Yb-Gd改性硅黏结层的高通量制备与耐腐蚀性能

王晔晗[1,2] 吕熙睿[2] 石金瑜[1,2] 雷一明[2] 张 洁[2] 王京阳[2]

1 中国科学技术大学 材料科学与工程学院 沈阳 110016
2 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心 沈阳 110016

摘 要 新一代高推重比航空发动机对环境障涂层的服役寿命和温度提出更高要求，向硅黏结层中掺杂稀土元素有望提升其耐高温和耐腐蚀性能，而成分变化是稀土改性硅黏结层材料相组成及性能变化的根本原因。本工作通过多靶磁控溅射共沉积等方法，高通量制备、表征了Yb-Gd稀土改性硅黏结层材料芯片，研究了Yb-Gd硅化物的不同成分组合在1100、1300 ℃空气气氛和1300 ℃水蒸气-空气气氛下的相组成及微观形貌变化。结果表明，Yb-Gd-Si三元稀土硅化物高温氧化后的主要产物为$RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$和RE_2SiO_5 (RE = Gd、Yb)，随着氧化温度的升高，RE_2SiO_5由X1相转变为X2相。Yb-Gd-Si三元稀土硅化物高温水氧腐蚀后的形貌随成分变化而存在差异，其腐蚀机制为优先发生氧化，随后在水蒸气气流作用下，Si和RE以$Si(OH)_4$和$RE(OH)_3$的形式耗散，且在不同Si含量的影响下，产生不同形貌。

关键词 黏结层，稀土硅化物，高通量方法，组合材料芯片，物理气相沉积，磁控溅射
中图分类号 TG174.4 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1676-11

High-Throughput Preparation and Corrosion Resistance of Yb–Gd Modified Si Bond Coat

WANG Yehan[1,2], LV Xirui[2], SHI Jinyu[1,2], LEI Yiming[2], ZHANG Jie[2], WANG Jingyang[2]

1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China

2 Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: ZHANG Jie, professor, Tel: (024)23970490, E-mail: jiezhang@imr.ac.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2022YFB3707700), National Natural Science Foundation of China (Nos.U21A2063, 52372071, and 52302076), International Partnership Program of the Chinese Academy of Sciences (No.172GJHZ2022094FN), Industry-University-Research Cooperation Project of AECC (No.HFZL2023CXY022), and Liaoning Revitalization Talents Program (Nos.XLYC2002018 and XLYC2203090)

Manuscript received 2025–01–03, in revised form 2025–02–18

ABSTRACT Silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide ceramic matrix composites (SiC_f/SiC CMCs) are considered strategic thermal, structural materials for advanced aircraft engines due to their

资助项目 国家重点研发计划项目No.2022YFB3707700，国家自然科学基金项目Nos.U21A2063、52372071和52302076，中国科学院国际伙伴计划项目No.172GJHZ2022094FN，中国航发集团产学研合作项目No.HFZL2023CXY022，以及兴辽英才计划项目Nos.XLYC2002018和XLYC2203090
收稿日期 2025-01-03 **定稿日期** 2025-02-18

作者简介 王晔晗，男，1999年生，硕士
通讯作者 张 洁，jiezhang@imr.ac.cn，主要从事极端环境陶瓷涂层应用基础研究

引用格式 王晔晗, 吕熙睿, 石金瑜等. Yb-Gd改性硅黏结层的高通量制备与耐腐蚀性能 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1676–1686.
Wang Y H, Lv X R, Shi J Y, et al. High-throughput preparation and corrosion resistance of Yb–Gd modified Si bond coat [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1676–1686. DOI: 10.11900/0412.1961.2025.00002

lightweight, high specific strength, and excellent high-temperature capability. In harsh combustion environments, environmental barrier coatings (EBCs) are required to protect SiC_f/SiC CMC from water vapor corrosion and low-melting-point oxide corrosion, ensuring the long-term serviceability of SiC_f/SiC components. The development of next-generation high thrust-to-weight ratio aero engines has imposed more stringent requirements on the service life and temperature resistance of EBCs. Typical EBCs consist of a ceramic topcoat and a Si bond coat. However, the water vapor corrosion and oxidation of Si are essential factors contributing to EBC failure during service. Doping rare earth (RE) elements into the Si bond coat is expected to enhance its high-temperature capability and corrosion resistance, making it a promising strategy for developing advanced bond coat materials. For rare earth element-modified Si bond coat materials, composition variations fundamentally influence performance changes, including phase composition. However, the composition-property relationship of rare earth-modified Si bond coats remains unclear. In this study, Yb–Gd modified Si bond coat material chips were prepared using multi-target magnetron sputtering for co-deposition and were characterized using a high-throughput method. Transformation trends were identified by analyzing the phase composition and micromorphological changes in different Yb–Gd silicide compositions under extreme conditions (1100 and 1300 ℃ in an air atmosphere and 1300 ℃ in a water vapor-air atmosphere). It was found that the primary oxidation products of the Yb–Gd–Si ternary rare earth silicide at high temperatures are $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ and RE_2SiO_5 (where RE = Gd, Yb). RE_2SiO_5 undergoes a phase transformation from X1 to X2 as oxidation temperature increases. The morphology of Yb–Gd–Si silicide varies with composition after high-temperature water vapor corrosion. The corrosion mechanism involves initial oxidation, followed by the dissipation of Si and RE in the form of $Si(OH)_4$ and $RE(OH)_3$ under water vapor flow, where different silicon contents lead to distinct corrosion morphologies.

KEYWORDS bond coat, rare earth silicide, high-throughput method, combination material chip, physical vapor deposition, magnetron sputtering

航空发动机被誉为“工业皇冠上的明珠”，随着航空工业的高速发展，航空发动机的发展重点已逐渐转向高推重比、高涵道比、高功重比；提高涡轮前进口温度是实现以上目标最有效的方式[1,2]。SiC纤维增强SiC陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC ceramic matrix composites，SiC_f/SiC CMC)由于其优异的高温性能以及高比强度、高比模量等优点，作为发动机热端部件时可使发动机工作温度提高300~500 ℃，结构减重50%~70%，推力提高30%~100%。自20世纪80年代起，各国已开展SiC_f/SiC CMC在航空发动机热端部件中的应用研究[3,4]。在发动机服役环境中，高温、高速水蒸气不断冲刷下，SiC_f/SiC CMC易发生水氧腐蚀生成挥发性的$Si(OH)_4$，导致复材发生严重侵蚀和尺寸衰退；此外，航空发动机服役过程中会吸入空气中的沙砾、灰尘以及火山灰等，在高温下形成具有高腐蚀性的低熔点氧化物钙镁铝硅酸盐($CaO-MgO-AlO_{1.5}-SiO_2$，CMAS)，与SiC_f/SiC CMC发生反应，破坏其原有结构、加速失效，对发动机叶片、燃烧室等热端部件构成巨大威胁。因此，需要在SiC_f/SiC构件表面涂覆具备一定抗水氧腐蚀和抗CMAS腐蚀的环境障涂层(environmental barrier coatings，EBCs)，在复合材料基体和发动机服役环境之间建立防护屏障，减缓发动机环境对复合材料的直接侵蚀，从而延长构件的可靠性和使用寿命[5~8]。

