

中图分类号: TG174.2
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 05-0295-26
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.002



稀土硅酸盐陶瓷材料研究进展

田志林, 王京阳

中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室 高性能陶瓷材料研究部, 沈阳 110016

摘要: 稀土硅酸盐陶瓷具有良好的抗水蒸气腐蚀性能和较低的热膨胀系数, 被认为是下一代硅基陶瓷环境涂层候选材料。研究发现, 部分稀土硅酸盐陶瓷具有较低的热导率, 使得它们兼具隔热和抗腐蚀的性能, 有望成为硅基陶瓷环/热障一体化涂层材料。本文评述了稀土硅酸盐陶瓷的种类、本征热学性能、力学性能以及抗低熔点氧化物熔盐和水蒸气腐蚀的研究进展, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词: 稀土硅酸盐; 环/热障涂层; 力学性能; 热学性能; 抗腐蚀性

Research Progress of Rare Earth Silicate Ceramics

TIAN Zhi-Lin, WANG Jing-Yang

High-Performance Ceramics Division, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Rare earth silicates are the third generation of environmental barrier coating materials for Si-based ceramics due to their good corrosion resistance to water vapor and low thermal expansion coefficients. Recently, some investigations revealed the low thermal conductivity of some rare earth silicates and make them with good thermal and corrosion resistance properties. It highlights the rare earth silicates as an integrated environmental/thermal barrier coating for Si-based ceramics. Therefore, this work summarizes the intrinsic thermal and mechanical properties, CMAS and water vapor corrosion resistance of rare earth silicates. It can provide guidelines on the selection and optimization of rare earth silicates as integrated environmental/thermal barrier coating materials.

Keywords: Rare earth silicate; Environmental/thermal barrier coating; Mechanical property; Thermal property; Corrosion resistance

燃气轮机在航空、航天、船舶和车辆等领域有着广泛的应用, 同时作为高效的发电装置在电力、能源和军事领域也得到了快速发展^[1]。由于化石燃料等不可再生能源的日益短缺, 追求节能、高效、

收稿日期: 2018-07-11

第一作者: 田志林 (1987-), 男, 辽宁丹东人, 博士后。E-mail: zltian10s@alum.imr.ac.cn。

通讯作者: 王京阳 (1971-), 男, 辽宁沈阳人, 研究员。E-mail: jywang@imr.ac.cn。

高推重比的燃气轮机成为了未来发展的方向^[2]。众所周知, 燃气轮机的热效率和核心动力直接取决于燃气的进口温度。若将燃气进口温度提高 100°C, 燃气轮机的热效率将会提升 2%~3%^[3]。目前, 燃气轮机上关键热端部件材料 (如涡轮叶片、导向器叶片、涡轮盘等) 以高温合金为主^[4]。高温合金在 1200°C 以下可以保持较高强度以承受较高的载荷。然而, 随着温度的进一步提高, 高温合金将达到其熔点而无法工作^[3]。

陶瓷基复合材料突破了高温合金的温度极限, 有望逐步取代合金材料作为燃气轮机的热结构部件^[5]。以碳化硅纤维和碳纤维增强碳化硅基复合材料为代表的硅基陶瓷具有优异的高温性能, 是理想的高温结构材料, 可以作为未来发动机热端结构的首选材料, 替代金属及其合金^[6,7]。在干燥的高温环境中, 硅基陶瓷表面通过氧化可以生成一层 SiO₂ 膜, 起到良好的保护作用, 从而防止基体材料的进一步氧化。然而, 在高流速水蒸气的燃烧环境中, 硅基陶瓷表面的 SiO₂ 层会被不断消耗冲刷掉, 裸露的硅基陶瓷基体将不断与水蒸气发生反应而逐步被侵蚀^[8]。因此, 硅基陶瓷显示了较差的抗水蒸气腐蚀性能, 这就限制了其在热结构部件方面的应用。研究表明 (图 1), 在基体表面施加环障涂层可以有效解决这个问题^[9]。

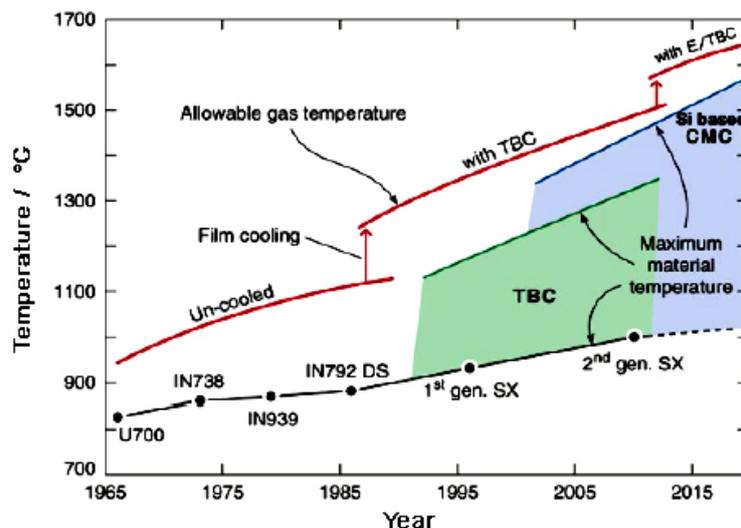


图 1 燃气轮机中叶片材料随发展年代变化示意图

Figure 1 The evolution of components of blade in gas turbine engines

硅基陶瓷环障涂层的发展经历了三代^[10]。第一代环障涂层是以莫来石为粘结层和 YSZ 为陶瓷层的双层结构。第二代环障涂层是以硅以及莫来石和钡铝硅酸盐为粘结层, 以钡铝硅酸盐为陶瓷层的多层结构涂层^[10]。然而, 莫来石较差的相稳定性和钡铝硅酸盐较弱的抗水蒸气腐蚀性能并不能满足实际应用需求。稀土硅酸盐陶瓷以其良好的相稳定性和抗腐蚀能力, 成为了目前研究的硅基陶瓷环障涂层热门材料。第三代硅基陶瓷环障涂层不仅需要具有良好的抗水蒸气腐蚀能力, 还需要具有抗低熔点氧化物 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 的腐蚀能力。这是因为在沙漠或火山附近, 沙子或者火山灰常常会被吸入飞机发动机内, 而该类物质熔点较低, 会在叶片等热结构部件表面熔融, 从而不断与表面涂层发生反应而导致涂层的失效。

复合的梯度热障和环障涂层材料兼具隔热和耐腐蚀特点, 采用这种涂层结构可以同时达到热防护和抗腐蚀效果, 具有潜在的应用前景^[11]。然而, 采用多层涂层模式需要考虑涂层间热膨胀系数的匹配和化学兼容性问题, 这就需要有大量的实验数据为基础, 进而寻找相互匹配的热障和环障涂层材料。Zhu 等人^[12]提出采用环/热障一体化涂层材料可以进一步提升燃气轮机中燃气的进口温度,

并将目标温度设为 1650°C。这种结构-功能一体化涂层材料兼具热防护和耐腐蚀等优点，既可以实现更高的燃气进口温度，又可以减少涂层材料的多样性，增加了涂层可靠性，成为了未来涂层材料发展的新方向。

然而，很难从现有的涂层候选材料中筛选出满足这些条件的涂层材料，一方面是因为我们对现有材料的性能缺乏全面系统的评价，另一方面缺乏可靠的理论指导去寻找新材料。稀土硅酸盐被认为具有优异的抗腐蚀性能，可以从中筛选出具有低热导率的稀土硅酸盐陶瓷材料，进而评价其抗腐蚀性能，最终实现这类环/热障涂层材料的优选，并为环/热障涂层材料的发展提供指导。

本文从稀土硅酸盐陶瓷的种类、热学、力学以及抗腐蚀性能等方面介绍其研究进展，总结了研究中发现的成果和规律，并对今后的研究方向进行了展望。

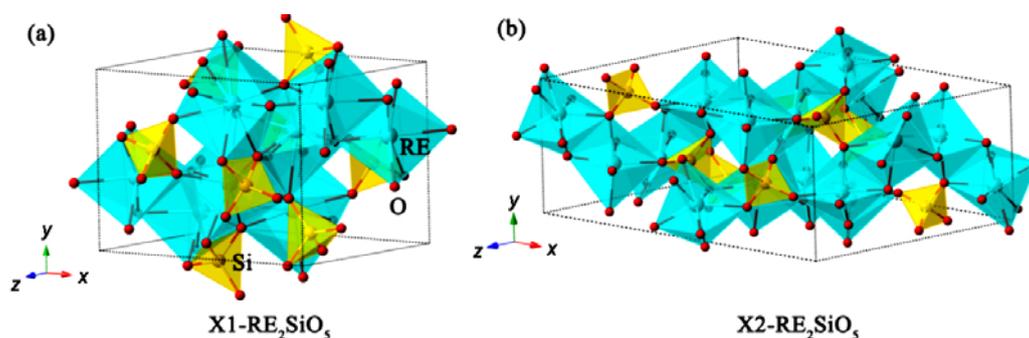


图 2 (a) X1-RE₂SiO₅ 和 (b) X2-RE₂SiO₅ 的晶体结构
Figure 2 Crystal structures of (a) X1-RE₂SiO₅ and (b) X2-RE₂SiO₅

1 稀土硅酸盐陶瓷的种类

由 RE₂O₃ (RE 为稀土) 和 SiO₂ 二元氧化物组成的稀土硅酸盐中，以 1:1、1:2 和 7:9 配比的稀土硅酸盐最为常见。根据稀土离子半径的不同，稀土硅酸盐形成多种多形相。RE₂O₃:SiO₂ 配比为 1:1 的化合物具有两种多形相，其晶体结构如图 2 所示，稀土离子半径较大的形成 X1 相，稀土离子半径较小的形成 X2 相。配比为 1:2 的化合物目前发现有 7 种多形相。此外，所有的稀土元素均可生成 RE_{9,33}(SiO₄)₆O₂ (RE₂O₃:SiO₂ = 7:9) 相^[13]。

1.1 稀土单硅酸盐 RE₂SiO₅

稀土单硅酸盐 RE₂SiO₅ 由 Si-O 四面体和 RE-O 多面体组成。离子半径较大的稀土 (La ~ Gd) 一般形成 X1 相，空间群为 P2₁/c；离子半径小的稀土 (Tb ~ Lu) 形成 X2 相，空间群为 C₂/c。RE₂SiO₅ 单胞中包含 32 个原子，其中稀土原子占位有两个不等价位置，分别为 RE1 位和 RE2 位；Si 原子占位有一种；氧原子占位有五种，分别为 O1 ~ O5 位。四个氧原子 O1 ~ O4 形成以 Si 为中心四面体，另外一个氧原子 O5 不与 Si 原子成键，只与稀土原子以较弱的化学键结合。X1-RE₂SiO₅ 与 X2-RE₂SiO₅ 的差别在于稀土原子配位数不同，X1-RE₂SiO₅ 中两个稀土原子位置与氧分别为 9 配位和 7 配位；而 X2-RE₂SiO₅ 中两个稀土原子位置与氧分别为 7 配位和 6 配位。因此，X1-RE₂SiO₅ 和 X2-RE₂SiO₅ 均是由 [SiO₄] 四面体和 [REO_x] 多面体组成。

1.2 稀土双硅酸盐 RE₂Si₂O₇

稀土双硅酸盐的家族非常庞大。以 Y₂Si₂O₇ 为例，它就有至少 7 种多形相，在不同的温度区间会形成不同的相。此外，Y₂Si₂O₇ 的相区较窄，不同多形相之间的形成温度较为接近，因此，合成纯

相材料较为困难。不同稀土元素形成的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有多种晶体结构。除 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 之外, 其它 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 均具有至少两种多形相。

多形的存在给 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 作为涂层材料的应用设置了障碍。一方面, 合成纯相的材料需要控制精确的温度和成熟的工艺; 另一方面, 多形的存在使得涂层材料热循环过程中容易发生相变, 导致涂层的剥落。 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的多形相采用英文字母命名, 分别为 A、B、C、D、E、F 和 G 相 (对于 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 习惯采用 γ 、 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ε 来命名), 其晶体结构如图 3 所示。

La ~ Eu 存在 A 型多形相的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 其空间群为 $P4_122$, 晶体结构由顶角相连的 Si-O 四面体组成的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元和 RE-O 形成的 $[\text{REO}_{8/9}]$ 多面体构成。

含有 Eu、Gd、Tb、Dy、Ho 和 Er 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 B 型相。B 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 属于 $P\bar{1}$ 空间群, 是由孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和三个顶角相连的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成的链状 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 单元组成。稀土原子与氧原子以 6 配位和 8 配位形成 $[\text{REO}_{6/8}]$ 多面体单元。

含有 Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 C 型相。其中 Yb 和 Lu 只存在 C 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。C

