

富铝 CMAS 对稀土硅酸盐环境障涂层的 腐蚀行为与机制研究

范 栋^{1,2}, 钟 鑫¹, 王亚文¹, 张振忠², 牛亚然¹,
李其连³, 张 乐³, 郑学斌¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211816; 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(EBCs)有望应用于新一代高推重比航空发动机热端部件, 但是服役条件下的熔盐腐蚀成为限制其应用的瓶颈。CMAS 组分和稀土硅酸盐的晶体结构等因素对其腐蚀行为产生显著影响。本工作以不同晶型的稀土硅酸盐涂层材料为研究对象, 采用大气等离子喷涂技术制备 X1-Gd₂SiO₅、X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层, 并研究其在富 Al₂O₃ 的 CMAS 熔盐环境(1400 °C)的腐蚀行为与机制。结果表明, X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层耐腐蚀性能优于 X1-Gd₂SiO₅ 涂层, 这与涂层材料的物相组成和晶体结构的稳定性等因素有关。经 CMAS 腐蚀 25 h 后, X1-Gd₂SiO₅ 涂层表面仅生成磷灰石相; X2-RE₂SiO₅ 涂层不仅生成磷灰石相, 涂层中的 RE₂O₃ 还与 CMAS 中的 Al₂O₃ 反应生成石榴石相。生成石榴石相可提高涂层表面 CMAS 中 CaO、SiO₂ 的相对含量, 促进磷灰石致密层的生成, 从而改善其耐蚀性能。

关 键 词: 环境障涂层; 稀土硅酸盐; CMAS 腐蚀; 腐蚀机理

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Corrosion Behavior and Mechanism of Aluminum-rich CMAS on Rare-earth Silicate Environmental Barrier Coatings

FAN Dong^{1,2}, ZHONG Xin¹, WANG Yawen¹, ZHANG Zhenzhong²,
NIU Yaran¹, LI Qilian³, ZHANG Le³, ZHENG Xuebin¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 3. Avic Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Environmental barrier coatings (EBCs) are expected to be applied to the hot-section components of a new generation of high thrust-to-weight ratio aero-engines. Rare-earth silicates have been acknowledged as promising alternatives to EBC materials due to their superior high-temperature phase stability, suitable coefficient of thermal expansion, and long durability in water vapor. However, the calcium-magnesium-alumino-silicates (CMAS) molten

收稿日期: 2022-09-13; 收到修改稿日期: 2022-10-06; 网络出版日期: 2022-10-28

基金项目: 国家科技重大专项(2017-VI-0020-0092); 国家自然科学基金(52202075); 上海市科学技术委员会自然科学基金(20ZR1465700)

National Science and Technology Major Project (2017-VI-0020-0092); National Natural Science Foundation of China (52202075); Natural Science Foundation of Shanghai (20ZR1465700)

作者简介: 范 栋(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: fandong1998@126.com

FAN Dong (1998-), male, Master candidate. E-mail: fandong1998@126.com

通信作者: 钟 鑫, 助理研究员. E-mail: zhongxin@mail.sic.ac.cn; 张振忠, 教授. E-mail: njutzhangzz@126.com

ZHONG Xin, assistant professor. E-mail: zhongxin@mail.sic.ac.cn; ZHANG Zhenzhong, professor. E-mail: njutzhangzz@126.com

salt corrosion under service conditions has become a bottleneck that limits the application of rare-earth silicates in EBCs. Factors such as the composition of CMAS and the crystal structures of rare-earth silicates have a significant impact on their corrosion behavior. In this paper, X1-Gd₂SiO₅ and X2-RE₂SiO₅ (RE=Y, Er) coatings with different crystal structures, were prepared by atmospheric plasma spraying (APS) technique. Their corrosion behaviors and mechanisms of the three kinds of coatings under CMAS melt environment at 1400 °C were explored. Results showed that the corrosion resistance of X2-RE₂SiO₅ coatings were better than that of X1-Gd₂SiO₅ coating due to their phase compositions and stability of crystal structure. After corrosion by CMAS, X1-Gd₂SiO₅ coating dissolved in CMAS melt and formed apatite phase, while the X2-RE₂SiO₅ coatings not only formed apatite phase, but also formed garnet phase from reaction of the RE₂O₃ in the coatings with Al₂O₃ in CMAS. Formation of generate garnet phase could increase relative content of CaO and SiO₂ in CMAS, and promote formation of dense apatite layer, thereby improving corrosion resistance. This study provides a strategy for designing EBC systems with excellent CMAS corrosion resistance.

Key words: environmental barrier coating; rare-earth silicate; CMAS corrosion; corrosion mechanism

陶瓷基复合材料(Ceramic matrix composites, CMCs)具有低密度和优异的高温力学性能,可部分取代高温合金应用于航空发动机热端部件^[1-2]。然而,CMCs在服役环境下会受到高温水蒸气、熔盐等腐蚀物质的侵蚀,这严重限制了其应用^[3-5]。在CMCs表面制备环境障涂层(Environmental barrier coatings, EBCs)可以有效解决这一难题^[6-8]。飞机发动机在不同地区服役时,还不可避免地会吸入灰尘、沙砾或火山灰等杂质,这些杂质在高温(>1200 °C)环境下易熔融形成钙镁铝硅酸盐熔体(CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, CMAS),并迅速渗透环境障涂层并造成严重的腐蚀,导致涂层失效^[9-10]。近年来,环境障涂层的CMAS腐蚀问题成为开发高推重比发动机用EBCs的主要技术瓶颈,受到越来越多的关注。

稀土硅酸盐材料具有良好的高温相稳定性,优异的耐蚀性能以及与基体匹配的热膨胀系数,是最具应用潜力的环境障涂层材料^[11-13]。稀土硅酸盐包括稀土单硅酸盐(RE₂SiO₅)和稀土焦硅酸盐(RE₂Si₂O₇),其中RE₂SiO₅包括X1-(RE=La~Gd)和X2-(RE=Dy~Lu)型两种单斜结构^[14]。Wolf等^[15]研究了Yb₂SiO₅、Yb₂Si₂O₇、Y₂SiO₅和Y₂Si₂O₇块体在1400 °C环境中的CMAS腐蚀行为,发现单硅酸盐比焦硅酸盐具有更好的耐腐蚀性能。Jiang等^[16]发现RE₂SiO₅与CMAS中的SiO₂反应生成RE₂Si₂O₇,并且RE³⁺半径越小,RE₂SiO₅的耐蚀性越好。本研究团队^[17]利用等离子喷涂技术制备了X1-Gd₂SiO₅、X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层并研究了其在1400 °C环境中Ca₃₃Mg₁₀Al₁₃Si₄₄的腐蚀行为,研究表明X2-RE₂SiO₅涂层相比X1-Gd₂SiO₅具有更好的耐蚀性能,且具有较小的RE³⁺半径的X2-Er₂SiO₅涂层耐