现阶段EBCs已经形成了包含陶瓷面层和黏结层的多层复合结构。黏结层的主要作用是阻止SiC陶瓷基体氧化、提高SiC陶瓷基体与EBCs的结合强度，改善涂层与基体的热膨胀系数匹配程度。黏结层发展至今，根据其使用温度可以将其分为三代：(1) Si黏结层，服役温度上限约为1316 ℃；(2) HfO_2改性Si黏结层，服役温度可提高至1450 ℃；(3) 稀土(RE)元素掺杂改性硅黏结层，服役温度有望突破1500 ℃[9~11]。

受过渡族金属硅化物(如$MoSi_2$、$HfSi_2$、$CrSi_2$及$NbSi_2$等)高熔点(> 1500 ℃)和优异高温抗氧化性能的启发，同时考虑与SiC_f/SiC CMC以及稀土硅酸盐基EBCs的化学相容性，研究者们[12~14]提出通过稀土元素掺杂对硅黏结层进行改性，以期开发出新型高熔点、抗氧化黏结层体系。由于较优的综合性能，硅酸镱环境障涂层已经成功应用于发动机热端部件；基于化学相容性考量，新型黏结层的研发首先聚焦于镱硅金属间化合物。Miyazaki等[15]使用放电等离子烧结的方法成功制备了富Si和富Yb的Yb-Si化合物(Yb_5Si_3和Yb_3Si_5)块体，在干燥空气、空气-水蒸气和水蒸气3种条件下进行了1200 ℃等温氧化实验，发现Yb_3Si_5能够生成由Yb_2O_3和Yb_2SiO_5组成的

连续氧化层；但由于Yb优先发生氧化，导致生成熔点仅为1125 ℃的共晶相($YbSi_{2-x}$ + Si)，从而限制黏结层服役温度。Yb_5Si_3在氧化过程中虽未生成低熔点共晶相，但形成了多种氧化产物，且其抗水蒸气腐蚀性能仍需进一步提升。Morigayama等[11]系统探究了Yb-Gd-Si三元合金在1200 ℃下的相稳定性和抗氧化性能，确证了向Yb-Si二元合金中添加Gd能够有效促进保护性氧化膜形成。Zhu等[16~18]制备了多稀土掺杂硅化物(Yb-Gd-Si、Yb-Gd-Y-Si)黏结层，其在1500 ℃空气环境中的服役时间超过500 h。上述结果表明，稀土硅化物作为黏结层候选材料体系，有望大幅度提升黏结层的服役温度和抗氧化性能，保证陶瓷基复合材料热端部件的服役可靠性。然而，多元稀土硅化物成分变化范围大，结构、性能随成分变化规律复杂，使用传统的试错法进行成分设计研发效率低，亟须通过变革研发方法，高效建立多元稀土硅化物的成分-结构-抗氧化/水氧腐蚀性能关系。

高通量实验技术是一种能在短时间内生成大量材料数据并加速材料研究进程的有效方法。通过磁控共溅射沉积制备组合材料芯片，能够实现数百个样品的同时制备及成分梯度的精确控制[19,20]，结合定点微区取样，揭示材料结构和性能随成分的变化，从而设计新材料，优化现有材料。Lv等[21]通过高通量组合材料芯片制备及表征，系统研究了Yb_2O_3-Ho_2O_3-SiO_2材料体系的相组成、力学性能以及SiC材料的化学稳定性和热膨胀匹配性随成分的演化规律，高效筛选出适用于SiC_f/SiC CMC环境障涂层的成分体系。组合材料芯片实验的样品多以薄膜的形式出现，针对薄膜样品中对材料尺度不敏感的特性，例如相组成和化学稳定性，研究人员普遍认为从薄膜样品中获得的信息与从块状材料和涂层中获得的信息是一致的；而对于受材料尺度影响较为明显的性能，通过对薄膜样品的性能进行表征，也能够获得不同元素组成样品此类性能的变化趋势，其高效性在材料学科的不同领域、多个研究案例中得到验证[22]。

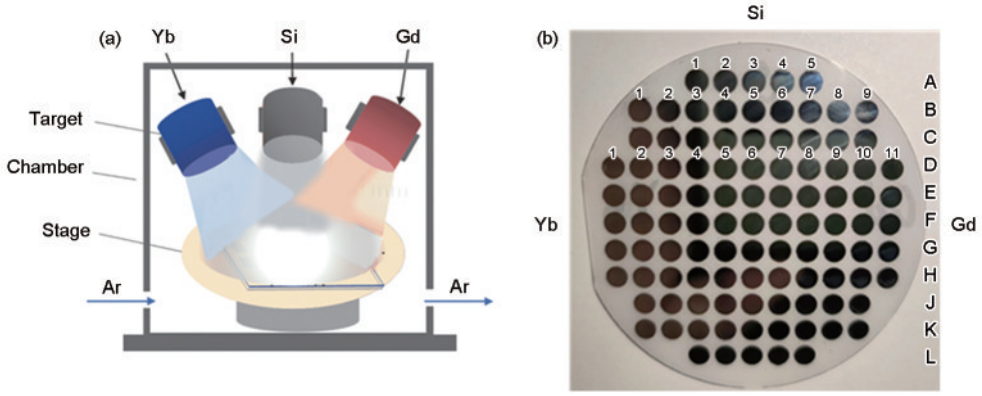
本工作聚焦Yb-Gd-Si新型黏结层材料体系，通过组合材料芯片高通量制备及表征探究了Yb-Gd-Si三元体系相组成规律；进一步研究了高温氧化和高温水氧腐蚀后Yb-Gd-Si新型黏结层材料的微观形貌变化以及相组成演变趋势，系统揭示了Gd、Yb共掺杂对黏结层高温氧化和水氧腐蚀的影响，建立了Yb-Gd-Si三元体系的成分-结构-抗氧化/抗水氧腐蚀性能构效关系，以期为科学、准确地指导新型稀土掺杂改性硅化物黏结层材料设计提供重要依据与创新思路。

1 实验方法

1.1 Yb-Gd-Si组合材料芯片的制备

如图1a所示，采用四靶磁控溅射系统制备多元稀土硅化物组合材料芯片；溅射所用靶材直径为60 mm、厚度为3 mm，Si、Yb和Gd靶材纯度(质量分数)均大于99.9%；靶材中心距离样品台中心约100 mm，靶材中心与样品台中心连线与样品台水平面夹角约为45°；选用直径为50 mm、厚度为0.45 mm的单晶Al_2O_3基片，单面抛光后表面粗糙度R_{ms} < 0.5 nm。制备完成后的样品及各靶位如图1b所示。

溅射沉积开始前，通过机械泵和分子泵将沉积腔体真空预抽至5 × 10^{-4} Pa以下，以减少残余气体对样品表面的污染；随后通入高纯Ar，采用真空计准确控制工作气压，工作压强设定为0.4 Pa；将样品台预加热至500 ℃并保温30 min，以确保基片温度均匀一致。组合材料芯片制备过程如图1a所示，通过调节靶材功率、改变溅射产额，精准控制组合材料芯片上各元素的组成；制备过程中Si靶、Gd靶和Yb



Color online

图1 组合材料芯片制备过程示意图和制备态Yb-Gd-Si组合材料芯片光学照片

Fig.1 Illustration of combinatorial deposition process (a) and optical image of Yb−Gd−Si combinatorial material chip (b)