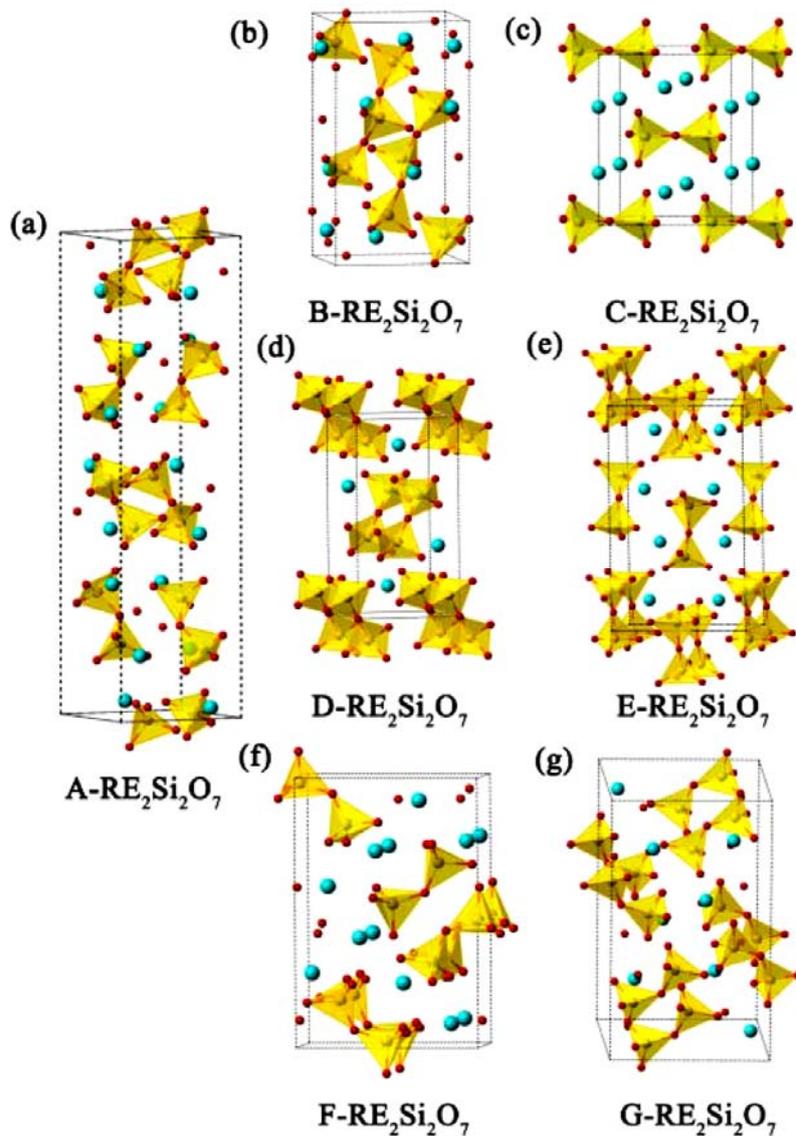


图 3 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多形相的晶体结构
Figure 3 Crystal structures of polymorphs of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 空间群为 C_2/m , 其晶体结构是由顶角相连的 Si–O 四面体组成的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元和稀土原子沿 y 轴堆垛。稀土原子与氧为 6 配位, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元的畸变度低, 其中 Si–O_{bridge}–Si 的键角为 180° , $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元中的桥氧原子不与稀土原子成键。这种独特的三明治式堆垛方式造成 C 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中存在一些弱结合面, 在外加应力作用下弱结合面上的原子容易滑动形成孪晶或者层错。

含有 Ho 和 Er 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 D 型相, 空间群为 $P2_1/b$, 与 C 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相类似, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元中 Si–O_{bridge}–Si 的角度为 180° 。D 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元交叉排列, 以类正弦波形式堆垛。其中稀土原子与氧原子形成 6 配位的多面体, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元中的桥氧原子不与稀土原子成键。C 型与 D 型 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 结构非常类似, 在升温过程中可以发生二者间的晶型转变^[14]。

含有 Eu、Gd、Tb、Dy 和 Ho 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 E 型相, 空间群为 $Pna2_1$, 由顶角相连的 Si–O 四面体组成的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元和稀土原子沿 z 轴平行的平面堆垛而成。其中 Si–O_{bridge}–Si 的角度为 158.3° , 稀土原子与氧原子成键, 形成 7 配位的多面体, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元中的桥氧原子不与稀土原子成键。

含有 Sm 和 Eu 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 F 型相, 空间群为 Pt , 由顶角相连的 Si–O 四面体组成的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元和稀土原子组成。Si–O_{bridge}–Si 的角度为 132° 左右, 稀土原子与氧分别形成 7 配位和 8 配位的多面体。

含有 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm 的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 存在 G 型相, 空间群为 $P2_1/c$, 由顶角相连的 Si–O 四面体组成的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元和稀土原子组成。Si–O_{bridge}–Si 的角度为 $130^\circ \sim 132^\circ$ 左右, 稀土原子与氧形成 8 配位的多面体^[15]。

$\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有几个明显的特点。第一是对称性较低, 晶体结构复杂, 这也是其热导率低的原因之一。第二, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 不存在相变, 是 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中仅有的两类具有唯一稳定结构的材料。第三, 周期表中镧系稀土元素中具有中等离子半径的稀土元素多形相较多。

1.3 磷灰石结构稀土硅酸盐 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

$\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的空间群为 $P6_3/m$, 由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{REO}_{7/9}]$ 多面体组成, 稀土原子具有两种占位, 分别与氧原子形成 7 配位和 9 配位。由于 $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的热膨胀系数较高 ($\sim 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 与硅基陶瓷的热膨胀系数相差较大, 因此不适合作为硅基陶瓷的环/热障涂层材料^[15]。

2 稀土硅酸盐的力学性能

2.1 X2- RE_2SiO_5 的力学性能

理论计算表明, X2- RE_2SiO_5 具有较低的杨氏模量 (图 4), 适合作为涂层材料, 同时其单晶材料的杨氏模量呈现较强的各向异性。X2- RE_2SiO_5 的杨氏模量、体模量和剪切模量随着稀土离子半径的减小而递增^[16], 表现出非常明显的稀土原子序数依赖性, 这可能与随着稀土离子半径减小, 稀土与氧离子 (RE–O) 的键强增强有关^[17]。

采用无压/热压相结合的烧结方法可以合成纯相块体 X2- RE_2SiO_5 材料。以 Lu_2SiO_5 为例, 通过 XRD 分析其反应路径^[18], 发现在 1100°C 以下, 只有 Lu_2O_3 和 SiO_2 的衍射峰, 即样品中只有初始的原料粉。 1200°C 时出现了 Lu_2SiO_5 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的衍射峰, 此外 Lu_2O_3 的衍射峰并没有消失只是峰强减弱, 而 SiO_2 的衍射峰消失。这主要是因为 SiO_2 参与形成了 Lu_2SiO_5 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。 1300°C 时 Lu_2SiO_5 和 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的衍射峰逐渐增强, 说明产物中二者含量增多, 然而 Lu_2O_3 的衍射峰并没有消失, 说明反应没有充分完成。 1400°C 时, 产物中只有 Lu_2SiO_5 的衍射峰, 说明反应充分进行, 所以可以确定获得纯相 Lu_2SiO_5 的温度在 1400°C 左右。含有其它稀土元素的 X2- RE_2SiO_5 由于相区接近, 且结构相同、成分相似, 合成温度相差较小。

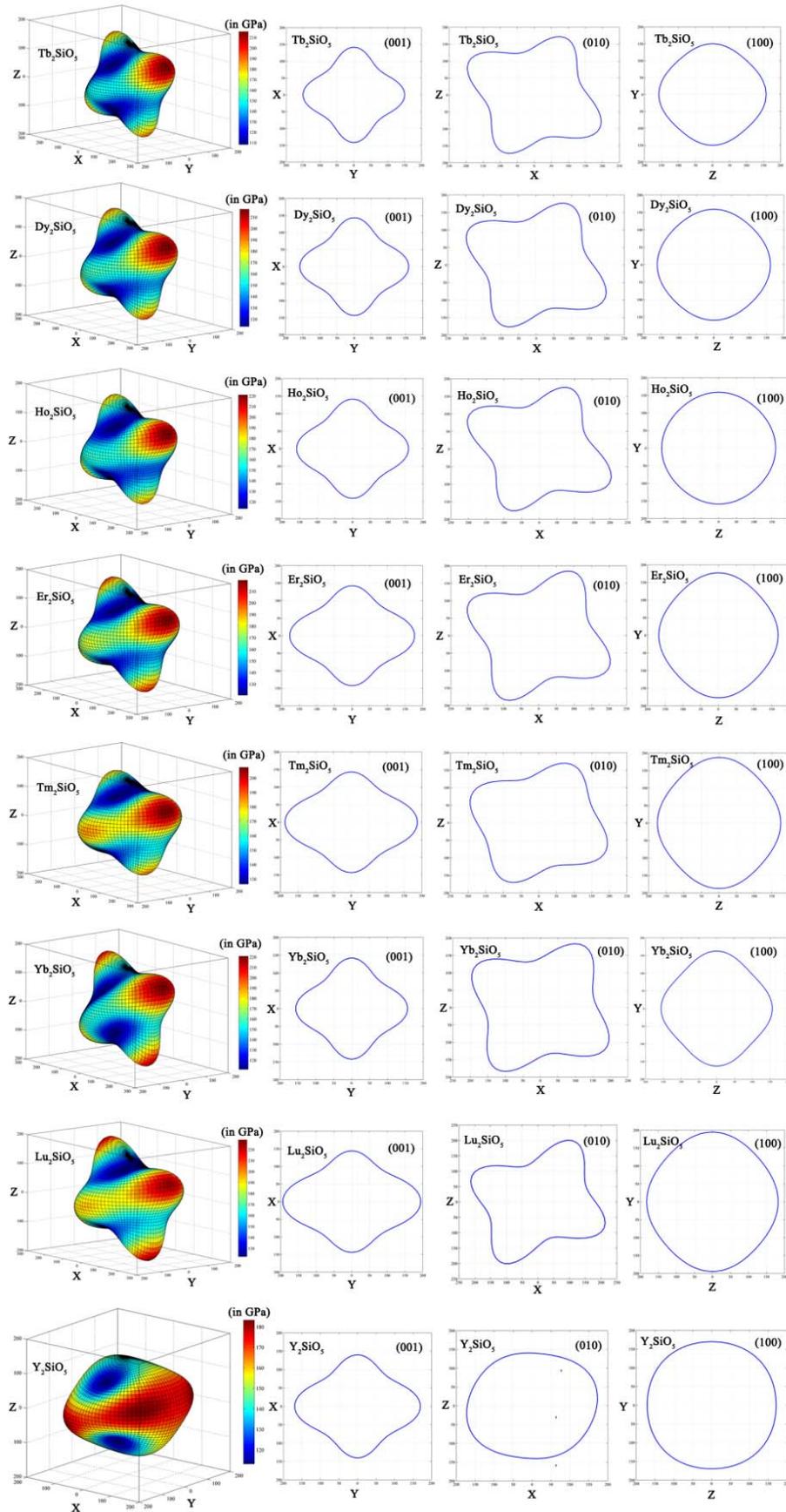


图 4 X₂-RE₂SiO₅ 杨氏模量在三维空间、(100)、(010) 和 (001) 原子面上的各向异性分布值
Figure 4 Directional Young's moduli of X₂-RE₂SiO₅ in 3-D scenario, (100), (010), and (001) atomic planes

图 5 为热压烧结 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷经热腐蚀之后的显微结构照片。可以看出，两步法合成的 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷样品中没有裂纹产生，晶粒为等轴晶。晶粒尺寸大部分集中在 0.5 μm ~ 1 μm 之间，平均晶粒尺寸为 1 μm 左右。

X2-RE₂SiO₅ 陶瓷弹性模量和内耗可以采用脉冲法测量。实验测得的杨氏模量、剪切模量和体模量随着稀土离子半径的减小而增大，但泊松比没有明显的稀土元素依赖性，相差较小。图 6 为 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷杨氏模量和内耗随温度的变化关系。从室温到高温，杨氏模量随温度呈线性下降趋势，在大于 1600 K 左右下降迅速，对应于内耗的快速上升。在 1500 K ~ 1800 K 之间，X2-RE₂SiO₅ 的杨氏模量仍能维持室温值的 80% 左右，表现出良好的高温刚性^[16]。

内耗的变化与材料的韧脆转变相关。Kardashev 等人^[19]采用分段线性拟合内耗谱的方法确定了一些金属间化合物的韧脆转变温度。这种方法可以用来确定 X2-RE₂SiO₅ 材料的韧脆转变温度。室温至 1400 K 之间，X2-RE₂SiO₅ 的内耗基本不变。在 1400 K ~ 1600 K 范围内内耗突然呈指数增加，同时对应于杨氏模量的明显下降。图 7 为 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷的韧脆转变温度随稀土离子半径的变化关系曲线。X2-RE₂SiO₅ 陶瓷韧脆转变温度随着稀土离子半径减小而递减，例如 Tb₂SiO₅、Dy₂SiO₅、Ho₂SiO₅ 和 Er₂SiO₅ 的韧脆转变温度在 1600 K ~ 1700 K 之间。稀土离子半径小的 X2-RE₂SiO₅ 韧脆转变温度较低，韧脆转变温度最大差距在 180 K 左右^[16]。内耗的增加对改善脆性材料的韧性是有利的，它可以提高材料的损伤容限或者钝化材料中的裂纹，对高温环境下服役的环/热障涂层材料来说尤为重要。