蚀性更好。

稀土硅酸盐的CMAS腐蚀行为还受到腐蚀环境(CMAS成分、温度和时间等)的影响。Tian等^[18]发现Y₂Si₂O₇和Yb₂Si₂O₇在1300 °C下与CMAS反应生成磷灰石,而Lu₂Si₂O₇溶于CMAS熔体不生成磷灰石。500 °C下三种RE₂Si₂O₇材料都溶解于CMAS熔体,同时CMAS沿晶界渗透导致裂纹的产生。本研究团队^[19]研究了Yb₂SiO₅/Yb₂Si₂O₇/Si涂层体系在不同温度(1300、1350和1400 °C)下腐蚀不同时间(25、50 h)的腐蚀行为,结果表明腐蚀温度对涂层体系的耐蚀性能影响较大。随着温度升高,CMAS更易渗透进入涂层并造成严重的腐蚀。Stokes等^[20]研究了不同组分的CMAS(Ca/Si=0.635、0.478和0.096)对RE₂Si₂O₇(RE=Er、Dy、Gd和Nd)块体腐蚀行为的影响,发现CaO含量增大会促使腐蚀过程中生成磷灰石相。Summers等^[21]分别研究了Y₂Si₂O₇块体在1300与1400 °C以及不同CMAS组分环境下的腐蚀行为,结果表明温度主要促进反应发生,而耐蚀性能则主要受CMAS组成的影响。

当飞机在不同地区服役时,硅酸盐物质沉积具有随机性,使得CMAS的组分有所不同,其腐蚀行为也有所差别。当飞机在多粉尘地带比如火山附近服役时,发动机主要受到空气中大量粉尘的腐蚀。Levi等^[22]指出粉尘在高温下熔融形成的CMAS中Al₂O₃的含量较高,但目前针对高Al₂O₃含量的CMAS对稀土硅酸盐涂层的腐蚀行为研究报道较少,机制尚不明确。为了探索该种CMAS对稀土硅酸盐腐蚀行为的影响,本研究结合前期工作^[17],在不改变Ca/Si比(0.74)的情况下制备了Al₂O₃含量较高的Ca₂₈Mg₈Al₂₆Si₃₈熔盐,选择与前期工作中相同的

X1-Gd₂SiO₅、X2-Y₂SiO₅、X2-Er₂SiO₅ 涂层进行腐蚀试验, 研究 1400 °C 下 RE₂SiO₅ 涂层与富 Al₂O₃ 的 CMAS 熔盐之间的反应机制。研究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 X1-Gd₂SiO₅、X2-Y₂SiO₅、X2-Er₂SiO₅ 粉体, 用大气等离子喷涂技术(APS, A-2000; Sulzer Metco AG, 瑞士)在石墨基体表面分别沉积了三种厚度约为 2 mm 的涂层。喷涂参数见表 1。喷涂结束后, 将涂层从石墨基体上机械剥离下来, 获得孤立的 X1-Gd₂SiO₅、X2-Y₂SiO₅ 和 X2-Er₂SiO₅ 厚涂层, 用无水乙醇将样品超声洗净备用。

1.2 腐蚀实验

腐蚀实验采用的 CMAS 设计成分为 28CaO-8MgO-26AlO_{1.5}-38SiO₂(Ca₂₈Mg₈Al₂₆Si₃₈), 采用烧结破碎法制备 Ca₂₈Mg₈Al₂₆Si₃₈ 粉体。将 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 粉体按设计的摩尔比配料混合后置于 1600 °C 高温马弗炉加热 4 h, 得到 CMAS 块体, 将块体机械破碎并过筛, 得到相应的粉体。再将 CMAS 粉体均匀地涂覆在三种涂层样品的表面, 使样品表面 CMAS 的含量为 35 mg/cm², 具体涂覆方法可参考前期工作^[17]。采用马弗炉进行热腐蚀实验,

将涂覆 CMAS 粉末的涂层样品加热至 1400 °C, 分别保温 4 和 25 h, 待冷却完成后取出样品进行表征。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, 德国)表征腐蚀前后涂层表面的相组成。使用图像分析方法测量涂层孔隙率。利用扫描电子显微镜(SEM, Magellan 400, FEI, 美国)和能量色散光谱仪(EDS, Oxford, 英国)表征 CMAS 腐蚀涂层的微观结构和化学成分。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, Axios X, PANalytical B.V., 荷兰)分析 CMAS 粉体的成份。

2 结果与讨论

2.1 CMAS 粉体组成分析

图 S1 为 CMAS 粉体的 XRD 图谱, 由图可见, CMAS 粉体主要由非晶相组成。表 2 列出了 Ca₂₈Mg₉Al₂₆Si₃₈ 粉体的 XRF 化学组成, 由表可知, 制备的 CMAS 粉体元素比例与实验设计的摩尔比基本一致。

2.2 喷涂态涂层显微结构分析

图 1 为 X1-Gd₂SiO₅、X2-Y₂SiO₅、X2-Er₂SiO₅ 粉体以及喷涂态涂层的 XRD 图谱, 可以发现, Er₂SiO₅ 和 Y₂SiO₅ 粉体的衍射峰与 RE₂SiO₅ 吻合。Gd₂SiO₅ 粉体主要由 Gd₂SiO₅ 相组成, 并含有少量 Gd_{9.33}(SiO₄)₆O₂(图 2(a))。在 Gd₂O₃-SiO₂ 二元系统中除了含有常见的 Gd₂SiO₅(2:1)和 Gd₂Si₂O₇(1:1), 还包含磷灰石结构的 Gd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ 相, 在高温

表 1 等离子喷涂工艺参数

Parameter	RE ₂ SiO ₅ (RE=Gd, Y, Er)
Primary Ar/(L·min ⁻¹)	43
Secondary H ₂ /(L·min ⁻¹)	12
Carrier Ar/(L·min ⁻¹)	2.3
Spray distance/mm	230

