

引用格式: 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[J]. 中国材料进展, 2025, 44(2): 134-145.
ZHONG X, NIU Y R, ZHENG X B, *et al.* Research Progress on Water Vapor Corrosion of Rare-Earth Silicates Environmental Barrier Coatings[J].
Materials China, 2025, 44(2): 134-145.

特约专栏

稀土硅酸盐环境障涂层耐水氧腐蚀研究进展

钟鑫, 牛亚然, 郑学斌, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 陶瓷基复合材料(ceramic matrix composites, CMCs)具有密度低、耐高温、抗氧化、力学性能优异等特点, 可部分取代传统高温合金应用于新一代航空发动机的热端部件。但 CMCs 在服役过程中面临严苛的水氧腐蚀, 这严重影响其性能稳定性。环境障涂层(environmental barrier coatings, EBCs)是应用于航空发动机热端部件的重要材料, 可将腐蚀性介质与 CMCs 隔离开来, 从而对基体进行有效保护。简要介绍了 EBCs 应用背景、选材要求、发展历程和制备工艺, 重点叙述了稀土硅酸盐 EBCs 水氧腐蚀行为和机理的研究进展, 并阐述了其服役过程中的失效原因。针对目前 EBCs 研究存在的问题提出了改进建议。期望本综述对高性能 EBCs 的开发提供一些参考。

关键词: 环境障涂层; 稀土硅酸盐; 耐水氧腐蚀; 腐蚀机理

中图分类号: TG174.4; V263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)02-0134-12

Research Progress on Water Vapor Corrosion of Rare-Earth Silicates Environmental Barrier Coatings

ZHONG Xin, NIU Yaran, ZHENG Xuebin, DING Chuanxian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Ceramic matrix composites (CMCs) have the characteristics of low density, high temperature resistance, oxidation resistance and excellent mechanical performance, which can partially replace superalloys and be used as hot-end components for aircraft engines. However, CMCs are confronted with corrosion from media such as water vapor during long-term service, which seriously affects their performance and stability. Environmental barrier coatings (EBCs) are important materials used in the hot-end components of aircraft engines, which can isolate corrosive media from CMCs and protect the substrate. The application background, materials selection requirements, development history, and preparation process of EBCs were briefly introduced, and the research progress of the water vapor corrosion behaviors and mechanisms of rare-earth silicates EBCs were focused on. The failure reasons of rare-earth silicates EBCs during service were also elaborated. In response to the current problems of EBCs, improvement advices have been proposed, which have reference significance for the development of high-performance EBCs.

Key words: environmental barrier coatings; rare-earth silicates; water vapor corrosion resistance; corrosion mechanism

1 前言

航空发动机发展水平直接体现国家的工业、科技和

国防实力。目前, 航空工业对航空发动机推重比、热机效率和服役寿命等要求极高^[1, 2]。提高发动机涡轮前进气口的温度是满足高推重比的基础。服役温度的提高对材料性能提出了更苛刻的要求, 即使在冷却系统和热障涂层(thermal barrier coatings, TBCs)的技术保障下, 传统的高温合金材料使用温度也已接近极限, 难以满足目前发动机的发展需求^[3-5]。图1展示了涡轮发动机的发展情况和未来目标^[6]。开发耐高温、轻量化的高温结构材料是发展新一代高推重比航空发动机的关键技术之一。陶

收稿日期: 2024-09-03 修回日期: 2025-01-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52202075)

第一作者: 钟鑫, 男, 1991年生, 副研究员

通讯作者: 牛亚然, 女, 1978年生, 研究员, 博士生导师,

Email: yniu@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202409003

陶瓷复合材料 (ceramic matrix composites, CMCs), 特别是碳化硅纤维增强碳化硅 (SiC_f/SiC), 可部分取代高温合金应用于高推重比航空发动机热端部件^[7-9]。与传统的高温合金相比, SiC_f/SiC 具有更低的密度 (仅为 2~3 g/cm³, 约为合金的 1/4~1/3)、更好的耐温能力 (>1300 °C) 和更高的高温断裂强度^[10, 11]。研究表明, 将 SiC_f/SiC 用于发动机热端部件, 一般可将发动机工作温度提高近 300 °C、减重 >50%、推力提高 >30%, 有效提高发动机工作效

率^[12]。早在 20 世纪 90 年代, 欧美一些国家已逐渐进入 SiC_f/SiC 的应用研究阶段。法国 SNECMA 公司生产的 SiC_f/SiC 复合材料密封片和调节片等已经获得应用, 其减重达到 50%, 疲劳寿命亦优于高温合金^[12]。美国 GE 公司 2015 年开始在 GENx 发动机中考核 SiC_f/SiC 热端部件, 并计划制备 SiC_f/SiC 燃烧室衬里以及涡轮叶片组件, 目前相关部件已成功应用于 GE9x 发动机^[1]。

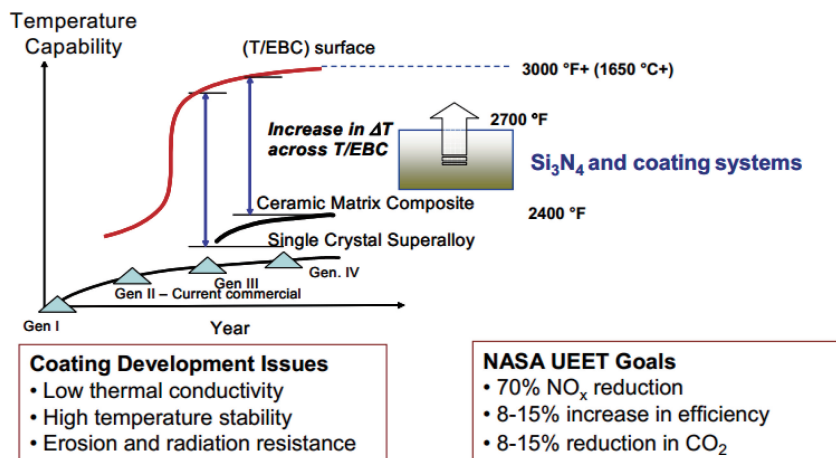


图 1 航空发动机热端部件材料的发展历程及预期目标^[6]

Fig. 1 Progress and goals for hot section component materials in aircraft engine^[6]

在高温干燥环境中, SiC_f/SiC 复合材料与氧气发生反应生成 SiO₂ 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 SiO₂ 保护层反应生成挥发性的 Si(OH)₄ (图 2)。如此反复, SiC_f/SiC 复合材料性能急剧退化, 最终导致构件失效^[13-15]。此外, 飞机经过火山、沙漠等地区可能吸入灰尘、沙砾和火山灰等低熔点 (约 1200 °C) 杂质。在 1200 °C 或更高的发动机工作温度下, 这些杂质熔融形成包含 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 的玻璃相熔体。CMAS 熔体与热端部件材料发生化学反应, 易导致其力

学性能恶化^[16, 17]。因此, 改善高温服役环境中的稳定性和耐蚀性是实现陶瓷基复合材料广泛应用的关键。环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 可将陶瓷基复合材料与服役环境中的腐蚀介质隔离开来, 实现保护基体材料的目的^[17-19]。因此, EBCs 的研究与发展对实现陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件的应用具有重要意义。

2 环境障涂层选材要求

EBCs 工作环境恶劣, 需要承受极高的温度和热冲击, 同时面临各种杂质流体的不断冲刷侵蚀。因此, 涂层材料需要具有良好的综合性能, 一般而言, EBCs 所选用的材料需满足以下要求^[19-23]: ① 具有与基体匹配的热膨胀系数。如果涂层材料的热膨胀系数与基体存在较大差异, 服役过程中则会产生大的热应力, 使涂层开裂失效。② 具有良好的化学相容性。基体与粘结层之间、涂层内部各层之间以及与热致生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO, 一般为 SiO₂) 之间不产生不良化学反应。③ 具有良好的化学稳定性, 在发动机环境下自身蒸气压低。涂层需要在高温水蒸气环境中不挥发或挥发性极低, 并且能抵御水蒸气和熔盐的侵蚀。④ 具有良好的相稳定性, 在使用温度范围内不存在相变。⑤ 其他因素。例