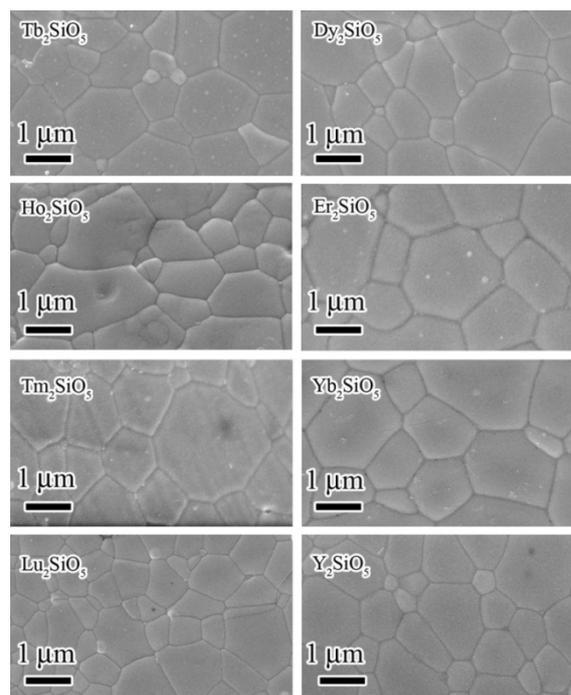


图 5 X2-RE₂SiO₅ 的晶粒形貌
Figure 5 Morphologies of grains of X2-RE₂SiO₅

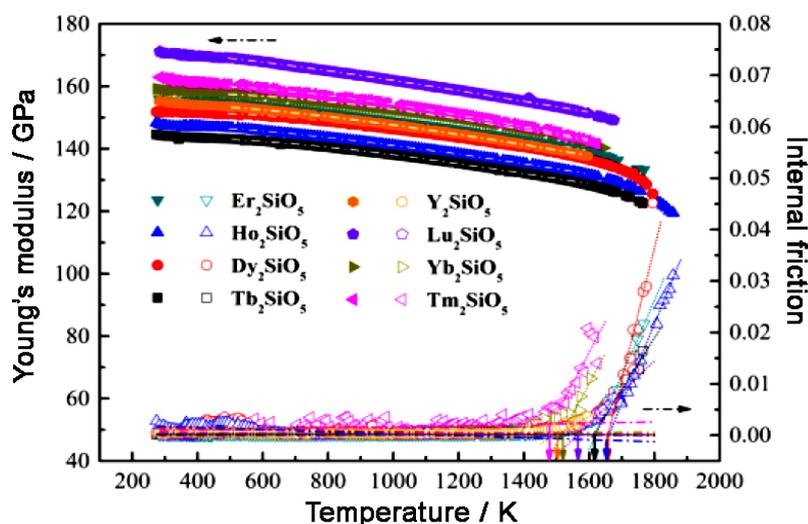


图 6 X2-RE₂SiO₅ 的杨氏模量和内耗随温度的变化
Figure 6 Temperature-dependent Young's moduli and internal friction of X2-RE₂SiO₅

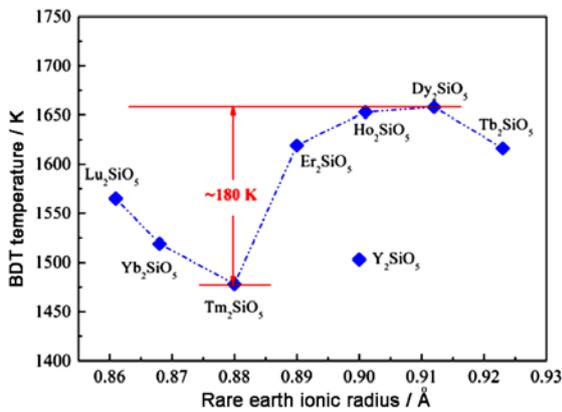


图 7 X₂-RE₂SiO₅ 的韧脆转变 (BDT) 温度随稀土离子半径的变化
 Figure 7 Brittle to ductile transition (BDT) temperature of X₂-RE₂SiO₅ as a function of rare earth ionic radii

通过内耗数据随温度的变化可以获得材料的韧脆转变温度,但是材料的高温韧性是否改善尚不清楚。韧脆转变除了与内耗相关,还与材料的变形和断裂模式有关。以韧脆转变温度较低的 Yb₂SiO₅ (1519K) 为例,研究其断裂模式转变与韧脆转变温度的关系。图 8 为室温、1473 K 和 1573 K 弯曲强度实验后 Yb₂SiO₅ 的断口形貌。Yb₂SiO₅ 室温断口以明显的穿晶断裂模式为主,在 1473 K 以穿晶和沿晶混合断裂模式为主,1573 K 的断口则可以明显地观察到晶界,因而以沿晶断裂模式为主。这种明显的断裂模式转变有可能与韧脆转变温度有关。Schaller 等人^[20]认为从脆到韧的转变一般分为两个过程,第一个阶段为脆性到韧性的转变,第二个为韧性到延性的转变。

高温下的断口是沿着晶界展开的,说明裂纹扩展过程需要耗散更多的能量,因而其断裂韧性有可能会提高,对应于韧脆转变的阶段。测量 Yb₂SiO₅ 在室温和 1573K 的断裂韧性可以发现,室温的断裂韧性为 (2.0 ± 0.1) MPa·m^{1/2},而 1573K 的断裂韧性为 (3.5 ± 0.3) MPa·m^{1/2},表现出明显的韧性提升。因此通过内耗所确定的韧脆转变温度介于断裂模式转变的温度之间,表明通过内耗确定韧脆转变温度是可信的。

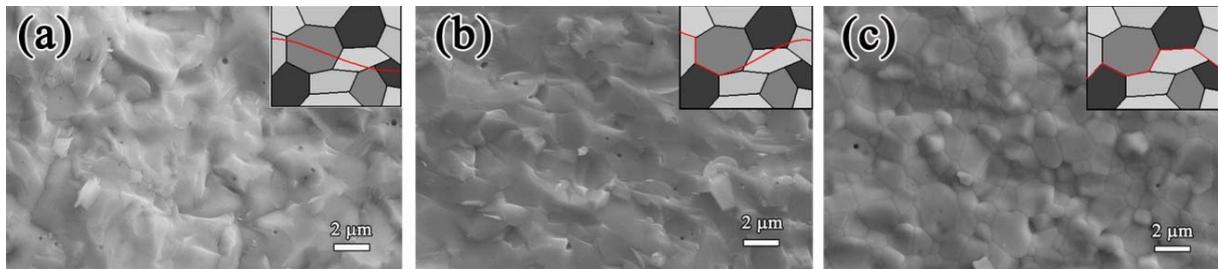


图 8 Yb₂SiO₅ 在 (a) 室温、(b) 1473 K 和 (c) 1573 K 的断口形貌
 Figure 8 Fracture morphologies of Yb₂SiO₅ at (a) room temperature, (b) 1473 K, and (c) 1573 K

作为涂层材料需要具有良好的强度。图 9 为 X₂-RE₂SiO₅ 的室温弯曲强度。X₂-RE₂SiO₅ 的弯曲强度介于 150 MPa 至 250 MPa 之间。其中 Tb₂SiO₅、Dy₂SiO₅ 和 Er₂SiO₅ 的弯曲强度非常接近,处于 150 MPa ~ 160 MPa 之间,而 Tm₂SiO₅、Yb₂SiO₅ 和 Lu₂SiO₅ 的弯曲强度较高,在 200 MPa ~ 220 MPa 之间。因此,通常来说具有较小稀土离子半径的 X₂-RE₂SiO₅ 弯曲强度较高。但是 Ho₂SiO₅ 是个例外,其弯曲强度高达 236 MPa,这可能与各向异性较强有关^[16]。

通过上述研究可以发现, X₂-RE₂SiO₅ 的杨氏模量、剪切模量和体模量随着稀土离子半径的

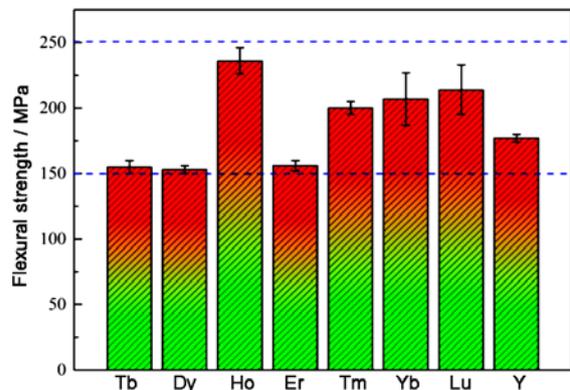


图 9 X₂-RE₂SiO₅ 的室温弯曲强度
 Figure 9 Room temperature flexural strength of X₂-RE₂SiO₅

减小而递增，泊松比变化不明显。 $X2-RE_2SiO_5$ 显示了优异的高温刚性，在 1600 K ~ 1800 K 范围内，杨氏模量依然可以维持室温值的 80% 以上。含有较小稀土离子的 $X2-RE_2SiO_5$ 的韧脆转变温度较高。 $X2-RE_2SiO_5$ 的室温弯曲强度介于 150 MPa ~ 250 MPa 之间，具有较小稀土离子半径的 $X2-RE_2SiO_5$ 的弯曲强度较高，其中 Ho_2SiO_5 的弯曲强度最优^[21]。

2.2 $RE_2Si_2O_7$ 的力学性能

在稀土双硅酸盐众多的多形相中， $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 和 $\beta-Lu_2Si_2O_7$ 是其中不存在相变的两种材料，具有优异的相稳定性。同时， $\beta-RE_2Si_2O_7$ 由于具有较低的热膨胀系数，是有前景的硅基陶瓷环/热障涂层候选材料^[22]。对于稀土双硅酸盐，本文将着重介绍这两种材料的力学性能。

理论计算表明 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 的三维空间杨氏模量具有较强的各向异性 (图 10)。(100) 面杨氏模量的各向异性较 (010) 和 (001) 面弱，这是因为 $[Si_2O_7]$ 单元中较强的 Si-O-Si 桥键主要沿 [100] 方向分布。Zhou 等人^[23]通过计算 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 的 Mulliken 布居数，发现 Si-O 键的 Mulliken 布居数要远

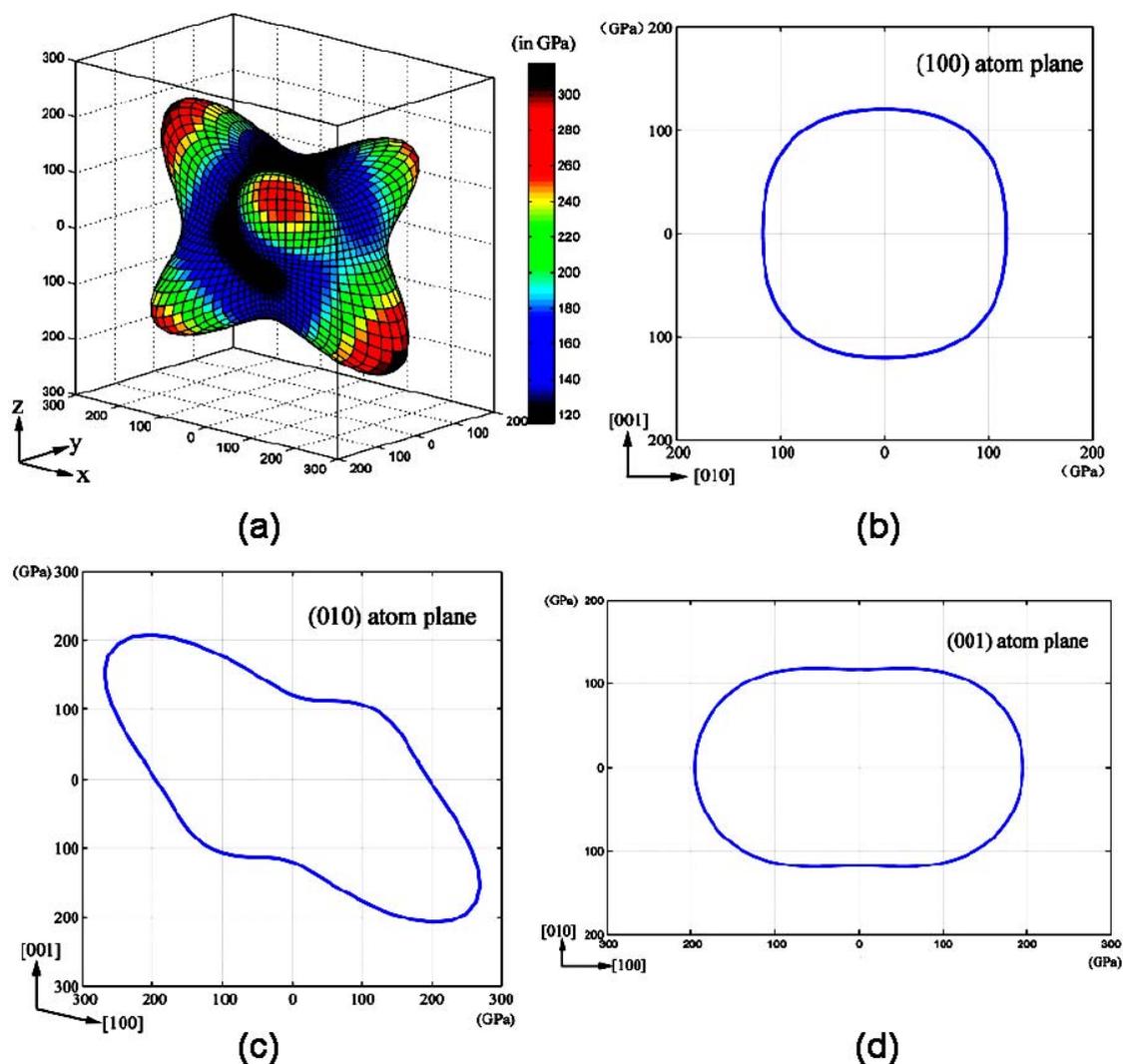


图 10 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 的杨氏模量在 (a) 三维空间、(b) (100) 面、(c) (010) 面和 (d) (001) 面的分布
Figure 10 Directional Young's modulus of $\beta-Yb_2Si_2O_7$ in (a) 3-D scenario; (b) (100); (c) (010); and (d) (001) atomic planes

表 1 β -RE₂Si₂O₇ 及一些损伤容限陶瓷的 H_V/E 、 G/B 和 K_{IC}/σ 比值
Table 1 H_V/E , G/B and K_{IC}/σ of β -RE₂Si₂O₇ and some damage tolerant ceramics