靶的沉积功率分别保持在200、25和13 W。结合物理掩膜方法，在基片上得到组分连续变化的101个分立区域，如图1b所示。

1.2 Yb-Gd-Si组合材料芯片的高通量空气氧化和水氧腐蚀实验

利用KSL1800X马弗炉分别在1100和1300 ℃空气气氛中对Yb-Gd-Si组合材料芯片进行1 h的高通量静态氧化实验。设备升温和降温速率均为5 ℃/min，组合芯片样品随炉冷却至室温后取出。

Yb-Gd-Si组合材料芯片高通量水氧腐蚀实验采用自行搭建的设备平台，主要由GSL1600X垂直开启式管式电炉、混气系统和CEM3020水蒸气发生器等组成。考虑到黏结层在实际工况下不会受到高速气流冲蚀，采用准静态水氧腐蚀条件，具体条件如下：气氛组成(体积分数)为50%H_2O及50%空气、混合气体流速为40 cm/min、温度为1300 ℃、保温时长为1 h、升温和降温速率均为5 ℃/min。

1.3 Yb-Gd-Si组合材料芯片的高通量表征

使用EPMA-1720H电子探针仪(EPMA)对制备态的组合材料芯片进行元素分布分析。如图1b所示，在组合材料芯片上每个成分点中心1 mm直径的区域内，选择3~5个测试点，保证相邻测试点间距离大于50 μm，取测试结果平均值作为最终成分值。使用D8 Discover微区X射线衍射仪(micro-XRD，CoK_α)分别对制备态、高温氧化及水氧腐蚀后各成分点相组成进行表征，入射线束斑直径为1 mm。使用配有Micro head 5 SR型超稳定电容型探头的P-7台阶仪(step profiler)测试1300 ℃水氧腐蚀前后材料芯片各成分点的薄膜厚度，对样品施加的压力载荷为1 μg，最高分辨率为0.01 × 10^{-1} nm，扫描速率为0.1 mm/s。利用GeminiSEM 300场发射扫描电子显微镜(SEM)表征制备态、高温氧化及水氧腐蚀后样品的表面形貌。采用配有能谱仪(EDS)的Helios 5ux聚焦离子束SEM (FIB-SEM)对1300 ℃氧化和1300 ℃水氧腐蚀后组合芯片的典型成分进行取样及截面观察，具体步骤为：利用镓离子源在一定加速电压下轰击样品表面，以对样品进行切割及抛光处理；经离子束抛光后，获得无表面应力的截面观察样品，通过离子束通道衬度成像模式观察并获取截面区域的微观组织形貌图像。

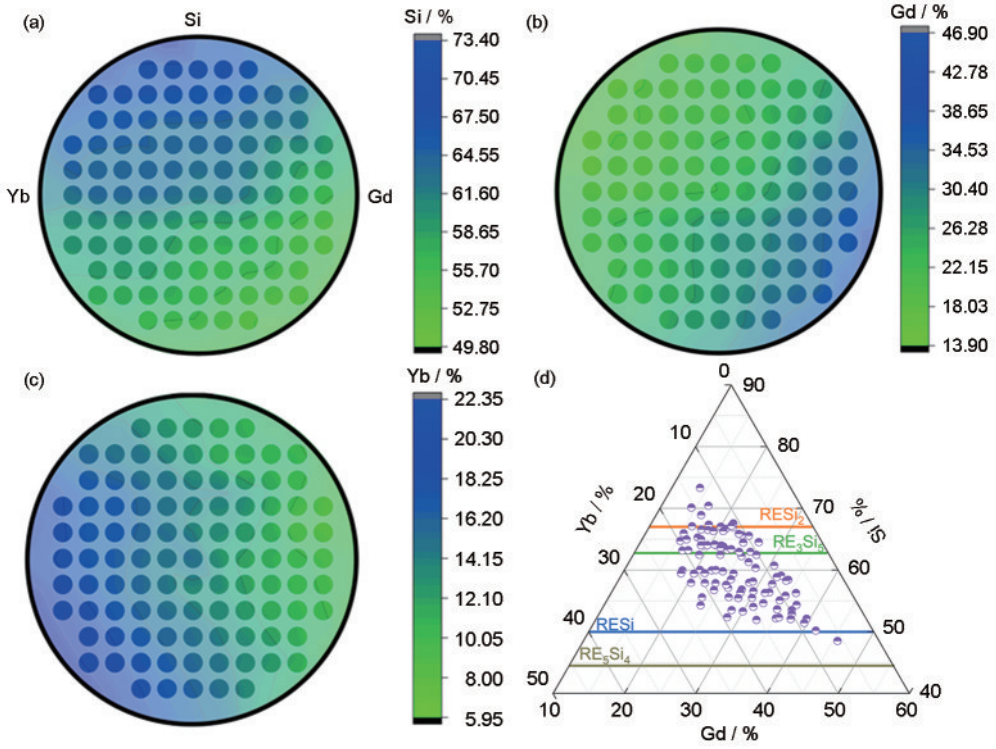
2 实验结果与分析

2.1 Yb-Gd改性硅化物组合材料芯片成分分布及相组成

在沉积过程中，保持样品台固定不动，靶材与基片相对位置的变化导致元素分布不均匀，从而产生了3个方向的成分梯度，在组合材料芯片上得到了101个各元素分布不同的成分点，为后续的成分筛选提供了大量的样品。利用EPMA对组合芯片上的成分点进行测试。图2a~c分别为Si、Gd和Yb的成分分布图。根据各元素的原子分数，用填充颜色的等高线图表示组合芯片样品上的成分梯度。整个样品中Si含量(原子分数，下同)范围为49.80%~73.40%，Gd含量范围为13.90%~46.90%，Yb含量范围为5.95%~22.35%。进一步计算了组合芯片上Gd / Yb(原子比，下同)和RE / Si：Gd / Yb为0.78~7.83，RE / Si为0.42~0.91。为了更清楚地表述成分与相组成的关联情况，将制备态组合芯片上的成分点投影到Yb-Gd-Si三元成分图(图2d)中，发现获得的成分点成功地覆盖了$RESi_2$-Si、$RESi_2$-RE_3Si_5、RE_3Si_5-RESi和RESi-RE_5Si_4区域。

为揭示Yb-Gd-Si多元稀土改性硅化物成分与相组成的映射关系，在组合芯片的101个成分点中，聚焦有代表性的Gd / Yb = 1.0、1.5和2.0成分点，在Gd / Yb相同的前提下，选取具有不同RE / Si的成分点进行相组成表征。图3a~c为18个代表性成分点制备态样品的微区XRD谱。根据标准PDF卡片标定出$RESi_2$、RESi及RE_5Si_3金属间化合物，其中$RESi_2$属于四方晶系，空间群为*I*41/*amd*；RESi属于正交晶系，空间群为*Cmcm*；RE_5Si_3属于六方晶系，空间群为*P*63/*mcm*。如图3a所示，当Gd / Yb = 1.0时，在0.36 ≤ RE / Si ≤ 0.56成分区间内，Yb-Gd-Si三元体系呈现单一$RESi_2$相；随着RE / Si提高，在0.66 ≤ RE / Si ≤ 0.73区间内，开始出现RESi相，所制备样品为$RESi_2$与RESi两相混合；当RE / Si = 0.84时，Yb-Gd-Si三元体系为单一的RESi相。$RESi_2$具有明显的择优取向，而RESi相的结晶性较差、衍射峰发生显著宽化。对比图3a与b可以看出，当RE / Si较低时，Gd / Yb = 1.5样品与Gd / Yb = 1.0样品的相组成相同，衍射峰强度也类似；当RE / Si > 0.74时，RESi相的衍射峰宽化愈发加剧；当RE / Si = 0.91时，Yb-Gd-Si三元体系为单一RESi相。如图3c所示，当Gd / Yb = 2.0时，在0.48 ≤ RE / Si ≤ 0.61成分区间内，Yb-Gd-Si三元体系为单一$RESi_2$相；在0.73 ≤ RE / Si ≤ 0.80成分区间内，$RESi_2$相基本消失，RESi相开始生成，伴随有少量RE_5Si_3相的衍射峰；当RE / Si = 0.93时，样品为RESi单相。