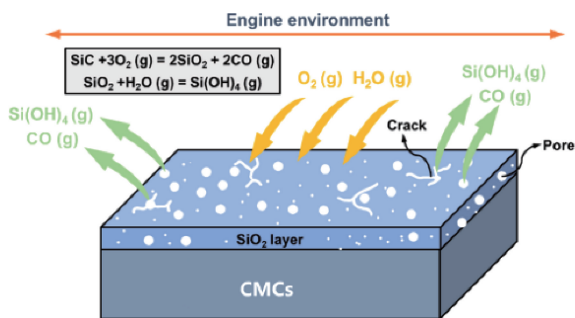


图 2 高温水氧环境中陶瓷基复合材料腐蚀过程示意图

Fig. 2 Corrosion diagram of CMCs under high temperature steam environment

如, 涂层材料应具有较低的热导率以确保良好的隔热性能; 具有较低的密度以降低系统的结构质量; 具有较高的熔点以保证它在高温环境的稳定使用等。EBCs 材料需要具备的性能特点总结于图 3。

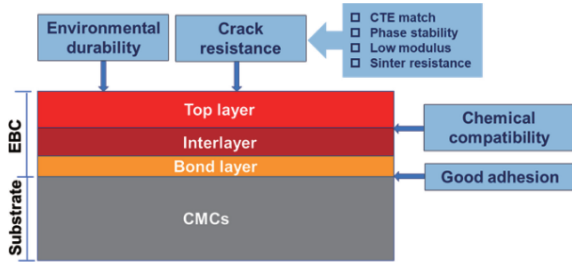


图 3 环境障涂层选材要求

Fig. 3 Materials selection requirements of environmental barrier coatings (EBCs)

3 环境障涂层发展历程

早期, 研究者设计了以莫来石 (Mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 为内层、以氧化钇稳定的氧化锆 (yttria-stabilized zirconia, YSZ) 为外层的 Mullite/YSZ EBCs 体系, 但该体

系在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环条件下易发生开裂, 无法满足实际应用要求。为克服该涂层体系的问题, 研究者采用低热膨胀系数和低弹性模量的 BSAS ($1-x\text{BaO}-x\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$) 材料取代 YSZ 作为外层, 由 BSAS+Mullite 改良 Mullite, 形成第二代体系: Si/Mullite+BSAS/BSAS。该体系虽然有效克服了 Mullite/YSZ 体系易开裂的问题, 但能够长时稳定服役的最高温度不超过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 显然不能充分发挥 CMCs 的潜能, 难以满足高推重比航空发动机的设计要求。

相比于 BSAS, 稀土硅酸盐材料具有更好的耐高温水氧腐蚀性能^[18], 如图 4 所示。此外, 稀土硅酸盐 (RE_2SiO_5 和 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 具有良好的相稳定性, 热膨胀系数与 CMCs 匹配。目前为止, 对先进的 EBCs 的研究仍然以稀土硅酸盐体系为基础。然而稀土硅酸盐材料种类繁多、结构复杂, 并不是所有的稀土硅酸盐都可以作为 EBCs 材料。对不同晶体结构及稀土元素的稀土硅酸盐材料高温水氧腐蚀性能的研究将有助于先进 EBCs 体系的选择与设计。表 1 总结了不同 EBCs 体系的特点与局限性^[18, 19, 24-36]。

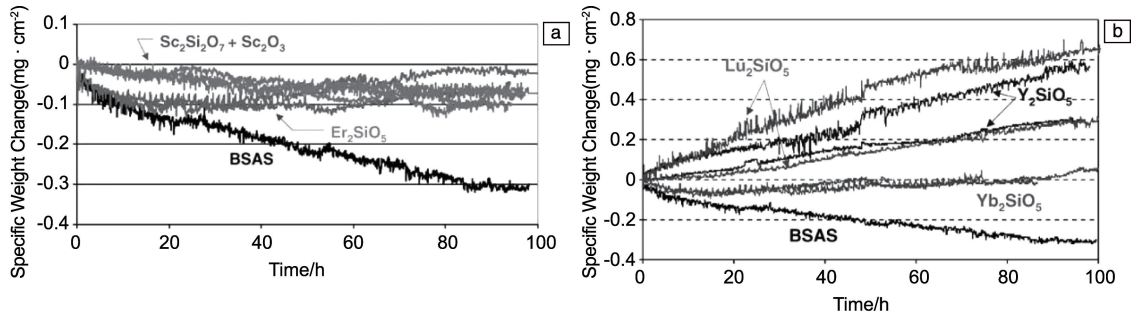


图 4 高温水氧环境 ($1500\text{ }^\circ\text{C}$, $50\% \text{H}_2\text{O}/50\% \text{O}_2$, 4.4 cm/s , 0.1 MPa) BSAS 与稀土硅酸盐材料的失重曲线^[18]

Fig. 4 Weight loss curves of BSAS and rare earth silicate materials in high temperature water vapor environment ($1500\text{ }^\circ\text{C}$, $50\% \text{H}_2\text{O}/50\% \text{O}_2$, 4.4 cm/s , 0.1 MPa)^[18]

表 1 不同环境障涂层体系的特点与局限性

Table 1 Characteristics and limitations of environmental barrier coating systems

EBCs	Characteristics	Limitations	References
Mullite/YSZ	<ol style="list-style-type: none"> Mullite has low density, low thermal conductivity, good chemical compatibility and matching CTE with CMCs YSZ layer can reduce the volatilization of mullite in water vapor environments 	<ol style="list-style-type: none"> Amorphous phase is easily formed in mullite coating during spraying, and crystallization process is prone to introducing cracks Water vapor corrosion resistance of mullite is insufficient YSZ has a high CTE and is prone to cracking during thermal cycling 	[19, 24-30]
Si/Mullite+BSAS/BSAS	<ol style="list-style-type: none"> BSAS has low CTE and elastic modulus, and exhibits good stability in water vapor at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ Si layer can improve the bonding performance between intermediate layer and substrate, and can also consume oxidizing media to protect the substrate 	<ol style="list-style-type: none"> Hexagonal phase of BSAS transforms into monoclinic phase above $1200\text{ }^\circ\text{C}$, causing mismatch in CTE The maximum temperature for long-term safe service cannot exceed $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 	[18, 19, 31, 32]

续表

EBCs	Characteristics	Limitations	References
Si/Mullite/ Rare-earth silicates	1. Rare-earth silicates have low CTE, good high-temperature phase stability and corrosion resistance 2. Rare-earth silicates can serve in the environments above 1300 °C	1. Rare-earth silicates have various types and complex phases, and some materials have poor chemical compatibility with mullite 2. During thermal cycling, penetrating cracks are generated in the rare-earth silicate layer; Si bond layer oxidizes and cracks, leading to failure of EBCs	[18, 33–36]

4 环境障涂层制备技术

采用不同技术制备的涂层在微观结构与性能方面存在较大差异, 比如涂层材料的气孔率、缺陷种类、高温耐腐蚀性能和抗氧化性能等。EBCs 的主要制备技术包括

以下几类: 等离子喷涂 (plasma spray, PS) 技术、等离子喷涂-物理气相沉积 (plasma spray-physical vapor deposition, PS-PVD) 技术、料浆法 (slurry) 和溶胶-凝胶法 (sol-gel) 等。表 2 总结了几种常见的制备工艺的特点, 并列出了采用不同工艺制备的涂层体系^[37–57]。

表 2 环境障涂层各种制备工艺的特点及制备的材料体系

Table 2 Preparation technology characteristics and prepared material systems of environmental barrier coatings