	β -Yb ₂ Si ₂ O ₇	β -Lu ₂ Si ₂ O ₇	LaPO ₄	Macor	γ -Y ₂ Si ₂ O ₇
H_V / GPa	6.8 ± 0.2	7.0 ± 0.3	4.86	3	6.2 ± 0.1
E / GPa	171	178	134	66	155
B / GPa	139	153	99.3	52	112
G / GPa	66	68	53	25	61
K_{IC} / MPa·m ^{1/2}	2.0 ± 0.1	2.6 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.4 ± 0.5	2.12 ± 0.05
σ / MPa	137 ± 7	168 ± 10	101.82	94	135 ± 4
H_V/E	0.040	0.039	0.037	0.045	0.040
G/B	0.47	0.44	0.53	0.48	0.54
K_{IC}/σ	0.015	0.015	0.010	0.015	0.016

大于 Yb-O 键的 Mulliken 布居数, 说明 Si-O 键的键强要大于 Yb-O 键的键强, 这种化学键的不均匀性导致了 β -Yb₂Si₂O₇ 杨氏模量的各向异性。此外, 化学键的不均匀性还容易在晶体结构中产生弱结合面, 在外加应力的作用下弱结合面滑移有利于位错的开动和孪晶的形成。

一些力学性能相关参数可以用于定量地评价材料的损伤容限, 例如剪切模量与体模量的比值 (G/B)^[24]、硬度与杨氏模量的比值 (H_V/E)^[25] 以及断裂韧性与弯曲强度的比值 (K_{IC}/σ)^[26]等。在断裂力学中, 对于弹塑性接触实验来说, 硬度与杨氏模量的比值 (H_V/E) 是一个非常重要的参数, 其中加载过程与硬度 (H_V) 相关, 卸载过程则与杨氏模量 (E) 相关。Lawn 等人^[25] 认为压头深入样品的面积与 H_V/E 有关, H_V/E 的大小决定了材料是弹性的 (脆性的)、弹塑性的还是塑性的。剪切模量与体模量的比值 (G/B) 可以用来评价固体材料是脆性的还是塑性的。较低的 G/B 比值说明材料具有较好的塑性, 其中 $G/B = 0.57$ 是区分材料塑性或脆性的一个阈值。此外, K_{IC}/σ 与材料断裂的裂纹尺寸有关, 是评价材料损伤容限的一个重要参数。如表 1 所示, β -Yb₂Si₂O₇ 和 β -Lu₂Si₂O₇ 具有较小的 H_V/E 与 G/B 比值和较高的 K_{IC}/σ 比值, 因此具有良好的损伤容限。

通常来讲, 陶瓷材料的力学性能对缺陷非常敏感, 样品表面的缺陷会导致材料强度下降。采用测量预制损伤后样品残余强度的方法可以进一步表征 β -Yb₂Si₂O₇ 的抗损伤容限。图 11 为 β -Yb₂Si₂O₇

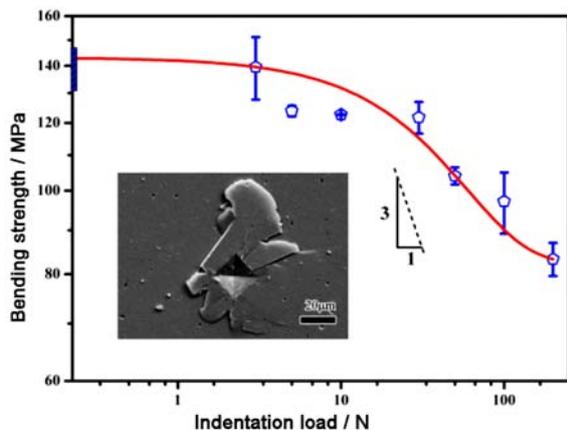


图 11 β -Yb₂Si₂O₇ 的残余弯曲强度与载荷的关系
Figure 11 Residual bending strength of β -Yb₂Si₂O₇ versus indentation load

的残余弯曲强度与预制损伤施加载荷之间的关系。 β -Yb₂Si₂O₇ 室温弯曲强度为 (136 ± 7) MPa, 从图中可以看到施加 3 N 载荷对 β -Yb₂Si₂O₇ 的弯曲强度几乎没有影响^[21]。图 11 中的插图为施加 3 N 载荷形成的压痕形貌图, 在压痕边缘没有发现裂纹的形成, 只有一些碎片翘起。由于没有裂纹形成, 所以 β -Yb₂Si₂O₇ 的弯曲强度几乎没有下降。施加载荷为 30 N 时, 残余弯曲强度仅下降了 10% 左右, 说明此时表面损伤对 β -Yb₂Si₂O₇ 的力学性能影响很小。当施加载荷大于 30 N 时, β -Yb₂Si₂O₇ 的残余弯曲强度缓慢下降, 到施加载荷为 100 N 时, 其残余弯曲强度仍维持本征弯曲强度的 60% 以上。通过拟合残余弯曲强度衰减的数据, 我们发现其斜率小于 $-1/3$ (斜率 $-1/3$)

通常是区别脆性和韧性材料的阈值^[27]), 说明 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是一种具有损伤容限的陶瓷。

球压方法可以在样品中引入变形, 进而研究材料的变形机理。通过对球压变形后 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品的透射电镜观察, 发现样品中存在明显的塑性变形。样品中可以发现大量的平行位错和变形孪晶 (图 12 和图 13)。大部分孪晶呈条带状, 并确定其为 (110) 型孪晶^[28]。在低对称性和滑移系较少的材料中, 孪晶是一种非常重要的变形方式^[29], 它使得一些具有复杂晶体结构的材料表现出准塑性。目前为止只发现了唯一的 (110) 型孪晶, 没有发现其它的孪晶模式。

理论计算发现 (100)、(010)、(001) 和 (110) 孪晶模式由于具有较小的剪切应变, 因此是最容易形成的孪晶模式。然而, 孪晶的形成还需要考虑化学键特性和剪切变形阻力。(100) 孪晶面穿过了强键结合的 Si–O–Si 键, 形成这种模式的孪晶需要打断或扭转顶角相连的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 单元, 形变能较高, 所以 (100) 型孪晶模式不容易形成。(010)、(001) 和 (110) 孪晶面穿过了弱结合的 Yb–O 键, 所以从化学键的角度考虑, 这三种孪晶模式容易形成。当考虑沿这些晶面的剪切变形阻力时, 可以进一步排除 (010) 和 (001) 型孪晶的可能性。如图 14 所示, (110) 面上最大的剪切模量为沿 $[1\ -1\ -6.34]$ 方向的 93 GPa, 最小的剪切模量则为沿 $[1\ -1\ 1.16]$ 方向的 54 GPa, 这与理论预测的 (110) $[1\ -1\ 1.31]$ 方向非常接近, 说明这个 (110) 型孪晶模式易于形成^[28]。

$\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 不仅在室温可以发生一定程度的塑性变形, 在高温下也可以发生塑性变形。在韧脆转变温度以上的 1300°C 进行球压实验发现样品中出现了大量位错 (图 15), 并互相纠缠形成网络。此外, 还出现了位错的攀移。高温时, 位错攀移和某些室温下无法滑移的位错可以发生运动, 并对

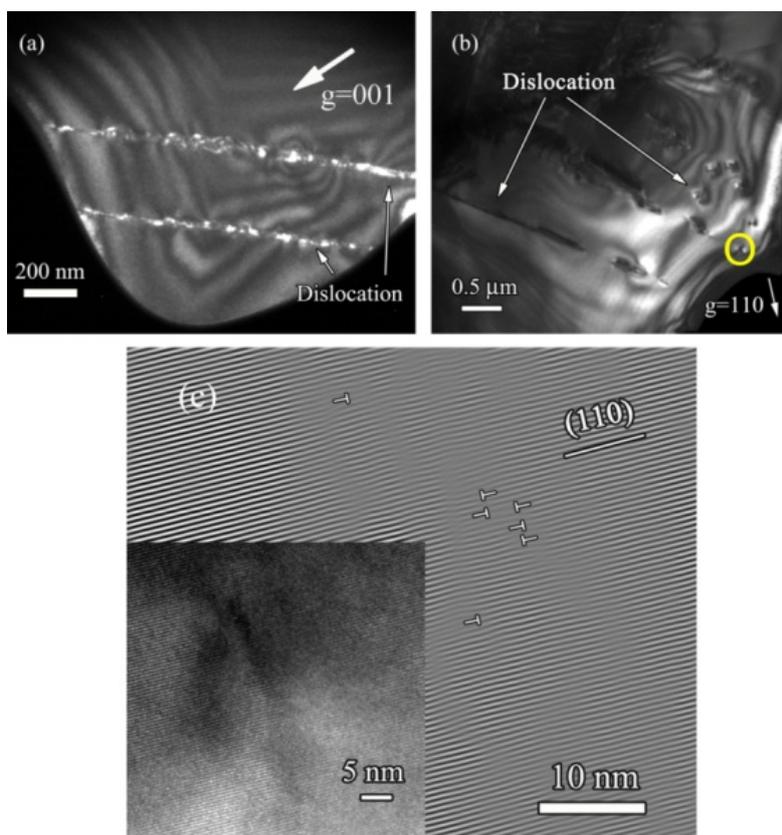


图 12 高应力变形区域的 TEM 形貌: (a) 平行位错的弱束暗场像; (b) 位错的暗场像; (c) 图 (b) 中位错高分辨图像的反傅里叶变换图

Figure 12 TEM micrographs of deformation region with high stress: (a) weak beam dark-field image of parallel dislocations; (b) dark-field image of dislocations; and (c) inverse HRTEM-FFT analyses of the defective region indicated by the yellow circle in (b)

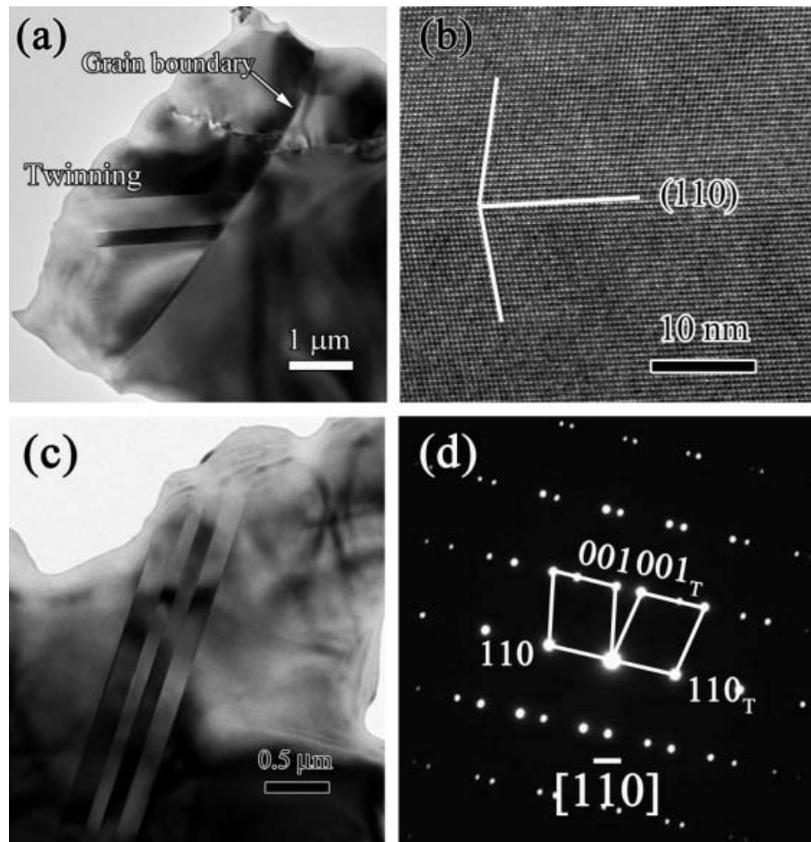


图 13 低应力变形区域的 TEM 形貌图: (a)变形孪晶的明场像; (b)图(a)对应的高分辨像; (c)另一个变形孪晶的明场像; (d)图(c)对应的选区电子衍射

Fig. 13 TEM micrographs of deformation region with relatively low stress: (a) bright-field image of deformation twinning; (b) corresponding HRTEM image of (a); (c) bright-field image of another deformation twinning; and (d) corresponding selected-area electron-diffraction pattern of (c)

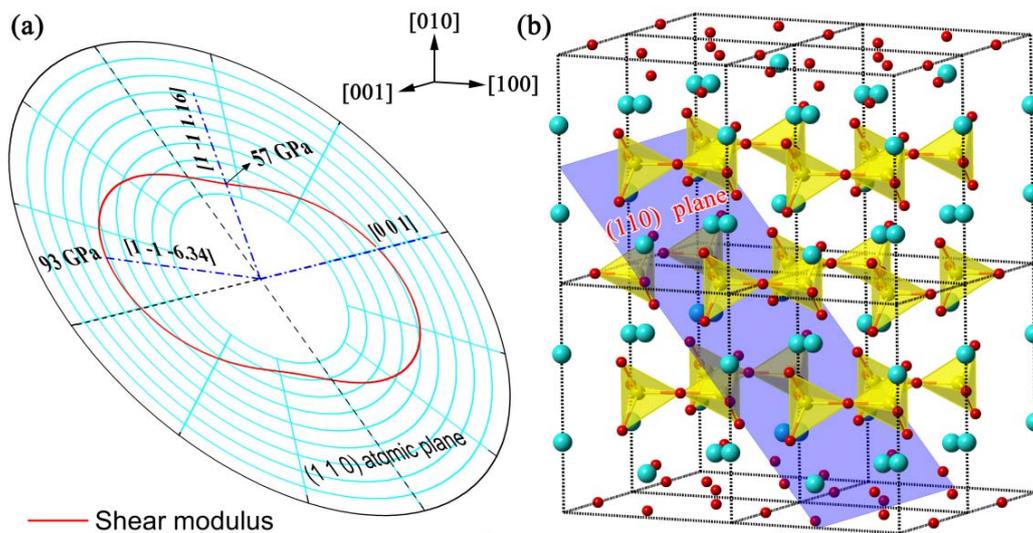


图 14 (a) $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的(1 1 0)面的剪切模量; (b) $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶体结构中(1 1 0)面的示意图