组合材料芯片相演化结果表明，Yb-Gd改性硅化物相组成由RE / Si决定：随着RE / Si升高，即RE含量提高，相组成从$RESi_2$相转变为RESi相；在不同



Color online

图 2 组合材料芯片元素成分分布图以及根据成分得到的三元组分图

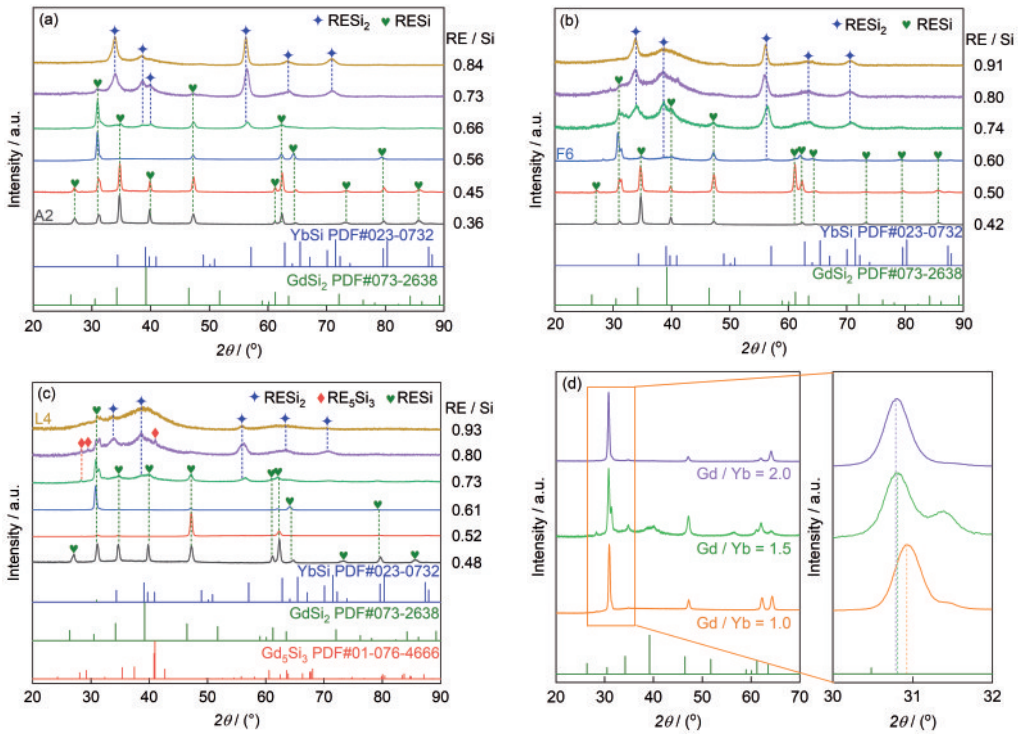
Fig.2 Compositional distribution maps of Si (a), Gd (b), and Yb (c) on the combinatorial material chip, and ternary compositional map of Yb–Gd–Si established in this work (d) (The gray curves in Figs.2a–c represent the boundaries between different component content intervals. % refers to the atomic fraction in this paper)

Gd / Yb 成分点下，$RESi_2$ 相向 RESi 相的转变均发生在 RE / Si = 0.70 左右；当 RE / Si ≤ 0.61 时，体系为 $RESi_2$ 单相区；在 RE / Si ≥ 0.80 时，体系为 RESi 单相区。横向对比图 3a~c 结果发现，随着三元体系中 Gd / Yb 的增大，RESi 衍射峰宽化愈发加剧，表明大量 Gd 在晶格产生显著的晶格畸变，结晶性变差，导致样品中可能存在非晶。其次，由于 Yb 的离子半径小于 Gd，其固溶进 GdSi 或 $GdSi_2$ 晶格后会导致晶胞参数的减小。图 3d 为 RE / Si = 0.60 时，不同 Gd / Si 样品局部微区 XRD 谱。可以看出，当 RE / Si = 0.60 时，$GdSi_2$ 型固溶体化合物为样品主相(以(004)晶面衍射峰为例(PDF#073-2638，2θ = 30.48°))。从图 3d 局部放大图可以看出，随着 Gd / Yb 减小(Gd / Yb = 2.0、1.5、1.0)，即 Yb 固溶量增加，衍射峰峰位向高角度移动(2θ = 30.79°、30.82°、30.92°)，根据 Bragg 方程可知，(004)晶面的晶面间距减小。此外，由于采用了溅射工艺，薄膜样品中存在较严重的择优取向，制备态样品的最强峰与标准样品的最强峰存在一定差异。

2.2 Yb-Gd 改性硅化物组合材料芯片高通量氧化实验

黏结层的主要作用是阻止 SiC 陶瓷基体氧化，提高 SiC 陶瓷基体与环境障涂层的结合强度，改善涂层与基体的热膨胀匹配性。本节采用高通量实验及表征手段，系统研究 Yb-Gd 改性硅化物在 1100 和 1300 ℃ 的氧化过程，以评价其作为黏结层的可行性。