Preparation technology	Characteristics	Material systems	References
Plasma spray	Wide range of sprayable materials, high deposition efficiency, controllable thickness, dense microstructure, high bonding strength Coating has defects such as microcracks and pores	Si/Yb ₂ SiO ₅ Si/Mullite/Yb ₂ SiO ₅ Si/Mullite/Lu ₂ SiO ₅ Si/Mullite/Yb ₂ Si ₂ O ₇ Si/Yb ₂ SiO ₅ /LaMgAl ₁₁ O ₁₉ Si/Yb ₂ SiO ₅ /Hf _{0.84} Y _{0.16} O _{1.92} Si/Yb ₂ Si ₂ O ₇ /Yb ₂ SiO ₅ Si/Lu ₂ Si ₂ O ₇ /Lu ₂ SiO ₅	[37–50]
Plasma spray-physical vapor deposition	Coatings have different microstructures, such as layered, columnar, and mixed columnar, enabling non line of sight spraying in shaded areas High cost, structure and composition of different coatings are difficult to control	Si/Mullite/Yb ₂ SiO ₅	[51–54]
Slurry	Simple fabrication equipment, low cost, able to prepare complex shaped components Poor bonding, multiple impregnations and sintering, causing damage to the fibers of the substrate	GdSiO ₄ +Mullite Y ₂ SiO ₅ +Y ₂ Si ₂ O ₇	[55, 56]
Sol-gel	Low reaction temperature, suitable for preparing coatings on complex component surfaces Wet gel is easy to crack during drying	Mullite layer of Si/Mullite/Yb ₂ Si ₂ O ₇	[57]

一些其他的 EBCs 制备工艺也在不断研发中, 包括水热电泳沉积法^[58]、溅射浸渍法^[59]等。目前报道最多的 EBCs 制备方法是 PS 技术。国内外研究团队广泛开展了采用 PS 技术制备 EBCs 的工作。Richards 等^[40]采用大气等离子喷涂 (atmospheric plasma spray, APS) 技术制备了 Si/Mullite/Yb₂SiO₅ 环境障涂层体系, 并研究了不同涂层的显微结构特征。研究发现, Yb₂SiO₅ 面层中存在非晶相和因分解产生的 Yb₂O₃ 相; 经 1300 °C 退火处理后, 涂层中非晶相消失, 同时出现裂纹。Li 等^[41]采用 APS 制备了

Si/Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ 涂层体系, 该体系在 1300 °C 水氧腐蚀条件下展现了良好的耐蚀性能。Guo 等^[42]采用 APS 制备的 Si/Yb₂SiO₅/Hf_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92} 涂层在 1300 °C 空气环境具有良好的稳定性。作者团队^[43–46]采用 APS 制备了系列稀土硅酸盐 EBCs, 并系统研究了不同涂层在高温下的显微结构演化过程及其对热力学性能的影响。研究发现, 高温热处理使涂层微结构出现明显变化, 主要包括晶粒长大和缺陷愈合现象; 涂层的硬度、弹性模量和热导率均随热处理温度的升高而增大。相关研究结果为

涂层体系设计提供了依据。Bakan 等^[60]分别采用 APS、超音速火焰喷涂 (high-velocity oxygen fuel spray, HVOF)、悬浮等离子喷涂 (suspension plasma spray, SPS) 和低压 (真空) 等离子喷涂 (low-pressure plasma spray, LPPS) 等方法制备了 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层, 发现 LPPS 技术制备的涂层结晶良好、结构致密且没有贯穿裂纹。作者团队亦比较研究了传统 APS 和 LPPS 技术制备的稀土硅酸盐 (Yb_2SiO_5 、 Y_2SiO_5 、 Er_2SiO_5 、 Lu_2SiO_5 、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等) 涂层的结构和性能, 发现 LPPS 技术可实现低气孔率 (<4%)、高结合强度 (>20 MPa)、低非晶相含量 (<10%) 的稀土硅酸盐涂层的制备, 所制备的稀土硅酸盐 EBCs 显示了良好的高温稳定性能^[47-50]。这是因为 LPPS 能够实现低压喷涂环境, 产生低热流密度的焰流并提高粒子飞行速度, 有效降低材料的分解, 改善了涂层致密性和结晶度。

5 水氧腐蚀行为与机理研究进展

航空发动机燃料燃烧产生的水蒸气是服役工况下的

主要腐蚀介质, 水氧腐蚀是影响 EBCs 服役寿命的关键因素之一。因此, 用作 EBCs 的稀土硅酸盐材料必须具有优异的耐高温水氧腐蚀性能。为了明确稀土硅酸盐材料的高温水氧腐蚀行为与机理, 为 EBCs 的选材与设计提供理论支撑, 研究者开展了广泛探索。

5.1 稀土硅酸盐材料耐水氧腐蚀研究

稀土单硅酸盐 (RE_2SiO_5) 具有 X1、X2 型两种晶体结构 (图 5), 稀土焦硅酸盐 ($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 则具有 7 种晶型结构, 分别为 A、B (α)、C (β)、D (γ)、E (δ)、F、G (图 6)^[33, 61, 62], 不同的稀土硅酸盐材料耐水氧腐蚀性能存在明显差异。

国内外研究者已开展了不同稀土硅酸盐块体材料的耐水氧腐蚀性能研究。Klemm^[63]报道了多种材料在 1450 °C 的水蒸气环境中的表面腐蚀速率, 如图 7 所示。可以看出, 在稀土硅酸盐材料中, Yb_2SiO_5 、 Y_2SiO_5 和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料具有较低的衰退率, 并且 RE_2SiO_5 的衰退速率显著低于 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。

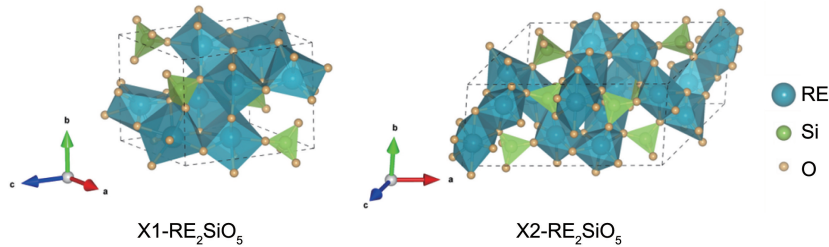


图 5 RE_2SiO_5 的晶体结构

Fig. 5 Crystal structure of RE_2SiO_5

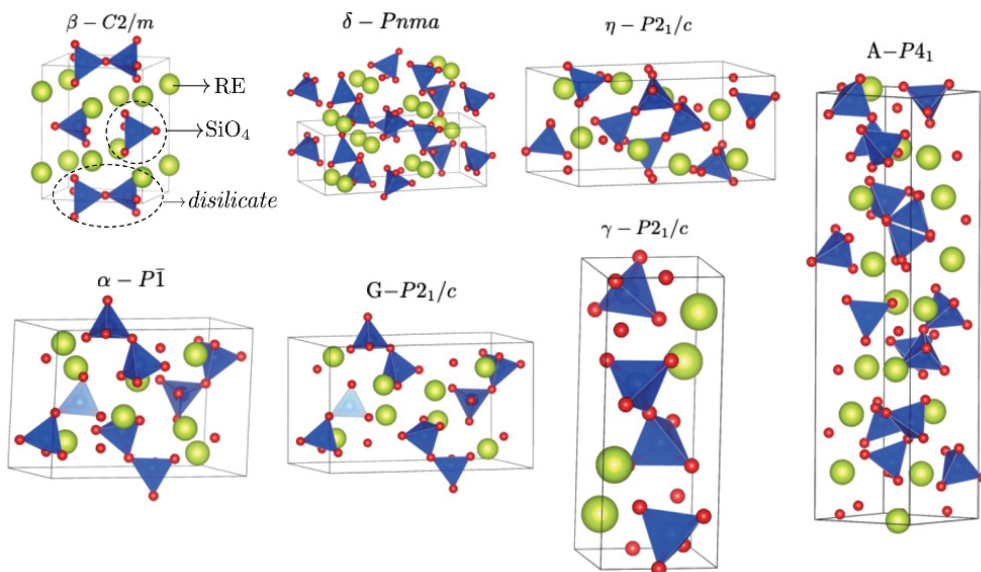


图 6 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构^[62]