Fig. 14 (a) Calculated directional shear moduli on (1 1 0) plane; and (b) schematic (1 1 0) twinning plane in the crystal structure of $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

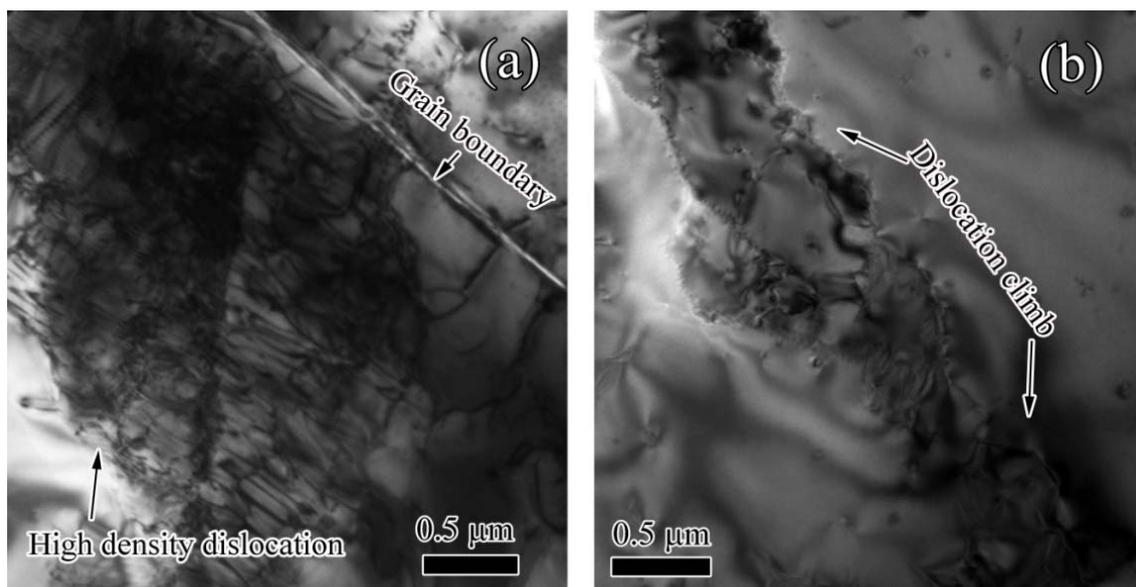


图 15 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 在 1300°C 变形的 TEM 形貌图: (a) 位错互相纠缠; (b) 位错攀移
Figure 15 TEM micrographs showing $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ deformed at 1300°C : (a) evidences of dislocation activities and clustering, and (b) dislocations climb

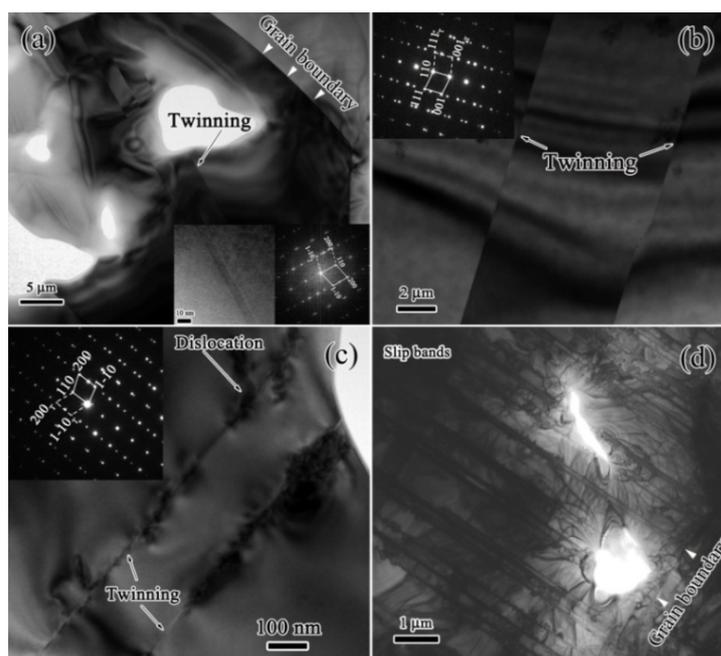


图 16 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 变形区域的 TEM 形貌图: (a~c) 孪晶形貌; (d) 滑移带
Figure 16 TEM micrographs showing the deformation region in $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: (a ~ c) twinning; (d) slip bands

塑性变形有主要贡献。在韧脆转变温度以上，样品中并未发现变形孪晶^[28]。Lloyd 等人^[30]也曾发现孪晶和位错是 GaAs 在室温的主要变形方式，但是在 300°C 的变形样品中，孪晶却很难发现。因此， $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 塑性变形机制是两种变形模式（位错和孪晶）竞争和平衡的结果。

$\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 表现出与 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相似的变形机制。如图 16 所示，变形的 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品中观察到大量的位错、滑移带和 (110) 孪晶^[31]。纳米压痕实验的加载和卸载曲线对比了 MAX 陶瓷 Ti_3AlC_2 和 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的损伤容限。图 17 中显示二者均属于弹塑性材料，变形中既包含弹性变形也存在塑

性变形。此外, $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与 Ti_3AlC_2 的加载、卸载与横坐标轴组成的面积相当,说明二者具有相近的能量耗散能力。 Ti_3AlC_2 是典型的可加工陶瓷^[32], 具有优异的损伤容限。通过对比二者纳米压痕实验曲线可知, $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 同样具有优异的损伤容限。需要指出的是, 在 Ti_3AlC_2 陶瓷的加载曲线中有突进 (Pop-in) 现象, 这是材料具有塑性变形的表现, 但是 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的加载和卸载曲线中则没有类似行为出现。

综上所述, $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的室温变形机制为位错和孪晶结合, 在应力较大的变形区域以位错为主, 在应力较小的区域以孪晶为主。 $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的高温变形机制以位错攀移为主, 孪晶很少形成。为了验证其良好的损伤容限, 采用硬质合金钻头对 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 进行钻孔。如图 18 所示, 样品表面没有裂纹生成, 钻孔很圆。此外, 钻内壁较平整光滑, 说明其良好的可加工性。

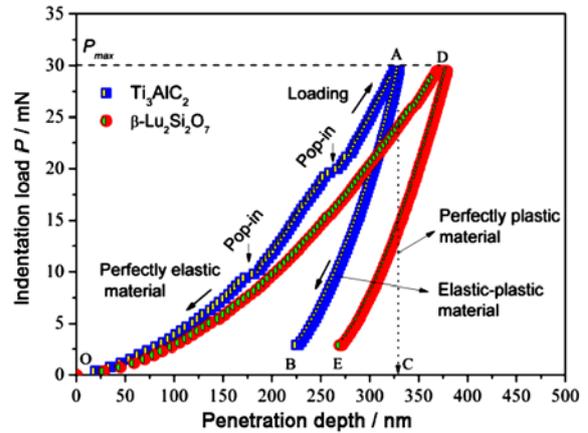


图 17 $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Ti_3AlC_2 的纳米压痕曲线
Figure 17 Nanoindentation load-displacement curves of $\beta\text{-Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Ti_3AlC_2

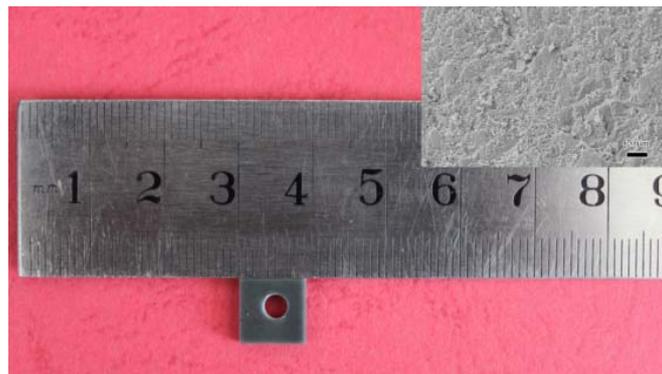


图 18 经过钻孔加工的 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 样品和钻孔内壁的形貌
Figure 18 Morphology of $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ after drilling test and internal face

3 稀土硅酸盐的热学性能

3.1 $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的热学性能

低热导率是材料能否作为隔热涂层的一个关键性能指标。通常来说, 具有复杂晶体结构, 重的原子质量以及无强方向性化学键的材料具有低热导率^[33]。稀土硅酸盐属于复杂的单斜晶系, 含有重的稀土原子, 可能是一种潜在的低热导率材料。

绝缘材料的热导率从室温到高温一般可以分为两个阶段。第一阶段是声子与声子非简谐散射的 Umklapp 过程 (U 过程)。随着温度升高, 声子 U 过程不断加剧, 热导率随温度呈 $\sim 1/T$ 下降 (T 为绝对温度)。第二阶段是在高温区域, 热导率不依赖于温度并逐渐趋近于一个最低值 (κ_{\min})。大多数情况下, 可以通过计算这个高温极限热导率来定性筛选低热导率陶瓷材料^[34]。

Clarke^[35] 认为声子的平均自由程在高温极限阶段将趋近于晶胞中的平均原子间距。此外, 声子的平均声速 v_m 可以简化表示为 $0.87(E/\rho)^{1/2}$ 。因此 κ_{\min} 可以由下式计算得到:

$$\kappa_{\min} = 0.87k_B \left(\frac{M}{n\rho N_A} \right)^{-2/3} \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, N_A 为阿伏伽德罗常数, n 为单胞中的原子个数, ρ 为密度, E 为杨氏模量, M 为单胞的分子量。

Liu 等人^[36]认为将平均声速近似为 $0.87(E/\rho)^{1/2}$ 会对各向异性材料引入较大误差, 因而采用横波声速和纵波声速来计算平均声速, 将高温极限热导率 κ_{\min} 表示为:

$$\kappa_{\min} = \left\{ \frac{1}{3} \left[2 \left(\frac{1}{2+2\nu} \right)^{-3/2} + \left(\frac{1}{3-6\nu} + \frac{2}{3+2\nu} \right)^{-3/2} \right] \right\}^{-1/3} \times k_B N_A^{2/3} \left(\frac{n^{1/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \right) \quad (2)$$

式中, ν 为泊松比。

除此之外, Cahill 等人^[37]采用量子化的振荡子随机行走模型, 提出 κ_{\min} 可以表示为:

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i \nu_i \left(\frac{T}{\Theta_i} \right)^2 \int_0^{\Theta_i} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3)$$

式中, n 为单位体积内原子数密度, ν_i 代表三支声学波 (一个纵波, 两个横波), x 为原子偏离平衡位置的距离, Θ_i 为截止频率, 可以表示为:

$$\Theta_i = \nu_i \left(\frac{\hbar}{k_B} \right) (6\pi^2 n)^{1/3} \quad (4)$$

式中, \hbar 为约化普朗克常数。

在高温时, 式 (3) 可以简化为:

$$\kappa_{\min} = \frac{k_B}{2.48} n^{2/3} (2\nu_s + \nu_l) \quad (5)$$

用以上三种模型计算的极限热导率 κ_{\min} 列于表 2。可以看出, X2-RE₂SiO₅ 的极限热导率非常低, 都在 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 附近, 说明它们是潜在的隔热材料。此外, 通过三种模型计算的 X2-RE₂SiO₅ 的极限热导率均呈现出对稀土原子序数的依赖性^[38]。

高温极限热导率可以用来初步筛选低热导率材料, 而研究本征晶格热导率随温度的变化则可以定量理解材料本征传热机制。已有一些成熟的理论模型 (例如 Slack 模型) 可以基于第一性原理方法预测材料的本征热导率。对于绝缘陶瓷材料, 因为声学声子的群速度比光学声子的群速度大很多, 热量主要靠声学声子传播。Slack 基于声学声子为热量传播主要媒介的假设, 推导出预测本征热导率的公式^[34, 39, 40]:

表 2 X2-RE₂SiO₅ 的高温极限热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Table 1 Minimum thermal conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) of X2-RE₂SiO₅

	Tb ₂ SiO ₅	Dy ₂ SiO ₅	Ho ₂ SiO ₅	Er ₂ SiO ₅	Tm ₂ SiO ₅	Yb ₂ SiO ₅	Lu ₂ SiO ₅	Y ₂ SiO ₅
κ_{\min} (Clarke)	1.00	1.01	1.01	1.03	1.03	1.01	1.05	1.26
κ_{\min} (Liu)	0.80	0.82	0.82	0.83	0.83	0.81	0.85	1.01
κ_{\min} (Cahill)	0.86	0.88	0.88	0.90	0.90	0.89	0.93	1.11

