
3	—	—	20.54	33.98	45.48
4	48.89	8.02	—	—	43.09
5	21.37	10.97	0.92	3.22	63.53

图 4  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经熔盐腐蚀不同时间的低倍和高倍形貌及其不同位置元素分析Fig. 4 Surface morphologies of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating after molten salt corrosion for different time and corresponding EDS analyses of different areas

(a-c) Low magnification; (d-f) High magnification



颗粒和黑色衬度的光滑区域; 腐蚀 240 h 后涂层表面黑色衬度的光滑区域消失殆尽。高倍形貌显示, 黑色衬度的光滑区域存在较多裂纹。EDS 结果表明, 涂层表面黑色衬度区域由 S、Na、O 三种元素组成, 推测该物相为残余熔盐(腐蚀物), 白色衬度区域为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  或  $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  的混合物。随腐蚀时间延长, 表面残余熔盐减少, 这是腐蚀过程中熔盐逐渐渗透至涂层内部导致的。EDS 结果显示, 随腐蚀时间延长, 白色衬度区域的硅含量呈增加趋势, 说明  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  相逐渐增多, 而  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  相逐渐减少。

$\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经 900 °C 熔盐腐蚀不同时间后  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  层的截面形貌如图 5 所示。可以看出, 腐蚀实验后涂层内部仍较为致密, 随着腐蚀循环次数增加, 涂层出现纵向裂纹, 涂层变得疏松

多孔。纵向裂纹和疏松多孔结构为腐蚀介质提供通道, 进一步加剧渗透。从 EDS 结果可以看出, 经过 6 次循环后, Na 元素主要分布于涂层上部; 随着腐蚀时间延长, 在孔隙处存在 Na 元素富集现象, 进一步说明熔盐发生渗透。

图 6 是  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系经 900 °C 熔盐腐蚀 60、100 和 240 h 的截面形貌及 EDS 元素面分析。可以看出, 经不同时间腐蚀后, 涂层体系各层之间、涂层与基体之间均结合良好, 少量贯穿  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层的裂纹终止于  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中间层。由 EDS 分析结果可知,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中间层存在熔盐渗透和 Na 元素富集现象。随腐蚀时间延长, 渗透区面积逐渐增大。腐蚀 60 h 后, Si 黏结层上方未发现明显二氧化硅 TGO 层; 腐蚀 100 h 后, Si 黏结层上方形成

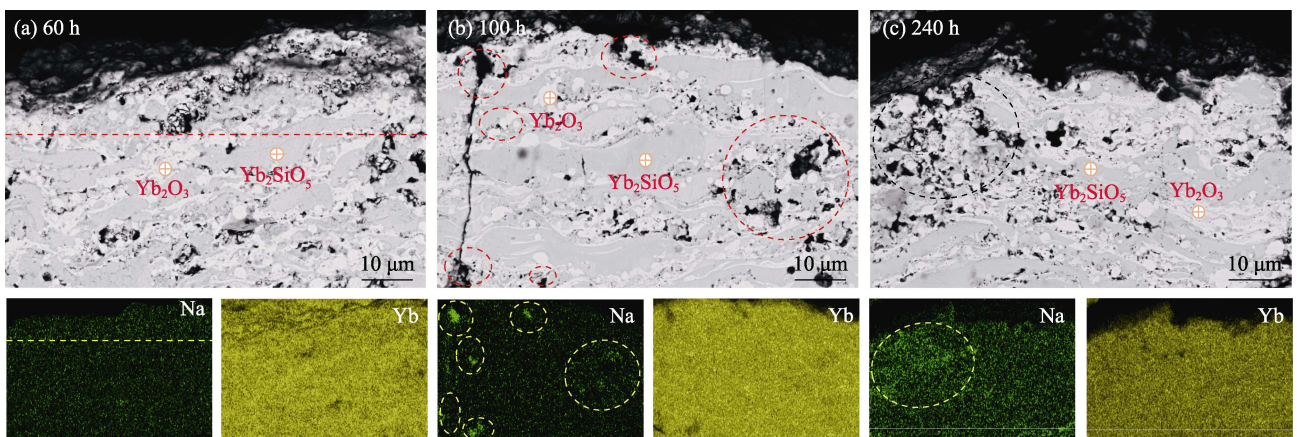


图 5  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  面层经熔盐腐蚀不同时间的截面形貌及其元素面分析  
Fig. 5 Cross-sectional morphologies and corresponding element analyses of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  top layer after molten salt corrosion for different time