表 2 CMAS 粉体的 XRF 化学元素组成

XRF/(%, in mol)	CaO	MgO	AlO _{1.5}	SiO ₂
CMAS	27.87	8.79	26.22	38.52

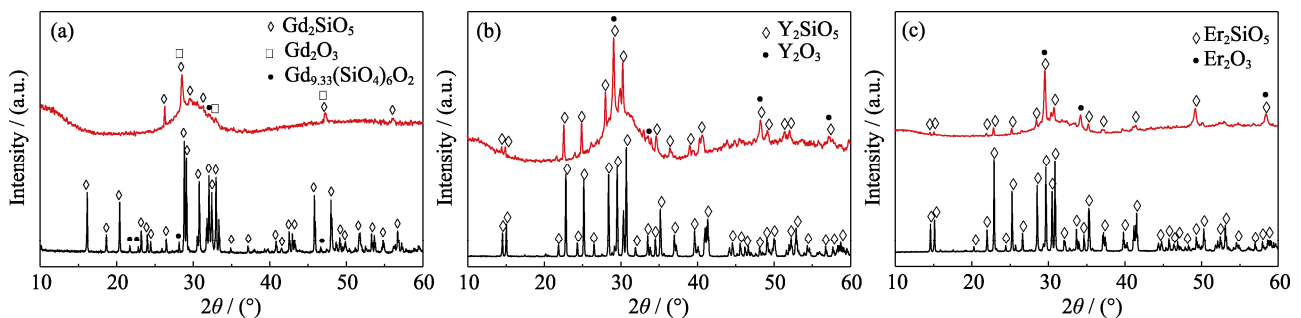


图 1 粉体与喷涂态涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of powders and as-sprayed coatings (a) X1-Gd₂SiO₅; (b) X2-Y₂SiO₅; (c) X2-Er₂SiO₅

(≥ 1000 °C)下, 与半径较小的 RE^{3+} 稀土元素相比, 半径较大的 RE^{3+} 稀土元素倾向于生成 $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ 相。因此, Y_2SiO_5 和 Er_2SiO_5 粉末未生成 $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ 相, 而 Gd_2SiO_5 粉末中生成了少量 $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ 相^[23-24]。与粉体相比, 三种喷涂态涂层中不仅存在 RE_2SiO_5 相, 还发现了对应的 RE_2O_3 相和非晶相。 RE_2O_3 相是由喷涂过程中稀土硅酸盐分解而形成, 非晶相则是由粉体在等离子火焰中熔化, 然后迅速冷却导致部分晶粒未能成核和生长而形成^[25]。前期研究表明, X1- Gd_2SiO_5 、X2- Y_2SiO_5 与 X2- Er_2SiO_5 涂层中非晶相含量分别为 56%、35%和 48%, 稀土氧化物第二相含量分别为 14.58%、9.44%和 15.96%^[17]。

图 S2(a, c, e)为三种喷涂态涂层的表面形貌, 可以发现涂层由熔融良好的颗粒堆叠而成, 同时含有少量微裂纹和气孔等缺陷。图 S2(b, d, f)显示了三种喷涂态涂层的截面形貌, 可以看出, 涂层呈致密的层状结构, 含有少量孔隙和微裂纹。截面形貌中衬度不同的区域主要是由喷涂过程中 Si 挥发程度不同而形成。X1- Gd_2SiO_5 、X2- Y_2SiO_5 和 X2- Er_2SiO_5 涂层的孔隙率分别约为 2.9%、3.8%和 3.2%。

2.3 涂层高温 CMAS 腐蚀行为研究

X1- Gd_2SiO_5 、X2- Y_2SiO_5 和 X2- Er_2SiO_5 涂层经 CMAS 腐蚀后的 XRD 图谱如图 2 所示, 可以发现, X1- Gd_2SiO_5 涂层腐蚀 4 和 25 h 后均生成磷灰石相 $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$; X2- Y_2SiO_5 腐蚀 4 h 后生成磷灰石相 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$, 但腐蚀 25 h 后生成了石榴石相 $Y_3Al_5O_{12}$; X2- Er_2SiO_5 涂层腐蚀 4 和 25 h 后均生成了磷灰石相和石榴石相。

图 3 为 X1- Gd_2SiO_5 、X2- Y_2SiO_5 和 X2- Er_2SiO_5 涂层经 CMAS 腐蚀 4 和 25 h 后的表面形貌, 由图可知, 腐蚀 4 h 后, 三种涂层表面均残留较多的 CMAS 熔体, 其中 X1- Gd_2SiO_5 和 X2- Y_2SiO_5 涂层经腐蚀后有棒状晶粒析出, 而 X2- Er_2SiO_5 涂层表面不仅析出了棒状颗粒, 还生成了块状颗粒。腐蚀 25 h 后, 可以发现涂层表面没有明显的残余 CMAS 熔体, 三种涂层表面都生成了较多的棒状颗粒, 而 X2- Er_2SiO_5 涂层表面还存在明显的大块状颗粒。表 3 为三种涂层经 CMAS 腐蚀 25 h 后表面的 EDS 结果, 由此可以确定, 棒状颗粒的组成为磷灰石相, 而块状颗粒为石榴石相。

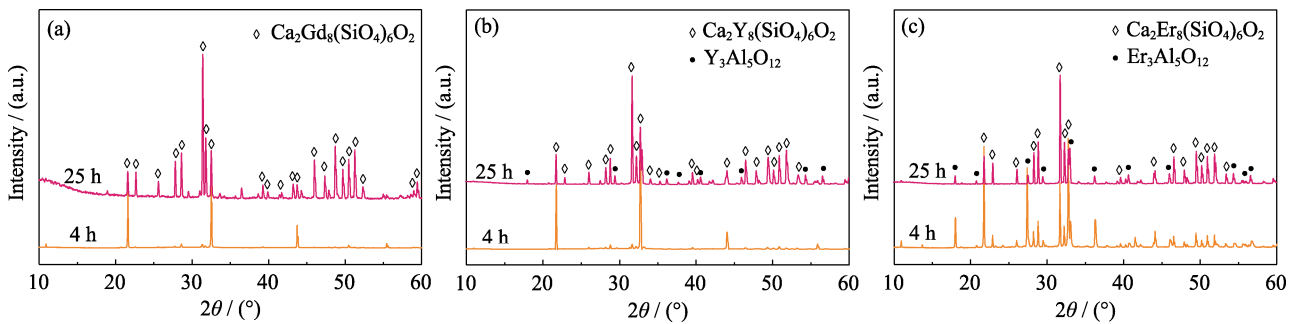


图 2 涂层经 CMAS 腐蚀 4 和 25 h 后的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of coatings after CMAS corrosion for 4 and 25 h
(a) X1- Gd_2SiO_5 ; (b) X2- Y_2SiO_5 ; (c) X2- Er_2SiO_5