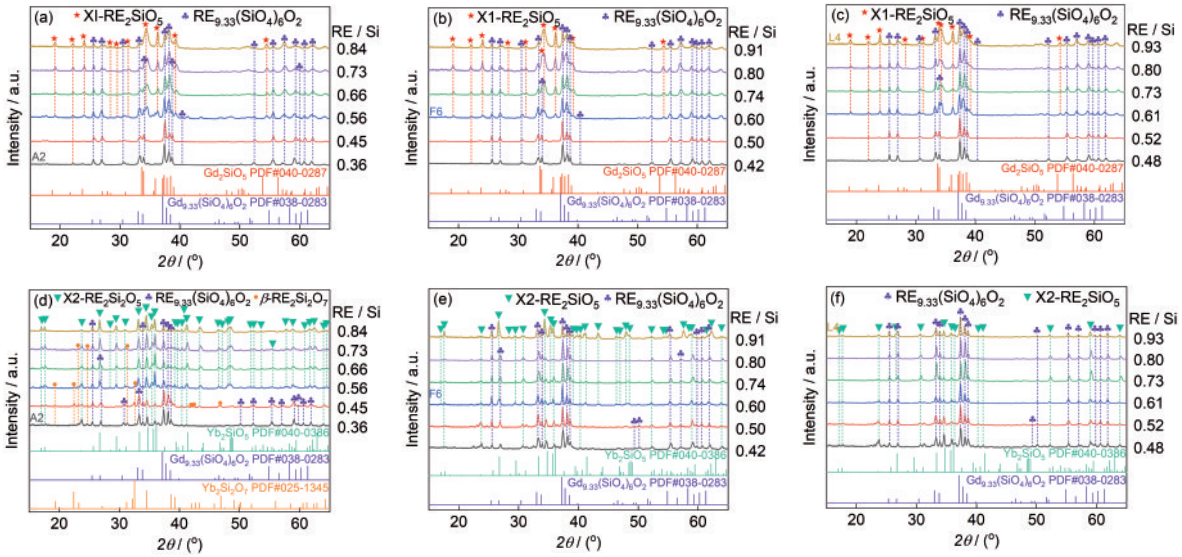
图 4a~c 为 Gd / Yb = 1.0、1.5 和 2.0 时，1100 ℃ 空气氧化 1 h 后典型成分 Yb-Gd 改性硅化物产物的相组成。氧化产物包括 $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ 型磷灰石相和 X1-RE_2SiO_5 型稀土单硅酸盐相。其中 $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ 相属于六方晶系，空间群为 $P63/m$；X1-RE_2SiO_5 相属于单斜晶系，空间群为 $P21/c$。在不同 Gd / Yb 下，氧化产物由磷灰石向 X1 型单硅酸盐的转变均发生在 RE / Si = 0.50 左右的成分点；区别仅在于，随着 Gd / Yb 升高，即 Gd 含量增加，磷灰石相衍射峰的强度不断升高，在产物中占主导地位。图 4d~f 分别为 Gd / Yb = 1.0、1.5 和 2.0 时，1300 ℃ 空气氧化 1 h 后典型成分 Yb-Gd 改性硅化物产物的相组成。氧化产物以磷灰石相和 X2 型稀土单硅酸盐相为主。在 Gd / Yb = 1.0、0.36 ≤ RE / Si ≤ 0.45 成分区间内，能在氧化产物中观察到少量 β 型稀土双硅酸盐相，其属于单斜晶系，空间群为 $C2/m$。当氧化温度升高至 1300 ℃ 时，氧化产物中最明显变化是稀土单硅酸盐由 X1 相转变为 X2 相。通常认为，依据稀土元素不



Color online

图 3 不同 Gd / Yb (原子比，下同)样品及 Gd / Si 样品(RE / Si = 0.6)的微区 XRD 谱

Fig.3 Micro-XRD patterns of combinatorial material chips with Gd / Yb (atomic ratio, the same below) = 1.0 (a), 1.5 (b), and 2.0 (c) and micro-XRD patterns of samples (RE / Si = 0.6) with different Gd / Yb and corresponding enlarged view (d) (A2, F6, and L4 are the characteristic patches)



Color online

图 4 组合材料芯片在 1100 和 1300 ℃空气氧化后不同 Gd / Yb 成分点的微区 XRD 谱

Fig.4 Micro-XRD patterns of combinatorial material chips after air oxidation at 1100 ℃ (a–c) and 1300 ℃ (d–f) (a, d) Gd / Yb = 1.0　　(b, e) Gd / Yb = 1.5　　(c, f) Gd / Yb = 2.0

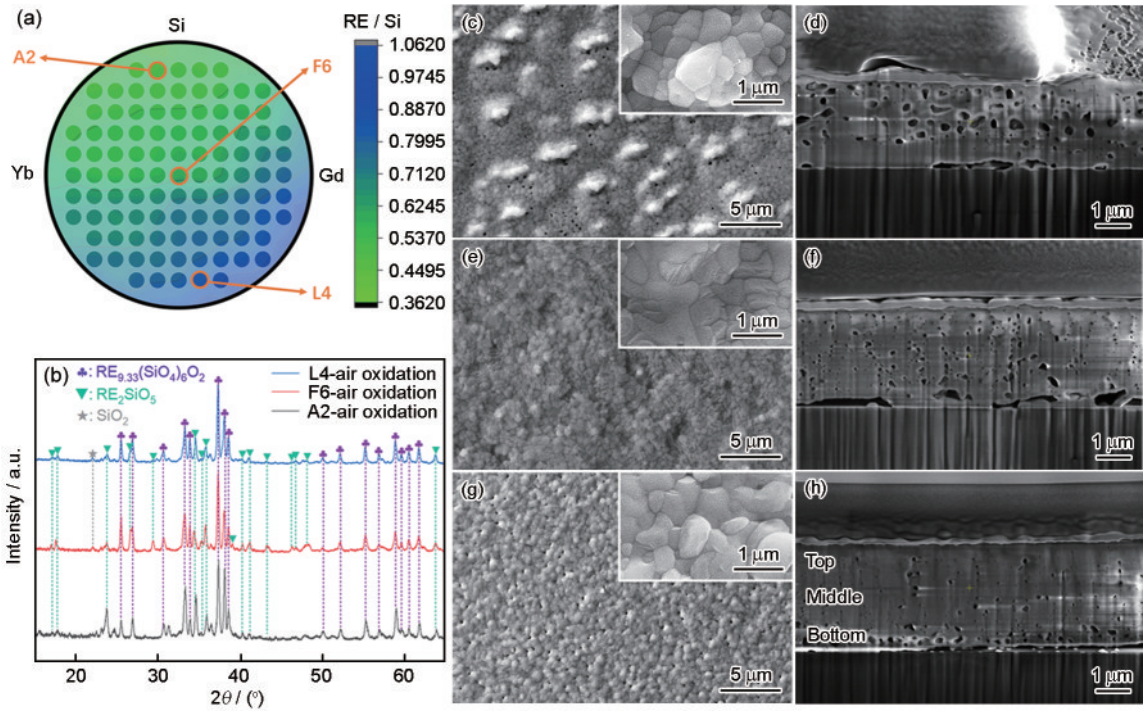
同，稀土单硅酸盐可以形成 X1 和 X2 两种多型结构，X1 向 X2 多晶型转变发生在 1190 ℃左右[23,24]。如图 4d 和 e 所示，对于 Gd / Yb = 1.0 和 1.5 成分点，随着 RE / Si 增大，氧化产物中主相由磷灰石演化为稀土单硅酸；而对于 Gd 含量更高的成分点，即 Gd / Yb = 2.0 时(图 4f)，氧化产物始终以磷灰石相为主。

基于制备态样品的相组成以及化学成分，选取了 3 个特征成分点，进一步对氧化后样品的表面和截面形貌进行表征：单相 RESi (L4 点位，Gd / Yb = 2.0，RE / Si = 0.93)、$RESi_2$ + RESi (F6 点位，Gd /