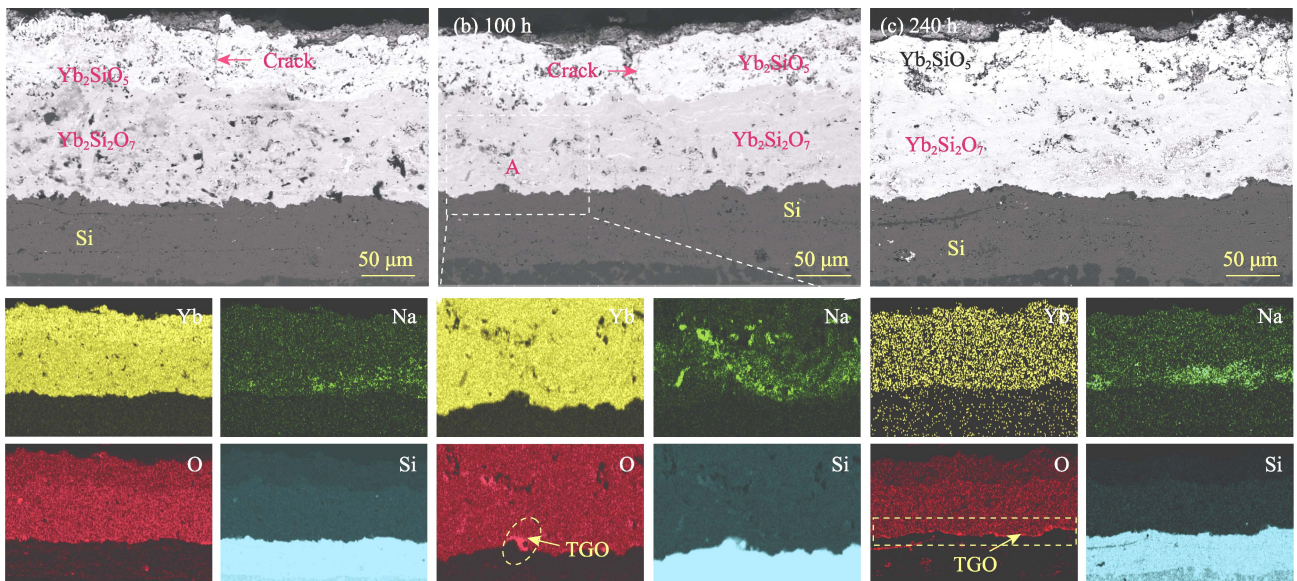


图 6  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经熔盐腐蚀不同时间的截面形貌及其 EDS 元素面分析  
Fig. 6 Cross-sectional morphologies and corresponding EDS element mappings of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  EBCs after molten salt corrosion for different time  
Colorful figures are available on website



不连续 TGO 层; 当腐蚀时间延长至 240 h, Si 黏结层上方形成连续 TGO 层。在硅黏结层内部未发现 Na 元素分布, 说明熔盐并未渗透到黏结层。

图 7 是经熔盐腐蚀 60、100 和 240 h 的涂层体系  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中间层渗透区高倍形貌及 EDS 元素面分析。结合 EDS 分析结果可以发现, 渗透区域主要包含三种不同衬度区。灰白色衬度区包括两种形态: 条状颗粒(点 1、5、9, 原子比  $\text{Na}:\text{Yb}:\text{Si}\approx 1:9:6$ ) 推测为稀土钠磷灰石, 其化学式为  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ; 无规则灰白色衬度区(点 2、6、10, 原子比  $\text{Yb}:\text{Si}\approx 2:1$ ) 为  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 。灰色衬度区(点 3、7、11, 原子比  $\text{Yb}:\text{Si}\approx 1:1$ ) 为  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。黑色衬度的区(点 4、8、12) 则是由 Na、Si、Yb、O 元素组成, Na 元素存在富集现象, 可能是 Na-Yb-Si-O 化合物。通过对比图 7(a~c) 条状颗粒发现, 随着腐蚀时间延长, 稀土钠磷灰石产物体积逐渐增大。

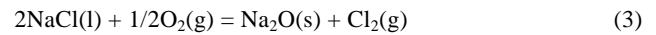
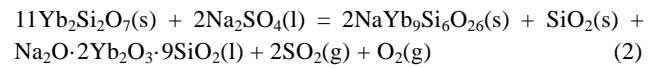
表 2 图 7 中标记区域的 EDS 元素组成/(原子分数)