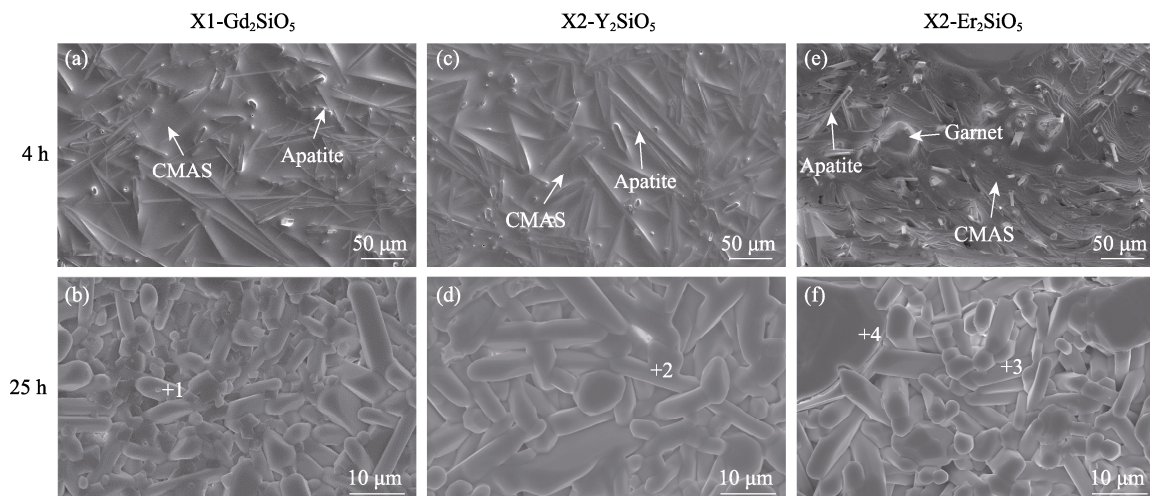


图 3 涂层经 CMAS 腐蚀 4 和 25 h 后的表面形貌
Fig. 3 Surface microstructures of coatings after corrosion for 4 and 25 h
(a-b) X1- Gd_2SiO_5 ; (c-d) X2- Y_2SiO_5 ; (e-f) X2- Er_2SiO_5

表 3 图 3 中标记区域的 EDS 元素组成
Table 3 EDS elemental compositions of the marked regions in Fig. 3

EDS/ (%, in atom)	Gd	Y	Er	Si	O	Ca	Al	Mg
Point 1	20.60	—	—	19.62	51.73	8.02	—	—
Point 2	—	26.04	—	17.55	50.57	5.83	—	—
Point 3	—	—	26.95	15.16	50.78	7.10	—	—
Point 4	—	14.03	—	5.72	52.27	4.01	20.31	3.66

图 4 为 RE_2SiO_5 (RE=Gd, Y, Er) 涂层在 1400 °C 空气环境中 CMAS 腐蚀 4 h 后的截面形貌, 其不同衬度区域的 EDS 表征结果见表 4。可以发现, 对于 X1- Gd_2SiO_5 涂层, 截面腐蚀区域仅有两种不同衬度 (点 1、2), 结合 EDS 结果可以推断这两种衬度所对应的物相分别为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (点 1) 以及残余 CMAS (点 2)。对于 X2- Y_2SiO_5 和 X2- Er_2SiO_5 涂层, 截

面中除了反应生成的磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (点 3、6) 以及残余 CMAS (点 5、8), 还存在块状的石榴石相 (点 4、7)。石榴石相中含有 Ca、Si、Mg 等元素可能是由于 Er 与 Ca 的离子半径相近, Mg、Si 则与 Al 的离子半径相近, 在 CMAS 与涂层发生反应析出磷灰石相的同时, 熔体中的 Mg、Al 元素富集, 导致析出的石榴石相化学式为 $(\text{Ca}, \text{RE})_3(\text{Mg}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_{12}$, 而非标准的 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [26]。根据腐蚀 4 h 后的三种涂层的截面形貌, 可以推测 RE_2SiO_5 (RE=Gd, Y 和 Er) 涂层在腐蚀过程中溶解于 CMAS 熔体中, 三种涂层与 CMAS 反应析出 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 晶粒, 堆积在涂层与 CMAS 的界面处, 部分晶粒分散于熔体中。此外, 对于 X2- RE_2SiO_5 (RE=Y, Er), 在反应过程中还析出了 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石晶粒, 且 X2- Er_2SiO_5 涂层生成的石榴石相明显较多, 这与 XRD 和表面形貌的分析结果一致。

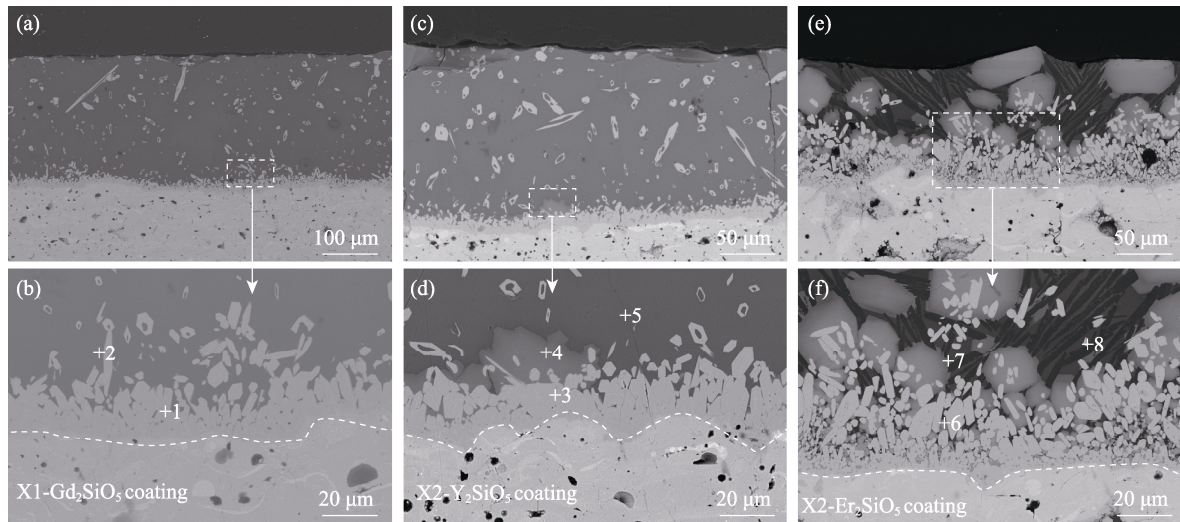


图 4 涂层经 CMAS 腐蚀 4 h 后的截面形貌

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of coatings after CMAS corrosion for 4 h
(a, b) X1- Gd_2SiO_5 ; (c, d) X2- Y_2SiO_5 ; (e, f) X2- Er_2SiO_5