Yb = 1.5，RE / Si = 0.60)和单相$RESi_2$ (A2 点位，Gd / Yb = 1.0，RE / Si = 0.36)，其在组合材料芯片上位置如图5a所示。3个成分点氧化后的相组成如图5b所示。对比衍射峰强度相对变化可知，磷灰石和单硅酸盐为主要氧化产物，A2 成分点单硅酸盐含量最高；此外，L4 和 F6 成分点的氧化产物中能够观察到极少量SiO_2的存在。图5c、e和g为特征成分点氧化产物表面形貌。L4 位点氧化后表面有局部隆起、表面均匀分布小尺寸孔洞，F6 和 A2 成分点氧化产物相对连续致密；从局部放大形貌中可以看出，氧化产物晶粒尺寸细小、均匀，晶粒间结合紧密，氧化物颗粒间存在明显的烧结颈、少量亚微米尺寸孔洞[25]。图5d、f和h为FIB-SEM定点取样的截面形貌。氧化产物与Al_2O_3基片界面处能观察到微米尺寸的不连续孔洞，但氧化膜并未发生剥落。结合图3制备态样品微区 XRD 谱分析可知，L4 成分点的衍射峰宽化严重，表明存在大量非晶，在高温氧化的同时，非晶的晶化会引发体积收缩，在成分点内部产生较多孔洞。虽然氧化产物的形成和烧结能够愈合部分孔洞，但仍有较多孔洞残留。A2 成分点衍射峰较尖锐，表明结晶性较好，随着氧化产物的烧结，形成更加致密的截面形貌。将样品截面的氧化层划分为表层(top)、中间层(middle)以及底层(bottom)，利用 EDS 对 3 个特征成分点截面的不同位置进行半定量成分分析，结果见表 1。EDS 结果表明，3 个成分点中表层 RE / Si 相对较低，中间层和底层的成分接近且 RE / Si 高于表层。氧化产物不同位置的 Gd / Yb 存在一定差异，其原因为两种稀土氧化物生成的 Gibbs 自由能在大于 1500 K 时开始产生较大差距。具体地，在 1300 ℃时，Yb 和 Gd 与 1 mol O_2 氧化生成 Yb_2O_3 和 Gd_2O_3 的 Gibbs 自由能分别为–902 和 –920 kJ/mol，二者存在较小的差值。因此推测在氧化初期阶段，Yb-Gd 改性硅化物中 Gd 最早发生氧化；随后 Yb 以略低于 Gd 的氧化速率和略晚于 Gd 的氧化时间开始发生氧化反应；而 SiO_2 生成自由能 (–630 kJ/mol)在该体系中最高，其氧化速率最低、开始氧化时间最晚，因此在不同元素先后氧化、互扩散反应生成复相氧化物以及氧化物颗粒烧结的综合作用下，最终导致生成了多相氧化物[26]。

2.3 Yb-Gd 改性硅化物高通量静态水氧腐蚀研究

环境障涂层体系抗水氧腐蚀能力对于服役可靠性至关重要，水氧耦合条件下黏结层的腐蚀行为是目前研究的重点。为了与高温氧化过程相对比，在 1300 ℃、50%H_2O 及 50% 空气条件下，利用实验



Color online

图5 特征点在组合材料芯片上的位置、1300 ℃空气氧化后微区 XRD 谱以及表面和截面 SEM 像

Fig.5 Schematic of L4, F6, and A2 sample patch positions on the material chip (a); micro-XRD patterns of material chips after air oxidation at 1300 ℃ (b); and surface (c, e, g) and cross-sectional (d, f, h) SEM images of L4 (c, d), F6 (e, f), and A2 (g, h) sample patches after oxidation at 1300 ℃ (Insets in Figs.5c, e, and g are the corresponding enlarged images)

表1 组合材料芯片在1300 ℃空气和水蒸气氧化1 h后特征点截面不同位置EDS半定量成分分析

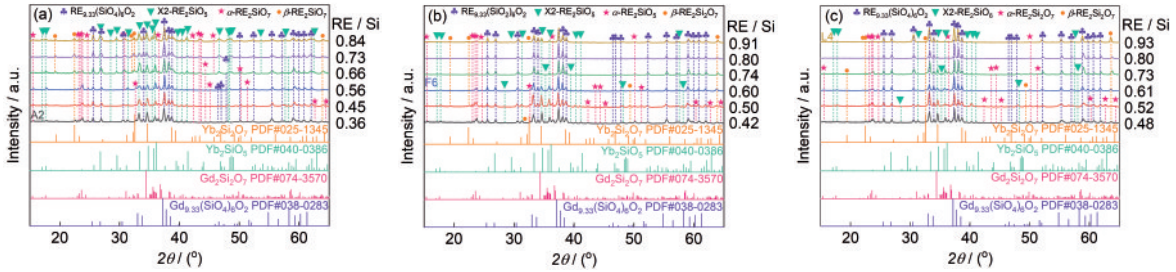
Table 1 Semi-quantitative EDS composition analyses of different positions of the characteristic points on the cross-section of material chips after air and steam corrosion at 1300 ℃

Point	State	Position	Atomic fraction of element / %				RE / Si	Gd / Yb
			Si	Gd	Yb	O		
L4	As-prepared		52.0 ± 0.8	32.6 ± 2.3	15.5 ± 1.5		0.92	2.10
	Air oxidation	Top layer	14.3 ± 0.6	17.8 ± 0.7	8.6 ± 0.8	59.4 ± 0.8	1.85	2.07
		Middle layer	11.5 ± 0.4	17.4 ± 0.5	7.0 ± 0.3	64.1 ± 0.9	2.11	2.49
		Bottom layer	10.6 ± 0.7	16.9 ± 0.7	7.0 ± 0.2	65.5 ± 1.1	2.25	2.44
	Steam corrosion	Top layer	11.9 ± 1.5	16.7 ± 1.4	6.4 ± 0.5	65.1 ± 2.6	1.95	2.62
		Middle layer	10.2 ± 1.1	16.7 ± 1.4	6.3 ± 0.7	66.7 ± 3.0	2.25	2.64
		Bottom layer	7.2 ± 1.9	14.1 ± 3.1	5.8 ± 1.0	72.9 ± 0.3	2.78	2.44
F6	As-prepared		62.5 ± 0.6	22.2 ± 0.3	15.3 ± 0.3		0.60	1.45
	Air oxidation	Top layer	14.5 ± 1.1	16.7 ± 0.5	9.1 ± 0.6	59.7 ± 2.2	1.78	1.85
		Middle layer	12.3 ± 0.6	16.5 ± 0.6	8.8 ± 0.4	62.5 ± 1.4	2.04	1.88
		Bottom layer	9.8 ± 1.4	14.6 ± 0.9	7.9 ± 0.4	67.7 ± 2.5	2.29	1.85
	Steam corrosion	Top layer	10.7 ± 0.3	12.2 ± 0.3	6.5 ± 0.2	70.5 ± 0.4	1.76	1.87
		Middle layer	10.1 ± 0.9	13.3 ± 0.9	6.8 ± 0.4	69.8 ± 2.1	1.98	1.97
		Bottom layer	7.6 ± 1.2	13.2 ± 1.4	6.4 ± 0.5	72.8 ± 2.7	2.56	2.06
A2	As-prepared		73.3 ± 5.0	13.9 ± 5.2	12.7 ± 0.3		0.36	1.10
	Air oxidation	Top layer	17.3 ± 0.9	13.1 ± 0.9	8.3 ± 0.4	61.4 ± 1.3	1.23	1.58
		Middle layer	12.3 ± 0.9	13.3 ± 0.7	8.5 ± 0.1	65.9 ± 0.5	1.78	1.57
		Bottom layer	10.5 ± 1.1	10.6 ± 1.7	7.3 ± 1.0	71.5 ± 0.4	1.70	1.45
	Steam corrosion	Top layer	16.8 ± 2.0	12.0 ± 1.2	7.8 ± 0.4	63.5 ± 1.3	1.18	1.54
		Middle layer	11.0 ± 1.3	13.0 ± 1.1	7.8 ± 0.2	68.2 ± 0.9	1.91	1.67
		Bottom layer	10.4 ± 0.5	10.2 ± 0.7	6.7 ± 0.5	72.7 ± 1.4	1.62	1.52