Table 2 EDS elemental compositions of the marked regions in Fig. 7/(in atom)

Position	Yb	Si	Na	O
1	21.69	14.27	1.98	62.06
2	24.91	12.57	—	62.52
3	18.29	18.09	—	63.62
4	10.15	18.67	2.41	58.77
5	22.50	13.75	1.67	62.08
6	24.92	12.57	—	62.51
7	18.03	18.31	—	63.66
8	8.95	19.25	13.25	58.55
9	22.93	13.20	2.04	61.82
10	24.45	12.96	—	62.59
11	17.82	18.04	—	63.25
12	8.91	19.21	13.39	58.49

## 2.3 熔盐腐蚀机制分析

图 8 是在 900 °C 环境  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  熔盐腐蚀的示意图。结合涂层熔盐腐蚀行为研究结果, 推测熔盐与涂层发生如下反应<sup>[30, 34-35]</sup>:



随着腐蚀时间延长,  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层中  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量逐渐减少, 这主要由于  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  反应生成了  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ (反应式(1))。而  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  易从涂层表面脱落, 因此 XRD 中没有检测出该物相<sup>[35]</sup>。当熔盐渗透至中间层时, 与  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  反应生成条状稀土钠磷灰石  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (反应式(2)), 同时在 Na 元素富集的黑色衬度区可能形成由  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  组成的化合物。随着腐蚀循环次数增加, 在热应力的作用下, 表层涂层出现贯穿裂纹, 熔盐进一步渗透, 且渗透区增大, 渗透深度增加, 促使生成更多的  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 。NaCl 中的  $\text{Cl}^-$  会与  $\text{O}_2$  发生反应生成  $\text{Cl}_2$ , 同时  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与硅酸盐发生反应生成  $\text{SO}_2$  等挥发性气体, 随着腐蚀时间延长, 生成的气体更多, 从而导致涂层变得疏松多孔, 这为腐蚀介质提供通道, 加速了涂层失效。

通过 EPR 测试  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  涂层的氧空位浓度, 如图 9 所示, 发现  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  涂层的氧空位浓度高于  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层。氧空位浓度越高, 涂层的点缺陷数量越大, 这会造成涂层材料的耐蚀性能较差。

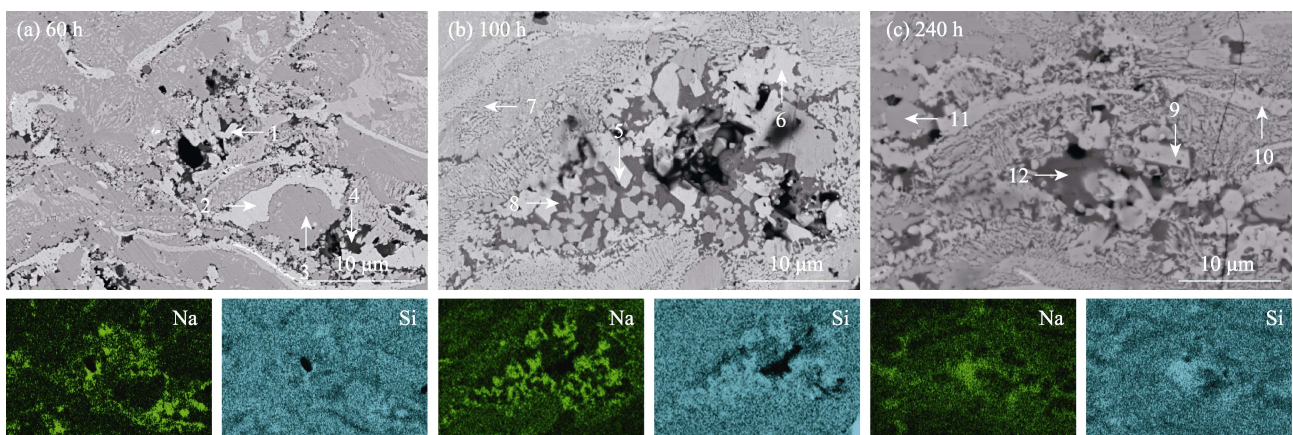
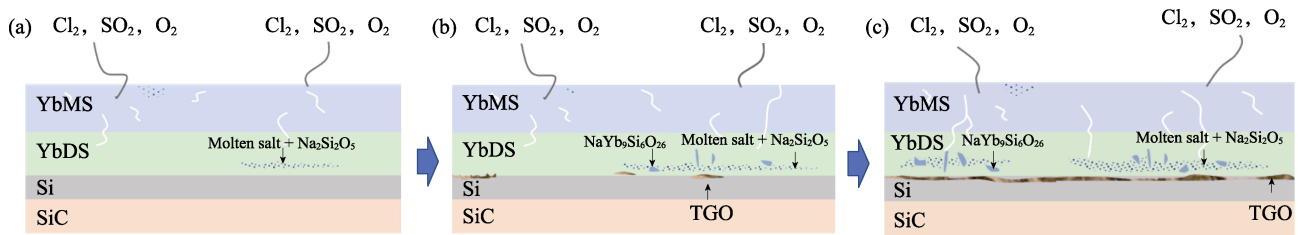
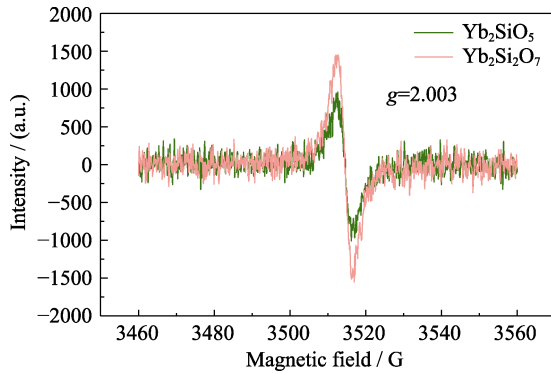