表 4 图 4 中标记区域的 EDS 元素组成
Table 4 EDS elemental compositions of the marked regions in Fig. 4

EDS/(%, in atom)	Gd	Y	Er	Si	O	Ca	Al	Mg
Point 1	19.21	—	—	11.70	60.65	8.44	—	—
Point 2	1.16	—	—	13.06	59.37	13.78	10.18	2.45
Point 3	—	15.29	—	16.00	61.82	6.89	—	—
Point 4	—	7.18	—	15.50	50.17	9.58	12.14	5.43
Point 5	—	0.96	—	13.56	59.62	13.03	10.40	2.42
Point 6	—	—	20.27	12.11	61.12	6.50	—	—
Point 7	—	—	8.70	10.95	59.15	8.09	10.95	4.65
Point 8	—	—	0.92	3.29	58.74	19.61	3.29	2.07

图 5(a)为 X1-Gd₂SiO₅ 涂层在 1400 °C 环境中腐蚀 25 h 后的截面形貌, 可以发现, 腐蚀 25 h 后涂层表面形成了约为 120 μm 的腐蚀层, 其表面涂覆的 CMAS 消耗殆尽。在腐蚀层中存在灰色(点 1)和黑色(点 2)两种不同衬度的区域, 结合 EDS 结果(表 5)可知, 两区域的成分分别为磷灰石相 Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ 和残余 CMAS 熔体。根据元素面扫结果可以看出, 腐蚀层中的 Al 元素富集于残余 CMAS 熔体中, 且未与涂层发生反应。

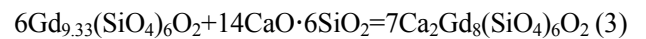
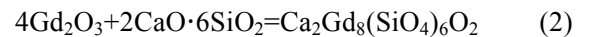
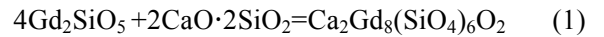
图 5(b, c)分别为 X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层在 1400 °C 空气环境中 CMAS 腐蚀 25 h 后的截面形貌, 腐蚀层中不同衬度区域的 EDS 分析结果见表 5。可以发现, 腐蚀 25 h 后 Y₂SiO₅ 和 Er₂SiO₅ 两种涂层上方都形成了致密的腐蚀层, 且厚度相差较小, 分别约为 33 和 37 μm, 表面均无明显残余 CMAS。根据 EDS 分析结果, Y₂SiO₅ 的腐蚀层由磷灰石相(点 3)、石榴石相(点 4)以及极少的残余 CMAS(点 5)组成; Er₂SiO₅ 的腐蚀层由磷灰石相(点 6)和石榴石相(点 7)

组成, 在腐蚀层中未发现残余 CMAS, 石榴石相比 Y₂SiO₅ 涂层更明显。与 X1-Gd₂SiO₅ 涂层不同的是, 根据元素面扫分析发现, 两种 X2-RE₂SiO₅ 涂层的 Al 元素主要富集在 RE₃Al₅O₁₂ 石榴石相中, 且腐蚀层中的残余 CMAS 明显少于 Gd₂SiO₅。

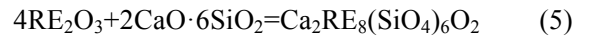
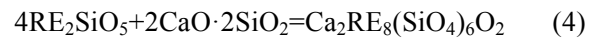
2.4 CMAS 腐蚀机制研究

结合对 CMAS 腐蚀后涂层的显微结构和相组成分析, 可推断不同涂层的腐蚀过程中存在以下化学反应:

1)X1-Gd₂SiO₅ 涂层



2)X2-RE₂SiO₅(RE=Y、Er)涂层



X1-Gd₂SiO₅、X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层的

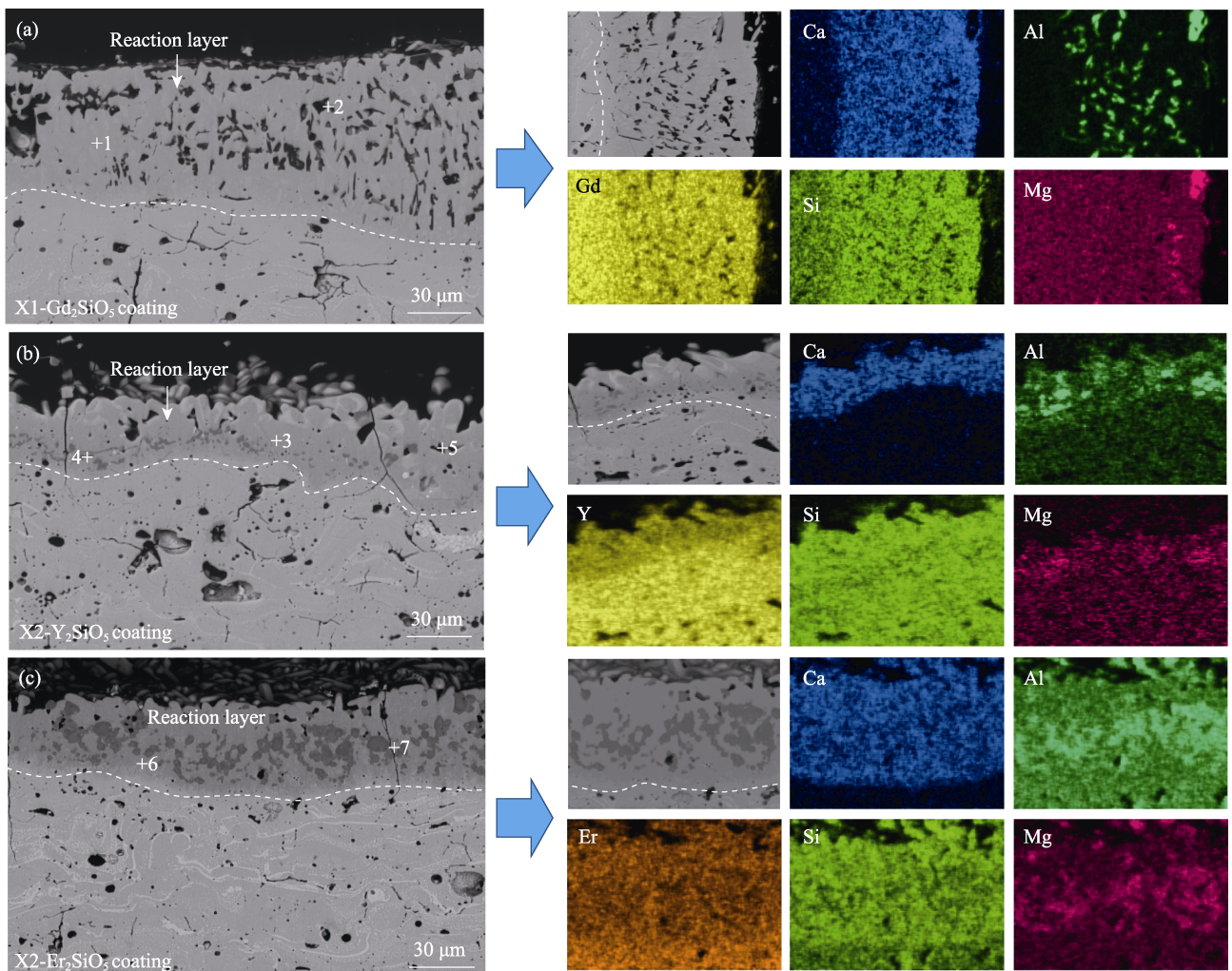


图 5 X1-Gd₂SiO₅ 与 X2-RE₂SiO₅(RE=Y, Er)涂层腐蚀 25 h 后的截面形貌
 Fig. 5 Cross-sectional microstructures of the X1-Gd₂SiO₅ coating after corrosion for 25 h
 (a) X1-Gd₂SiO₅; (b) X2-Y₂SiO₅; (c) X2-Er₂SiO₅

表 5 图 5 中标记区域的 EDS 元素组成

Table 5 EDS elemental compositions of the marked regions in Fig. 5

EDS/ (%, in atom)	Gd	Y	Er	Si	O	Ca	Al	Mg
Point 1	24.48	—	—	16.22	51.61	7.68	—	—
Point 2	1.05	—	—	12.62	59.63	14.25	9.78	2.66
Point 3	—	26.70	—	15.78	50.12	7.40	—	—
Point 4	—	17.10	—	8.23	51.25	2.92	16.41	4.09
Point 5	—	0.94	—	14.23	57.36	13.94	11.98	1.54
Point 6	—	—	28.80	12.77	52.22	6.22	—	—
Point 7	—	—	7.12	13.05	49.26	7.08	18.26	5.24

CMAS 腐蚀示意图如图 6 所示。一般来说, RE_2SiO_5 与 CMAS 熔体的反应主要包括三个步骤^[26]: 首先, RE_2SiO_5 在高温环境下溶解到 CMAS 熔体中; 接着, 当稀土氧化物在熔体中溶解达到饱和时, 磷灰石相开始结晶沉淀; 最后, CMAS 熔体完全消耗或者残余的 CMAS 熔体与未溶解的 RE_2SiO_5 达到平衡。此外, RE_2SiO_5 涂层中的 RE_2O_3 第二相会与 CMAS 熔体反应, 生成磷灰石相(反应式 2、3、5)或石榴石相(反应式 6), RE_2SiO_5 涂层的溶解以及磷灰石相和石榴石相的析出消耗了 CMAS 中的 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 , 导致熔体逐渐减少。

由反应机理可知, CMAS 中的 Ca^{2+} 在腐蚀过程中取代晶胞中的 RE^{3+} 而生成磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, Stokes 等^[20]指出当 RE^{3+} 的半径接近 Ca^{2+} 时, 更有利于形成磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 。 Ca^{2+} 和三种 RE^{3+} (Gd^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+}) 的半径分别为 0.1、

0.0938、0.0897 和 0.0881 nm, 可以看出 Gd^{3+} 的半径与 Ca^{2+} 的更为接近, 说明 Ca^{2+} 更容易取代 Gd^{3+} 生成磷灰石相。同时, 材料的耐腐蚀能力与自身的晶体结构有关。从晶体结构来看, $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 由 $[\text{REO}_7]$ 、 $[\text{REO}_9]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 多面体构成, 而 $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ 和 $\text{X2-Er}_2\text{SiO}_5$ 由 $[\text{REO}_6]$ 、 $[\text{REO}_7]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成^[24]。可以根据 RE-O 和 Si-O 的键长、阳离子场强(CFS)、多面体的畸变程度来分析材料的耐 CMAS 腐蚀性能^[17]。CFS 可用于表示稀土硅酸盐中的键强度^[27], 其计算公式为 Z/r^2 , 其中 Z 为阳离子电荷 ($Z=3$), r 为阳离子半径。前期工作中已经研究了 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 与 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$) 的晶体结构数据^[17]。可以发现, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$) 的 RE-O 键长度比 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 的短, 而 Si-O 键的长度差异较小。同时, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 的 CFS 大于 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 的 CFS, 并且 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 结构中 RE-O 配位多面体的畸变程度明显低于 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 。键强越强, 畸变程度越低, 则耐蚀性越好。因此, $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ 和 $\text{X2-Er}_2\text{SiO}_5$ 表现出更好的耐腐蚀性, 其腐蚀层的厚度也相对较小。

涂层材料包含非晶相和氧化物第二相等, 团队前期对涂层进行高温 XRD 表征发现, 在 1100 °C 下非晶相逐步向晶相转变, 当温度升高至 1400 °C 时, 涂层中非晶相几乎完全晶化。因此, 在 1400 °C 进行 CMAS 腐蚀实验几乎不会受到喷涂态涂层中非晶相的影响^[17]。三种涂层中氧化物第二相含量相差不大, 氧化物含量对腐蚀行为差异的影响并不明显, 但不同的第二相会引起腐蚀行为的差异^[17]。 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$)