Fig. 6 Crystal structures of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[62]

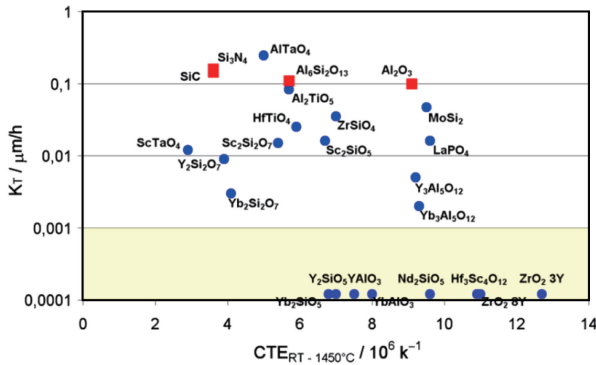


图 7 部分陶瓷材料在 1450 °C 水蒸气环境中的衰退速率^[63]
 Fig. 7 Recession rates of some ceramic materials under water vapor at 1450 °C^[63]

表 3 目前研究提及的不同方法制备的块体稀土硅酸盐材料及高温水氧腐蚀条件

Table 3 Rare-earth silicate bulk materials prepared by different methods and high-temperature water vapor corrosion conditions in current reaserch

Materials	Preparation methods	Corrosion conditions	References
RE ₂ SiO ₅ (RE = Y, Er, Sc, Yb, Lu)	Hot pressing sintering	1500 °C, 50% H ₂ O-50% O ₂ , 4.4 cm/s, 0.1 MPa, 100 h	[18]
RE ₂ SiO ₅ (RE = Y, Gd, Er, Yb, Lu)	Solid-state sintering	1350 °C, 90% H ₂ O-10% O ₂ , 40 mL/min, 0.1 MPa, 166 h	[64]
RE ₂ Si ₂ O ₇ (RE = Sc, Nd, Er, Yb, Lu)	Spark plasma sintering	1400 °C, 125 h, highest airflow: 235 m/s	[65]
RE ₂ Si ₂ O ₇ (RE = Yb, Lu)	Hot pressing sintering	1300/1400/1500 °C, 30% H ₂ O-70% air, 175 mL/min, 100 h; 50 m/s, 100~500 h	[66-68]
(Y, Yb, Lu) ₂ Si ₂ O ₇	Solid-state sintering	1500 °C, 30% H ₂ O-70% air, 290 L/h, 310 h	[69]
Scandium silicate with different n _{Sc₂O₃} /n _{SiO₂} ratios (1:2, 3:4, 2:2, 5:4, 1:3)	Powders prepared by sol-gel	1400 °C, 50% H ₂ O-50% air, 0.1 MPa, 8.5×10 ⁻⁴ m/s, 300 h	[70]
Lutetium silicate with different n _{Lu₂O₃} /n _{SiO₂} ratios(1:1, 1:2, 1:2.26)	Powders prepared by sol-gel	1400 °C, 50% H ₂ O-50% O ₂ , 100 h	[71]
RE ₂ SiO ₅ (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)	Hot pressing sintering	1400 °C, 9.2% H ₂ O-90.8% air, 5 h	[72]

Ridley 等^[65]对不同稀土焦硅酸盐块体材料进行 1400 °C 高速水蒸气(235 m/s)腐蚀。研究发现，稀土焦硅酸盐表面分解产生了稀土氧化物腐蚀层以及大量的腐蚀孔洞；稀土离子半径会对稀土焦硅酸盐耐水氧腐蚀性能产生影响，其中 RE₂Si₂O₇(RE = Yb, Lu)具有比 Sc₂Si₂O₇ 更好的耐水氧腐蚀性能。

Ueno 等探究了 Lu₂Si₂O₇ 和 Yb₂Si₂O₇ 等在静态^[66]和高速^[67, 68]水氧环境中的腐蚀行为与机理。Lu₂Si₂O₇ 在 1300 °C 静态水氧环境中，水氧腐蚀反应产物以 Lu₂SiO₅ 相和晶界处 SiO₂ 为主，并生成 Lu₂O₃ 相；RE₂Si₂O₇ 在高速水氧环境中，1300 °C 时分解生成 RE₂SiO₅；1500 °C 时 RE₂SiO₅ 与水蒸气反应生成了 RE₂Si₂O₇ 和气态的 RE(OH)₃，样品表面出现多孔结构。

表 3 总结了目前报道的块体稀土硅酸盐材料的高温水氧腐蚀实验条件^[18, 64-72]。Nasiri 等^[64]的研究表明，4 种 X2 型稀土单硅酸盐块体 X2-RE₂SiO₅ (RE = Y, Er, Yb 和 Lu) 普遍具有比 X1-Gd₂SiO₅ 更好的耐腐蚀性能。在反应后，Gd₂SiO₅ 完全转化为 Gd_{4.67}Si₃O₁₃，在水蒸气中稳定性较差；而 X2-RE₂SiO₅ 则主要发生：2RE₂SiO₅(s) + 3H₂O(g) = RE₂Si₂O₇(s) + 2RE(OH)₃(g) 的转变，在水蒸气中暴露 50 h 后重量几乎没有增加。但该工作所选用的样品含少量 RE₂Si₂O₇ 相，因此，水氧腐蚀机制仍有待进一步研究。此外，腐蚀产物中还有 RE₃Al₅O₁₃ 相，说明存在 Al₂O₃ 杂质的影响，故不能明确 X2-RE₂SiO₅ 的耐蚀性差异。

Maier 等^[69]研究了 Lu₂Si₂O₇、Yb₂Si₂O₇ 和 Y₂Si₂O₇ 等几种稀土硅酸盐的水氧腐蚀行为。研究发现，氧化铝管设备腐蚀产生 Al(OH)₃，导致氧化铝转移到测试样品上，稀土硅酸盐材料表面形成稀土石榴石相，这也导致材料的失重行为无法得到真实反映。

Hong 等^[70]采用溶胶-凝胶法制备不同比例 (n_{Sc₂O₃} : n_{SiO₂} = 1:2, 3:4, 2:2, 5:4, 1:3) 的钪硅酸盐，对它们在 1400 °C、50% H₂O-50% O₂ 环境中的腐蚀行为进行研究，发现 Sc₂Si₂O₇ 的稳定性最好。他们团队^[71]还利用溶胶-凝胶法制备 3 种比例 (n_{Lu₂O₃} : n_{SiO₂} = 1:1, 1:2, 1:2.26) 镧硅酸盐，研究其在 1400 °C、50% H₂O-50% O₂ 中的耐腐蚀性能。结果表明，在水蒸气作用下，Lu₂SiO₅ 相与 Al₂O₃ (坩埚材料) 反应生成新相 Lu₃Al₅O₁₂，而 Lu₂Si₂O₇ 相未受到水

蒸气的作用而发生任何反应,表现出优异的化学稳定性。

Tian 等^[72]研究了 RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 或 Y) 在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 水氧环境的腐蚀行为与疏水性的关系。研究表明, RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ 或 Lu) 材料具有疏水性,呈现较好的耐水氧腐蚀性能。

此外,还有一些研究者采用第一性原理计算方法研究了不同稀土硅酸盐材料的耐蚀性能差异。Wang 等^[73]基于第一性原理计算研究提出稀土硅酸盐布居数越大,化学键强越强,耐水氧腐蚀能力越强。结果表明,耐水氧腐蚀性能有以下从大到小顺序: $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 > \text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。Han 等^[74]采用第一性原理计算,基于 Si-O 键的键合强度研究了 RE_2SiO_5 ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Y}$ 或 Sc) 的耐水氧腐蚀性能,结果表明 Lu_2SiO_5 耐蚀性较差,其他 RE_2SiO_5 耐蚀性能相近。但这一结果与实验研究结果有所不同,目前实验结果大多显示,稀土离子半径越小的硅酸盐材料,耐蚀性能越好。