图 7 经  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  熔盐腐蚀不同时间的涂层体系  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中间层渗透区高倍截面形貌及 EDS 元素面分析

Fig. 7 High-magnification cross-sectional morphologies and corresponding EDS mappings of infiltration zone in  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  interlayer after molten salt corrosion for different time

Colorful figures are available on website

图 8  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层经  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  熔盐腐蚀示意图Fig. 8 Schematic diagrams of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating under  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  molten salt corrosion at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 图 9  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  涂层的 EPR 图谱Fig. 9 EPR spectra of  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  and  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  coating

### 3 结论

研究采用真空等离子喷涂技术制备了  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层体系, 研究了涂层在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  空气环境中的熔盐( $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$ )腐蚀行为与机制, 得出以下结论:

1)  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  涂层结构较为致密, 各层之间结合良好。腐蚀过程中,  $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\% \text{NaCl}$  熔盐渗透多层体系中的  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层, 在  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  中间层发生富集, 但并未渗透至硅黏结层。结果显示该涂层体系具有良好耐熔盐腐蚀性能。

2)  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  涂层中  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  第二相会与熔盐发生反应生成  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ 。随着腐蚀时间延长,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  含量减少。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  反应生成  $\text{NaYb}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$  磷灰石相, 并产生  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等气体, 导致涂层孔隙增加, 从而影响其服役寿命。

### 参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, **15**(8): 804–809.
- [2] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, *et al.* Advanced environmental barrier coatings developed for SiC/SiC composite vanes (2022-06-01). <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20050214693>.
- [3] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(14/15): 2741–2747.
- [4] RICHARDS B T, WADLEY H N G. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(12): 3069–3083.
- [5] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, *et al.* Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(1): 189–202.
- [6] LIU J, ZHANG L T, LIU Q M, *et al.* Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(15/16): 3419–3428.
- [7] JIANG F R, CHENG L F, WANG Y G. Hot corrosion of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  with different cation substitution under calcium-magnesium-aluminosilicate attack. *Ceramics International*, 2017, **43**(12): 9019–9023.
- [8] 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**(7): 2574–2579.
- [9] SUN L C, REN X M, DU T F, *et al.* High entropy engineering: new strategy for the critical property optimizations of rare earth silicates. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 339–346.
- [10] ZHONG X, NIU Y R, LI H, *et al.* Thermal shock resistance of tri-layer  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Si}$  coating for SiC and SiC-matrix composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(10): 4743–4752.
- [11] ZHU T, NIU Y R, ZHONG X, *et al.* Influence of phase composition on microstructure and thermal properties of ytterbium silicate coatings deposited by atmospheric plasma spray. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 3974–3985.
- [12] ZHONG X, NIU Y R, LI HONG, *et al.* Microstructure evolution and thermomechanical properties of plasma-sprayed  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  coating during thermal aging. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(5): 1896–1906.
- [13] ZHONG X, WANG Y W, NIU Y R, *et al.* Corrosion behaviors and mechanisms of ytterbium silicate environmental barrier coatings by molten calcium-magnesium-alumino-silicate melts. *Corrosion Science*, 2021, **191**: 109718.
- [14] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, *et al.* Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE=Gd, Y, Er) coatings. *Corrosion Science*, 2020, **167**: 108529.
- [15] ZHONG X, ZHU T, NIU Y R, *et al.* Effect of microstructure evolution and crystal structure on thermal properties for plasma-sprayed  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE=Gd, Y, Er) environmental barrier coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **85**: 141–151.
- [16] LI G, QIN L, CAO X Q, *et al.* Water vapor corrosion resistance and failure mechanism of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites completely coated with plasma sprayed tri-layer EBCs. *Ceramics International*, 2022, **48**(5): 7082–7092.