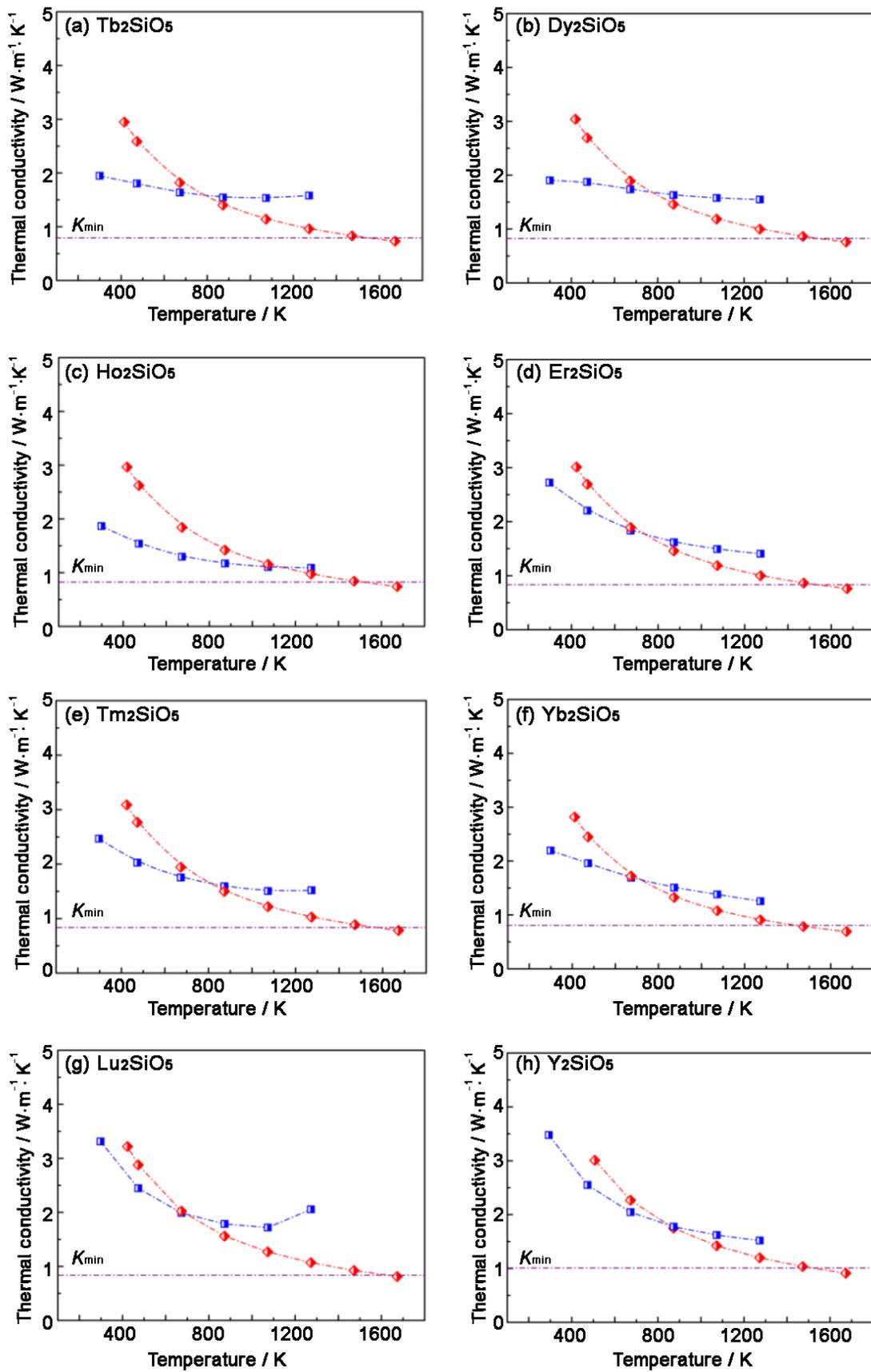


图 19 $X_2RE_2SiO_5$ 的实验 (□) 和理论 (◇) 热导率随温度的变化

Figure 19 Temperature-dependent experimental (□) and theoretical (◇) thermal conductivities of $X_2RE_2SiO_5$

$$\kappa = A \left(\frac{\bar{M} \delta \Theta_a^3 n^{1/3}}{\gamma^2 T} \right) \quad (6)$$

式中, $A = 3.04 \times 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-3}$, \bar{M} 为平均原子质量, δ^3 为平均原子体积, n 为单胞中的原子个数, Θ_a 为声学模式德拜温度, T 是绝对温度, γ 为格林艾森常数。Slack 模型考虑了材料的组成、晶体结构和弹性性质对热导率的影响, 可以定量地描述本征热导率随温度的变化, 为优化材料成分和结构来降低热导率提供了可能。

将 Slack 公式预测的 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷本征晶格热导率与实验结果进行对比 (图 19), 发现实验热导率在低温和高温阶段明显偏离理论本征晶格热导率。其原因在于理论计算只考虑了声子间的非简谐散射过程, 而实验测得的热导率包含了缺陷、杂质和热辐射的影响。采用热压方法合成的 X2-RE₂SiO₅ 样品中含有一定量的点缺陷和杂质, 它们在低温阶段可以显著地散射声子, 减小声子平均自由程, 进而降低热导率。所以, 在低温阶段实验测得的 X2-RE₂SiO₅ 热导率低于理论计算结果。在高温阶段, 由于声子与声子之间散射作用不断加强, 同时热辐射作用不断增强, 这两个机制成为材料导热过程中的主要影响因素。所以在高温阶段, 热导率处于声子散射增强热导率减小和热辐射对热导率提升的竞争机制中, 实验测量的热导率趋于平缓^[16]。通过测量可以发现, 稀土硅酸盐具有较低的热导率, 满足作为隔热涂层的需求。

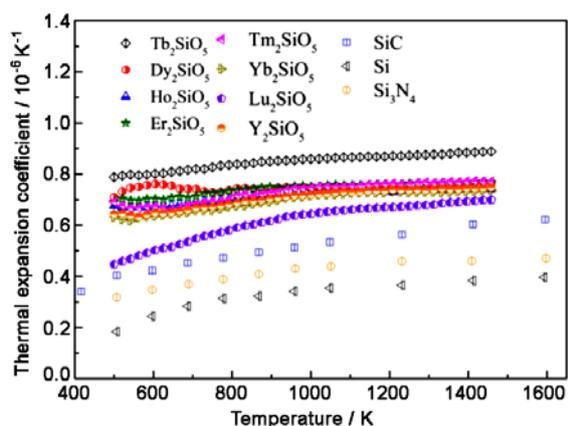


图 20 X2-RE₂SiO₅ 和硅基陶瓷热膨胀系数随温度的变化

Figure 20 Thermal expansion coefficients of X2-RE₂SiO₅ and silicon based ceramics as a function of temperature

可以看出, X2-RE₂SiO₅ 的热膨胀系数均大于基体的硅基陶瓷 (例如 SiC、Si 和 Si₃N₄), 但是相差不大。其中, 热膨胀系数与硅基陶瓷最接近的材料为 Lu₂SiO₅。未来可以通过掺杂等方法进一步降低稀土硅酸盐的热膨胀系数。

快速升温或者冷却会导致涂层材料产生裂纹进而使材料失效。热震因子可以评价材料的抗热震能力。材料的热震因子随弯曲强度、杨氏模量、泊松比和热膨胀系数的变化而改变。因此, 要想获得抗热震性好的材料, 就要合理地调控这些参数。Kingery 定义热震因子为^[41]:

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \alpha} \quad (7)$$

式中, σ_f 为弯曲强度, ν 为泊松比, E 为杨氏模量, α 为热膨胀系数。

涂层材料的热膨胀系数决定了热循环过程中热应力大小, 热膨胀系数的较好匹配有利于提高涂层材料的可靠性, 延长涂层的寿命。图 20 为 X2-RE₂SiO₅ 和硅基陶瓷热膨胀系数随温度的变化关系曲线。X2-RE₂SiO₅ 热膨胀系数随温度升高缓慢增加, 在 1473 K 时热膨胀系数介于 $6.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 到 $8.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间。从图中可以看到, X2-RE₂SiO₅ 的热膨胀系数较为接近, 稀土元素的相关性不强。Hazen 等人^[22]发现, 不同多形稀土硅酸盐的热膨胀系数主要与稀土元素的价态和配位数有关。由于 X2-RE₂SiO₅ 具有相同的晶体结构, 稀土元素的价态和配位数相同, 所以热膨胀系数差别较小^[16]。

与基体材料热膨胀系数不匹配会引起涂层材料产生裂纹从而导致涂层剥落。从图 20 可以

表 3 X2-RE₂SiO₅ 与一些工程陶瓷的热震因子 (*R*) 比较Table 3 Thermal shock resistance parameters of X2-RE₂SiO₅ compared with engineering ceramics (*R*)

Tb ₂ SiO ₅	Dy ₂ SiO ₅	Ho ₂ SiO ₅	Er ₂ SiO ₅	Tm ₂ SiO ₅	Yb ₂ SiO ₅	Lu ₂ SiO ₅	Y ₂ SiO ₅	Al ₂ O ₃	SiC
92	102	165	99	117	134	132	119	150	300

X2-RE₂SiO₅ 的热震因子在 92 K 至 165 K 之间 (表 3)。其中, Ho₂SiO₅ 的热震因子为 165 K, 高于 Al₂O₃ (150 K), 表现出良好的抗热震性能。Ho₂SiO₅ 的热膨胀系数和杨氏模量与其它 X2-RE₂SiO₅ 较为接近, 但 Ho₂SiO₅ 的弯曲强度是 X2-RE₂SiO₅ 陶瓷中最高的, 因此, 其优异的抗热震性可以归结为较高的弯曲强度。

3.2 β-RE₂Si₂O₇ 的热学性能

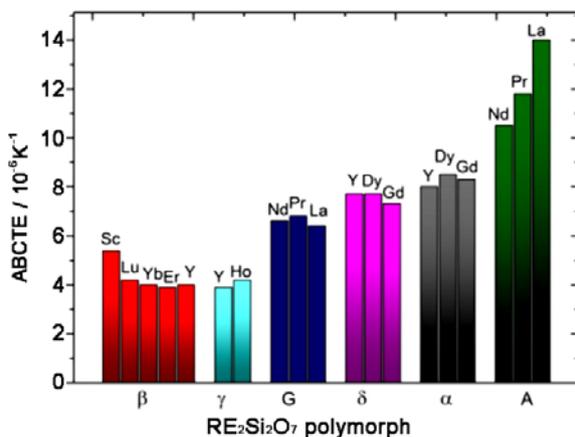
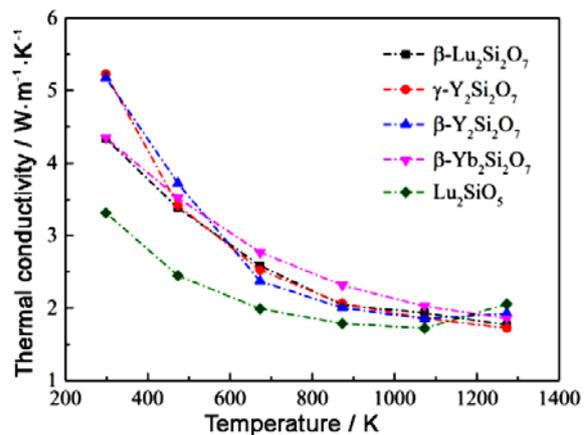
Becerro 等人^[22]采用高温 X 射线方法详细地研究了 RE₂Si₂O₇ 材料的热膨胀系数, 结果如图 21 所示。他们发现 RE₂Si₂O₇ 材料的热膨胀系数与晶体结构关系密切, 其中 β 和 γ 相的热膨胀系数分别约为 $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与硅基陶瓷非常接近。G、δ 和 α 相的热膨胀系数, 约为 $(7 \sim 8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 A 相的热膨胀系数与金属接近, 约为 $(11 \sim 14) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。研究结果表明, 晶体结构对 RE₂Si₂O₇ 的热膨胀系数有本质性的影响, 而热膨胀系数对稀土元素不敏感。

稀土双硅酸盐 β 和 γ 相的热膨胀系数与硅基陶瓷非常接近, 此外它还具有一定的损伤容限, 是非常有前景的涂层材料。研究表明, γ-Y₂Si₂O₇、β-Y₂Si₂O₇、β-Yb₂Si₂O₇ 和 β-Lu₂Si₂O₇ 还具有较低的热导率 (图 22)。稀土双硅酸盐的热导率非常接近, 晶体结构和稀土元素种类对其影响较小^[42]。与稀土单硅酸盐相比, 低温阶段的热导率相差较大, 随着温度的升高, 受到热辐射的影响, 稀土双硅酸盐的热导率与稀土单硅酸盐热导率较为接近。

4 稀土硅酸盐的抗腐蚀性能

4.1 稀土硅酸盐抗 CMAS 腐蚀性能

硅基陶瓷的环/热障涂层在高温环境中服役时, 大气层中的灰尘、航空燃油中的杂质、高空中的

图 21 RE₂Si₂O₇ 的热膨胀系数^[22]Figure 21 Thermal expansion coefficients of RE₂Si₂O₇ compounds图 22 一些 RE₂Si₂O₇ 的热导率Figure 22 Thermal conductivities of some RE₂Si₂O₇ compounds