稀土硅酸盐块体材料的耐腐蚀性能研究得到了研究者的广泛关注,相关研究结果为 EBCs 的选材与设计提供了基础。但目前研究存在以下问题:① 烧结制备的块体材料与涂层材料结构、性能存在明显差异;② 不同

研究者报道的结果并不一致;③ 受 Al_2O_3 等杂质的影响,不同稀土硅酸盐材料的耐蚀性差异及原因尚不明确。因此,以涂层材料为对象研究其耐蚀性能,对设计性能优异的 EBCs 具有重要意义。

作者团队^[75,76]研究了 APS 制备的 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 和 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}$ 或 Yb) 涂层的水氧腐蚀行为与机理。研究发现,涂层表面的稀土氧化物、硅酸盐相与水蒸气反应生成气态的 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 形成 RE_2SiO_5 腐蚀层(图 8)。 $\text{X1-Gd}_2\text{SiO}_5$ 涂层耐水氧腐蚀性能不及 $\text{X2-RE}_2\text{SiO}_5$ 涂层;随着稀土元素离子半径减小,涂层的耐蚀性变好,其中 Yb_2SiO_5 涂层具有最好的耐蚀性能。在 APS 沉积过程中所形成的第二相也会对稀土硅酸盐涂层的水氧腐蚀行为造成影响。对此,作者团队采用 APS 技术制备了富 Yb_2O_3 和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 第二相的硅酸镱涂层,探究了物相组成对硅酸镱涂层耐水氧腐蚀性能的影响^[75,77]。研究发现,涂层表面均形成 Yb_2SiO_5 腐蚀层,说明涂层中的 Yb_2O_3 或 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与水蒸气反应并挥发。与 Yb_2O_3 相比, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与水蒸气的腐蚀反应更剧烈。因此,在制备过程中合理控制涂层中 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 Yb_2O_3 相的含量,有利于改善硅酸镱涂层的耐水氧腐蚀性能。

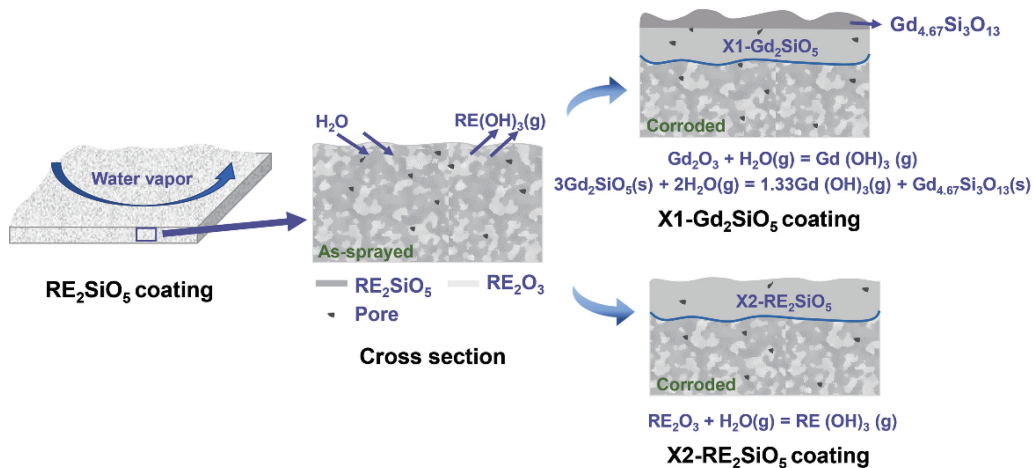


图 8 RE_2SiO_5 涂层高温水蒸气腐蚀机理示意图^[75]

Fig. 8 Schematic illustration of high-temperature water vapor corrosion of RE_2SiO_5 coatings^[75]

近年来,研究人员采用高熵策略在整个稀土元素范围内设计多组元稀土硅酸盐材料,以克服单一稀土硅酸盐综合性能的局限,实现其力学、热学和耐腐蚀性能的平衡,从而满足未来 EBCs 的性能需求^[78-81]。少量文献报道了高熵稀土硅酸盐涂层材料水氧腐蚀方面的研究。

Dong 等^[82]采用溶胶-凝胶法在 C_f/SiC 材料表面制备了 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层,经 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 水氧环境腐蚀 300 h,该涂层仍保持致密,具有良好的相稳定性。Chen 等^[83]采用 APS 技术在 C/C 复合材料表面制备

了 $(\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层,经 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 水氧环境腐蚀 100 h 后,样品重量变化仅为 0.2%,远低于无涂层样品(5.16%)。

作者团队^[84-86]采用真空等离子喷涂技术制备了 $(\text{Lu}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Y}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ 和 $(\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_2\text{SiO}_5$ 涂层,发现所制备的涂层中各稀土元素分布均匀,保持高熵稀土硅酸盐材料的特征,说明在喷涂过程中稀土元素具有良好的稳定性。 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 水氧环境腐蚀 300 h 后,高熵涂层保持完整,腐蚀层厚度($< 15\text{ }\mu\text{m}$)远低于 Y_2SiO_5 涂层($\sim 30\text{ }\mu\text{m}$),说明高熵化提高了涂层的

晶体结构稳定性和疏水性,从而使涂层具有更好的耐腐蚀性能。

目前,高熵稀土硅酸盐在改善 EBCs 耐水氧腐蚀性方面展现出了一定的潜力,但是目前关于高熵涂层水氧腐蚀的文献比较零散,且多集中于块体材料的研究,针对涂层的研究仍处于起步阶段。

5.2 稀土硅酸盐环境障涂层多层体系耐水氧腐蚀研究

针对块体或厚涂层稀土硅酸盐的研究可以发现,该材料具有良好的高温耐蚀性能,是 EBCs 体系理想的面层材料。国内外研究者在 SiC_r/SiC 、 SiC 和 Si_3N_4 等材料表面设计了稀土硅酸盐作为面层的 EBCs 体系,并采用不同的工艺进行制备,开展了高温水氧腐蚀行为和失效机理研究,为 EBCs 的发展奠定了良好基础。

Ueno 等^[59, 66, 67]分别采用溅射和料浆浸渍技术制备了以 Si_3N_4 为基体的高致密度和低致密度 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5/\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 二元复合涂层,探究两种复合涂层在高速蒸气 ($\sim 50 \text{ m/s}$) 环境下的腐蚀行为和机制。结果表明,在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 100 h 后,浸渍技术制备的 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层由于晶间 SiO_2 的挥发而剥落,采用溅射技术制备的高致密度涂层变得多孔。

为提高 EBCs 的耐久性,美国国家宇航局开发了以 Si 为粘结层的 Si/稀土硅酸盐、Si/Mullite/稀土硅酸盐等涂层体系^[18]。Lee 等^[18]以 SiC_r/SiC 和 Si_3N_4 为基体,采用

APS 技术制备了 Y_2SiO_5 、 Er_2SiO_5 、 Lu_2SiO_5 和 Yb_2SiO_5 等不同材料作为面层的 EBCs,研究其在 $1300\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 水蒸气环境的腐蚀行为。发现 Y_2SiO_5 、 Er_2SiO_5 等和 Mullite 的化学相容性不好,在热循环过程中发生化学反应并生成大量玻璃相(图 9a 和 9b),影响涂层的结合力。而 Lu_2SiO_5 和 Yb_2SiO_5 与 Mullite 的化学相容性较好,不会生成中间相,并且环境持久性好,但在循环过程中会产生较多贯穿裂纹(图 9c~9e)。

Richards 等^[87-91]采用 APS 技术在 SiC 表面制备了 Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 和 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层体系,并研究其在 $1316 \text{ }^\circ\text{C}$ 、90% H_2O -10% O_2 水氧环境的腐蚀行为与机理。研究表明, Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 涂层体系失效的主要原因是,在热循环过程中,腐蚀性物质随贯穿裂纹进入涂层内部,将 Si 粘结层氧化生成 β -方英石相 TGO(SiO_2)层;方英石相 SiO_2 在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 存在 β 到 α 相的转变,并伴随较大的体积收缩,导致 TGO 层被破坏,最终使得涂层脱落(图 10)。对于 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系,腐蚀过程中 Si 粘结层呈现线性氧化动力学(氧化速率为 1.44 nm/h);根据 TGO 层的厚度变化得出氧在 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的扩散系数约为 $2\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