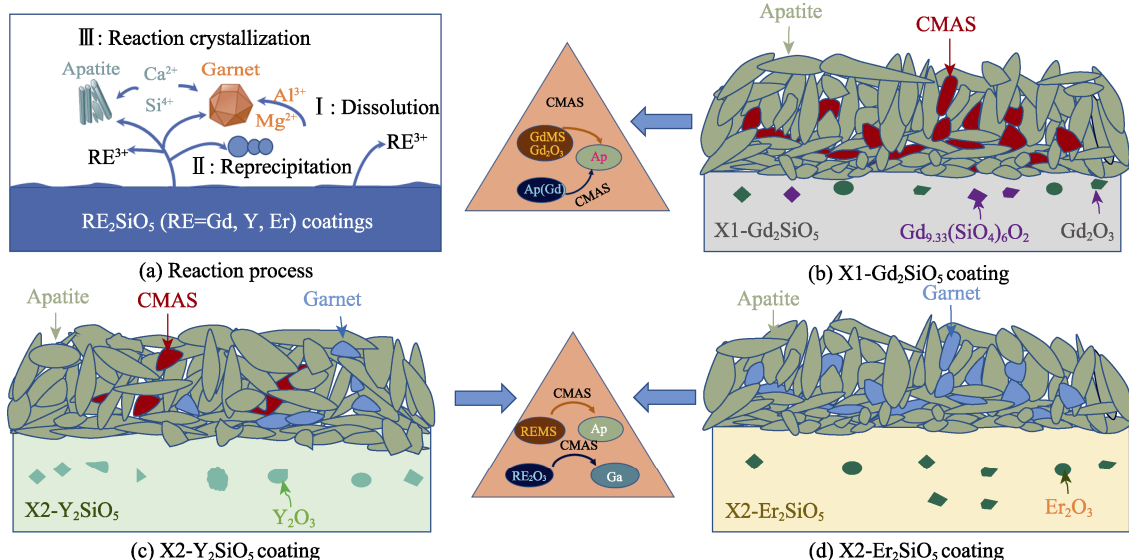


图 6 不同涂层在 1400 °C 下 CMAS 熔盐腐蚀的示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of different coatings under CMAS molten salt corrosion at 1400 °C (a) Reaction process; (b) $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$; (c) $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$; (d) $\text{X2-Er}_2\text{SiO}_5$

涂层除了生成 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 磷灰石相,还反应析出了 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石相。 RE_2O_3 相消耗 CMAS 中的 Al_2O_3 生成石榴石相, Al_2O_3 的消耗导致 CaO 和 SiO_2 的相对含量升高,有利于迅速形成致密磷灰石反应层,从而缓解 CMAS 的渗透。一方面,经相同时间的腐蚀,且消耗相同含量的 Ca 和 Al ,相比于 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的析出,生成 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相 ($\text{Al}/\text{RE}=5/3$)消耗的涂层量更少,即消耗相同量摩尔的涂层,生成石榴石相的反应可以消耗更多的 CMAS 熔体。另一方面,由于 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 涂层不会消耗 CMAS 中 Al_2O_3 ,使 Al_2O_3 在涂层内部不断渗透。此外,与 RE_2SiO_5 相相比(反应式(1)和反应式(6)),相同量的 $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相可消耗更多的 CMAS,并形成更多的 $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (反应式(3)),该反应可能会增大腐蚀层厚度。所以, $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 涂层的腐蚀层厚度远大于 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层。前期工作^[17]采用 Al 含量较低的 $\text{Ca}_{33}\text{Mg}_{10}\text{Al}_{13}\text{Si}_{44}$ (Ca/Si 比均为 0.74)对 Y_2SiO_5 和 Er_2SiO_5 涂层进行 1400 °C 的高温腐蚀,发现 $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层在腐蚀过程中只生成了磷灰石相,且在该种 CMAS 腐蚀下的腐蚀层厚度远大于 Er_2SiO_5 涂层。本研究工作中,经 Al_2O_3 含量较高的 CMAS 腐蚀后, $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层与 CMAS 反应生成了石榴石相,且耐蚀性能与 $\text{X2-Er}_2\text{SiO}_5$ 涂层较为接近,推测这是由于该 CMAS 中的 Al_2O_3 含量较高,可与 $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层中的 Y_2O_3 充分反应并且生成石榴石相。 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层在消耗更多 Al_2O_3 的同时,提高了 CMAS 中 CaO 和 SiO_2 的相对含量,使涂层与 CMAS 迅速反应形成致密的磷灰石反应层,导致 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层表面 CMAS 消耗较多且不易渗透。通过本研究发现, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}$)涂层不仅在常规 CMAS 腐蚀环境中具有出色的耐蚀能力,在 Al_2O_3 含量较高的 CMAS 环境中也表现出优异的耐蚀性能。

3 结论

采用大气等离子喷涂技术制备了 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$)涂层,研究了三种涂层在 1400 °C 空气环境中的富 Al_2O_3 的 CMAS 熔盐腐蚀行为与机制。研究发现, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$)涂层耐高温 CMAS 腐蚀性能优于 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 涂层。腐蚀过程中,涂层均溶解于 CMAS 熔体并析出磷灰石相 $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层还析出了石榴石相 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 涂层由于 Gd^{3+} 半径较大以及晶体结构不稳定更易与 CMAS 发生反应;

$\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层生成石榴石相的反应,促进了致密反应层的生成,减缓了 CMAS 的渗透。涂层中存在适量的 RE_2O_3 第二相可以消耗 Al_2O_3 从而改善涂层的耐蚀性能。在富铝 CMAS 环境中, $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}$)呈现优异的耐蚀性能,且两种涂层耐蚀性能差异不大。

补充材料:

与本文相关的补充材料可以登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220532> 查阅。

参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, **15**(8): 804.
- [2] RAJ R. Fundamental research in structural ceramics for service near 2000 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**(9): 2147.
- [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.
- [4] LIU P P, ZHONG X, ZHANG L, et al. Molten salt corrosion behaviors and mechanisms of ytterbium silicate environmental barrier coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(12): 1267.
- [5] OPILA E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(8): 1238.
- [6] ZHANG X F, SONG J B, DENG Z Q, et al. Interface evolution of Si/Mullite/Yb₂SiO₅ PS-PVD environmental barrier coatings under high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(4): 1478.
- [7] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (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.
- [8] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Preparation of Si/Mullite/Yb₂SiO₅ environment barrier coating (EBC) by plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD). *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(3): 325.
- [9] SUMMERS W D, POERSCHKE D L, TAYLOR A A, et al. Reactions of molten silicate deposits with yttrium monosilicate. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **103**(4): 2919.
- [10] STOLZENBURG F, KENESEI P, ALMER J, et al. The influence of calcium-magnesium-aluminosilicate deposits on internal stresses in Yb₂Si₂O₇ multilayer environmental barrier coatings. *Acta Materialia*, 2016, **105**: 189.
- [11] 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.
- [12] LI G, QIN L, CAO X Q, et al. Water vapor corrosion resistance and failure mechanism of SiC/SiC composites completely coated with plasma sprayed tri-layer EBCs. *Ceramics International*, 2022, **48**(5): 7082.
- [13] LEE K N. Yb₂Si₂O₇ Environmental barrier coatings with reduced bond coat oxidation rates via chemical modifications for long life. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(3): 1507.