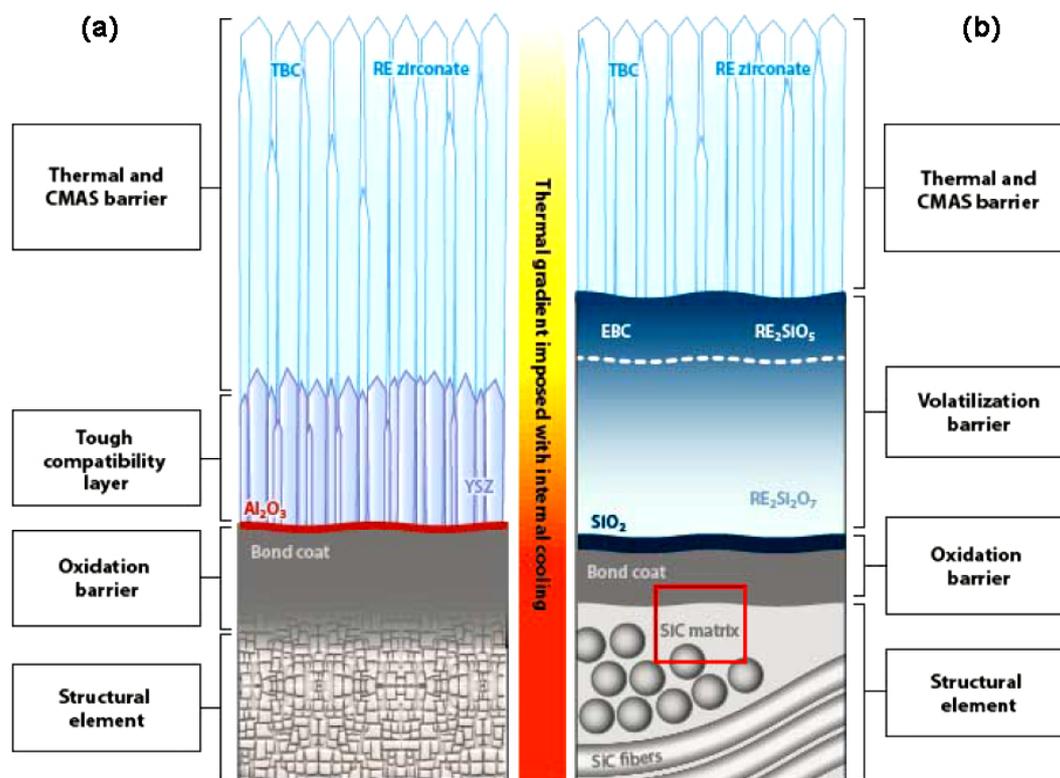


图 23 热障涂层和环/热障涂层结构示意图

Figure 23 Schematics of TBC and TBC/EBC architectures

火山灰、沙漠附近的沙尘等会沉积到涂层表面，在高温环境长时间作用下形成低熔点玻璃相沉积物 CMAS。CMAS 可以与涂层在高温下发生反应，渗入到环/热障涂层材料的内部，进而降低涂层的应变容限，加速涂层的烧结。此外，CMAS 冷却凝固后会在涂层中会产生较大的应力，从而导致涂层的剥离失效。因此，环/热障涂层的抗低熔点熔盐腐蚀能力十分重要。

如图 23 所示，对于多孔的热障涂层而言，要缓解 CMAS 对其产生的侵蚀，就需要热障涂层首先部分与 CMAS 发生快速反应，使其晶化以阻止 CMAS 沿着孔洞进一步渗透。而环障涂层则需要隔绝氧的扩散，因此是致密的涂层结构，与热障涂层相反，需要降低其与 CMAS 的反应活性，阻止 CMAS 对其侵蚀^[43]。

稀土硅酸盐与 CMAS 之间的腐蚀反应机理非常复杂，主要分为以下几个过程^[43]：首先稀土硅酸盐溶解于 CMAS 熔盐中；随后，当 $REO_{1.5}$ 达到一定饱和度时，磷灰石相 $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ 将逐渐从 CMAS 熔盐中析出；最终，伴随着磷灰石相反应产物的析出，残余的 CMAS 相将与稀土硅酸盐相达到一定的浓度平衡。 RE_2SiO_5 和 $RE_2Si_2O_7$ 与 CMAS 反应过程可以描述如下：



其中， $RE_{0.67}S_{0.33}$ 、 $RE_{0.5}S_{0.5}$ 、 C_{melt} 、 S_{melt} 和 $C_{0.125}RE_{0.5}S_{0.375}$ 分别代表 RE_2SiO_5 、 $RE_2Si_2O_7$ 、CaO、SiO₂ 和 $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ 。与 RE_2SiO_5 不同的是， $RE_2Si_2O_7$ 与 CMAS 反应不需要消耗 SiO₂，与此同时它还会产生 SiO₂。

Grant 等人^[44]研究了 Y_2SiO_5 在 1300°C 下与 CMAS 进行的 100 h 腐蚀反应。如图 24 所示，他们发现 Y_2SiO_5 可以溶解在 CMAS 中，并逐渐析出 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ 产物，形成了连续的反应层减缓了腐

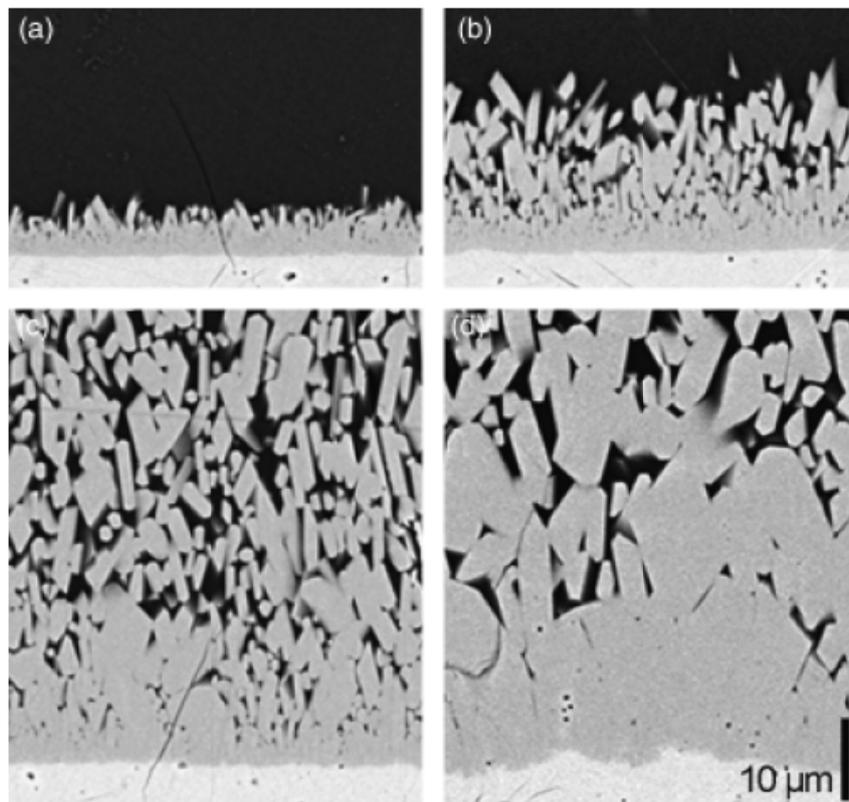


图 24 Y_2SiO_5 与 CMAS 在 $1300^\circ C$ 反应 1 h、4 h、24 h 和 100 h 后的截面形貌^[44]
Figure 24 Cross-section images of Y_2SiO_5 after interaction with CMAS at $1300^\circ C$ for 1 h, 4 h, 24 h, and 100 h

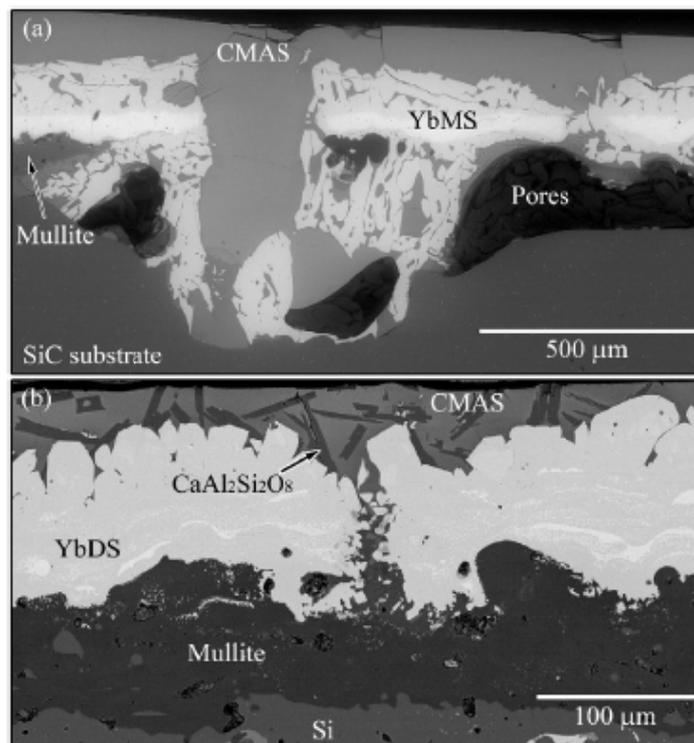
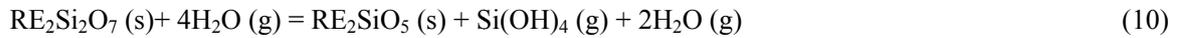


图 25 Yb_2SiO_5 和 $Yb_2Si_2O_7$ 与 CMAS 在 $1300^\circ C$ 反应 250 h 后的截面形貌^[45]
Figure 25 Cross-section images of Yb_2SiO_5 and $Yb_2Si_2O_7$ after interaction with CMAS at $1300^\circ C$ for 250 h

来石的失重速率 $0.038 \text{ mg}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 低了一个数量级。因此, 稀土硅酸盐成为热门的抗水蒸气腐蚀防护材料。

Fritsch 等人^[47]发现稀土双硅酸盐在水蒸气环境中不稳定, 其会分解为稀土单硅酸盐, 他们大多会发生如下的反应:



此外, 某些稀土双硅酸盐例如 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与水蒸气反应还会分解出稀土氧化物 Sc_2O_3 。对比稀土单硅酸盐 Sc_2SiO_5 和 Y_2SiO_5 在 1450°C 的水蒸气腐蚀行为发现, Y_2SiO_5 的失重非常小, 而 Sc_2SiO_5 的失重较大。 Sc_2SiO_5 在高温水蒸气环境中分解出 Sc_2O_3 , 而 Y_2SiO_5 没有发生分解 (图 28 和图 29)^[47]。

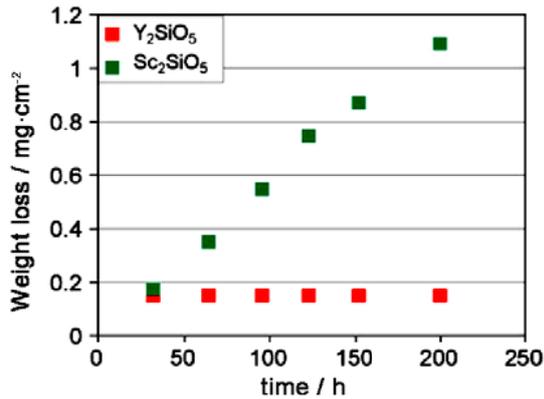


图 28 Y_2SiO_5 和 Sc_2SiO_5 在 1450°C 水蒸气环境中的失重行为^[47]

Figure 28 Comparison of the corrosion behavior of Y_2SiO_5 and Sc_2SiO_5 in water vapor at 1450°C

Hong 等人^[48]研究了不同配比 Sc_2O_3 和 SiO_2 组成的陶瓷材料 ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 Sc_2O_3) 在 1400°C 水蒸气环境中的腐蚀行为, 发现大多数材料都会发生增重行为, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 没有发生分解, 表现出较好的抗水蒸气腐蚀能力。

Nasiri 等人^[49]研究了几种稀土单硅酸盐在水蒸气环境中的腐蚀行为, 结果表明样品均出现了增重, 稀土单硅酸盐分解出 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。此外能谱分析结果表明, 样品表面出现大量 Al 元素。这是由于炉管采用的材料是 Al_2O_3 , 其在水蒸气环境中会被腐蚀进而沉积在样品表面导致增重。

从以上结果可以看出, 稀土硅酸盐与水蒸气反应过程非常复杂, 不同实验条件下的结果各不相同, 稀土硅酸盐抗水蒸气腐蚀的机理尚不完全

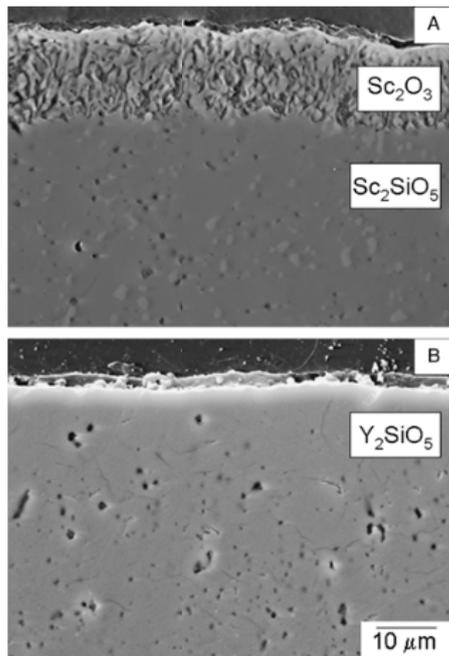


图 29 Y_2SiO_5 和 Sc_2SiO_5 在 1450°C 水蒸气腐蚀后的截面形貌^[47]

Figure 29 Cross-section images of Y_2SiO_5 and Sc_2SiO_5 after interaction with water vapor at 1450°C