室自行搭建的高通量水氧腐蚀平台，开展了高通量水氧腐蚀实验，并对腐蚀产物进行了表征。选取与2.2节相同的18个典型成分Yb-Gd改性硅化物成分点进行相组成分析，水氧腐蚀产物的XRD谱如图6所示。Yb-Gd改性硅化物水氧腐蚀后产物包括$RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$型磷灰石、X2-RE_2SiO_5型稀土单硅酸盐、少量α-$RE_2Si_2O_7$和β-$RE_2Si_2O_7$型稀土双硅酸盐。水氧腐蚀产物以磷灰石为主，随着Gd / Yb从1.0增加至2.0，磷灰石的衍射峰强度逐渐增加，稀土单硅酸盐的衍射峰强度降低。

除腐蚀产物相组成以外，氧化动力学是评价抗水氧腐蚀性能的重要指标。为实现通过单次实验覆盖Yb-Gd改性硅化物黏结层连续组分材料组合芯片水氧腐蚀性能测试，建立新型黏结层材料组分特性与水氧腐蚀性能的映射关联，本工作设计出由静态水氧腐蚀和离位厚度测量组成的高通量高温水氧腐蚀测试方法。利用台阶仪计算组合芯片上各个成分点水氧腐蚀前后样品厚度，得出氧化膜生长率(growth rate)随成分变化规律，结果如图7a所示。1300 ℃水氧腐蚀1 h后，氧化膜生长率在10%~60%范围内；结合靶材位置可知，氧化膜生长率随组合芯片成分中Si含量增加而降低。其中L4、F6和A2点位氧化膜生长率分别为55.1%、27.1%和12.2%。3个典型成分点水氧腐蚀产物的相组成如图7b所示。可以发现，相比于空气氧化，水氧反应产物依然以磷灰石和单硅酸盐为主相，3个样品中均出现少量α-$RE_2Si_2O_7$的衍射峰。

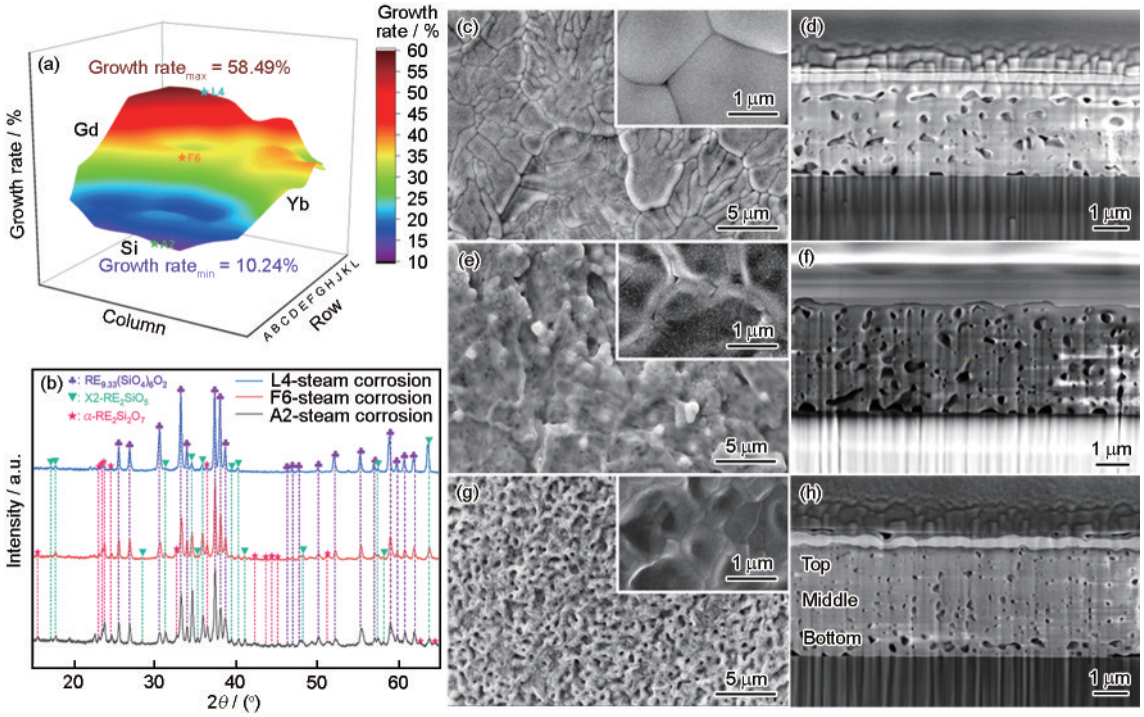
进一步分析水氧反应后3个具有典型成分芯片的表面形貌(图7c、e和g)可知，L4样品腐蚀后表面出现明显的晶粒形貌，从局部放大图中能观察到晶界清晰，晶粒内部没有明显的孔洞或凹坑；F6样品表面呈现细小的晶粒形貌，部分区域晶界清晰，而部



Color online

图6 组合材料芯片在1300 ℃水氧腐蚀1 h后不同Gd / Yb成分点的微区XRD谱

Fig.6 Micro-XRD patterns of combinatorial material chips after steam corrosion at 1300 ℃ for 1 h with Gd / Yb = 1.0 (a), 1.5 (b), and 2.0 (c)



Color online

图7 1300 ℃水氧腐蚀后，芯片氧化膜生长率随成分的变化、微区XRD谱以及表面和截面的SEM像

Fig.7 Variation of oxide film growth rate with composition changes (a); micro-XRD patterns of material chips after water vapor corrosion at 1300 ℃ (b); and surface (c, e, g) and cross-sectional (d, f, h) SEM images of L4 (c, d), F6 (e, f), and A2 (g, h) sample patches on the material chips after steam corrosion at 1300 ℃ (Insets in Figs.7c, e, and g are the corresponding enlarged images)

分区域晶粒形貌模糊，同时能够观察到“脊状”形貌特征。从局部放大图可以看出，“脊状”形貌源于晶粒内部优先腐蚀形成凹坑，导致晶界位置更加突出；随着Si含量进一步增加，A2样品表面能观察到均匀分布的“脊状”形貌，从局部放大图中能够看到，晶粒内部生成了较大尺寸的孔洞，该形貌特征与文献[27]报道的稀土硅酸盐基环境障涂层材料水氧腐蚀后的表面形貌十分接近。如图7d、f和h所示，3个特征成分点截面分布有亚微米尺寸、不连续孔洞，可以被认为是氧化物颗粒间发生烧结留下的。对水氧腐蚀后3个特征成分点截面进行EDS分析，得到了不同水平位置的元素分布情况，如表1所示。与1300 ℃空气氧化产物结果类似，各成分点表层RE / Si相对较低，中、下层略有升高；不同位置水氧腐蚀产物中Gd / Yb差别不大，与空气氧化产物中对应位置的Gd / Yb结果非常接近，且二者均与制备态样品中的初始Gd / Yb一致。对比3个典型成分点1300 ℃空气氧化和水氧腐蚀结果可以看出，两种反应条件下产物的主相相同，截面形貌及元素分布情况相似，仅在表面形貌上存在区别；且随着组分中Si含量的增加，腐蚀形貌更加显著，表明硅化物在水氧环境下的稳定性随Si含量的增加而降低，在后文中将基于以上