近年来,国内研究者对稀土硅酸盐 EBCs 多层体系的耐水氧腐蚀性能亦开展了一系列研究。Hu 等^[92]采用 APS 技术在多孔 SiC 表面制备了 Mullite/ $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + Lu_2SiO_5

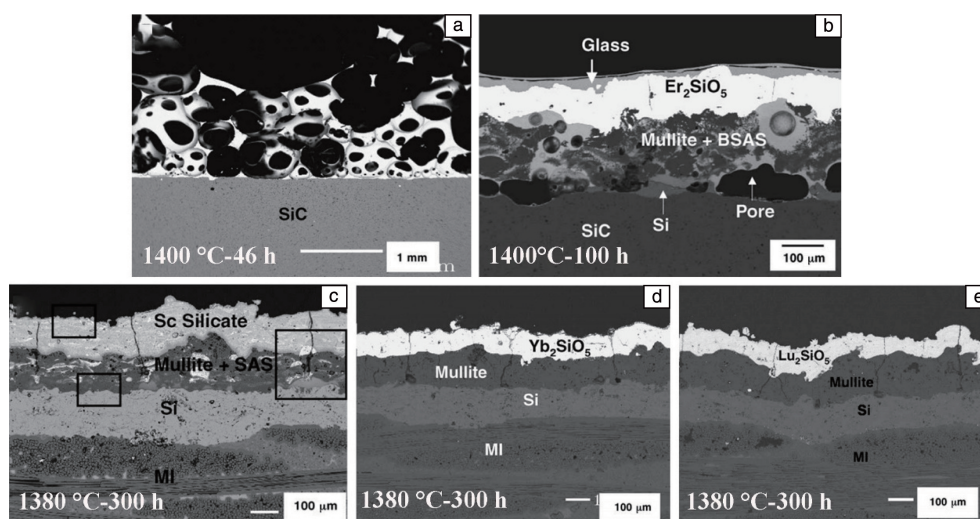


图9 Si/Mullite/稀土硅酸盐环境障涂层经 $1300\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 水蒸气(90% H_2O -10% O_2) 腐蚀后的形貌^[18]: (a) 经 $1400 \text{ }^\circ\text{C}/46 \text{ h}$ 腐蚀后的 Mullite/ Y_2SiO_5 EBCs; (b) 经 $1400 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ h}$ 腐蚀后的 Si/Mullite+BSAS/ Er_2SiO_5 EBCs; (c) 经 $1380 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ h}$ 腐蚀后的 Si/Mullite+SAS/ $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + Sc_2O_3 EBCs; (d) 经 $1380 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ h}$ 腐蚀后的 Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 EBCs; (e) 经 $1380 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ h}$ 腐蚀后的 Si/Mullite/ Lu_2SiO_5 EBCs

Fig. 9 Cross-sectional morphology of Si/Mullite/Rare-earth silicates EBCs in $1300\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ water vapor of 90% H_2O -balance O_2 ^[18]: (a) Mullite/ Y_2SiO_5 EBCs after corrosion for 46 h at $1400 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) Si/Mullite+BSAS/ Er_2SiO_5 EBCs after corrosion for 100 h at $1400 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) Si/Mullite+SAS/ $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ + Sc_2O_3 EBCs after corrosion for 300 h at $1380 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 EBCs after corrosion for 300 h at $1380 \text{ }^\circ\text{C}$; (e) Si/Mullite/ Lu_2SiO_5 EBCs after corrosion for 300 h at $1380 \text{ }^\circ\text{C}$

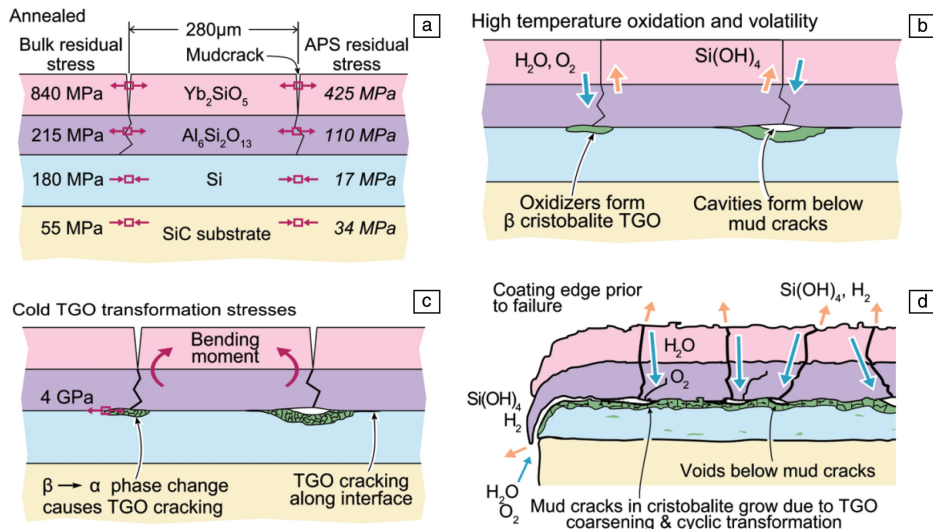


图 10 Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 涂层在高温水氧环境的失效示意图^[90]

Fig. 10 Schematic diagram of damage mechanisms of Si/Mullite/ Yb_2SiO_5 coating in high temperature water vapor^[90]

双层 EBCs 体系，并探究该涂层体系在 1450 °C 静态水蒸气 (95% H_2O -5% O_2) 环境循环过程中的腐蚀行为。发现涂层经 150 h 腐蚀产生裂纹并出现剥落现象，这主要是由于涂层间热膨胀系数失配产生的热应力导致的。因此设计多层 EBCs 体系时，各层间的热膨胀系数匹配性尤为重要。

Wu 等^[93]通过 PS-PVD 技术制备了 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层，并研究了其在 1350~1450 °C 条件下的水氧腐蚀行为。结果表明， $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1350 °C 下可以经受 500 h 的水氧腐蚀，而随着温度的升高，在 1450 °C 腐蚀后， $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 出现多孔截面，且 TGO 层呈现出多孔结构，因此，有必要对 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 添加更耐水蒸气腐蚀的保护层。

Jian 等^[94]采用 APS 技术制备了 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 涂层体系，并研究其在 1300 °C 下的耐水氧腐蚀性能。结果表明， $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 面层在高温水氧腐蚀 200 h 后仍然表现出优异的相稳定性，并能有效抑制 TGO 的生长。

作者团队^[95]针对 EBCs 服役过程中出现贯穿裂纹导致其过早失效的问题，结合对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层的研究，提出 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是取代 Mullite 作为中间层的合适材料。实验证明， SiC_t/SiC 基体表面的 Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 涂层在热循环过程中出现的裂纹贯穿 Yb_2SiO_5 层但终止于 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 层，该涂层具有抗裂纹扩展性能。1400 °C 下的水氧腐蚀研究结果表明^[96]，Si/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ 涂层体系经 200 h 腐蚀后，涂层未出现明显的脱落现象。在腐蚀环境热循环过程中，较少的贯穿裂纹出现在 Yb_2SiO_5 外层，且终止于 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Yb_2SiO_5 界面处(图 11)。这与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层较低的热膨胀系数、较小的弹性模量以及

良好的损伤容限密切相关。

虽然通过稀土硅酸盐 EBCs 结构优化设计能够实现保护 CMCs 基体在一定时间内免受高温水氧腐蚀的目标，但结合失效分析可以发现目前该涂层体系性能仍存在不足，具体包括：① 面层开裂：热循环过程中，由于涂层与基体之间热膨胀系数失配产生热应力，导致稀土硅酸盐面层出现贯穿裂纹，影响涂层体系的耐久性；② 粘结层开裂：服役过程中，腐蚀介质随面层裂纹进入涂层内部，Si 粘结层发生氧化并形成 SiO_2 -TGO， SiO_2 的物相转变导致 TGO 出现裂纹，加速涂层体系失效。因此，针对稀土硅酸盐 EBCs 体系服役过程中面层和粘结层的开裂问题，进行涂层改性设计，将有利于提高其长时耐久性。