- [14] WANG J G, TIAN S J, LI G B, *et al.* Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of R_2SiO_5 (R=rare earth elements). *Materials of Research Bulletin*, 2001, **36**: 1855.
- [15] WOLF M, MACK D E, GUILLO O, *et al.* Resistance of pure and mixed rare earth silicates against calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS): a comparative study. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(12)**: 7056.
- [16] JIANG F R, CHENG L F, WANG Y G. Hot corrosion of RE_2SiO_5 with different cation substitution under calcium-magnesium-aluminosilicate attack. *Ceramics International*, 2017, **43(12)**: 9019.
- [17] ZHONG X, WANG Y W, LIU P P, *et al.* Effects of microstructure on corrosion behaviors for RE_2SiO_5 (RE=Gd, Y, Er) environmental barrier coatings against calcium-magnesium-alumino-silicate melts. *Corrosion Science*, 2022, **199**: 110174.
- [18] TIAN Z L, REN X M, LEI Y M, *et al.* Corrosion of $RE_2Si_2O_7$ (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(14)**: 4245.
- [19] LIU P P, ZHONG X, NIU Y R, *et al.* Reaction behaviors and mechanisms of tri-layer $Yb_2SiO_5/Yb_2Si_2O_7/Si$ environmental barrier coatings with molten calcium-magnesium-alumino-silicate. *Corrosion Science*, 2022, **197**: 110069.
- [20] STOKES J L, HARDER B J, WIESNER V L, *et al.* Effects of crystal structure and cation size on molten silicate reactivity with environmental barrier coating materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **103(1)**: 622.
- [21] SUMMERS W D, POERSCHKE D L, PARK D, *et al.* Roles of composition and temperature in silicate deposit-induced recession of yttrium disilicate. *Acta Materialia*, 2018, **160**: 34.
- [22] LEVI C G, JOHN W H, MARIE V S, *et al.* Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin*, 2012, **37**: 932.
- [23] BONDAR I A, Rare-earth silicates. *Ceramics International*, 1982, **8**: 83.
- [24] FELSCHE J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. *Materials Science and Chemistry*, 1973, **13**: 99.
- [25] ZHONG X, NIU Y R, LI H, *et al.* Microstructure evolution and thermomechanical properties of plasma-sprayed Yb_2SiO_5 coating during thermal aging. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(5)**: 1896.
- [26] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions. *Annual Review of Materials Research*, 2017, **47**: 297.
- [27] LI Y R, WANG J M, WANG J Y. Theoretical investigation of phonon contributions to thermal expansion coefficients for rare earth monosilicates RE_2SiO_5 (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu). *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(7)**: 2658.

补充材料:

富铝 CMAS 对稀土硅酸盐环境障涂层的 腐蚀行为与机制研究

范 栋^{1,2}, 钟 鑫¹, 王亚文¹, 张振忠², 牛亚然¹,
李其连³, 张 乐³, 郑学斌¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211816; 3. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

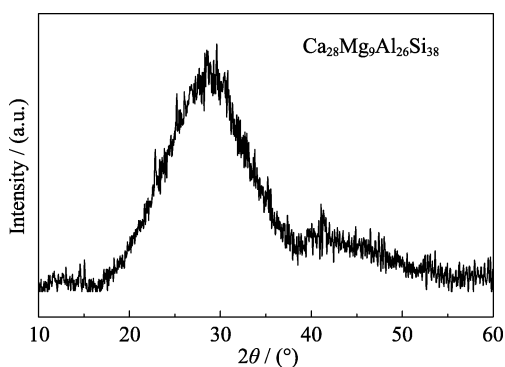


图 S1 CMAS 粉体的 XRD 图谱
Fig. S1 XRD pattern of CMAS powders

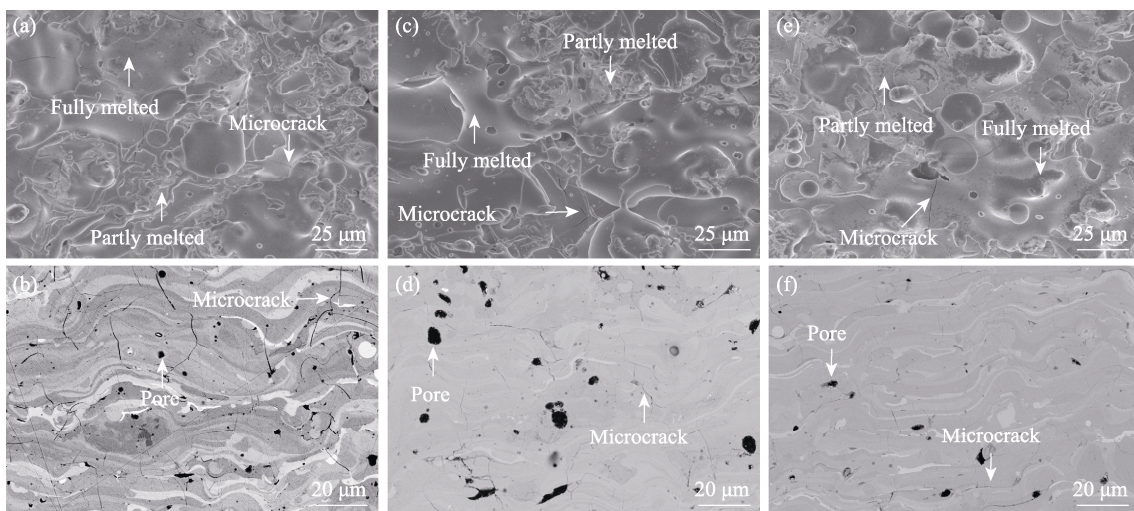


图 S2 喷涂态涂层的表面和截面微观结构
Fig. S2 Surface and cross-sectional microstructures of as-sprayed coatings
(a-b) X1-Gd₂SiO₅; (c-d) X2-Y₂SiO₅; (e-f) X2-Er₂SiO₅