结果讨论Yb-Gd改性硅化物的水氧反应过程。

对比Yb-Gd稀土改性硅化物高温氧化和静态水氧腐蚀高通量表征结果可知，Yb-Gd稀土不会发生明显的选择性氧化，氧化产物中Yb、Gd、Si无明显偏聚，样品耐高温水氧腐蚀能力随Si含量增加而降低。据此认为在高温水氧腐蚀过程中，腐蚀机制为稀土硅化物在水蒸气、空气混合气流中，氧化生成稀土单硅酸盐相和磷灰石相，如反应式(1)和(2)所示。在水蒸气的进一步作用下，氧化产物发生水氧腐蚀最终生成气态产物，具体反应如式(3)~(5)所示[27,28]：

$$RESi_x(s) + O_2(g) \rightarrow X2\text{-}RE_2SiO_5(s) \quad (1)$$

$$RESi_x(s) + O_2(g) \rightarrow RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2(s) \quad (2)$$

$$X2\text{-}RE_2SiO_5(s) + H_2O(g) \rightarrow RE(OH)_3(g) + Si(OH)_4(g) \quad (3)$$

$$RE_2SiO_5(s) + H_2O(g) \rightarrow RE(OH)_3(g) + RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2(s) \quad (4)$$

$$RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2(s) + H_2O(g) \rightarrow RE(OH)_3(g) + Si(OH)_4(g) \quad (5)$$

3 结论

(1) 设计并制备了Yb-Gd稀土改性硅化物黏结层组合材料芯片，制备态稀土改性硅化物的相组成基本不受Gd / Yb影响；随着Si含量的升高，RESi相逐渐转变为$RESi_2$相。

(2) 1100和1300 ℃等温氧化后，不同组分稀土硅化物的氧化产物均以磷灰石和稀土单硅酸盐为主相，随着Gd掺杂量的提高，氧化产物中磷灰石相含量增加；随着氧化温度的升高，稀土单硅酸盐从X1相转变为X2相。

(3) 在1300 ℃水氧腐蚀环境下，Yb-Gd稀土改性硅化物腐蚀机制为：稀土硅化物优先氧化生成磷灰石相和稀土单硅酸盐，随后在水蒸气气流作用下，硅酸盐与水蒸气反应生成挥发性产物，从而导致硅酸盐被消耗；随着Si含量的增加，黏结层抗水氧腐蚀性能下降。

参 考 文 献

[1] Padture N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. Nat. Mater., 2016, 15: 804

[2] Menon M N, Fang H T, Wu D C, et al. Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: Part I, experimental observations [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77: 1217

[3] Liu Q M, Huang S Z, Liu J, et al. Progress and application of high temperature structural materials on aero-engine [J]. Gas Turbine Exp. Res., 2014, 27(4): 51
(刘巧沐, 黄顺洲, 刘 佳等. 高温材料研究进展及其在航空发动机上的应用 [J]. 燃气涡轮试验与研究, 2014, 27(4): 51)

[4] Li L B. Research progress on application and airworthiness compliance validation of ceramicmatrix composites in aeroengines [J]. Acta Mater. Compos. Sin., 2025, 42(1): 54
(李龙彪. 陶瓷基复合材料在航空发动机应用与适航符合性验证研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 54)

[5] Poerschke D L, Jackson R W, Levi C G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: Progress toward models and materials solutions [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2017, 47: 297

[6] Eaton H E, Linsey G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22: 2741

[7] Tejero-Martin D, Bennett C, Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2021, 41: 1747

[8] Wang J Y, Sun L C, Luo Y X, et al. Rare earth silicate environmental barrier coating material: High-entropy design and resistance to CMAS corrosion [J]. Acta Metall. Sin., 2023, 59: 523
(王京阳, 孙鲁超, 罗颐秀等. 以抗CMAS腐蚀为目标的稀土硅酸盐环境障涂层高熵化设计与性能提升 [J]. 金属学报, 2023, 59: 523)

[9] Wang H Y, Luo Z X, Sun L C, et al. Comprehensive microstructural characterization and CMAS infiltration resistance of ytterbium disilicate coatings with lamellar and quasi-columnar structures [J]. Corros. Sci., 2023, 221: 111316

[10] Harder B J. Oxidation performance of Si–HfO_2 environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition [J]. Surf. Coat. Technol., 2020, 384: 125311

[11] Morigayama H, Miyazaki T, Usami S, et al. Phase stability of Yb–Gd–Si ternary alloys at elevated temperature [J]. J. Alloys Compd., 2020, 825: 154098

[12] Golden R A, Opila E J. High-temperature oxidation of yttrium silicides [J]. J. Mater. Sci., 2018, 53: 3981

[13] Okamoto H. Gd–Si (gadolinium–silicon) [J]. J. Phase Equilib. Diffus., 2009, 30: 213

[14] Kim J, Jung I H. Critical evaluation and thermodynamic optimisation of the Si–RE systems: Part II. Si–RE system (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Y) [J]. J. Chem. Thermodyn., 2015, 81: 273

[15] Miyazaki T, Usami S, Arai Y, et al. Oxidation behavior of ytterbium silicide in air and steam [J]. Intermetallics, 2021, 128: 106992

[16] Zhu D M, Farmer S, McCue T R, et al. Environmental stability and oxidation behavior of HfO_2–Si and YbGd(O) based environmental barrier coating systems for SiC/SiC ceramic matrix composites [R]. Cleveland: National Aeronautics and Space Administration, 2017

[17] Zhu D M. Development and property evaluation of selected HfO_2–silicon and rare earth–silicon based bond coats and environmental barrier coating systems for SiC/SiC ceramic matrix composites [R]. Cleveland: National Aeronautics and Space Administration, 2016

[18] Zhu D M. Advanced environmental barrier coatings for SiC/SiC ceramic matrix composite turbine components [A]. Engineered Ce-

ramics: Current Status and Future Prospects [M]. Hoboken: Wiley, 2016: 187

[19] Xiang H M, Xing Y, Dai F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward [J]. J. Adv. Ceram., 2021, 10: 385

[20] Rajan K. Combinatorial materials sciences: experimental strategies for accelerated knowledge discovery [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2008, 38: 299

[21] Lv X R, Lei Y M, Zhang Z, et al. Accelerating the design of multi-component rare earth silicates for SiC_f/SiC CMC by combinatorial material chip design and high throughput screening [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2023, 150: 96

[22] Miracle D B, Li M, Zhang Z H, et al. Emerging capabilities for the high-throughput characterization of structural materials [J]. Annu. Rev. Mater. Res., 2021, 51: 131

[23] Harris L A, Finch C B. Crystallographic data for Er_2SiO_5 and Y_2SiO_5 [J]. Am. Mineral., 1965, 50: 1493

[24] Hu W P, Zhang J, Nian H Q, et al. Phase evolution of reactive sputtering synthesized holmium silicate coatings [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2019, 102: 490

[25] Alves M F R P, Santos C, Olhero S M, et al. Pressureless sintered lithium disilicate glass-ceramics: Influence of particle size and crystallization state [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2024, 44: 6135

[26] Takeda O, Uda T, Okabe T H. Treatise on Process Metallurgy [M]. Amsterdam: Elsevier, 2014: 995

[27] Zhong X, Liang R H, Hong D, et al. Corrosion behavior and mechanism of ytterbium silicates environmental barrier coatings subjected to thermal cycling in water vapor [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2024, 107: 387

[28] Wang Y W, Niu Y R, Zhong X, et al. Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed RE_2SiO_5 (RE = Gd, Y, Er) coatings [J]. Corros. Sci., 2020, 167: 108529

(责任编辑:梁 烨)