6 结 语

环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 对实现陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件的应用具有重要意义。国内外研究者开展了大量的 EBCs 的设计、制备和性能评价研究工作。其中稀土硅酸盐 EBCs，特别是 Yb_2SiO_5 和 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等，近年来受到了越来越多的关注。但对 EBCs 多层体系而言，服役过程中稀土硅酸盐面层和 Si 粘结层的开裂导致其高温耐久性不足，这成为制约稀土硅酸盐 EBCs 实现广泛应用的瓶颈问题。未来研究还应关注以下问题。

(1) 针对稀土硅酸盐面层在服役过程中的开裂问题，可通过高熵化设计，调控材料的热膨胀系数，同时满足不牺牲甚至改善其耐蚀性能。高熵稀土硅酸盐的研究虽然在过去几年中已经取得了一定成果，但仍然处于起步阶段，组分设计存在随机性，对实际应用指导意义有限。

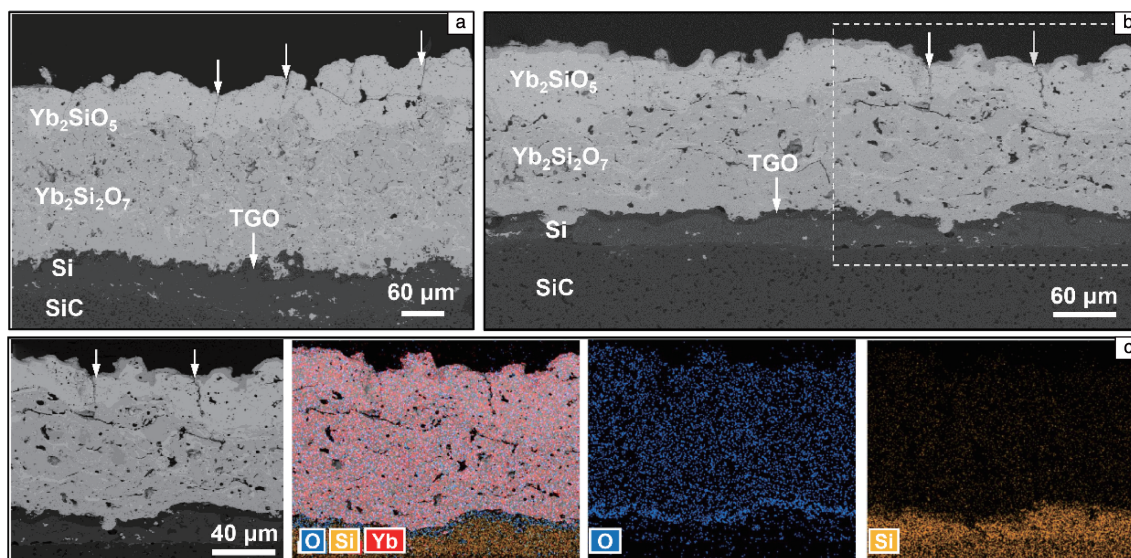


图 11 Si/Yb₂Si₂O₇/Yb₂SiO₅ EBCs 经 1400 °C 水氧腐蚀 150 h (a) 和 200 h (b) 后的截面形貌及图 11b 框出区域的 EDS 元素面扫描结果(c)^[96]

Fig. 11 Cross-sectional morphology of Si/Yb₂Si₂O₇/Yb₂SiO₅ EBCs after water vapor corrosion at 1400 °C for 150 h (a) and 200 h (b), and EDS element mappings (c) of the area dotted in Fig. 11b^[96]

因此, 应针对高熵稀土硅酸盐建立科学的设计准则, 克服现有稀土硅酸盐涂层的性能局限。

(2) Si 粘结层的氧化开裂是导致 EBCs 失效的直接原因, 因此, 针对 Si 粘结层的改性研究应引起足够重视。已有研究者通过引入稀土氧化物或者 HfO₂ 等改性 Si 粘结层^[97, 98], 该类涂层的热学和力学性能较好, 但抗氧化性较差, 仍待进一步研究。特别是耐更高温(≥1400 °C)的粘结层成分设计、结构调控和制备等方面的研究相对欠缺。解决这些问题需要大量实验的积累, 值得研究者开展更为深入细致的工作。

(3) 航空发动机服役温度不断提高, 未来陶瓷基复合材料表面单一的 EBCs 可能无法完全满足使用要求。为满足陶瓷基复合材料在更高温度服役环境的应用需求, 研发具有低热导率、良好的相稳定性和优异耐蚀性能的隔热层材料, 结合粘结层的改性研究, 设计和制备热/环境障涂层体系(T/EBCs), 实现耐温性能和耐蚀性能协同优化的目标, 是今后 EBCs 领域值得深入研究的又一重点课题。

参考文献 References

[1] PADTURE N P. Nature Materials[J], 2016, 15(8): 804–809.
 [2] National Research Council. Materials Needs and R&D Strategy for Future Military Aerospace Propulsion Systems[M]. Washington: National Academies Press, 2011.
 [3] SOECHTING F O. Journal of Thermal Spray Technology[J], 1999, 8: 505–511.

[4] PEREPEZKO J H. Science[J], 2009, 326(5956): 1068–1069.
 [5] LEE K N. Protective Coatings for Gas Turbines[M]// Gas Turbine Handbook. United States: Department of Energy (DOE), 2006.
 [6] ZHU D M, MILLER R A. Thermal and Environmental Barrier Coatings for Advanced Turbine Engine Applications[C]// 2004 MRS Fall Meeting. Boston: American Materials Research Society, 2004.
 [7] KRENKEL W. Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and Their Applications[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
 [8] 陈明伟, 罗文东, 邱海鹏, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(2): 645–650.
 CHEN M W, LUO W D, QIU H P, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(2): 645–650.
 [9] GRADY J E. CMC Technology Advancements for Gas Turbine Engine Applications[C]// Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass. San Diego: American Ceramic Society, 2013.
 [10] ZOK F W. American Ceramic Society Bulletin[J], 2016, 95(5): 22–28.
 [11] DEVER J A, NATHAL M V, DICARLO J A. Journal of Aerospace Engineering[J], 2013, 26(2): 500–514.
 [12] 张立同, 成来飞. 复合材料学报[J], 2007, 24(2): 1–6.
 ZHANG L T, CHENG L F. Acta Materiae Compositae Sinica[J], 2007, 24(2): 1–6.
 [13] EATON H E, LINSEY G D. Journal of the European Ceramic Society[J], 2002, 22(14/15): 2741–2747.
 [14] ZHANG J M, CHEN X W, GUO F Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 217: 111121.
 [15] OPILA E J. Journal of the American Ceramic Society[J], 2003, 86(8): 1238–1248.