- [17] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(10): 1705–1715.
- [18] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Preparation of Si/mullite/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> environment barrier coating (EBC) by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD). *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 325–330.
- [19] WANG C, ZHANG X F, ZHOU K S, *et al.* Nano-composite structured environmental barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition and their thermal cycle performance. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, **48**(11): 3455–3462.
- [20] ZHANG X F, SONG J B, DENG Z Q, *et al.* Interface evolution of Si/Mullite/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> PS-PVD environmental barrier coatings under high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(4): 1478–1487.
- [21] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* Oxidation and thermal shock resistant properties of Al-modified environmental barrier coating on SiC<sub>f</sub>/SiC composites. *Ceramics International*, 2017, **43**(16): 13075–13082.
- [22] HU X X, XU F F, LI K W, *et al.* Water vapor corrosion behavior and failure mechanism of plasma sprayed mullite/Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> coatings. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14177–14185.
- [23] LIU P P, ZHONG X, NIU Y R, *et al.* Reaction behaviors and mechanisms of tri-layer Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Si environmental barrier coatings with molten calcium-magnesium-alumino-silicate. *Corrosion Science*, 2022: 110069.
- [24] WU S J, CHENG L F, ZHANG L T, *et al.* Corrosion of SiC/SiC composite in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vapor environments from 1000 °C to 1500 °C. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, **37**(9): 1396–1401.
- [25] KOSIENIAK E, BIESIADA K, KACZOROWSKI J, *et al.* Corrosion failures in gas turbine hot components. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2012, **12**(3): 330–337.
- [26] JACOBSON N S. Kinetics and mechanism of corrosion of SiC by molten salts. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, **69**(1): 74–82.
- [27] HERWEYER L A, OPILA E J. High-temperature Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> interaction with air plasma sprayed Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Si EBC system: Topcoat behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(12): 6496–6507.
- [28] LI L, LU J, LIU X Z, *et al.* Al<sub>3</sub>CoCrFeNi high entropy alloys with superior hot corrosion resistance to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% NaCl at 900 °C. *Corrosion Science*, 2021, **187**: 109479.
- [29] HAGAN J M, OPILA E J. High-temperature Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deposit-assisted corrosion of silicon carbide-I: temperature and time dependence. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(4): 1275–1284.
- [30] SUN Z Q, LI M S, ZHOU Y C. Kinetics and mechanism of hot corrosion of γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in thin-film Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molten salt. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(7): 2236–2242.
- [31] FAN X Y, SUN R J, DONG J, *et al.* Effects of sintering additives on hot corrosion behavior of γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molten salt. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(1): 517–525.
- [32] LATSHAW A M, YEON J, SMITH M D, *et al.* Synthesis, structure, and polymorphism of A<sub>3</sub>LnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A=Na, K; Ln=Sm, Ho, Yb). *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, **235**: 100–106.
- [33] LATSHAW A M, WILKINS B O, CHANCE W M, *et al.* Influence of rare earth cation size on the crystal structure in rare earth silicates, Na<sub>2</sub>RESiO<sub>4</sub> (OH) (RE=Sc, Yb) and NaRESiO<sub>4</sub> (RE=La, Yb). *Solid State Sciences*, 2016, **51**: 59–65.
- [34] JONNALAGADDA K P, MAHADE S, KRAMER S, *et al.* Failure of multilayer suspension plasma sprayed thermal barrier coatings in the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl at 900 °C. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, **28**(1): 212–222.
- [35] 蒋凤瑞. B<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>AS 及稀土硅酸盐环境障碍涂层热腐蚀性能研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2017.