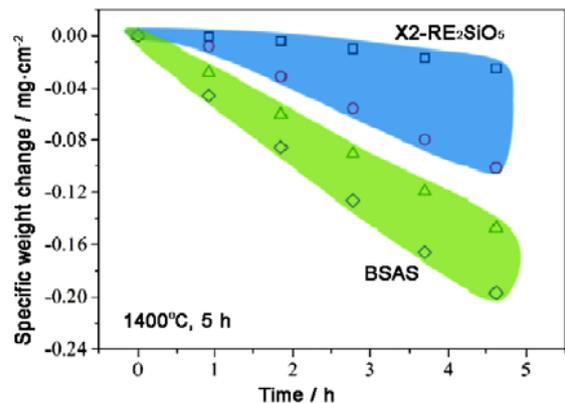


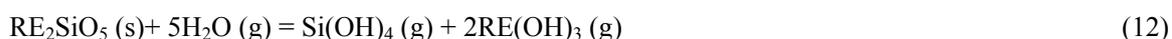
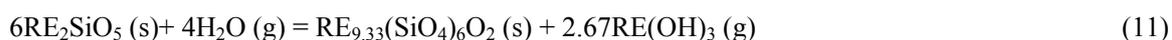
图 30 几种稀土硅酸盐在 1400°C 水蒸气 ($9.2\% \text{ H}_2\text{O}$ + 空气) 环境下的失重曲线

Figure 30 Mass change per unit area as a function of time for rare earth silicates corroded at 1400°C in $9.2\% \text{ H}_2\text{O}$ + air atmospheres

清楚。一方面，高温水蒸气腐蚀设备的研制较为困难，导致实验中样品表面沉积大量来自炉壁氧化铝的腐蚀产物，造成样品增重的假象；另一方面纯相致密稀土硅酸盐的制备较为困难，水蒸气腐蚀实验无法真实判断杂质相对材料腐蚀行为的影响。

基于以上原因，我们采用热重分析仪进行水蒸气腐蚀实验。采用基于纯相致密的稀土硅酸盐 $X_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ 和 Y) 块体材料为样品，研究其在 1400°C 水蒸气 ($9.2\% \text{H}_2\text{O} + \text{空气}$) 环境中的腐蚀行为。研究发现，稀土硅酸盐的失重较第二代环障涂层 BSAS 较低 (图 30)，其中 Ho_2SiO_5 表现出非常优异的抗水蒸气腐蚀能力，样品表面没有来自铝元素的干扰，可以较为真实地反应材料在水蒸气环境中的腐蚀行为。

因此基于以上结果可以得出 $X_2\text{RE}_2\text{SiO}_5$ 在 ($9.2\% \text{H}_2\text{O} + \text{空气}$) 环境发生如下两种反应：



5 展 望

通过对 $X_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 和 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 本征热学性能、力学性能以及抗腐蚀性能的研究，可以证明某些稀土单硅酸盐和稀土双硅酸盐满足作为硅基陶瓷环/热障涂层的要求。图 31 所示的雷达图总结了 $X_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 材料的本征性能，从中可以发现杨氏模量、剪切模量、体模量、弯曲强度和韧脆转变温度与稀土元素的种类密切相关。热导率、热膨胀系数、热震因子等性能受稀土元素的种类影响较小。通过雷达图可以筛选出满足不同应用条件的环/热障涂层材料。此外，基于以上研究发现，可以采用掺杂的方法，通过调控稀土硅酸盐中的稀土元素来对材料的性能进行改善，以满足应用的需求。未来的发展可以基于稀土硅酸盐块体材料的本征性能，筛选性能优异的材料进行涂层的制备。综上所述，稀土硅酸盐是非常具有应用前景的硅基陶瓷环/热障功能一体化涂层材料。

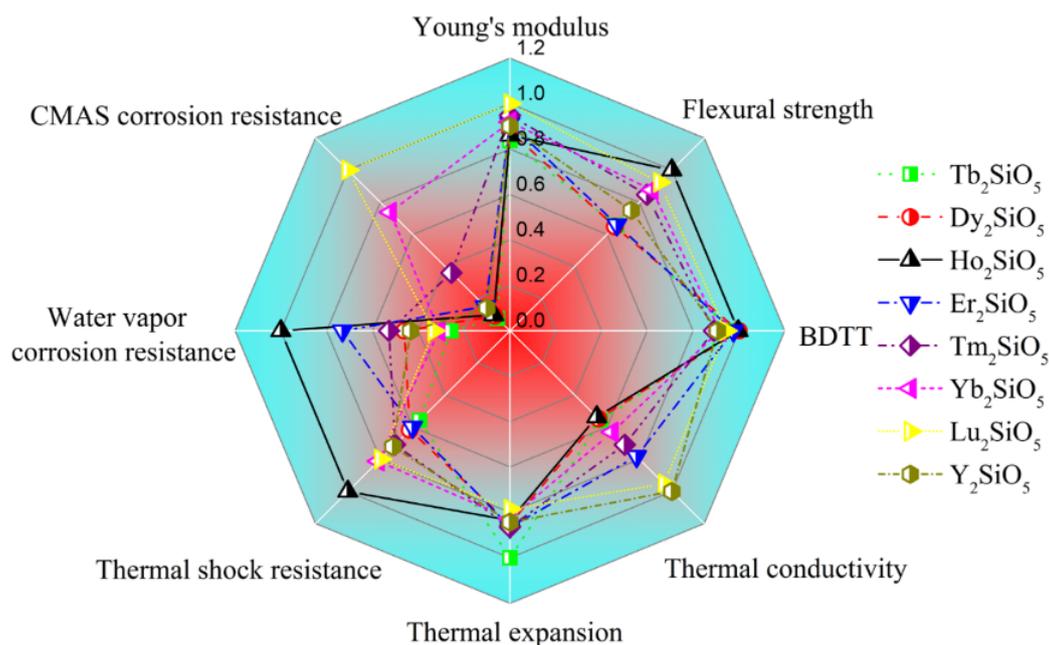


图 31 $X_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 热学、力学和抗腐蚀性能综合评价雷达图

Figure 31 Thermal, mechanical and corrosion resistance properties of $X_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ in radar chart

参考文献

- [1] BOSE S, DEMASI-MARCIN J. Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6 (1): 99–104.
- [2] ZHUO Y, ZHAO H, WADLEY HNG. The vapor deposition and oxidation of platinum and yttria-stabilized zirconia multilayers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94: 2671–2679.
- [3] CLARKE DR, OECHSNER M, PADTURE NP. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37: 891–902.
- [4] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296: 280–284.
- [5] OHNABE H, MASAKI S, ONOZUKA M, et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components [J]. *Composites A*, 1999, 30: 489–496.
- [6] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics-review of structure, processing and properties [J]. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24: 43–50.
- [7] SPRIET P. CMC applications to gas turbines [M] // BANSAL NP, LAMON J. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2014: 591–608
- [8] LEE KN. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 133: 1–7.
- [9] LIU J, ZHANG L, LIU Q, et al. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400°C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 3419–3428.
- [10] LEE KN, FOX DS, BANSAL NP. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1705–1715.
- [11] XU J, SARIN VK, DIXIT S, et al. Stability of interfaces in hybrid EBC/TBC coatings for Si-based ceramics in corrosive environments [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2015, 49: 339–349.
- [12] MUKTINUTALAPATI NR. *Materials for gas turbines-an overview* [M]. London: IntechOpen, 2011.
- [13] BONDAR IA. Rare-earth silicates [J]. *Ceramics International*, 1982, 8: 83–89.
- [14] MACLAREN I, RICHTER G. Structure and possible origins of stacking faults in gamma-yttrium disilicate [J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89: 169–181.
- [15] FELSCHE J. *The crystal chemistry of the rare-earth silicates* [M]. Berlin: Springer, 1973.
- [16] TIAN Z, ZHENG L, WANG J, 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 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36: 189–202.
- [17] WU R, PAN W, REN X, et al. An extremely low thermal conduction ceramic: RE_{9.33}(SiO₄)₆O₂ silicate oxyapatite [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 5536–5544.
- [18] TIAN Z, SUN L, WANG J, et al. Theoretical prediction and experimental determination of the low lattice thermal conductivity of Lu₂SiO₅ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 1923–1932.
- [19] KARDASHEV BK, NEFAGIN AS, ERMOLAEV GN, et al. Internal friction and brittle-ductile transition in structural materials [J]. *Technical Physics Letters*, 2006, 32: 799–801.
- [20] SCHALLER R. Mechanical spectroscopy of the high-temperature brittle-to-ductile transition in ceramics and cermets [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 310: 7–15.
- [21] 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: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [22] FERNANDEZ-CARRION AJ, ALLIX M, BECERRO AI. Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96: 2298–2305.
- [23] ZHOU Y, ZHAO C, WANG F, et al. Theoretical prediction and experimental investigation on the thermal and mechanical properties of bulk β-Yb₂Si₂O₇ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96: 3891–3900.
- [24] MUSIC D, SCHNEIDER JM. Elastic properties of MFe₃N (M=Ni, Pd, Pt) studied by ab initio calculations

- [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88: No. 031914.
- [25] LAWN B. Fracture of Brittle Solids [M]. The Second Edition. London: Cambridge University Press, 1993.
- [26] BAO Y, HU C, ZHOU Y. Damage tolerance of nanolayer grained ceramics and quantitative estimation [J]. Materials Science and Technology, 2006, 22: 227–230.
- [27] COOK RF, LAWN BR, FAIRBANKS CJ. Microstructure-strength properties in ceramics: I, effect of crack size on toughness [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68: 604–615.
- [28] TIAN Z, ZHENG L, WANG J, et al. Damage tolerance and extensive plastic deformation of β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from room to high temperatures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98: 2843–2851.
- [29] HAY RS. Twin-dislocation interaction in monazite (monoclinic LaPO_4) [J]. Philosophical Magazine, 2005, 85: 373–386.
- [30] LLOYD SJ, MOLINA-ALDAREGUIA JM, CLEGG WJ. Deformation under nanoindents in Si, Ge, and GaAs examined through transmission electron microscopy [J]. Journal of Materials Research, 2011, 16: 3347–3350.
- [31] TIAN Z, ZHENG L, WANG J. Synthesis, mechanical and thermal properties of a damage tolerant ceramic: β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 3641–3650.
- [32] WANG X, ZHOU Y. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12: 455–460.
- [33] WINTER MR, CLARKE DR. Oxide materials with low thermal conductivity [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 533–540.
- [34] SLACK GA. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34: 321–335.
- [35] CLARKE DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163: 67–74.
- [36] LIU B, WANG J, LI F, et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{T}_2\text{O}_7$ (T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore [J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4369–4377.
- [37] CAHILL DG, WATSON SK, POHL RO. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals [J]. Physical Review B, 1992, 46: 6131–6140.
- [38] FENG J, XIAO B, ZHOU R, et al. Anisotropy in elasticity and thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) from first-principles calculations [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 7364–7383.
- [39] SANDITOV DS, MASHANOV AA, SANDITOV BD, et al. Anharmonism of lattice vibrations and of acoustic wave propagation velocity in quasi-isotropic solids [J]. Technical Physics, 2011, 56: 632–636.
- [40] PEI Y, HE J, LI J, et al. High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO [J]. NPG Asia Materials, 2013, 5: No. e47.
- [41] KINGERY WD. Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1955, 38: 3–15.
- [42] TIAN Z, ZHENG L, LI Z, et al. Exploration of the low thermal conductivities of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, and β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as novel environmental barrier coating candidates [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 2813–2823.
- [43] POERSCHKE DL, JACKSON RW, LEVI CG. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions [J]. Annual Review of Materials Research, 2017, 47: 297–330.
- [44] GRANT KM, KRAMER S, SEWARD GGE, et al. Calcium-magnesium aluminosilicate interaction with yttrium monosilicate environmental barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 3504–3511.
- [45] ZHAO H, RICHARDS BT, LEVI CG, et al. Molten silicate reactions with plasma sprayed yttrium silicate coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 288: 151–162.
- [46] POERSCHKE DL, SHAW JH, VERMAN, et al. Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coatings with calcium-magnesium-iron aluminosilicate melts [J]. Acta Materialia, 2018, 145: 451–461.

[47] HAGEN K. Silicon nitride for high-temperature applications [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93: 1501–1522.

[48] UENO S, JAYASEELAN DD, OHJI T. Water vapor corrosion behavior of lutetium silicates at high temperature [J]. *Ceramics International*, 2006, 32: 451–455.

[49] NASIRI NA, PATRA N, JAYASEELAN DD, et al. Water vapour corrosion of rare earth monosilicates for environmental barrier coating application [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 7393–7400.

※ ※



田志林, 男, 博士, 1987年生。2010年毕业于中南大学获学士学位; 同年9月年进入中国科学院金属研究所硕博连读, 于2016年6月获博士学位。研究方向为稀土硅酸盐陶瓷材料的预测、制备、和

性能研究。以第一作者在 *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*、*Journal of the European Ceramic Society*、*Journal of the American Ceramic Society*、*Journal of Materials Chemistry A* 等杂志发表论文 10 余篇。目前在香港中文大学从事博士后研究工作。



王京阳, 男, 中国科学院金属研究所高性能陶瓷材料研究部主任, 研究员, 博士生导师, 世界陶瓷科学院院士/论坛主席、美国陶瓷学会董事会董事/工程陶瓷分会主席、欧洲陶瓷学会国际顾问委员

会委员、国家“万人计划”科技创新领军人才、中国科学院特聘研究员。主要从事极端环境用高性能结构陶瓷的设计、评价与研发工作, 发表 200 多篇 SCI 论文 (H 因子 40), 已授权或申请 18 项专利, 在国际知名学术会议上做 60 余次大会、主旨及邀请报告, 并担任 30 多个国际会议的大会顾问委员会成员或分会组织者。曾获得国家科技进步二等奖、*Acta Materialia* 银质奖章、美国陶瓷学会的全球大使奖/全球之星奖/JACerS Loyalty Recognition Award (高影响力作者奖) 和美国金属学会 ASM-IIM Visiting Lectureship 奖等奖励。