- [16] POERSCHKE D L, SHAW J H, VERMA N, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2018, 145: 451–461.
- [17] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. *Annual Review of Materials Research*[J], 2017, 47: 297–330.
- [18] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(10): 1705–1715.
- [19] LEE K N. *Surface and Coatings Technology* [J], 2000, 133–134: 1–7.
- [20] MARTIN D T, BENNETT C, HUSSAIN T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(3): 1747–1768.
- [21] SPITSBERG I, STEIBEL J. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2004, 1(4): 291–301.
- [22] LEE K N, ELDRIDGE J I, ROBINSON R C. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2005, 88(12): 3483–3488.
- [23] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. *材料工程*[J], 2018, 46(10): 1–8.
LIU Q M, HUANG S Z, HE A J. *Journal of Materials Engineering* [J], 2018, 46(10): 1–8.
- [24] FEDERER J I. *Journal of Materials Engineering*[J], 1990, 12: 141–149.
- [25] LEE K N. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 2000, 122(4): 632–636.
- [26] LEE K N, MILLER R A. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 1996, 79(3): 620–626.
- [27] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1995, 78(3): 705–710.
- [28] LEE K N, MILLER R A. *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 86–87: 142–148.
- [29] FRITSCH M, KLEMM H, HERMANN H, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26(16): 3557–3565.
- [30] UENO S, OHJI T, LIN H T. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2008, 28(2): 431–435.
- [31] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2003, 86(8): 1299–1306.
- [32] HARDER B J, RAMIREZ-RICO J, ALMER J D, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(s1): 178–185.
- [33] FELSCH J. *The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates [M/OL]// Rare Earths. Structure and Bonding. Heidelberg: Springer, 1973: 99–197.*
- [34] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(1): 189–202.
- [35] NASIRI N A, PATRA N, HORLAI T, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99(2): 589–596.
- [36] LU M H, XIANG H M, FENG Z H, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2016, 99(4): 1404–1411.
- [37] 曹学强. *热障涂层材料*[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
CAO X Q. *Thermal Barrier Coating Material*[M]. Beijing: China Science Press, 2006.
- [38] PFENDER E. *Surface and Coatings Technology*[J], 1988, 34(1): 1–14.
- [39] MCPHERSON R. *Thin Solid Films*[J], 1981, 83(3): 297–310.
- [40] RICHARDS B T, WADLEY H N G. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(12): 3069–3083.
- [41] LI G, QIN L, CAO X Q, *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(5): 7082–7092.
- [42] GUO Q, HE W T, LI C, *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(7): 9313–9323.
- [43] ZHONG X, NIU Y R, LI H, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(5): 1896–1906.
- [44] ZHONG X, NIU Y R, HUANG L P, *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2017, 26: 203–210.
- [45] ZHONG X, NIU Y R, LI H, *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 349: 636–646.
- [46] ZHONG X, ZHU T, NIU Y R, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 85: 141–151.
- [47] ZHONG X, LIANG R H, LIU P P, *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2024, 33: 1220–1230.
- [48] ZHONG X, LIANG R H, LIU P P, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2024, 44(6): 4018–4026.
- [49] LIANG R H, ZHAO F X, ZHONG X, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 228: 111832.
- [50] LIU P P, ZHONG X, NIU Y R, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 197: 110069.
- [51] ZHANG X F, SONG J B, DENG Z Q, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(4): 1478–1487.
- [52] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. *无机材料学报*[J], 2018, 33(3): 325–330.
ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2018, 33(3): 325–330.
- [53] ZHANG X F, WANG C, YE R J, *et al.* *Journal of Materiomics*[J], 2020, 6: 102–108.
- [54] 王博, 刘洋, 彭新, 等. *航空制造技术*[J], 2022, 65(3): 64–70.
WANG B, LIU Y, PENG X, *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*[J], 2022, 65(3): 64–70.
- [55] CHEN G F, LEE K N, TEWARI S. *Journal of Ceramic Processing Research*[J], 2007, 8(2): 142–144.
- [56] APARICIO M, DURIA A. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2000(83): 1351–1355.
- [57] XU Y, YAN Z T. *Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(3): 399–402.
- [58] LIU M, HUANG J F, ZHANG Y T, *et al.* *Journal of Coatings Technology and Research*[J], 2009, 6: 531–535.
- [59] UENO S, OHJI T, LIN H T. *Journal of Ceramic Processing Research* [J], 2006, 7(1): 20–23.
- [60] BAKAN E, MARCANO D, ZHOU D P, *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2017, 26: 1011–1024.
- [61] 田志林. *几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究*[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
TIAN Z L. *Prediction, Preparation and Properties of Several Rare Earth Silicate Ceramics for Thermal Barrier Coating Materials* [D].

- Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [62] AYYASAMY M V, DELJKERS J A, WADLEY H N G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2020, 103(8): 4489–4497.
- [63] KLEMM H. Journal of the American Ceramic Society[J], 2010, 93(6): 1501–1522.
- [64] NASIRI N A L, PATRA N, JAYASEELAN D D, *et al.* Ceramics International[J], 2017, 43(10): 7393–7400.
- [65] RIDLEY M, OPILA E. Journal of the American Ceramic Society[J], 2021, 105(2): 1330–1342.
- [66] UENO S, JAYASEELAN D D, OHJI T. Ceramics International[J], 2006, 32(4): 451–455.
- [67] UENO S, OHJI T, LIN H T. Corrosion Science[J], 2008, 50(1): 178–182.
- [68] UENO S, JAYASEELAN D D, OHJI T, *et al.* Ceramics International[J], 2006, 32(7): 775–778.
- [69] MAIER N, NICKEL K G, RIXECKER G. Journal of the European Ceramic Society[J], 2007, 27(7): 2705–2713.
- [70] HONG Z L, CHENG L F, ZHANG L T, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2009, 92(1): 193–196.
- [71] 洪智亮, 成来飞, 鲁琳静, 等. 无机材料学报[J], 2010, 25(2): 186–190.
- HONG Z L, CHENG L F, LU L J, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J], 2010, 25(2): 186–190.
- [72] TIAN Z L, ZHANG J, SUN L C, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2019, 102(6): 3076–3080.
- [73] WANG Y G, LIU J L. Journal of the European Ceramic Society[J], 2009, 29(11): 2163–2167.
- [74] HAN J, WANG Y F, LIU R J, *et al.* Heliyon[J], 2018, 4(10): e00857.
- [75] 王亚文. 稀土硅酸盐环境障涂层高温腐蚀行为与机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.
- WANG Y W. High Temperature Corrosion Behaviors and Mechanism of Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [76] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 167: 108529.
- [77] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(18): 28237–28243.
- [78] LUO Y X, SUN L C, WANG J M, *et al.* Nature Communications[J], 2023, 14: 1275.
- [79] FAN D, ZHONG X, ZHANG Z Z, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 207: 110564.
- [80] CHEN Z Y, LIN C C, ZHENG W, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2023, 12(5): 1090–1104.
- [81] 丁坤英, 贾治豪, 孔祥芬, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(10): 2968–2974.
- DING K Y, JIA Z H, KONG X F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(10): 2968–2974.
- [82] DONG Y, REN K, LU Y H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2019, 39(7): 2574–2579.
- [83] CHEN G H, ZHANG Y L, GUO X T, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2023, 43(8): 3647–3657.
- [84] FAN D, ZHONG X, ZHANG Z Z, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2023, 106(4): 2515–2528.
- [85] FAN D, ZHONG X, ZHANG Z Z, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2023, 43(8): 3737–3745.
- [86] 范栋. 高熵稀土单硅酸盐环境障涂层的制备和高温性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2023.
- FAN D. Preparation and High Temperature Performance of High Entropy Rare Earth Mono-Silicate Environmental Barrier Coating[D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2023.
- [87] RICHARDS B T, ZHAO H B, WADLEY H N G. Journal of Materials Science[J], 2015(50): 7939–7957.
- [88] RICHARDS B T, WADLEY H N G. Journal of the European Ceramic Society[J], 2014, 34(12): 3069–3083.
- [89] RICHARDS B T, SEHR S, FRANQUEVILLE D F, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 103: 448–460.
- [90] RICHARDS B T, BEGLEY M R, WADLEY H N G, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2015, 98(12): 4066–4075.
- [91] RICHARDS B T, YOUNG K A, de FRANQUEVILLE F, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 106: 1–14.
- [92] HU X X, XU F F, LI K W, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(12): 14177–14185.
- [93] WU J, YANG W C, ZHANG X F, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 210: 110831.
- [94] JIAN Y J, WANG Y F, LIU R J, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47(16): 22373–22381.
- [95] ZHONG X, NIU Y R, LI H, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(10): 4743–4752.
- [96] ZHONG X, LIANG R H, HONG D, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2024, 107(1): 387–403.
- [97] DELJKERS J A, WADLEY H N G. Acta Materialia[J], 2020, 201: 448–461.
- [98] LIU R, LIANG W, MIAO Q, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2021, 226: 109334.